

**RICARDO FUOCO**

**EFEITO DOS TRATAMENTOS DE MODIFICAÇÃO  
SOBRE A FORMAÇÃO DE MICROPOROSIDADES EM  
LIGA DE ALUMÍNIO A356.**

Tese apresentada à Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo para obtenção  
do título de Doutor em Engenharia.

São Paulo  
1996

**RICARDO FUOCO**

**EFEITO DOS TRATAMENTOS DE MODIFICAÇÃO SOBRE  
A FORMAÇÃO DE MICROPOROSIDADES EM LIGA DE  
ALUMÍNIO A356.**

Tese apresentada à Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo para obtenção  
do título de Doutor em Engenharia.

São Paulo  
1996

À minha esposa Mônica,

por tudo.

Aos meus pais, Sergio e Elza,

pela amizade e pela incondicional dedicação.

## **Agradecimentos**

Esta tese caracterizou-se pelo envolvimento de um grande número de pessoas ao longo dos mais de cinco anos de trabalhos, dentro e fora do IPT. Gostaria de expressar meu agradecimento a todas estas pessoas. Em particular:

Ao amigo e orientador Prof. Dr. Hélio Goldenstein, pela orientação e pela confiança no trabalho.

Aos amigos e colegas do IPT, Edison Roberto Corrêa e Alzira Vicente de Oliveira Corrêa, pela dedicação e empenho, sem os quais este trabalho seria impossível.

Aos amigos e colegas do IPT, Mário Boccalini Júnior, Eduardo Albertin e Marcelo Moreira Ferreira, pelas valiosas discussões, pelo apoio e constante incentivo.

Aos colegas da Divisão de Metalurgia do IPT, em particular à Marina Mathildes Viana.

Aos Professores J. E. Gruzleski e M. H. Mulazimoglu do Laboratório de Fundição da McGill University - Montreal - Canadá, pelo apoio durante a realização das Séries I, II e III de experiências.

Ao amigo Franco Chiesa, pela constante troca de informações técnicas.

Ao CNPq - RHAE, pelo suporte financeiro durante a minha estada na McGill University (processo nº 460161/92.0-NM).

## Índice

<b>1. Considerações Preliminares.....</b>	<b>1</b>
<b>2. Introdução.....</b>	<b>10</b>
2.1) Problemas Típicos na Fundição de Ligas de Alumínio.....	10
2.2) Inclusões de Óxidos.....	14
2.3) Microporosidades / Rechupes.....	15
2.4) Escopo deste Estudo.....	24
<b>3. Solidificação da Liga A356.....</b>	<b>26</b>
3.1) Composição Química e Constituintes da Liga A356.....	26
3.2) Seqüência de Solidificação da liga A356.....	28
3.3) Formação das Dendritas de Fase $\alpha$ .....	33
3.4) Formação do Eutético Al-Si.....	50
<b>4. Formação de Microporosidades em Liga A356.....</b>	<b>70</b>
4.1) Mecanismos de Alimentação de Peças Fundidas.....	75
4.2) Capacidade de Alimentação Interdendrítica.....	79
4.3) Efeito das Variáveis de Processo na Formação de Microporosidades.....	83
4.4) Efeito da Modificação sobre as Dendritas de Fase $\alpha$ .....	112
<b>5. Objetivos e Procedimento Experimental.....</b>	<b>123</b>
5.1) Efeito da Modificação sobre a Formação de Microporosidades.....	125
5.2) Efeito do Super-resfriamento da Reação Eutética sobre o Volume de Microporosidades.....	133
5.3) Efeito da Modificação sobre a Evolução das Microporosidades com o Progresso da Solidificação.....	137
5.4) Efeito da Modificação sobre a Viscosidade do Alumínio Líquido.....	142
5.5) Efeito da Modificação sobre a Capacidade de Alimentação Interdendrítica.....	146
5.6) Efeito da Modificação sobre a Morfologia das Dendritas de Fase $\alpha$ .....	151

<b>6. Resultados e Discussão.....</b>	<b>154</b>
6.1) Efeito da Modificação sobre a Formação de Microporosidades.....	154
6.2) Efeito do Super-resfriamento da Reação Eutética sobre o Volume de Microporosidades.....	173
6.3) Efeito da Modificação sobre a Evolução das Microporosidades com o Progresso da Solidificação.....	186
6.4) Efeito da Modificação sobre a Viscosidade do Alumínio Líquido.....	215
6.5) Efeito da Modificação sobre a Capacidade de Alimentação Interdendrítica.....	218
6.6) Efeito da Modificação sobre a Morfologia das Dendritas de Fase $\alpha$ .....	246
<b>7. Conclusões.....</b>	<b>286</b>
<b>8. Sugestões para Trabalhos Futuros.....</b>	<b>290</b>
<b>9. Referências Bibliográficas.....</b>	<b>291</b>

## RESUMO

Estudou-se o efeito dos tratamentos de modificação com estrôncio, com sódio e com antimônio sobre a formação de microporosidades em liga de alumínio A356.

Através da fundição de barras em moldes de areia, verificou-se que os tratamentos de modificação com sódio e com estrôncio aumentam a propensão à formação de microporosidades, enquanto o tratamento com antimônio diminui levemente esta tendência. Ao mesmo tempo, verificou-se que os tratamentos de modificação alteram a morfologia das microporosidades.

Com o objetivo de determinar os mecanismos envolvidos na formação das microporosidades em função da técnica de modificação, efetuaram-se experimentos críticos que procuram evidenciar a influência destas técnicas sobre a gênese das microporosidades: formação de micro-rechupes decorrentes de dificuldades de alimentação das contrações de solidificação e formação de micro-bolhas decorrente da segregação de hidrogênio durante a solidificação.

Dessa forma, verificou-se que o super-resfriamento da reação eutética, observado em ligas modificadas com estrôncio e com sódio, não é o responsável pela maior propensão à formação de microporosidades nestes casos. ]

Através de experimentos de solidificação interrompida, mostrou-se que, em ligas modificadas com sódio e com estrôncio, a nucleação das porosidades ocorre em frações sólidas menores do que em ligas não-modificadas, enquanto que, em ligas modificadas com antimônio a nucleação ocorre em frações sólidas superiores. Ao mesmo tempo, foi possível explicar os mecanismos que determinam as morfologias dos poros em cada caso de modificação.

A avaliação da capacidade de movimentação do líquido interdendrítico mostrou que a capacidade de alimentação é reduzida em consequência dos tratamentos de modificação com sódio e com estrôncio, e aumentada através do tratamento com antimônio.

Efetuaram-se medidas das vazões de líquido com composição eutética contendo os elementos modificadores, verificando-se que a modificação com sódio dificulta o escoamento.

Finalmente, verificou-se que os tratamentos de modificação alteram a morfologia das dendritas de fase  $\alpha$  formadas na fase inicial de solidificação, sendo esta a explicação para as diferentes capacidades de alimentação em cada caso.

A presença dos elementos modificadores promoveu alterações morfológicas das dendritas de fase  $\alpha$  quanto aos seguintes aspectos: (i) morfologia dos grãos (arredondamento externo); (ii) diminuição do tamanho dos grãos; (iii) diminuição do espaçamento entre braços dendríticos.

Como conseqüência, constatou-se uma menor permeabilidade da rede dendrítica em ligas modificadas com estrôncio ou com sódio em relação à liga não-modificada, limitando o mecanismo de alimentação interdendrítica e incrementando a formação de micro-rechupes.

No caso específico do tratamento com sódio, esta limitação foi ainda mais intensa, em decorrência do aumento na viscosidade do líquido interdendrítico, após este tratamento.

Em ligas modificadas com antimônio, as alterações morfológicas das dendritas de fase  $\alpha$  foram ainda mais intensas do que no caso dos outros modificadores. Em conseqüência, constatou-se uma diminuição da rigidez da rede dendrítica, permitindo a ativação de outro mecanismo de alimentação (formação de canais interdendríticos), o que retardou o aparecimento de micro-rechupes(em relação à liga não-modificada).

## ABSTRACT

The effects of Na, Sr and Sb modification in the propensity to microporosity formation in A356 aluminum alloy were studied.

The propensity to microporosity formation in Sr-, Na- and Sb-modified alloys with fixed hydrogen content was compared. Microporosity contents increased by up to three times when Na or Sr modification was used, while a slight decrease was observed in the Sb-modified melts. The results also showed that modification treatment has a marked effect on microporosity morphology.

In order to determine the mechanisms involved in the microporosity formation in each case, some critical experiments were carried out. As a starting point, it was considered that the formation of microporosity is caused by micro-shrinkage formation and hydrogen segregation.

The hypothesis that the modification-induced widening of the freezing range was the main reason for the increasing propensity to microporosity formation observed in Na- and Sr-modified melts was investigated. The results showed that increasing eutectic undercooling by modification exerts only a very small effect on microporosity formation.

Using a quenching-during-solidification technique, it was possible to observe the fraction of solid at which the pore nucleation started. The results showed that, in Na- and Sr-modified melts, the pore nucleates earlier than in the unmodified ones, while in Sb-modified melts, the pore nucleation is delayed. At the same time, these experiments clarified the mechanisms involved in the evolution of the pore morphology during the solidification.

The interdendritic feeding capacities of unmodified and modified A356 alloys were evaluated. Na- and Sr-modified melts presented lower interdendritic feeding capacity than unmodified ones, while Sb-modified melts presented larger feeding capacity.

Also, a fluidity test was performed and showed that Na modification reduces the aluminum flowing capacity.

Finally, observations of deep etched samples in scanning electron microscope evidenced that modification treatment promotes some changes in the  $\alpha$ -dendrite morphology. These results could explain the differences in the interdendritic feeding capacity.

The most important changes were: (i) tendency to rounded morphology; (ii) grain size reduction; (iii) dendritic arm spacing reduction.

As a result of these changes in the dendrite morphology, the permeability of dendrite network was reduced, hindering the interdendritic feeding mechanism and promoting micro-shrinkage formation.

Specifically in Na-modified melts this feeding limitation was emphasized by the higher liquid viscosity.

In Sb-modified melts, the changes in the dendrite morphology were more intense than in Sr- and Na-modified ones. As a consequence, the dendrite network rigidity was reduced allowing the activation of another feeding mechanism, the channel feeding, that ensured an efficient interdendritic feeding, delaying the microporosity formation.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Evolução da utilização média de ligas de alumínio em automóveis fabricados no Japão, na Europa e nos Estados Unidos (3).
- Figura 2 - Participação percentual das ligas de alumínio fundidas em alguns componentes automotivos (8).
- Figura 3 - Microestruturas mostrando a ocorrência de inclusões de óxidos, em peças fundidas em coquilha. (A) - Bomba d'água automotiva, fundida por gravidade. 100x. (B) - Roda automotiva, produzida por baixa pressão. 100x.
- Figura 4- Microestruturas mostrando a ocorrência de microporosidades ou rechupes concentrados, em peças fundidas em coquilhas vazadas por gravidade. Microporosidades em cabeçote de motor (A). 100x. Macrografia de bomba d'água automotiva, apresentando rechupes (B). 10x.
- Figura 5 -Diagrama de equilíbrio para ligas do sistema Al-Si (42).
- Figura 6 - Seção transversal de dois lingotes, mostrando o aspecto geral das microporosidades/rechupes concentrados. (A)-Liga do grupo A, apresentando rechupe concentrado; (B)-Liga do grupo C, apresentando rechupe superior e microporosidades distribuídas.
- Figura 7 - Macroestrutura de região de fixação de tampas de carter, fundidas em areia com ligas 360, desgaseificadas através do borbulhamento de nitrogênio, aplicado por meio de rotor durante 5 minutos. (A)-sem modificação e (B)-modificada com sódio.
- Figura 8 - Curvas de análise térmica da liga A356, obtidas com um termopar no centro ( $T_c$ ) e outro na superfície lateral do corpo-de-prova ( $T_w$ ). Na parte inferior da Figura são apresentadas as curvas derivada ( $\delta T_c/\delta t$ ) e da diferença ( $\Delta T$ ). A velocidade de resfriamento foi de  $0,7\text{ }^\circ\text{C/s}$ , após o final da solidificação (31).
- Figura 9 - Representação esquemática da seqüência de solidificação da liga A356 sobre um corte do diagrama simplificado Al-Si-Fe. A solidificação se inicia no ponto  $6,7\%\text{Si}$  e  $0,08\%\text{Fe}$ . A composição química do líquido remanescente evolui sobre a linha tracejada do diagrama As reações descritas são as constantes na Tabela IV (31).
- Figura 10 - Curva de análise térmica da liga A356 ( $T_c$ ), curva derivada ( $\delta T_c/\delta t$ ), fração sólida( $f_s$ ) e taxa de solidificação ( $\delta f_s/\delta t$ ), em função do tempo (31).
- Figura 11 - Trecho da curva de análise térmica esquemática de uma liga A356 e sua curva derivada mostrando o super-resfriamento no início da solidificação.  $T_E$ - Temperatura liquidus;  $T_N$ -Temperatura de nucleação;  $T_{\text{min}}$ -máx. super-resfriamento;  $T_G$ -Temperatura de crescimento (equilíbrio);  $t_{\text{rec}}$ = tempo de recalescência (31).
- Figura 12 - Macrografia de corpos-de-prova da liga A356 não refinado (A) e refinado com adição de  $0,05\%$  de titânio, na forma de pré-liga Al-5%Ti-1%B (15).

Figura 13 - Diagrama de equilíbrio Al-Ti (parcial) mostrando o ponto peritético, com cerca de 0,15%Ti (14).

Figura 14 - Esquema de nucleação de fase  $\alpha$ , sobre as partículas de  $TiAl_3$  (14).

Figura 15 - Trecho da curva de análise térmica e sua derivada, obtidas de um alumínio puro, refinado com Al-5%Ti-1%B.  $T_N$ -Temperatura de nucleação;  $T'_E$ -Temperatura liquidus do diagrama Al-Ti;  $T_E$ -Temperatura liquidus da liga;  $T'_G$ -Temperatura de crescimento (equilíbrio) (31).

Figura 16 - Microestruturas de ligas Al-10%Ti, mostrando a presença de partículas de  $TiAl_3$  em lamelas (A) e globulizada (B). Aumento 100x (57).

Figura 17 - Efeito da adição de boro no grau de refino e na eficiência de nucleação em função do tempo (14), para Al puro:

A. 0,01%Ti adicionado como liga Al - 5,35%Ti;

B. 0,01%Ti adicionado como liga Al - 5,4%Ti - 0,034%B

C. 0,01%Ti adicionado como liga Al - 5,0%Ti - 0,2%B

Figura 18 - Microestruturas de ligas Al-5%Ti-1%B mostrando, em M.E.V., as partículas de  $TiAl_3$  (A) e estas mesmas partículas de  $TiAl_3$  na presença de outras menores de  $TiB_2$ . (B) (58).

Figura 19 - Comparação da eficiência de refino dos grãos, alcançada por adições de Al-5%Ti, Al-5%Ti-1%B e Al-4%B, para liga 356 (58).

Figura 20 - Esquema ilustrando a segregação de soluto para o líquido à frente da interface, durante a solidificação de uma liga metálica.  $C_o$ =concentração de soluto na liga;  $C_L$ = concentração de soluto no líquido;  $C_s$ = concentração de soluto no sólido.

Figura 21 - Esquema mostrando a formação da zona com super-resfriamento constitucional, onde o crescimento de protuberâncias é favorecido, resultando em desenvolvimento de braços dendríticos.

Figura 22 - Morfologia dos cristais de fase  $\alpha$  em função da velocidade de resfriamento e da composição química, para ligas de alumínio com cobre entre 0,05 e 5% em peso (56).

Figura 23 - Morfologia dos cristais obtidos em ligas do sistema Al-Fe (A), Al-Cu (B) e Al-Mn (C), sempre com 0,5% em peso de soluto (56).

Figura 24 - Efeito da velocidade de resfriamento sobre o super-resfriamento constitucional, para alumínio puro e várias ligas binárias ( 2% atômico) (56).

Figura 25 - Microestrutura obtida em M.E.V. mostrando as dendritas de fase  $\alpha$ , observada em liga A356, após ataque profundo com NaOH-20% em água. 100x (15).

Figura 26 - Representação do crescimento dos cristais de silício no eutético  $\alpha$ +Si, através dos planos reentrantes de maclas (31).

- Figura 27 - Microestrutura de liga A356 mostrando as plaquetas de silício. (A)-Microscópio óptico. 200x; (B)-M.E.V., após ataque profundo com NaOH-20%. 250x (15).
- Figura 28 -Microestrutura de liga Al-12%Si, decorrente de solidificação interrompida, mostrando o crescimento irregular da interface do eutético com o líquido, em liga não-modificada (65).
- Figura 29 - Microestrutura de liga A356 mostrando o aspecto modificado do silício, devido à adição de sódio. (A)-Microscópio óptico. 200x; (B)-M.E.V., após ataque profundo com NaOH 20%. 400x (15).
- Figura 30 -Esquema de crescimento do cristal de silício modificado, mostrando como a absorção de átomos do elemento modificador nos degraus, promove a maclação (66).
- Figura 31 -Micrografia de silício modificado, obtida em microscópio eletrônico de transmissão, mostrando a elevada densidade de maclação e a superfície externa irregular (66).
- Figura 32 - Micrografias de liga A356 modificada com estrôncio, observada em microscópio óptico (A) 200x e em M.E.V., após ataque profundo com NaOH-20% (B) 2000x (15).
- Figura 33 - Representação esquemática do tempo de dissolução do estrôncio, em função do tamanho das partículas de  $Al_4Sr$  na pré-liga Al-10% Sr (57).
- Figura 34 - Microestruturas de ligas Al-10%Sr na forma de varetas trefiladas (A) e de lingotes fundidos (B). 100x.
- Figura 35 - Micrografias apresentando níveis distintos de modificação do eutético, em ordem crescente desde (1)-não-modificado até (6)-bem modificado (57).
- Figura 36 - Microestrutura de liga A356 modificada com estrôncio, apresentando eutético parcialmente modificado (A) e super-modificado (B). 250x (15).
- Figura 37 -Microestruturas de liga A356 modificada com antimônio, observada em microscópio óptico (A)- 200x e em M.E.V., após ataque profundo com NaOH-20% (B)- 300x (15).
- Figura 38 - Efeito do teor de estrôncio no índice de qualidade (Q), em ligas A356 produzidas com diferentes velocidades de resfriamento (82).
- Figura 39 - Solubilidade do hidrogênio em função da temperatura, para alumínio puro e valores estimados para ligas 356 e 319 (14).
- Figura 40 - Morfologia de poros em ligas de alumínio relacionadas com sua origem. (A)-micro-rechufe; (B)-micro-bolha; (C) e (D)-micro-bolha+micro-rechufe (14).
- Figura 41 - Representação esquemática dos cinco mecanismos de alimentação que poderiam atuar em peças fundidas (19).
- Figura 42 - Curva de análise térmica (T) e evolução da resistência ao torque ( $T_q$ ) durante a solidificação de liga 356 (84).

- Figura 43 - Nível mínimo de hidrogênio para a formação de 0,005%, 0,01% e 0,02% de fração de poros em ligas A356 refinadas, produzidas com diferentes velocidades de resfriamento (48).
- Figura 44 - Efeito do teor de hidrogênio (ou do volume de poros) nas propriedades mecânicas de liga 356 (111).
- Figura 45 - Propriedades mecânicas de liga 356-T6 em função do tamanho dos grãos, obtidos por diferentes velocidades de resfriamento (1).
- Figura 46 - Efeito do teor de silício na fração sólida (fase  $\alpha$ ) para a coerência de dendritas, medida pela técnica de monitoramento de torque, em ligas binárias Al-Si, sem tratamento, obtidas para velocidades de resfriamento de 1 °C/s (86).
- Figura 47 - Aspecto geral de lingotes de liga 356, fundidos com níveis crescentes de inclusões, para teores de 0,22 e 0,29 ml H<sub>2</sub>/100g Al (115).
- Figura 48 - Efeito da velocidade do metal no canal de descida na resistência ao dobramento de placas, em liga 356 (7).
- Figura 49 - Curvas de análise térmica e de torque, obtidas durante a solidificação de ligas A356 sem refino (A) e após refino com 0,08% de boro (B) (84).
- Figura 50 - Variação no peso específico ao longo da barra, como forma de avaliação da quantidade de poros, para liga A357 não-modificada e após adição de sódio em vários níveis (47).
- Figura 51 - Variação no peso específico ao longo da barra, como forma de avaliação da quantidade de poros, para liga A357 não-modificada e após adição de estrôncio em vários níveis (47).
- Figura 52 - Variação no peso específico ao longo da barra, como forma de avaliação da quantidade de poros, para liga A357 não-modificada e após adição de antimônio em vários níveis (47).
- Figura 53 - Esquema do "Tatur test", utilizado para avaliar a quantidade de microporosidades (a), rechupe concentrado (b) e contração + deformação (c) (49).
- Figura 54 - Valores de densidade ao longo de barras, fundidas em moldes de areia em ligas A356, sem modificação e modificada com sódio e com estrôncio (49).
- Figura 55 - Volume de porosidades em função da velocidade de resfriamento, para ligas A356 sem tratamento (1), refinadas (2,3 e 4) e refinada + modificada (5), com diferentes níveis de hidrogênio (48).
- Figura 56 - Teor de hidrogênio mínimo para a formação de determinados volumes de microporosidades, para diferentes velocidades de resfriamento, em liga A356 refinadas (48).
- Figura 57 - Diâmetro equivalente de poros em função da velocidade de resfriamento, para ligas A356 sem tratamento (1), refinadas (2,3 e 4) e refinada + modificada, com vários níveis de hidrogênio (48).

- Figura 58 - Distribuição de tamanhos de poros observados, para velocidade de resfriamento de 0,85 (A), 2,6 (B) e 7,5 °C/s (C), para as ligas A356 com várias condições de tratamento e níveis de hidrogênio; #1-sem tratamento-0,25 ml H<sub>2</sub>/100g de Al; #2-refinada-0,31 ml H<sub>2</sub>/100g de Al; #3.refinada-0,25 ml H<sub>2</sub>/100g de Al; #4.refinada-0,11 ml H<sub>2</sub>/100g de Al; #5.refinada+modificada-0,31 ml H<sub>2</sub>/100g de Al (48).
- Figura 59 - Micrografias de ligas A356 não-modificada (A) e modificada com estrôncio (B), mostrando a morfologia dos poros (52).
- Figura 60 - Efeito da velocidade de resfriamento no tamanho das porosidades, em corpo-de-prova solidificados direcionalmente, de liga A356 com e sem modificação com estrôncio, para vários níveis de hidrogênio (118).
- Figura 61 - Distribuição de tamanhos de poros em ligas A356 sem modificação (A) e com modificação com estrôncio, com nível de hidrogênio de 0,26 ml H<sub>2</sub> /100 g de Al, solidificados a 0,38°C/s (118).
- Figura 62 - Efeito do tamanho dos poros no limite de fadiga para 10<sup>7</sup> ciclos, em ligas A356 (40).
- Figura 63 - Peças fundidas, em corte; (A)-estado não-modificado, apresentando rechupes concentrados, internamente e superficialmente; (B)-estado modificado com sódio, sem rechupes concentrados (14).
- Figura 64 - Valores de permeabilidade aparente/viscosidade, para ligas Al-7%Si, sem modificação (o) e modificadas com sódio (Δ) ou com antimônio (□) (123).
- Figura 65 - Evolução no teor de hidrogênio com o tempo, em ligas em ligas A356 com e sem modificação com estrôncio, antes e após degaseificação. (A)-não-modificada; (B)-modificada com 0,014%Sr (126).
- Figura 66 - Diagrama de equilíbrio Al-Na (parcial). A máxima solubilidade de sódio na fase α é de cerca de 0,002% (42).
- Figura 67 - Diagrama de equilíbrio para ligas Al-Sr. Observar que não há dissolução de Sr na fase alumínio (42).
- Figura 68 - Diagrama de equilíbrio para ligas Al-Sb. Observar que não há dissolução de Sb na fase alumínio (42).
- Figura 69 - Modelos de crescimento competitivo (A) e coalescimento (B) de braços de dendritas (128).
- Figura 70 - Esquema de fundição de barras de 25x25x250 mm, mostrando o uso de resfriadores de grafite em um extremo e massalote no outro. A velocidade de resfriamento ao longo da barra e a posição de corte dos 5 corpos-de-prova estão representados na figura.
- Figura 71 - Esquema de retirada dos corpos-de-prova de 25x25x10 mm, para medida de densidade de referência.
- Figura 72 - Esquema de retirada dos corpos-de-prova para exame metalográfico das barras , nas posições 1,3 e 5.

- Figura 73 - Diagrama de equilíbrio Al-Si mostrando o esquema de experimentos da Série II, onde variou-se o teor de silício, como forma de equilibrar o efeito do super-resfriamento do eutético das ligas modificadas com sódio ou estrôncio. 1-Liga A356 não-modificada; 2-Liga A356 modificada com sódio ou com estrôncio; 3-Liga A356+Si com modificação, apresentando intervalo de solidificação igual à liga A356 não-modificada.
- Figura 74 - Esquema mostrando o formato dos corpos-de-prova fundidos na Série III e a retirada de amostras para medida de densidade e metalografia.
- Figura 75 - Curva de análise térmica de liga A356 sem modificação, mostrando os pontos de congelamento, em diferentes estágios de solidificação.
- Figura 76 - Esquema do copo cerâmico utilizado na Série IV. Na parte inferior foi utilizado um tubo de alumina, com orifício de 3mm de diâmetro.
- Figura 77 - Esquema de barra fundida utilizada na Série V. O anteparo foi constituído de uma chapa de aço de 0,5 mm de espessura.
- Figura 78 - Esquema de movimentação do líquido interdendrítico, após a retirada do anteparo metálico, com a subsequente formação de uma "gota de líquido".
- Figura 79 - Esquema ilustrando como foram feitas as determinações de espaçamento entre braços de dendritas.
- Figura 80 - Valores de volume de porosidades em função da posição, ao longo das barras da Série I, para diferentes condições de modificação
- Figura 81 - Microestruturas referentes à posição 5 (0,6 °C/s) das barras da Série I. A-não-modificado; B-modificado com Sb. Sem ataque. 250x.
- Figura 81 - Microestruturas referentes à posição 5 (0,6 °C/s) das barras da Série I. C-modificado com Sr; D-modificado com Na. Sem ataque. 250x.
- Figura 82 - Microestruturas referentes à posição 1 (0,7 °C/s) das barras sem modificação (A) e modificada com sódio (B), mostrando as microporosidades. Sem ataque. 100x.
- Figura 83 - Microestruturas referentes à posição 3 (0,9 °C/s) das barras sem modificação (A) e modificada com sódio (B), mostrando as microporosidades. Sem ataque. 100x.
- Figura 84 - Microestruturas referentes à posição 5 (0,6 °C/s) das barras com diferentes condições de modificação, mostrando as microporosidades. A-não-modificado; B-modificado com Sb. Sem ataque. 100x.
- Figura 84 - Microestruturas referentes à posição 5 (0,6 °C/s) das barras com diferentes condições de modificação, mostrando as microporosidades. C-modificado com Sr; D-modificado com Na. Sem ataque. 100x.
- Figura 85 - Microestrutura referente à posição 5 da barra modificada com Sr, mostrando a existência de poros arredondados e irregulares. Sem ataque. 100x.

- Figura 86 - Volume de porosidades em função da posição ao longo das barras, para diferentes condições de modificação. C ligas com intervalo de solidificação de 48 °C; D-ligas com composição química constante- A356 (Série I).
- Figura 87 - Volume de porosidades na posição 5 em função do intervalo de solidificação para ligas não-modificadas (A) e modificadas com antimônio (B).
- Figura 87 - Volume de porosidades na posição 5 em função do intervalo de solidificação para ligas modificadas com estrôncio (C) e modificadas com sódio (D).
- Figura 88 - Volume de porosidades na posição 5 em função do intervalo de solidificação para várias condições de modificação.
- Figura 89 - Resultados médios de volumes de poros em função do momento de congelamento para cada condição de modificação. Até o início do eutético o eixo horizontal representa a temperatura de congelamento. Após o início do eutético, como a temperatura fica aproximadamente constante, a grandeza utilizada foi o tempo.
- Figura 90 - Microestrutura do corpo-de-prova não-modificado e congelado a 590 °C, apresentando dendritas de fase  $\alpha$  e eutético extremamente refinado (correspondente à fase líquida no momento do congelamento). Sem ataque. 125x.
- Figura 91 - Microestrutura do corpo-de-prova não-modificado e congelado a 575 °C, apresentando poros arredondados de pequenas dimensões, dendritas de fase  $\alpha$  e eutético refinado. Em alguns pontos observam-se células eutéticas. Sem ataque. 125x
- Figura 92 - Microestrutura do corpo-de-prova modificado com Sr e congelado a 575 °C, apresentando poros arredondados de grandes dimensões, dendritas de fase  $\alpha$ , braços de dendritas refinados e eutético extremamente refinado. Sem ataque. 125x.
- Figura 93 - Microestrutura do corpo-de-prova congelado no início do patamar eutético, apresentando um grande poro arredondado envolvido por uma célula eutética. (A)-não-modificado e (B)-modificado com Sr. Sem ataque. 125x.
- Figura 94 - Microestruturas mostrando a forma de crescimento do eutético irregular em ligas não-modificadas. Sem ataque. 250x
- Figura 95 - Microestrutura do corpo-de-prova não-modificado e congelado no meio do patamar eutético, mostrando a evolução dos poros de arredondado para irregular e ramificado, como resultado do envolvimento de braços dendríticos e de ramificações das células eutéticas. Sem ataque. 125x.
- Figura 96 - Microestrutura do corpo-de-prova modificado com Sr e congelado no meio do patamar eutético, mostrando poros arredondados, envolvidos por células eutéticas e poros irregulares, desenvolvendo-se em contato com o líquido interdendrítico. Sem ataque. 125x.
- Figura 97 - Microestrutura de liga não-modificada após resfriamento normal, mostrando o aspecto irregular e ramificado dos poros. Sem ataque. 125x

Figura 98 - Microestrutura de liga modificada com Sr após resfriamento normal, mostrando poros de morfologia arredondada em conjunto com poros irregulares. Sem ataque. 125x.

Figura 99 - Esquema da evolução na morfologia dos poros em liga A356 não-modificada ou modificada com Sb.

- A. Antes do patamar eutético.
- B. Poros arredondados nucleados no líquido interdendrítico e intercelular.
- C. Envolvimento das ramificações de células eutéticas ou de braços de dendritas pelos poros.
- D. Poros ramificados com aspecto de vários pequenos poros "aglomerados".

Figura 100 - Esquema da evolução na morfologia dos poros em liga A356 modificada com estrôncio ou com Sódio.

- A. Poros arredondados nucleiam e crescem antes do início do eutético.
- B. Crescimento das células eutéticas, envolvendo os poros.
- C. Desenvolvimento das células eutéticas e nucleação de novos poros no líquido interdendrítico e intercelular.
- D. Novos poros tornam-se relativamente irregulares.

Figura 101 - Microestrutura de liga não-modificada apresentando poros arredondados em consequência do elevado teor de hidrogênio. Sem ataque. 125x

Figura 102 - Microestrutura de liga modificada com estrôncio apresentando poros irregulares ramificados em consequência do elevado teor de hidrogênio. Ataque Keller's. 125x.

Figura 103 - Aspecto geral das "gotas" formadas após a remoção ao anteparo a 580 °C. Da esquerda para a direita: não-modificada, modificada com Sb, modificada com Na e modificada com Sr.

Figura 104 - Aspecto geral das "gotas" formadas após a remoção do anteparo no início da patamar do eutético. Da esquerda para a direita: não-modificada, modificada com Sb, modificada com Na e modificada com Sr.

Figura 105 - Microestrutura da interface barra/"gota" da liga não-modificada, com retirada do anteparo a 580 °C, observada em M.E.V., após ataque semi-profundo. (NaOH 20%). 40x.

Figura 106 - Microestrutura da interface barra/"gota" da liga modificada, com sódio com retirada do anteparo a 580 °C, observada em M.E.V., após ataque semi-profundo. (NaOH 20%). 25x.

Figura 107- Microestrutura da interface barra/"gota" da liga modificada com estrôncio, com retirada do anteparo a 580 °C, observada em M.E.V., após ataque semi-profundo. (NaOH 20%). 15x

Figura 108 - Microestrutura da interface barra/"gota" da liga modificada com antimônio, com retirada do anteparo a 580 °C, observada em M.E.V., após ataque semi-profundo. (NaOH 20%). 37x.

Figura 109 - Aspecto geral do rechupe formado no massalote da barra não-modificada, observado em M.E.V. Sem ataque. 13x.

- Figura 110 - Aspecto geral do rechupe formado no massalote da barra modificada com sódio, observado em M.E.V. Sem ataque. 13x.
- Figura 111 - Aspecto geral do rechupe formado no massalote da barra modificada com estrôncio, observado em M.E.V. Sem ataque. 13x.
- Figura 112 - Aspecto geral do rechupe formado no massalote da barra modificada com antimônio, observado em M.E.V. Sem ataque. 10x.
- Figura 113 - Micrografia da região do rechupe no massalote da barra modificada com sódio, observado em M.E.V..40x.
- Figura 114 - Micrografia da região do rechupe no massalote da barra modificada com antimônio, observado em M.E.V..40x.
- Figura 115 - Microestrutura da interface barra/"gota" da liga não-modificada, com retirada do anteparo no início da reação eutética, observado em M.E.V., após ataque semi-profundo (NaOH 20%) 15x.
- Figura 116 - Microestrutura da interface barra/"gota" da liga modificada com estrôncio, com retirada do anteparo no início da reação eutética, observado em M.E.V. após ataque semi-profundo (NaOH 20%). A - 15x e B -160x.
- Figura 117 - Microestrutura da interface barra/"gota" da liga modificada com antimônio, com retirada do anteparo no início do patamar eutético, observado em M.E.V. após ataque semi-profundo (NaOH 20%). 30x.
- Figura 118 - Microestrutura obtida em M.E.V. de barra não-modificada da Série V. Ataque NaOH 20%. 70x.
- Figura 119 - Microestrutura obtida em M.E.V. de barra modificada com sódio da Série V. Ataque NaOH 20%. 70x.
- Figura 120 - Microestrutura obtida em M.E.V. de barra modificada com estrôncio da Série V. Ataque NaOH 20%. 70x.
- Figura 121 - Microestrutura obtida em M.E.V. de barra modificada com antimônio da Série V. Ataque NaOH 20%. 70x.
- Figura 122 - Macrografias da posição 5 de barras da Série I, de liga não-modificada, com grãos irregulares. Ataque cloreto cúprico-20%. (A)- 10x e (B)- 50x.
- Figura 123 - Macrografias da posição 5 de barras da Série I, de liga modificada com sódio, com grãos irregulares. Ataque cloreto cúprico-20%. (A)- 10x e (B)- 50x.
- Figura 124 - Macrografias da posição 5 de barras da Série I, de liga modificada com estrôncio, com grãos irregulares. Ataque cloreto cúprico-20%. (A)- 10x e (B)- 50x.

- Figura 125 - Macrografias da posição 5 de barras da Série I, de liga modificada com antimônio, com grãos arredondados. Ataque cloreto cúprico-20%. (A)- 10x e (B)- 50x.
- Figura 126 - Micrografia de corpo-de-prova não-modificado, congelado a 575°C, mostrando a morfologia irregular dos grãos ("pinheiro"). Ataque profundo. 25x.
- Figura 127 - Micrografia de corpo-de-prova modificado com antimônio, congelado a 575°C, mostrando a morfologia arredondada dos grãos ("rosetas"). Ataque profundo. 25x.
- Figura 128 - Microestruturas obtidas em M.E.V., de corpos-de-prova não-modificados e congelados a 590 °C (A) e a 575°C (B), mostrando a rede de dendritas. Ataque NaOH 20%. 100x (A) e 100x (B).
- Figura 129- Microestrutura obtida em M.E.V., de corpo-de-prova não-modificado e congelado a 575 °C, mostrando a rede de dendritas. Ataque NaOH 20%. 75x.
- Figura 130 - Microestruturas obtidas em M.E.V., de corpos-de-prova modificados com sódio e congelados a 590 °C (A) e a 575 °C (B), mostrando a rede de dendritas. Ataque NaOH 20%. A- 55x; B- 70x
- Figura 131 - Microestruturas obtidas em M.E.V., de corpos-de-prova modificados com estrôncio e congelados a 590 °C (A) e a 575 °C (B), mostrando a rede de dendritas. Ataque NaOH 20%. A- 45x; B- 75x.
- Figura 132 - Detalhes da Figura 131A, com maior aumento, destacando o crescimento de pequenas dendritas devido ao congelamento. Ataque profundo NaOH-20%. (A)-150x e (B)-400x.
- Figura 133 - Microestruturas da região superior de corpo-de-prova modificado com estrôncio e congelado a 575°C mostrando evidências de crescimento competitivo entre braços de dendritas. (A)-75x e (B)-75x.
- Figura 134.- Microestruturas obtidas em M.E.V., de corpos-de-prova modificados com antimônio e congelados a 590°C (A) e a 575°C (B), mostrando a rede de dendritas. Ataque NaOH 20%. A - 45x; B - 90x.
- Figura 135.- Microestrutura obtida em M.E.V., de corpos-de-prova modificados com antimônio e congelado a 590°C, mostrando a formação de pequenos braços de dendritas sobre dendritas pró-eutéticas. Ataque NaOH 20%. 70x.

## LISTA DE TABELAS

- TABELA I - Comparação entre propriedades mecânicas e densidades de alguns ferros fundidos e algumas ligas de alumínio (1).
- TABELA II - Valores de condutibilidade térmica e de calor específico para alguns metais puros (1).
- TABELA III - Especificações dos principais elementos para as 5 ligas mais comumente utilizadas em fundição (1) e sua respectiva classificação de acordo com o modo de solidificação.
- TABELA IV - Seqüência de reações observadas durante a solidificação da liga A356 contendo 6,8% Si, 0,08% Fe, 0,04% Cu, 0% Mn, 0,35% Mg, 0,01% Zn e 0,15% Ti (31).
- TABELA V - Efeito da velocidade de resfriamento sobre as temperaturas e as frações sólidas onde ocorrem as reações de solidificação (31).
- TABELA VI - Propriedades mecânicas das ligas A356 e 413, fundidas em coquilha por gravidade, em função da morfologia do silício (14).
- TABELA VII - Efeito da composição química na fração de fase  $\alpha$  (dendritas) e na fração sólida para a coerência de dendritas, medidas por análise térmica, em algumas ligas comuns em fundição, produzidas com velocidade de resfriamento de 0,6 °C/s (31).
- TABELA VIII - Resultados do "Tatur Test" para liga A356 sem modificação e modificada com estrôncio (49).
- TABELA IX - Efeito do volume de microporosidades sobre as propriedades mecânicas de ligas A356-T6, produzidas em moldes de areia e coquilha metálica. O processo "HIP-Hot Isostatic Pressing" foi utilizado como forma de eliminar os poros, por meio de deformação plástica (39).
- TABELA X - Valores das constantes **A** e **M** utilizadas para os cálculos de espaçamento entre braços secundários de dendritas nas equações 6 e 7 (130-132).
- TABELA XI - Efeito dos tratamentos de refino e de modificação sobre o crescimento de dendritas de fase  $\alpha$ , avaliados a partir de curvas de análise térmica e de torquímetro, para ligas A356 (84).
- TABELA XII - Resultados sobre o efeito dos tratamentos de refino e de modificação, com estrôncio ou com sódio, sobre o crescimento das dendritas de fase  $\alpha$ , em ligas Al-Si (86).
- TABELA XIII - Procedimento experimental adotado na Série II de experiências
- TABELA XIV - Resultados das análises químicas das corridas da série I

TABELA XV - . Resultados das análises térmicas das corridas da Série I.

TABELA XVI - Fração volumétrica de poros calculada a partir de medidas de densidade ao longo das barras da Série I (duas barras por molde--- intervalos de confiança para 95% de certeza).

TABELA XVII - Fração volumétrica de poros determinada por metalografia quantitativa em corpos-de-prova extraídos da posição 5 das barras (medidas em 170 campos).

TABELA XVIII - Resultados de análise química das corridas da Série II.

TABELA XIX - Resultados de análises térmicas das corridas da Série II

TABELA XX - Volume de poros em porcentagem, calculados a partir de medidas de densidade das barras da Série II (os resultados de densidade são médias de duas determinações, respectivamente das duas barras existentes em cada molde vazado).

TABELA XXI - Valores médios de volume de poros em porcentagem apresentados nas Tabelas XVI e XX das Séries I e II.

TABELA XXII - Resultados de análise química das corridas da Série III.

TABELA XXIII - Resultados de fração volumétrica de poros em porcentagem para corpos-de-prova "congelados" durante a solidificação.

TABELA XXIV - Resumo da evolução das microestruturas com o decorrer da solidificação

TABELA XXVI - Peso recolhido de metal líquido que passou através do tubo cerâmico por unidade de tempo, para várias condições de modificação e temperatura.

TABELA XXVII - Resultados das análises químicas das corridas da Série V.

TABELA XXVIII - Peso de líquido interdendrítico que movimentou-se para a formação de "gota", após a retirada do anteparo a 580 °C (duas barras por molde).

TABELA XXIX - Peso de líquido interdendrítico que se movimentou para a formação de "gota", após a retirada do anteparo no início do patamar eutético (duas barras por molde).

Tabela XXX - Resumo dos principais resultados da Série V

Tabela XXXI - Macrografias das barras da Série I posição 5 para vários tratamentos de modificação

TABELA XXXII - Resultados de tamanho de grão medidos em amostras de barras da Série I-posição 5 (medidas realizadas em 15 campos, totalizando mais de 40 grãos avaliados).

TABELA XXXIII - Valores de espaçamento entre braços secundários de dendritas medidos em corpos-de-prova da Série III congelados a 590° e 575°C (média de 25 medidas). A taxa de crescimento refere-se à evolução nesta grandeza entre as duas temperaturas consideradas.

TABELA XXXIV - Efeito do tratamento de modificação sobre a morfologia de dendritas, observada em M.E.V. a partir de corpos-de-prova congelados a 575°C.

TABELA XXXV - Resumo dos principais efeitos da modificação sobre os parâmetros que regem a alimentação de ligas A356, os mecanismos de alimentação atuantes e a tendência à formação de microporosidades.

## **1. CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES**

A metalurgia e as técnicas de fundição das ligas de alumínio experimentaram grandes desenvolvimentos na década de 60. A indústria aeroespacial foi a principal responsável por estes avanços, tornando esta tecnologia disponível a outras aplicações.

Com a crise do petróleo, no início dos anos 70, a indústria automobilística iniciou intensos programas de redução de peso dos veículos. As ligas de alumínio, que desenvolvem elevadas relações resistência mecânica/peso, devido à sua baixa densidade, surgiram como substitutas naturais dos componentes originalmente fabricados em ferros fundidos cinzentos e nodulares.

A demanda destas ligas tem sido crescente nas últimas décadas motivada pelas elevadas relações resistência mecânica/peso desenvolvidas como mostra a Tabela 1.

TABELA 1 - Comparação entre propriedades mecânicas e densidades de alguns ferros fundidos e algumas ligas de alumínio (1).

Liga	Limite de Resistência (MPa)	Alongamento (%)	Densidade	LR/ Densidade
Fofo cinzento	200-250	0	7,3	34
Fofo nodular	400-700	3 - 15	7,3	96
319 - Areia	180	2	2,7	67
356 - Areia	160	5		60
356 - Areia+T6	280	5		103
360 - Coquilha	230	4		85
380 - Injetado	320	4		118
413 - Injetado	300	2		111

Hoje, as ligas fundidas de alumínio ocupam um lugar de destaque na produção de componentes automotivos, aeroespaciais e de eletrodomésticos. Dados sobre a produção mundial de fundidos de 1992 confirmam esta afirmação (1):

- 39,4 milhões de toneladas de ferros fundidos cinzentos;
- 10,6 milhões de toneladas de ferros fundidos nodulares;
- 4,5 milhões de toneladas de ligas de alumínio;
- 4,4 milhões de toneladas de aços fundidos;

Considerando-se que as ligas de alumínio apresentam densidade cerca de três vezes menor que a dos aços e ferros fundidos, observa-se que a atual produção de alumínio representa um volume três vezes superior ao de aços

fundidos, pouco superior ao de ferros fundidos nodulares e, praticamente, um terço da produção de ferros cinzentos.

No Brasil, a proporção de fundidos de alumínio foi um pouco menor que a dos dados mundiais, sendo ainda inferior à de ferros fundidos nodulares, segundo informações de 1990 (2).

A produção brasileira de fundidos, em 1990, foi assim distribuída:

- 700 mil toneladas de ferros fundidos cinzentos;
- 306 mil toneladas de ferros fundidos nodulares;
- 77 mil toneladas de aços fundidos;
- 65 mil toneladas de ligas de alumínio;

O mais importante exemplo de aumento na aplicação das ligas de alumínio ocorreu na indústria automobilística. Dois fatores contribuíram para isso: a redução no peso dos componentes, que conferem maior desempenho e maior economia aos veículos, e a maior versatilidade das ligas de alumínio quanto aos processos de produção.

A Figura 1 apresenta dados recentes, sobre a utilização de ligas de alumínio, em automóveis fabricados no Japão, na Europa e nos Estados Unidos (3).

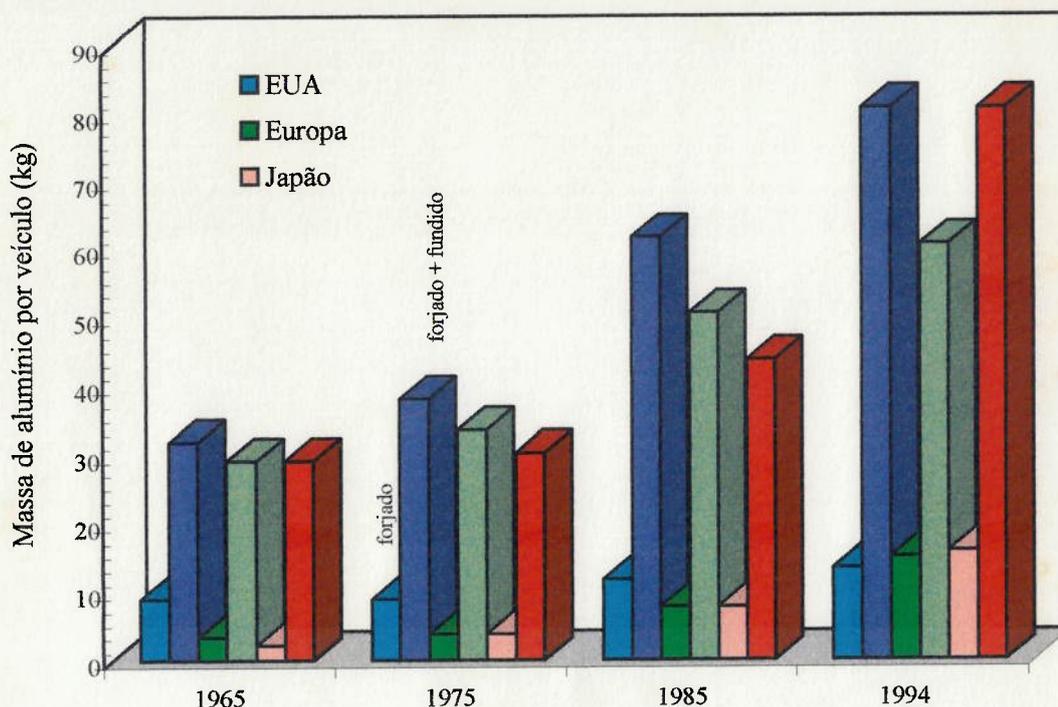


Figura 1 - Evolução da utilização média de ligas de alumínio em automóveis fabricados no Japão, na Europa e nos Estados Unidos (3).

Desta forma, os componentes automobilísticos tradicionalmente fundidos em ligas de alumínio, tais como coletores de admissão, pistões e cabeçotes de motor, hoje são fabricados em conjunto com carcaças de caixa de câmbio, tampas de cárter, tampas de cabeçote, bombas de combustível, bombas d'água, rodas, etc (3,4).

No Japão, Europa e Estados Unidos, alguns dos automóveis de projeto mais moderno são equipados com componentes fundidos em alumínio ainda mais complexos, em geometria, e críticos, do ponto de vista de esforços mecânicos.

Alguns exemplos são blocos de motor, componentes do sistema de freios (pinças e cilindros-mestre), braços de direção, componentes de suspensão (travessas, bandejas e braços), suportes de motor, etc (3-12).

A Figura 2 mostra a penetração das ligas de alumínio, em alguns componentes automotivos (8).

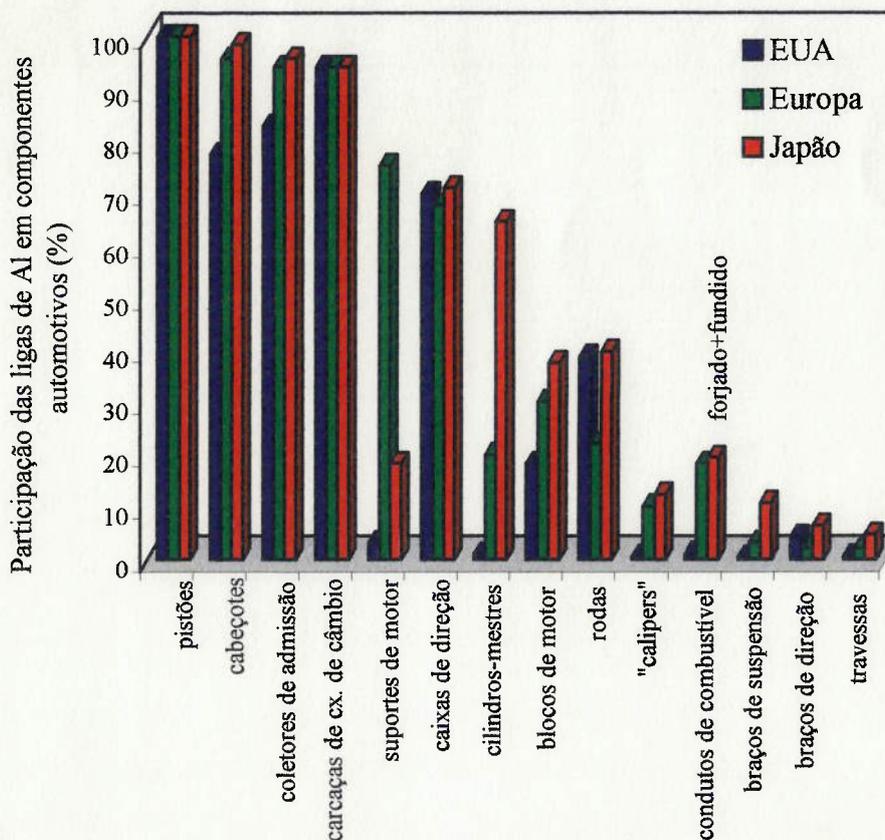


Figura 2 - Participação percentual das ligas de alumínio fundidas em alguns componentes automotivos (8).

No Brasil, a aplicação de ligas de alumínio em componentes automotivos é mais restrita, não sendo comum a produção de blocos de motor, travessas, braços de direção, componentes de suspensão e do sistema de freios. Entretanto, com a abertura da economia para o mercado internacional e as

necessidades de exportação do país, deve-se esperar para os próximos anos, o início da produção desses componentes em nosso parque industrial.

Como trata-se de peças de geometria complexa e com exigências extremas de qualidade, por fazerem parte de sistemas vitais do veículo, a sua fabricação promoverá uma grande demanda tecnológica e de investimentos em equipamentos.

Os principais problemas da substituição de ferros fundidos por ligas de alumínio decorrem do desafio de atingir a elevada fundibilidade dos ferros fundidos, que permite o preenchimento da peça e a alimentação das contrações de solidificação, em componentes com geometrias tão complexas quanto cabeçotes, blocos de motor, coletores de admissão e carcaças de caixas de câmbio.

O problema de preenchimento é facilmente contornado com a utilização de ligas de alumínio com silício, uma vez que esta família de ligas apresenta elevada fluidez. A família das ligas alumínio-silício responde por pelo menos 90% do mercado atual de fundidos de alumínio (1,13,14).

Como em ligas de alumínio, ao contrário dos ferros fundidos, não há problemas de coquilhamento, alguns destes componentes puderam ser produzidos em moldes metálicos, vazados por gravidade ou sob pressão. Neste último processo, o preenchimento do molde é extremamente rápido, o que garante a produção de peças com paredes de até 1 mm de espessura, muito mais delgadas do que as produzidas em ferros fundidos (1).

A utilização de moldes metálicos promove um maior refinamento da estrutura (devido à maior velocidade de resfriamento), melhora as

propriedades mecânicas, reduz o custo de produção (por dispensar moldagem) e desenvolve excelente acabamento superficial e precisão dimensional, mesmo em peças com geometrias complexas e de paredes finas (1,4,15).

O problema de alimentação das contrações de solidificação é bem mais complexo.

No caso de ferros fundidos cinzentos e nodulares, a solidificação é do tipo pastosa, desenvolvendo grandes frações de sólido, em contato com o líquido residual. Esta forma de solidificação dificulta a ação dos massalotes, impedindo a completa alimentação das contrações de solidificação, favorecendo assim, a formação de micro-rechupes (16-18).

Industrialmente, a alimentação de peças em ferros fundidos é, normalmente, alcançada por duas técnicas complementares (16-18), a saber:

- (i) aplicação de massalotes para alimentar as contrações iniciais;
- (ii) utilização da expansão volumétrica devida à expansão da grafita, como forma de compensar a contração do líquido remanescente (auto-alimentação).

No caso das ligas alumínio-silício, o modo de solidificação é também, na maior parte dos casos, do tipo pastoso. Nos primeiros momentos da solidificação, desenvolve-se uma rede de dendritas, que tende a isolar o líquido remanescente em poças, impedindo a ação dos massalotes. Semelhantemente ao caso dos ferros fundidos, este modo de solidificação favorece a formação de micro-rechupes (19-24). Corrobora com esta tendência, a segregação de hidrogênio para as últimas porções de líquido, devido à redução na sua

solubilidade durante a solidificação, aumentando o potencial para a criação de pequenas bolhas (25-29).

Desse modo, em decorrência do modo de solidificação pastoso, desenvolvem-se simultaneamente dois mecanismos: a formação de micro-rechupes e a segregação de hidrogênio, tornando estas ligas muito susceptíveis à formação de microporosidades.

Em algumas aplicações industriais, a formação de microporosidades não é vista como um problema. É o caso de componentes sujeitos a baixa sollicitação mecânica, como tampas de carter e coletores de admissão (3,4). Nestes casos, conta-se com a formação de microporosidades como forma de reduzir ou até eliminar a formação de rechupes localizados que exigiriam a colocação de massalotes (4).

Em outras aplicações, como em cabeçotes de motor, rodas, peças de suspensão e braços de direção, sujeitas a intensas sollicitações mecânicas, incluindo impacto e fadiga, as microporosidades limitam as propriedades mecânicas, tornando-se problemáticas (3-6).

Nos casos mais extremos, como em peças de suspensão e braços de direção, adotam-se processos especiais de fundição, que garantam a solidificação dos componentes sob ação de pressão externa, garantindo a alimentação das contrações de solidificação através da zona pastosa, eliminando a tendência à formação de porosidades (4).

Nestes casos, o vazamento deve ser sem turbulência, de modo a evitar a formação e incorporação de inclusões de óxidos, problema comum em fundição por gravidade ou sob pressão (7,30).

Os processos industriais mais comuns, que apresentam estas características, são fundição por baixa pressão, processo Cosworth, "squeeze casting" e reofundição (4). Estas soluções apresentam elevado custo de produção e exigem grandes investimentos em equipamentos, só se justificando para componentes especiais.

Para peças comuns, o processo industrial mais utilizado é o de fundição sob pressão, que apresenta alta produtividade e baixo custo. Entretanto, devido às elevadas velocidades de injeção, ocorre a incorporação de inclusões de óxidos, os quais prejudicam a qualidade das peças. Em consequência, sua aplicação é restrita a componentes de baixa solicitação mecânica, tais como: carcaças de caixa de câmbio, tampas de motor, corpos de alternador, carcaças de eletrodomésticos, etc (4).

O processo industrial que apresenta melhor combinação entre qualidade metalúrgica, custo de produção e investimento inicial é a fundição em coquilhas (moldes metálicos), vazadas por gravidade (3,4). Alguns exemplos de peças são cabeçotes de motor, rodas, carcaças de bombas injetoras, etc (4).

Entretanto, torna-se necessário um estreito controle das condições de vazamento e de solidificação, objetivando limitar os problemas de inclusões de óxidos e de microporosidades, respectivamente.

## 2. INTRODUÇÃO

### 2.1) PROBLEMAS TÍPICOS NA FUNDIÇÃO DE LIGAS DE ALUMÍNIO

Apesar de exibirem uma excelente fundibilidade, as ligas alumínio-silício apresentam uma metalurgia relativamente complexa. Três etapas são consideradas críticas na produção dessas ligas, a saber:

- (i) Tratamento do metal líquido (1,14);
- (ii) Processo de vazamento dos moldes (4,7,30);
- (iii) Solidificação da liga (31).

No tratamento do metal líquido, realizam-se operações que objetivam a redução de impurezas do banho e a adição de elementos que controlem a solidificação da liga. Os tratamentos mais comuns são:

- Desgaseificação;
- Refino dos grãos;
- Modificação do eutético Al-Si.

As referências 1 e 14 apresentam completas revisões bibliográficas, sobre os fundamentos teóricos e os processos industriais mais utilizados, nessas três operações.

O processo de vazamento exercerá influência sobre a geração e incorporação de inclusões de óxidos, dependendo do nível de turbulência (4,7,30).

O modo de solidificação da liga e a condição de solidificação da peça determinarão a tendência à formação de rechupes concentrados ou de microporosidades distribuídas (14,31).

Em consequência dessa metalurgia complexa e do grande número de variáveis de processo envolvidas, dois problemas são comumente observados em peças fundidas industrialmente, a saber:

- (i) inclusões de óxidos;
- (ii) microporosidades/rechupes.

As Figuras 3 e 4 mostram, respectivamente, ocorrências de inclusões de óxidos e de microporosidades/rechupes, em peças fundidas, analisadas no Laboratório de Fundição do IPT.

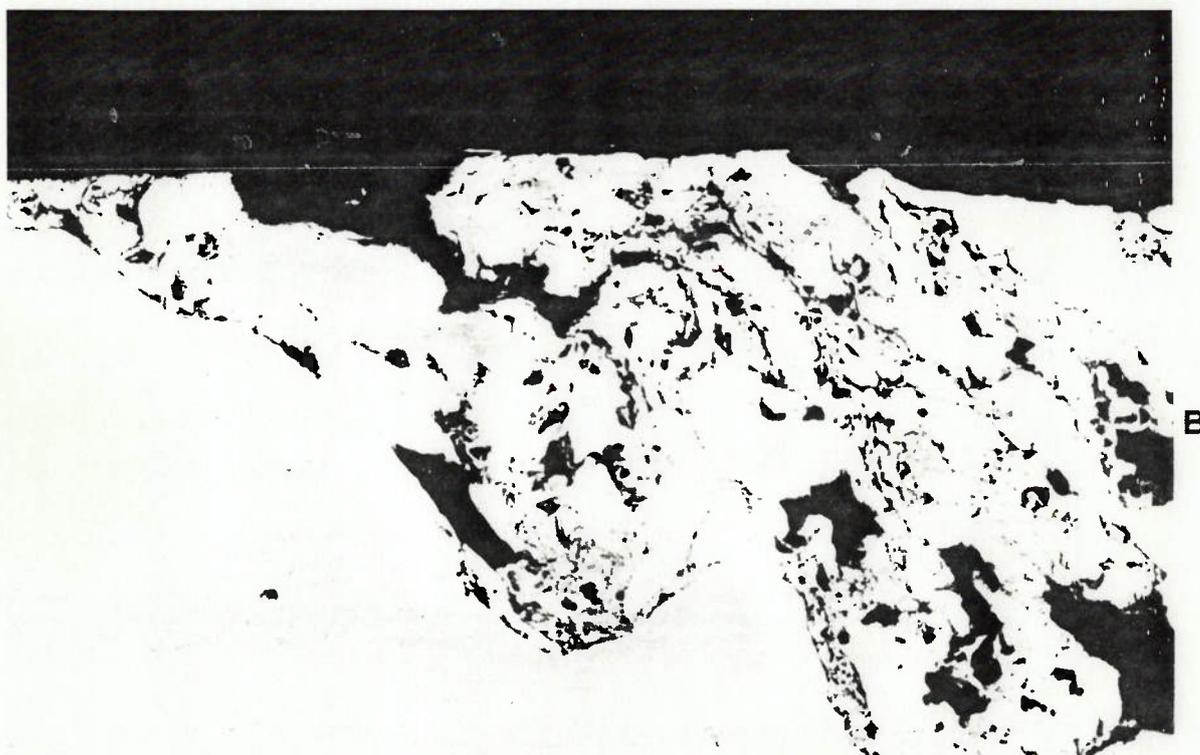
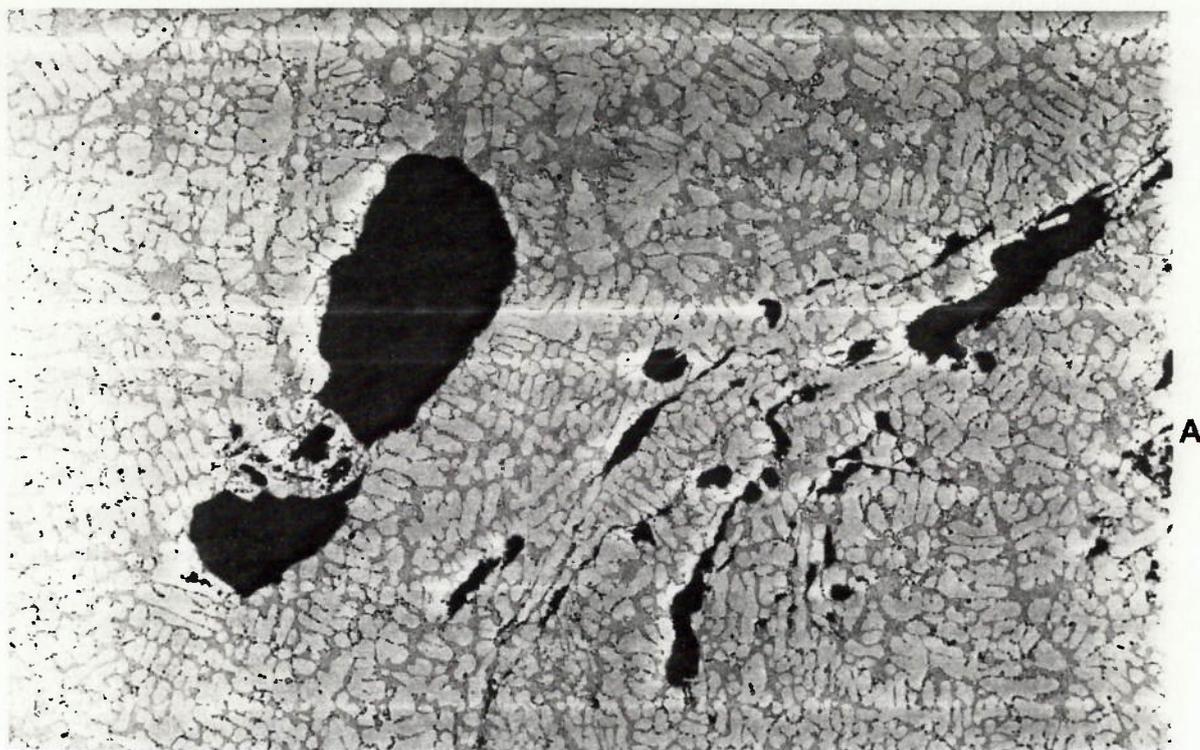


Figura 3 - Microestruturas mostrando a ocorrência de inclusões de óxidos, em peças fundidas em coquilha. (A) - Bomba d'água automotiva, fundida por gravidade. Aumento 100x. (B) - Roda automotiva, produzida por baixa pressão. Aumento 100x.

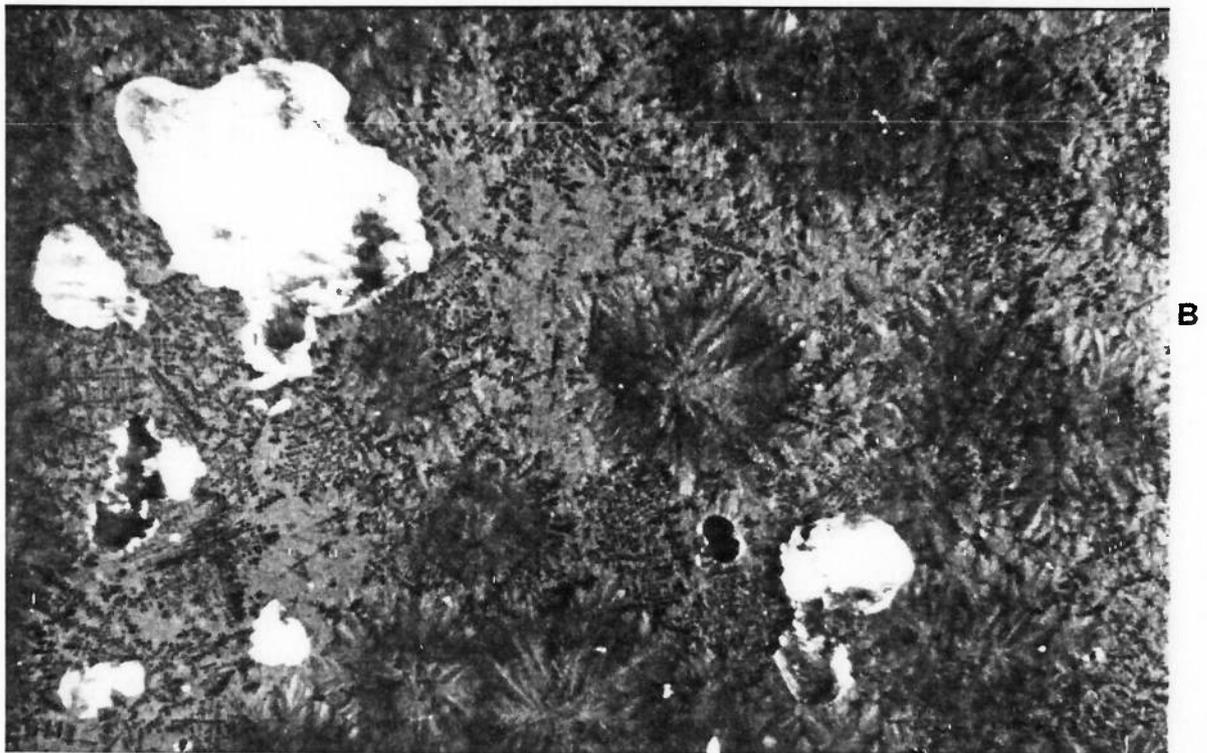
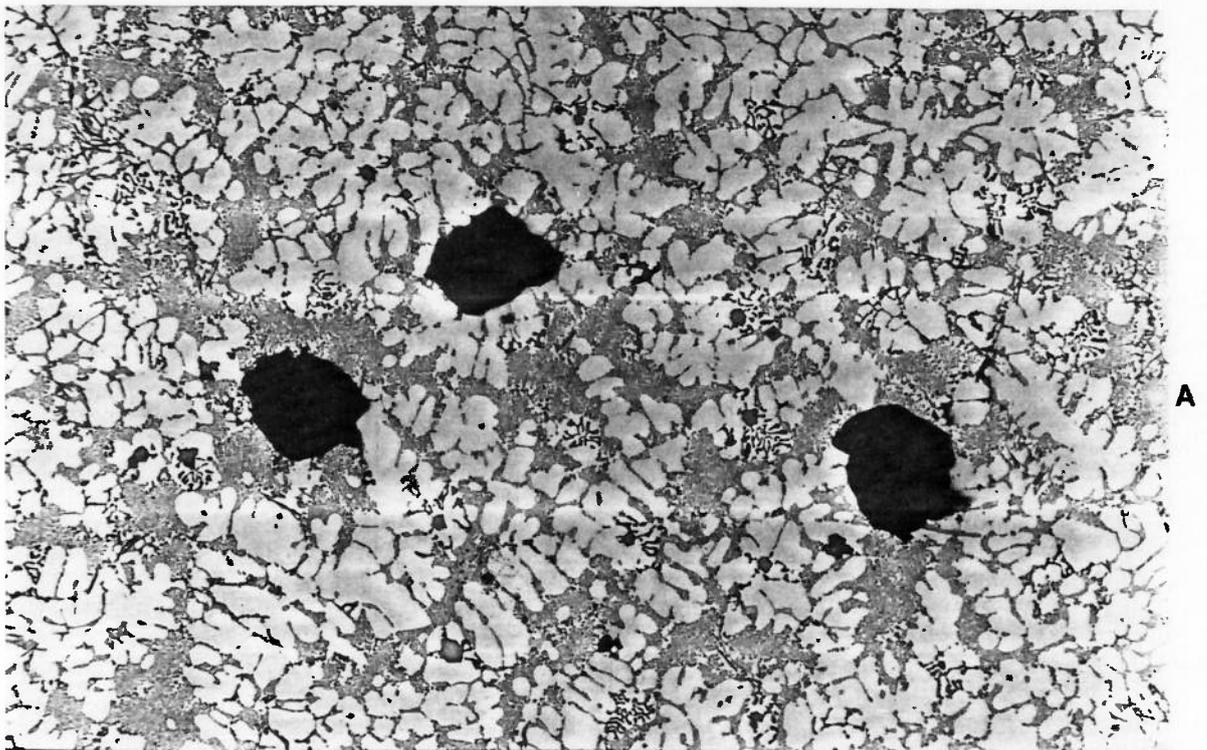
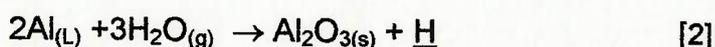
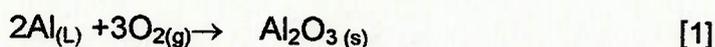


Figura 4- Microestruturas mostrando a ocorrência de microporosidades ou rechupes concentrados, em peças fundidas em coquilhas vazadas por gravidade. Microporosidades em cabeçote de motor (A). Aumento 100x. Macrografia de bomba d'água automotiva, apresentando rechupes (B). Aumento 10x.

## 2.2) INCLUSÕES DE ÓXIDOS

As ligas de alumínio apresentam uma grande tendência à formação de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). As reações mais comuns são:



A alumina é um óxido extremamente estável, sendo elevada a energia livre associada a sua formação (32). Em ligas de alumínio contendo magnésio, o óxido resultante é um espinélio  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$  (33).

Em qualquer dos casos, os óxidos resultantes são formados como filmes nas superfícies expostas dos banhos. Durante etapas de limpeza, adições, transferências de fornos para panelas ou vazamento de peças, a camada de óxidos pode ser quebrada, em consequência da turbulência, e ocorre a incorporação de filmes de óxidos ao banho (7,30). A diferença de densidades entre o alumínio líquido e os óxidos (2,5 contra 3,9, respectivamente), não é suficiente para promover uma rápida decantação destes filmes.

As técnicas industriais utilizadas para separação dos óxidos de um banho de alumínio são: a filtração (filtros cerâmicos tipo esponja, prensados ou de esferas), a flotação (borbulhamento de gás inerte, através de rotor desgaseificador) e a decantação (nas operações de refino primárias em usinas de alumínio e no processo Cosworth) (7,15,30,34,35).

O alumínio líquido apresenta baixa molhabilidade em relação às inclusões de óxidos. Desse modo, estes filmes de óxido constituem-se em descontinuidades nas peças fundidas, agindo como substrato para nucleação

de microporosidades e facilitando a retenção de bolhas de ar (36,37). Tanto isoladamente, como em conjunto com poros, as inclusões são defeitos microestruturais, que promovem concentrações de tensão, reduzindo a ductilidade e a resistência à fadiga dos componentes (6,30,38-41).

### 2.3) MICROPOROSIDADES/RECHUPES

O modo de solidificação das ligas de alumínio depende essencialmente da composição química, sendo o silício o elemento de liga mais importante.

A Figura 5 mostra o diagrama de equilíbrio Al-Si (42-45).

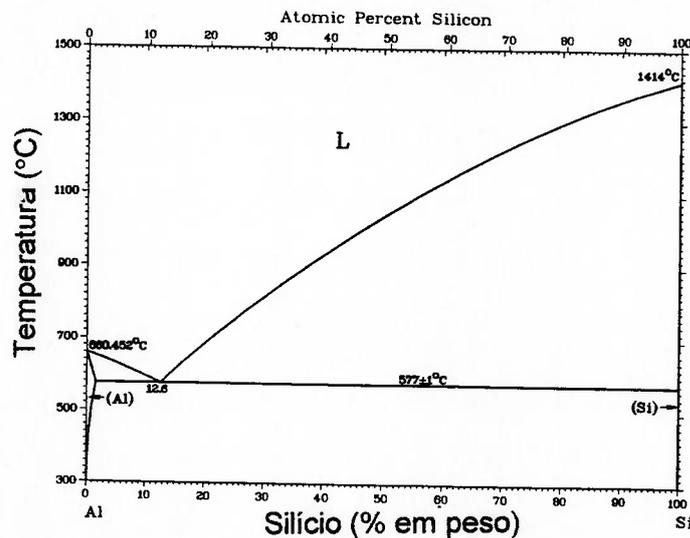


Figura 5 -Diagrama de equilíbrio para ligas do sistema Al-Si (42).

As ligas mais utilizadas em fundição são as hipoeutéticas e eutéticas, normalmente entre 5 e 13%Si. Nota-se que dependendo do teor deste elemento varia o intervalo de solidificação e, em consequência, as quantidades relativas de fases presentes e as características de solidificação de cada liga.

Em sua maioria, as ligas Al-Si apresentam um grande intervalo de solidificação, com um modo de solidificação pastoso. Três fatores contribuem para esta característica, são eles: a elevada condutibilidade térmica, o relativamente alto calor específico e o baixo coeficiente de partição do silício no alumínio. Os dois primeiros favorecem a solidificação das peças sem a formação de grandes gradientes térmicos internos, dificultando a formação de casca sólida. O baixo coeficiente de partição favorece o crescimento de cristais sólidos -fase  $\alpha$ - com morfologia marcadamente dendrítica (como será discutido no Capítulo 3).

Na Tabela II são apresentados os valores de condutibilidade térmica e de calor específico do alumínio e de outros metais puros (1).

TABELA II - Valores de condutibilidade térmica e de calor específico para alguns metais puros (1).

Metais	Condutibilidade térmica Cal/cm <sup>2</sup> /cm/°C/s	Calor específico Cal/cm <sup>3</sup> /°C
Cobre	0,941	0,824
Alumínio	0,570	0,581
Magnésio	0,367	0,426
Zinco	0,270	0,649
Níquel	0,220	0,935
Ferro	0,178	0,866

Em ligas com modo de solidificação pastoso, a formação de microporosidades depende de dois mecanismos concomitantes (20-24), a saber:

- (i) Formação de micro-rechupes, por falta de alimentação das contrações de solidificação (ou seja, a rede de dendritas diminuí a capacidade de movimentação da fase líquida);
- (ii) Formação de micro-bolhas, como conseqüência da segregação de hidrogênio para as poças de líquido remanescentes;

Somente em composições próximas ao ponto eutético Al-12,6%Si o modo de solidificação não é do tipo pastoso, devido à pequena fração volumétrica de dendritas formadas (notadamente quando se utilizam velocidades de resfriamento elevadas).

Para composições com teores de silício abaixo de 12,6%, a solidificação se inicia com a formação de dendritas de fase  $\alpha$  ; quanto maior a fração de dendritas, maior a tendência à solidificação pastosa (19-23,31).

Dessa maneira, é possível classificar as ligas Al-Si, de acordo com o modo de solidificação, em três grupos distintos, dependendo essencialmente do teor de silício, ou seja da fração de dendritas de fase  $\alpha$  (31), a saber:

- A) Ligas que solidificam com a formação de casca sólida, com conseqüente formação de rechupes concentrados. As frações de dendritas são normalmente inferiores a 20% - para teores de silício entre 12 e 13%.
- B) Ligas que apresentam um modo de solidificação entre pastoso e com formação de casca sólida, dependendo das condições de solidificação. As frações de dendritas são da ordem de 20 a 40% - para composições entre 12 e 8% de silício.
- C) Ligas com modo de solidificação pastoso, com forte tendência à formação de microporosidades distribuídas. As frações de dendritas encontram-se entre 40 e 75% - para teores de silício entre 8 e 5%.

Utilizando-se esta classificação é possível explicar situações tão opostas quanto as da Figura 4. No caso da Figura 4A, trata-se de uma liga com cerca de 8%Si com solidificação predominantemente pastosa, portanto com tendência à formação de microporosidades. No caso da Figura 4B, trata-se de uma liga com cerca de 10%Si (liga 360) com solidificação em casca, portanto com tendência à formação de rechupes concentrados.

A Figura 6 mostra a seção transversal de dois lingotes, com modos de solidificação distintos, evidenciando as diferenças na formação de microporosidades e rechupes concentrados.

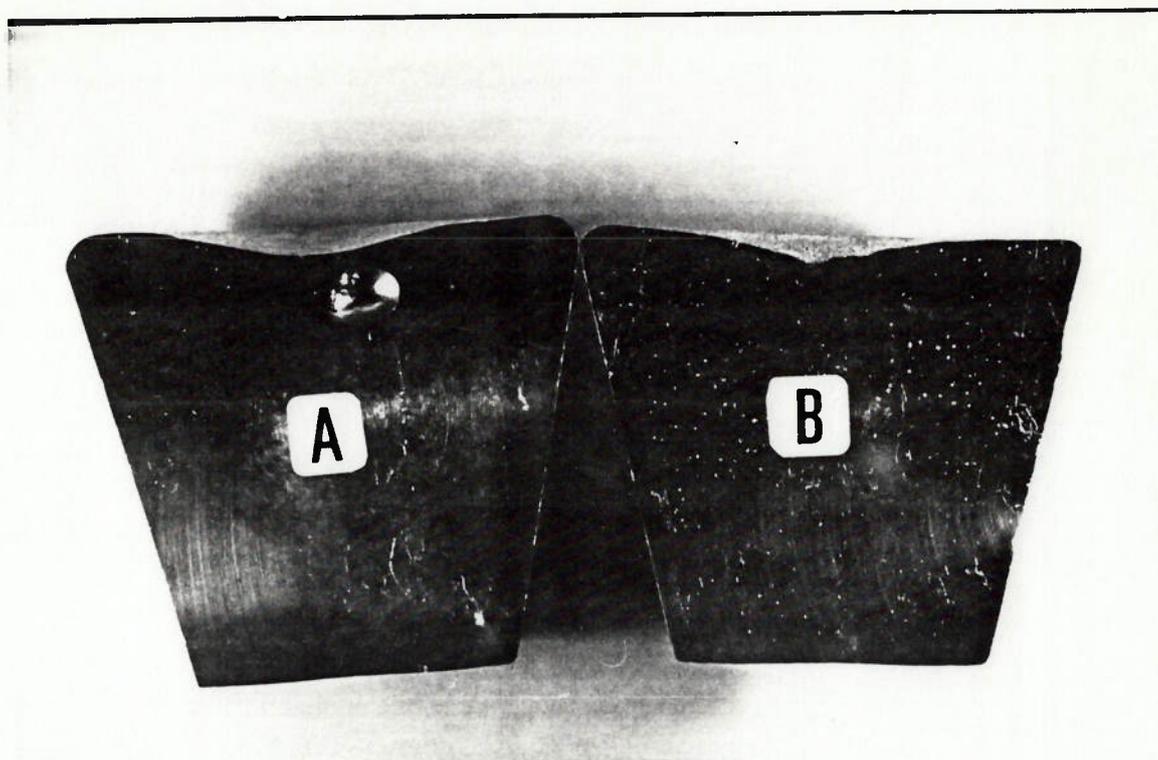


Figura 6 - Seção transversal de dois lingotes, mostrando o aspecto geral das microporosidades/rechupes concentrados. (A)-Liga do grupo A, apresentando rechupe concentrado; (B)-Liga do grupo C, apresentando rechupe superior e microporosidades distribuídas.

A Tabela III apresenta os principais elementos de liga que constituem as especificações das 5 ligas mais comumente utilizadas em fundição (1), bem como sua classificação de acordo com o modo de solidificação.

TABELA III - Especificações dos principais elementos para as 5 ligas mais comumente utilizadas em fundição (1) e sua respectiva classificação de acordo com o modo de solidificação.

Liga	%Si	%Fe	%Cu	%Mn	%Mg	%Ti	Modo de Solidificação (Molde em areia)
319 (a) (SAE 326)	5,5-6,5	1,0 máx.	3,0-4,0	0,50 máx.	0,10 máx.	0,25 máx.	C (pastoso)
356 (a) (SAE 323)	6,5-7,5	0,6 máx.	0,25 máx.	0,35 máx.	0,20-0,45	0,25 máx.	C (pastoso)
360 (a) (SAE 309)	9,0-10,0	1,0 máx.	0,6 máx.	0,35 máx.	0,40-0,60	0,25 máx.	B
380 (b) (SAE 323)	7,5-9,5	2,0 máx.	3,0-4,0	0,50 máx.	0,10 máx.	-	B
413 (b) (SAE 305)	11,0-13,0	2,0 máx.	1,0 máx.	0,35 máx.	0,10 máx.	-	A (casca)

(a) - Ligas utilizadas em fundição de areia ou coquilha.

(b) - Ligas utilizadas em fundição sob pressão.

Apesar da marcante influência do teor de silício sobre o intervalo de solidificação e o modo de solidificação das ligas Al-Si, outras variáveis de processo também exercem influência sobre a sua tendência à formação de microporosidades distribuídas ou de rechupes concentrados, a saber:

- (i) Composição química;
- (ii) Velocidade de solidificação;
- (iii) Grau de refino dos grãos (dendritas);
- (iv) Teor de hidrogênio no banho;
- (v) Grau de modificação do eutético.

A composição química, a velocidade de resfriamento e o grau de refino interferem na quantidade e no tamanho das dendritas, influenciando o mecanismo de formação de micro-rechupes (20-29).

A velocidade de resfriamento influencia a extensão da zona pastosa, onde convivem dendritas e líquido. Com maiores velocidades de resfriamento, como as alcançadas em moldes metálicos, a zona pastosa é mais curta e a solidificação tende a ser direcional, diminuindo a formação de microporosidades e aumentando a tendência a rechupes concentrados (13,14,31). Portanto, maiores velocidades de resfriamento, deslocariam os limites de composição química dos grupos B e C para teores mais baixos de silício.

O tamanho dos grãos (dendritas) é controlado pela velocidade de resfriamento e/ou pelo refino químico, alcançado com adições de titânio ou titânio+boro (13,14). Da mesma maneira, menores tamanhos de dendritas deslocariam os limites dos mesmos grupos, para teores menores de silício.

O nível de hidrogênio dos banhos afeta diretamente o volume de hidrogênio segregado durante a solidificação, interferindo no mecanismo de formação de micro-bolhas (20-29).

Os tratamentos de modificação do eutético também alteram a tendência à formação de microporosidades. Tratamentos de modificação com sódio ou com estrôncio aumentam o volume de poros em 2 a 3 vezes (1,46-54).

A Figura 7 ilustra este efeito para tampas de carter de motores diesel, fundidas em areia na liga 360.

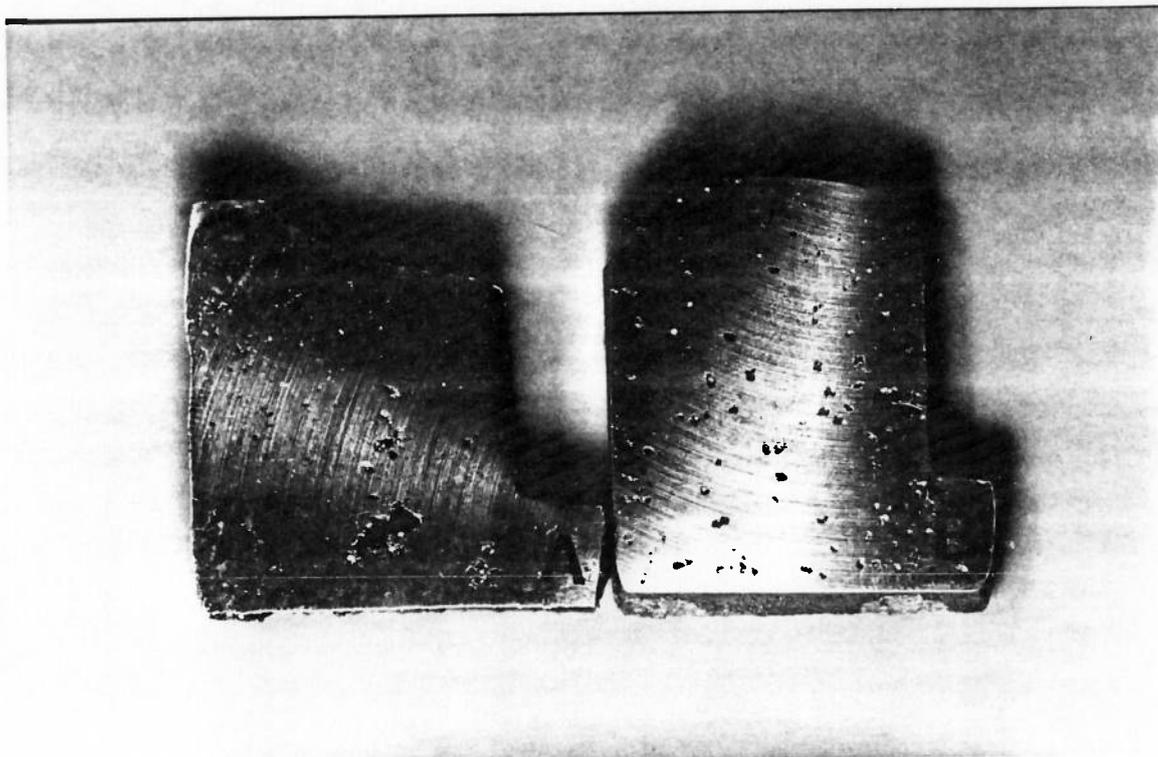


Figura 7 - Macroestrutura de região de fixação de tampas de carter, fundidas em areia com ligas 360, desgaseificadas através do borbulhamento de nitrogênio, aplicado por meio de rotor durante 5 minutos. (A)-sem modificação e (B)-modificada com sódio.

Como se trata de uma liga com pequeno intervalo de solidificação, nota-se que, sem modificação, as partes grossas da peça trabalham como massalotes das partes finas, cedendo metal líquido para compensar as contrações de solidificação e, em conseqüência, concentrando rechupes. Por outro lado, em ligas modificada com sódio ou estrôncio, há uma maior dispersão

de microporosidades em seções finas e grossas, indistintamente. Neste caso, as partes grossas não alimentam as mais finas, não se observando tendência à formação de rechupes concentrados nas seções grossas.

Quando a modificação é feita com adição de antimônio, o efeito é oposto ao do sódio e do estrôncio, observando-se reduções nos níveis de microporosidades distribuídas da ordem de 10 a 20%, em relação aos de ligas não-modificadas (a concentração de rechupes é máxima neste estado).

Apesar destes efeitos marcantes dos tratamentos de modificação sobre a formação de microporosidades, os mecanismos envolvidos não são conhecidos.

Por exemplo, há dúvidas se os tratamentos de modificação afetariam o mecanismo de formação de micro-rechupes ou de formação de micro-bolhas pela segregação de hidrogênio. A maioria dos artigos técnicos que tratam deste assunto limitam-se à apresentação de resultados e ao levantamento de hipóteses, para justificá-los (48-54).

O desconhecimento dos mecanismos que correlacionam os tratamentos de modificação com a tendência à formação de microporosidades limita a utilização tecnológica deste tratamento.

É importante destacar que em contraposição à formação de microporosidades, está a formação de rechupes concentrados e o comportamento da liga quanto à alimentação por meio de massalotes.

Alterações neste comportamento, como as que ocorrem após os tratamentos de modificação, poderiam ser utilizadas como ferramenta

tecnológica para a fabricação de peças, com melhor sanidade interna ou ainda com menor custo de produção, devido à economia com massalotagem.

## **2.4) ESCOPO DESTE ESTUDO**

Este trabalho buscou contribuir para o entendimento dos mecanismos que envolvem a formação de microporosidades, durante a solidificação de ligas hipoeutéticas alumínio-silício, nos estados modificado e não-modificado.

Essencialmente, a formação de microporosidades depende do modo de solidificação da liga. No caso das ligas de alumínio, dois mecanismos atuam concomitantemente, a formação de micro-rechupes e a segregação de hidrogênio. O efeito dos elementos modificadores poderia incidir sobre um dos dois mecanismos, ou ainda sobre ambos, tornando a análise do problema bastante complexa.

O estudo que se segue abordará, essencialmente, o efeito dos tratamentos de modificação sobre a tendência à formação de microporosidades. O estado não-modificado foi tomado como referência, utilizando-se como modificadores o sódio, o estrôncio e o antimônio, de modo a abranger todos os elementos de uso industrial. A decisão de incluir o antimônio neste estudo, apesar da sua ainda restrita utilização industrial, justifica-se pelo caráter didático, notadamente por seu efeito oposto ao do sódio e do estrôncio.

Os experimentos foram conduzidos, de modo a comprovar ou descartar algumas das hipóteses mais consistentes encontradas na literatura, para explicar o fenômeno.

Como a formação de microporosidades é particularmente crítica em processos de fundição por gravidade, este foi o processo adotado para a obtenção dos corpos-de-prova. Da mesma maneira, o projeto dos corpos-de-prova privilegiou alcançar velocidades de solidificação entre 0,5 e 5 °C/s, por serem representativas das normalmente vigentes em fundição com moldes de areia e em coquilhas metálicas, respectivamente, por serem os processos utilizados em fundição por gravidade (1).

A liga utilizada neste estudo foi a A356, que apresenta modo de solidificação pastoso (Grupo C). Esta escolha justifica-se pela sua ampla utilização em fundição por gravidade (e em baixa pressão) e por apresentar o maior número de dados na literatura técnica.

Como esta liga apresenta uma excelente combinação de resistência mecânica e ductilidade, sua aplicação industrial usualmente ocorre no estado refinado. Por este motivo, esta condição foi adotada em todo este estudo.

A escolha do tema tem se mostrado bastante pertinente, uma vez que a maioria dos trabalhos de apoio tecnológico que o Laboratório de Fundição do IPT realizou nos últimos dois anos foi sobre problemas de alimentação e/ou microporosidades, em peças fundidas em ligas alumínio-silício.

### 3. SOLIDIFICAÇÃO DA LIGA A356

#### 3.1) COMPOSIÇÃO QUÍMICA E CONSTITUINTES DA LIGA A356

A especificação da composição química da liga A356, definida pela "Aluminum Association", é apresentada a seguir:

- Silício: 6,5 - 7,5%
- Magnésio: 0,20 - 0,45%
- Ferro: 0,20% máx.
- Manganês: 0,10% máx.
- Cobre: 0,20% máx.
- Zinco: 0,10% máx.
- Titânio: 0,20% máx.
- Outros: 0,05% máx.
- Outros: (Total) 0,15% máx.

Uma versão da mesma família, com maior nível de impurezas, é representada pela liga 356 (Fe-0,60% máx., Cu-0,25% máx., Mn-0,35% máx., Zn-0,35% máx. e Ti-0,25% máx.).

As especificações acima são equivalentes às SAE 336 e SAE 323, respectivamente, para A356 e 356.

A constituição básica desta liga pode ser prevista pelo diagrama de equilíbrio Al-Si da Figura 5. Para níveis de silício da ordem de 7%, a microestrutura final será constituída por dendritas de fase  $\alpha$  (~50%) e eutético  $\alpha+\beta$  (~50%).

A fase  $\alpha$  é uma solução sólida de alumínio, com alguma solubilidade de silício e magnésio. A fase  $\beta$  é praticamente silício puro (42).

O magnésio estará parcialmente dissolvido na fase  $\alpha$  e, a maior parcela, precipitado na forma de um eutético secundário  $\alpha+\text{Mg}_2\text{Si}$  (42). Esta fase é a responsável pela resposta da liga aos tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento.

O ferro constitui-se em uma impureza importante nessas ligas. Em consequência da sua baixa solubilidade na fase  $\alpha$ , a maior parte deste elemento estará precipitado como fases intermetálicas. A mais comum é o  $\text{Al}_5\text{FeSi}$ , com morfologia de plaquetas, que fragiliza as ligas de alumínio (42).

Em alguns casos, o ferro pode ser considerado elemento de liga, por reduzir a tendência ao agarramento das peças às coquilhas, notadamente em fundição sob pressão (1). Neste caso, utilizam-se adições de manganês para alterar a morfologia da fase intermetálica resultante, geralmente mantendo-se a relação 2:1 entre Fe:Mn (31).

### 3.2) SEQÜÊNCIA DE SOLIDIFICAÇÃO DA LIGA A356

De um modo geral, pode-se descrever a solidificação desta liga como ocorrendo em três etapas, a saber:

- (i) Desenvolvimento da rede de dendritas de fase  $\alpha$ ;
- (ii) Formação do eutético principal Al-Si ( $\alpha+\beta$ );
- (iii) Formação dos eutéticos secundários (ricos em Si, Cu, Mg, Fe e Mn).

Backerud et alli (31) estudaram detalhadamente a solidificação desta liga, através das técnicas de análise térmica normal, diferencial e com dois termopares (55,56). Os autores trabalharam com uma liga contendo 6,8% Si, 0,08% Fe, 0,04% Cu, 0% Mn, 0,35% Mg, 0,01% Zn e 0,15% Ti. As reações encontradas estão descritas na Tabela IV.

TABELA IV - Seqüência de reações observadas durante a solidificação da liga A356 contendo 6,8% Si, 0,08% Fe, 0,04% Cu, 0% Mn, 0,35% Mg, 0,01% Zn e 0,15% Ti (31).

Número	Reações	Temperatura (°C)
1	$L \rightarrow \text{Rede de dendritas de fase } \alpha$	615
2 <sub>A</sub>	$L \rightarrow \alpha + \text{Si}$	575
2 <sub>B</sub>	$L \rightarrow \alpha + \text{Al}_5\text{FeSi}$	
3 <sub>A</sub>	$L \rightarrow \alpha + \text{Si} + \text{Al}_5\text{FeSi}$	567
3 <sub>B</sub>	$L + \text{Al}_5\text{FeSi} \rightarrow \alpha + \text{Si} + \text{Al}_6\text{Mg}_3\text{FeSi}_6$	
4	$L \rightarrow \alpha + \text{Mg}_2\text{Si} + \text{Si}$	555
5	$L \rightarrow \alpha + \text{Si} + \text{Mg}_2\text{Si} + \text{Al}_6\text{Mg}_3\text{FeSi}_6$	554

Em ligas contendo manganês há uma substituição parcial ou total da fase  $Al_5FeSi$  por  $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$ , dependendo da relação entre os teores de ferro e manganês.

A Figura 8 apresenta as curvas de análise térmica, correspondentes ao centro ( $T_c$ ) e à superfície lateral junto à parede do corpo-de-prova ( $T_w$ ). Na mesma Figura, estão representadas a curva derivada da temperatura em relação ao tempo  $\delta T_c/\delta t$  e a curva da diferença entre temperaturas dos dois termopares  $\Delta T = T_w - T_c$  (31).

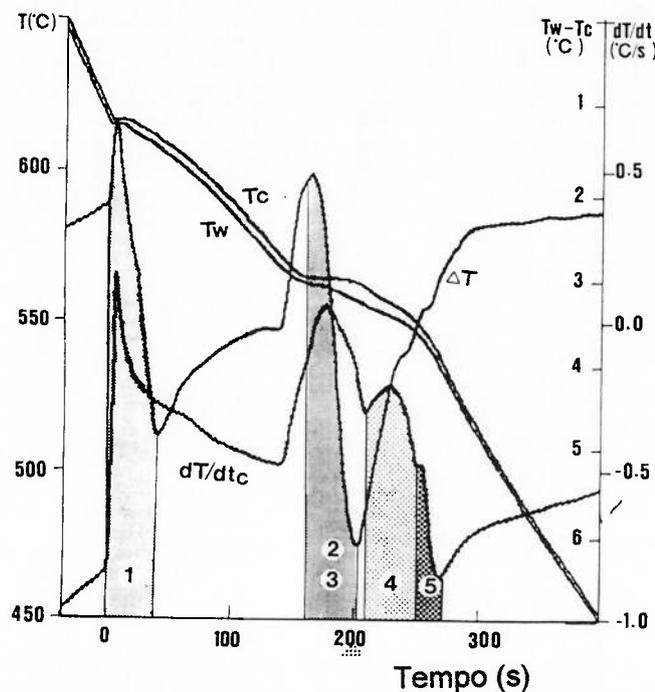


Figura 8 - Curvas de análise térmica da liga A356, obtidas com um termopar no centro ( $T_c$ ) e outro na superfície lateral do corpo-de-prova ( $T_w$ ). Na parte inferior da Figura são apresentadas as curvas derivada ( $\delta T_c/\delta t$ ) e da diferença ( $\Delta T$ ). A velocidade de resfriamento foi de  $0,7 \text{ } ^\circ\text{C/s}$ , após o final da solidificação (31).

Na Figura 8, os autores utilizaram a curva  $\Delta T$  para determinar as regiões onde ocorrem as reações 1, 2 e 3, descritas na Tabela IV, enquanto que as demais reações são demarcadas pela curva derivada.

A seqüência de solidificação pode ser acompanhada no diagrama simplificado da Figura 9 (31), que mostra a evolução da composição química do líquido e as correspondentes reações de solidificação.

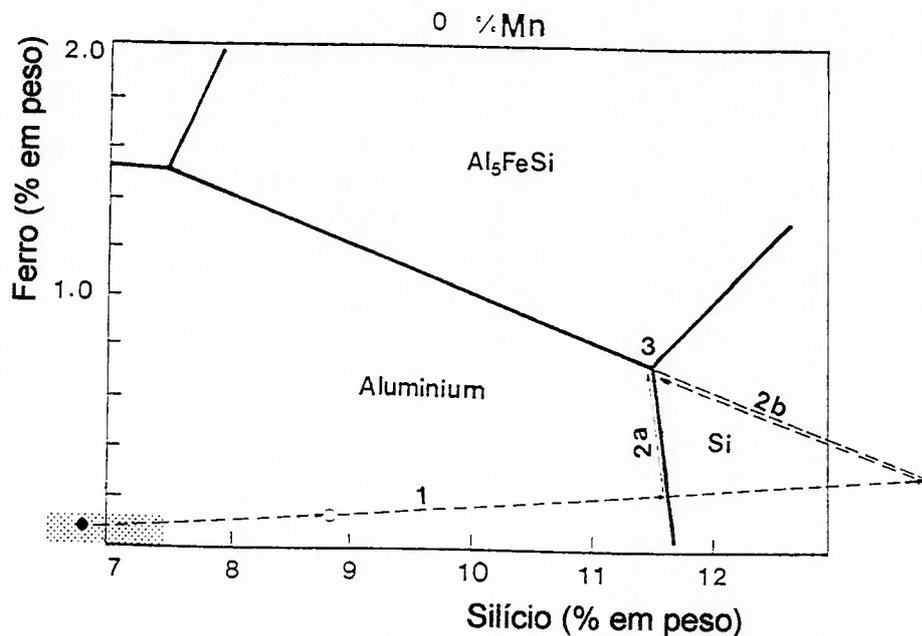


Figura 9 - Representação esquemática da seqüência de solidificação da liga A356 sobre um corte do diagrama simplificado Al-Si-Fe. A solidificação se inicia no ponto 6,7%Si e 0,08%Fe. A composição química do líquido remanescente evolui sobre a linha tracejada do diagrama. As reações descritas são as constantes na Tabela IV (31).

O efeito da velocidade de resfriamento sobre a ocorrência dessas reações é analisado pelos autores, para velocidades de 0,3, 0,7 e 5 °C/s, como mostrado na Tabela V.

TABELA V - Efeito da velocidade de resfriamento sobre as temperaturas e as frações sólidas onde ocorrem as reações de solidificação (31).

Velocidade de Resfriamento (°C/s)	Reação	Temperatura (°C)	Tempo (s)	Fração sólida (%)	Fração sólida acumulada (%)
0,3	1	615-609	88	18	18
	(1-2)	609-563	318	44	62
	2+3	563-564	103	23	85
	(3-4)	564-561	32	5	90
	4	563-553	58	7	97
	5	553-544	54	3	100
0,7	1	615-610	39	21	21
	(1-2)	610-564	118	37	58
	2+3	564-562	46	23	81
	(3-4)	562-558	8	4	85
	4	558-549	37	8	93
	(4-5)	549-546	9	3	96
	5	546-541	13	4	100
5	1	614-608	10	27	27
	(1-2)	608-556	23	45	72
	2+3	556-554	8	16	88
	(3-4)	554-548	2	3	91
	4	548-534	5	7	98
	5	534-519	4	2	100

A Figura 10 apresenta a curva de análise térmica da liga e as variações na fração sólida e na taxa de solidificação com o tempo (31).

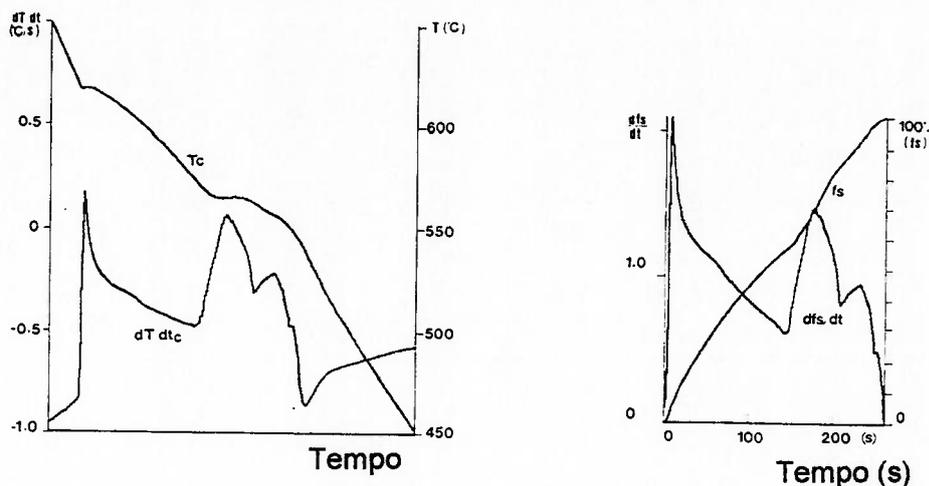


Figura 10 - Curva de análise térmica da liga A356 ( $T_c$ ), curva derivada ( $\delta T_c/\delta t$ ), fração sólida( $f_s$ ) e taxa de solidificação ( $\delta f_s/\delta t$ ), em função do tempo (31).

Os dados da Figura 10 mostram que a taxa de solidificação apresenta pontos de máximo no princípio das três reações mais importantes, a saber:

- (i) - Início do crescimento das dendritas de fase  $\alpha$ ;
- (ii) - Início do eutético principal;
- (iii) - Início dos eutéticos secundários.

Esta variação, nas velocidades das reações 1,2 e 4, sugere que a nucleação foi a etapa crítica do processo em cada caso, promovendo atrasos no princípio das transformações, provavelmente com algum super-resfriamento, acompanhado de rápido crescimento.

Indubitavelmente, as reações 1 e 2 destacam-se das demais por constituírem mais de 80% da fração sólida da liga. Essencialmente, nessas etapas formam-se as dendritas de fase  $\alpha$  e o eutético principal  $\alpha + \text{Si}$ , respectivamente. No texto que se segue estas reações serão analisadas em detalhe.

### 3.3) FORMAÇÃO DAS DENDRITAS DE FASE $\alpha$

#### Nucleação da fase $\alpha$

O super-resfriamento necessário para a ativação dos substratos naturais para a nucleação da fase  $\alpha$  é da ordem de 3 a 4 °C (31,56). A Figura 11 mostra esquematicamente, o aspecto de uma curva de análise térmica de uma liga A356, sem a adição de nucleantes externos, correspondente à região de início de solidificação (31).

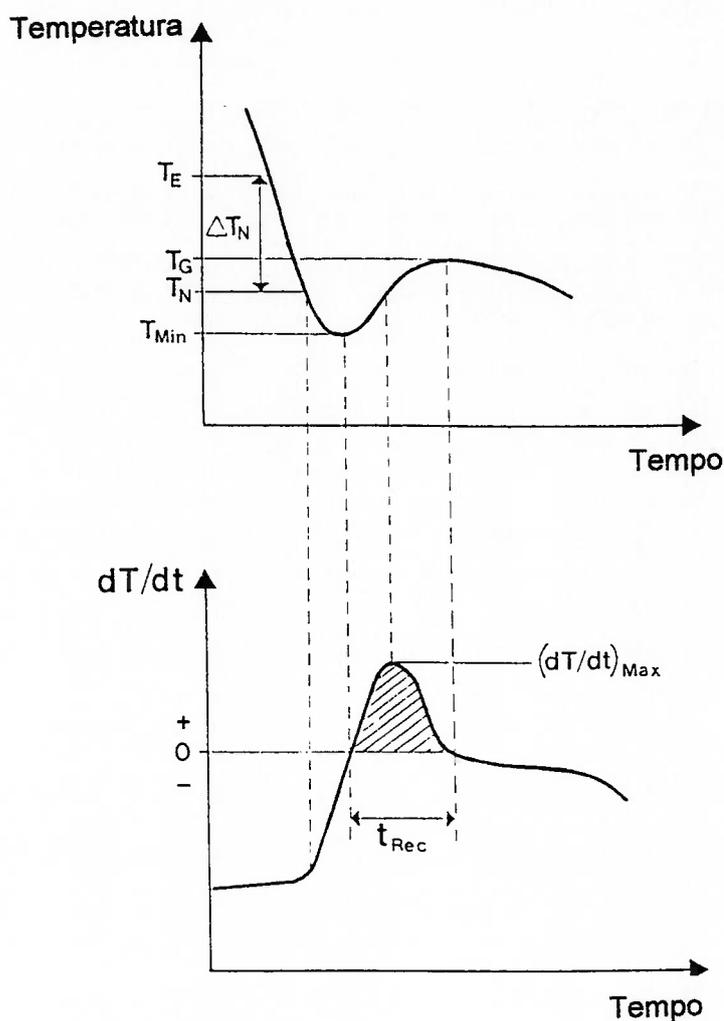


Figura 11 - Trecho da curva de análise térmica esquemática de uma liga A356 e sua curva derivada mostrando o super-resfriamento no início da solidificação.  $T_E$ -Temperatura liquidus;  $T_N$ -Temperatura de nucleação;  $T_{min}$ -máx. super-resfriamento;  $T_G$ -Temperatura de crescimento (equilíbrio);  $t_{rec}$ = tempo de recalescência (31).

Nota-se a ocorrência de super-resfriamento, para ativação dos núcleos naturais, seguido de recalescência (31).

A obtenção de uma estrutura refinada é quase sempre vantajosa, normalmente apresentando melhores propriedades mecânicas, melhor capacidade de alimentação e maior resistência às trincas a quente (1,13,14).

As maneiras mais comuns de alcançar algum refino dos grãos, em ligas de alumínio, são o aumento na velocidade de resfriamento e o refino químico (1,13,14,).

O refino químico é baseado na adição de partículas com grande poder nucleante. No caso das ligas de alumínio, as adições de titânio e de titânio + boro são as mais efetivas (13,14).

A Figura 12 apresenta macrografias de liga A356 não refinada e após adição de liga Al-5%Ti-1%B.

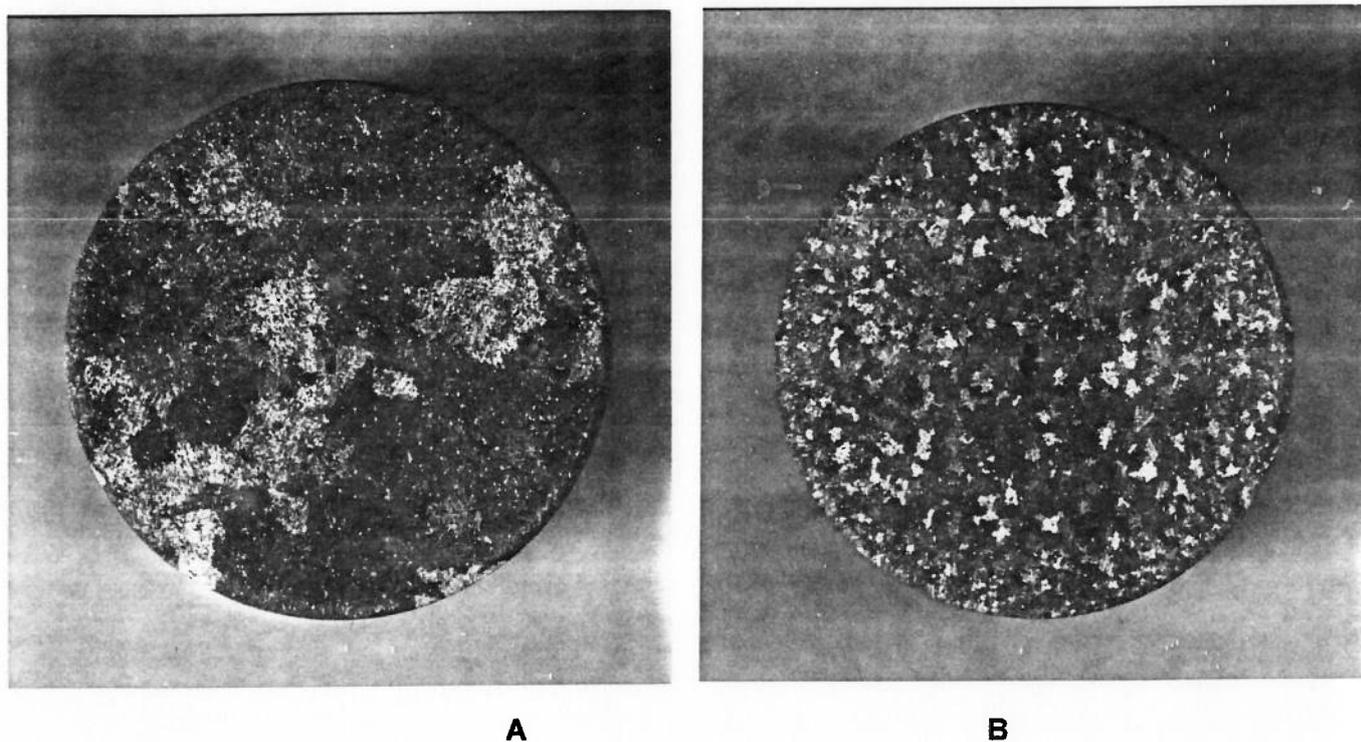


Figura 12 - Macrografia de corpos-de-prova da liga A356 não refinado (A) e refinado com adição de 0,05% de titânio, na forma de pré-liga Al-5%Ti-1%B (15).

O mecanismo pelo qual o titânio atua ainda é controverso. Alguns autores interpretam que o reticulado cristalino de  $\text{TiAl}_3$  apresenta um bom ajuste, em relação ao da fase  $\alpha$ . Outros atribuem esta nucleação à possibilidade de ocorrência de uma reação peritética, segundo a qual a fase líquida e o  $\text{TiAl}_3$  formariam fase  $\alpha$  sólida (1,13,14).

As Figuras 13 e 14 mostram o diagrama de equilíbrio para liga Al-Ti e o esquema de nucleação de fase  $\alpha$ , sobre as partículas de  $\text{TiAl}_3$ , respectivamente.

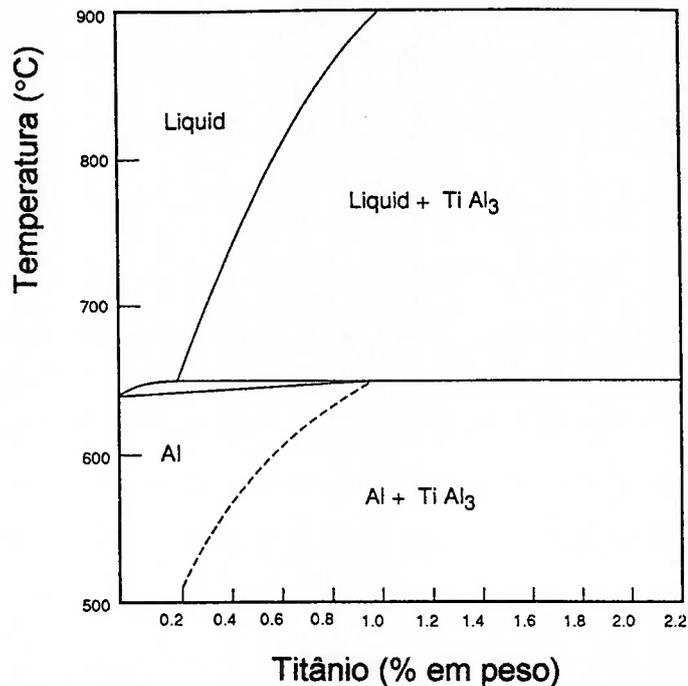


Figura 13 - Diagrama de equilíbrio Al-Ti (parcial) mostrando o ponto peritético, com cerca de 0,15%Ti (14).

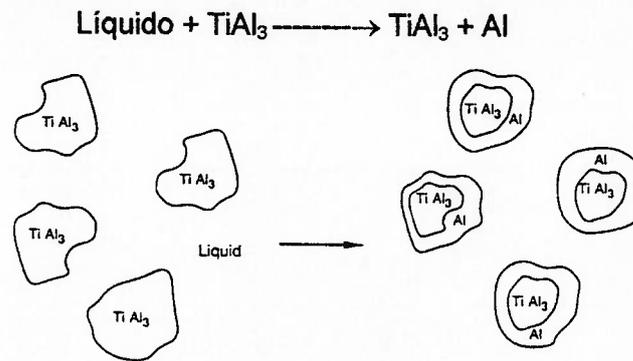


Figura 14 - Esquema de nucleação de fase  $\alpha$ , sobre as partículas de  $\text{TiAl}_3$  (14).

Com a presença de núcleos efetivos no banho, a nucleação ocorre com menores super-resfriamentos, como pode ser visto na curva de análise térmica da Figura 15.

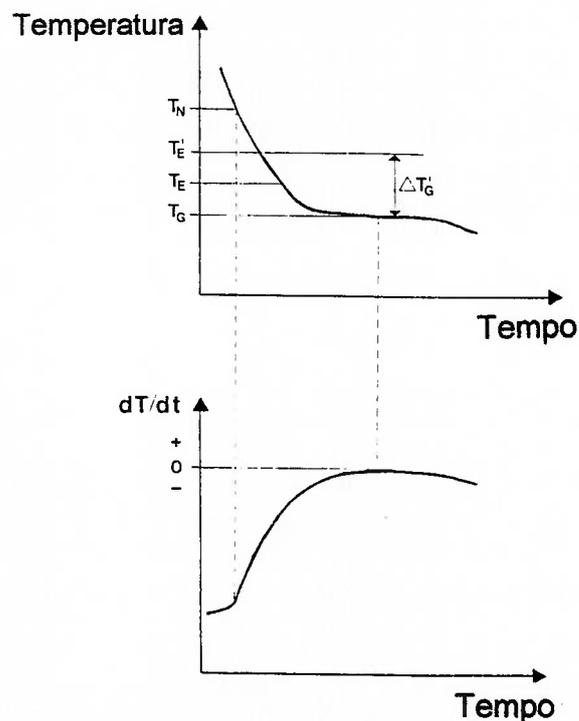


Figura 15 - Trecho da curva de análise térmica e sua derivada, obtidas de um alumínio puro, refinado com Al-5%Ti-1%B.  $T_N$ -Temperatura de nucleação;  $T'_E$ -Temperatura liquidus do diagrama Al-Ti;  $T_E$ -Temperatura liquidus da liga;  $T'_G$ -Temperatura de crescimento (equilíbrio) (31).

Note-se na Figura 15 que a formação de partículas nucleantes ( $\text{TiAl}_3$ ) ocorre acima da temperatura liquidus da liga de alumínio e que não há super-resfriamento perceptível (31).

Como resultado destes mecanismos, a eficiência de nucleação dependerá do número de partículas de  $\text{TiAl}_3$  na liga de adição, ou seja, a microestrutura da pré-liga exerce influência importante sobre o tamanho final dos grãos (14,57).

A Figura 16 mostra microestruturas de pré-ligas Al-Ti, com 10% Ti, contendo partículas de  $\text{TiAl}_3$  com tamanhos diferentes, devido a variações nas condições de processamento (57).

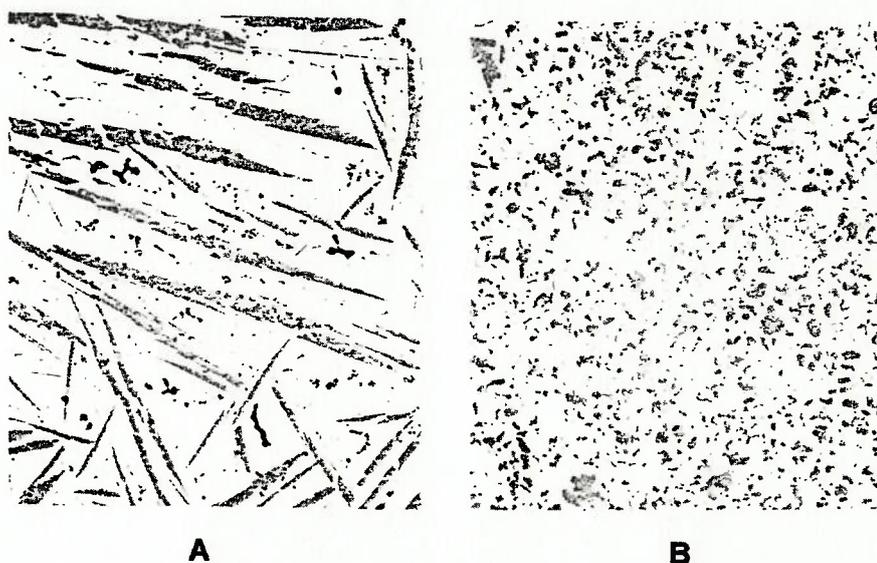


Figura 16 - Microestruturas de ligas Al-10%Ti, mostrando a presença de partículas de  $\text{TiAl}_3$  em lamelas (A) e globulizada (B). Aumento 100x (57).

O boro é utilizado em algumas pré-ligas, como forma de prolongar o efeito refinador do  $\text{TiAl}_3$ , retardando a dissolução dessas partículas (14).

A Figura 17 ilustra o efeito no boro no aumento efetivo da vida do refinador, bem como no maior grau de refino alcançado (14).

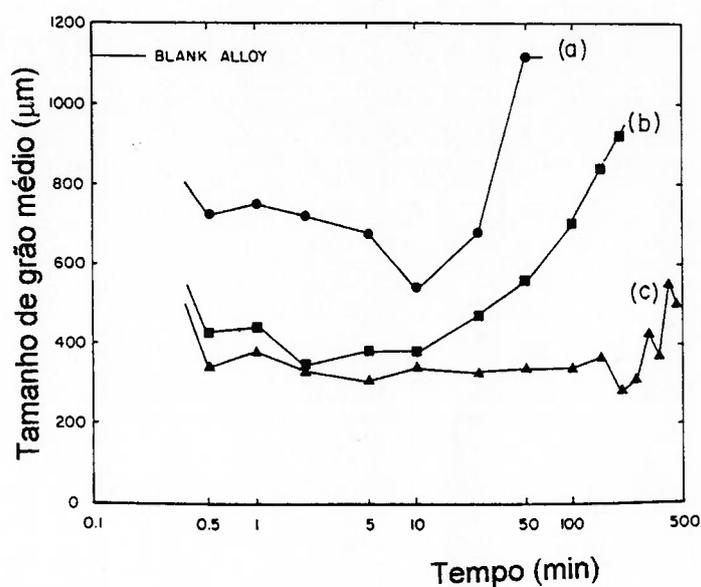
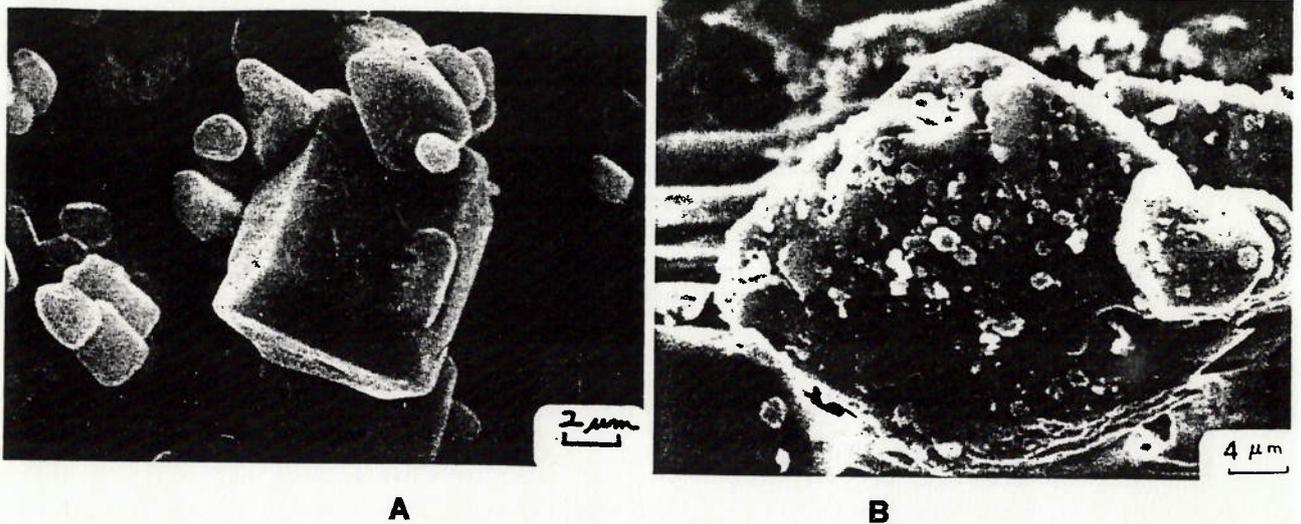


Figura 17 - Efeito da adição de boro no grau de refino e na eficiência de nucleação em função do tempo (14), para Al puro:

- A. 0,01%Ti adicionado como liga Al - 5,35%Ti;
- B. 0,01%Ti adicionado como liga Al - 5,4%Ti - 0,034%B
- C. 0,01%Ti adicionado como liga Al - 5,0%Ti - 0,2%B.

A presença de boro não afeta diretamente as partículas de  $TiAl_3$ , formando partículas independentes, provavelmente de  $TiB_2$  (14,57). A Figura 18 mostra microestruturas de ligas Al-5%Ti - 1%B.



**A** **B**  
Figura 18 - Microestruturas de ligas Al-5%Ti-1%B mostrando, em M.E.V., as partículas de  $TiAl_3$  (A) e estas mesmas partículas de  $TiAl_3$  na presença de outras menores de  $TiB_2$ . (B) (58).

Os boretos formados nessas ligas não têm poder nucleante em ligas de alumínio trabalhadas mecanicamente. Entretanto, como em ligas para fundição a presença de silício, cobre e zinco diminui a eficiência de nucleação do  $TiAl_3$ , os boretos passam a exercer um papel importante como núcleos efetivos da fase  $\alpha$  (14,58).

A Figura 19 compara a eficiência de refino dos grãos de liga 356, com o refino de titânio, titânio + boro e boro (58).

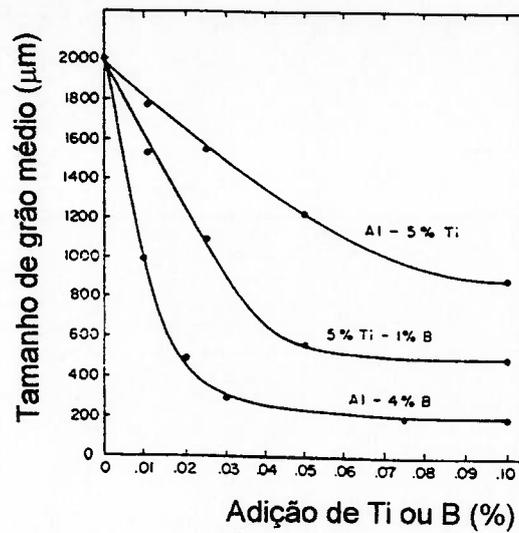


Figura 19 - Comparação da eficiência de refino dos grãos, alcançada por adições de Al-5%Ti, Al-5%Ti-1%B e Al-4%B, para liga 356 (58).

### Crescimento da fase $\alpha$

A explicação clássica para o crescimento de cristais com morfologia dendrítica, durante a solidificação de uma liga metálica, baseia-se na ocorrência de super-resfriamento constitucional (59-61).

Segundo este mecanismo, quando as ligas metálicas se solidificam ocorre uma rejeição ou segregação de soluto para a fase líquida, formando uma camada à frente da fase sólida (camada de difusão), com maior concentração de soluto. O esquema da Figura 20 ilustra este mecanismo.

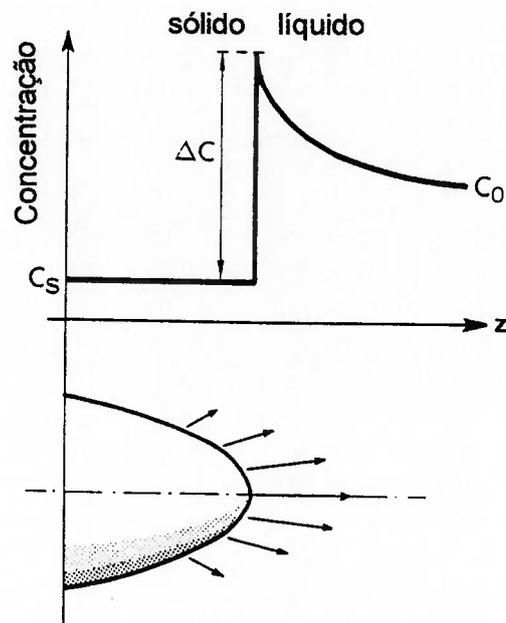


Figura 20 - Esquema ilustrando a segregação de soluto para o líquido à frente da interface, durante a solidificação de uma liga metálica.  $C_0$ =concentração de soluto na liga;  $C_L$ = concentração de soluto no líquido;  $C_s$ = concentração de soluto no sólido.

Fundamentalmente, esta segregação ocorre devido à maior solubilidade do soluto no líquido ( $C_L$ ), em relação à fase sólida ( $C_s$ ), definindo-se, em cada caso, o coeficiente de partição do soluto  $K$ , como sendo:

$$K = C_s / C_L \quad [3]$$

Assim, quanto menores forem os valores de  $K$ , maior a segregação à frente da interface (56, 59-61).

concentração de soluto. Dentro desta hipótese, com a aplicação de gradientes de temperatura moderados, cria-se uma região na qual as temperaturas do líquido estariam abaixo da temperatura de fusão do próprio líquido, ou seja, uma região com super-resfriamento constitucional. Nesta região, o crescimento de protuberâncias à frente da interface é facilitado, justificando o crescimento dendrítico, como pode ser visto na Figura 21.

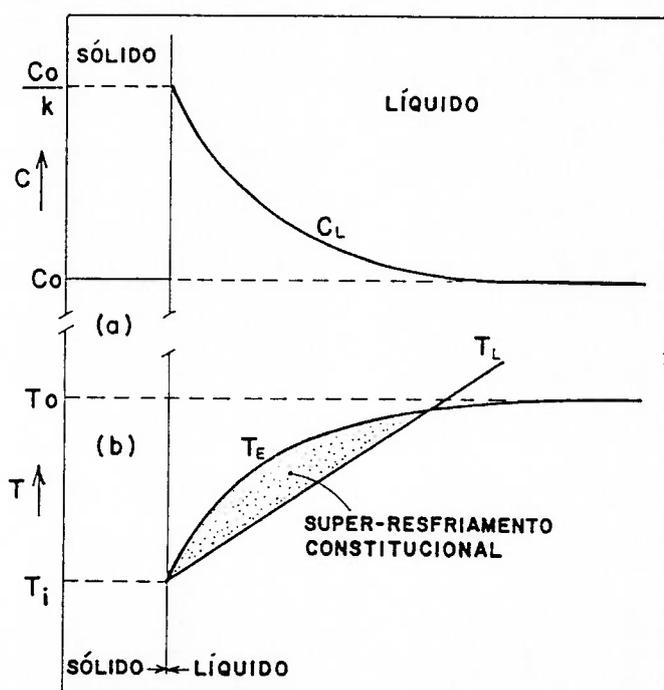


Figura 21 - Esquema mostrando a formação da zona com super-resfriamento constitucional, onde o crescimento de protuberâncias é favorecido, resultando em desenvolvimento de braços dendríticos.

A rigor, o super-resfriamento para crescimento na região à frente da interface é constituído por três componentes, a saber:

- (i) Super-resfriamento constitucional;
- (ii) Super-resfriamento devido à curvatura dos braços dendríticos;
- (iii) Super-resfriamento cinético.

O super-resfriamento devido a curvatura dos braços dendríticos é considerado muito baixo em condições industriais (este fator torna-se importante somente para raios de curvatura das pontas das dendritas inferiores a  $1 \mu\text{m}$ ). Do mesmo modo, para velocidades de resfriamento baixas, o super-resfriamento cinético, associado à grande dificuldade de crescimento do cristal, em escala atômica, é normalmente considerado como desprezível (62). O super-resfriamento constitucional é normalmente considerado o mais importante.

Desse modo, a velocidade de crescimento linear, o raio de curvatura e a frequência de ramificação de uma interface dependerão da taxa de extração de calor, do coeficiente de partição- $K$  e da composição da liga. Essencialmente, a combinação dessas variáveis determinará, de modo reproduzível, a morfologia do cristal.

A Figura 22 mostra o efeito da velocidade de resfriamento e da composição química sobre a morfologia dos cristais de fase  $\alpha$ , para ligas Al-Cu (56).

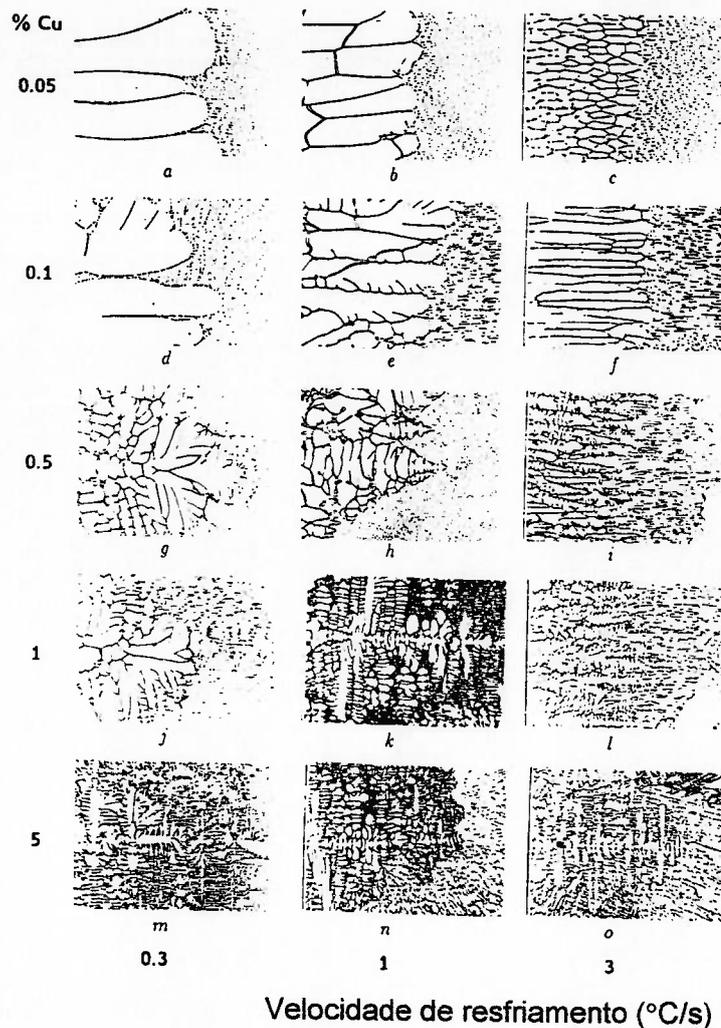
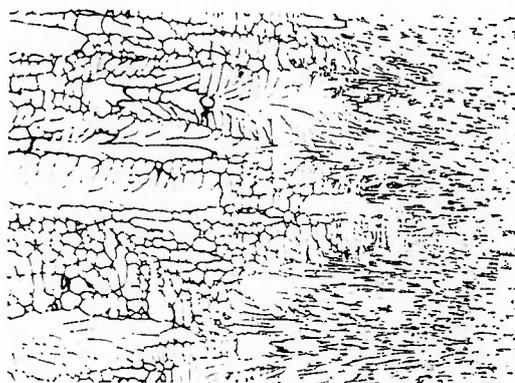


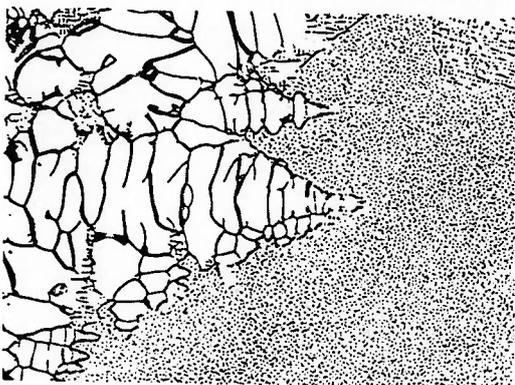
Figura 22 - Morfologia dos cristais de fase  $\alpha$  em função da velocidade de resfriamento e da composição química, para ligas de alumínio com cobre entre 0,05 e 5% em peso (56).

Os cristais de fase  $\alpha$  são celulares, nas condições b, c, e f, celulares/dendríticos, nas condições a, d, e, h, i, e l, e dendríticos, nas condições g, j, k, m, n, e o (56).

A morfologia dos cristais também é determinada pelo coeficiente de partição  $K$ , ou seja, pela rejeição de soluto do próprio sistema. A figura 23 mostra as morfologias dos cristais obtidas para os sistemas Al-Fe, Al-Cu e Al-Mn, com valores de  $K$ , respectivamente 0,022, 0,17 e 0,8 (56).



A



B



C

Figura 23 - Morfologia dos cristais obtidos em ligas do sistema Al-Fe com  $K=0,022$  (A), Al-Cu com  $K=0,17$  (B) e Al-Mn com  $K=0,8$  (C), sempre com 0,5% em peso de soluto (56).

No caso das ligas A356 o elemento de liga principal é o silício, que apresenta um coeficiente de partição, em relação ao alumínio, de cerca de 0,13.

A Figura 24 compara o efeito de alguns elementos no super-resfriamento constitucional de ligas de alumínio, em função das velocidades de resfriamento (56).

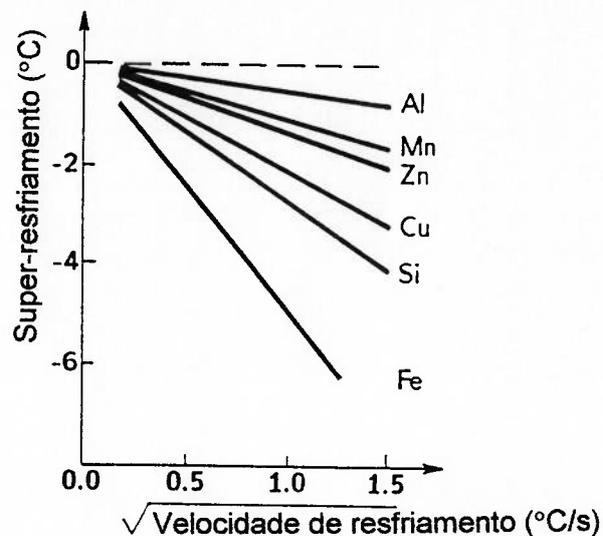


Figura 24 - Efeito da velocidade de resfriamento sobre o super-resfriamento constitucional, para alumínio puro e várias ligas binárias ( 2% atômico) (56).

Note-se que o sistema Al-Si apresenta destacado super-resfriamento, esperando-se um crescimento marcadamente dendrítico da fase  $\alpha$ . A presença do magnésio na liga A356 não deve interferir neste caráter, mas certamente a presença de ferro atua no sentido de reduzir, ainda mais, os valores do coeficiente de partição de soluto, acentuando o crescimento dendrítico, diminuindo o raio de curvatura dos braços dendríticos e o espaçamento entre braços de dendritas. O efeito do ferro deve ser mais acentuado quanto maior o seu teor na liga.

A Figura 25 mostra o aspecto das dendritas de fase  $\alpha$ , observadas em liga A356.

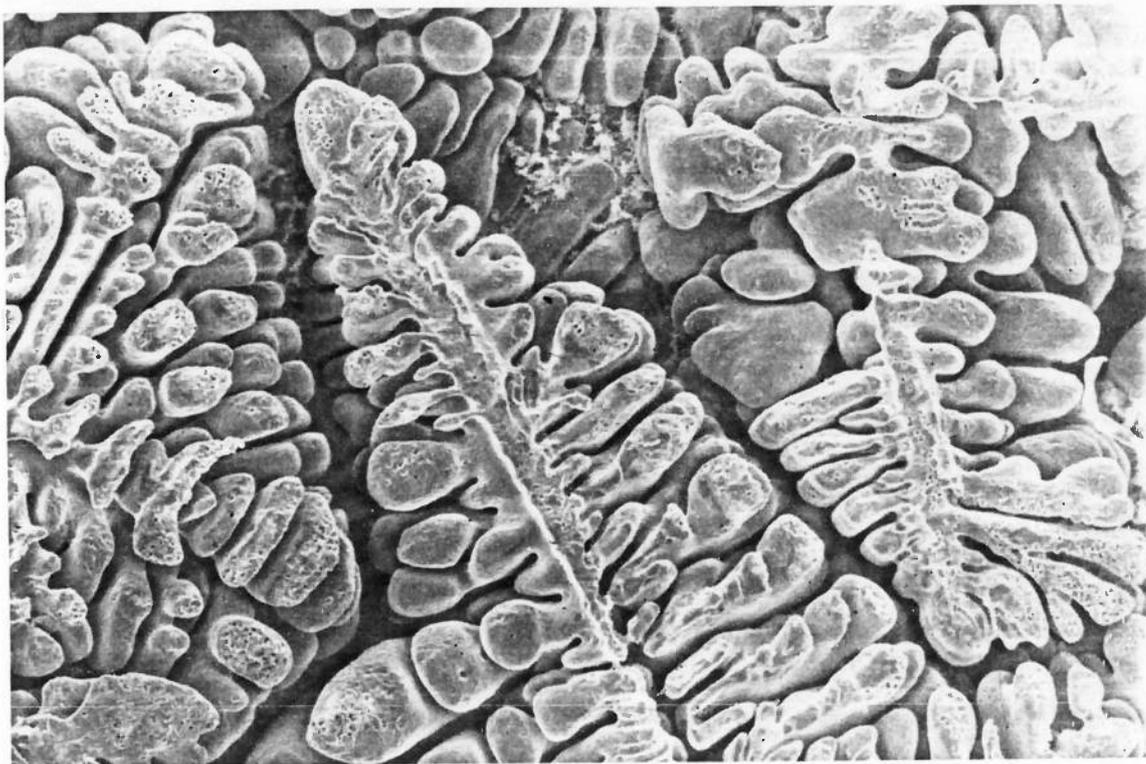


Figura 25 - Microestrutura obtida em M.E.V. mostrando as dendritas de fase  $\alpha$ , observada em liga A356, após ataque profundo com NaOH-20% em água. 100x (15).

Do exposto acima deve-se esperar diferenças morfológicas entre as dendritas de fase  $\alpha$  formadas em ligas produzidas a partir de matérias primas de alta pureza e em ligas recuperadas a partir de sucatas (ligas recicladas).

Didaticamente, o crescimento dendrítico é sub-dividido em duas etapas, a saber (59-61):

- (i) **crescimento** - caracterizado como o avanço das interfaces, desde o núcleo de origem até o limite de crescimento do grão, quando as dendritas se tocam, formando a rede dendrítica (correspondente à região 1, na Figura 8);
- (ii) **engrossamento** - caracterizado como sendo o aumento no espaçamento entre os braços secundários de dendritas (correspondente à região entre 1 e 2, na Figura 8).

Para uma mesma condição de nucleação, o comportamento das interfaces, quanto à velocidade de crescimento, define o tamanho dos grãos (dendritas). Quanto maior for a segregação de soluto maior será o super-resfriamento constitucional, reduzindo a cinética de avanço da interface sólido/líquido. Em conseqüência, aumenta o super-resfriamento cinético ativando um maior número de núcleos, o que determina um menor tamanho de grãos. Analogamente, o maior super-resfriamento determinará o grau de ramificação dos braços secundários de dendritas inicialmente formados.

Após o desenvolvimento da rede de dendritas, o crescimento dos grãos torna-se cada vez mais restrito, diminuindo a movimentação das interfaces em direção ao líquido residual. A partir deste ponto, o avanço das interfaces concentra-se no crescimento lateral dos braços dendríticos, através de mecanismos de coalescimento e de crescimento competitivo, determinando o espaçamento final entre os braços secundários de dendritas ("DAS").

Mais à frente, nesta revisão, será discutido de que maneira a adição de elementos modificadores poderia influenciar o coeficiente de partição dos solutos envolvidos e, em consequência, alterar a morfologia das dendritas de fase  $\alpha$ .

### 3.4) FORMAÇÃO DO EUTÉTICO Al-Si

O eutético Al-Si é do tipo facetado/não facetado, caracterizando-se por apresentar eutético do tipo anormal, segundo a classificação de Scheil, ou do tipo irregular (“anomalous irregular flakes”), segundo a classificação feita por Crocker (63).

Algumas impurezas servem como substrato para nucleação do silício. A mais significativa delas é o fósforo, na forma de compostos AIP (64).

Uma vez nucleada, a fase facetada (o silício) cresce à frente da fase  $\alpha$ , através de planos reentrantes de maclas, como pode ser visto na Figura 26 (14,31,63).

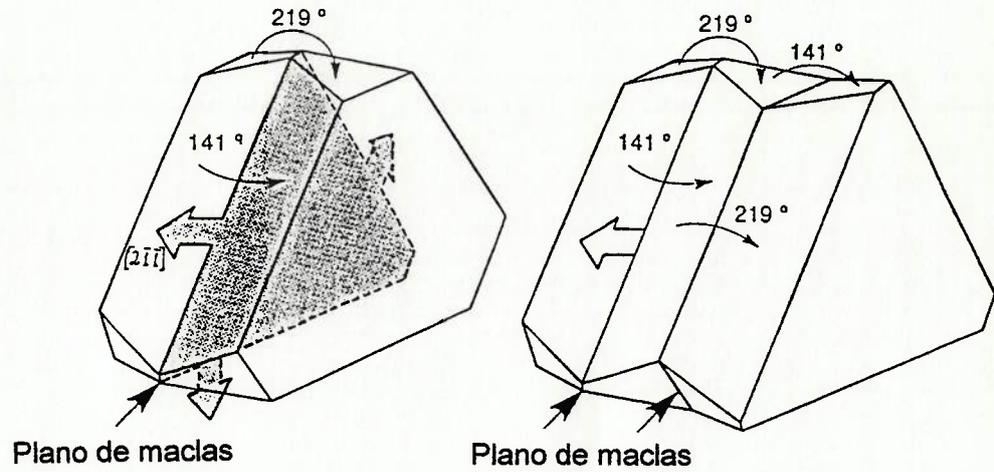


Figura 26 - Representação do crescimento dos cristais de silício no eutético  $\alpha$ +Si, através dos planos reentrantes de maclas (31).

Como este crescimento é preferencial em determinadas direções, a morfologia final dos cristais resulta em plaquetas (14,31,63).

A Figura 27 mostra o aspecto das plaquetas de silício em uma liga A356.

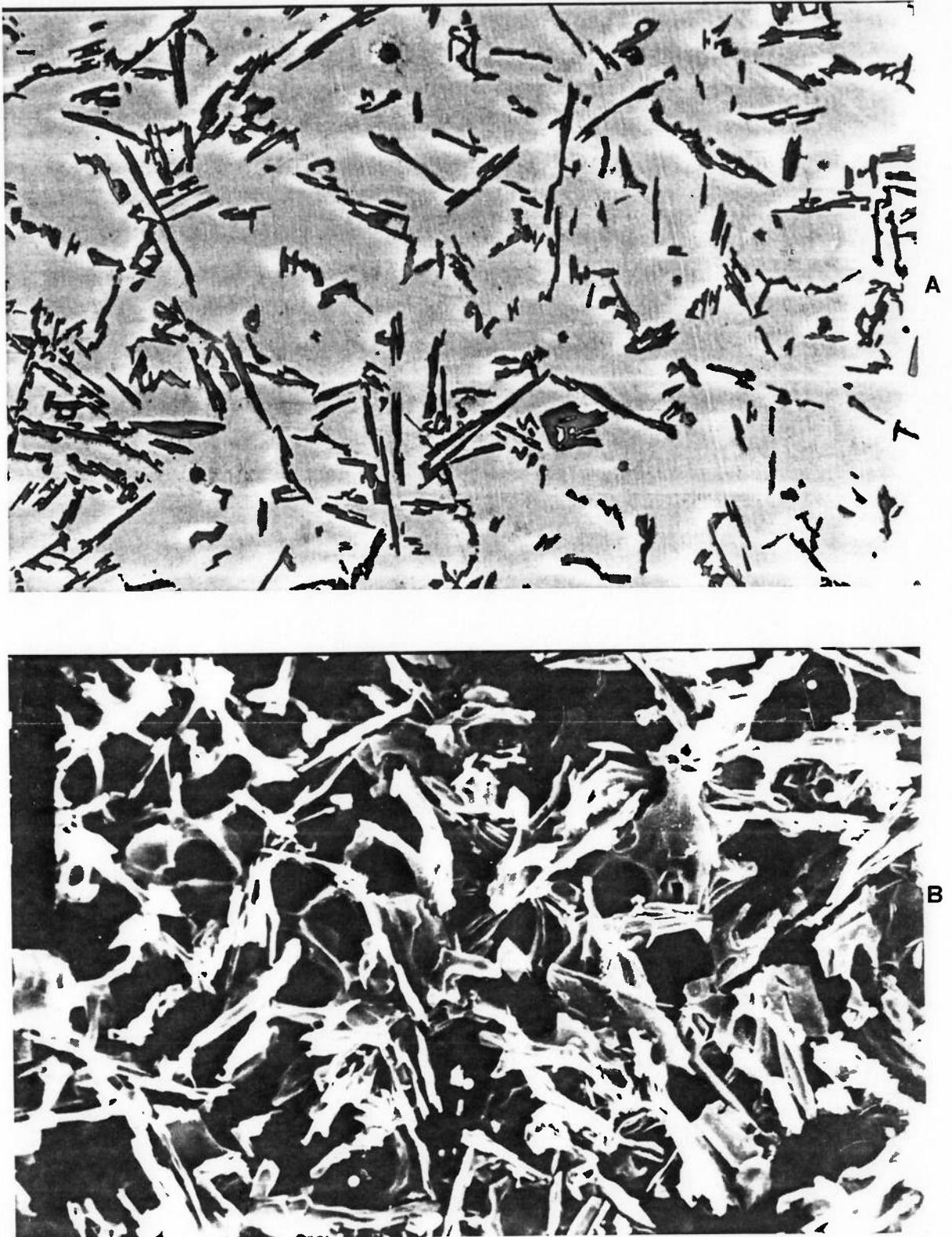


Figura 27 - Microestrutura de liga A356 mostrando as plaquetas de silício. (A)-Microscópio óptico. 200x; (B)-M.E.V., após ataque profundo com NaOH-20%. 250x (15).

Crossley e Mondolfo (65) caracterizaram a interface de crescimento irregular do eutético Al-Si, através de solidificação interrompida (“congelamento” durante a solidificação).

A Figura 28 mostra o aspecto das plaquetas de silício crescendo à frente da interface, acompanhadas pela formação da fase  $\alpha$ , ao seu redor. A fase  $\alpha$  assume uma interface com caráter dendrítico em contato com o líquido (65).



Figura 28 -Microestrutura de liga Al-12%Si, decorrente de solidificação interrompida, mostrando o crescimento irregular da interface do eutético com o líquido, em liga não-modificada (65).

O modo de crescimento irregular da interface do eutético, em que predomina o crescimento do silício à frente da interface, mostrado na Figura 28, justifica a formação de um esqueleto contínuo desta fase dentro de cada célula eutética, como visto na Figura 27.

A característica de rede contínua de silício, confere alguma fragilidade mecânica ao eutético, limitando a aplicação desta família de ligas a componentes sujeitos a impactos. Esta limitação motivou o desenvolvimento de técnicas para o controle da morfologia de crescimento do eutético Al-Si.

Em ligas resfriadas rapidamente ou em ligas modificadas quimicamente, o eutético é do tipo fibroso (“anomalous fibrous structure”), segundo Crocker (63), apresentando interface plana com o líquido.

### **Modificação do eutético Al+Si**

Em 1921, Aladar Pacz descobriu, que ligas Al-Si tratadas com fluoreto de sódio, tornam-se “modificadas”, apresentando maior ductilidade e usinabilidade (14,31). Pacz concluiu, após observações metalográficas, que a adição transformava as plaquetas de silício em glóbulos independentes.

Posteriormente, utilizando observações feitas em microscópio ótico de amostras com polimentos sucessivos e, mais tarde, com microscópio eletrônico de varredura (M.E.V.), em amostras atacadas profundamente, concluiu-se que as adições de sódio efetivamente modificavam a morfologia do silício de plaquetas para fibras, como mostrado na Figura 29.

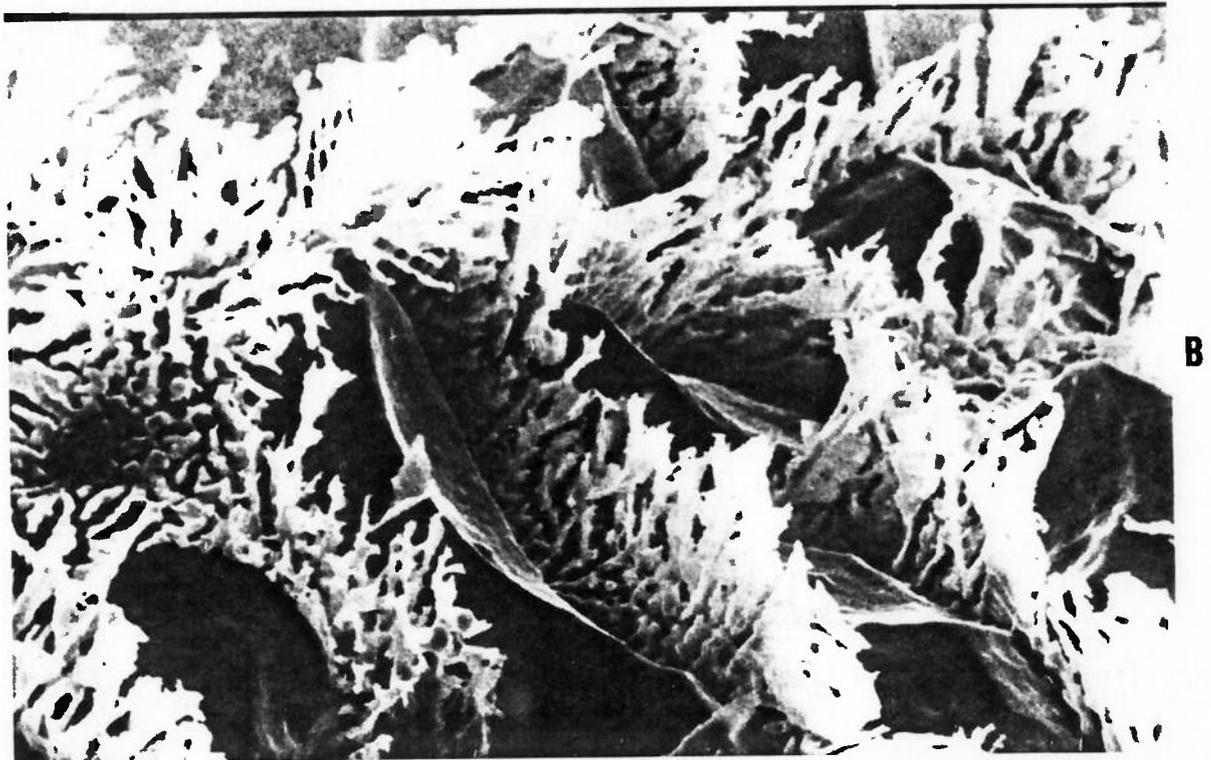
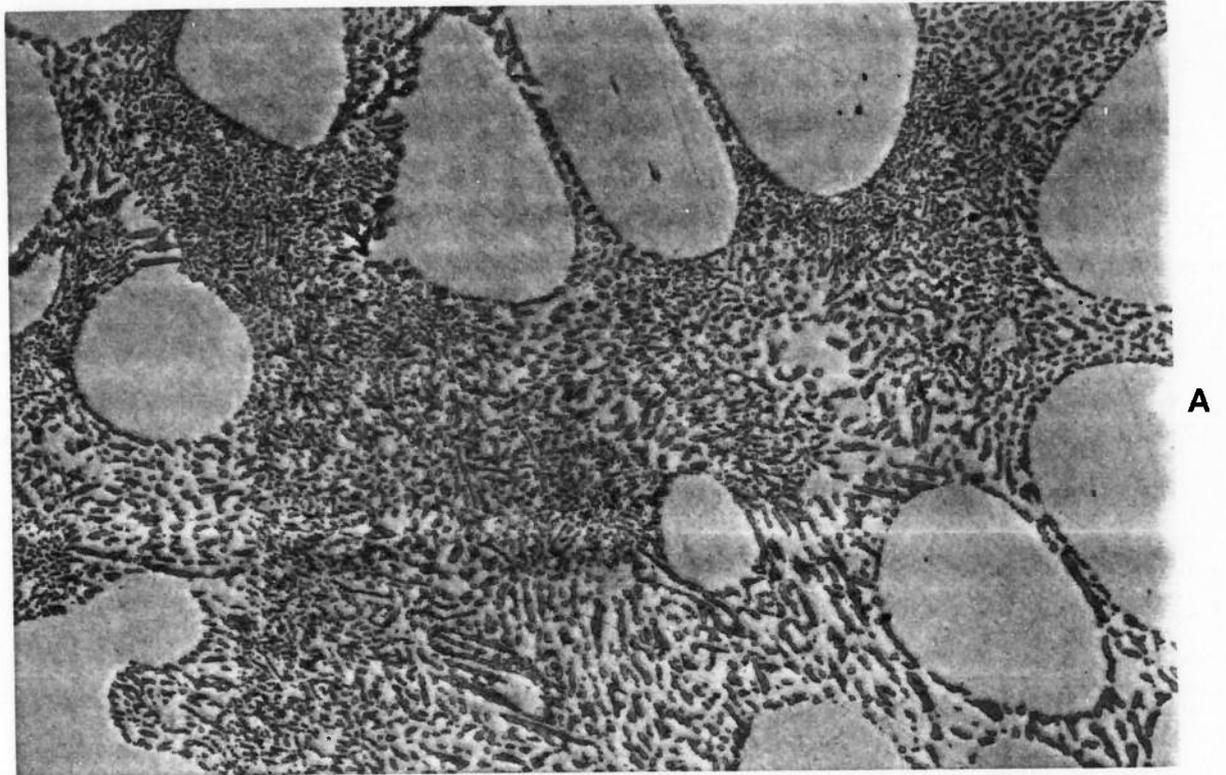


Figura 29 - Microestrutura de liga A356 mostrando o aspecto modificado do silício, devido à adição de sódio. (A)-Microscópio óptico. 200x; (B)-M.E.V., após ataque profundo com NaOH 20%. 400x (15).

Mesmo antes do conhecimento dos mecanismos operantes na modificação do eutético, alguns fatos haviam sido estabelecidos por pesquisadores (14), a saber:

- (i) Vários elementos podem causar modificação (elementos dos grupos IA e IIA da tabela periódica, além de algumas terras raras);
- (ii) Os modificadores são efetivos em concentrações baixas, tais como 0,001 a 0,02%;
- (iii) A modificação da estrutura também pode ser alcançada através de velocidades de solidificação muito altas;
- (iv) No estado modificado, observa-se um super-resfriamento na temperatura do eutético, de 3 a 10 °C;
- (v) Após modificação, o eutético passa a ter crescimento com interface plana.

Mondolfo (65) descreveu os possíveis mecanismos que atuam na modificação com sódio, a saber:

1. O sódio reage com o fósforo, formando o composto  $\text{Na}_3\text{P}$ , que exibe baixo poder nucleante, tornando a nucleação do silício difícil.
2. O sódio envenena a interface de crescimento do silício, tornando os planos reentrantes de maclas inoperantes, com isto exigindo maior super-resfriamento para permitir o crescimento do eutético.
3. O sódio reduz a tensão superficial do alumínio, influenciando as etapas de nucleação e crescimento.

4. Adições excessivas de sódio levam à formação de compostos  $\text{AlNaSi}$ , que podem nuclear silício, formando bandas na microestrutura (super-modificação).

5. Como o sódio tem grande pressão de vapor e alta afinidade pelo oxigênio, suas perdas são consideráveis, sendo comum observar-se reduções na eficiência de modificação com o tempo.

Recentemente, Shu-Zu e Hellawell (66) propuseram a teoria de maclação induzida por impurezas, segundo a qual, os átomos dos elementos modificadores seriam adsorvidos pelo silício, perturbando o crescimento do cristal. Isto causaria uma freqüente maclação do silício, que avançaria com morfologia de fibras, como mostrado na Figura 30.

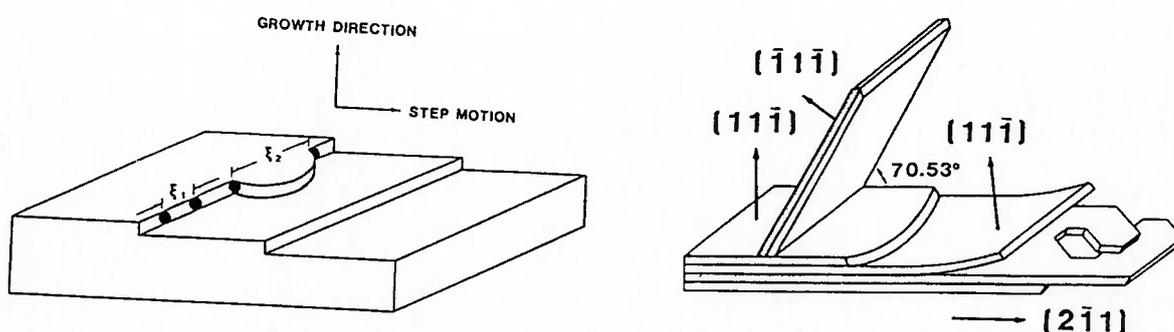


Figura 30 -Esquema de crescimento do cristal de silício modificado, mostrando como a absorção de átomos do elemento modificador nos degraus, promove a maclação (66).

A Figura 31 apresenta uma microestrutura de silício modificado, observado em microscópio eletrônico de transmissão, mostrando a grande densidade de maclas e a superfície externa irregular, como evidências a favor do mecanismo de maclação induzida por impurezas (66).

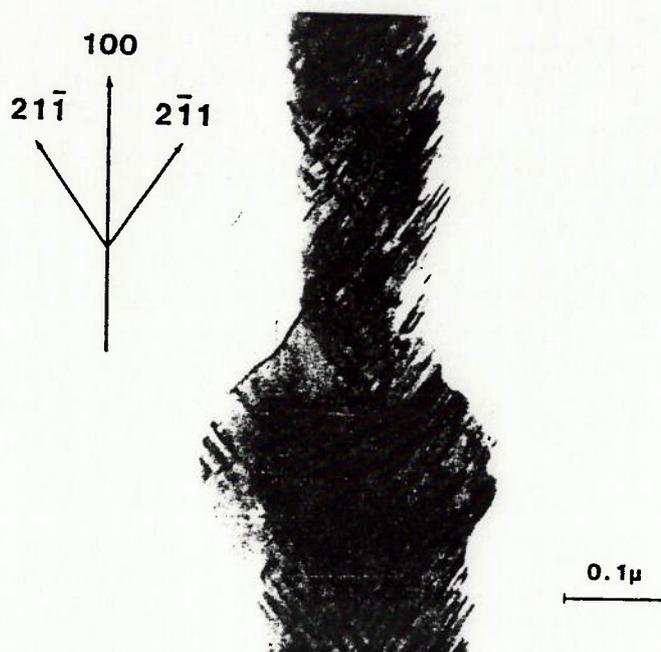


Figura 31 -Micrografia de silício modificado, obtida em microscópio eletrônico de transmissão, mostrando a elevada densidade de maclação e a superfície externa irregular (66).

Além do sódio, outros elementos, como o estrôncio e antimônio, são utilizados industrialmente como modificadores do silício. Algumas características relativas ao uso destes elementos são apresentadas a seguir.

### **Modificadores de uso industrial**

**Sódio** - é o mais potente dos modificadores, desenvolvendo estruturas eutéticas extremamente finas, como apresentado na Figura 29.

O sódio também é o mais instável dentre os modificadores de uso industrial, devido à evaporação e oxidação, exigindo readições periódicas, devido à perda do seu efeito (1,13,14).

Os teores residuais comumente obtidos estão entre 0,003 e 0,015%. Acima deste limite pode ocorrer a super-modificação (13,14).

São conhecidos os efeitos do sódio no abaixamento da temperatura do eutético, na redução da fluidez e no aumento da viscosidade do líquido, bem como o aumento da formação de drosses sobre os banhos (1,13,14,46).

**Estrôncio** - Vem se tornando mais popular nos últimos 15 anos, por apresentar maior estabilidade de efeito modificador que o sódio, sendo considerado semi-permanente (13,14).

Os níveis normalmente utilizados estão entre 0,01 e 0,03%. Analogamente ao que ocorre com sódio, em níveis mais elevados como 0,045%, ocorre o fenômeno de super-modificação (14).

A Figura 32 apresenta micrografias de uma liga A356 modificada com estrôncio. Note-se, que o silício tem morfologia em fibras, semelhantemente ao observado para modificação com sódio. Vale destacar que o refinamento do eutético é inferior ao alcançado com sódio, embora isto não proporcione diferenças perceptíveis nas propriedades mecânicas.

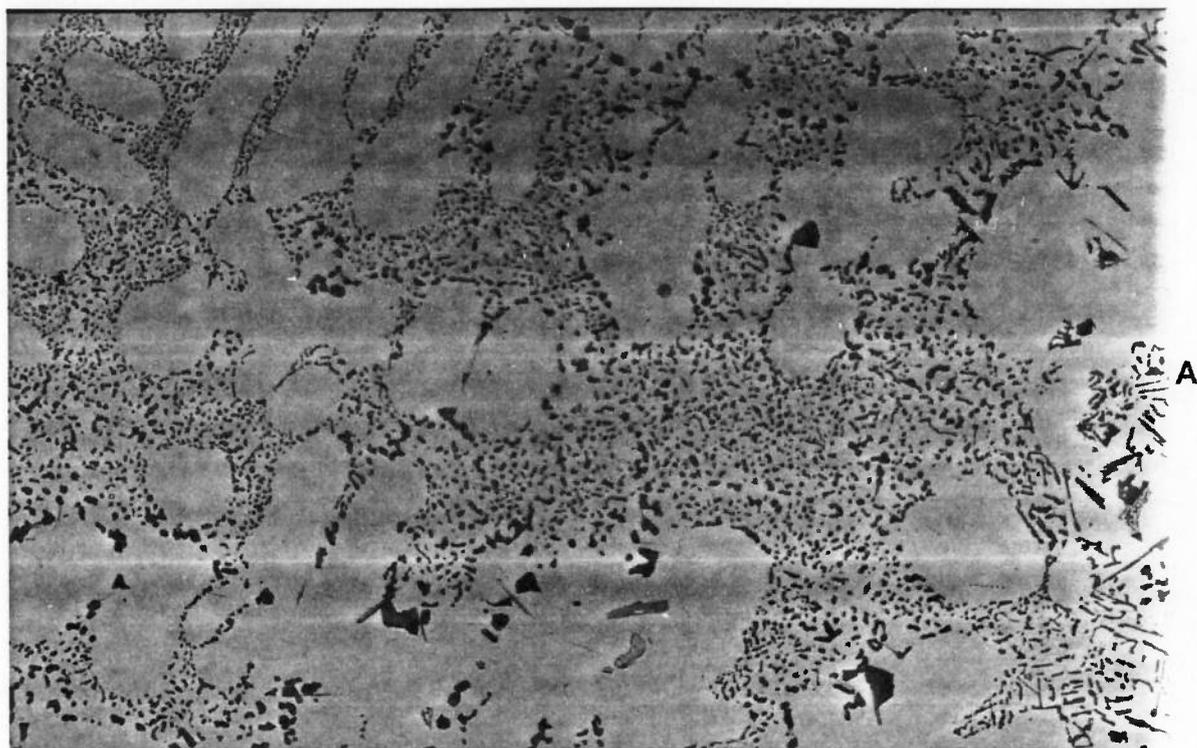


Figura 32 - Micrografias de liga A356 modificada com estrôncio, observada em microscópio óptico (A) 200x e em M.E.V., após ataque profundo com NaOH-20% (B) 2000x (15).

O estrôncio, ao contrário do sódio, apresenta dificuldades na sua dissolução, dependendo da forma de adição (67,68). Quando adicionado como pré-liga, o tempo para dissolução depende nível de agitação do banho e, principalmente, do tamanho das partículas de  $\text{Al}_4\text{Sr}$  na microestrutura, como mostra a Figura 33 (57).

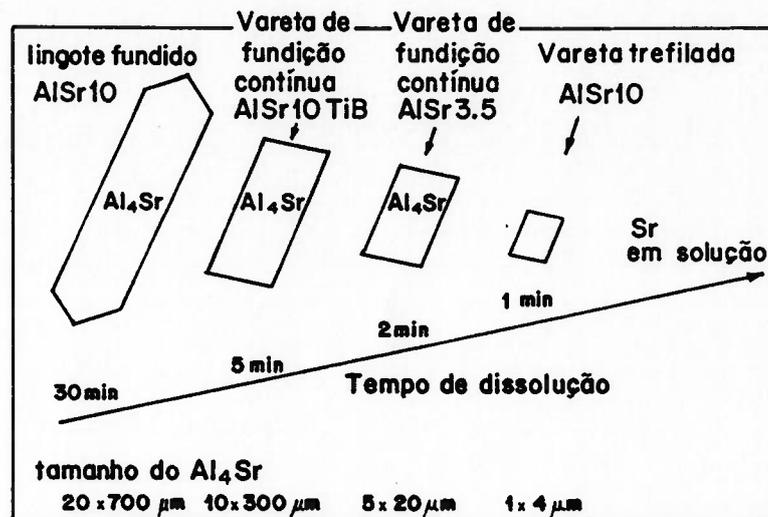


Figura 33 - Representação esquemática do tempo de dissolução do estrôncio, em função do tamanho das partículas de  $\text{Al}_4\text{Sr}$  na pré-liga Al-10% Sr (57).

Por exibirem menor tempo para dissolução, recomenda-se o uso de pré-ligas Al-Sr na forma de varetas trefiladas (rod) e não de lingotes fundidos (waffles) (57). A Figura 34 mostra as microestruturas das pré-ligas em varetas e em lingotes.

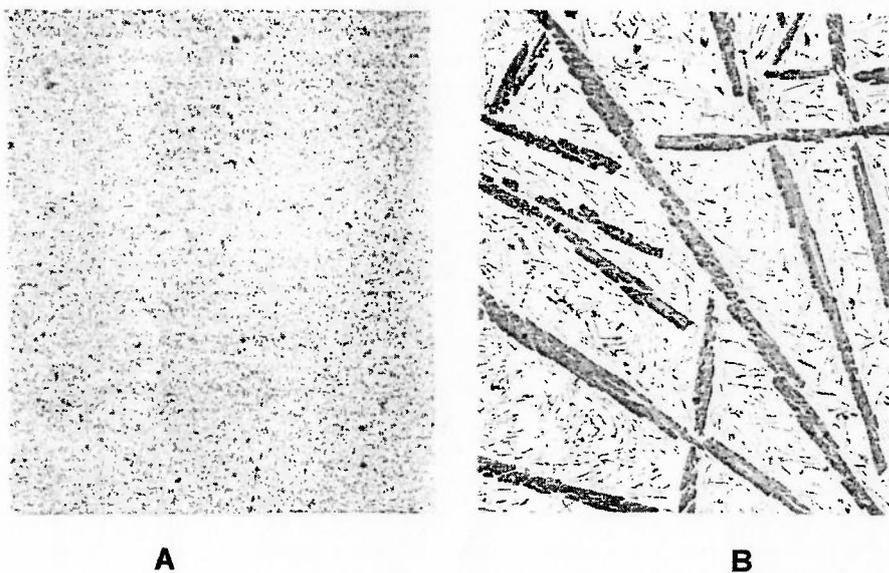


Figura 34 - Microestruturas de ligas Al-10%Sr na forma de varetas trefiladas (A) e de lingotes fundidos (B). 100x.

O tratamento com estrôncio pode fornecer níveis distintos de modificação. Para permitir uma classificação destes níveis, é usual a comparação com micrografias como as da Figura 35 (57).

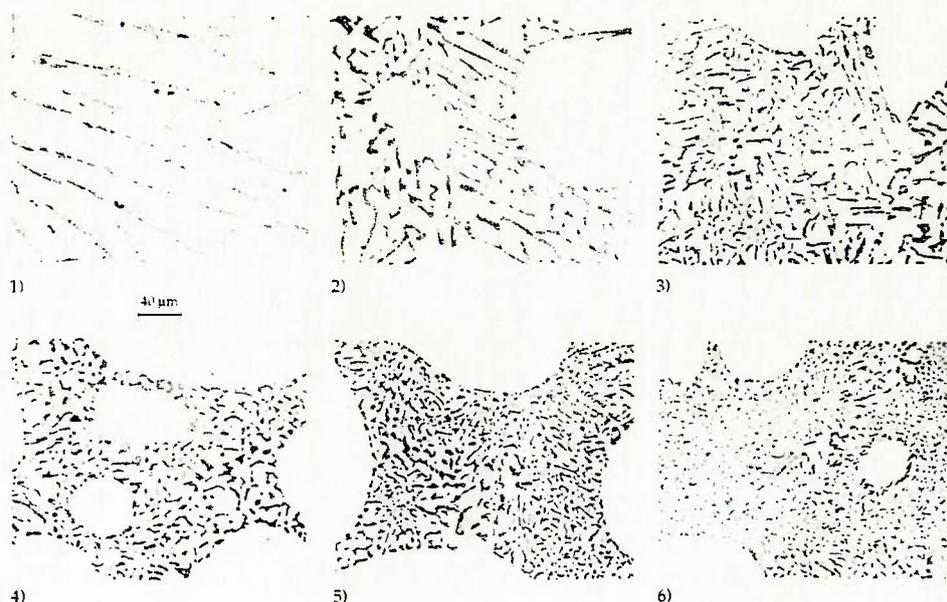


Figura 35 - Micrografias apresentando níveis distintos de modificação do eutético, em ordem crescente desde (1)-não-modificado até (6)-bem modificado (57).

A Figura 36 mostra microestruturas de ligas A356, modificadas com estrôncio, apresentando modificação parcial e super-modificação, respectivamente.

A diferença entre estes dois estados do ponto de vista metalográfico é sutil, sendo freqüente a classificação de ligas super-modificadas como parcialmente modificadas na literatura técnica. Distorções deste tipo são comuns quando se utilizam classificações como as da Figura 35, que não prevê o estado de super-modificação.

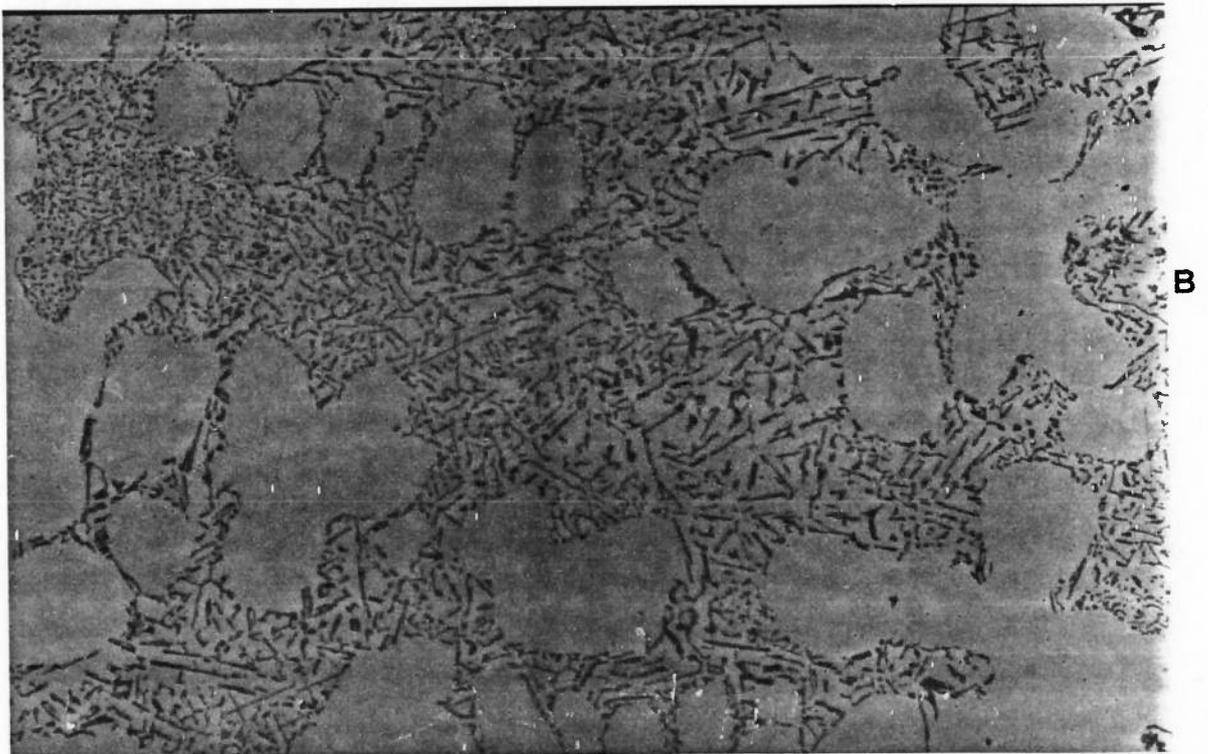
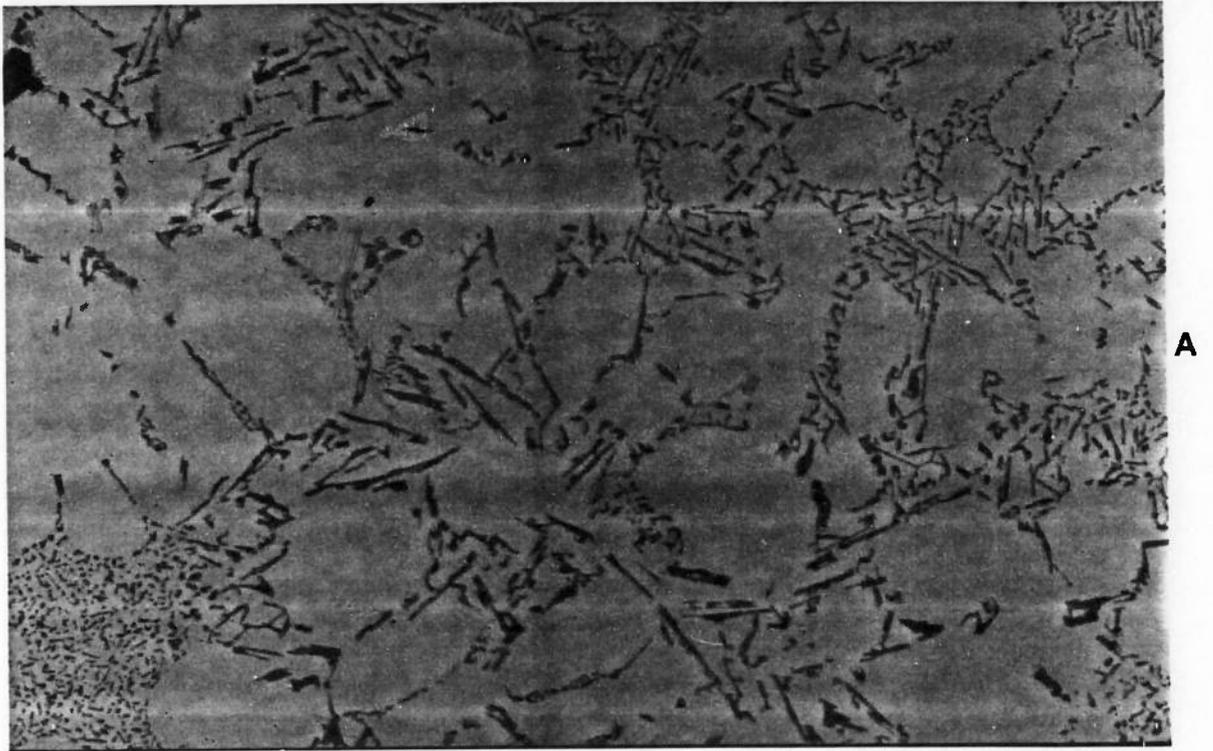


Figura 36 - Microestrutura de liga A356 modificada com estrôncio, apresentando eutético parcialmente modificado (A) e super-modificado (B). 250x (15).

Analogamente ao observado para sódio, a modificação com estrôncio promove um abaixamento na temperatura do eutético (1,14). Este efeito é perceptível em curvas de análise térmica, sendo utilizado como forma de controle industrial, para avaliação do grau de modificação (1,14 ,69-72).

Os trabalhos de Gruzleski (14,51) apresentam uma extensa revisão sobre a aplicação industrial de estrôncio como modificador.

**Antimônio** - o antimônio é um modificador de natureza diferente, em relação ao sódio e o estrôncio. Efetivamente, o antimônio refina a estrutura do eutético, mantendo a morfologia de plaquetas do silício (14,46). Por esta razão, alguns autores, não o consideram como modificador, mas como um refinador do eutético Al-Si (73).

De fato, quando o antimônio é utilizado como elemento modificador, o eutético parece permanecer do tipo irregular, como no caso de ligas não-modificadas. Em ligas com modificação com sódio ou estrôncio, ao contrário, o eutético é do tipo fibroso, apresentando interface plana com o líquido.

O mecanismo de atuação do antimônio não é bem estabelecido. Sabe-se que sua adição aos banhos de alumínio promove a formação de compostos  $Mg_3Sb$  e  $AlSb$ . Ambos dissolvem fósforo, evitando a formação de AIP, o que dificultaria a nucleação do silício do eutético. Entretanto, estes mesmos compostos parecem nuclear o silício, pois não se observam super-resfriamentos nas temperaturas de nucleação do eutético, após sua adição (73-75).

A Figura 37 mostra microestruturas de ligas A356 modificadas com antimônio. Nota-se que a morfologia do silício permanece em plaquetas.

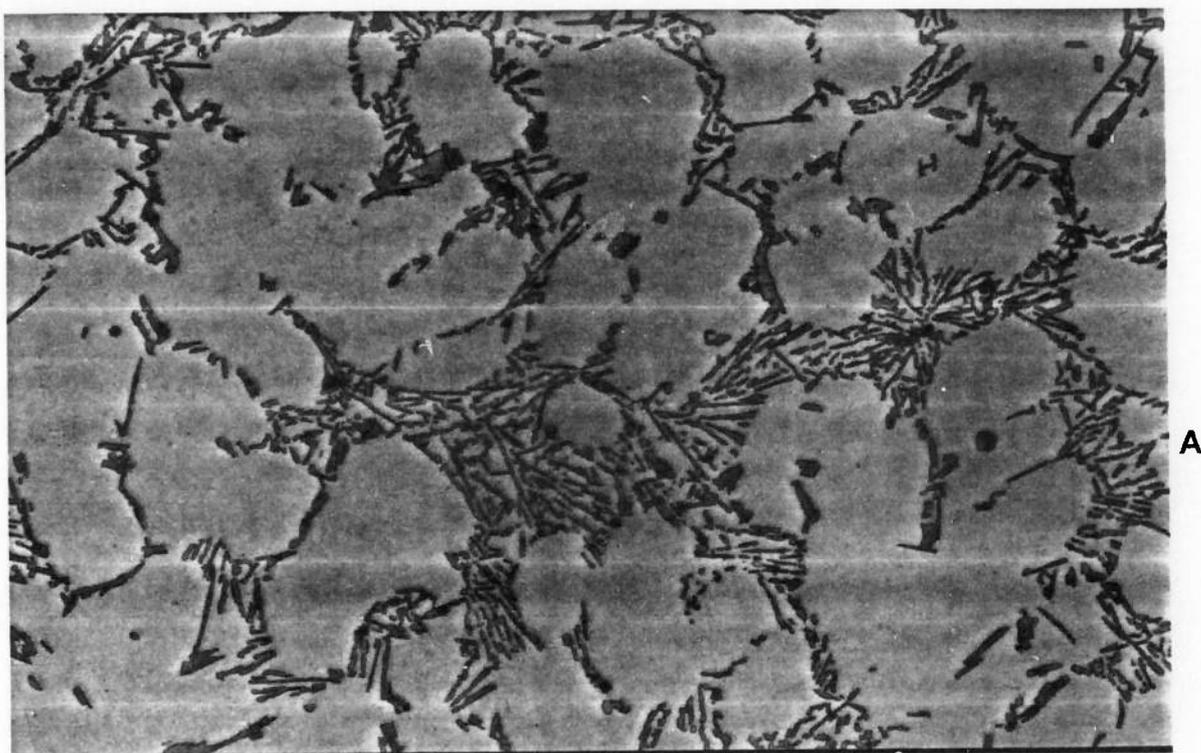


Figura 37 -Microestruturas de liga A356 modificada com antimônio, observada em microscópio óptico (A)- 200x e em M.E.V., após ataque profundo com NaOH-20% (B)- 300x (15).

As principais características do antimônio, como elemento modificador em ligas alumínio-silício, são;

- (i) Elevada estabilidade nos banhos, sendo considerado permanente, permitindo inclusive refusões, sem perdas de efeito (73-77);
- (ii) Baixa reatividade com cadinhos e materiais refratários;
- (iii) Pequeno efeito sobre o comportamento de solidificação e de formação de microporosidades das ligas.

O tratamento de modificação com antimônio é feito através de adições de antimônio metálico, em níveis entre 0,10 a 0,35%.

A utilização de antimônio não é muito difundida nos EUA e no Brasil, sendo relativamente comum no Japão e na Europa. As principais limitações ao seu uso decorrem de duas características, a saber:

- (i) O antimônio tem efeito incompatível com a presença de sódio e de estrôncio formando fases intermetálicas e impedindo a modificação (14,78-81);
- (ii) Por seu caráter estável, o antimônio não se perde em operações de refusão ou reciclagem, tendendo a acumular-se.

Desse modo, as peças que forem produzidas com antimônio, não deveriam ser recicladas em empresas que utilizem sódio ou estrôncio. Entretanto, não há como identificá-las facilmente. Estas características tornam difícil a introdução gradativa desse elemento como modificador em uma empresa.

### Propriedades mecânicas

A principal função do tratamento de modificação é a melhoria das propriedades mecânicas da liga, notadamente a ductilidade. A Tabela VI apresenta alguns resultados de ensaios de tração para ligas A356 e 413 (14).

TABELA VI - Propriedades mecânicas das ligas A356 e 413, fundidas em coquilha por gravidade, em função da morfologia do silício (14).

Liga	Morfologia do Silício	Limite de Resistência (Mpa)	Alongamento (%)
A356	Acicular (NM)	180	7
	Lamelar (Sb)	200	12-16
	Fibras (Sr ou Na)	200	16
413	Acicular (NM)	150	6
	Lamelar (Sb)	170	14-18
	Fibras (Sr ou Na)	170	18

Para avaliação da qualidade dos fundidos em alumínio, pode-se utilizar Índice de Qualidade que leva em consideração, ao mesmo tempo, propriedades de resistência mecânica e de ductilidade (14), a saber:

$$Q = LR + 150 \cdot \log A \quad [4]$$

onde, Q = Índice de Qualidade;

LR = Limite de Resistência em Mpa;

A = Alongamento em Porcentagem;

A Figura 38 mostra a variação das propriedades mecânicas, expressa pelo índice de qualidade de ligas A356, em função do teor de estrôncio, obtidas em diferentes velocidades de solidificação (82).

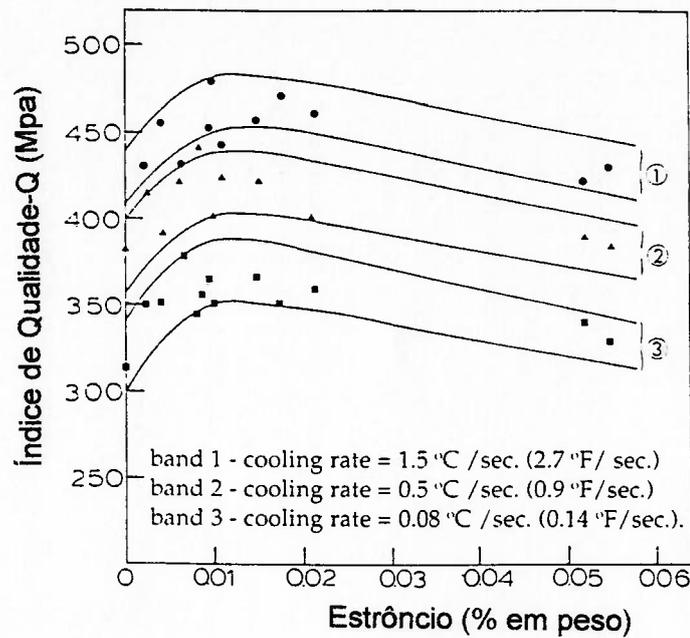


Figura 38 - Efeito do teor de estrôncio no índice de qualidade (Q), em ligas A356 produzidas com diferentes velocidades de resfriamento (82).

Os resultados mostram que com modificação ideal, entre 0,010 e 0,015%Sr, a melhoria do índice de qualidade é da ordem de 20%, em relação às ligas não-modificadas. Acima destes teores ocorre a super-modificação, com gradativas perdas nas propriedades mecânicas.

#### 4. FORMAÇÃO DE MICROPOROSIDADES EM LIGA A356

A formação de microporosidades é, essencialmente, um fenômeno de nucleação e crescimento de um “vazio” no meio líquido, com maiores ou menores quantidades de hidrogênio, que ocorre em ligas de solidificação pastosa (19-24). Não há evidências, na literatura, de que a etapa de nucleação seja a determinante do processo (19-29), provavelmente pelo grande número de interfaces em contato com a fase líquida (fase  $\alpha$ , silício, inclusões de óxidos, etc.). Em consequência, este estudo estará centrado nos fenômenos que determinam o potencial de formação de microporosidades.

No caso específico de ligas de alumínio, existem dois mecanismos atuando na formação de microporosidades, a saber:

- (i) A formação de micro-rechupes (19-24);
- (ii) A formação de micro-bolhas (25-29).

Os micro-rechupes são formados como consequência das contrações líquida e de solidificação, que ocorrem dentro da zona pastosa, onde convivem a fase sólida e o líquido remanescente.

No caso das ligas de alumínio, a fase sólida envolvida é a fase  $\alpha$ , com morfologia dendrítica, como vimos na Figura 25 (Capítulo 3).

Durante a solidificação do líquido interdendrítico remanescente, as contrações volumétricas promovem uma redução na pressão atuante no líquido. Como conseqüência, o líquido das regiões vizinhas se movimentaria para compensar a redução de pressão.

Entretanto, a movimentação deste líquido depende da permeabilidade da rede dendrítica, que tende a diminuir, à medida em que progride a solidificação. Como a movimentação do líquido vai se tornando cada vez mais difícil, cresce o potencial para a nucleação de um "vazio" (um micro-rechuepe), de modo a aliviar as pressões locais (19-24,30,14,48,49,83).

Ao mesmo tempo, observa-se uma segregação de hidrogênio para as regiões líquidas, em decorrência da baixa solubilidade deste gás no alumínio sólido. A Figura 39 mostra a variação da solubilidade do hidrogênio com a temperatura (14).

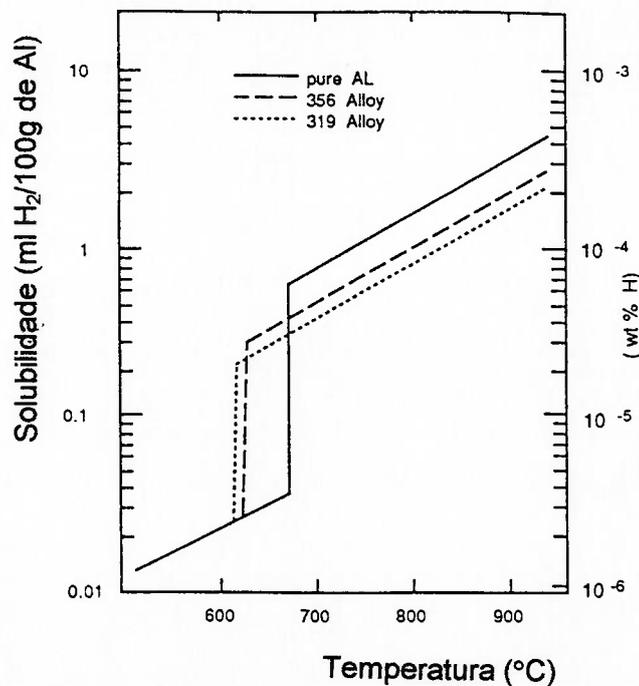


Figura 39 - Solubilidade do hidrogênio em função da temperatura, para alumínio puro e valores estimados para ligas 356 e 319 (14).

Desse modo, dentro da zona pastosa, a medida em que progride a solidificação, ocorre a concentração de hidrogênio na fase líquida, até a sua saturação, aumentando o potencial para a formação de uma micro-bolha (14,25-29,30,48,49,83). O equilíbrio entre o hidrogênio dissolvido no metal e o teor de hidrogênio em um poro é descrito pela lei de Sievert (30).

Como ambos os fenômenos atuam conjuntamente, o líquido dentro da zona pastosa estará sujeito a baixas pressões, devido às contrações mal alimentadas e com potencial de formação de um "vazio", devido à supersaturação de hidrogênio. A nucleação de um poro aliviaria ambas as tensões (30,49,83).

Como existem duas fontes para a geração das microporosidades, os pesquisadores são levados a acreditar que quando prepondera um mecanismo sobre o outro, os poros terão aspectos diferentes. Assim, é comum encontrarmos na literatura interpretações errôneas, como no caso da Figura 40, em que poros de aspecto redondo são atribuídos, essencialmente, à segregação de hidrogênio, enquanto que poros com aspecto interdendrítico, são atribuídos, predominantemente, a micro-rechupes (14,49,54).

Como veremos neste estudo esta correspondência geralmente não tem fundamento.

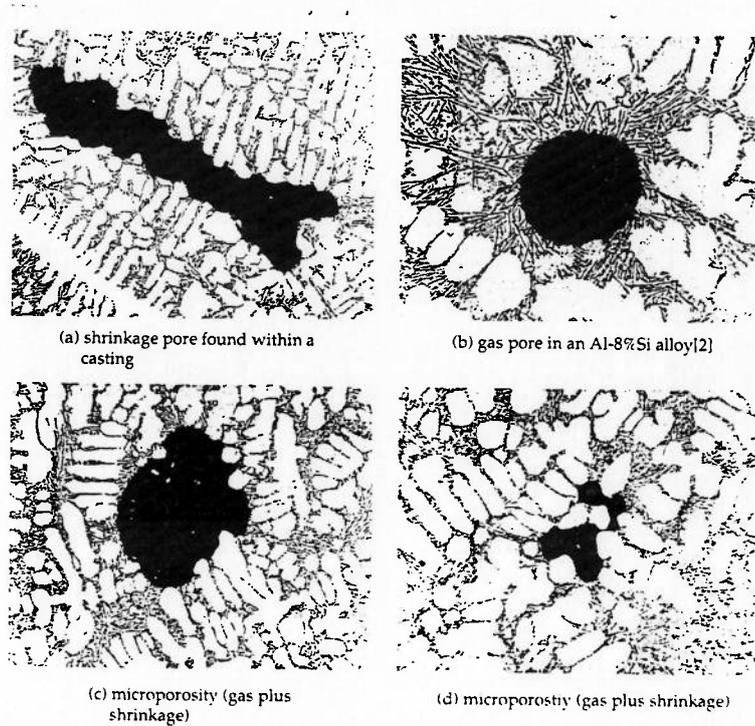


Figura 40 - Morfologia de poros em ligas de alumínio relacionadas com sua origem. (A)-micro-rechufe; (B)-micro-bolha; (C) e (D)-micro-bolha+micro-rechufe (14).

Fisicamente, o potencial para formação de microporosidades pode ser descrito pela somatória de pressões atuantes no líquido (83), a saber:

$$P_g + P_c > P_{ATM} + P_M + P_s \quad [5]$$

onde:  $P_g$  = Pressão de equilíbrio devido ao hidrogênio dissolvido no metal;

$P_c$  = Queda de pressão devido às contrações de solidificação;

$P_{ATM}$  = Pressão atmosférica atuante sobre o sistema;

$P_M$  = Pressão metalostática;

$P_s$  = Pressão necessária à criação da superfície poro/líquido;

Os valores de  $P_g$  experimentam velocidades de crescimento cada vez maiores com o progresso da solidificação, uma vez que aumenta o nível de hidrogênio na fase líquida, ao mesmo tempo em que diminui a fração de líquido na mistura.

Com uma análise mais detalhada da equação 5, nota-se que as condições de formação de microporosidades poderiam ser resumidas em dois casos, a saber:

(i) Para ligas com elevado teor de hidrogênio (sem desgaseificação)- a supersaturação de hidrogênio ocorreria no início da solidificação, de modo que a formação de porosidades dependeria, quase que exclusivamente, da fração solidificada.

(ii) Para ligas com baixo hidrogênio (desgaseificadas)- enquanto o líquido remanescente tiver mobilidade através das regiões interdendríticas, os valores de  $P_c$  são mínimos e  $P_{ATM} + P_M$  serão predominantes. A situação torna-se crítica, a partir do momento em que a mobilidade é reduzida, com  $P_c$  tornando-se crescente e, além disso,  $P_{ATM} + P_M$  cada vez menor, devido à menor transmissão dessas pressões, através da fase líquida.

Portanto, a análise do problema de formação de microporosidades, em ligas com baixo teor de hidrogênio, baseia-se na mobilidade do líquido interdendrítico, ou seja, depende das condições de alimentação interdendrítica, para compensar as contrações de solidificação.

#### 4.1) MECANISMOS DE ALIMENTAÇÃO DE PEÇAS FUNDIDAS

Campbell (19) definiu cinco mecanismos de alimentação que podem atuar em peças fundidas, como mostra a Figura 41.

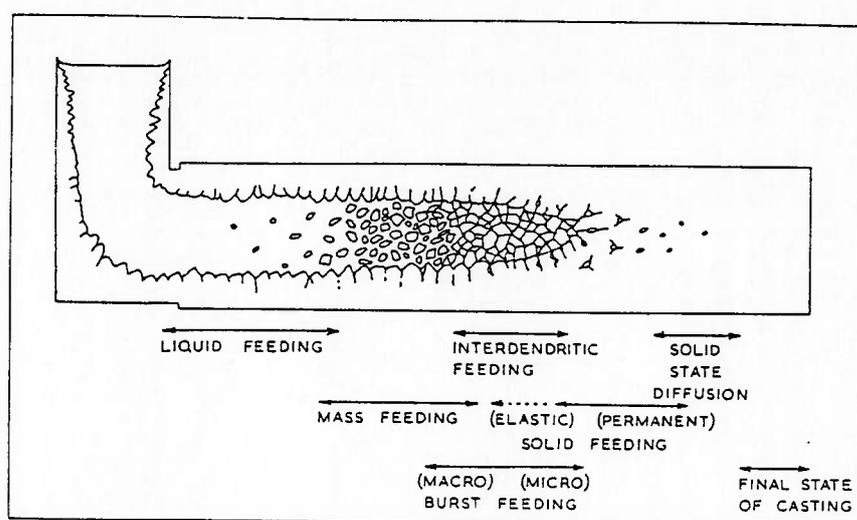


Figura 41 - Representação esquemática dos cinco mecanismos de alimentação que poderiam atuar em peças fundidas (19).

A seguir são descritos cada um dos mecanismos da Figura 41 , propostos por Campbell, a saber:

1. **“Liquid Feeding”** - alimentação líquida, descrito como sendo a livre movimentação do líquido. Este é o mecanismo de alimentação mais importante em ligas que solidificam com a formação de casca, nas quais formam-se canais entre as regiões solidificadas. Para ligas com solidificação pastosa, sua atuação é restrita ao princípio da solidificação.

2. **“Mass Feeding”** - alimentação do líquido contendo partículas de sólido em suspensão. A atuação deste mecanismo em ligas de solidificação pastosa se estende até a formação da rede de dendritas; a partir deste ponto a mistura perde o caráter de líquido viscoso, passando a se comportar como uma pasta.
3. **“Interdendritic Feeding”** - alimentação do líquido através dos canais interdendríticos. A atuação deste mecanismo se inicia com a formação da rede dendrítica, estendendo-se enquanto houver mobilidade do líquido através da estrutura. Também está subentendido neste mecanismo a movimentação de líquido através de braços secundários de dendritas.
4. **“Burst Feeding”** - alimentação com deformação da rede de dendritas, que ocorre de forma abrupta, em intervalos intercalados. Este mecanismo atua, sempre que as tensões geradas pelas contrações volumétricas superarem a resistência da rede de dendritas, deformando-a. Em decorrência da deformação, as tensões são aliviadas momentaneamente, podendo voltar a crescer com o progresso da solidificação, dando um caráter cíclico à atuação deste mecanismo.
5. **“Solid Feeding”** - deformação externa da peça, promovida pelas contrações de poças isoladas de líquido, auxiliadas pela ação da pressão atmosférica. São comumente observados em ferros fundidos cinzentos, como defeitos de rechupe superficial ou de rebaixamento (“sink”) (18).

Os mecanismos de alimentação líquida e do líquido com sólido em suspensão são bastante eficientes, não sendo esperada a formação de porosidades nestas etapas, exceto em casos de ligas de alumínio com elevado teor de hidrogênio.

A partir da formação da rede de dendritas, a mobilidade da mistura torna-se muito reduzida, inclusive com a perda do caráter líquido da mistura. Após este momento, a alimentação deve ocorrer interdendriticamente ou com deformação da rede dendrítica (“burst feeding” ou “solid feeding”).

Portanto, a partir da formação da rede dendrítica, começa a operar o mecanismo de formação de micro-rechupes, tornando viável a nucleação de porosidades, em ligas com baixo teor de hidrogênio.

O momento da solidificação em que as dendritas em crescimento desenvolvem uma rede dendrítica é conhecido como “ponto de coerência das dendritas” (31,55,56,84-86).

Backerud e seu grupo tem determinado o ponto de coerência de algumas ligas de alumínio, em diferentes condições de solidificação (31,85,86). Este grupo vem tentando correlacionar as características de solidificação das ligas, como o ponto de coerência, com a tendência à formação de defeitos de fundição, tais como micro-segregação, microporosidades, trincas a quente (84).

Basicamente, são utilizadas duas técnicas para determinação do ponto de coerência de dendritas:

- (i) **análise térmica**- utilizando dois termopares e obtendo-se a curva da diferença entre as temperaturas do centro e da parede da amostra, como mostrado na Figura 8. O ponto de coerência é marcado pela

redução nas diferenças de temperatura entre os termopares, como consequência do maior coeficiente de transmissão térmica da fase sólida em relação à fase líquida (31,55,56);

- (ii) **monitoramento da resistência ao torque**- em amostras da liga no estado líquido é inserida uma pá, com rotação constante de 0,05 rpm, monitorando-se a força aplicada, de modo a permitir a determinação do momento em que a liga perde o caráter líquido (84-86).

A técnica de análise térmica é mais simples, mas apresenta maior dispersão de resultados, enquanto que com o monitoramento da resistência ao torque, as leituras são mais precisas. A Figura 42 mostra os resultados deste monitoramento, obtidos para liga 356 (84).

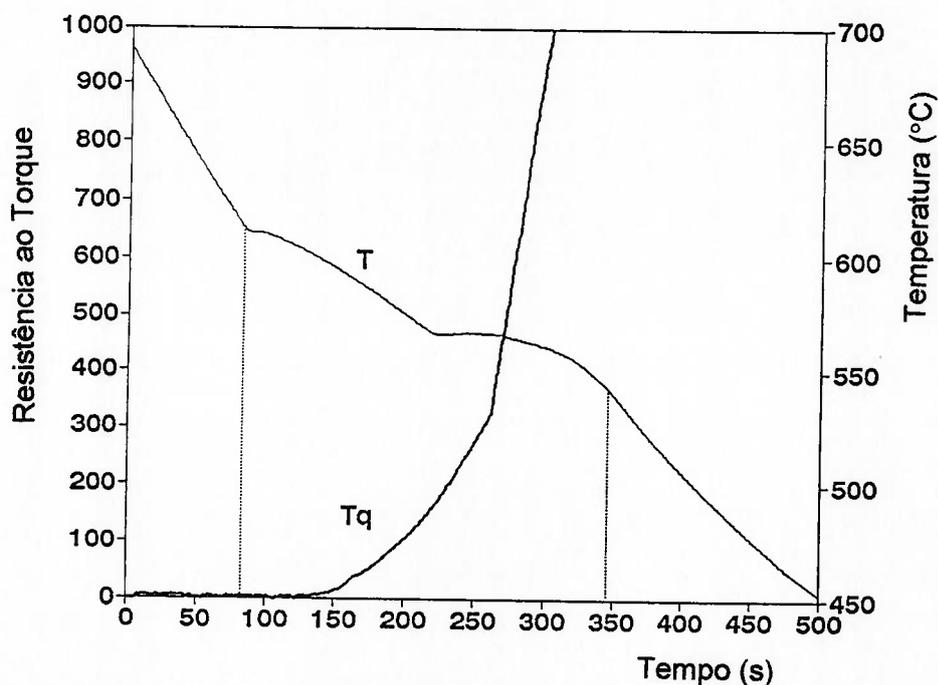


Figura 42 - Curva de análise térmica (T) e evolução da resistência ao torque (Tq) durante a solidificação de liga 356 (84).

Os resultados da Figura 42 mostram a elevação da resistência ao torque, a partir do ponto de coerência de dendritas. A fração sólida correspondente pode ser calculada pela fração de área sob a curva de análise térmica. Para liga 356 a fração sólida correspondente ao ponto de formação da rede de dendritas, ou seja, ao ponto de coerência é de 19% (84). Após o ponto de coerência, o torque aumenta com o progresso da solidificação, até o ponto de rigidez, quando a resistência da rede de dendritas torna-se elevada.

Teoricamente, os resultados da Figura 42 poderiam ser utilizados para prever a fração sólida em que o mecanismo de alimentação interdendrítica começaria a atuar, bem como a maior ou menor facilidade de deformação da rede dendrítica, em mecanismos como “burst feeding” (87).

Entretanto, a previsão de formação de microporosidades exigiria uma avaliação precisa da **capacidade de alimentação interdendrítica** de cada liga e de que maneira falhas na capacidade de alimentação correlacionar-se-iam com a segregação de hidrogênio, para gerar os poros.

#### **4.2) CAPACIDADE DE ALIMENTAÇÃO INTERDENDRÍTICA**

Apesar da classificação didática de Campbell, para descrever as formas de alimentação (19), os artigos da literatura normalmente referem-se aos mecanismos “interdendritic, burst e solid feeding”, como sendo apenas alimentação interdendrítica.

Inúmeros trabalhos (24,88-105) tentaram avaliar a capacidade de alimentação interdendrítica, utilizando modelamentos matemáticos ou através de medidas físicas. Alguns destes estão destacados a seguir.

O clássico artigo de Pivonka e Fleming (24) apresenta um modelo matemático que correlaciona a formação de micro-rechupes com a "tortuosidade", o número e o tamanho dos canais interdendríticos.

Coble e Fleming (88) correlacionaram a tendência à formação de microporosidades com o intervalo de solidificação. Resultados semelhantes foram obtidos por Whittenberger e Rhines (89), para ligas do sistema alumínio-silício.

Apelian et alli (90) correlacionaram a velocidade de movimentação do líquido, em uma estrutura pastosa, com a permeabilidade específica e esta com a fração líquida.

As técnicas adotadas, por estes e por outros autores, para avaliar a capacidade de alimentação interdendrítica, podem ser resumidas, como se segue:

- (i) O líquido interdendrítico é separado da rede dendrítica pela ação de um gás sob pressão, avaliando-se, posteriormente, a permeabilidade da rede dendrítica, pela passagem deste gás (90);
- (ii) Similar ao anterior, com o uso de um metal líquido de baixo ponto de fusão, em substituição ao gás, sendo pressionado sobre a estrutura pastosa (87,93).

As principais críticas a estes trabalhos são: (i) não há garantias de que o líquido interdendrítico será totalmente deslocado e (ii) a ação das pressões de gás ou líquido pode impor deformações à rede dendrítica.

Michel e Engler (96) estudaram a capacidade de alimentação interdendrítica de algumas ligas de alumínio, em condições industriais. Os autores utilizaram um molde contendo de um lado um massalote e do outro uma placa. Após o vazamento, o molde foi suspenso por um ponto, de modo a estar em equilíbrio. O movimento do metal do massalote para a peça promovia um desvio, em relação ao equilíbrio inicial.

Por esta técnica fica estabelecida a fração sólida a partir da qual cessa a movimentação do líquido do massalote para a peça. Entretanto, é impossível analisar a ação de cada mecanismo de alimentação independentemente.

A principal dificuldade em estabelecer modelos matemáticos para prever a formação de porosidades decorre da irregularidade na morfologia das dendritas e no empilhamento da rede dendrítica. Os modelos desenvolvidos dependem de parâmetros tais como tamanho dos canais interdendríticos, fatores de tortuosidade, morfologia das dendritas, raio de curvatura dos braços de dendritas, etc. Estes parâmetros são difíceis de medir, além de serem sensíveis à composição química e às condições de solidificação.

Shivkumar et alli (100), por exemplo, apresentaram um completo modelamento da formação de microporosidades em liga A356, utilizando parâmetros como, espaçamento entre braços secundários de dendritas, fator de permeabilidade e tamanho dos grãos.

Praticamente, há consenso entre os autores, sobre a aplicação da lei de Darcy, como a melhor para descrever a velocidade do líquido através de canais interdendríticos, como se segue:

$$\mathbf{V} = - (K / \mu g_L) (\nabla_P - \rho \mathbf{g}) \quad [6]$$

onde:

$\mathbf{V}$  = Velocidade do líquido interdendrítico (m/s);

$K$  = Permeabilidade específica da mistura líquido/sólido ( $m^2$ );

$\mu$  = Viscosidade do líquido interdendrítico ( $N.s/m^2$ );

$g_L$  = Fração volumétrica de líquido;

$\nabla_P$  = Variação da pressão ( $N/m^2$ );

$\rho$  = Densidade do líquido ( $kg/m^3$ );

$\mathbf{g}$  = Aceleração da gravidade ( $m/s^2$ ).

A grande diferença entre os autores é a forma utilizada para determinação dos valores de permeabilidade ( $K$ ). Esta grandeza foi estudada para estruturas dendríticas, com grãos equiaxiais (24,90,106,107) e com grãos colunares (106-110).

Obviamente, os resultados com grãos equiaxiais são mais difíceis de modelar, apresentando maior sensibilidade às variações no procedimento experimental utilizado por cada autor, o que torna a comparação difícil.

Entretanto, em vários trabalhos que estudaram o fluxo interdendrítico em grãos colunares, os autores são concordantes, sobre a importância de cada um dos parâmetros utilizados para o cálculo da permeabilidade. Como a esta

grandeza é intrinsecamente anisotrópica, os parâmetros variam dependendo da direção do fluxo em relação à orientação dos grãos, a saber:

- (i) Para fluxo paralelo aos grãos colunares, a permeabilidade é diretamente proporcional ao tamanho dos grãos;
- (ii) Para fluxo perpendicular aos grãos colunares, a permeabilidade é diretamente proporcional ao tamanho dos grãos e ao quadrado do espaçamento entre braços dendríticos.

Esta última situação poderia ser grosseiramente extrapolada para o caso de grãos equiaxiais, uma vez que, em ambos os casos, o fluxo interdendrítico não está orientado em relação aos grãos.

#### **4.3) EFEITO DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO NA FORMAÇÃO DE MICROPOROSIDADES**

Um grande número de variáveis de processo exerce influência sobre a formação de microporosidades. As mais importantes são:

1. Teor de hidrogênio;
2. Velocidade de solidificação;
3. Composição química;
4. Nível de inclusões de óxidos;
5. Grau de refino das dendritas;
6. Grau de modificação do eutético e tipo de modificador.

**Teor de hidrogênio** - O teor de hidrogênio apresenta uma correlação direta com o nível de microporosidades, através do mecanismo de formação de micro-bolhas. A Figura 43 apresenta o nível mínimo de hidrogênio necessário para a formação de 0,005%, 0,01% e 0,02% de fração de porosidades, para ligas A356, produzidas com várias velocidades de resfriamento (48).

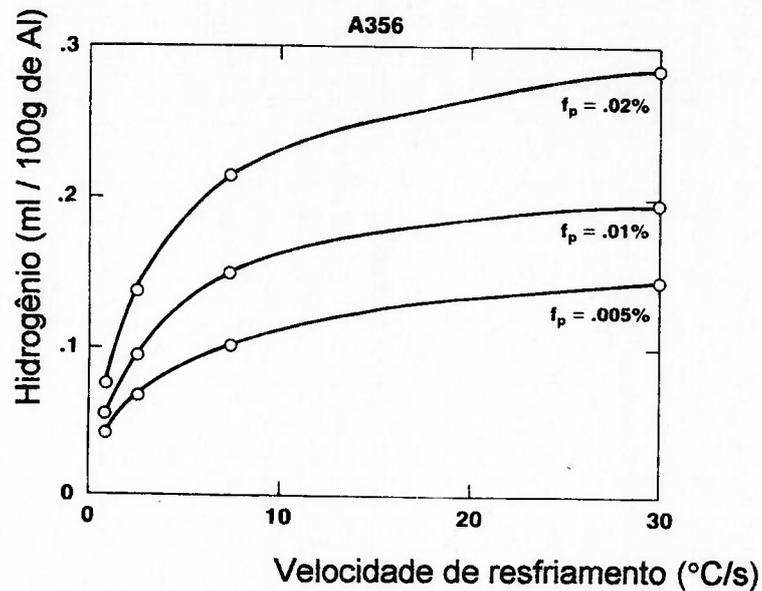


Figura 43 - Nível mínimo de hidrogênio para a formação de 0,005%, 0,01% e 0,02% de fração de poros em ligas A356 refinadas, produzidas com diferentes velocidades de resfriamento (48).

A Figura 44 apresenta o efeito do nível de hidrogênio (e, em consequência do nível de poros) nas propriedades mecânicas da liga 356 (111).

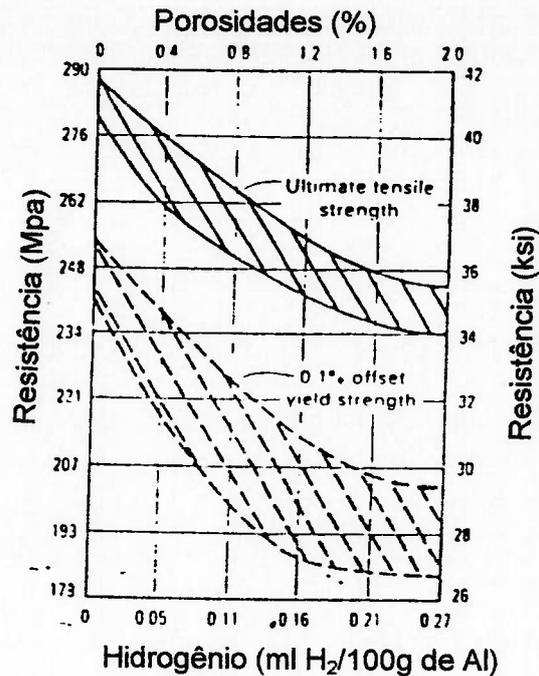


Figura 44 - Efeito do teor de hidrogênio (ou do volume de poros) nas propriedades mecânicas de liga 356 (111).

O hidrogênio sempre estará presente em banhos de alumínio fundidos ao ar. Suas fontes mais importantes são a umidade contida em matérias primas e em materiais refratários, bem como a própria umidade do ar (13,14,30).

Os óxidos que normalmente sobrenadam o banho diminuem a cinética de absorção do hidrogênio. Em conseqüência, processos de fusão e de transferência que envolvam turbulência e quebra da camada de óxidos resultam em banhos com elevado teor de hidrogênio (30).

Outra variável que interfere na cinética de absorção do hidrogênio é a temperatura do banho, por determinar a solubilidade deste gás no alumínio líquido (vide Figura 39).

Como a presença do hidrogênio é praticamente inevitável, o processo de produção de peças de qualidade exige uma etapa de desgaseificação, para redução do seu teor. Esta etapa é feita pouco antes do vazamento, como forma de diminuir reabsorções (30).

As técnicas mais utilizadas para desgaseificação de alumínio baseiam-se no borbulhamento de gases cloro, argônio ou nitrogênio, nestes banhos, através da adição de sais ou da injeção dos gases, por meio de lança, plugue poroso ou rotor (13-15,30,112).

A máxima eficiência de desgaseificação é alcançada para gases com baixo hidrogênio (ou baixo vapor d'água) e para processos que produzam bolhas de pequeno tamanho, de modo a maximizar o seu tempo de permanência nos banhos (112). Sob este aspecto, são indiscutíveis as vantagens apresentadas pela utilização de rotor desgaseificador (112).

Industrialmente, os níveis usuais de hidrogênio alcançados, logo após uma eficiente desgaseificação, são da ordem de 0,05 a 0,15 ml H<sub>2</sub>/100g de alumínio. Ligas não desgaseificadas, apresentam, normalmente, valores entre 0,25 e 0,50 ml H<sub>2</sub>/100g Al, dependendo da temperatura do banho e das condições de processamento anterior.

O controle do nível de hidrogênio dos banhos pode ser feito diretamente, por técnicas de recirculação de gás, como nos equipamentos TELEGÁS e ALSCAN, ou, indiretamente, pelos testes de pressão reduzida e da primeira bolha (24).

Os equipamentos TELEGÁS e ALSCAN baseiam-se na recirculação de um gás neutro no banho, até o estabelecimento de equilíbrio entre teor de

hidrogênio no banho e no gás recirculado, medindo-se então a condutividade térmica do gás, que depende do teor de hidrogênio (14).

**Velocidade de solidificação** - A Figura 43 mostrou de que maneira a velocidade de solidificação afeta a tendência à formação de microporosidades, em ligas A356, para diferentes teores de hidrogênio.

A ação da velocidade de resfriamento ocorreria sobre ambos os mecanismos de formação de porosidades, ou seja, a solidificação rápida atrasa a nucleação das micro-bolhas (30,48,49), ao mesmo tempo em que as maiores velocidades de resfriamento diminuem a extensão da zona pastosa, facilitando os mecanismos de alimentação (31).

Além de reduzir o nível de microporosidades, a aplicação de grandes velocidades de resfriamento favorece o refino da estrutura, melhorando as propriedades mecânicas das ligas. Este é um recurso muito utilizado industrialmente, com este objetivo (13-15,30).

As velocidades de resfriamento alcançadas para fundição em moldes de areia estão, normalmente, entre 0,2 e 1°C/s; para coquilhas vazadas por gravidade, entre 5 a 15°C/s, e em fundição sob pressão, entre 20 a 50°C/s (1).

A Figura 45 apresenta o efeito do tamanho dos grãos, obtidos por variações nas velocidades de resfriamento, sobre as propriedades mecânicas da liga 356 (1).

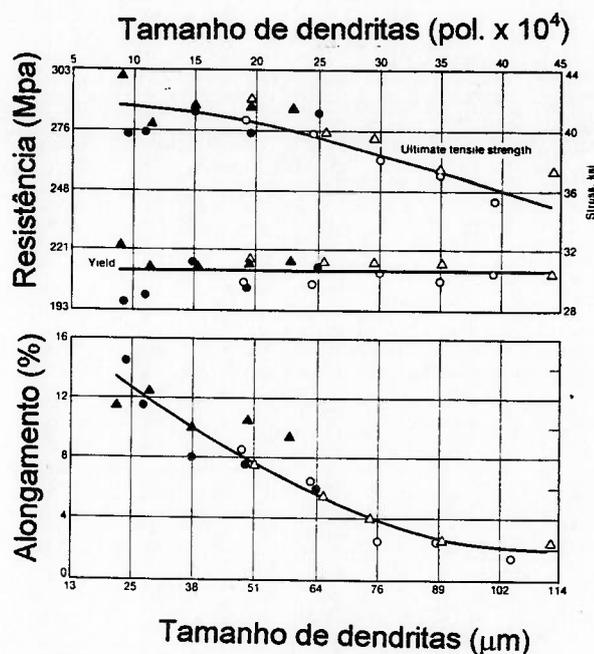


Figura 45 - Propriedades mecânicas de liga 356-T6 em função do tamanho dos grãos, obtidos por diferentes velocidades de resfriamento (1).

**Composição química** - Essencialmente, a composição química determina o intervalo de solidificação e a morfologia das dendritas de fase  $\alpha$  (como discutido no Capítulo 3).

Neste caso, a principal variável é o teor de silício, que determina a fração volumétrica de fase  $\alpha$  presente na microestrutura (40), bem como parâmetros morfológicos das dendritas tal como o grau de ramificação que afeta a fração de dendritas onde ocorre o ponto de coerência (84,86).

A Figura 46 mostra o efeito do teor de silício sobre a fração sólida para a coerência das dendritas, obtidas em ligas binárias Al-Si, sem tratamento (86).

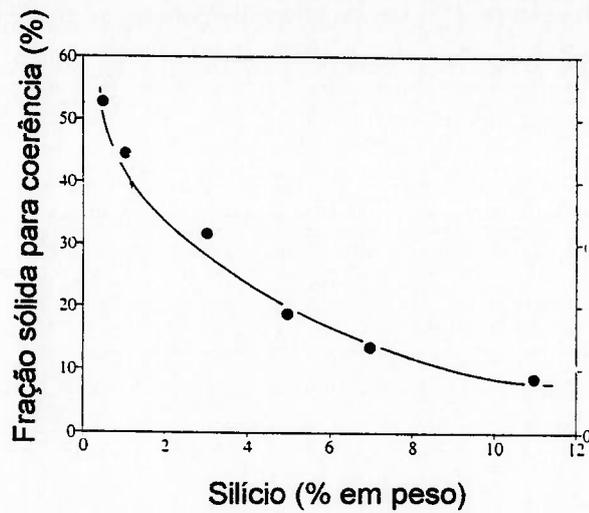


Figura 46 - Efeito do teor de silício na fração sólida (fase  $\alpha$ ) para a coerência de dendritas, medida pela técnica de monitoramento de torque, em ligas binárias Al-Si, sem tratamento, obtidas para velocidades de resfriamento de 1 °C/s (86).

A Tabela VII mostra a variação na fração volumétrica de fase  $\alpha$  (dendritas) e a fração sólida para coerência das dendritas, para algumas ligas utilizadas em fundição (31).

TABELA VII - Efeito da composição química na fração de fase  $\alpha$  (dendritas) e na fração sólida para a coerência de dendritas, medidas por análise térmica, em algumas ligas comuns em fundição, produzidas com velocidade de resfriamento de 0,6 °C/s (31).

Ligas	%Si	%Fe	%Cu	%Mn	%Mg	Fração de fase $\alpha$ (%)	Fração sólida para coerência (%)
319	5,7	0,62	3,4	0,36	0,10	62	16
A356	6,8	0,08	0,04	0,00	0,35	58	21
380	9,1	1,0	3,2	0,38	0,34	31	18
A413	11,4	0,46	0,09	0,18	0,03	22	ND

ND - Não determinado

Os resultados da Tabela VII mostram uma grande variação na fração de dendritas de fase  $\alpha$  com a composição química. Esta grandeza pode ser utilizada como forma de avaliação da tendência à solidificação pastosa e à formação de microporosidades. Os dados da Tabela não são conclusivos quanto à fração de dendritas para a coerência. Deve-se destacar que os resultados da Figura 46 e da Tabela VII foram obtidos por técnicas diferentes, por monitoramento de torque e por análise térmica, respectivamente, sendo este último mais impreciso.

De um modo geral, peças fundidas em moldes de areia e em coquilhas por gravidade utilizam ligas com teores de silício abaixo de 10%, apresentando solidificação pastosa, portanto, com grande tendência à formação de microporosidades (1).



Mohanty et alli (114) fizeram adições de diferentes inclusões de óxidos a banhos de alumínio, e mostraram que  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e SiC contribuem para a formação de microporosidades. Os autores atribuíram este efeito à baixa molhabilidade dessas inclusões no alumínio líquido.

A avaliação do nível de inclusões em um banho de alumínio não é tarefa trivial. Basicamente, dois processos podem ser utilizados, com esta função, o LIMCA, para análise quantitativa, e o PODFA, para análise qualitativa (13). Entretanto, o primeiro exige um equipamento de custo elevado e o segundo método exige uma sofisticada análise metalográfica, para identificação dos óxidos presentes (13).

De um modo geral, estas inclusões prejudicam as propriedades mecânicas do material, particularmente a ductilidade. Uma forma indireta para avaliação da presença destas inclusões seria o levantamento das propriedades mecânicas da liga.

A Figura 48, por exemplo, exhibe os resultados de ensaios de dobramento executados em placas, produzidas através de vazamento com velocidades crescentes do metal nos canais de descida. Quando as velocidades ultrapassam um valor crítico, de 0,5 m/s, a turbulência promove a incorporação de inclusões ao banho, com conseqüente redução nas propriedades (7).

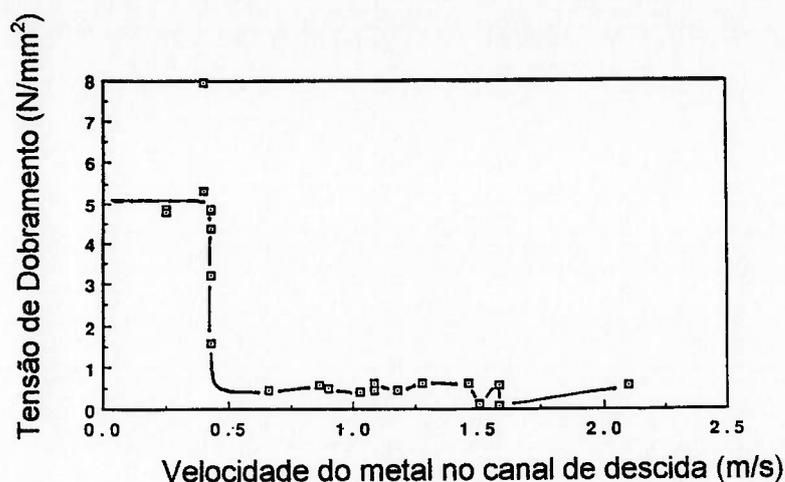


Figura 48 -Efeito da velocidade do metal no canal de descida na resistência ao dobramento de placas , em liga 356 (7).

**Grau de Refino** - A redução do tamanho dos grãos pode ser obtida com o aumento das velocidades de resfriamento ou através do refino químico.

A maior taxa de nucleação, alcançada com o refino químico, promove uma redução no tamanho das dendritas, diminui a velocidade de crescimento e favorece o arredondamento dos grãos (dendritas). Estas alterações promovem um aumento na fração sólida em que ocorre o ponto de coerência.

Chai et alli (86) obtiveram alterações de 11 para 16 e 17% de fração sólida para a coerência de dendritas, quando ligas A380 não tratadas foram refinadas com 0,1% de titânio e 0,1% de boro, respectivamente (86).

Backerud et alli (84), trabalhando com liga A356, também encontraram aumentos nas frações sólidas para o ponto de coerência. Os valores obtidos foram 19% para liga não tratada, 24% após adição de 0,1% de titânio e 29% após a adição de 0,08% de boro.

A Figura 49 mostra a variação nos valores de torque para liga A356 com e sem refino (84).

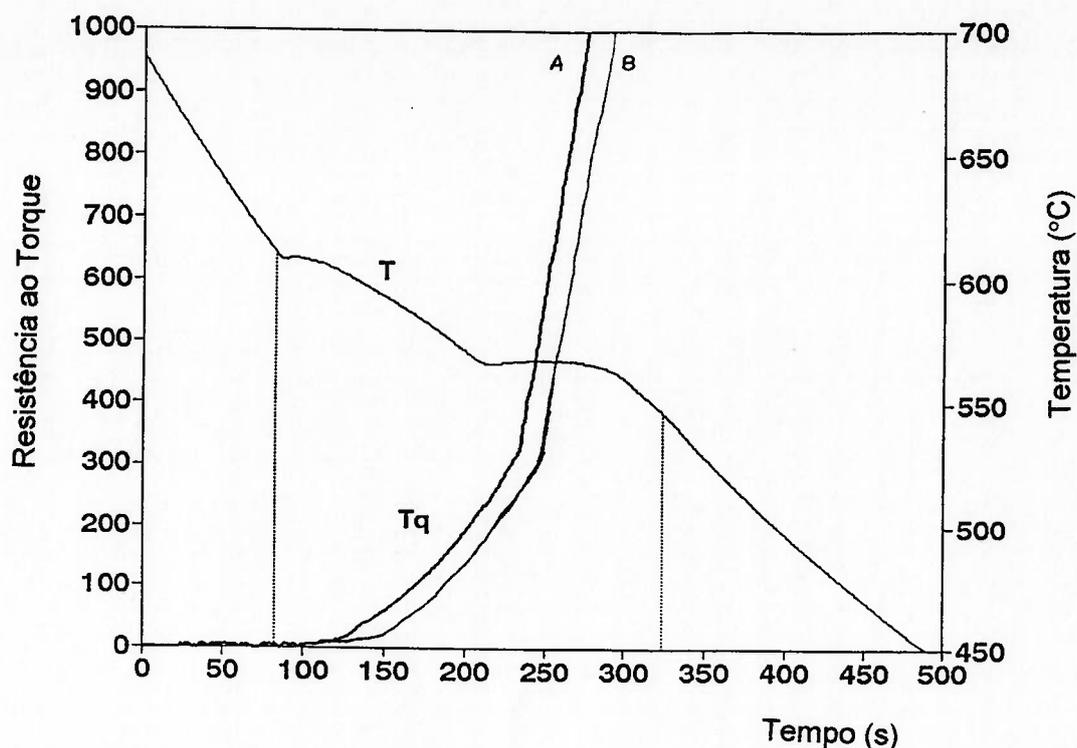


Figura 49 - Curvas de análise térmica e de torque, obtidas durante a solidificação de ligas A356 sem refino (A) e após refino com 0,08% de boro (B) (84).

O aumento da fração sólida para a coerência das dendritas, após o refino dos grãos, confirma que os mecanismos iniciais de alimentação atuam por mais tempo, retardando a formação da rede dendrítica e as dificuldades de alimentação. Esperar-se-ia, portanto, que diminuísse a formação de microporosidades, devido à maior eficiência de alimentação.

Por outro lado, uma vez formada a rede de dendritas, quanto menores forem os grãos, menor será a permeabilidade da mistura, como demonstrado por Poirier (vide Capítulo 4.2) (110).

O outro efeito negativo do tratamento de refino é o de tornar a solidificação mais pastosa, com maiores possibilidades de nucleação de dendritas à frente da interface. A principal diferença aqui é a supressão dos

grãos colunares, que apresentam solidificação direcional, favorecendo a formação de grãos equiaxiais.

Aparentemente, onde os gradientes de temperatura são pequenos, como é o caso de peças fundidas em moldes de areia, o refino de grãos tenderia a aumentar a eficiência de alimentação, conduzindo a menores volumes de microporosidades (embora seja esperado um aumento no número de poros devido à solidificação mais pastosa).

Por outro lado, com grandes velocidades de resfriamento, a obtenção de grãos colunares favoreceria a alimentação, diminuindo a formação de poros na condição não refinada, desde que se alcance solidificação direcional. Este recurso é utilizado, como forma de limitar a formação de poros, na produção de rodas automotivas, em liga A356, fundidas em coquilhas por gravidade (117).

**Grau de Modificação e Tipo do Modificador** - Os tratamentos de modificação com sódio ou com estrôncio aumentam, sensivelmente, a tendência à formação de microporosidades. Por outro lado, a modificação com antimônio diminui levemente esta tendência.

Jacob (47) foi o primeiro autor a quantificar este efeito. Trabalhando com ligas A357 (Al-7%Si-0,6%Mg), fundidas em moldes de areia, o autor produziu barras de 25x25x250 mm, tendo um resfriador em um extremo e um massalote no outro. Neste trabalho, Jacob utilizou como elementos modificadores o estrôncio, o sódio e o antimônio. A avaliação do nível de poros, ao longo das barras, foi feita através de medidas de densidade.

Os resultados são apresentados nas Figuras 50, 51 e 52, para modificação com sódio, estrôncio e antimônio, respectivamente.

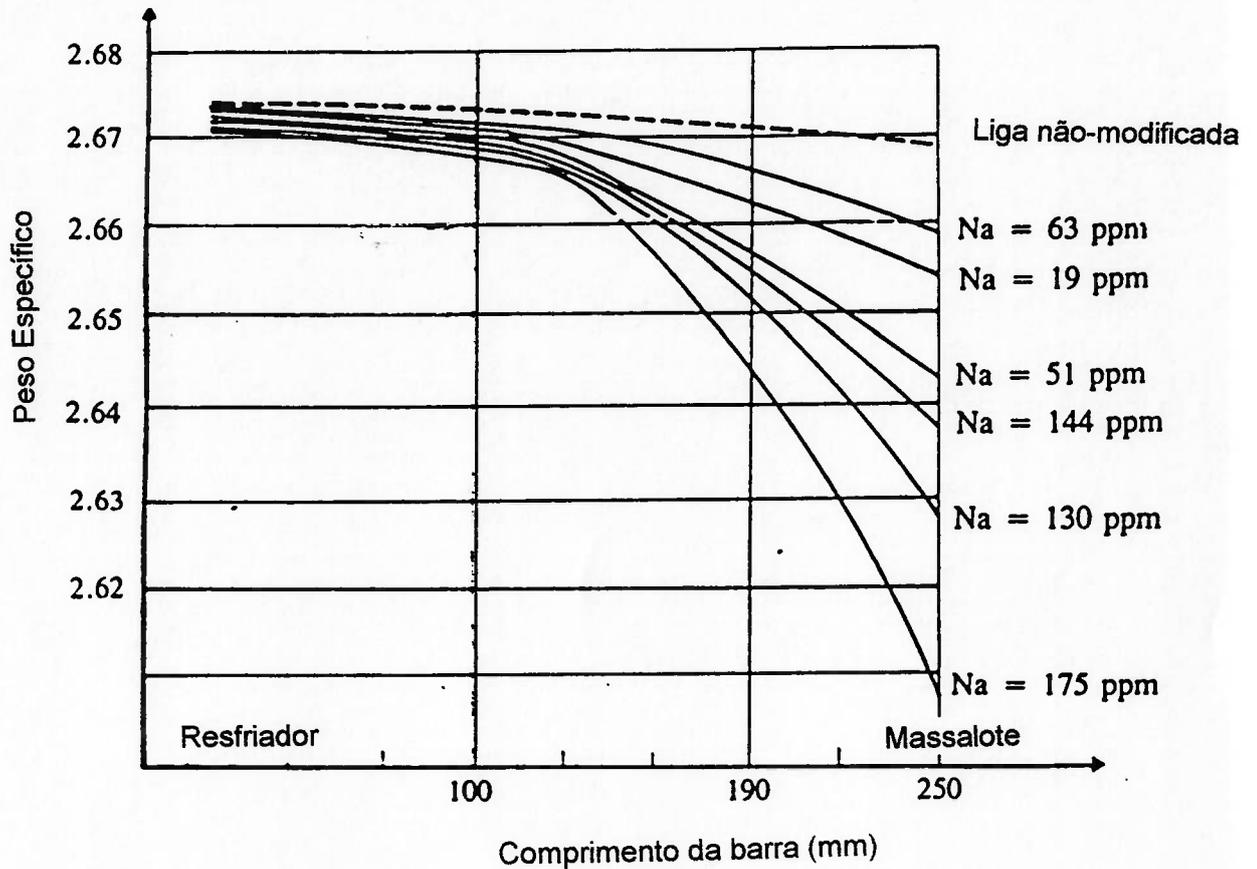


Figura 50- Variação no peso específico ao longo da barra, como forma de avaliação da quantidade de poros, para liga A357 não-modificada e após adição de sódio em vários níveis (47).

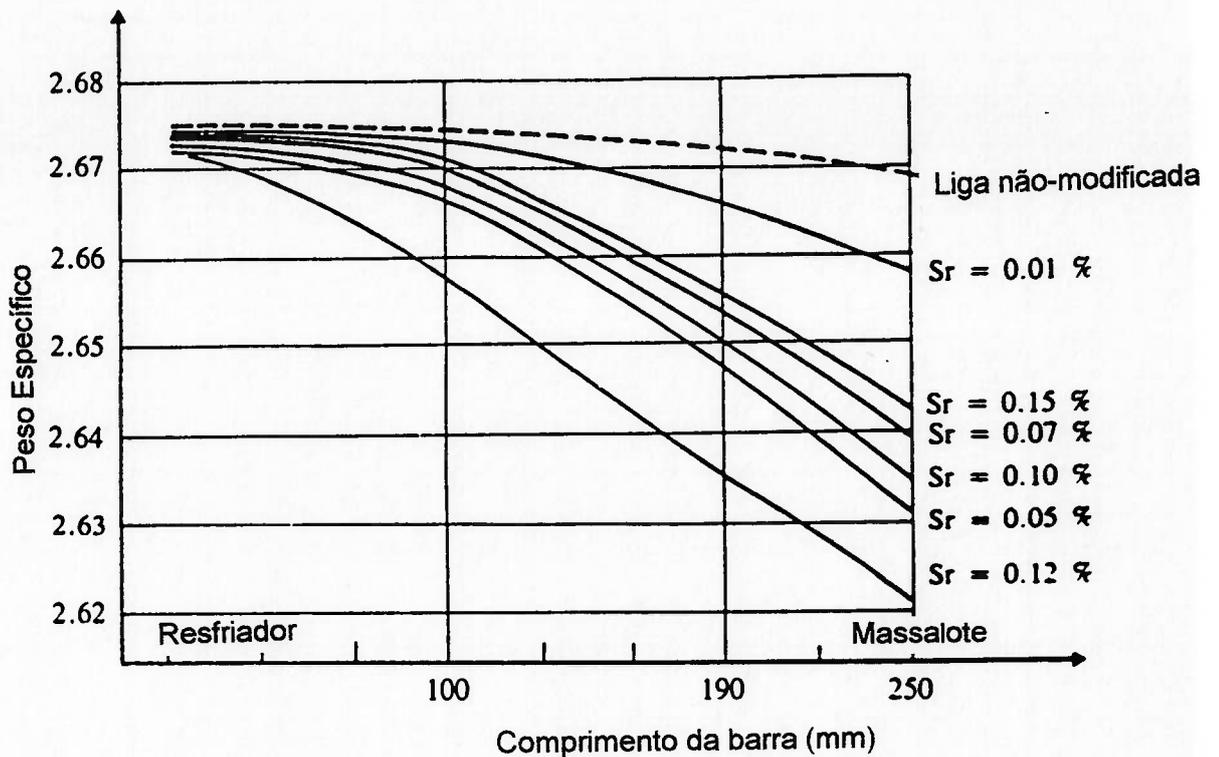


Figura 51 - Variação no peso específico ao longo da barra, como forma de avaliação da quantidade de poros, para liga A357 não-modificada e após adição de estrôncio em vários níveis (47).

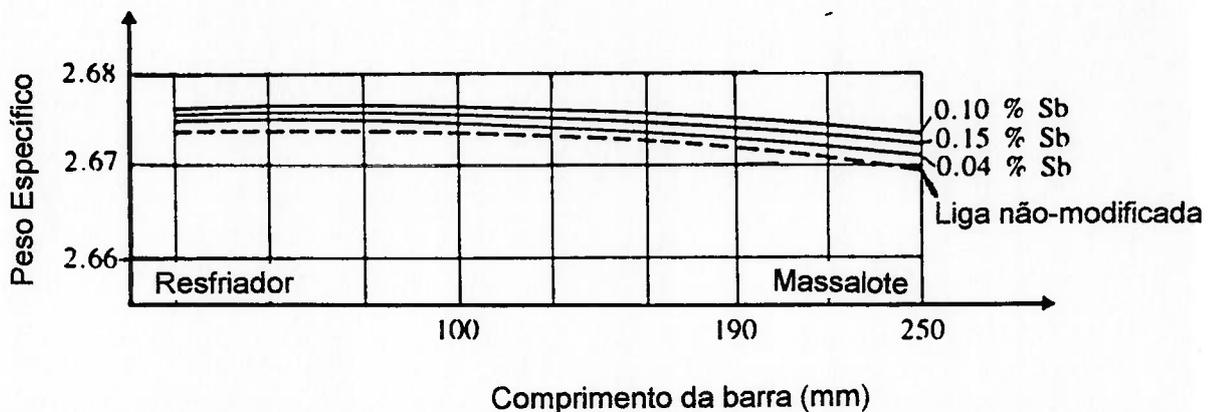


Figura 52 - Variação no peso específico ao longo da barra, como forma de avaliação da quantidade de poros, para liga A357 não-modificada e após adição de antimônio em vários níveis (47).

A eficiência de alimentação do sistema resfriador/massalote utilizado é constatada pela pequena variação na densidade da barra não-modificada. O máximo nível de poros observado (supondo o extremo de contato com o resfriador com zero poros) é da ordem de 0,2%.

Nas Figuras 50 e 51 fica evidente o efeito dos tratamentos de modificação com sódio ou com estrôncio sobre a formação de microporosidades

É marcante o efeito do sódio, para níveis acima de 0,002%, e do estrôncio, acima de 0,01%. Densidades de 2,65 correspondem a cerca de 1% poros, enquanto que 2,62, a 2%.

O efeito dos tratamentos de modificação parece ser menos acentuado junto ao extremo, onde há o resfriador. Entretanto, porcentualmente, o aumento é semelhante ao observado junto ao massalote.

Os dados da Figura 52 mostram que o tratamento de modificação com antimônio não aumenta a tendência à formação de microporosidades. O perfil de densidades, ao longo da barra, é semelhante para ligas com antimônio e sem modificação. Deve-se lembrar que a própria adição do antimônio eleva a densidade do alumínio, devido a alta densidade deste elemento.

No experimento, Jacob controlou o nível de hidrogênio dos banhos através do teste de pressão reduzida, o que poderia induzir a algumas distorções nos resultados finais, devido à imprecisão deste método.

Argo e Gruzleski (49), estudaram o mesmo efeito em ligas A356 sem modificação e com modificação estrôncio. Os autores controlaram rigidamente o nível de hidrogênio nos banhos, através de equipamento TELEGÁS. O corpo-de-prova utilizado "Tatur Test", permite a avaliação de grandezas como microporosidades, rechupe concentrado e volume de contração + deformação externa, como mostra a Figura 53.

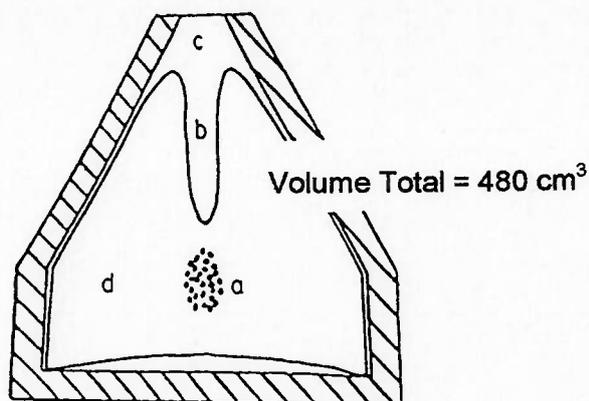


Figura 53 - Esquema do "Tatur test", utilizado para avaliar a quantidade de microporosidades (a), rechupe concentrado (b) e contração + deformação (c) (49).

Os resultados obtidos pelos autores estão descritos na Tabela VIII (49).

TABELA VIII - Resultados do "Tatur Test" para liga A356 sem modificação e modificada com estrôncio (49).

Parâmetro	A356 Não-modificada	A356 Modificada com estrôncio
Volume total (ml)	442,9	442,9
Contração total (ml)	40,01	41,14
Rechupe (ml)	10,55	5,96
Contração + deformação (ml)	26,53	31,18
<b>Microporosidades (ml)</b>	<b>2,91</b>	<b>3,99</b>
<b>Microporosidades (%)</b>	<b>7,27</b>	<b>9,70</b>

Os resultados da Tabela VIII mostram que, essencialmente, ocorre uma diminuição no tamanho do rechupe concentrado, um aumento na deformação externa do corpo-de-prova e um aumento no nível de microporosidades, em consequência da modificação com estrôncio.

Os mesmos autores (49) produziram barras, contendo diferentes espessuras ao longo do comprimento, vazadas com ligas A356 com e sem modificação com sódio ou com estrôncio. Posteriormente, o nível de poros foi avaliado através de medidas de densidade. Os resultados estão descritos na Figura 54.

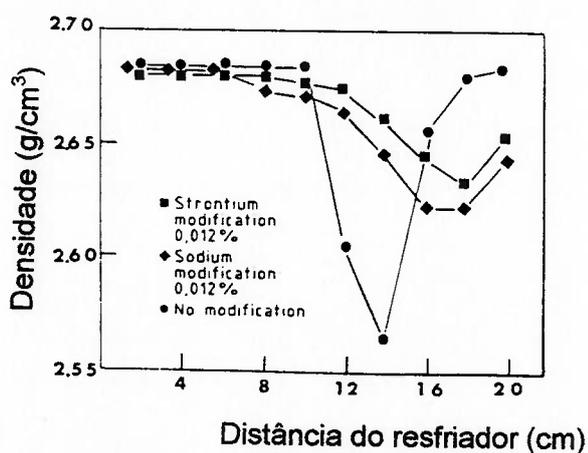
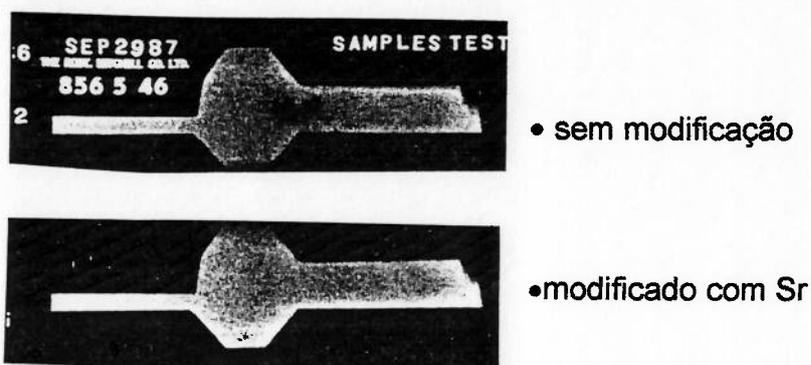


Figura 54 - Valores de densidade ao longo de barras, fundidas em moldes de areia em ligas A356, sem modificação e modificada com sódio e com estrôncio (49).

Na liga não-modificada há uma marcante redução de densidade na região grossa, caracterizando a tendência a rechupe concentrado. Com a adição de sódio ou de estrôncio, o nível geral de porosidades é maior, mesmo nas partes finas, mas a região grossa não é marcada por rechupe.

Resultados semelhantes, de menor concentração de rechupes e maior dispersão de poros, após o tratamento de modificação, foram mostrados na Figura 7 (Capítulo 2).

Fang e Granger (48) estudaram o efeito de refino de grãos, modificação com estrôncio e refino + modificação, em ligas A356, com vários níveis de hidrogênio. O estudo foi feito através de solidificação direcional, obtendo-se velocidades de resfriamento de 0,5 a 30 °C/s.

Alguns dos resultados obtidos estão resumidos nas Figuras 55 a 58.

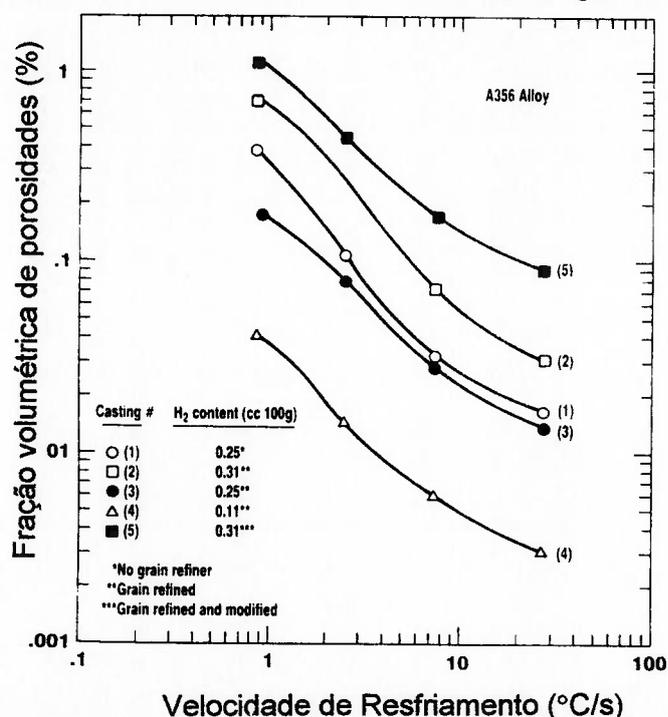


Figura 55 - Volume de porosidades em função da velocidade de resfriamento, para ligas A356 sem tratamento (1), refinadas (2,3 e 4) e refinada + modificada (5), com diferentes níveis de hidrogênio (48).

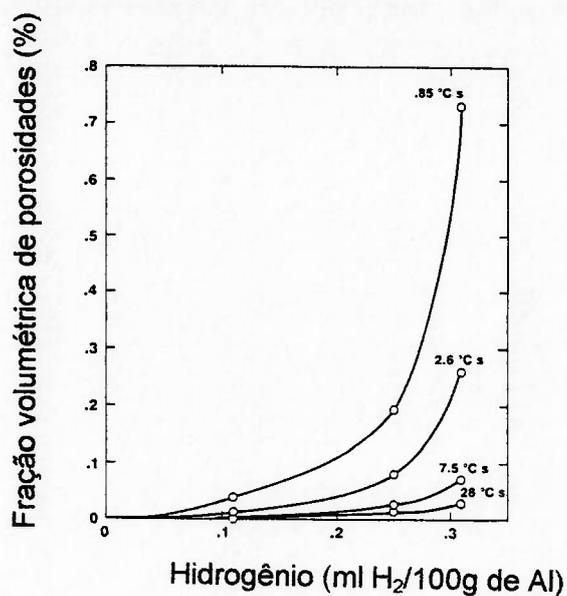


Figura 56 - Teor de hidrogênio mínimo para a formação de determinados volumes de microporosidades, para diferentes velocidades de resfriamento, em liga A356 refinadas (48).

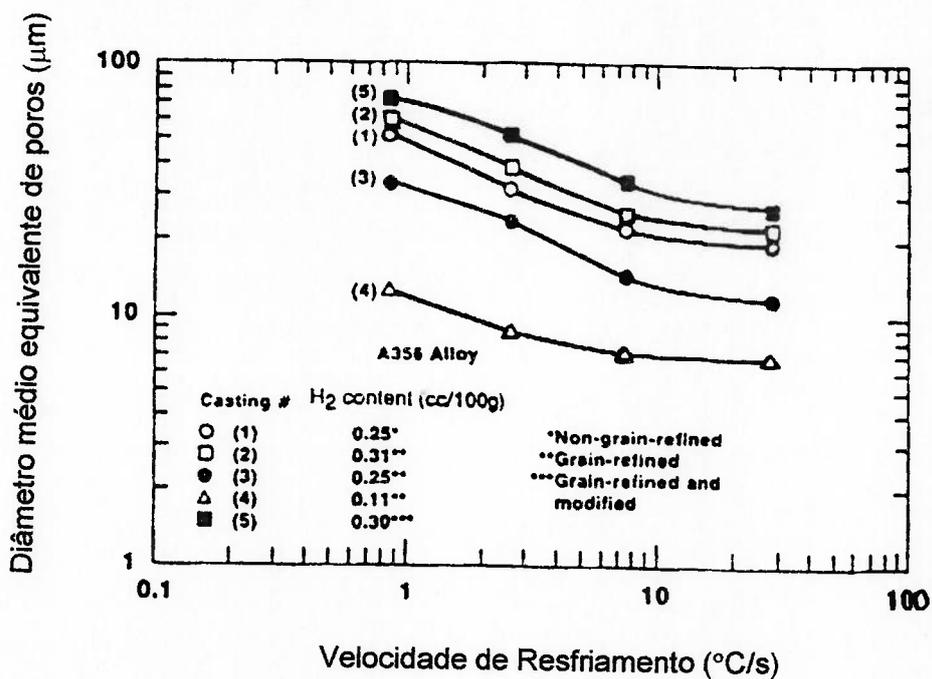


Figura 57 - Diâmetro equivalente de poros em função da velocidade de resfriamento, para ligas A356 sem tratamento (1), refinadas (2,3 e 4) e refinada + modificada, com vários níveis de hidrogênio (48).

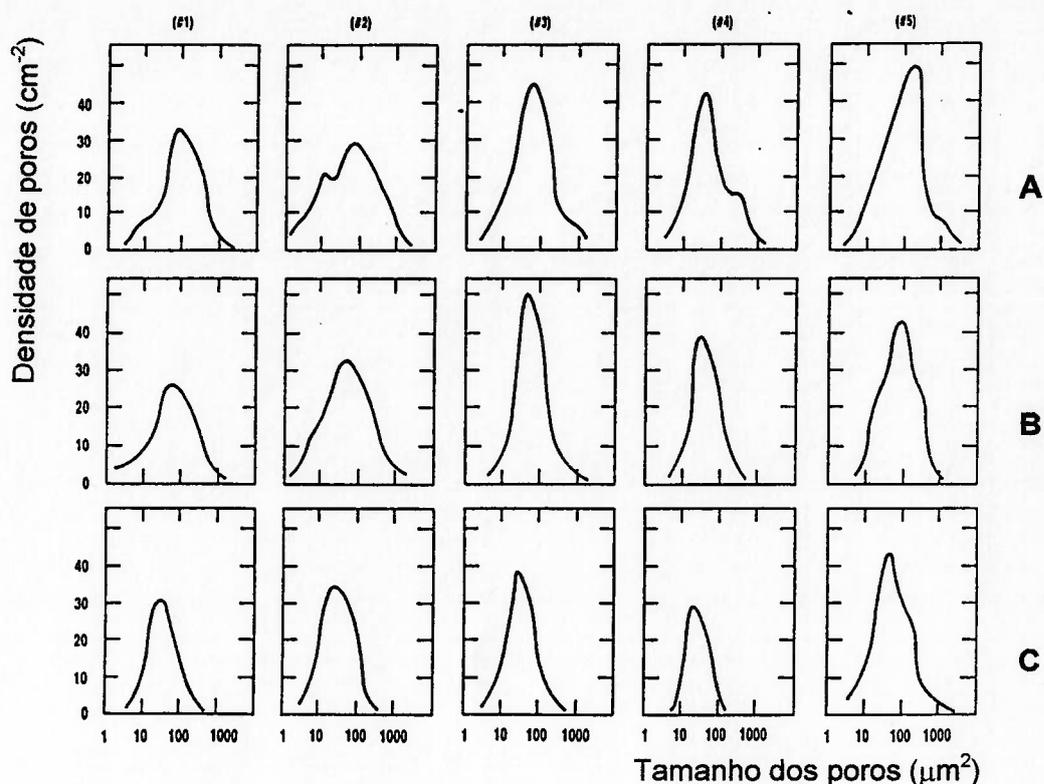


Figura 58 - Distribuição de tamanhos de poros observados, para velocidade de resfriamento de 0,85 (A), 2,6 (B) e 7,5 °C/s (C), para as ligas A356 com várias condições de tratamento e níveis de hidrogênio; #1-sem tratamento-0,25 ml H<sub>2</sub>/100g de Al; #2-refinada-0,31 ml H<sub>2</sub>/100g de Al; #3.refinada-0,25 ml H<sub>2</sub>/100g de Al; #4.refinada-0,11 ml H<sub>2</sub>/100g de Al; #5.refinada+modificada-0,31 ml H<sub>2</sub>/100g de Al (48).

Os resultados das Figuras obtidas por Fang e Granger (48), permitem concluir que:

- (i) O tratamento de refino dos grãos aumenta o número de poros e diminui o seu tamanho médio, observando-se uma leve redução no volume final de poros.
- (ii) Níveis crescentes de hidrogênio levaram a aumentos no tamanho médio e no volume final dos poros.
- (iii) O tratamento de modificação aumentou o tamanho médio e o número de poros, com conseqüente aumento no volume final de microporosidades.

Pan et alli (52) também estudaram o efeito da modificação com estrôncio na formação de microporosidades em liga A356. Os autores verificaram que este tratamento promove a dispersão dos vazios de contração (rechupes concentrados) na forma de microporosidades.

Os autores relatam enfaticamente, que a modificação com estrôncio altera a morfologia dos poros, a saber:

- (i) Em ligas não-modificadas, os poros são irregulares, com aspecto interdendrítico e apresentam-se aglomerados (um único poro com ramificações).
- (ii) Em ligas modificadas com estrôncio, os poros são arredondados.

A Figura 59 apresenta estas morfologias típicas de poros descritas pelos autores (52).

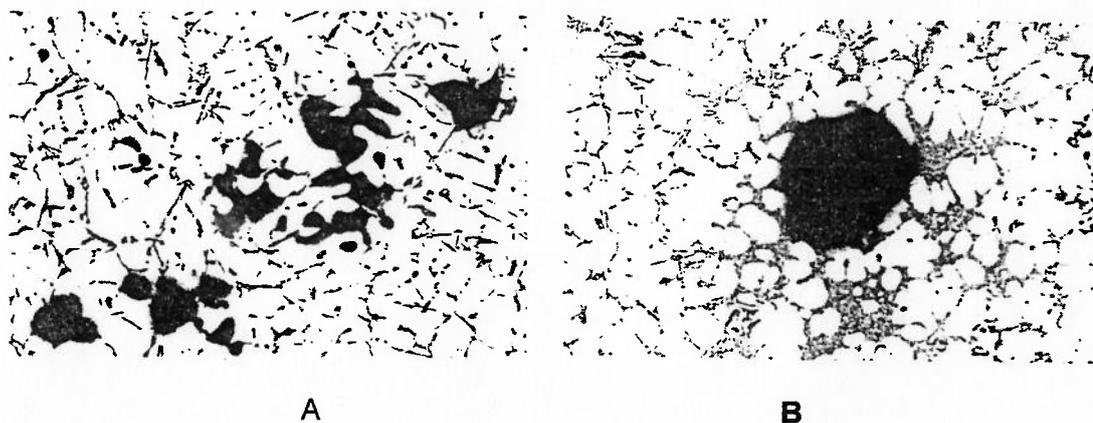


Figura 59 - Micrografias de ligas A356 não-modificada (A) e modificada com estrôncio (B), mostrando a morfologia dos poros (52).

Iwahori et alli (54), também observaram reduções na tendência a rechupes concentrados, em liga Al-7%Si, após modificação com sódio ou com estrôncio.

Darioushi e Gruzleski (118) estudaram o efeito da modificação com estrôncio em ligas Al-5,7%Si, A356 e Al-8,1%Si, através de solidificação direcional. O nível de hidrogênio dos banhos foi controlado com equipamento TELEGÁS.

Os resultados mostraram que a modificação com estrôncio promoveu aumentos no número e no tamanho das porosidades, resultando em maior volume de poros final.

As Figuras 60 e 61 apresentam alguns dos resultados obtidos, para liga A356 (118).

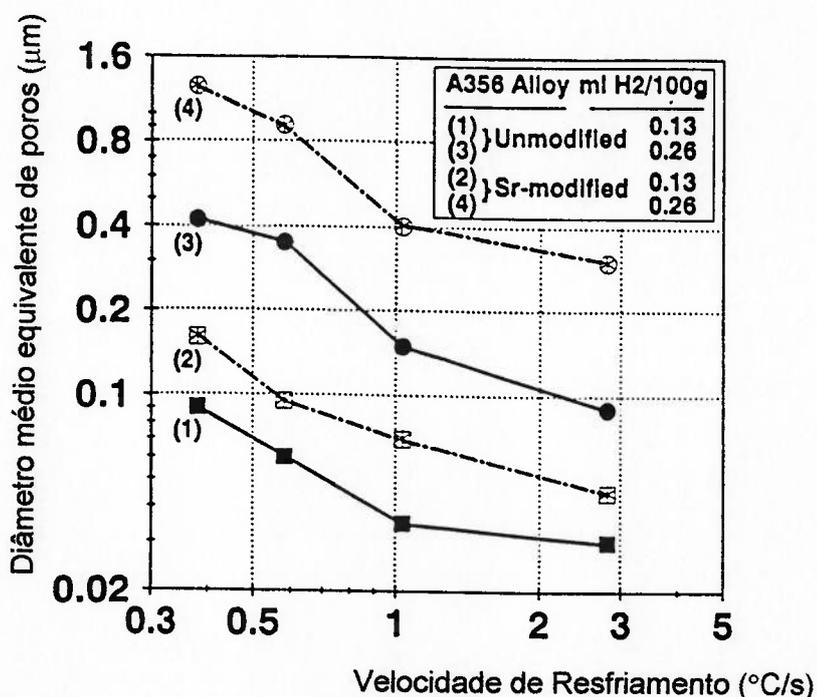


Figura 60 - Efeito da velocidade de resfriamento no tamanho das porosidades, em corpo-de-prova solidificados direcionalmente, de liga A356 com e sem modificação com estrôncio, para vários níveis de hidrogênio (118).

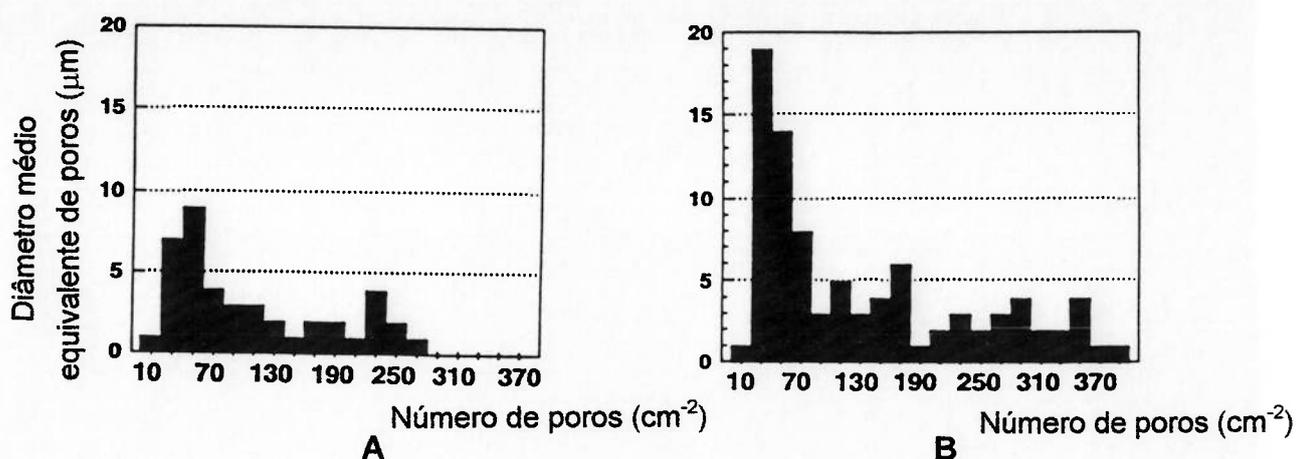


Figura 61 - Distribuição de tamanhos de poros em ligas A356 sem modificação (A) e com modificação com estrôncio, com nível de hidrogênio de 0,26 ml H<sub>2</sub> /100 g de Al, solidificados a 0,38°C/s (118).

Aparentemente, os tratamentos de modificação com sódio ou com estrôncio alteram as condições de solidificação da liga, aumentando a propensão à formação de microporosidades, às custas de reduzir o volume de rechupes concentrados.

Este fenômeno diminuiria a eficiência de massalotagem e aumentaria a fração volumétrica de porosidades distribuídas por toda a peça. Como consequência do maior volume de poros, as propriedades mecânicas são prejudicadas, como mostram os dados da Tabela IX e da Figura 62.

TABELA IX - Efeito do volume de microporosidades sobre as propriedades mecânicas de ligas A356-T6, produzidas em moldes de areia e coquilha metálica. O processo "HIP-Hot Isostatic Pressing" foi utilizado como forma de eliminar os poros, por meio de deformação plástica (39).

Tipo de Molde	Condição	Limite de Resistência (MPa)	Limite de escoamento (MPa)	Alongamento (%)	Limite de Fadiga (Mpa)*
Coquilha	Normal	362	306	10,3	98
	HIP	366	311	12,6	126
Areia	Normal	328	303	2,0	79
	HIP	351	315	4,0	129

\*Limite de Fadiga em Mpa para  $10^7$  ciclos.

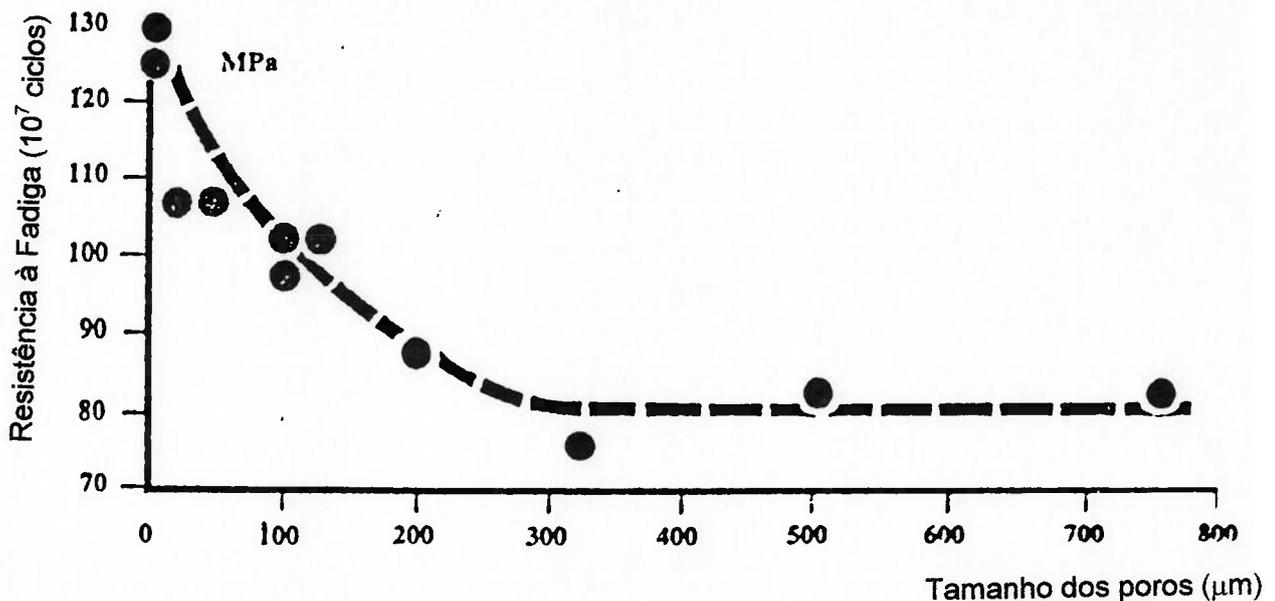


Figura 62 - Efeito do tamanho dos poros no limite de fadiga para  $10^7$  ciclos, em ligas A356 (40).

Devido ao efeito deletério das microporosidades sobre as propriedades mecânicas, uma grande parte do ganho em propriedades, alcançado com a modificação do eutético, ficaria perdida (14). Este fator tem limitado, para

algumas aplicações, a utilização do tratamento de modificação.

As alternativas naturais, nestas condições, seriam o tratamento de modificação com antimônio (50,51) ou a utilização de processos de fundição especiais, que permitam a aplicação de pressão durante a solidificação (16).

Por outro lado, em determinadas aplicações, onde as solicitações mecânicas são baixas, a utilização da modificação com sódio ou com estrôncio diminuiria a necessidade de massalotagem.

A Figura 63 ilustra esta situação, para peças fundidas em areia que, sem modificação, apresentaram rechupes concentrados, e que, após modificação com sódio, apresentaram microporosidades dispersas (14). Caso semelhante foi mostrado na Figura 7 (Capítulo 2), para tampas de carter.

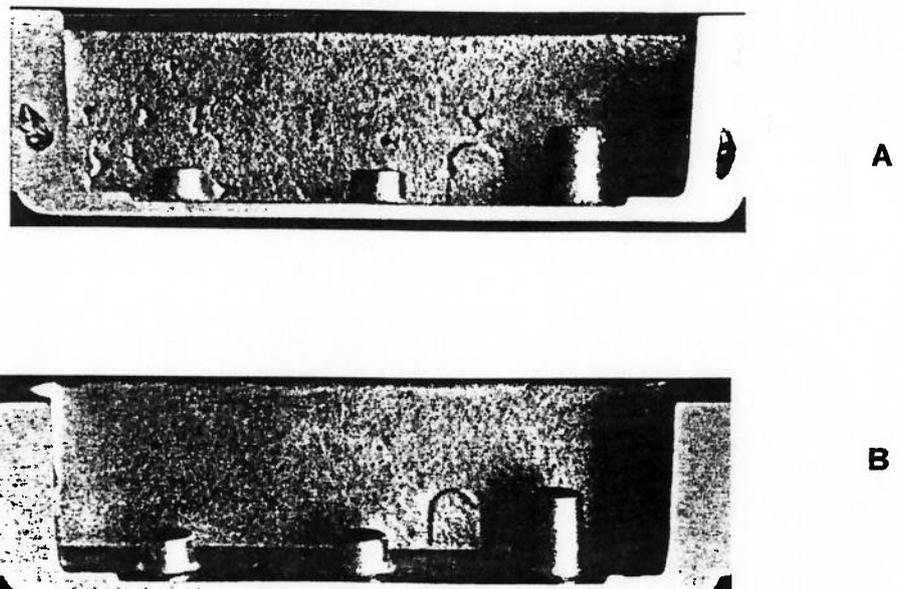


Figura 63 - Peças fundidas, em corte; (A)-estado não-modificado, apresentando rechupes concentrados, internamente e superficialmente; (B)-estado modificado com sódio, sem rechupes concentrados (14).

Apesar destes marcantes efeitos dos tratamentos de modificação no comportamento das ligas Al-Si hipoeutéticas, os mecanismos envolvidos não são conhecidos (47-54).

Na literatura técnica são encontradas inúmeras hipóteses para explicar o fenômeno (47-54). As mais aceitas restringem-se ao efeito das modificações com sódio ou com estrôncio, não havendo menções ao caso do antimônio.

Segundo estas hipóteses, as diferentes explicações para o aumento na formação de microporosidades com a modificação seriam:

1. A modificação promove um super-resfriamento na temperatura da reação eutética. Em consequência, o intervalo de solidificação é expandido, promovendo uma maior extensão da zona pastosa e uma maior formação de microporosidades (48,49).
2. A modificação reduziria a capacidade de alimentação interdendrítica, aumentando a formação de microporosidades (13,48-52).
3. A modificação promoveria uma maior absorção de hidrogênio pelos banhos, com conseqüente formação de maior volume de poros (53,119-122).
4. A modificação reduziria a tensão superficial do banho, facilitando a nucleação de porosidades (46,48,49,51).
5. A modificação aumentaria a quantidade de inclusões de óxidos do banho, facilitando a formação de microporosidades, por servirem de substrato para nucleação (46,48-51) e por absorverem maior quantidade de hidrogênio em suas superfícies (46,50-53).

Até a realização do presente estudo, a hipótese 1 não havia sido estudada experimentalmente.

A hipótese 2 foi parcialmente comprovada por Uto et alli (123), que avaliaram a capacidade de movimentação do líquido interdendrítico, em ligas Al-7%Si, sem modificação e com modificação com sódio e com antimônio. Os resultados mostram valores de permeabilidade aparente/viscosidade superiores para ligas não-modificadas ou com antimônio, em relação à liga com sódio, como mostrado na Figura 64.

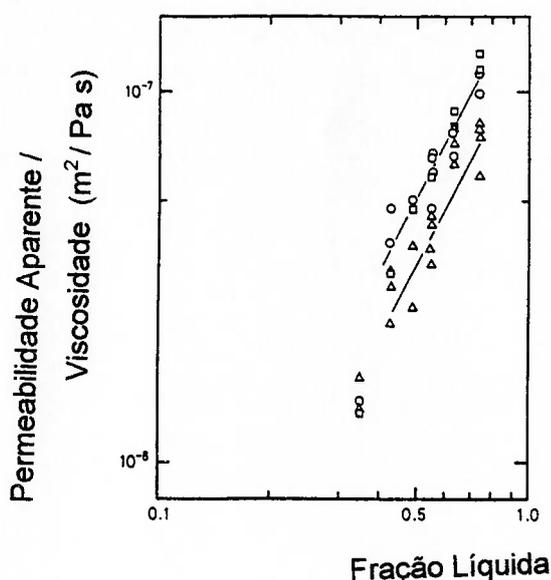


Figura 64 - Valores de permeabilidade aparente/viscosidade, para ligas Al-7%Si, sem modificação (o) e modificadas com sódio ( $\Delta$ ) ou com antimônio ( $\square$ ) (123).

A hipótese 3 foi estudada através do controle do nível de hidrogênio dos banhos, antes e após o tratamento de modificação. Alguns autores encontraram resultados divergentes (50,124), provavelmente pela dificuldade experimental dessas determinações. Entretanto, em estudos mais sistemáticos, mostrou-se que a velocidade de reabsorção de hidrogênio, após a desgaseificação,

praticamente não é alterada, com o tratamento de modificação com estrôncio (118,125,126). A figura 65 mostra alguns dos resultados destes estudos.

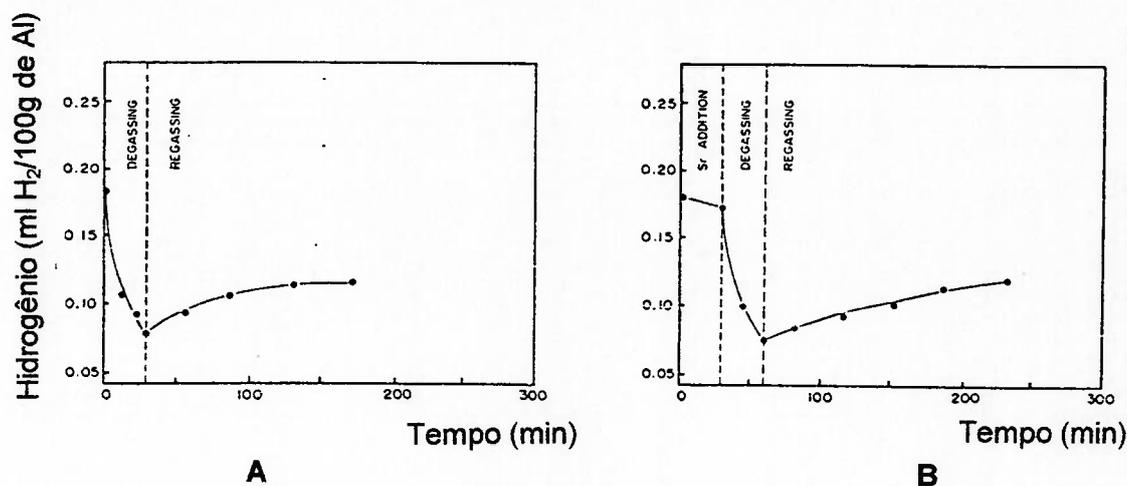


Figura 65 - Evolução no teor de hidrogênio com o tempo, em ligas em ligas A356 com e sem modificação com estrôncio, antes e após degaseificação. (A)-não-modificada; (B)-modificada com 0,014%Sr (126).

A hipótese 4 foi comprovada parcialmente em estudo recente (127); entretanto, os autores afirmam que a redução na tensão superficial medida não seria capaz, individualmente, de explicar as variações nos volumes de microporosidades observadas com a modificação.

A hipótese 5 nunca foi estudada diretamente. Contudo, recente artigo de Mohanty et alli (114) mostrou que a incorporação de inclusões de óxidos artificiais ao banho não aumenta o volume de microporosidades, mas somente altera sua dispersão.

Os estudos relatados não são conclusivos sobre os efeitos dos tratamentos de modificação, no comportamento de solidificação da liga, que pudessem explicar a variação na propensão à formação de microporosidades.

A presença dos elementos sódio, estrôncio e antimônio, que têm um caráter tenso ativo, também pode estar alterando outras propriedades da liga, além das previstas, que levariam à modificação do eutético.

São muito discutidas, na literatura, as conseqüências da modificação sobre a nucleação e crescimento do eutético Al-Si. Entretanto, pode-se prever alterações também sobre a forma de crescimento das dendritas de fase  $\alpha$ , como será discutido no próximo item.

#### 4.4) EFEITO DA MODIFICAÇÃO SOBRE AS DENDRITAS DE FASE $\alpha$

As figuras 66 a 68 exibem os diagramas de equilíbrio Al-Na, Al-Sr, Al-Sb, respectivamente (42-45).

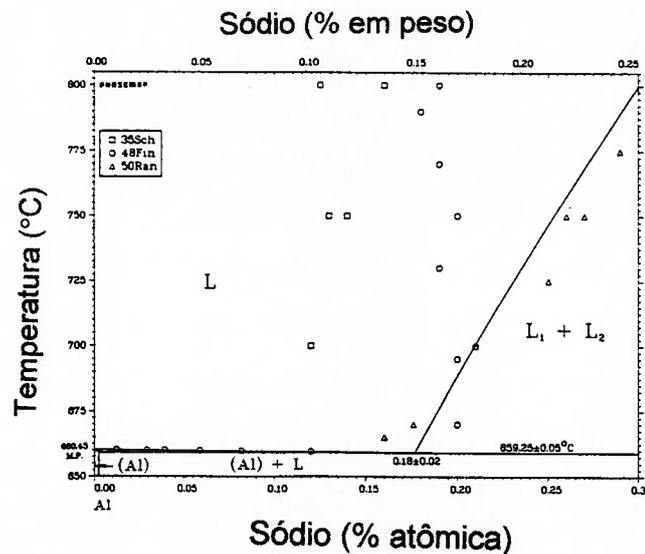


Figura 66 - Diagrama de equilíbrio Al-Na (parcial). A máxima solubilidade de sódio na fase  $\alpha$  é de cerca de 0,002% (42).

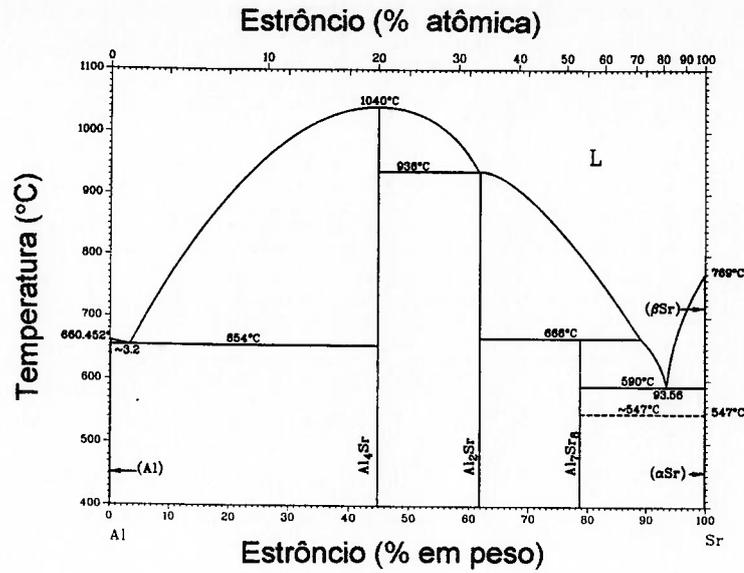


Figura 67 - Diagrama de equilíbrio para ligas Al-Sr. Observar que não há dissolução de Sr na fase alumínio (42).

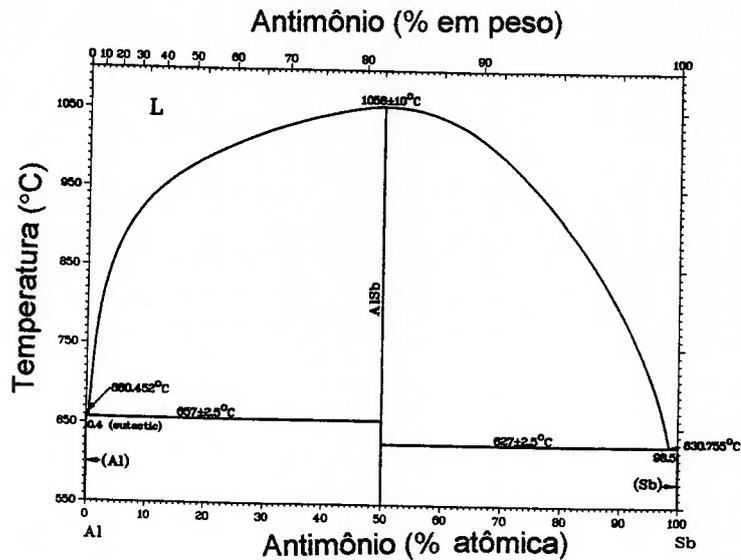


Figura 68 - Diagrama de equilíbrio para ligas Al-Sb. Observar que não há dissolução de Sb na fase alumínio (42).

Com base nos diagramas de equilíbrio, é possível calcular os valores de coeficientes de partição  $k$  do sódio, do estrôncio e do antimônio na temperatura eutética, pela divisão entre a máxima solubilidade do elemento na fase  $\alpha$  e a composição do eutético, como fizeram Backerud et alli (56).

Assim teríamos:

$$k_{Na} = 0,002 / 0,15 = 0,013$$

$$k_{Sr} = 0 / 3,11 = 0$$

$$k_{Sb} = 0 / 1,80 = 0$$

Os resultados mostram que os coeficientes de partição, para todos os casos, são extremamente baixos. Desse modo, deve-se esperar uma influência dos elementos modificadores sobre o coeficiente de partição de solutos no alumínio (o principal elemento é o silício- $k_{Si} = 0,13$ ), ou seja, na presença de elementos modificadores o coeficiente de partição final dos solutos será ainda menor do que o da liga não-modificada.

Em consequência, ocorre uma maior segregação de elementos para o líquido à frente da interface, determinando uma maior instabilidade no avanço da interface sólido/líquido. Como resultado, após tratamentos de modificação a morfologia dendrítica será alterada.

Para efeito de comparação, o coeficiente de partição do sódio é da mesma ordem de grandeza que o do ferro no alumínio ( $k_{Fe} = 0,022$ ). Na Figura 23 (Capítulo 3), mostrou-se o efeito de 0,5% de ferro na forma de crescimento da fase  $\alpha$ , observando-se um crescimento acentuadamente dendrítico, com grande tendência à ramificações dos braços secundários, em consequência do maior super-resfriamento constitucional (56).

Da mesma maneira, este fator pode determinar diferenças nas características de solidificação de ligas, quando fabricadas com matérias primas de alta pureza em comparação com ligas recuperadas a partir de sucatas

(recicladas), que apresentam um maior nível de impurezas, tais como Fe, Zn, Mg, Cr, Mn, etc.

Eklund e Vourinen (128) estudaram o efeito das impurezas contidas em ligas recuperadas na tendência à formação de microporosidades e concluíram haver uma relação direta do nível de porosidades com o teor de ferro. Entretanto, a interpretação dos autores é especulativa, tentando correlacionar o teor de ferro à capacidade de alimentação interdendrítica.

O coeficiente de partição do ferro e dos elementos modificadores é da mesma ordem de grandeza, esperando-se um efeito semelhante após os tratamentos de modificação, em relação às dendritas de fase  $\alpha$  de uma liga Al-Si não-modificada.

Se compararmos o efeito dos modificadores entre si, baseados nos coeficientes de partição e no teor típico de cada elemento, nota-se que o sódio deverá apresentar o efeito menos intenso ( $k= 0,013$  e  $Na\sim 0,005\%$ ), seguido pelo estrôncio ( $k= 0$  e  $Sr\sim 0,01\%$ ) e, finalmente, o antimônio ( $k= 0$  e  $Sb\sim 0,15\%$ ). Deve-se destacar que o teor de estrôncio é superior em até 10 vezes ao do sódio, enquanto que o antimônio é cerca de 100 vezes superior.

Outro aspecto é a temperatura do eutético Al-Na, 659 °C, somente 1 °C abaixo da temperatura de fusão do alumínio. Para antimônio e para estrôncio, o diferencial nestas temperaturas é superior, 3 e 6 °C, respectivamente.

Sob este aspecto, fica evidente que a modificação com sódio deve apresentar o efeito menos acentuado, sobre o super-resfriamento constitucional e sobre a morfologia das dendritas de fase  $\alpha$ . Por outro lado, a modificação com

antimônio deve promover as alterações mais profundas na morfologia das dendritas.

A morfologia final das dendritas de fase  $\alpha$  é alcançada após duas etapas de formação, como discutido no Capítulo 3: inicialmente o crescimento dos grãos e, posteriormente, o engrossamento dos braços de dendritas. Os tratamentos de modificação devem afetar ambas as etapas.

Vários mecanismos de engrossamento foram propostos, para explicar o aumento no espaçamento entre braços dendríticos que ocorre do ponto de coerência de dendritas até o início de formação do eutético Al-Si (129,130). Os mais aceitos são o crescimento competitivo e o coalescimento, como mostrado esquematicamente na Figura 69.

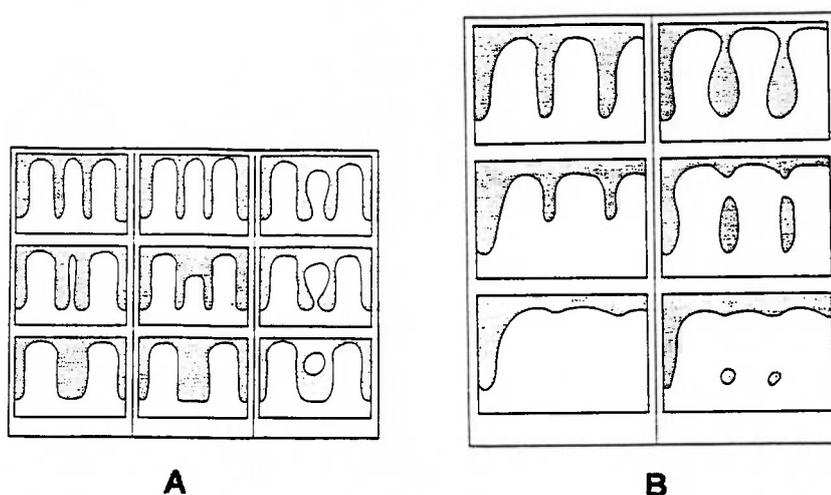


Figura 69 - Modelos de crescimento competitivo (A) e coalescimento (B) de braços de dendritas (129).

Estudos recentes de Hamed e Elliott (131-133) mostram que os tratamentos de refino dos grãos, de modificação com estrôncio e de modificação com antimônio, reduzem o espaçamento entre braços secundários de dendritas e a taxa de engrossamento nas ligas Al-7%Si-0,5%Mg.

Segundo os autores, os resultados de espaçamento entre braços secundários (“**DAS<sub>f</sub>**”) podem ser calculados em função do tempo local de solidificação, através da equação:

$$\mathbf{DAS_f = A \cdot T_f^{0,30}} \quad [7]$$

onde:

**T<sub>f</sub>** = tempo local de solidificação;

**A** = varia com os tratamentos da liga (como mostra a Tabela X).

Do mesmo modo, os autores descrevem o engrossamento segundo a equação abaixo:

$$\mathbf{DAS_f = (DAS_i + 33.M.T_f)^{0,33}} \quad [8]$$

onde:

**DAS<sub>f</sub>** = espaçamento de braços secundários final;

**DAS<sub>i</sub>** = espaçamento de braços secundários inicial;

**M** = varia com os tratamentos da liga (como mostra a Tabela X).

TABELA X - Valores das constantes **A** e **M** utilizadas para os cálculos de espaçamento entre braços secundários de dendritas nas equações 6 e 7 (131-133).

Tratamento	Valores de A	Valores de M
Sem tratamento	10,7	22,46
Modificação com Sr	9,35 (-13%)	20,80 (-7%)
Modificação com Sb	8,44 (-21%)	15,22 (-32%)
Refino	9,40 (-12%)	20,80 (-7%)
Refino + Modificação com Sr	9,03 (-16%)	17,06 (-24%)

OBS- Os valores das diferenças, em relação à liga não-modificada, estão entre parênteses.

Os valores da Tabela X mostram o efeito dos tratamentos de modificação com estrôncio ou com antimônio, na redução dos espaçamentos finais de braços secundários de dendritas. Deve-se destacar o intenso efeito do antimônio, como havia sido previsto anteriormente com base nos valores de coeficiente de partição.

Backerud et alli (84) estudaram o efeito dos tratamentos de refino e de modificação com estrôncio sobre alguns parâmetros do crescimento das dendritas de fase  $\alpha$ , em ligas A356, através de análise térmica e de monitoramento de torque. A Tabela XI mostra alguns dos principais resultados obtidos de curvas como as da Figura 42.

TABELA XI - Efeito dos tratamentos de refino e de modificação sobre o crescimento de dendritas de fase  $\alpha$ , obtidos a partir de curvas de análise térmica e de torquímetro, para ligas A356 (84).

Adições ao banho/Tratamento	Fração p/ coerência (%)	Fração p/ rigidez (%)	DAS ( $\mu\text{m}$ )	Tamanho dos grãos ( $\mu\text{m}$ )	Velocidade de crescimento. ( $\mu\text{m/s}$ )
Sem tratamento	19	63	89	1072	30,5
0,1%Ti	24	70	90	495	10,4
0,08%B	29	71	94	403	6,7
0,002%Sr-30 min.	23	66	90	657	13,4
0,02%Sr-60min.	20	66	91	811	18,0

Resultados semelhantes foram apresentados em outro artigo do mesmo grupo (86), mostrando o efeito dos tratamentos de refino e de modificação, em outras ligas, como pode ser visto na Tabela XII.

TABELA XII - Resultados sobre o efeito dos tratamentos de refino e de modificação, com estrôncio ou com sódio, sobre o crescimento das dendritas de fase  $\alpha$ , em várias ligas Al-Si (86).

Ligas	Adições ao banho	Fração p/ coerência (%)	Tamanho dos grãos ( $\mu\text{m}$ )	Velocidade de crescimento ( $\mu\text{m/s}$ )
Al-7%Si	sem tratamento	14	501	15
	0,01%Sr + 0,01%Ti	17-18	420	11
Al-11%Si	sem tratamento	8-9	714	33
	0,01%Sr + 0,01%Ti	14	561	17
A380	sem tratamento	11	3141	73
	0,02%Sr	14	2513	49
	0,1%Ti	16	823	14
	0,1%B	17	482	6
	0,02%Sr + 0,1%Ti	18	652	8
	0,1%Na + 0,1%B	20	443	4

Em ambas as Tabelas, a velocidade média de crescimento das dendritas foi calculada através da divisão entre o tamanho de grãos e o tempo, entre o início de solidificação e o ponto de coerência (84,86).

Deve-se destacar que, em todos os casos apresentados, com os tratamentos de refino e de modificação com sódio ou com estrôncio, houve redução no tamanho dos grãos e nas velocidades de crescimento de dendritas, bem como observaram-se aumentos nas frações sólidas para o ponto de coerência das dendritas.

A maior fração sólida para coerência deve aumentar a eficiência de alimentação, por retardar a formação da rede de dendritas (vide Capítulo 4.3). Com isto, há uma maior eficiência de alimentação, com menor geração de microporosidades, explicando o efeito dos refinadores de grãos. Entretanto, este efeito é contrário à observação de maiores volumes de microporosidades em ligas modificadas com sódio ou com estrôncio.

Por outro lado, com os menores tamanhos de grãos, resultantes dos mesmos tratamentos, deve haver uma diminuição da permeabilidade interdendrítica (vide Capítulo 4.3), aumentando a tendência à formação de microporosidades. Esta pode ser a explicação para os efeitos do sódio e do estrôncio, embora contraditória com o efeito dos refinadores de grãos (e do antimônio).

Efeito análogo deveria ser observado em função da redução do espaçamento interdendrítico provocado pelos tratamentos de refino e de modificação; isto é, com esta redução, diminui a permeabilidade interdendrítica e, conseqüentemente, aumenta a tendência à formação de microporosidades e microporosidades (131-133). Entretanto, esta expectativa não é compatível com o baixo volume de microporosidades, observado com o tratamento de modificação com antimônio.

Os resultados apresentados na Tabela XI não mostram variações significativas nos valores de espaçamento entre braços secundários em função do tratamento, ao contrário do que seria esperado.

Naturalmente, alterações na morfologia das dendritas, como as acima descritas, devem afetar a capacidade de alimentação interdendrítica.

Outro fator a ser considerado é o efeito dos elementos modificadores sobre as propriedades do líquido interdendrítico. Vários autores mediram a viscosidade de ligas de alumínio, antes e após tratamento de modificação com sódio, encontrando reduções sensíveis nesta propriedade (134-136). Apesar disto, os artigos que discutem o aumento do nível de porosidades com a modificação não mencionam este fator, que certamente tem um papel importante.

Na literatura, não foram encontradas medidas de viscosidade correspondentes aos tratamentos de modificação com estrôncio ou com antimônio.

Do exposto acima, pode-se prever alterações nas dendritas de fase  $\alpha$  e nas propriedades do líquido interdendrítico, em consequência dos tratamentos de modificação. Entretanto, a correlação entre estes efeitos e a maior ou menor tendência à formação de microporosidades não está claramente abordada na literatura técnica.

## 5. OBJETIVOS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O objetivo desta tese é estudar o efeito dos tratamentos de modificação com sódio, com estrôncio e com antimônio sobre a formação de microporosidades durante a solidificação de ligas alumínio-silício. Para este estudo escolheu-se a liga A356, pela sua larga utilização e pela existência de abundante literatura.

Esta pesquisa constitui-se de 6 séries de experiências que buscaram comprovar ou descartar hipóteses existentes na literatura, para explicar o aumento da tendência à formação de microporosidades após modificação com sódio ou estrôncio, e a redução desta tendência após modificação com antimônio.

Inicialmente, procurou-se confirmar os dados da literatura sobre o efeito dos tratamentos de modificação na formação de microporosidades (Série I).

Posteriormente, criaram-se experimentos críticos para avaliar algumas hipóteses existentes na literatura e para aprofundar os conhecimentos sobre os mecanismos que regem a formação de microporosidades em ligas de alumínio (séries II a V).

Finalmente, através de exame metalográfico em lupa estereoscópica e em microscópio eletrônico de varredura, em amostras com e sem modificação, foi possível determinar os mecanismos atuantes na formação de microporosidades em cada caso (Série VI).

As séries de experiências desenvolvidas neste trabalho estão listadas abaixo:

- Série I - Efeito da modificação sobre a formação de microporosidades.
- Série II - Efeito do super-resfriamento da reação eutética sobre o volume de microporosidades.
- Série III - Efeito da modificação sobre a evolução das microporosidades com o progresso da solidificação.
- Série IV - Efeito da modificação sobre a viscosidade do alumínio líquido.
- Série V - Efeito da modificação sobre a capacidade de alimentação interdendrítica.
- Série VI - Efeito da modificação sobre a morfologia das dendritas de fase  $\alpha$ .

### 5.1) SÉRIE I - EFEITO DA MODIFICAÇÃO SOBRE A FORMAÇÃO DE MICROPOROSIDADES

A primeira série de experiências objetivou avaliar a formação de microporosidades na liga A356, nos estados não-modificado e modificado com sódio, com estrôncio e com antimônio.

Para avaliar o efeito do tratamento de modificação sobre o volume de microporosidades, as demais condições experimentais foram mantidas constantes, como será discutido a seguir. Como o nível de hidrogênio tem relação direta com o volume de microporosidades, considerou-se fundamental manter este parâmetro sob controle.

Nesta série, todas as cargas foram feitas com uma pré-liga de composição A356, preparada a partir de ligas puras em forno de indução. Todos os banhos receberam tratamento de refino de grãos.

Foram realizadas 9 corridas, sendo 3 não-modificadas e 6 modificadas (2 com cada um dos elementos modificadores estudados).

De cada corrida foram fundidas 2 barras de 25x25x250 mm, para avaliação do nível de microporosidades (semelhantemente à barra utilizada na Referência 25) e retirada uma amostra para análise térmica.

O procedimento detalhado de cada corrida está descrito a seguir:

- **Forno:** Tipo cadinho, com aquecimento por maçarico a gás (GLP), utilizando um cadinho de grafita com capacidade para 10 kg.

- **Carga**: 8 kg de pré-liga com a seguinte composição química: 7,27% Si, 0,41% Mg, 0,15% Fe, 0,10%Ti, 0,08% Mn, 0,0007% P.

- **Tratamento do banho**: Todas as corridas foram refinadas através da adição de 0,10% de titânio na forma de pré-liga Al-5%Ti-1%B. Nas corridas modificadas foram feitas adições de 0,10% de sódio metálico ou 0,03% de estrôncio na forma de liga Al-10%Sr ou 0,25% de antimônio metálico. Em todos os casos, as adições foram protegidas por papel alumínio, sendo submersas no banho através de sino metálico. Foi necessário um tempo de dissolução de 20 minutos a todas as adições, excetuando-se o sódio (de dissolução imediata).

Após o tempo de dissolução, ajustou-se o nível de hidrogênio do banho em 0,13 ml H<sub>2</sub>/100g de alumínio. A determinação do nível de hidrogênio foi feita através de equipamento TELEGÁS com sonda ALSCAN.

Quando o nível de hidrogênio medido estava acima do valor desejado, procedia-se a uma degaseificação por borbulhamento de nitrogênio super-seco (<3ppm de H<sub>2</sub>O), através de uma lança de grafita. Quando o nível de hidrogênio medido estava abaixo do valor desejado, procedia-se a repetidas retiradas da camada superficial de óxidos que sobrenadava o banho, através de escumador, até que a absorção de hidrogênio do ar elevasse o teor desse elemento ao nível desejado.

- **Temperatura de vazamento**: A temperatura de vazamento foi medida através de pirômetro de imersão com termopar tipo K protegido por um tubo de aço inoxidável de diâmetro 1,5 mm. As temperaturas de vazamento estiveram entre 710 e 730 °C.

Em todas as corridas, procedeu-se ao vazamento com o próprio cadinho de grafita. Este procedimento objetivou eliminar a transferência do metal do forno para a panela de vazamento, o que promoveria a geração de inclusões de óxidos devido à turbulência e, conseqüentemente, poderia alterar a condição de nucleação das porosidades.

- **Análise térmica:** De cada uma das nove corridas foi retirada uma amostra para análise térmica, em um molde cerâmico de diâmetro médio de 50mm e 90mm de profundidade. As medidas de temperatura foram feitas por um termopar tipo K, protegido por um tubo de aço inoxidável de 2,5 mm de diâmetro.

As medidas de temperatura foram armazenadas em sistema computadorizado de aquisição de dados para posterior obtenção das curvas de análise térmica e determinação do super-resfriamento do eutético, nas ligas com tratamento de modificação.

- **Volume de microporosidades:** De cada corrida foram vazadas duas barras de 25x25x250 mm, em um molde de areia aglomerada com óleo (“petro-bond sand”). Objetivando alcançar solidificação direcional na barra (garantindo a inexistência de rechupes), num extremo da barra foram utilizados resfriadores de grafita e no outro um massalote de 50 mm de diâmetro por 100 mm de altura, como pode ser visto na Figura 70.

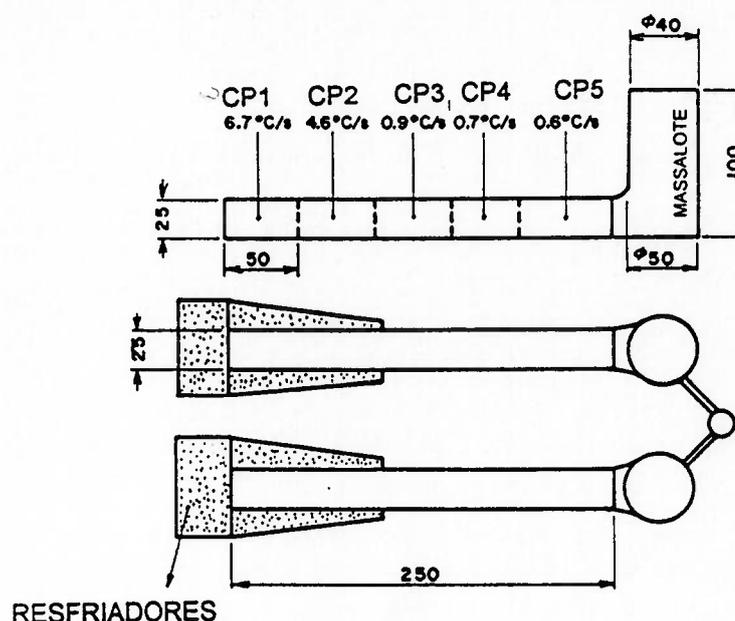


Figura 70 - Esquema de fundição de barras de 25x25x250 mm, mostrando o uso de resfriadores de grafite em um extremo e massalote no outro. A velocidade de resfriamento ao longo da barra e a posição de corte dos 5 corpos-de-prova estão representados na figura.

Para determinar o gradiente de temperaturas ao longo da barra, em um experimento preliminar foram utilizados 5 termopares tipo K, de 1,5 mm de diâmetro, posicionados a cada 50 mm. Os valores foram acumulados em microcomputador e obtidas as curvas de resfriamento em cada ponto. As velocidades de resfriamento médias entre a temperatura liquidus e o patamar eutético estão representadas na Figura 70.

Note-se que os valores alcançados no ponto 1, junto aos resfriadores, de 6,7 °C/s, é pelo menos uma ordem de grandeza superior ao alcançado no ponto 5, junto ao massalote, de 0,6 °C/s, garantindo um forte gradiente térmico em direção ao massalote.

O valor de velocidade de resfriamento no ponto 1 é da mesma ordem de grandeza que os alcançados em moldes permanentes vazados por gravidade, entre 5 e 15 °C/s (1).

Após o vazamento das 9 corridas desta série as barras foram seccionadas, em serra de fita, em 5 corpos-de-prova de 25x25x50 mm e numerados de 1 a 5, como mostrado na Figura 70.

As medidas de densidade foram feitas pelo método de Arquimedes, determinando-se o peso das amostras ao ar e submersas em água a 20 °C, com algumas gotas de umectante (Teepol 610), para melhorar a molhabilidade dos corpos-de-prova. A balança utilizada foi digital, com precisão de 0,01 g.

Os valores de densidade medidos foram corrigidos, de acordo com as variações nos teores de silício de cada corrida. O mesmo procedimento foi adotado nas barras modificadas com antimônio, devido ao elevado peso específico deste elemento.

A determinação do volume porcentual de microporosidades foi feita através da divisão entre a densidade de cada corpo-de-prova e a densidade de referência. O valor de densidade adotado como referência, para a liga A356 sem porosidades, foi o maior encontrado em corpos-de-prova de 25x25x10 mm retirados junto ao resfriador, na ponta das barras de liga não-modificada, como mostrado na Figura 71.

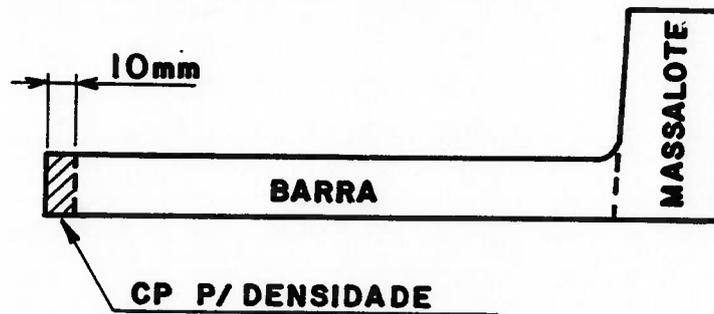


Figura 71 - Esquema de retirada dos corpos-de-prova de 25x25x10 mm, para medida de densidade de referência.

Os resultados de densidade foram tratados estatisticamente através de determinações dos desvios padrões e, posteriormente, dos intervalos de confiança para 95% de certeza.

Para análise metalográfica, foram retiradas amostras na seção transversal das barras, no centro do comprimento de 50 mm, dos corpos-de-prova 1,3, e 5, como pode ser visto no esquema da Figura 72.

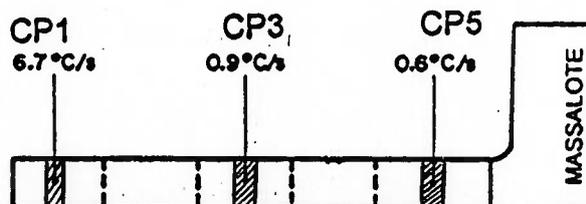


Figura 72 - Esquema de retirada dos corpos-de-prova para exame metalográfico das barras, nas posições 1, 3 e 5.

**Técnica metalográfica - Procedimento de corte:** Foram utilizados cortes com serra e com disco abrasivo, ambos com sistema de refrigeração, para evitar possíveis alterações microestruturais decorrentes do aquecimento. A superfície após corte apresentou-se totalmente encruada (por se tratar de um material de baixa dureza), exigindo lixamento da região a ser observada, mesmo antes do embutimento (lixa nº 100).

**Embutimento:** Todos os corpos-de-prova foram embutidos com resina sintética de polimerização rápida a frio.

**Lixamento:** A preparação da superfície metalográfica foi feita através de lixamentos sucessivos, em lixas d'água com abrasivo de SiC nº 180, 240, 360, 400 e 600, de forma mecanizada. Para facilidade de controle do lixamento, a cada troca de lixa procedeu-se a uma rotação do corpo-de-prova de 90°.

**Polimento:** Foi utilizado polimento mecânico em polítrizes revestidas com panos impregnados com material abrasivo. Esta operação constituiu-se de quatro etapas, a saber:

- a) Desbaste - utilizando pano de algodão (Metcloth-Büehler) com pasta de diamante de 6  $\mu\text{m}$ .
- b) Polimento intermediário - utilizando pano de algodão (Selvyt-Büehler) com pasta de diamante de 3  $\mu\text{m}$ .
- c) Polimento Final - pano de algodão (Microcloth-Büehler) com pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$ .
- d) Polimento para Fotografia - pano de material sintético (Naplan-Solotest) com solução aquosa de sílica coloidal (30%) - Nalco 30, com partículas entre 11 e 16 nm.

Alguns cuidados especiais foram importantes para o polimento das amostras :

- A rotação das politrizes foi baixa e procedeu-se ao polimento com pequena pressão sobre os corpos-de-prova (quanto mais fino o polimento, menor a pressão).
- No caso de amostras com poros foi utilizada limpeza ultra-sônica no final do lixamento e a cada etapa do polimento, para garantir a retirada de material abrasivo dos poros.

**Ataque micrográfico:** Nas ligas A356 é possível observar todas as fases presentes sem a necessidade de ataque.

**Metalografia quantitativa:** Utilizou-se a técnica de metalografia quantitativa automática, para determinação do volume de poros por unidade de área.

Para esta avaliação os corpos-de-prova foram retiradas na seção transversal da região 5 das barras, por se tratar de uma região de baixa velocidade de resfriamento e sem problemas de alimentação (localizada a 25 mm do massalote).

As determinações foram feitas em 170 campos por amostra, através da utilização de microscópio Neophot 30, equipado com analisador de imagem Leco L-2001.

## **5.2) SÉRIE II - EFEITO DO SUPER-RESFRIAMENTO DA REAÇÃO EUTÉTICA SOBRE O VOLUME DE MICROPOROSIDADES**

Como visto no Capítulo 4, alguns autores atribuem a maior formação de microporosidades, em ligas modificadas com sódio ou estrôncio, ao super-resfriamento do eutético. Segundo este mecanismo proposto, o rebaixamento da temperatura do eutético tornaria o intervalo de solidificação maior, aumentando a extensão da zona pastosa e dificultando a alimentação interdendrítica.

A segunda série de experiências objetivou avaliar esta hipótese. Para isto mediu-se o volume de microporosidades formadas em ligas modificadas e não-modificadas que apresentavam rigorosamente o mesmo intervalo de solidificação (diferença entre a temperatura liquidus e o patamar eutético).

Para a produção de ligas com o intervalo de solidificação constante, avaliaram-se os valores do super-resfriamento do eutético, em cada condição de modificação (utilizando-se os resultados da Série I). Em seguida efetuaram-se corridas com variações no teor de silício, de modo a alterar a temperatura liquidus dos mesmos valores de temperatura que o super-resfriamento, compensando seu efeito e garantindo o mesmo intervalo de solidificação em todos os casos.

Com este artifício simples, baseado no diagrama de equilíbrio Al-Si, foi possível equilibrar o efeito do rebaixamento do eutético pela modificação, como mostrado esquematicamente na Figura 73.

Foram preparadas ligas sem modificação e com modificação com sódio, estrôncio e antimônio com intervalos de solidificação de 40, 44 e 48°C (por serem estes os intervalos de solidificação das ligas A356 da Série I, respectivamente, para os estados não-modificado, modificado com estrôncio e modificado com sódio).

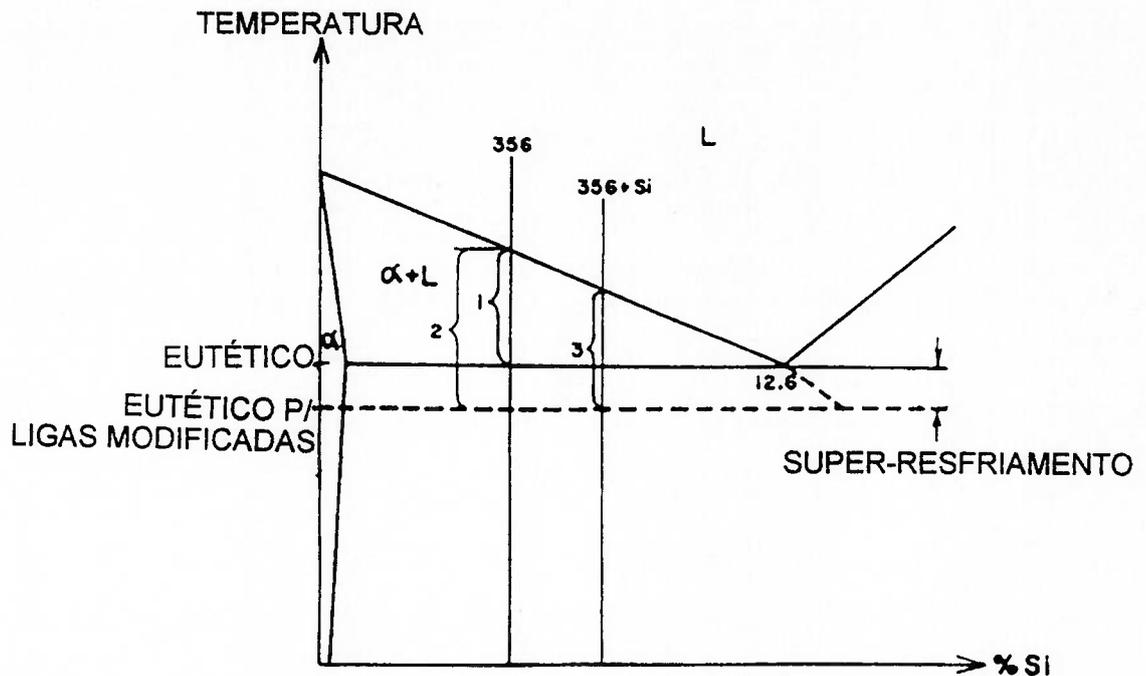


Figura 73 - Diagrama de equilíbrio Al-Si mostrando o esquema de experimentos da Série II, onde variou-se o teor de silício, como forma de equilibrar o efeito do super-resfriamento do eutético das ligas modificadas com sódio ou estrôncio. 1-Liga A356 não-modificada; 2-Liga A356 modificada com sódio ou com estrôncio; 3-Liga A356+Si com modificação, apresentando intervalo de solidificação igual à liga A356 não-modificada.

O procedimento experimental foi semelhante ao utilizado na Série I. Neste caso, as cargas foram constituídas de pré-liga A356 e adições de silício ou alumínio (porcentagem do peso da pré-liga A356), de modo a alterar as temperaturas liquidus, conforme a necessidade. Antes do vazamento, mediu-se o intervalo de solidificação, por meio de análise térmica.

Para a Série II-40, com 40 °C de intervalo de solidificação, tomaram-se os experimentos sem modificação e modificados com antimônio da Série I (que tinham intervalo de solidificação de 40°C), e prepararam-se as corridas modificadas com estrôncio e com sódio, que apresentaram, na Série I, intervalos de solidificação de 44 e 48 °C, respectivamente.

Nas corridas modificadas com estrôncio, procedeu-se à adição de 0,75% de silício na carga, para reduzir a temperatura liquidus de 4 °C.

Nas corridas modificadas com sódio, procedeu-se à adição de 1,5% de silício na carga, para reduzir a temperatura liquidus de 8 °C.

Procedimento semelhante foi adotado nas Séries II-44 e II-48, respectivamente com 44 e 48 °C de intervalo de solidificação, como descrito na Tabela XIII.

TABELA XIII - Procedimento experimental adotado na Série II de experiências.

<b>CONSTITUIÇÃO DAS CARGAS</b>					
Série	Intervalo de solidificação (°C)	Não modificado	Modificação com Sr	Modificação com Na	Modificação com Sb
II-40	40	A356*	A356+0,75%Si	A356+1,5%Si	A356 *
II-44	44	A356+12,5%Al	A356*	A356+0,75%Si	A356+12,5%Al
II-48	48	A356+25%Al	A356+12,5%Al	A356 *	A356+25%Al

\* Adotados da Série I de experiências.

Com o objetivo de aumentar o campo de intervalos de solidificação estudados foram ainda preparadas corridas com intervalos de temperatura de 55°C (não-modificada e modificada com estrôncio) e com cerca de 30°C (modificados com estrôncio, com sódio e com antimônio), utilizando a mesma técnica de adição de alumínio e de silício, respectivamente.

Os volumes de microporosidades na Série II foram determinados por medida de densidade, com procedimento análogo ao da Série I.

### 5.3) SÉRIE III - EFEITO DA MODIFICAÇÃO SOBRE A EVOLUÇÃO DAS MICROPOROSIDADES COM O PROGRESSO DA SOLIDIFICAÇÃO

A Série III de experiências objetivou determinar a fração sólida a partir da qual se formam as porosidades e a sua evolução, durante a solidificação de ligas A356 com e sem modificação.

Esta série constituiu-se de 8 corridas (2 não-modificadas, 3 modificadas com estrôncio, 2 modificadas com sódio e 1 modificada com antimônio).

A preparação das corridas seguiu rigorosamente o procedimento experimental da Série I, mantendo-se o nível de hidrogênio nos banhos em 0,13 ml H<sub>2</sub>/100g Al. A pré-liga utilizada como base das cargas também foi a mesma da Série I.

De cada corrida vazaram-se 5 corpos-de-prova, utilizando-se como moldes, copos de aço estampado. O perfil destes corpos-de-prova fundidos pode ser visto na Figura 74.

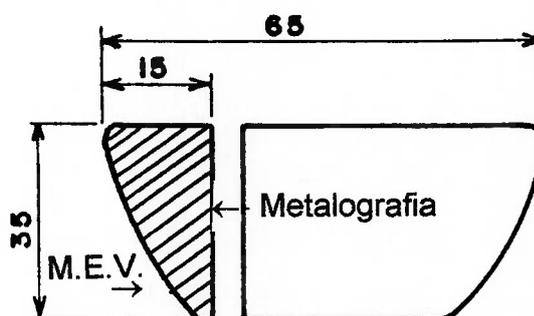


Figura 74 - Esquema mostrando o formato dos corpos-de-prova fundidos na Série III e a retirada de amostras para medida de densidade e metalografia.

Como os moldes metálicos utilizados têm pequena espessura (1,5 mm), após o vazamento há um rápido encharque térmico e o metal solidifica com baixa velocidade de resfriamento. Experimentos preliminares, de análise térmica destes copos, mostraram que a velocidade alcançada foi de 0,5 °C/s, típica de moldes em areia e próxima da obtida na região 5 das barras das Séries I e II (junto ao massalote).

Para permitir a observação das microporosidades (e das microestruturas) em diferentes frações sólidas, utilizou-se o recurso de “congelamento”, ou seja, de resfriamento rápido dos corpos-de-prova, a partir de diferentes estágios de solidificação.

Desse modo, atingindo-se as temperaturas pré-determinadas, os moldes metálicos contendo os corpos-de-prova semi-sólidos foram resfriados em água, até a temperatura ambiente.

As temperaturas de congelamento foram escolhidas levando-se em consideração os dados de análise térmica obtidos na Série I, a saber:

(i) Temperatura liquidus-614 °C;

(ii) Temperatura do eutético:

ligas não-modificadas - 572 °C;

ligas modificadas com antimônio -572 °C;

ligas modificadas com Na ou com Sr - entre 570 e 565 °C;

(iii) Extensão do patamar eutético - aproximadamente 3 minutos.

Os corpos-de-prova foram congelados nas seguintes condições:

1. A 590 °C, correspondendo ao meio de intervalo de crescimento dendrítico, com fração sólida de cerca de 30% (considerando-se os dados da Figura 10-Capítulo 3).
2. A 575 °C, correspondendo ao final do crescimento dendrítico, com fração sólida de cerca de 50% (Figura 10).
3. No início do patamar eutético, com fração sólida de cerca de 55% (Figura 10)..
4. Após 1 minuto e 30 segundos do início do patamar eutético, correspondendo ao meio do crescimento eutético, com cerca de 75% de fração sólida (Figura 10).

Adicionalmente, obteve-se um corpo-de-prova resfriado totalmente ao ar, sem congelamento.

A Figura 75 esquematiza em uma curva de análise térmica típica de liga A356 os pontos de congelamento dos corpos-de-prova.

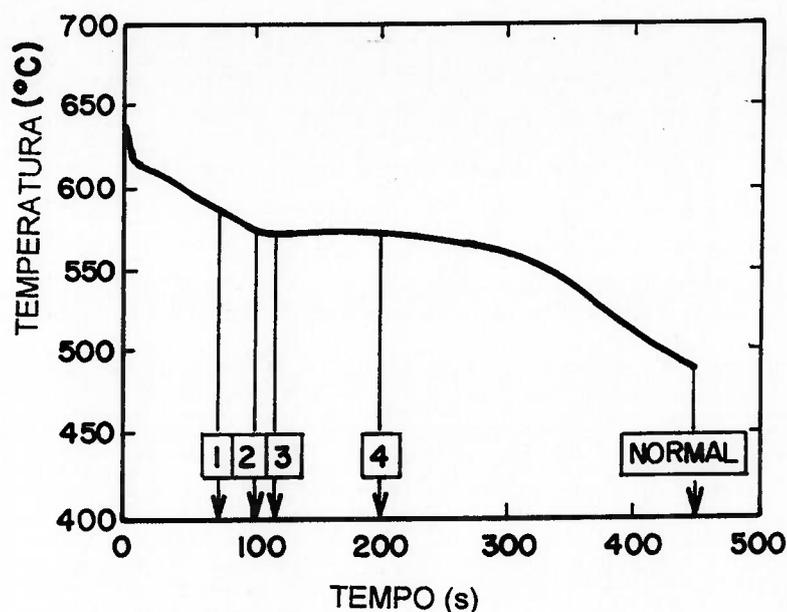


Figura 75 - Curva de análise térmica de liga A356 sem modificação, mostrando os pontos de congelamento, em diferentes estágios de solidificação.

Com o resfriamento rápido a porção solidificada não sofre alterações. Por sua vez, a porção de metal líquido se solidifica, com uma velocidade de resfriamento elevada, superior a 50 °C/s. A microestrutura resultante é formada por fases grossas, correspondendo às partes já solidificadas, e fases extremamente refinadas, correspondentes à fase líquida, no momento do "congelamento".

Com taxas de resfriamento assim elevadas, pode-se considerar que o líquido remanescente se solidifica com frente plana, que se move da superfície em direção ao centro do corpo-de-prova, concentrando nesta área as contrações de solidificação, na forma de rechupes.

Dessa forma, nas regiões periféricas do corpo-de-prova as microporosidades preexistentes são também "congeladas", sendo possível

avaliar o momento de sua nucleação, bem como a sua evolução quanto a tamanho e morfologia, à medida em que a solidificação progride.

Das amostras “congeiadas”, foram retirados corpos-de-prova da região periférica (evitando-se a zona central com rechupe), como mostrado esquematicamente na Figura 74.

A avaliação do volume de microporosidades foi feita através de medidas de densidade, utilizando balança analítica, com precisão de 0,0001 g. As medidas de densidade foram feitas pelo método de Arquimedes, determinando-se o peso das amostras ao ar e submersa em água a 20 °C, contendo algumas gotas de umectante (Teepol 610), para melhorar a molhabilidade.

A fração volumétrica de microporosidades foi obtida comparando-se os valores medidos de densidade dos corpos-de-prova com a densidade de referência adotada na Série I.

Para análise metalográfica observou-se a superfície de corte dos corpos-de-prova, como mostrado na Figura 74.

A técnica metalográfica foi essencialmente a mesma utilizada anteriormente (Séries I e II).

#### **5.4) SÉRIE IV - EFEITO DA MODIFICAÇÃO SOBRE A VISCOSIDADE DO ALUMÍNIO LÍQUIDO**

Alguns autores atribuem aos tratamentos de modificação aumentos na viscosidade do alumínio. Esta alteração poderia diminuir a capacidade de movimentação do líquido interdendrítico, aumentando a tendência à formação de microporosidades.

Na Série IV de experiências avaliou-se o efeito da modificação sobre a viscosidade de banhos de alumínio.

A determinação direta dos valores absolutos de viscosidade em líquidos exige aparatos experimentais de alta precisão, tais como viscosímetros de disco ou de pás. Entretanto, a utilização destes equipamentos, em metal líquido, a temperaturas da ordem de 600 °C, apresenta dificuldades experimentais.

Como forma de contornar estas dificuldades experimentais, adotou-se uma determinação relativa (ou comparativa) da viscosidade, medida através do tempo de escoamento do metal líquido em um copo com orifício na parte inferior (copo Ford, copo CEMP, etc.).

Para uma avaliação mais precisa da hipótese levantada, o metal líquido a ser estudado deveria ser equivalente ao líquido interdendrítico. Durante a solidificação da liga A356 formam-se, inicialmente, dendritas de fase  $\alpha$ , havendo segregação de silício, magnésio e dos elementos modificadores para o líquido residual. Próximo ao ponto eutético, a liga é composta por cerca de 50% de dendritas de fase  $\alpha$  e 50% de líquido, com composição quase eutética

(12,5% silício) e cerca de duas vezes o teor inicial de magnésio e de elementos modificadores.

Nos experimentos da quarta série avaliou-se a viscosidade de banhos que reproduziram esta última condição, a saber:

- Silício  $\cong$  12,5%
- Magnésio  $\cong$  0,5%
- Elementos modificadores: - sem
  - Sr  $\cong$  0,05%
  - Na  $\cong$  0,02%
  - Sb  $\cong$  0,50%

As experiências foram feitas em forno de indução de 5 kg de capacidade, utilizando um cadinho de carbeto de silício.

As cargas de 5 kg foram constituídas de uma pré-liga com composição Al - 12,4%Si-0,54%Mg. O tratamento de modificação, quando utilizado, foi feito através da adição de 0,05% de estrôncio na forma de pré-liga Al-Sr (10% Sr), 0,20% de sódio metálico ou 0,50% de antimônio metálico. Em todos os casos o tempo de dissolução foi de 5 minutos.

Os copos para medida de viscosidade tinham dimensões 70mm de diâmetro superior, 50mm de diâmetro inferior e 110mm de altura. Os copos foram fabricados em casca cerâmica, utilizada em processo de fundição de precisão. A casca cerâmica foi produzida por seis banhos consecutivos de lama cerâmica (constituída de zirconita e sílica coloidal), seguidas por recobrimentos com zirconita granulada, no primeiro capeamento, e chamote granulado, nos capeamentos subseqüentes, secas ao ar e, finalmente, calcinada a 950 °C por 2 horas.

Como forma de controlar a rugosidade e o diâmetro do orifício inferior, adaptou-se um tubo de alumina, com diâmetro interno de 3mm e altura 20mm.

Um esquema do copo cerâmico pode ser visto na Figura 76.

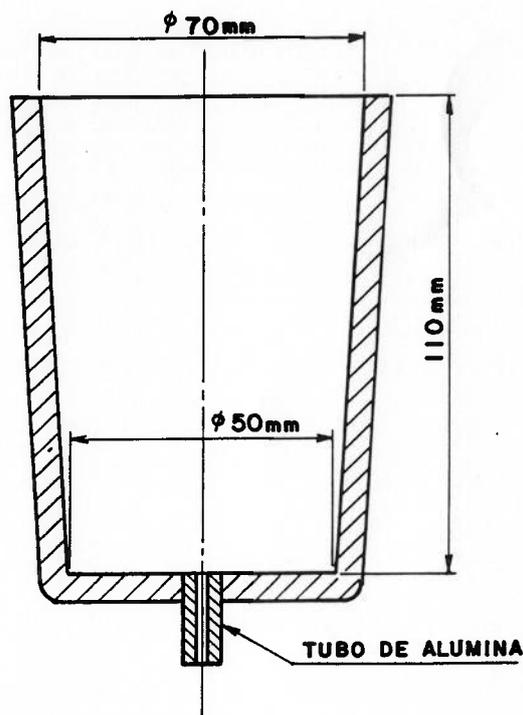


Figura 76 - Esquema do copo cerâmico utilizado na Série IV. Na parte inferior foi utilizado um tubo de alumina, com orifício de 3mm de diâmetro.

Com o banho metálico a cerca de  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , o copo para medida de viscosidade era introduzido no banho (submerso), de modo a promover uma equalização de temperaturas entre o banho e o copo. O controle de temperatura foi feito através de termopar tipo K, colocado no metal líquido contido no interior do copo.

As determinações foram feitas com os banhos a cerca de 650 e 620 °C. Nessas temperaturas, o copo era elevado e recolhia-se por 15 segundos o alumínio líquido que escoava pelo orifício inferior do copo.

Para avaliação relativa das viscosidades dos líquidos, o metal recolhido foi posteriormente pesado, em balança com precisão de 0,01 g. Para permitir uma comparação estatística das diferenças foram calculados os intervalos de confiança para 95% de certeza.

### **5.5) SÉRIE V - EFEITO DA MODIFICAÇÃO SOBRE A CAPACIDADE DE ALIMENTAÇÃO INTERDENDRÍTICA**

A quinta série de experiências objetivou analisar o efeito dos tratamentos de modificação com sódio, com estrôncio ou com antimônio sobre a capacidade de alimentação interdendrítica.

Segundo a literatura (19,30), depois da formação de uma rede de dendritas, a movimentação do líquido, para reposição das contrações de solidificação é alcançada pela alimentação interdendrítica ("Interdendritic Feeding") ou através de deformações na estrutura dos cristais sólidos ("Burst Feeding" ou "Solid Feeding").

Alguns autores afirmam que os tratamentos de modificação poderiam interferir na capacidade de alimentação da liga, ou seja, nos mecanismos de alimentação que atuam nos primeiros estágios de solidificação.

O procedimento experimental utilizado nesta série objetivou avaliar a capacidade de alimentação interdendrítica, em condições próximas das normalmente vigentes em peças fundidas, ou seja, com técnica diferente das normalmente descritas na literatura, que avaliam a permeabilidade aparente das misturas. Para tanto a avaliação teria de ser feita nas seguintes condições:

- Existência de gradientes térmicos;
- Convivência de regiões com diferentes frações sólidas;
- Efeito de pressões metalostáticas produzidas somente pela presença de massalotes.

Desse modo, adaptou-se a barra utilizada nas séries I e II, com o mesmo massalote, tendo como diferença, a colocação de um anteparo metálico a 75 mm do massalote, como pode ser visto na Figura 77.

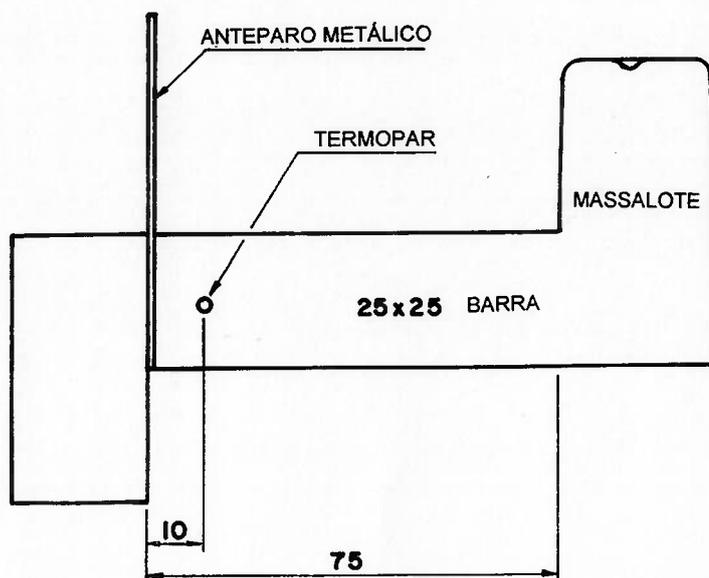


Figura 77 - Esquema de barra fundida utilizada na Série V. O anteparo foi constituído de uma chapa de aço de 0,5 mm de espessura.

O anteparo objetivou não permitir o preenchimento de toda a barra durante o vazamento da caixa. Após algum tempo, com o progresso da solidificação, o anteparo era retirado, de modo a permitir a movimentação do líquido interdendrítico, do massalote para a barra, através da rede de dendritas formada na barra, como pode ser visto no esquema da Figura 78.

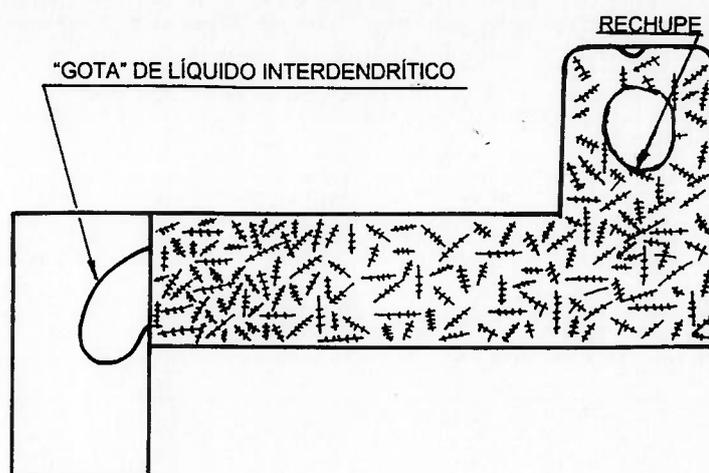


Figura 78 - Esquema de movimentação do líquido interdendrítico, após a retirada do anteparo metálico, com a subsequente formação de uma "gota de líquido".

Nesta série, os moldes foram produzidos em areia aglomerada por resina furânica de cura-a-frio. Os anteparos foram feitos de chapas de aço de pequena espessura (0,5 mm), de modo a maximizar o encharque de calor nos primeiros momentos do contato metal/anteparo, apresentando em seguida pequena troca de calor.

Para controlar o progresso da solidificação, foi colocado um termopar tipo K, a 10 mm do anteparo, com a ponta localizada no centro da secção de 25x25 mm de barra. Em temperaturas previamente escolhidas, o anteparo era retirado.

As corridas foram preparadas em forno de indução de 5 kg, utilizando cadinho de carbetto de silício. As cargas foram constituídas de pré-liga A356. As 4 corridas foram refinadas, com a adição de 0,10% de titânio, na forma de pré-liga Al-5%Ti-1%B, variando-se em cada caso, a condição de modificação (sem modificação ou com adição de 0,10% de sódio metálico ou 0,03% de estrôncio na forma de Al-10%Sr ou de 0,25% de antimônio metálico). Todas as adições

foram protegidas com papel alumínio, aplicando-se um tempo de dissolução de 5 minutos.

A temperatura de vazamento foi de  $780 \pm 10^\circ\text{C}$ , relativamente elevada, de modo a garantir o encharque de calor do anteparo.

Em todos os casos, fixaram-se as temperaturas de retirada dos anteparos em:

- (i)  $580^\circ\text{C}$ , com cerca de 45% de fração sólida;
- (ii) Temperatura de início do patamar eutético, com cerca de 55% de fração sólida.

Para cada condição de modificação e de temperatura de abertura do anteparo, foram preparadas pelo menos 2 barras.

A mobilidade do líquido interdendrítico foi avaliada de duas maneiras, a saber:

- (i) Qualitativamente, pelo aspecto da “gota” de líquido formada após a retirada do anteparo;
- (ii) Quantitativamente, através do corte e pesagem das “gotas”.

Além dessas avaliações foram feitos exames metalográficos das regiões de junção barras/"gotas", com o objetivo de determinar os mecanismos de alimentação atuantes em cada caso. A preparação metalográfica seguiu a descrita na Série I.

Para determinação dos mecanismos de alimentação atuantes foram observadas, em microscópio eletrônico de varredura (M.E.V.), as microestruturas das barras junto às gotas e os rechupes formados nos massalotes. Para permitir um maior contraste nas imagens obtidas no M.E.V., procedeu-se a um ataque "semi-profundo" (30 segundos a 2 minutos) com NaOH - 20% em água.

No M.E.V., utilizou-se imagem de elétrons secundários, trabalhando-se com tensão de 20 ou 25 kV.

## **5.6) SÉRIE VI - EFEITO DA MODIFICAÇÃO SOBRE A MORFOLOGIA DAS DENDRITAS DE FASE $\alpha$**

Na Série VI de experiências objetivou-se avaliar o efeito dos tratamentos de modificação com estrôncio, com sódio e com antimônio sobre a morfologia das dendritas de fase  $\alpha$ , em ligas A356.

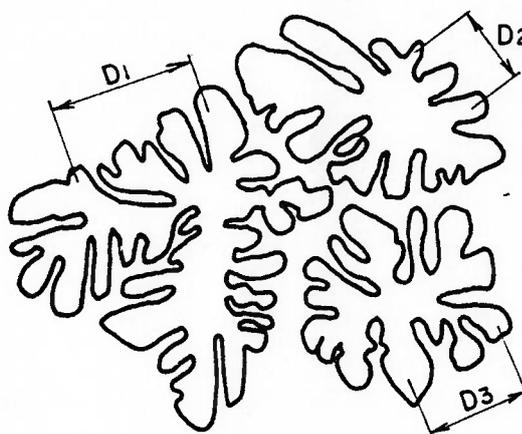
Para esta avaliação utilizaram-se três técnicas, a saber:

- (i) Metalografia quantitativa em lupa estereoscópica para determinação de tamanho e forma dos grãos;
- (ii) Metalografia quantitativa em microscópio ótico para determinações dos espaçamentos entre braços de dendritas ("D.A.S.");
- (ii) Microscopia eletrônica de varredura, em amostras atacadas profundamente, para permitir uma avaliação direta da morfologia das dendritas de fase  $\alpha$ .

As medidas de tamanho de grão foram feitas em corpos-de-prova metalográficos retirados da posição 5 das barras da Série I, utilizando como ataque macrográfico, uma solução de cloreto cúprico 10% em água.

As determinações foram feitas através de medida direta dos grãos em lupa estereoscópica, fixando-se a direção de medida.

As medidas de espaçamento entre braços de dendritas foram feitas nas amostras congeladas a 590 e a 575°C da Série III, após preparação metalográfica, como a descrita na Série I. A comparação entre os valores medidos a 590 e a 575°C permite avaliar a ação dos mecanismos de crescimento competitivo e coalescimento sobre os espaçamentos entre braços de dendritas, para cada condição de modificação. A Figura 79 ilustra como foram feitas tais determinações.



$$\text{DAS} = D / n^{\circ} \text{ de braços}$$

Figura 79 - Esquema ilustrando como foram feitas as determinações de espaçamento entre braços de dendritas.

Para observação em M.E.V. foi necessário desenvolver um ataque capaz de dissolver o eutético  $\alpha$ +Si e não corroer as dendritas de fase  $\alpha$ . Isto foi alcançado com o uso do reagente de Tucker's, levemente diluído, por períodos de ataque entre 2 e 20 minutos.

A composição do reagente foi a seguinte:

- 45 ml HCl (concentrado)
- 15 ml HNO<sub>3</sub> (concentrado)
- 15 ml HF (48%)
- 35 ml H<sub>2</sub>O

Nas amostras modificadas com sódio e com estrôncio, em que as fases  $\alpha$  e silício do eutético são finas e bastante interpenetradas, o ataque profundo é facilmente alcançado.

Entretanto, nas amostras modificadas com antimônio e, particularmente, nas não-modificadas, as fases  $\alpha$  e silício do eutético são mais grosseiras, tornando-se impossível a dissolução do eutético sem corroer as dendritas.

Decidiu-se então adotar nesta Série, as amostras produzidas na Série III, congeladas a 590 °C e a 575 °C, de modo a garantir que todas as microestruturas apresentassem eutético  $\alpha$ + silício refinado. As observações foram feitas na região externa inferior dos corpos-de-prova mostrados na Figura 74.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1) SÉRIE I - EFEITO DA MODIFICAÇÃO SOBRE A FORMAÇÃO DE MICROPOROSIDADES

A Tabela XIV apresenta os resultados das análises químicas das nove corridas da Série I. Note-se que os teores de silício obtidos estão acima das especificações da liga A356 (6,5 - 7,5%). Os níveis de magnésio e titânio encontram-se nas faixas superiores, enquanto os níveis de ferro estão na faixa inferior.

Os elementos modificadores estão em níveis considerados aceitáveis para promover a modificação do eutético. Os teores típicos são:

- (i) estrôncio - 0,01 a 0,03%
- (ii) sódio - 0,005 a 0,01%
- (iii) antimônio - 0,10 a 0,20%

TABELA XIV - Resultados das análises químicas das corridas da série I.

Tratamento	Nº Corrida	%Si	%Fe	%Mg	%Ti	%Sr	%Na	%Sb
Não Modificado	8	7.90	0.07	0.35	0.17	< 0.002	-nd	nd-
	11	8.03	0.07	0.37	0.22	< 0.002	-nd	nd-
	25	7.80	0.06	0.35	0.21	< 0.002	-nd	nd-
Modificação com Sb	28	7.70	0.07	0.34	0.23	< 0.002	-nd	0.11
	53	7.60	0.08	0.36	0.18	< 0.002	-nd	0.12
Modificação com Sr	18	7.75	0.05	0.34	0.19	0.022	-nd	nd-
	21	7.75	0.06	0.33	0.17	0.026	-nd	-nd
Modificação com Na	6	7.70	0.05	0.32	0.20	< 0.002	0.0055	nd
	16	7.75	0.06	0.34	0.23	< 0.002	0.0069	-nd

nd- não determinado

Considerando-se os teores inicialmente adicionados, as perdas de sódio e de antimônio foram elevadas, de cerca de 90 e 50%, respectivamente.

Através de curvas de análise térmica obtidas a partir das corridas desta Série foram determinadas as temperaturas liquidus e de início do eutético principal.

A diferença entre estas duas temperaturas foi assumida como sendo o intervalo de solidificação da liga. A rigor, após o patamar eutético principal, a pequena fração volumétrica de líquido residual decompõe-se em eutéticos secundários (como visto no Capítulo 3).

A Tabela XV apresenta os resultados das temperaturas liquidus, das temperaturas do patamar eutético principal e os intervalos de solidificação referente às nove corridas da Série I.

TABELA XV - . Resultados das análises térmicas das corridas da Série I.

Tratamento	Nº de corrida	Temperatura Liquidus	Temperatura do eutético	Intervalo de Solidificação	Intervalo de Solidificação (média)
Não modificado	8	612	572	40	40
	11	613	573	40	
	25	614	573	41	
Modificado com Sb	28	614	573	41	40
	53	614	574	40	
Modificado com Sr	18	613	568	46	44
	21	613	570	43	
Modificado com Na	6	612	562	50	48
	16	614	567	47	

Os valores mostram que, para a liga A356 utilizada nesta série, o intervalo de solidificação foi de 40 °C. Os tratamentos de modificação com estrôncio e com sódio promoveram um rebaixamento na temperatura do eutético principal, aumentando o intervalo de solidificação em 4 e em 8 °C, respectivamente.

O tratamento de modificação com antimônio não promoveu alterações nas temperaturas liquidus e do patamar eutético, permanecendo inalterado o intervalo de solidificação inicial de 40 °C.

Os rebaixamentos nas temperaturas dos eutéticos em ligas modificadas com estrôncio ou com sódio promoveram um aumento no intervalo de solidificação, de cerca de 10 e 20%, respectivamente. Em consequência, para as mesmas condições de resfriamento, ligas com maiores intervalos de solidificação tendem a apresentar uma zona pastosa mais extensa, o que dificulta a alimentação, incrementando a formação de porosidades.

A dificuldade de alimentação das ligas modificadas com estrôncio ou com sódio pode ser comparada à de ligas não-modificadas com teor de silício 0,6 e 1,2% inferiores, respectivamente. Nestes casos, os intervalos de solidificação são equivalentes, uma vez que, com menor teor de silício há um aumento na temperatura liquidus.

Para o cálculo das frações volumétricas de microporosidades nas barras, adotou-se como densidade de referência o valor de 2,699, correspondente à maior densidade medida na ponta das barras de liga A356 não-modificada (corpo-de-prova de 10 mm de comprimento junto ao resfriador - Figura 71).

Os valores de densidade dos corpos-de-prova extraídos das barras foram corrigidos em relação aos teores de silício (baseados nas composições químicas de cada corrida, segundo resultados da Tabela XIV). No caso particular das ligas modificadas com antimônio, os resultados de densidade foram também corrigidos, em relação aos teores residuais de antimônio, devido ao elevado peso específico deste elemento. Nas ligas modificadas com Sr e Na, este efeito foi considerado desprezível.

A Tabela XVI apresenta os valores de fração volumétrica de microporosidades ao longo das barras, calculados a partir de medidas de densidade (duas barras vazadas no mesmo molde).

TABELA XVI - Fração volumétrica de poros calculada a partir de medidas de densidade ao longo das barras da Série I (duas barras por molde--- intervalos de confiança para 95% de certeza).

Tratamento	Nº da barra	Intervalo de Solidificação	Microporosidades(%)				
			CP 1	CP 2	CP 3	CP 4	CP 5
Não modificado	8A	40	0.07	0.11	0.18	0.32	0.36
	8B	40	0,07	0,11	0,19	0,34	0,37
	11A	40	0.04	0.04	0.19	0.33	0.44
	11B	40	0,05	0,04	0,16	0,32	0,44
	25A	41	0.05	0.06	0.15	0.21	0.25
	25B	41	0,04	0,08	0,16	0,24	0,27
	<b>média</b>	<b>40</b>	<b>0.05±0,02</b>	<b>0.07±0,02</b>	<b>0.17±0,02</b>	<b>0.29±0,04</b>	<b>0.35±0,06</b>
Modificado com Sb	28	41	nd	nd	nd	nd	nd
	53A	40	0.07	0.08	0.10	0.16	0.31
	53B	40	0,05	0,07	0,12	0,21	0,36
	<b>média</b>	<b>40</b>	<b>0.06±0,02</b>	<b>0.07±0,02</b>	<b>0.11±0,02</b>	<b>0.18±0,08</b>	<b>0.33±0,08</b>
Modificado com Sr	18A	46	0.10	0.22	0.48	0.81	1.08
	18B	46	0,12	0,22	0,49	0,75	0,98
	21A	43	0.14	0.29	0.61	0.97	1.20
	21B	43	0,16	0,30	0,71	1,03	1,10
	<b>média</b>	<b>44</b>	<b>0.13±0,03</b>	<b>0.25±0,04</b>	<b>0.57±0,10</b>	<b>0.89±0,133</b>	<b>1.09±0,09</b>
Modificado com Na	6A	50	0.30	0.54	0.70	1.30	1.70
	6B	50	0,28	0,50	0,70	1,28	1,64
	16A	47	0.32	0.75	0.97	1.32	1.35
	16B	47	0,42	0,81	1,11	1,35	1,38
	<b>média</b>	<b>48</b>	<b>0.33±0,06</b>	<b>0.65±0,15</b>	<b>0.87±0,20</b>	<b>1.31±0,03</b>	<b>1.50±0,18</b>

n.d.= não determinado

A Figura 80 apresenta, graficamente, os resultados da Tabela XVI.

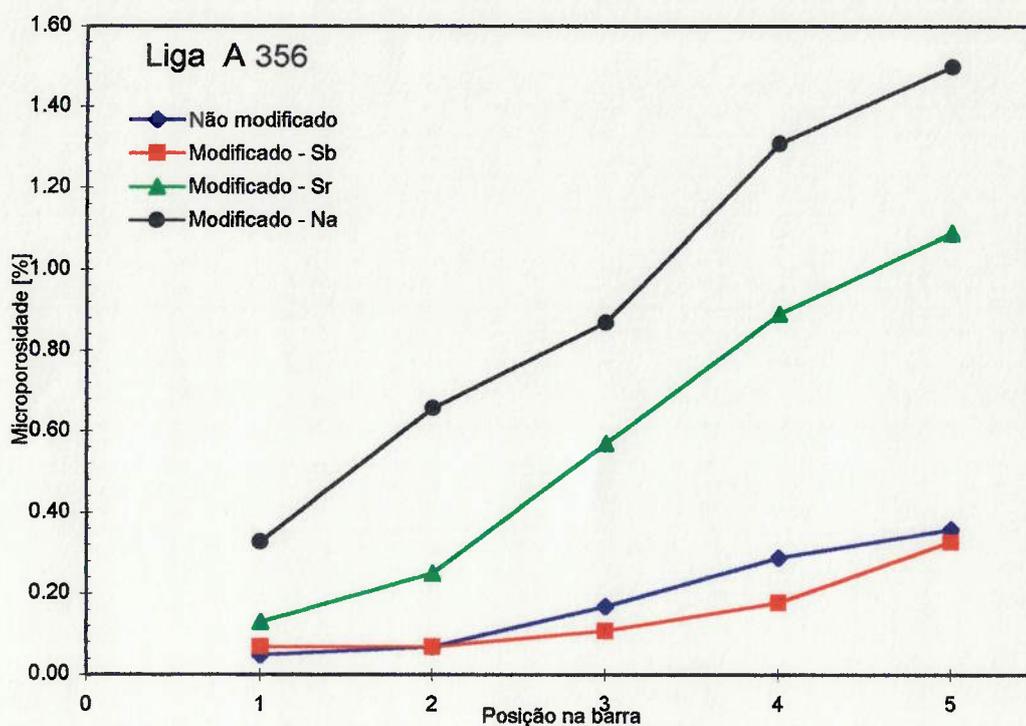


Figura 80 - Valores de volume de porosidades em função da posição, ao longo das barras da Série I, para diferentes condições de modificação.

Dois aspectos são particularmente evidentes, a saber:

- (i) O efeito dos tratamentos de modificação com Sr ou Na sobre o nível de microporosidades das barras;
- (ii) O efeito da velocidade de resfriamento (posição ao longo da barra) sobre o nível de microporosidades.

Em comparação com a liga A356 não-modificada, para o mesmo teor de hidrogênio dissolvido, observa-se que:

1.) O tratamento de modificação com sódio promoveu aumentos de cerca de 5 vezes no nível de microporosidades;

2.) Para o tratamento de modificação com estrôncio, o aumento no nível de microporosidades foi de cerca de 3 vezes;

3.) O tratamento de modificação com antimônio promoveu uma pequena redução em relação ao nível de microporosidades da liga original. Este efeito foi mais acentuado para regiões da barra com menor velocidade de resfriamento.

A Figura 81 apresenta as microestruturas típicas correspondentes às ligas não-modificadas e modificadas, na posição 5 (0,6 °C/s) das barras fundidas.

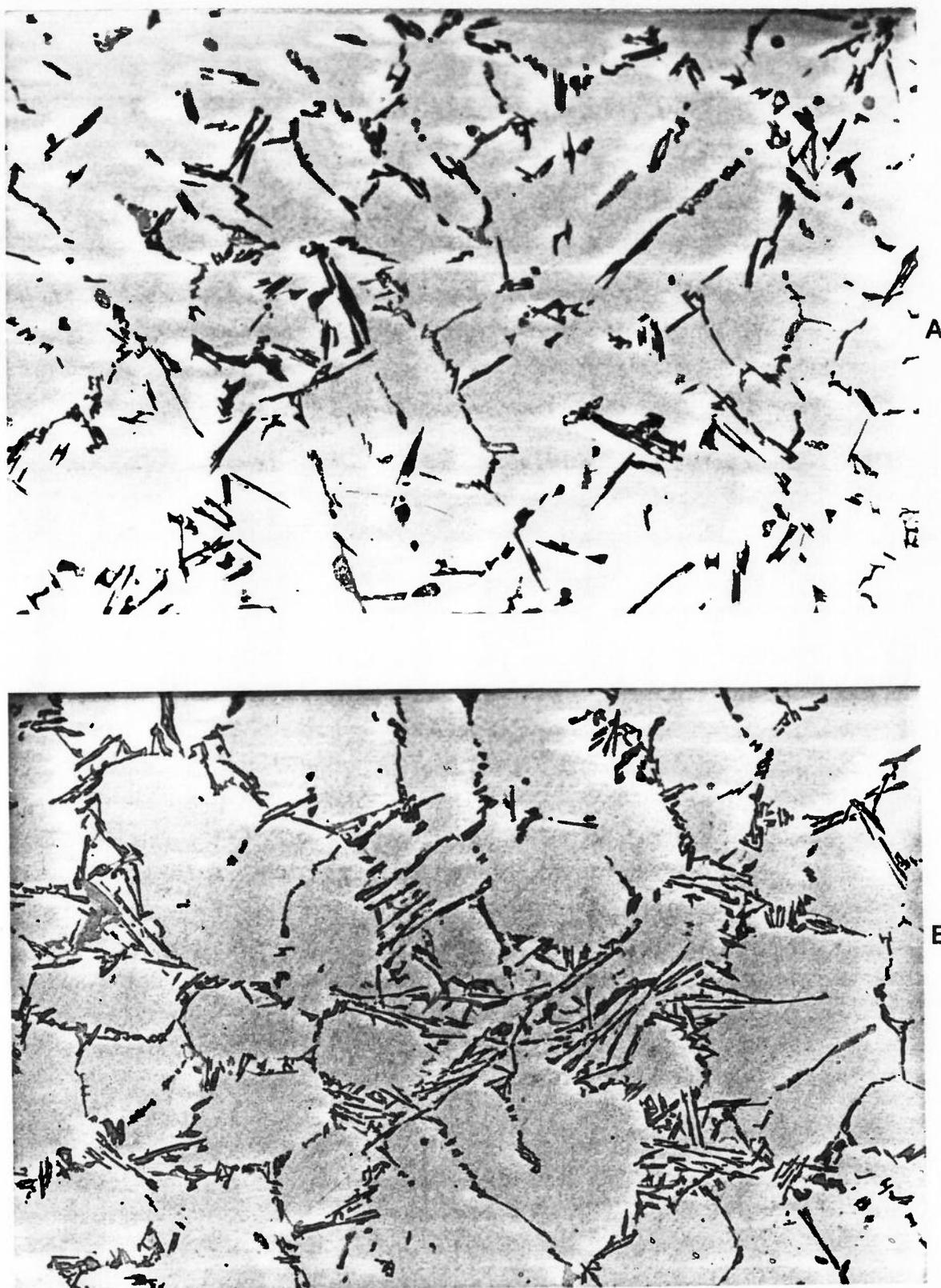


Figura 81 - Microestruturas referentes à posição 5 (0,6 °C/s) das barras da Série I. A-não-modificado; B-modificado com Sb. Sem ataque. 250x.

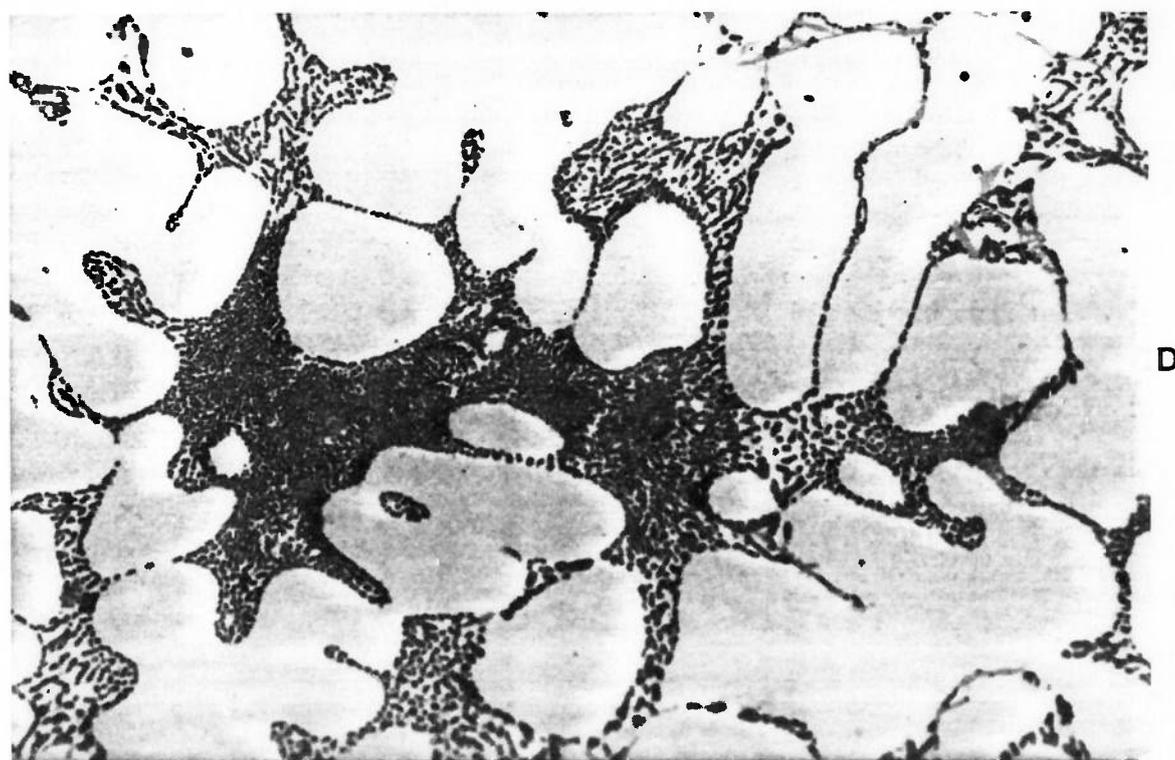
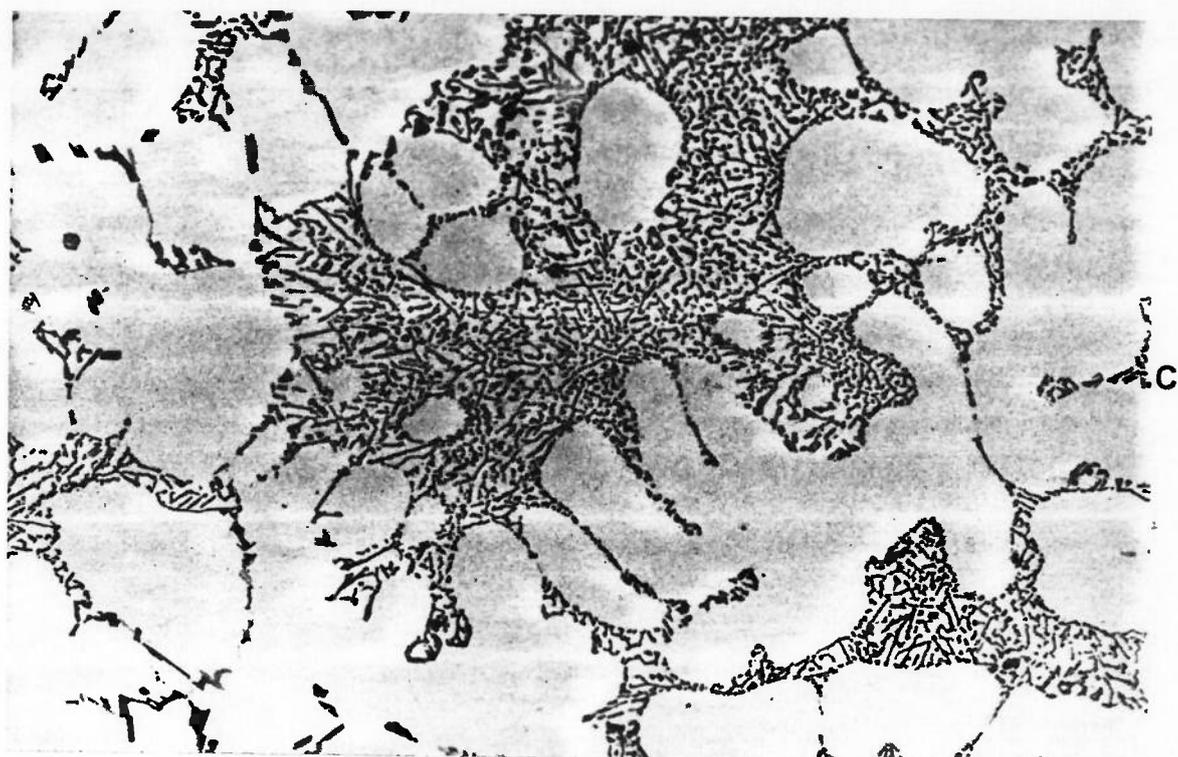


Figura 81 - Microestruturas referentes à posição 5 (0,6 °C/s) das barras da Série I. C-modificado com Sr; D-modificado com Na. Sem ataque. 250x.

Em todos os casos é evidente a diferença na morfologia e na distribuição do silício com os diferentes tratamentos de modificação utilizados.

Na liga não-modificada, o eutético tem morfologia predominantemente em plaquetas. Após o tratamento de modificação com antimônio a morfologia permanece em plaquetas, apresentando maior refino.

Nas ligas modificadas com Sr ou Na, o refinamento do silício é muito maior que nos casos anteriores, particularmente no caso do tratamento com Na. A observação em microscópio ótico não permite uma avaliação precisa da morfologia tridimensional, sendo esperado, em ambos os casos, um eutético com morfologia fibrosa, com elevado grau de ramificação (63,133). No caso particular da liga com Sr, o eutético apresenta sinais de super-modificação, com tendência à morfologia do eutético como "escrita chinesa", como pode ser visto na Figura 81C.

As dendritas pró-eutéticas e as regiões eutéticas são facilmente observadas nas ligas modificadas com Sr ou Na; o mesmo não acontece em ligas modificadas com Sb e, principalmente, em ligas não-modificadas devido à forma de crescimento do eutético. Mesmo assim, a distribuição das regiões interdendríticas parece ser mais regular na liga não-modificada, do que em ligas modificadas, onde se observam poças eutéticas de maior tamanho.

As Figuras 82, 83 e 84 mostram as morfologias típicas dos poros formados nas barras, respectivamente nas posições 1 (6,7 °C/s), 3 (0,9 °C/s) e 5 (0,6 °C/s), para as ligas não-modificada e modificada com Na. Na Figura 84 são exibidas também as condições modificadas com Sb e Sr.

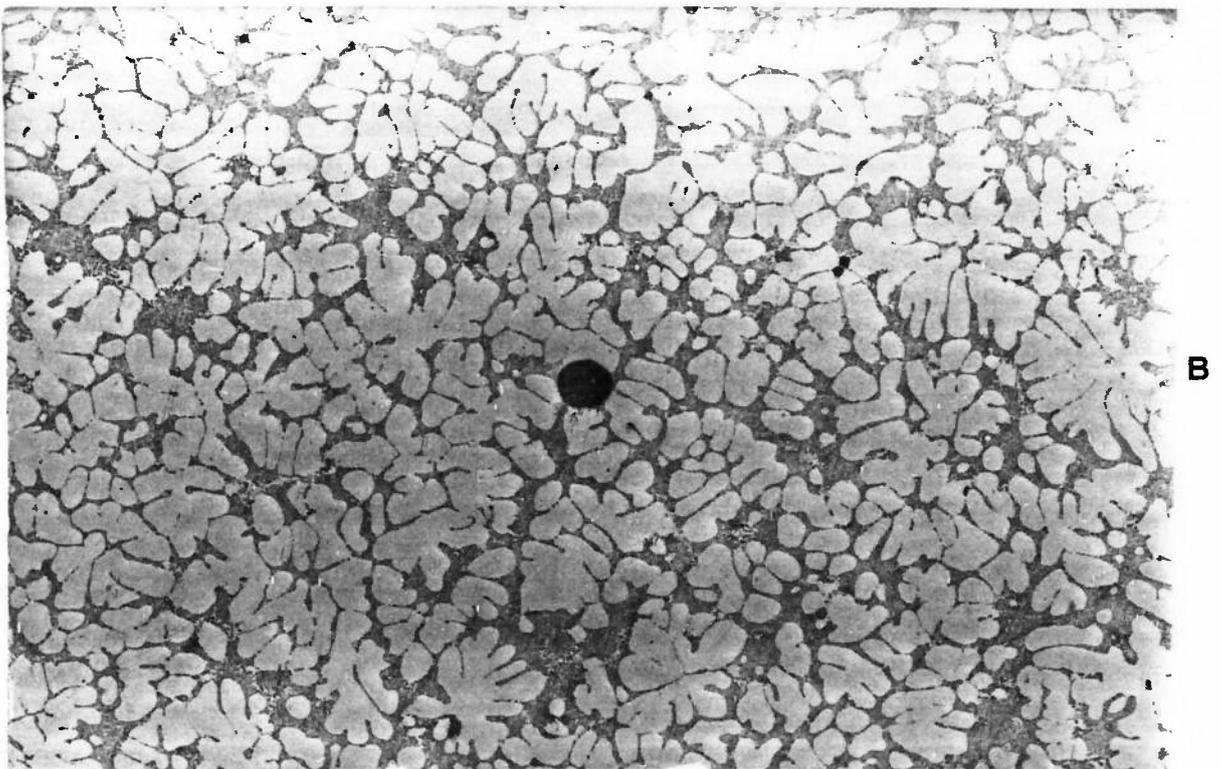
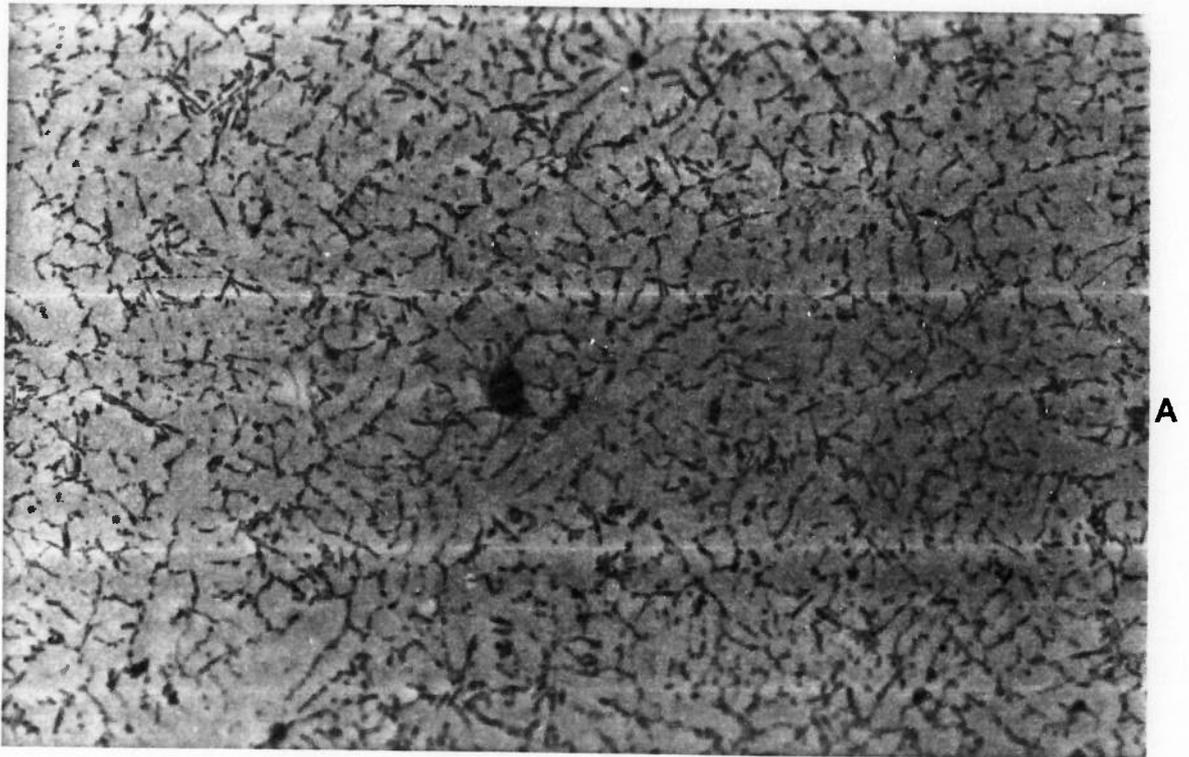


Figura 82 - Microestruturas referentes à posição 1 (0,7 °C/s) das barras sem modificação (A) e modificada com sódio (B), mostrando as microporosidades. Sem ataque. 100x.

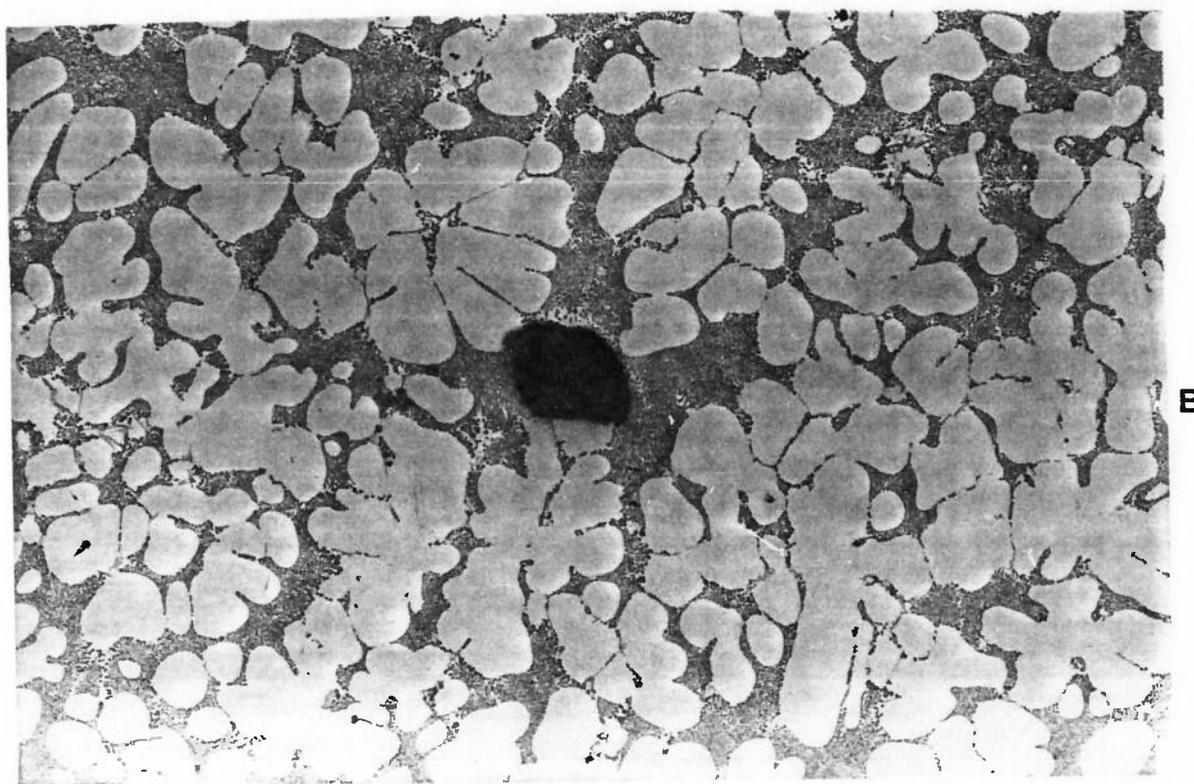
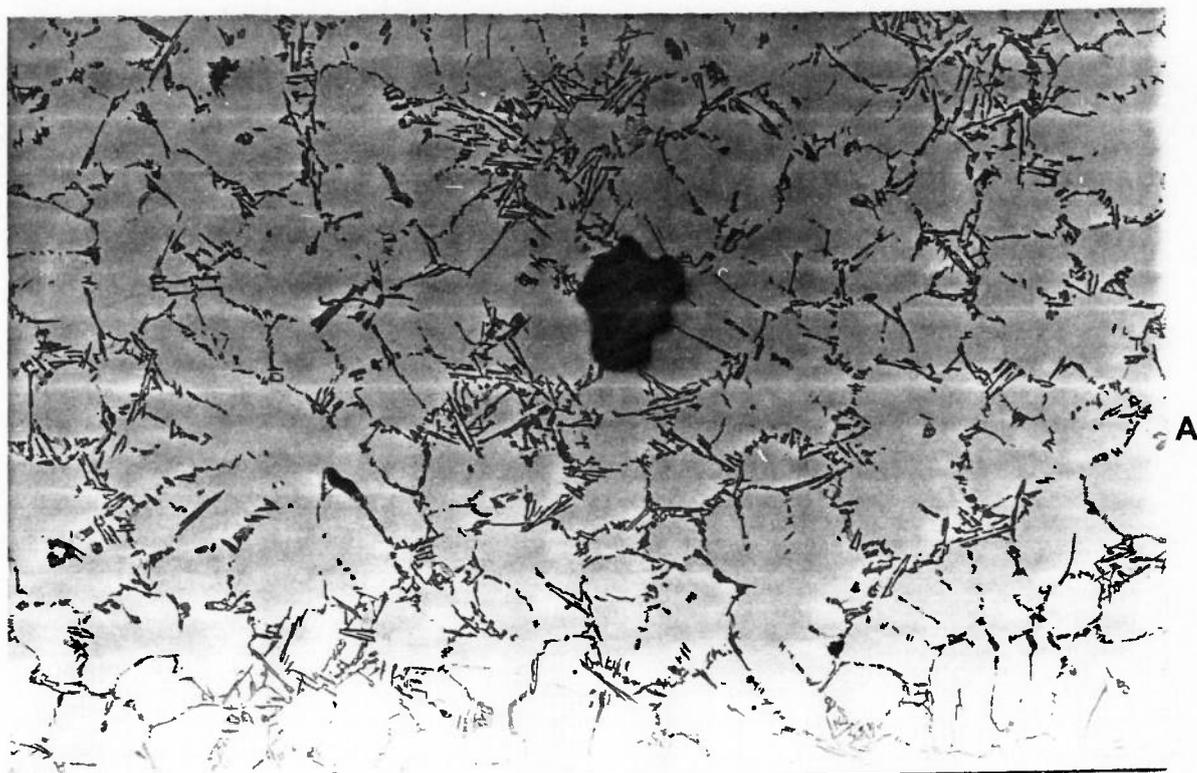


Figura 83 - Microestruturas referentes à posição 3 (0,9 °C/s) das barras sem modificação (A) e modificada com sódio (B), mostrando as microporosidades. Sem ataque. 100x.

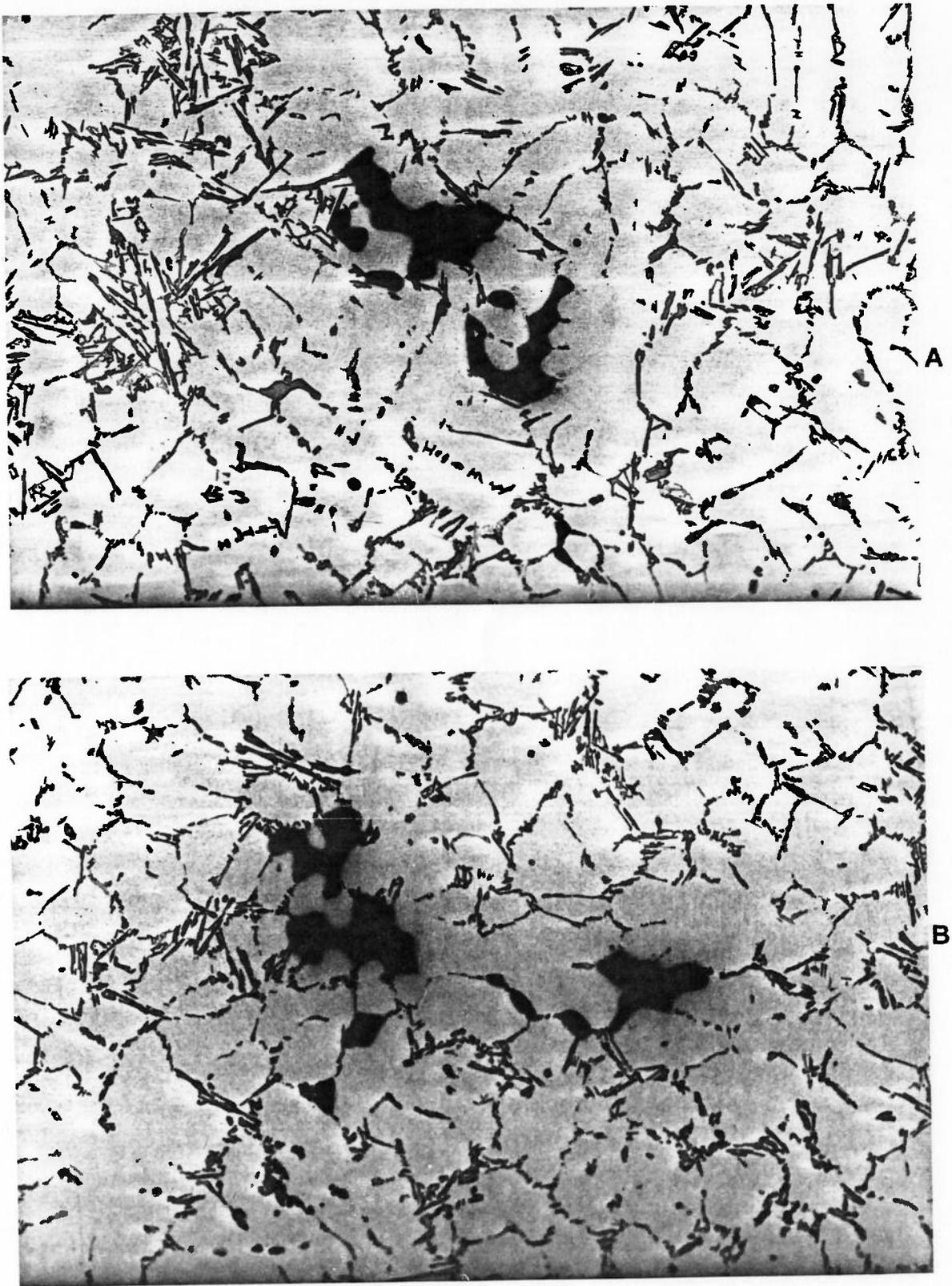


Figura 84 - Microestruturas referentes à posição 5 (0,6 °C/s) das barras com diferentes condições de modificação, mostrando as microporosidades. A-não-modificado; B-modificado com Sb. Sem ataque. 100x.

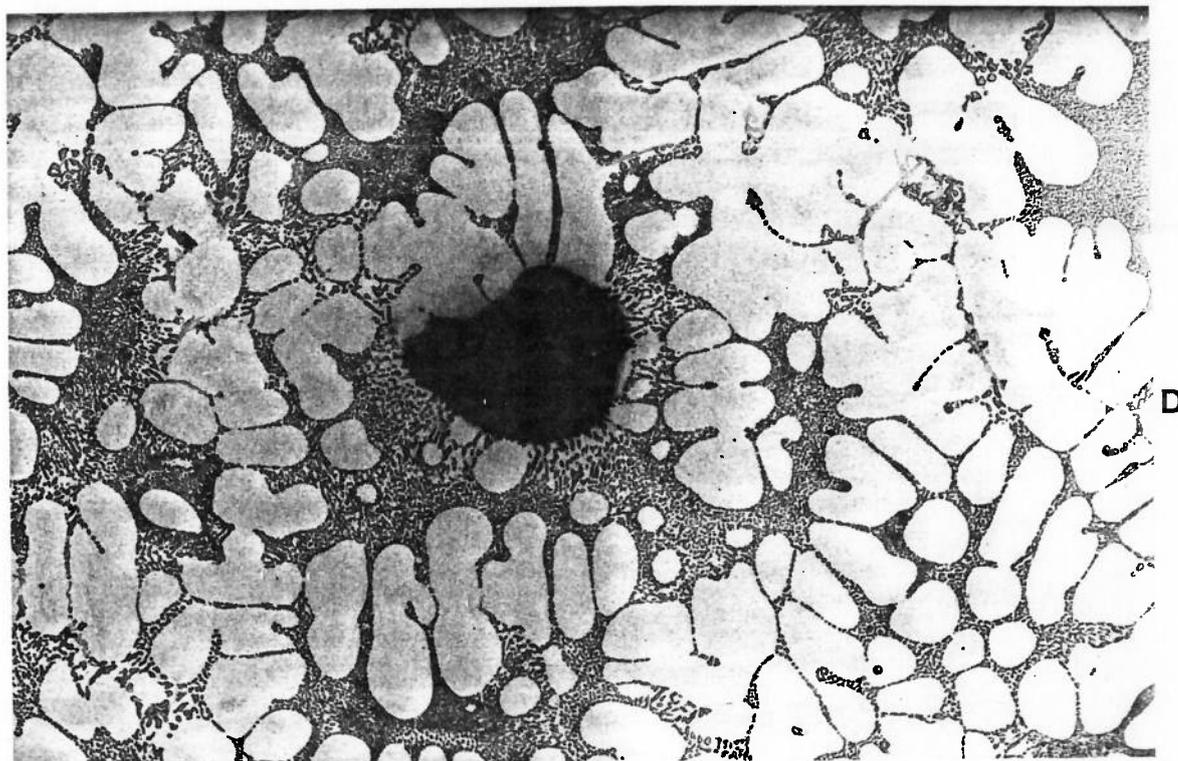
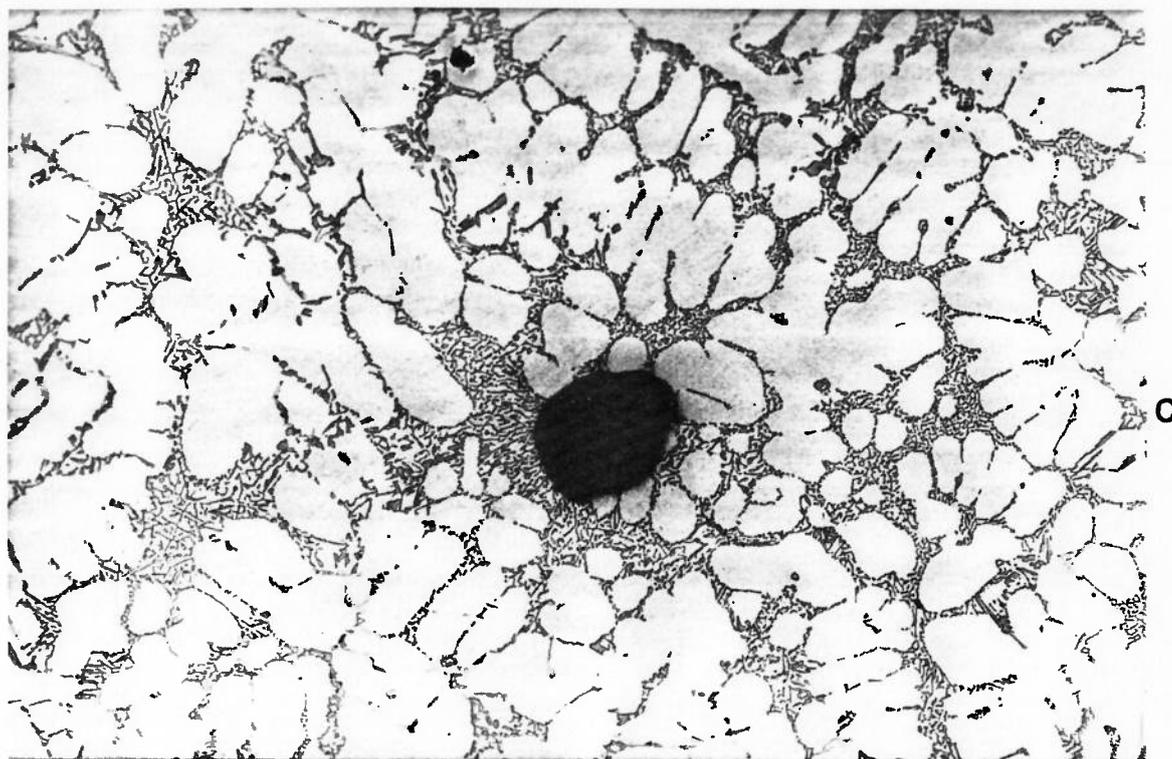


Figura 84 - Microestruturas referentes à posição 5 (0,6 °C/s) das barras com diferentes condições de modificação, mostrando as microporosidades. C-modificado com Sr; D-modificado com Na. Sem ataque. 100x.

A comparação das Figuras 82, 83 e 84 mostra o efeito da velocidade de resfriamento sobre as microestruturas. É evidente o menor tamanho dos grãos e o maior refinamento do eutético com as maiores velocidades de resfriamento.

Do ponto de vista de tamanho e morfologia dos poros, as situações não-modificada e modificada com antimônio são muito próximas. O mesmo acontece entre as ligas modificadas com estrôncio e sódio.

Nas posições 1 e 3, de maior velocidade de resfriamento, os poros são arredondados, para qualquer condição de tratamento. As maiores diferenças encontram-se nos tamanhos dos poros (maiores nas ligas com Sr ou Na).

Por outro lado, na Figura 84, referente à posição 5, os poros mostram morfologias distintas, a saber:

- (i) Irregulares, com aspecto dendrítico e, normalmente, aglomerados - em ligas sem modificação (A) ou modificada com Sb (B);
- (ii) Regulares, com morfologia arredondada - em ligas modificadas com Sr (C) ou Na (D).

A rigor, em ligas modificadas com Sr ou Na existem duas morfologias distintas, embora predomine a morfologia arredondada. A Figura 85 mostra a existência de poros irregulares junto com poros arredondados.

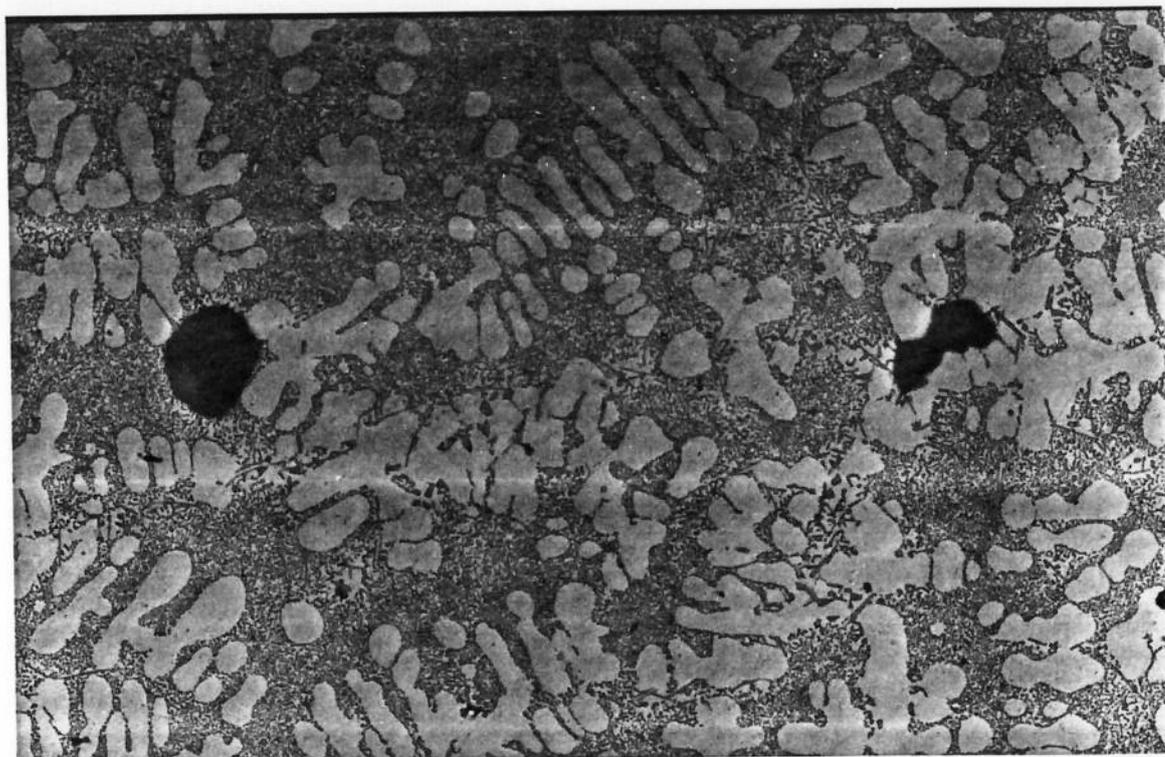


Figura 85 - Microestrutura referente à posição 5 da barra modificada com Sr, mostrando a existência de poros arredondados e irregulares. Sem ataque.100x.

Note-se que, neste caso o grau de irregularidade é inferior ao de ligas não-modificadas e não há tendência à aglomeração, como naquele caso.

A Tabela XVII mostra uma comparação entre os volumes de poros, determinados por medidas de densidade e por metalografia quantitativa.

TABELA XVII - Fração volumétrica de poros determinada por metalografia quantitativa em corpos-de-prova extraídos da posição 5 das barras (medidas em 170 campos).

Tratamento	Corrida/barra	Fração de Microporosidade calculada pela densidade	Fração de Microporosidade determinada por metalografia quantitativa
Não modificado	8A	0.37	$0.19 \pm 0,05$
	11A	0.44	$0.36 \pm 0,03$
Modificado com Sb	53A	0.33	$0.24 \pm 0,06$
	53B	0.33	$0.18 \pm 0,06$
Modificado com Sr	9A	1.26	$0.95 \pm 0,16$
	21B	1.15	$0.82 \pm 0,17$
Modificado com Na	6B	1.67	$0.86 \pm 0,18$
	16B	1.33	$1.00 \pm 0,25$

Obs- Intervalos de confiança calculados para 95% de certeza.

Estes resultados mostram que a ordem de grandeza dos volumes de poros, é compatível pelas 2 técnicas, embora os resultados apresentem desvios. Há uma correlação linear entre os valores determinados pelas duas técnicas.

De forma sistemática, os valores obtidos por metalografia quantitativa são inferiores aos obtidos por medidas de densidade. Este desvio poderia ser atribuído a possíveis deformações das bordas dos poros, durante a preparação metalográfica (considerando-se a baixa resistência da matriz constituída por fase  $\alpha$ ), que dificultam a obtenção de foco automático nestas regiões.

Os resultados desta primeira série de experimentos mostraram que os tratamentos de modificação afetam, essencialmente, as características do eutético Al-Si e a formação de poros.

Quanto ao eutético Al-Si, observaram-se rebaixamentos na temperatura de crescimento e variações na morfologia final. Esses fenômenos foram anteriormente citados na literatura e os mecanismos de atuação são bem estabelecidos (vide Capítulo 3).

Quanto aos efeitos dos tratamentos de modificação sobre a formação de microporosidades, observaram-se alterações na morfologia e, principalmente, no volume de poros. Embora estes fenômenos já tivessem sido apresentados na literatura técnica, os mecanismos envolvidos não foram estabelecidos (vide Capítulo 4).

A hipótese mais aceita para explicar o aumento no volume de microporosidades em decorrência da modificação com Na ou Sr refere-se ao rebaixamento do eutético, ou seja, com a menor temperatura do eutético, o intervalo de solidificação é aumentado; assim, há um aumento da zona pastosa, dificultando a alimentação interdendrítica e acentuando a formação de micro-rechupes. Esta hipótese foi avaliada na Série II de experimentos.

Em relação ao efeito da modificação sobre a morfologia dos poros, a literatura é omissa quanto aos mecanismos envolvidos. Há, entretanto, um conceito generalizado entre os fundidores e em livros texto, segundo o qual poros arredondados são causados por segregação de hidrogênio, enquanto poros irregulares são, predominantemente, formados por falhas de alimentação (vide Figura 40).

Os resultados desta série mostram que a morfologia dos poros depende da velocidade de resfriamento e dos tratamentos de modificação. O efeito destes tratamentos sobre a morfologia dos poros foi estudado detalhadamente na\_Série III de experimentos.

## 6.2) SÉRIE II - EFEITO DO SUPER-RESFRIAMENTO DA REAÇÃO EUTÉTICA SOBRE O VOLUME DE MICROPOROSIDADES

A Tabela XVIII apresenta os resultados de análise química das 18 corridas da Série II.

TABELA XVIII - Resultados de análise química das corridas da Série II.

Tratamento	Nº Corrida	%Si	%Fe	%Mg	%Sr
Não Modificado	13	5.62	0.08	0.25	< 0.002
	12	6.32	0.07	0.28	< 0.002
	26	6.80	0.06	0.30	< 0.002
Modificação com Sb	30	5.64	0.06	0.27	< 0.002
	29	6.20	0.05	0.28	< 0.002
	54	7.90	0.08	0.34	< 0.002
Modificação com Sr	45	6.30	0.04	0.28	0.022
	9	7.25	0.05	0.30	0.020
	34	6.89	0.04	0.31	0.026
	10	8.57	0.05	0.34	0.024
	19	8.27	0.05	0.33	0.020
	22	8.13	0.05	0.33	0.021
	20	8.33	0.04	0.31	0.018
Modificação com Na	7	N.D	N.D	N.D	N.D
	14	7.83	0.06	0.34	<0.002
	17	9.27	0.05	0.25	<0.002
	23	9.36	0.05	0.23	<0.002
	16	9.92	0.04	0.30	<0.002

A Tabela XIX apresenta os resultados de temperaturas liquidus e do eutético principal, bem como os intervalos de solidificação das ligas.

TABELA XIX - Resultados de análises térmicas das corridas da Série II

Tratamento	Nº Corrida	Temperatura liquidus	Temperatura do eutético	Intervalo de Solidificação
Não Modificado	13	628	572	56
	12	622	573	49
	26	617	573	44
Modificação com Sb	30	621	572	49
	29	618	573	45
	54	595	573	22
Modificação com Sr	45	622	567	55
	9	614	567	47
	34	608	564	44
	10	608	568	40
	19	609	570	39
	22	610	571	39
	20	606	570	36
Modificação com Na	14	611	567	44
	7	603	565	38
	17	603	566	37
	23	603	568	35
	15	599	568	31

A tabela XX apresenta os resultados de volume de poros ao longo das barras obtidas nas corridas da Série II.

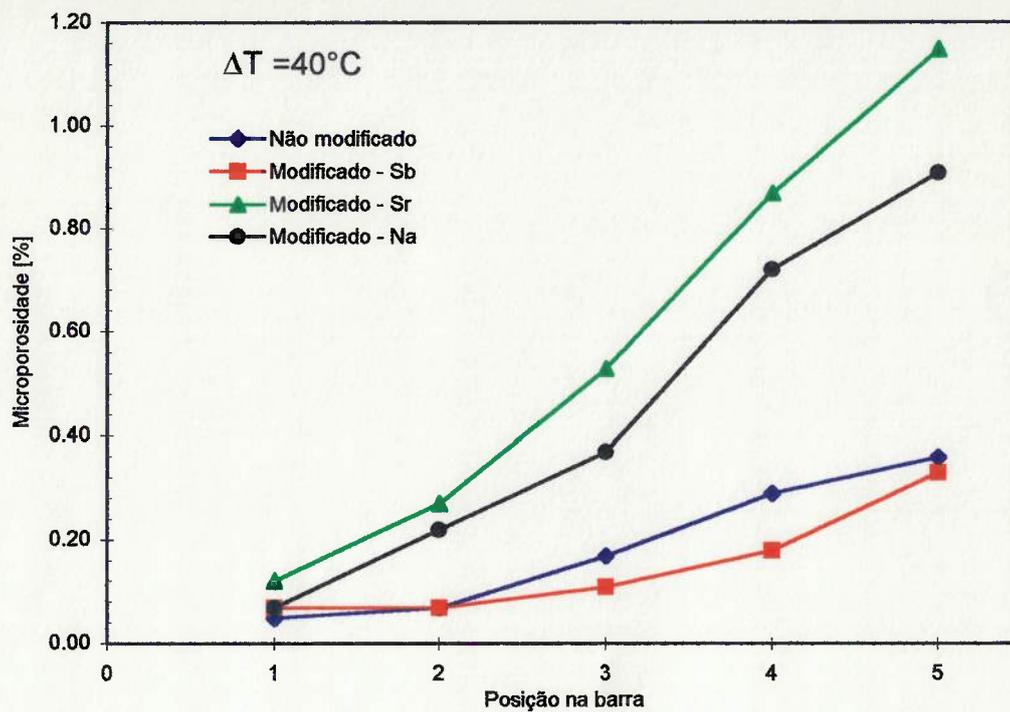
TABELA XX - Volume de poros em porcentagem, calculados a partir de medidas de densidade das barras da Série II (os resultados de densidade são médias de duas determinações, respectivamente das duas barras existentes em cada molde vazado).

Tratamento	Nº da corrida	Intervalo de Solidificação	Microporosidades (%)				
			CP.1	CP.2	CP.3	CP.4	CP.5
Não modificado	13	56	0.07	0.11	0.33	0.48	0.56
	12	49	0.07	0.07	0.26	0.48	0.59
	26	44	0	0.07	0.18	0.37	0.37
Modificado com Sb	30	49	0	0.04	0.07	0.15	0.26
	29	45	0.04	0.07	0.07	0.15	0.22
	54	22	0.07	0.07	0.11	0.15	0.18
Modificado com Sr	45	55	0.37	0.70	1.22	1.44	1.56
	9	47	0.22	0.30	0.63	0.96	1.26
	34	44	0.41	0.70	1.03	1.37	1.48
	10	40	0.11	0.26	0.59	0.93	1.22
	19	40	0	0.22	0.41	0.74	1.00
	22	39	0.26	0.33	0.59	0.93	1.22
	20	36	0.33	0.59	0.86	1.15	1.26
Modificado com Na	14	44	0.07	0.18	0.44	0.70	1.00
	7	38	0.11	0.26	0.37	0.63	0.93
	17	37	0.04	0.18	0.37	0.81	0.89
	23	35	0.18	0.33	0.48	0.67	0.78
	15	31	0.26	0.48	0.52	0.78	0.93

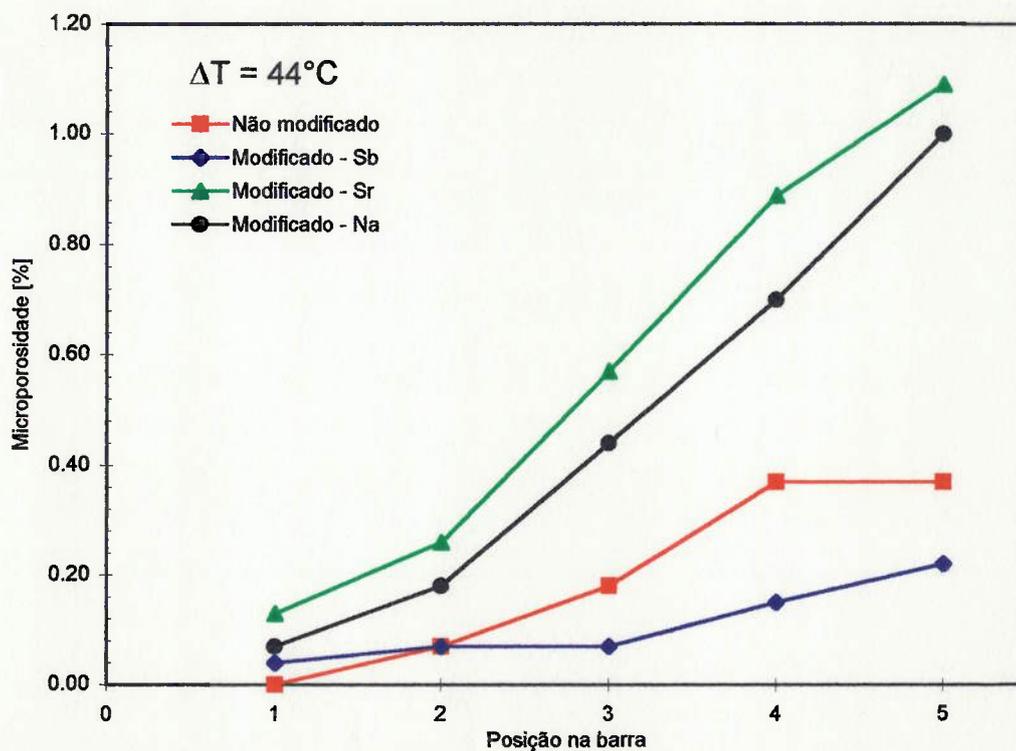
Os resultados das Séries I e II foram agrupados de acordo com o intervalo de solidificação, de modo a permitir uma comparação entre os volumes de microporosidades, como mostrado na Tabela XXI. Os valores médios obtidos estão representados graficamente na Figura 86. Para facilitar a comparação, a Figura 86D reproduz a Figura 80, cujos resultados referem-se a uma composição química única (Série I).

TABELA XXI - Valores médios de volume de poros em porcentagem apresentados nas Tabelas XVI e XX das Séries I e II.

Série	Tratamento	Corrida	Intervalo de Solidificação Médio	Microporosidade (%)				
				CP 1	CP.2	CP.3	CP.4	CP.5
II - 40	sem	8-11-25	40	0.05	0.07	0.17	0.29	0.36
	Sb	53	40	0.07	0.07	0.11	0.18	0.33
	Sr	10-19-22	40	0.12	0.27	0.53	0.87	1.15
	Na	7-17	38	0.07	0.22	0.37	0.72	0.91
II - 44	sem	26	44	0	0.07	0.18	0.37	0.37
	Sb	29	45	0.04	0.07	0.07	0.15	0.22
	Sr	18-21	44	0.13	0.26	0.57	0.89	1.09
	Na	14	44	0.07	0.18	0.44	0.70	1.00
II - 48	sem	12	49	0.07	0.07	0.17	0.29	0.36
	Sb	30	49	0	0.04	0.11	0.18	0.33
	Sr	9	47	0.22	0.29	0.53	0.87	1.15
	Na	16	47	0.37	0.78	1.04	1.33	1.34

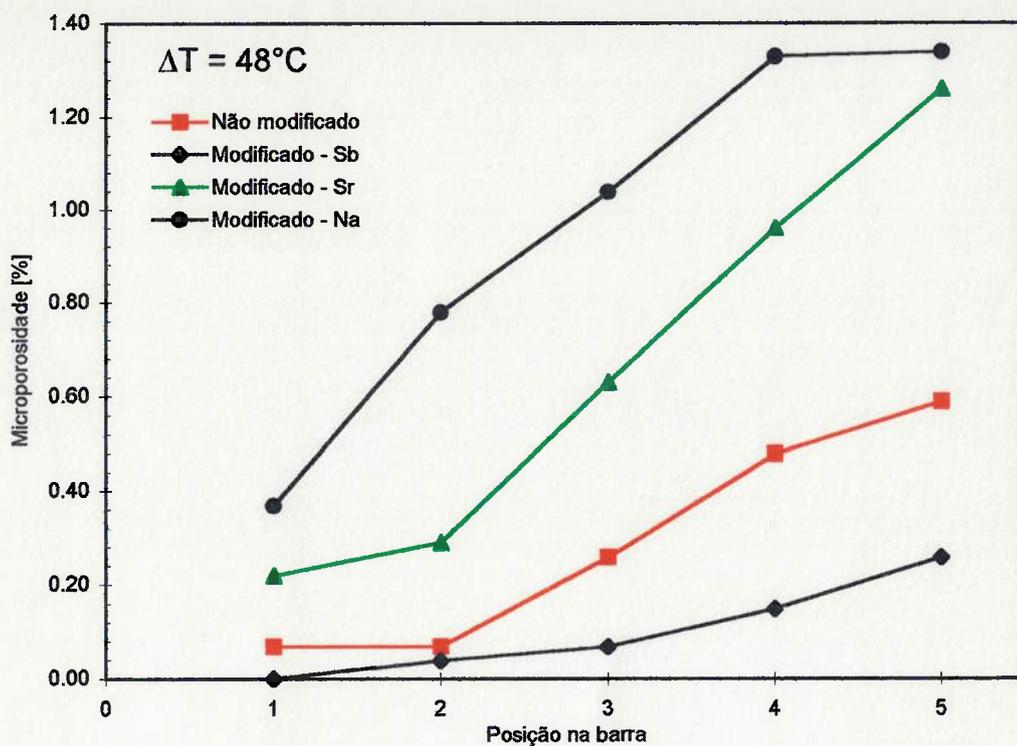


A

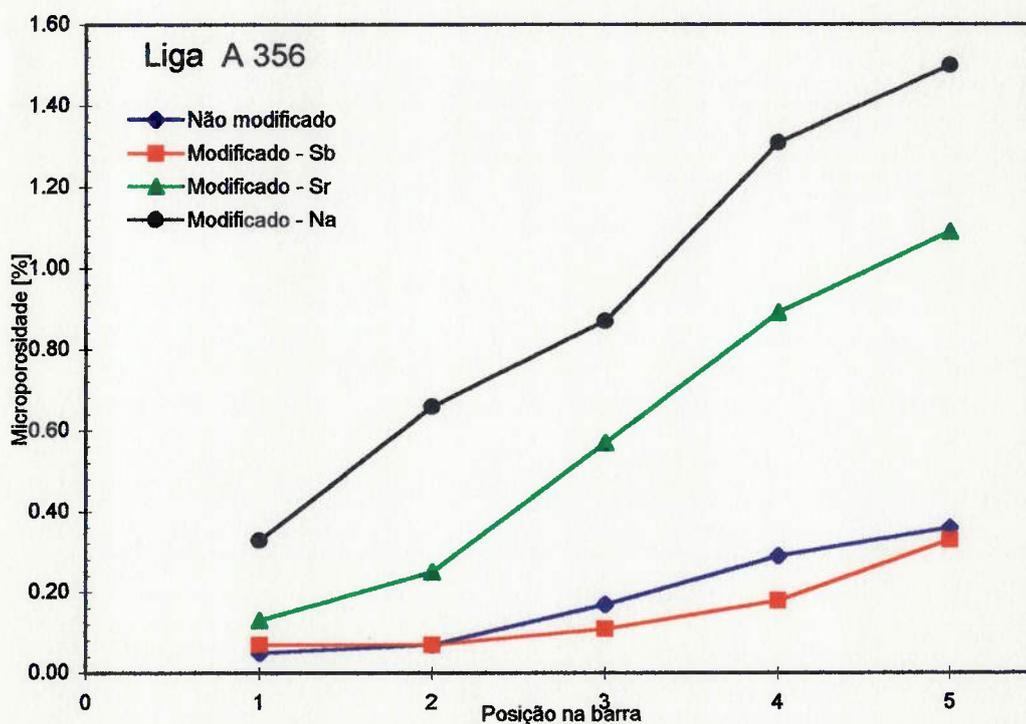


B

Figura 86 - Volume de porosidades em função da posição ao longo das barras, para diferentes condições de modificação. A-ligas com intervalo de solidificação de  $40^\circ\text{C}$ ; B-ligas com intervalo de modificação de  $44^\circ\text{C}$ .



C



D

Figura 86 - Volume de porosidades em função da posição ao longo das barras, para diferentes condições de modificação. C ligas com intervalo de solidificação de  $48^\circ\text{C}$ ; D-ligas com composição química constante- A356 (Série I).

O aspecto geral das curvas não sofreu grandes alterações quando se utilizou a mesma composição química (Figura 86D) ou os mesmos intervalos de solidificação (Figuras 86A, 86B e 86C).

Em todos os casos, os volumes de porosidades de ligas modificadas com sódio ou com estrôncio são bastante superiores aos de ligas sem modificação. Por outro lado, a modificação com antimônio tende a diminuir a formação de microporosidades, em relação às ligas não-modificadas.

Para ligas com intervalos de solidificação menores (40 e 44 °C), o efeito do estrôncio é mais acentuado que o efeito do sódio. Resultado inverso foi obtido para o intervalo de solidificação de 48 °C.

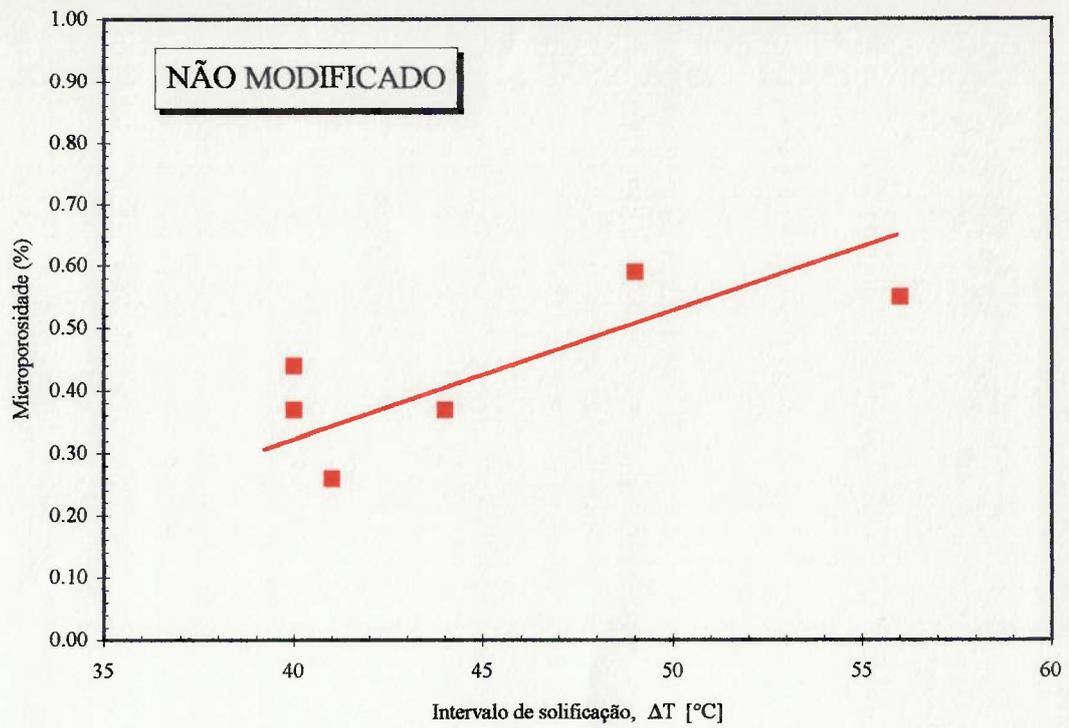
Esta inversão poderia ser justificada pelo acentuado efeito do sódio sobre o super-resfriamento do eutético, que afeta o intervalo de solidificação. Em conseqüência, as ligas modificadas com sódio, foram as que exigiram maiores alterações na composição química para que se obtivessem os intervalos de solidificação de 40 e 44 °C (Tabela XVIII).

O principal objetivo da Série II foi avaliar a hipótese mais aceita na literatura técnica para explicar o efeito dos tratamentos de modificação com estrôncio e sódio sobre o aumento da formação de microporosidades (que atribui tal efeito ao aumento do intervalo de solidificação devido ao super-resfriamento do eutético).

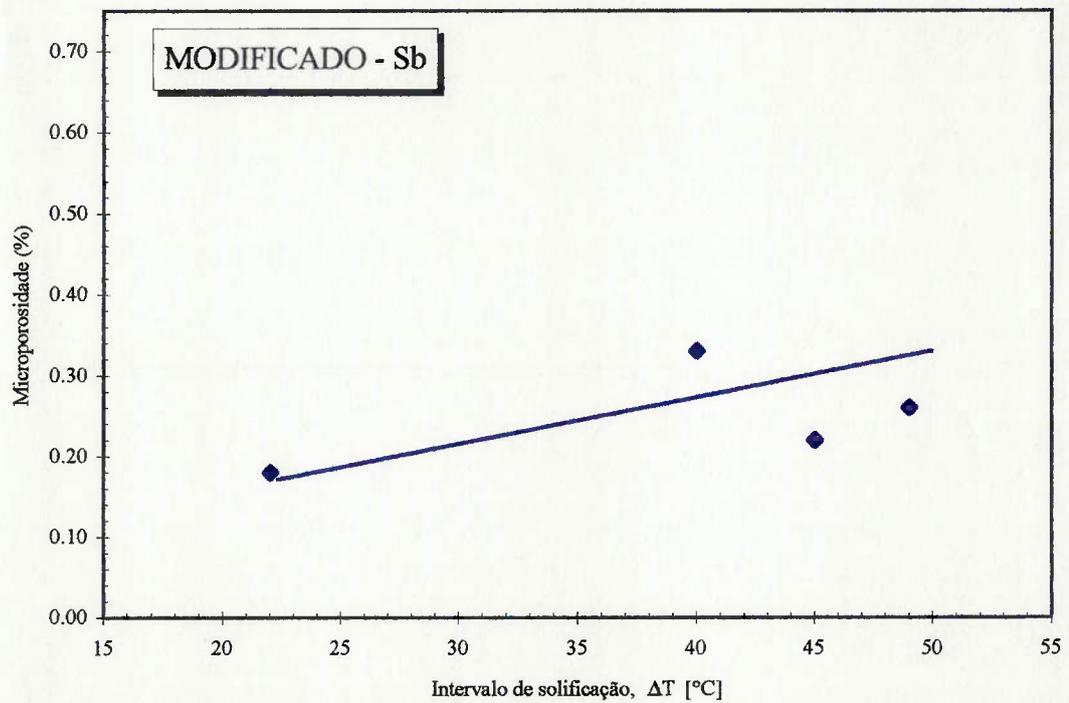
Os resultados da Figura 86, que se referem a ligas com intervalo de solidificação constante, não confirmaram esta hipótese. Fica evidente em cada uma dessas Figuras que, mesmo com o intervalo de solidificação constante, os tratamentos de modificação com estrôncio e com sódio aumentam a formação

de microporosidades. Aparentemente este aumento é menos acentuado que o observado na Figura 86D, mostrando que o super-resfriamento do eutético tem algum efeito sobre a formação dos poros.

Como forma de generalização dos resultados, foram também produzidas corridas com outros intervalos de solidificação (corridas 13, 54, 45, 20, 17, 23 e 15). Estes resultados foram utilizados em conjunto com os demais da Série II e os resultados da Série I, compondo-se a Figura 87, que relaciona o efeito do intervalo de solidificação sobre o volume de microporosidades, para cada um dos tratamentos de modificação estudados.

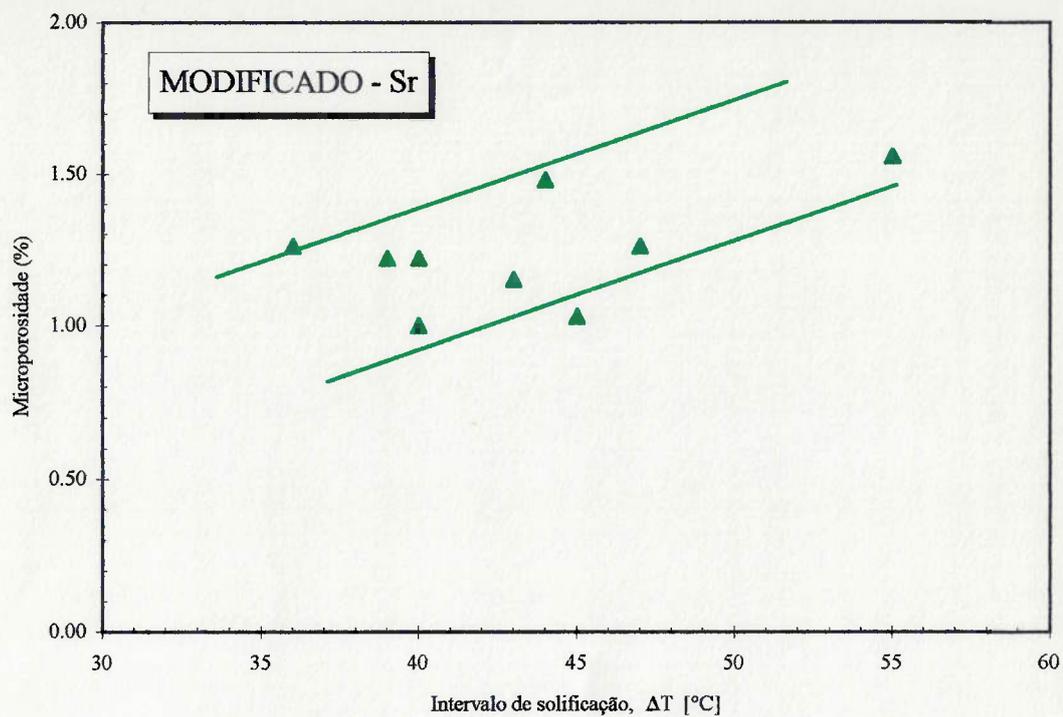


A

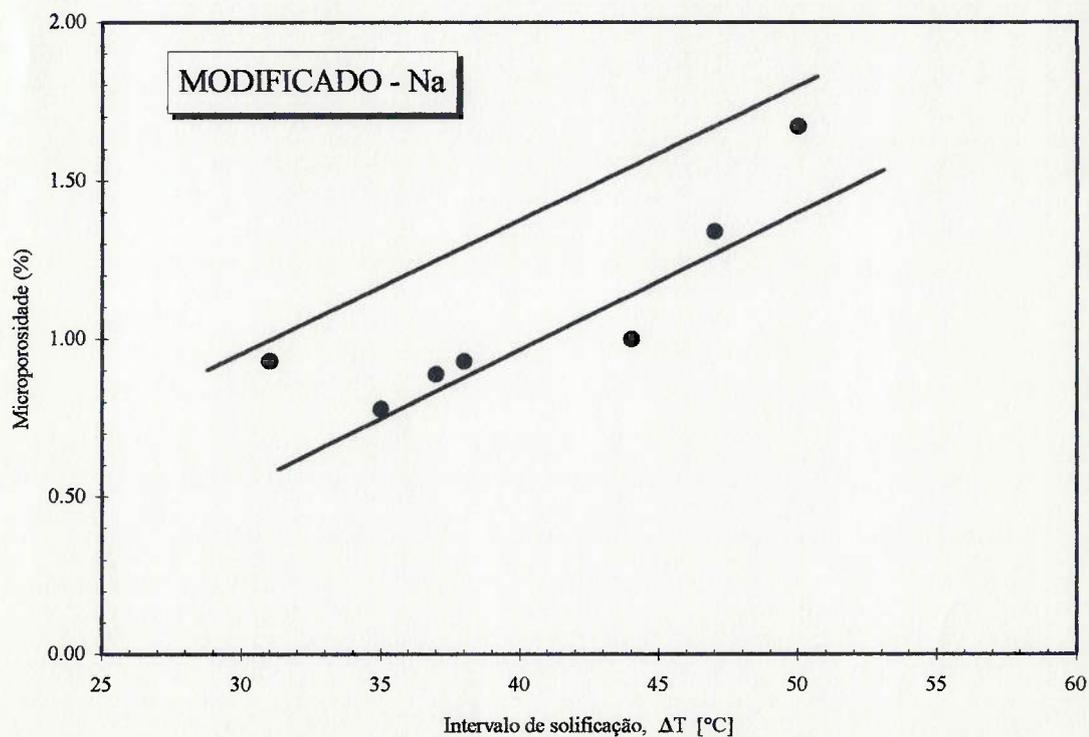


B

Figura 87 - Volume de porosidades na posição 5 em função do intervalo de solidificação para ligas não-modificadas (A) e modificadas com antimônio (B).



C



D

Figura 87 - Volume de porosidades na posição 5 em função do intervalo de solidificação para ligas modificadas com estrôncio (C) e modificadas com sódio (D).

Como esperado, com o aumento do intervalo de solidificação, aumenta a formação de microporosidades para ligas com e sem modificação.

A Figura 88 reúne os resultados das Figuras 87A a 87D. Nesta Figura é possível comparar o efeito dos tratamentos de modificação sobre a relação entre volume de poros e o intervalo de solidificação.

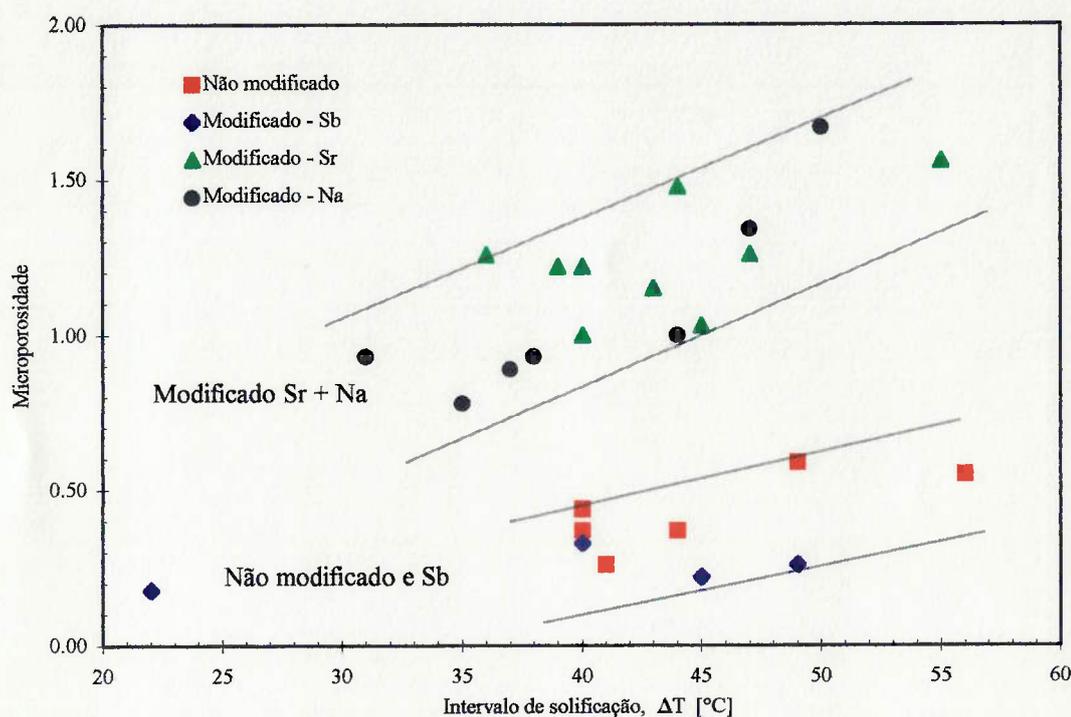


Figura 88 - Volume de porosidades na posição 5 em função do intervalo de solidificação para várias condições de modificação.

Nota-se que o volume de poros é mais sensível ao intervalo de solidificação em ligas modificadas com sódio ou com estrôncio. Entretanto, em ligas não-modificadas ou modificadas com antimônio o volume de poros tem pequena dependência com o intervalo de solidificação.

Essencialmente, o intervalo de solidificação determina a fração volumétrica de dendritas de fase  $\alpha$  formadas durante a solidificação. Assim, mesmo mantendo constante a fração volumétrica de fase  $\alpha$ , o volume de poros formados em ligas modificadas com sódio ou com estrôncio é muito superior aos obtidos em ligas não-modificadas.

Como nas corridas das Séries I e II o nível de hidrogênio foi mantido constante, as diferenças nos volumes de poros não podem ser atribuídas à segregação de hidrogênio para as últimas porções de líquido. Conclui-se que o mecanismo afetado parece ser o de formação de micro-rechupes, ou seja, a maior ou menor facilidade de alimentar interdendriticamente as contrações de solidificação.

É provável que os tratamentos de modificação com sódio ou estrôncio acentuem a dificuldade de alimentação interdendrítica. Segundo este mecanismo, também parece natural que ligas com maiores intervalos de solidificação, que têm maiores frações volumétricas de dendritas, apresentem maior dificuldade de alimentação interdendrítica, acentuando o volume de poros gerados.

Entretanto, o resultado mais surpreendente é o efeito da modificação com antimônio, que torna o volume de poros praticamente independente do intervalo de solidificação, ou seja, da fração volumétrica de dendritas de fase  $\alpha$ . Este resultado pode significar que quando a modificação com antimônio é utilizada, a alimentação interdendrítica é eficiente, mesmo para elevadas frações volumétricas de dendritas.

Os principais resultados desta Série II estão resumidos na Figura 88, na qual se pode comparar o volume de poros formados para ligas com diferentes

tratamentos de modificação, em condições de mesmos intervalos de solidificação e nível de hidrogênio. As principais conclusões são:

- (i) Há dois grupos distintos de resultados: a) com baixo volume de microporosidades, em ligas não-modificadas ou modificadas com antimônio; b) com alto volume de microporosidades, em ligas modificadas com estrôncio ou sódio.
- (ii) A maior formação de poros em ligas modificadas com sódio ou estrôncio não se deve ao super-resfriamento do eutético.

Esta segunda conclusão desqualifica a hipótese mais aceita pela literatura técnica para explicar este fenômeno.

Pelas condições de produção das barras da Série II, nas quais foi mantido o nível de hidrogênio constante, o mecanismo alterado com os tratamentos de modificação deve ser o de alimentação interdendrítica.

O efeito dos tratamentos de modificação sobre a alimentação interdendrítica será avaliado, de forma indireta, nas Séries III e IV e, de forma direta, na Série V.

### 6.3) SÉRIE III - EFEITO DA MODIFICAÇÃO SOBRE A EVOLUÇÃO DAS MICROPOROSIDADES COM O PROGRESSO DA SOLIDIFICAÇÃO

A Tabela XXII apresenta os resultados de análise química das corridas da Série III.

TABELA XXII - Resultados de análise química das corridas da Série III.

Tratamento	Corrida	%Si	%Fe	%Mg	%Ti	%Sr	%Na	%Sb
Não modificado	50	7,00	0.14	0.33	0.27	0.0006	0.0007	0.0056
	52	7.04	0.16	0.32	0.22	0.0005	0.0006	0.0064
Modificado com Sb	53	7.06	0.15	0.40	0.18	0.0005	0.0016	0.08
Modificado com Na	55	7.16	0.18	0.29	0.28	0.0020	0.0055	0.021
	56	7.11	0.18	0.29	0.28	0.0020	0.0104	0.023
Modificado com Sr	51	7.10	0.16	0.36	0.27	0.0357	0.0005	0.0068
	57	7.00	0.19	0.42	0.19	0.0406	0.0011	0.0086
	59	6.96	0.20	0.42	0.17	0.0362	0.0017	0.0072

Os níveis de silício estão dentro das especificações e próximos entre si, em toda a Série. Os níveis de ferro, magnésio e titânio estiveram próximos dos limites superiores e acima deste, em alguns casos, para o titânio.

Nas corridas modificadas com sódio houve alguma contaminação com antimônio. Considerando-se o teor de antimônio analisado e o aspecto das microestruturas obtidas, considerou-se que o sódio anulou seu efeito.

### Resultados de Volume de Poros

A Tabela XXIII apresenta os resultados médios de volume de poros medidos através de densidade, para cada condição de tratamento de modificação.

TABELA XXIII - Resultados de fração volumétrica de poros em porcentagem para corpos-de-prova "congelados" durante a solidificação.

Modificação	Corrida	590°C	575°C	Início do Eutético	Meio do Eutético	Normal
Sem	50	0	0,04	0,05	0,32	0,65
	52	0	0,05	0,08	0,48	0,77
	<b>média</b>	<b>0</b>	<b>0,04±0,02</b>	<b>0,06±0,04</b>	<b>0,40±0,23</b>	<b>0,71±0,17</b>
Antimônio	<b>53</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0,15</b>	<b>0,66</b>
Estrôncio	51	0	0,16	0,24	0,58	0,79
	57	0	0,18	0,32	0,55	0,82
	59	0	0,12	0,16	0,49	0,83
	<b>média</b>	<b>0</b>	<b>0,15±0,04</b>	<b>0,24±0,11</b>	<b>0,54±0,07</b>	<b>0,81±0,03</b>
Sódio	55	0	0,24	0,42	0,69	1,20
	56	0	0,20	0,54	0,75	1,08
	<b>média</b>	<b>0</b>	<b>0,22±0,06</b>	<b>0,48±0,16</b>	<b>0,72±0,08</b>	<b>1,14±0,16</b>

Obs-Intervalos de confiança para 95% de certeza.

A Figura 89 mostra os resultados da Tabela XXIII em forma de gráfico, com o eixo horizontal representando o momento do congelamento (determinado pela temperatura ou pelo tempo no patamar eutético).

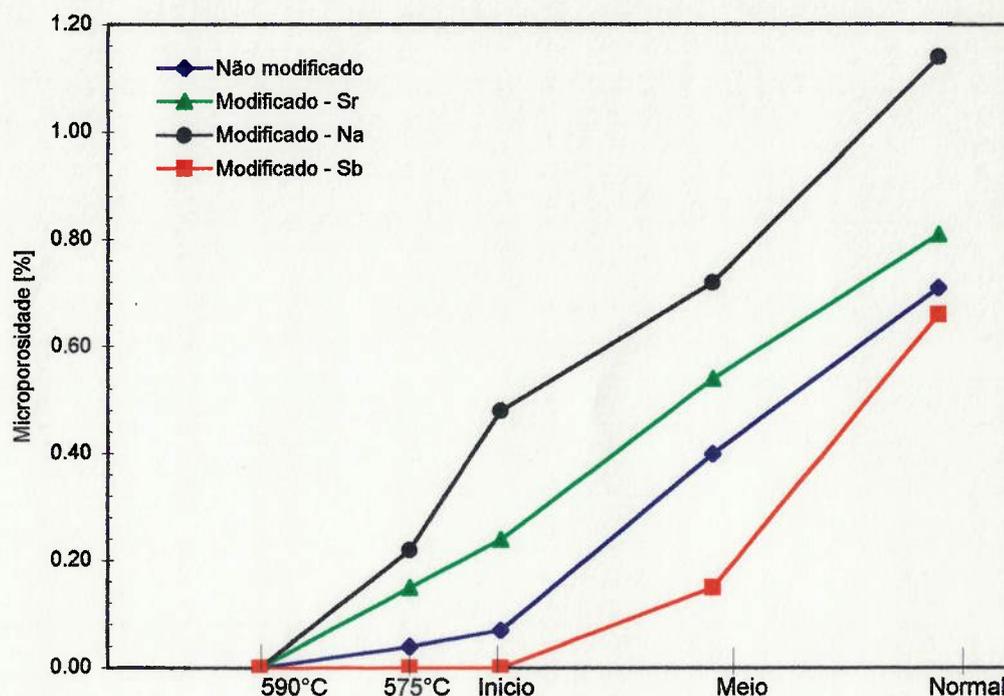


Figura 89 - Resultados médios de volumes de poros em função do momento de congelamento para cada condição de modificação. Até o início do eutético o eixo horizontal representa a temperatura de congelamento. Após o início do eutético, como a temperatura fica aproximadamente constante, a grandeza utilizada foi o tempo.

Os níveis de microporosidade obtidos nos corpos-de-prova resfriados ao ar mostram o efeito final dos tratamentos de modificação para esta geometria.

Nas Séries I e II as barras foram concebidas objetivando-se a melhor condição de alimentação (solidificação direcional). Na Série III, os corpos-de-prova privilegiaram a facilidade de congelamento, com prejuízo nas condições de alimentação. Desse modo, apesar de as velocidades de resfriamento serem semelhantes (0,5 °C/s na Série III contra 0,6 °C/s na posição 5 das barras), os níveis de poros são distintos, devido às diferentes condições de alimentação de cada corpo-de-prova (a solidificação é direcional nas barras, o que não ocorre nos corpos-de-prova da Série III).

Mesmo assim, os níveis de poros alcançados em ligas modificadas com sódio ou estrôncio (1,14 e 0,81%, respectivamente) são semelhantes aos obtidos na Série I (1,50 e 1,09%, respectivamente) para o mesmo nível de hidrogênio.

Por outro lado, em ligas não-modificadas ou modificadas com antimônio, os níveis de poros na Série III são muito superiores (0,71 e 0,66% contra 0,36 e 0,33% da Série I, respectivamente).

As maiores frações de microporosidades na Série III podem ser explicados, como já foi discutido, pelas piores condições de alimentação do corpo-de-prova adotado (não apresenta solidificação direcional como as barras da Série I e II). As maiores diferenças ocorreram para ligas não-modificadas e modificadas com antimônio, supostamente pela maior necessidade de alimentação nestes casos, do que quando sódio ou estrôncio são utilizados.

Apesar destas distorções, a posição relativa dos tratamentos de modificação é a mesma nas duas séries (I e III), a saber:

- 1.) Modificada com antimônio - menor volume de poros (0,66%);
- 2.) Sem modificação (0,71%);
- 3.) Modificada com estrôncio (0,81%);
- 4.) Modificada com sódio - maior volume de poros (1,14%).

Para uma análise mais cuidadosa da Figura 89, dividiram-se os resultados em 2 grupos: antes do início do eutético e após o início do eutético.

Pode-se notar que, após o início do eutético, a evolução do volume de poros é similar para todos os tratamentos de modificação, com aumentos entre 0,60 e 0,70% de poros em todos os casos.

A partir desta constatação, fica evidente que as diferenças finais devem-se aos volumes de poros gerados antes do início do eutético. Como em ligas não-modificadas e modificadas com antimônio a geração de poros na fase inicial é pequena (ou nula), o nível final de poros equivale ao gerado após o início do eutético.

Em ligas modificadas com sódio ou com estrôncio o nível de poros gerados antes do eutético é considerável: 0,24 e 0,48%, respectivamente. Durante a formação do eutético somam-se a estes volumes iniciais os mesmos 0,60 a 0,70% dos outros casos, atingindo níveis finais mais elevados (0,81 e 1,14%, respectivamente) do que os de ligas não-modificadas (0,71%).

Estes resultados indicam que os maiores volumes de poros das ligas modificadas com estrôncio ou com sódio devem-se ao fato de que, nestas ligas,

há um considerável volume de poros formados antes da reação eutética, o que não ocorre nos casos das ligas modificadas com antimônio ou não-modificadas.

Em ligas com baixos teores de hidrogênio, a geração de microporosidades pode ocorrer após o ponto de coerência, quando as dendritas formam uma rede contínua que dificulta a alimentação das poças de líquido interdendrítico isoladas. A partir deste momento, a contração volumétrica e a segregação de hidrogênio tendem a aumentar o potencial de nucleação (que pode ser ajudado pela presença de nucleantes, tais como inclusões de óxidos).

Em ligas A356 não-modificadas o ponto de coerência ocorre para frações sólidas de cerca de 19% (84,86). Como os tratamentos de modificação com sódio ou com estrôncio deslocam este ponto para cerca de 24% (84,86), seria esperado um aumento na fração sólida para nucleação dos poros.

Com base nos resultados da Figura 89, verifica-se que a nucleação de poros em ligas modificadas ocorre mais cedo que em ligas não-modificadas:

- (i) Ligas modificadas com sódio ou com estrôncio - cerca de 35% de fração sólida (estimada pelos dados da Figura 10);
- (ii) Ligas não-modificadas - cerca de 45% de fração sólida;
- (iii) Ligas modificadas com antimônio - cerca de 70% de fração sólida.

Este resultado contradiz as previsões baseadas nas frações sólidas correspondentes à ocorrência de coerência das dendritas.

Considerando que todos os banhos tinham 0,13 ml H<sub>2</sub> /100g Al, o limite de solubilidade, de cerca de 0,40 ml H<sub>2</sub> /100g Al (Figura 39), seria transposto somente para frações sólidas da ordem de 70% (supondo que todo o hidrogênio segregasse para a fase líquida). Neste caso, a formação de poros a partir de

frações sólidas tão reduzidas quanto 35% somente pode decorrer da grande dificuldade de alimentação interdendrítica.

Com estas informações, é possível descrever os eventos que levam à formação de poros durante a solidificação de ligas A356:

- (i) Do início da solidificação até o ponto de coerência das dendritas (cerca de 20% de fração sólida) - A contração volumétrica devido à solidificação é facilmente alimentada pelo movimento do líquido, pois as dendritas estão "soltas" ("Mass Feeding"). O hidrogênio segregado é dissolvido pelo líquido residual.
- (ii) Do ponto de coerência das dendritas até 590 °C (cerca de 35% de fração sólida) - A alimentação das contrações volumétricas da solidificação passa a ocorrer interdendriticamente e depende, portanto, da mobilidade do líquido interdendrítico. Nesta fase, esta mobilidade é suficientemente elevada para prevenir a nucleação dos poros. Do mesmo modo, a segregação de hidrogênio é absorvida pelo líquido, sem atingir valores críticos.
- (iii) De 590 °C até o início do eutético (55% de fração sólida) - A mobilidade do líquido interdendrítico parece ser drasticamente reduzida em ligas modificadas com estrôncio e com sódio, sendo as contrações volumétricas compensadas com a formação de poros. Em ligas não-modificadas, este fenômeno parece ocorrer mais próximo do início do eutético, atingindo este estágio de solidificação com um nível de poros muito reduzido. Para ligas modificadas com antimônio, a

mobilidade interdendrítica parece ser suficiente para evitar a formação de poros.

- (iv) Após o início do eutético (acima de 55% de fração sólida) - Com o crescimento de células eutéticas entre as dendritas, a mobilidade do líquido interdendrítico e intercelular torna-se muito reduzida em todos os casos e as contrações volumétricas são compensadas pela formação de poros. Paralelamente, o teor de hidrogênio dissolvido no líquido residual pode atingir o limite de solubilidade e, conseqüentemente, promover a precipitação de  $H_2$  nos poros já formados, contribuindo para o seu crescimento

Com este modelo, é possível atribuir a maior propensão à formação de poros das ligas modificadas com estrôncio ou com sódio à redução na mobilidade do líquido interdendrítico, entre 590 e 575 °C.

Nesta faixa de temperaturas convivem a rede de dendritas de fase  $\alpha$  e o líquido residual, na qual se concentram silício, magnésio, ferro, hidrogênio e os elementos modificadores. Surgem, assim, duas hipóteses para explicar a nucleação prematura de poros em ligas modificadas com estrôncio ou com sódio, a saber:

- (i) Os elementos modificadores alteraram as propriedades fluidodinâmicas do líquido interdendrítico, tal como a viscosidade;
- (ii) Os elementos modificadores alteram a permeabilidade da rede de dendritas, por promoverem mudanças de morfologia das dendritas ou da forma de empilhamento da rede dendrítica.

A primeira hipótese será avaliada na Série IV de experimentos. A segunda hipótese nas duas séries subseqüentes (V e VI).

## Resultados de Metalografia

A análise metalográfica dos corpos-de-prova congelados permitiu a observação da morfologia dos poros logo após sua nucleação e sua evolução com o progresso da solidificação.

Nestes corpos-de-prova é relativamente simples distinguir as fases sólidas e a fase líquida presentes, no momento do congelamento. Como o líquido residual solidifica com velocidade de resfriamento elevada (superior a 50 °C/s), há a formação de eutético extremamente fino e, em alguns casos, de pequenos braços de dendritas de fase  $\alpha$ . No caso das ligas não-modificadas, além do refino, há uma mudança na natureza do eutético, de plaquetas para fibroso, facilitando a identificação das fases solidificadas anteriormente.

Nesta Série, as características microestruturais de ligas não-modificadas e modificadas com antimônio resultaram semelhantes. O mesmo ocorreu com as ligas modificadas com estrôncio e com sódio. Assim, sempre que possível, as microestruturas de ligas modificadas com antimônio e com sódio serão suprimidas, facilitando a apresentação das diferenças entre os dois grupos (ou seja, serão mostradas apenas as micrografias de corpos-de-prova não-modificados e modificados com estrôncio).

**Corpos-de-Prova Congelados a 590 °C** - A Figura 90 apresenta a micrografia do corpo-de-prova não-modificado. Nos outros estados de modificação, o aspecto das micrografias não apresentou diferenças relevantes.

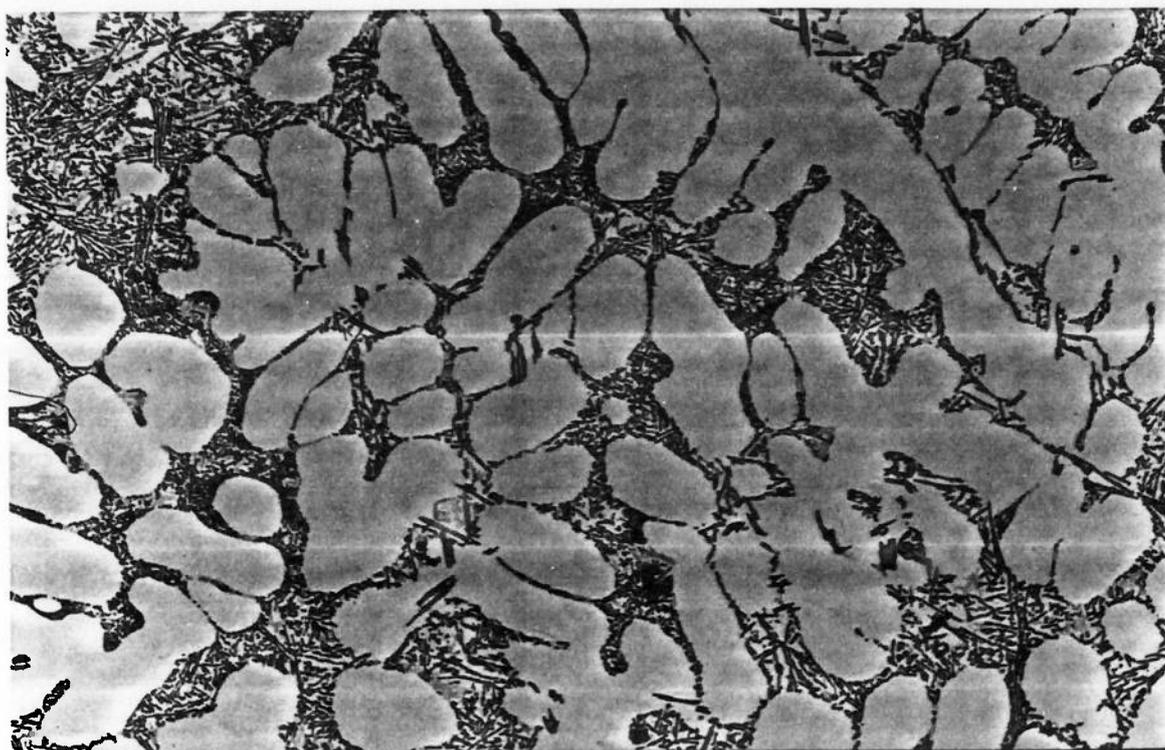


Figura 90 - Microestrutura do corpo-de-prova não-modificado e congelado a 590 °C, apresentando dendritas de fase  $\alpha$  e eutético extremamente refinado (correspondente à fase líquida no momento do congelamento). Sem ataque. 125x.

Essencialmente, as microestruturas são constituídas por dendritas pró-eutéticas de fase  $\alpha$  e produtos de decomposição do líquido formados durante o congelamento: eutético ( $\alpha$ +Si) refinado e, em alguns casos, pequenos braços de dendritas de fase  $\alpha$ .

Não foram observadas microporosidades em quaisquer dos corpos-de-prova congelados a 590 °C.

*Corpos-de-Prova Congelados a 575 °C* - As microestruturas dos corpos-de-prova não-modificado e modificado com estrôncio, congelados a 575 °C (pouco antes do início do eutético), estão apresentadas nas Figuras 91 e 92, respectivamente.

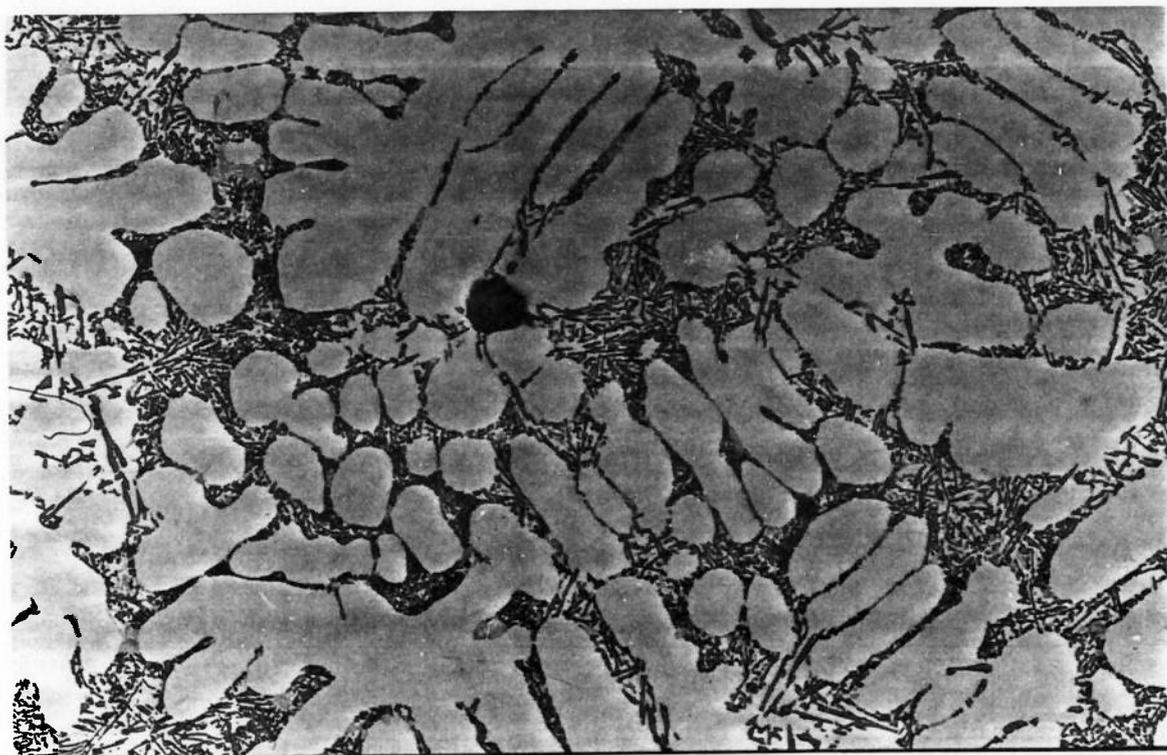


Figura 91 - Microestrutura do corpo-de-prova não-modificado e congelado a 575 °C, apresentando poros arredondados de pequenas dimensões, dendritas de fase  $\alpha$  e eutético refinado. Em alguns pontos observam-se células eutéticas. Sem ataque. 125x.

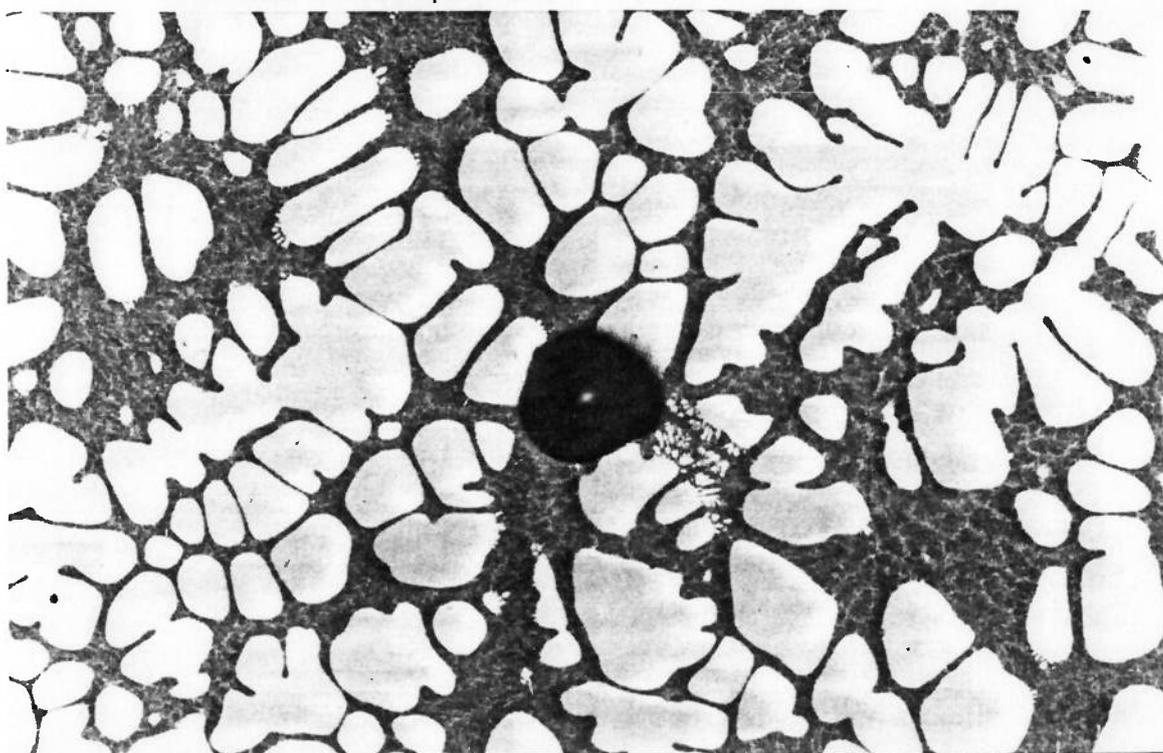


Figura 92 - Microestrutura do corpo-de-prova modificado com Sr e congelado a 575 °C, apresentando poros arredondados de grandes dimensões, dendritas de fase  $\alpha$ , braços de dendritas refinados e eutético extremamente refinado. Sem ataque. 125x.

A constituição das microestruturas é essencialmente a mesma que a apresentada pelos corpos-de-prova congelados a 590°C: dendritas pró-eutéticas de fase  $\alpha$  e eutético ( $\alpha$ +Si) refinado: porém a fração volumétrica das dendritas de fase  $\alpha$  é maior (cerca de 50%).

Apesar da mesma constituição básica das microestruturas em todos os tratamentos, é possível observar algumas pequenas diferenças, a saber:

- (i) O eutético modificado formado durante o congelamento é muito mais refinado do que o eutético não-modificado formado durante o congelamento.
- (ii) Somente no caso da modificação com estrôncio ocorreu intensa formação de braços de dendritas fase  $\alpha$  refinados durante o congelamento do líquido. Nas amostras modificadas com antimônio, esta formação foi observada em uma única região do corpo-de-prova.

As maiores diferenças referem-se à formação de poros, a saber:

- (i) Em ligas não-modificadas há poros pequenos, normalmente arredondados (Figura 91), exceto quando há contato entre poro e dendritas.
- (ii) Em ligas modificadas com estrôncio ou sódio, observam-se poros de grande tamanho, normalmente arredondados (Figura 92).
- (iii) Em ligas modificadas com antimônio, não foi observada a presença de poros neste estágio da solidificação.

Por efeito da tensão superficial do metal líquido, poros tendem a crescer com morfologia esférica. Após a nucleação, os poros crescem pela ação da contração de solidificação e pela segregação de hidrogênio. Se o crescimento

do poro estiver restrito pela presença de fase sólida nas vizinhanças, o poro cresce e toma o formato da fase sólida (como neste caso a fase sólida é dendrítica, o poro torna-se irregular e com aspecto dendrítico). Por outro lado, se o poro crescer sem contato com as dendritas, sua morfologia arredondada é preservada.

Pode-se considerar que até este estágio da solidificação, com cerca de 50% de fração sólida, os poros têm suficiente espaço para crescer livremente, preservando a morfologia arredondada ou tendo apenas alguma deformação devido ao contato com algum braço dendrítico (como nos casos das Figuras 91 e 92).

**Corpos-de-Prova Congelados no Início do eutético** - As microestruturas dos corpos-de-prova não-modificado e modificado com estrôncio congelados no início do eutético são apresentadas na Figura 93.

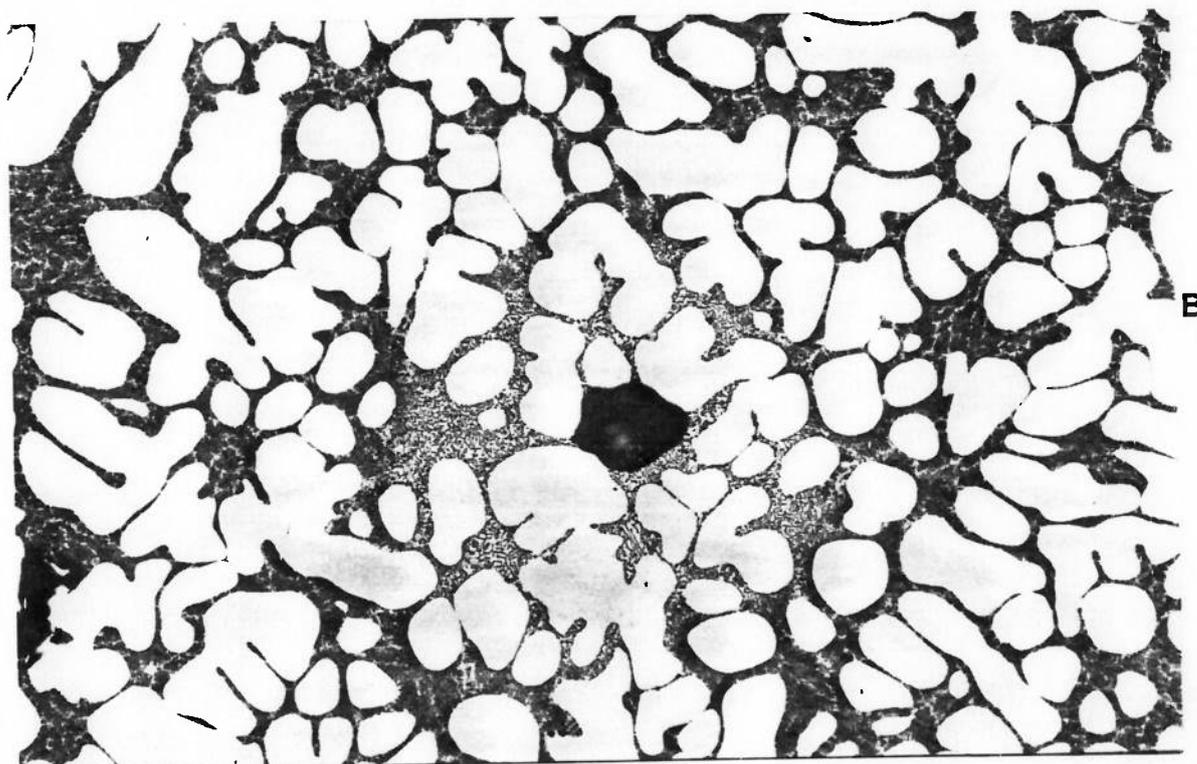
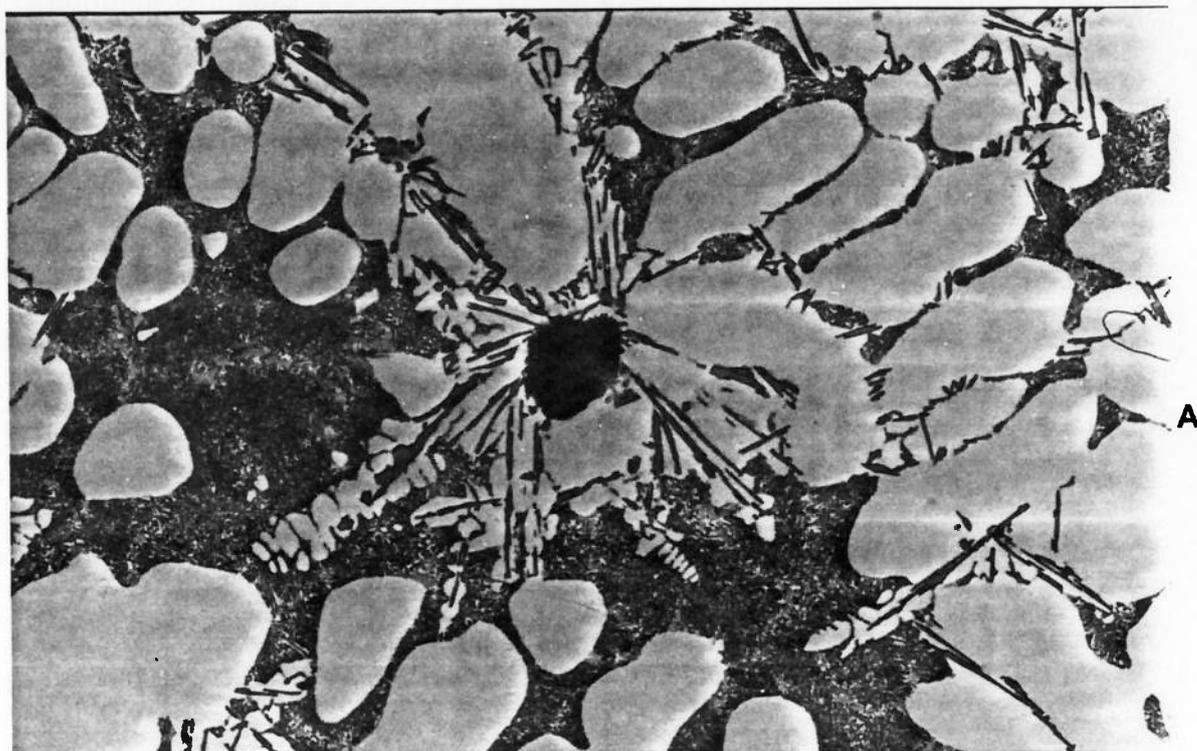


Figura 93 - Microestrutura do corpo-de-prova congelado no início do patamar eutético, apresentando um grande poro arredondado envolvido por uma célula eutética. (A)-não-modificado e (B)-modificado com Sr. Sem ataque. 125x.

Em todos os casos pode-se observar a rede de dendritas plenamente desenvolvida (~55% fração sólida), células eutéticas iniciando o crescimento e produtos de decomposição do líquido durante o congelamento.

Quanto à formação de poros, na liga com antimônio estes não são observados. Na liga não-modificada há vários poros arredondados e de pequeno tamanho (Figura 93A), enquanto que em ligas modificadas com estrôncio ou com sódio há vários poros arredondados de grande tamanho (Figura 93B).

De uma forma geral, a maior parte dos poros formados até este estágio tem morfologia arredondada. Vale frisar que as diferenças nos volumes finais de poros obtidas nesta série dependeram das diferenças observadas até este estágio (Figura 89). Deste ponto até o final da solidificação o volume de poros que será gerado é praticamente o mesmo, para qualquer dos tratamentos aqui estudados.

Outras diferenças interessantes referem-se à formação de células eutéticas com os vários tratamentos, a saber:

- (i) Em ligas não-modificadas, a nucleação de células eutéticas é intensa, provavelmente devido à presença de partículas de AIP que operam como núcleos para formação do silício. Desse modo, observa-se um grande número de pequenas células eutéticas (Figura 93A).
- (ii) Em ligas modificadas com antimônio, observa-se também um grande número de pequenas células eutéticas; provavelmente os núcleos naturais para a fase silício (AIP) não formados, mas partículas de  $Mg_3Sb$  e  $AlSb$  poderiam assumir a função nucleante do silício (73-75),

- (iii) Em ligas modificadas com estrôncio ou com sódio, observa-se um super-resfriamento para formação do eutético (estudado na Série II) e a geração de um pequeno número de grandes células eutéticas; nestes casos, as partículas de AIP seriam eliminadas, retardando a nucleação do eutético (e aumentando a cinética de crescimento).

Outra observação interessante refere-se à posição dos poros em relação às células eutéticas. Note-se nas Figuras 93A e 93B, que os poros estão envolvidos pelas células eutéticas. Aparentemente, a interface poro/líquido é favorável à nucleação do eutético  $\alpha+\beta$ . Corrobora com esta afirmação o alinhamento praticamente radial das plaquetas de silício, na Figura 93A. Como há um maior número de poros grandes em ligas modificadas com estrôncio e com sódio, a observação de poros envolvidos por células eutéticas é mais freqüente nestas ligas.

O fato das células eutéticas crescerem em torno dos poros formados na fase inicial da solidificação tem duas conseqüências imediatas:

- (i) A morfologia arredondada dos poros formados na primeira etapa da solidificação é preservada até a etapa final.
- (ii) Com a continuidade da solidificação será necessária a nucleação de novos poros para compensar as contrações volumétricas e a segregação de hidrogênio. Como estes novos poros serão formados no líquido interdendrítico e intercelular, sua morfologia deverá sofrer a influência da forma das interfaces sólido/líquido (dendrita/líquido e célula eutética/líquido), em função da grande fração sólida nesta etapa final da solidificação.

A Figura 94 mostra, em detalhe, o aspecto irregular da interface célula eutética/líquido em ligas não-modificadas (ou modificadas com antimônio). Nas ligas modificadas com estrôncio (ou com sódio), a interface célula eutética/líquido possui aspecto regular (Figura 93B). Estas diferenças são consequência dos modos de crescimento dos eutéticos.

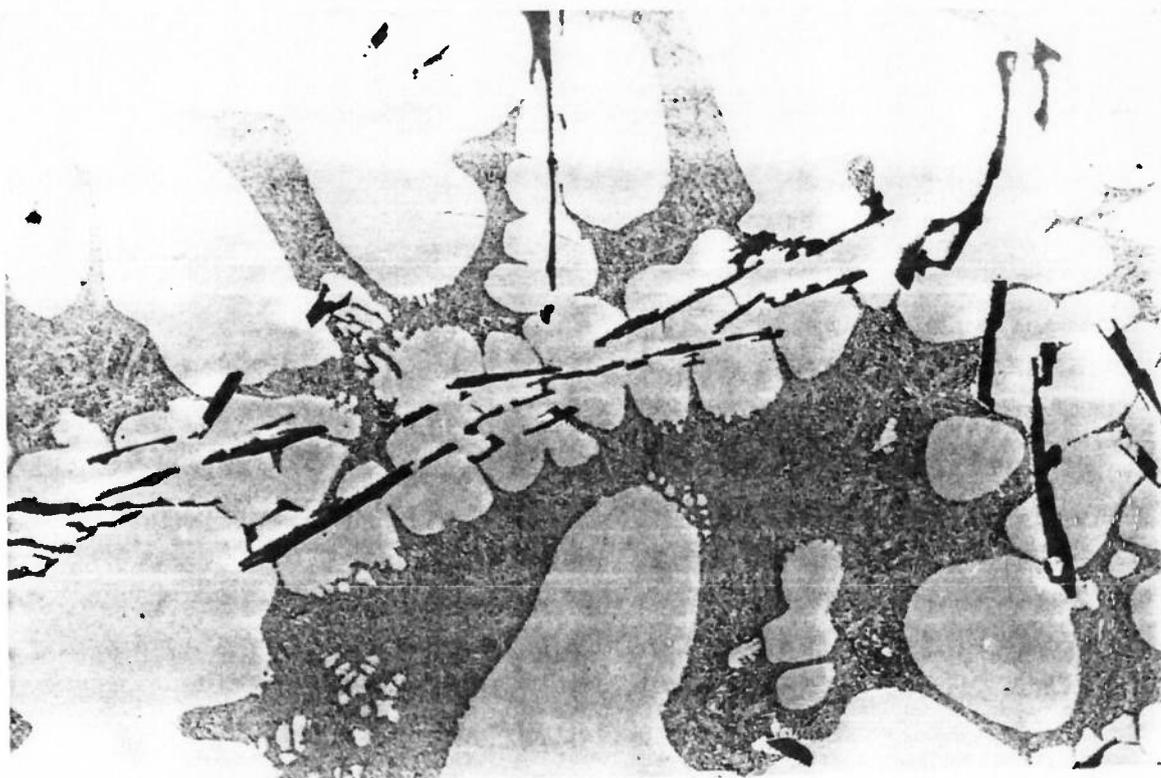


Figura 94 - Microestruturas mostrando a forma de crescimento do eutético irregular em ligas não-modificadas. Sem ataque. 250x.

*Corpos-de-Prova Congelados no Meio do Patamar Eutético* - As Figuras 95 e 96 mostram o aspecto das microestruturas congeladas no meio do patamar eutético das ligas não-modificadas e modificadas com estrôncio, respectivamente.

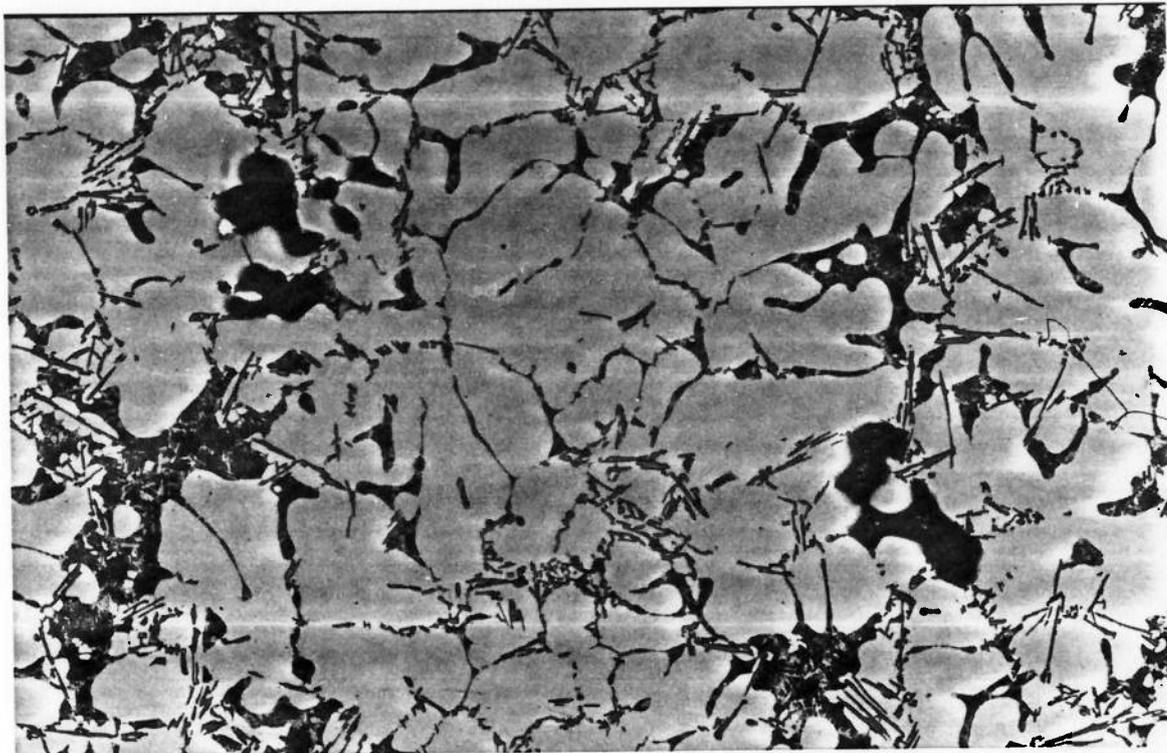


Figura 95 - Microestrutura do corpo-de-prova não-modificado e congelado no meio do patamar eutético, mostrando a evolução dos poros de arredondado para irregular e ramificado, como resultado do envolvimento de braços dendríticos e de ramificações das células eutéticas. Sem ataque. 125x.

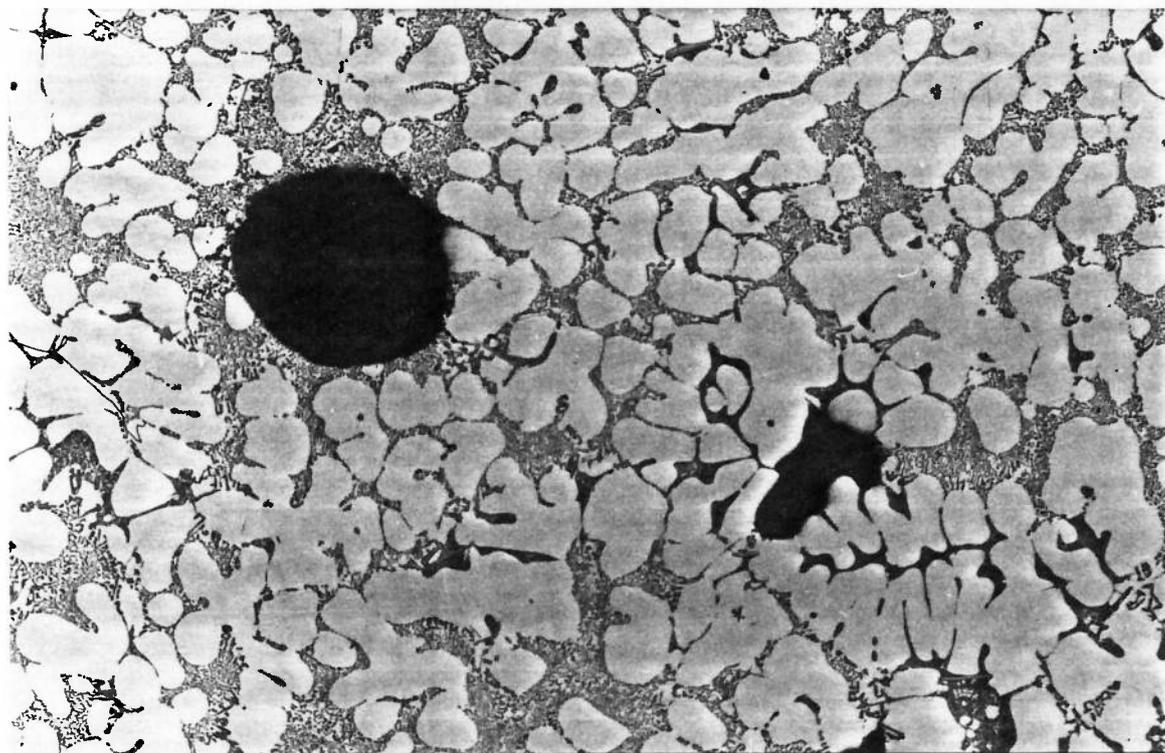


Figura 96 - Microestrutura do corpo-de-prova modificado com Sr e congelado no meio do patamar eutético, mostrando poros arredondados, envolvidos por células eutéticas e poros irregulares, desenvolvendo-se em contato com o líquido interdendrítico. Sem ataque. 125x.

Pode-se observar, em ambos os casos, a presença da rede de dendritas da fase  $\alpha$ , células eutéticas em crescimento e produtos de decomposição do líquido durante o congelamento. Os poros formados na fase final de solidificação nucleiam no líquido residual interdendrítico e intercelular.

Nas ligas não-modificadas, a formação de poros antes da reação eutética é ínfima. Os poros formados na fase final da solidificação crescem em contato com as dendritas de fase  $\alpha$  ou com as interfaces irregulares das células eutéticas (Figura 94). Portanto, os poros gerados nesta fase serão irregulares e crescerão envolvendo as ramificações das células eutéticas em crescimento. Durante a observação em microscópio óptico, o plano de corte metalográfico secciona estes poros diversas vezes, deixando um aspecto de vários poros aglomerados. Na verdade, cada aglomerado corresponde a um poro que cresceu envolvendo ramificações de células eutéticas (Figura 95).

Nas ligas modificadas com estrôncio e com sódio, os poros formados antes do eutético, de aspecto arredondado, tiveram sua morfologia preservada pelo envolvimento das células eutéticas. Os poros formados na fase final da solidificação têm aspecto misto: parte irregular, devido ao contato com as dendritas, e parte liso, pelo contato com células eutéticas. A morfologia final é a de poros irregulares, mas com aspecto menos dendrítico do que no caso dos poros de ligas não-modificadas ( a Figura 96 mostra a coexistência de poros arredondados e irregulares na mesma amostra).

Como as células eutéticas têm interface plana e de crescimento radial, não há ramificações ou braços para serem envolvidos pelos poros em crescimento, não se observando, neste caso, o aspecto de poros aglomerados.

Corpos-de-Prova de Resfriamento Normal- As Figuras 97 e 98 mostram as microestruturas finais, com resfriamento normal, das ligas não-modificadas e modificadas com estrôncio, respectivamente.

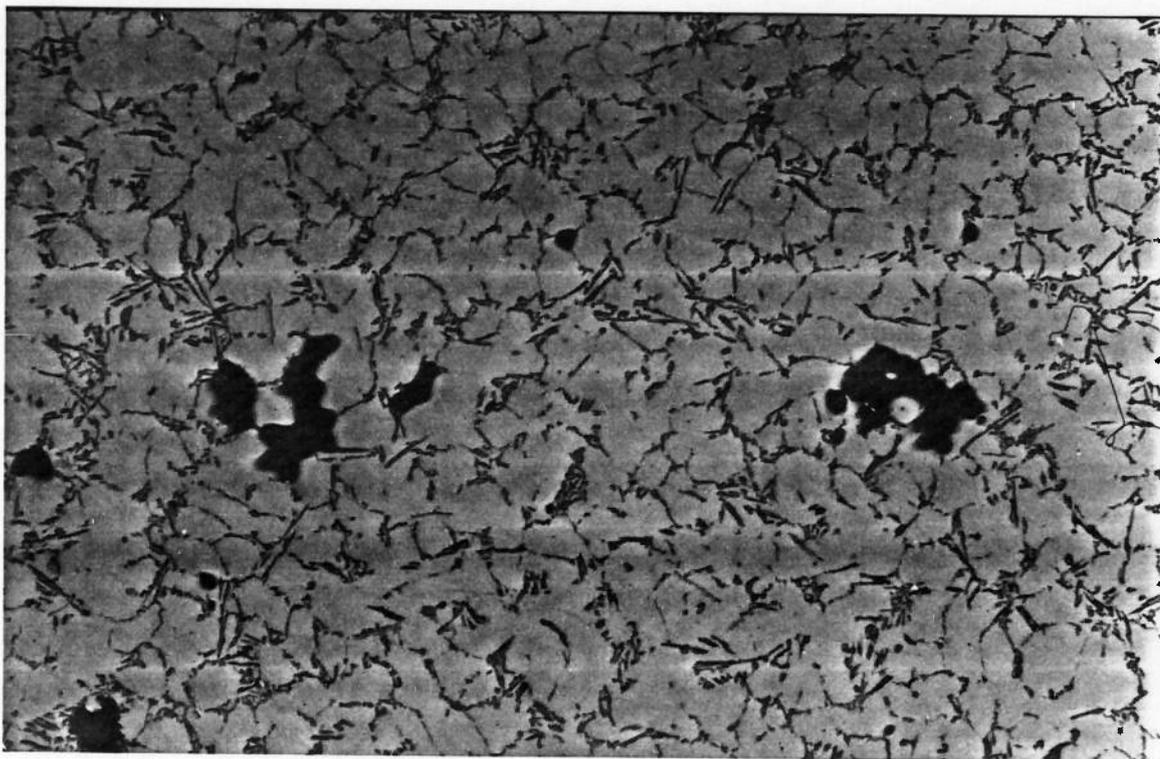


Figura 97 - Microestrutura de liga não-modificada após resfriamento normal, mostrando o aspecto irregular e ramificado dos poros. Sem ataque. 125x.

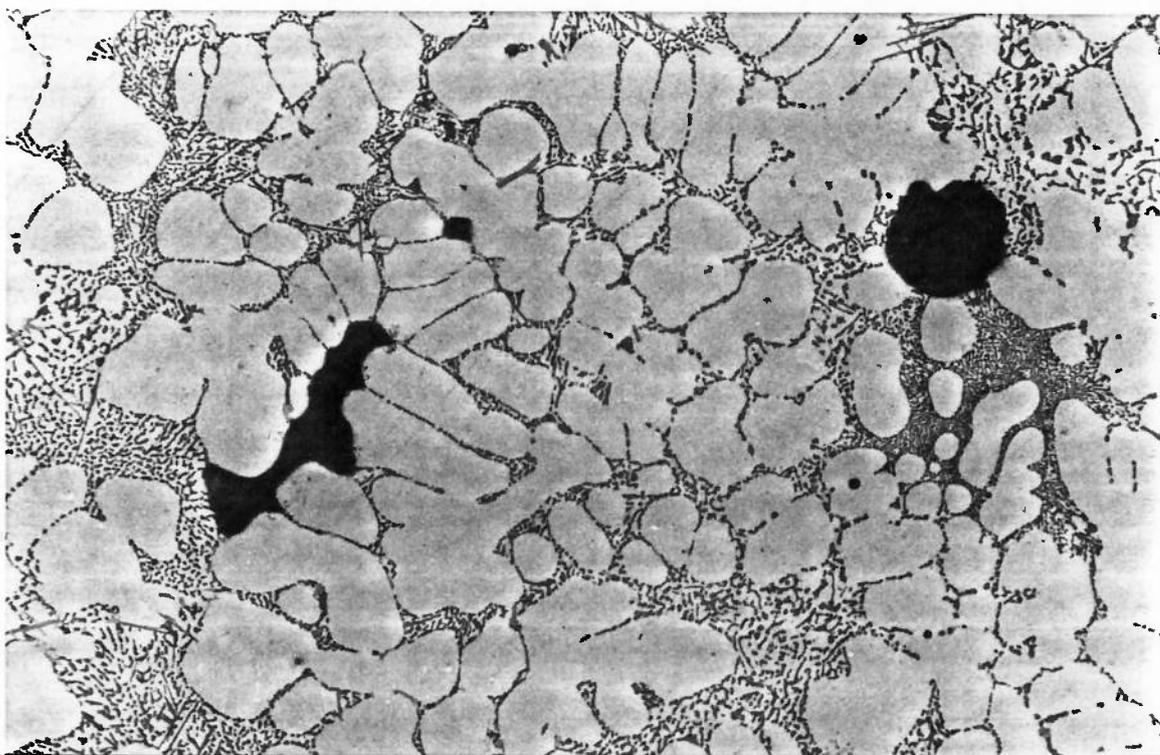


Figura 98 - Microestrutura de liga modificada com Sr após resfriamento normal, mostrando poros de morfologia arredondada em conjunto com poros irregulares. Sem ataque. 125x.

O aspecto geral das microestruturas e dos poros assemelha-se ao observado na região 5 das barras da série I (Figura 84).

Em ligas não-modificadas ou modificadas com antimônio, os poros são irregulares, com aspecto dendrítico e aparecem como aglomerados. Este resultado está de acordo com descrições de morfologia de poros existente na literatura (30).

Os resultados da Série III permitem esclarecer o mecanismo que define a morfologia desses poros, em ligas não-modificadas, a saber:

- 1.) Na primeira etapa da solidificação, o volume de poros formados é muito pequeno em relação ao volume final. Os poros formados nesta fase são arredondados e têm esta morfologia preservada pela formação de células eutéticas ao seu redor (as células eutéticas envolvem os poros pré-existentes).
- 2.) Na segunda etapa da solidificação (após o início da reação eutética) são nucleados poros que crescem em contato com dendritas e/ou células eutéticas, ambas com aspecto irregular. No caso particular das células eutéticas de ligas não-modificadas, o crescimento em braços favorece o envolvimento pelos poros, tornando-os ramificados; no plano metalográfico os poros ramificados aparecem como aglomerados.

Em ligas modificadas, os poros são maiores que os de ligas não-modificadas, normalmente com aspecto arredondado, embora também se observem poros irregulares. Resultados semelhantes foram descritos na literatura (48,49,52).

Os resultados da Série III permitem esclarecer os mecanismos que definem a morfologia desses poros em ligas modificadas com Sr:

1.) Na primeira etapa da solidificação, formam-se os primeiros poros, provavelmente por dificuldades na alimentação interdendrítica. Os poros formados nesta fase, caracterizada por uma baixa fração sólida, crescem com morfologia arredondada.

2.) Na segunda etapa da solidificação formam-se células eutéticas em torno dos poros, preservando sua morfologia arredondada. Os novos poros serão formados em contato com dendritas e/ou com células eutéticas, apresentando morfologia irregular.

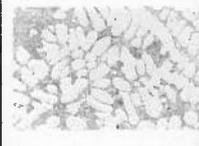
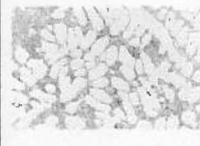
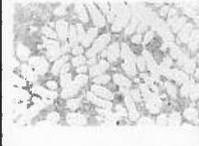
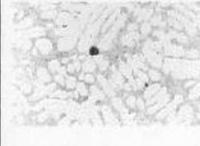
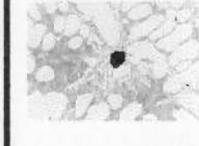
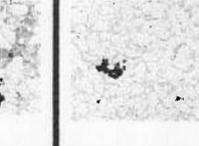
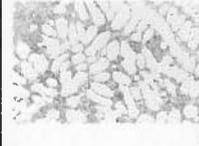
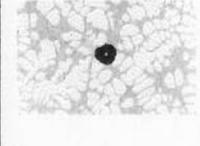
A Tabela XXIV resume os principais eventos que ocorrem durante a solidificação de ligas com e sem modificação.

TABELA XXIV - Resumo da evolução das microestruturas com o decorrer da solidificação.

Tratamento	590 °C	575 C°	Início do patamar eutético	Meio do patamar eutético	Resfriamento normal
Não-modificado ou modificado com Sb	dendritas de fase $\alpha$ + líquido	dendritas de fase $\alpha$ + líquido	dendritas de fase $\alpha$ + grande número de pequenas células eutéticas + líquido	dendritas de fase $\alpha$ + grande número de pequenas células eutéticas + líquido	dendritas de fase $\alpha$ + grande número de pequenas células eutéticas
Modificado com Sr ou com Na	dendritas de fase $\alpha$ + líquido	dendritas de fase $\alpha$ + líquido	dendritas de fase $\alpha$ + pequeno número de grandes células eutéticas + líquido	dendritas de fase $\alpha$ + pequeno número de grandes células eutéticas + líquido	dendritas de fase $\alpha$ + pequeno número de grandes células eutéticas
Fração sólida aproximada	30%	50%	55%	70%	100%

A Tabela XXV resume os momentos de nucleação dos poros e a evolução morfológica dos mesmos com o progresso na solidificação.

TABELA XXV - Resumo da evolução da morfologia dos poros com o progresso da solidificação.

Tratamento	590 °C	575 °C	Início do patamar eutético	Meio do patamar eutético	Resfriamento normal
Modificado com Sb	sem poros 	sem poros 	sem poros 	poros irregulares "aglomerados" 	poros irregulares "aglomerados" 
Não-modificado	sem poros 	pequenos poros arredondados 	pequenos poros arredondados 	poros irregulares "aglomerados" 	poros irregulares "aglomerados" 
Modificado com Sr ou com Na	sem poros 	grandes poros arredondados 	grandes poros arredondados 	grandes poros arredondados + poros irregulares 	grandes poros arredondados + poros irregulares 

As Figuras 99 e 100 esquematizam as várias etapas de solidificação e a evolução dos poros em ligas não-modificadas (ou modificadas com antimônio) e modificadas com estrôncio (ou com sódio), respectivamente.

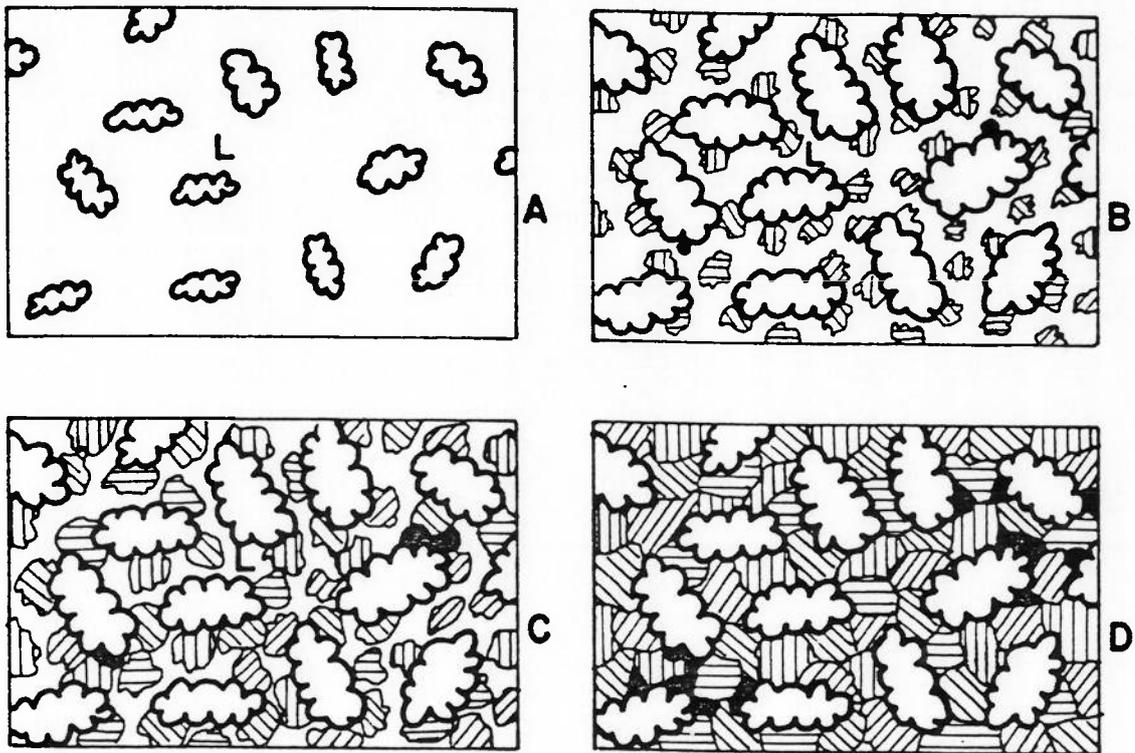


Figura 99 - Esquema da evolução na morfologia dos poros em liga A356 não-modificada ou modificada com Sb.

- A. Antes do patamar eutético.
- B. Poros arredondados nucleados no líquido interdendrítico e intercelular.
- C. Envolvimento das ramificações de células eutéticas ou de braços de dendritas pelos poros.
- D. Poros ramificados com aspecto de vários pequenos poros "aglomerados".

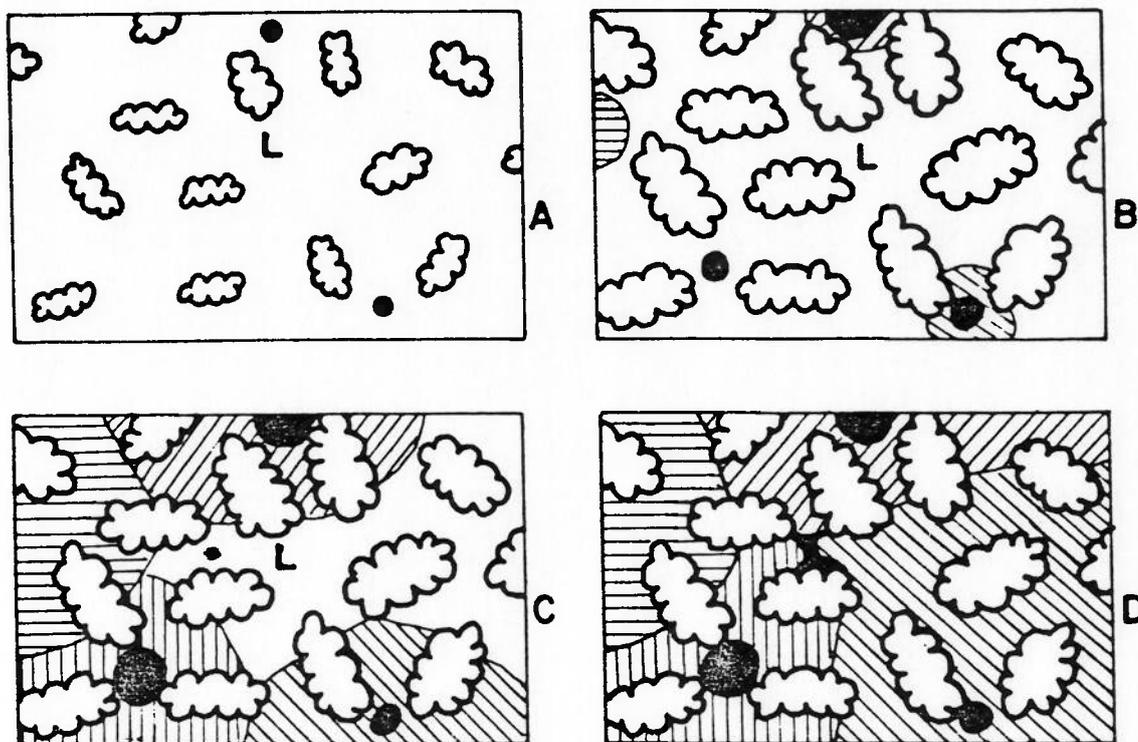


Figura 100 - Esquema da evolução na morfologia dos poros em liga A356 modificada com estrôncio ou com Sódio.

- A. Poros arredondados nucleiam e crescem antes do início do eutético.
- B. Crescimento das células eutéticas, envolvendo os poros.
- C. Desenvolvimento das células eutéticas e nucleação de novos poros no líquido interdendrítico e intercelular.
- D. Novos poros tornam-se relativamente irregulares.

### Generalização dos resultados de morfologia de poros

Os resultados apresentados nesta série referem-se a ligas A356 com nível de hidrogênio de 0,13 ml H<sub>2</sub>/100g Al. Naturalmente a generalização destes resultados para ligas com diferentes teores de silício e de hidrogênio é problemática, apresentando momentos de nucleação dos poros e morfologias diferentes. Entretanto, os mecanismos envolvidos são os mesmos.

Por exemplo, ligas não-modificadas com teor de hidrogênio superiores a 0,20 ml H<sub>2</sub>/100g Al poderiam promover a nucleação de poros no início da solidificação. Em consequência, seria possível observar poros arredondados em ligas não-modificadas, convivendo com poros irregulares e ramificados formados na segunda etapa de solidificação, como visto na Figura 101.

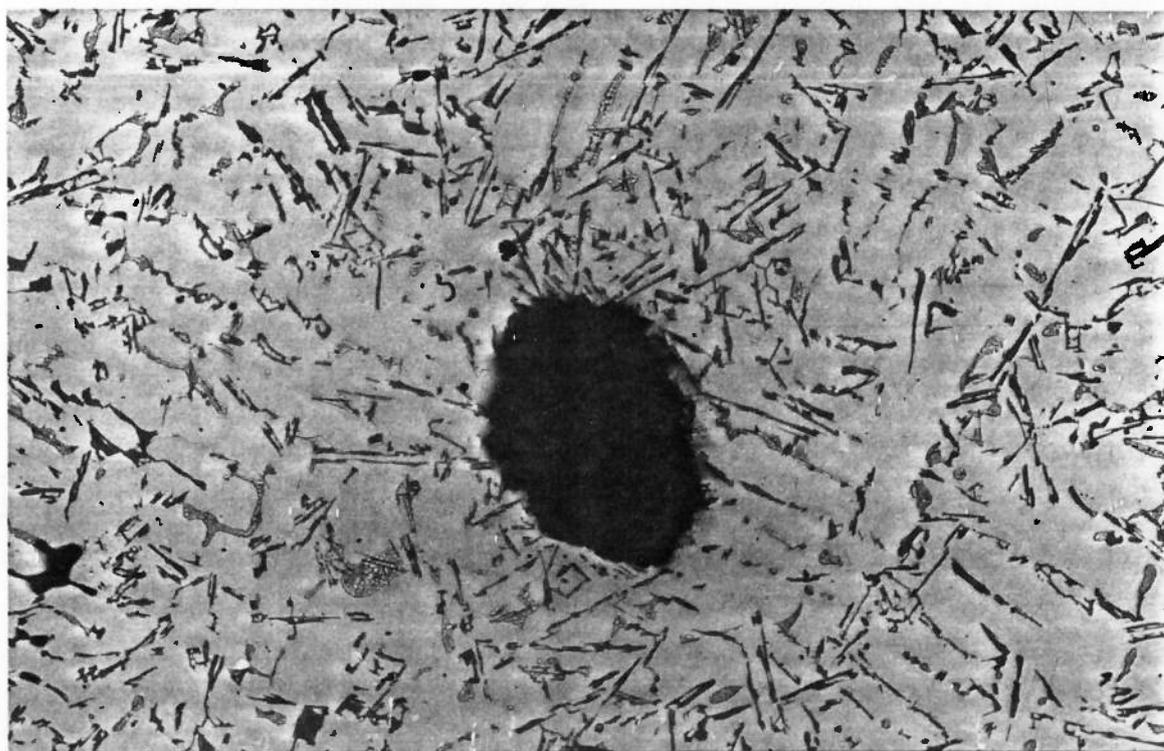


Figura 101 - Microestrutura de liga não-modificada apresentando poros arredondados em consequência do elevado teor de hidrogênio. Sem ataque. 125x.

Por outro lado, em ligas modificadas com alto teor de hidrogênio (em torno de 0,20 ml H<sub>2</sub>/100g Al), os poros formados na primeira etapa de solidificação seriam tão grandes que poderiam envolver alguns braços dendríticos, desenvolvendo a morfologia irregular (dendrítica) e com ramificações, como pode ser visto na Figura 102.

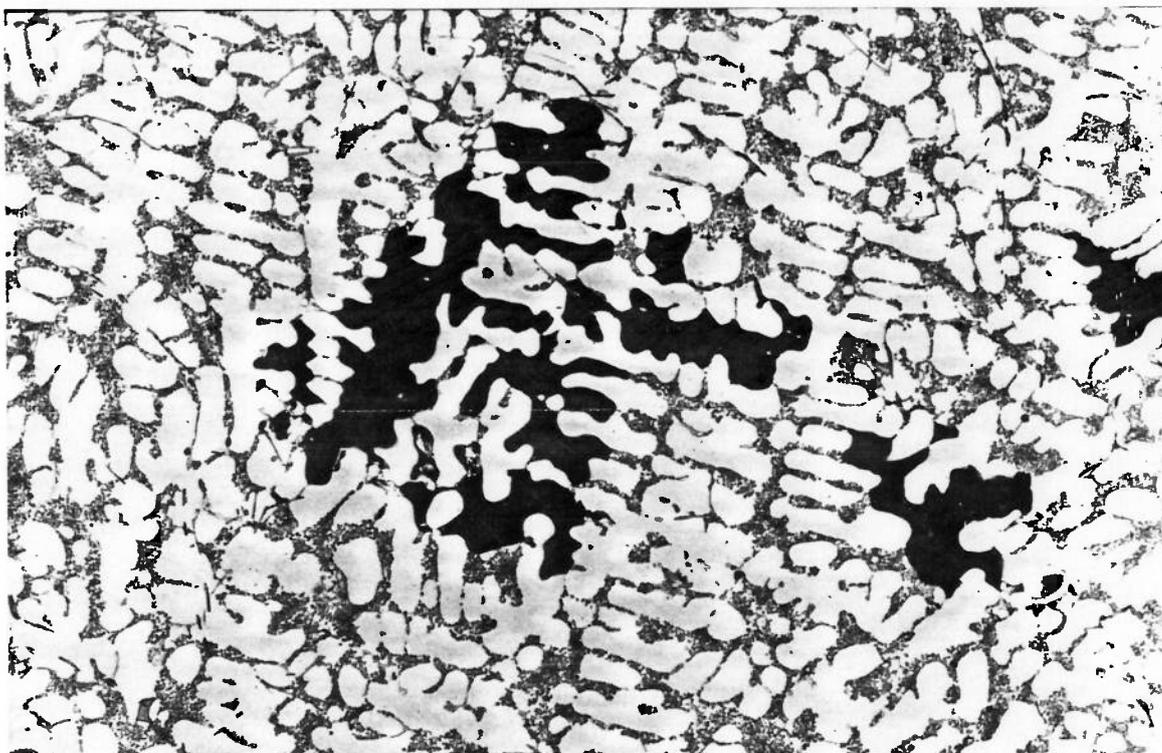


Figura 102 - Microestrutura de liga modificada com estrôncio apresentando poros irregulares ramificados em consequência do elevado teor de hidrogênio. Ataque Keller's. 125x.

Os resultados da Série III mostram que, para o mesmo nível de hidrogênio inicial, em ligas modificadas com estrôncio e sódio a nucleação dos poros é anterior à nucleação em ligas não-modificadas. Por outro lado, em ligas

modificadas com antimônio esta nucleação é posterior à nucleação em ligas não-modificadas.

Ainda nesta série, concluiu-se que quanto mais cedo nucleiam os poros, maior será o volume final, sendo esta a explicação para os maiores volumes de poros em ligas modificadas com estrôncio e com sódio, em relação à não-modificada.

Resta, portanto, entender porque a nucleação dos poros ocorre em diferentes frações sólidas, para diferentes tratamentos de modificação.

Os resultados anteriores, nos quais controlou-se o nível de hidrogênio, levaram à hipótese de que os tratamentos de modificação interfeririam na capacidade de alimentação interdendrítica, ainda na primeira etapa da solidificação. Nesta etapa, convivem a rede de dendritas de fase  $\alpha$  e líquido. Desta hipótese decorrem outras duas: ou os elementos modificadores afetam a viscosidade do líquido, ou alteram a permeabilidade da rede de dendritas. A avaliação dessas hipóteses será feita nas Séries IV e V, respectivamente.

#### **6.4) SÉRIE IV - EFEITO DA MODIFICAÇÃO SOBRE A VISCOSIDADE DO ALUMÍNIO LÍQUIDO**

Na Série IV, as cargas foram constituídas por uma mesma pré-liga, contendo 12,2%Si e 0,52%Mg. Os teores de elementos modificadores obtidos foram: 0,0125%Na, 0,032%Sr e 0,40%Sb.

Os valores de silício e de magnésio obtidos estão compatíveis com os esperados, objetivando simular a composição química do líquido interdendrítico, próximo ao ponto eutético. Os teores de elementos modificadores estiveram abaixo dos níveis previstos, mas acima dos usualmente encontrados em ligas modificadas.

A Tabela XXVI apresenta os resultados de peso recolhido de líquido que passou através do tubo cerâmico por unidade de tempo, para cada condição de modificação e de temperatura.

TABELA XXVI - Peso recolhido de metal líquido que passou através do tubo cerâmico por unidade de tempo, para várias condições de modificação e temperatura.

TRATAMENTO DE MODIFICAÇÃO	TEMPERATURA (650 °C)	PESO RECOLHIDO (g/s)	TEMPERATURA (620 °C)	PESO RECOLHIDO (g/s)
Não-modificado	652	24,3	617	23,2
	651	24,1	617	22,8
	656	25,0	-	-
	650	23,8	-	-
		<b>Média = 24,3 ± 0,5</b>		
Modificado com Sr	652	24,2	620	25,2
	651	24,1	620	24,2
	650	23,7	-	-
		<b>Média = 24,0 ± 0,4</b>		
Modificado com Na	658	20,8	618	19,7
	658	21,5	617	19,2
	658	21,4	617	21,1
	655	20,2	-	-
	655	21,7	-	-
		<b>Média = 21,1 ± 0,6</b>		
Modificado com Sb	655	23,0	623	22,2
	650	22,7	620	23,4
	645	23,1	619	24,3
		<b>Média = 22,9 ± 0,3</b>		

Obs-Intervalos de confiança calculados para 95% de certeza.

Os resultados da Tabela XXVI mostram que ocorrem variações no peso recolhido, mesmo mantendo-se as condições de modificação e temperatura dos banhos. Esta observação mostra que o método utilizado é pouco preciso para avaliar pequenas variações na viscosidade do líquido.

Considerando-se tal imprecisão, pode-se afirmar que praticamente os mesmos resultados foram encontrados em ligas não-modificadas, modificadas com estrôncio e modificadas com antimônio (valores entre 23 e 24g/s).

Entretanto, apesar da pouca sensibilidade do método, nota-se que, em ligas modificadas com sódio, as vazões obtidas foram inferiores às anteriores (entre 20 e 21 g/s). Esta redução, de cerca de 15%, pode ser atribuída a um aumento correspondente na viscosidade cinemática. Note-se que mesmo levando-se em consideração os intervalos de confiança, pode-se afirmar que os pesos recolhidos para a liga modificada com sódio são inferiores aos demais.

Davies et all (134) apresentaram resultados de aumento na tensão superficial em ligas de alumínio após a adição de sódio. Kondic (135) apresentou resultados de aumento na viscosidade de ligas Al-Si eutéticas, após a adição de sódio. Polyak et alli (136), trabalhando com ligas Al-Si eutéticas, mediram reduções de até 15 vezes na fluidez após adição de 0,20% Na.

O aumento na viscosidade do líquido interdendrítico pode justificar a maior tendência à formação de poros das ligas modificadas com sódio, em relação às demais, como observado nas séries I, II e III. O mecanismo atuante, neste caso, seria a maior dificuldade de movimentação do líquido interdendrítico, prejudicando a alimentação das contrações de solidificação e favorecendo a formação prematura de micro-rechupes (poros).

Entretanto, os resultados não permitem concluir se este é o único efeito da modificação com sódio. A viscosidade cinemática do líquido não parecer ter sido fortemente alterada, para os outros modificadores estudados, estrôncio e antimônio.

### 6.5) SÉRIE V - EFEITO DA MODIFICAÇÃO SOBRE A CAPACIDADE DE ALIMENTAÇÃO INTERDENDRÍTICA

A Tabela XXVII apresenta os resultados das análises químicas das 4 corridas da Série V.

TABELA XXVII - Resultados das análises químicas das corridas da Série V.

Modificação	Si (%)	Mg (%)	Fe (%)	Modificador (%)
Sem	7,66	0,36	0,12	
Sr	7,82	0,43	0,15	0,0205 Sr
Na	7,75	0,38	0,13	0,0057 Na
Sb	7,48	0,42	0,11	0,22 Sb

A Figura 103 apresenta o aspecto típico das pontas das barras, quando a barreira metálica foi retirada a 580 °C (fração de dendritas de cerca de 45%). Nota-se que, em todos os casos, houve movimentação do líquido remanescente à frente da posição da barreira, formando "gotas de líquido".

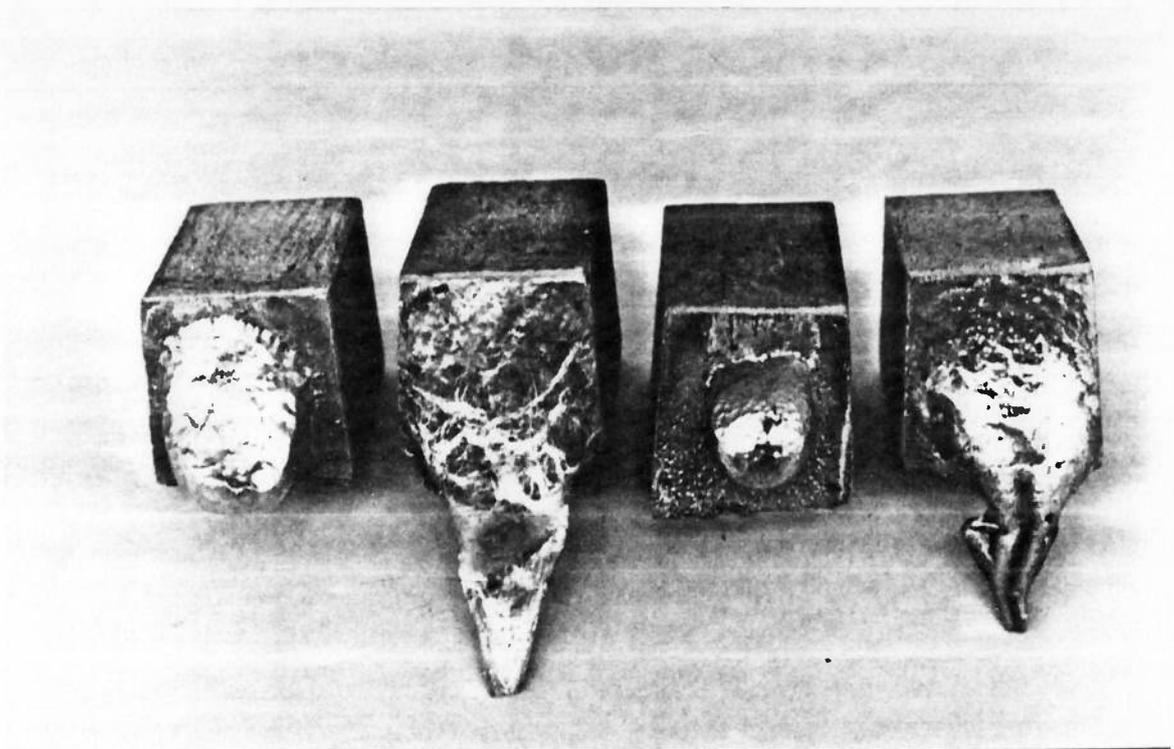


Figura 103 - Aspecto geral das "gotas" formadas após a remoção ao anteparo a 580 °C. Da esquerda para a direita: não-modificada, modificada com Sb, modificada com Na e modificada com Sr.

A Tabela XXVIII mostra os valores dos pesos das "gotas de líquido" para cada caso de modificação.

TABELA XXVIII - Peso de líquido interdendrítico que movimentou-se para a formação de "gota", após a retirada do anteparo a 580 °C (duas barras por molde).

Modificação	Barra	Peso da "gota"(g)	Peso médio (g)
Sem modificação	A	5,2	4,8 ± 1,01
	B	4,5	
Modificado com Sr	A	5,1	4,9 ± 0,58
	B	4,7	
Modificado com Na	A	2,6	2,2 ± 0,99
	B	1,9	
Modificado com Sb	A	4,9	4,7 ± 0,58
	B	4,5	

Obs- Intervalos de confiança calculados para 95% de certeza.

Pelos resultados da Figura 103 e da Tabela XXVIII pode-se concluir que, a esta temperatura, somente a modificação com sódio interferiu na capacidade de alimentação. Os outros resultados são suficientemente próximos para serem considerados os mesmos.

Uma observação mais cuidadosa da Figura 103 mostra que as gotas apresentaram aspectos distintos, a saber:

- (i) Em ligas não-modificadas ou modificadas com sódio, as gotas se formam concentradamente, no centro da seção das barras, assumindo um "aspecto arredondado".
- (ii) Em ligas modificadas com estrôncio ou com antimônio, as gotas têm "aspecto escorrido", ocupando toda a seção transversal da barra. Nestes

casos, comumente observou-se gotejamento do líquido na cavidade à frente do anteparo.

A Figura 104 apresenta o aspecto típico das pontas das barras, no caso em que as barreiras metálicas foram retiradas no início do patamar eutético (com fração de dendritas de cerca de 55%).

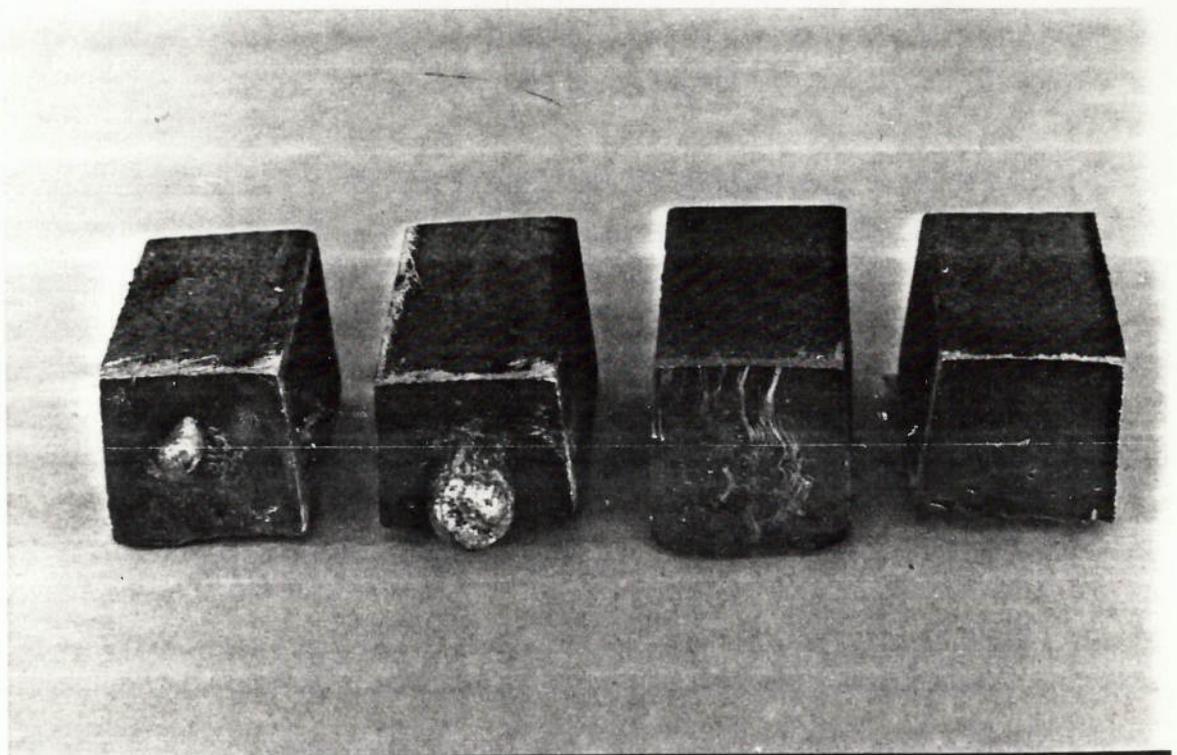


Figura 104 - Aspecto geral das “gotas” formadas após a remoção do anteparo no início da patamar do eutético. Da esquerda para a direita: não-modificada, modificada com Sb, modificada com Na e modificada com Sr.

O resultado mais interessante é o de que não se observa mobilidade do líquido interdendrítico em banhos modificados com sódio e com estrôncio.

A Tabela XXIX mostra os valores dos pesos das “gotas” de líquido para os casos de ligas não-modificadas e modificadas com antimônio.

TABELA XXIX - Peso de líquido interdendrítico que se movimentou para a formação de "gota", após a retirada do anteparo no início do patamar eutético (duas barras por molde).

Tratamento	Barra	Peso da "gota"(g)	Peso médio (g)
Sem modificação	A	0,5	0,4 ± 0,29
	B	0,3	
Modificado com Sr	A	sem mobilidade	0
	B	sem mobilidade	
Modificado com Na	A	sem mobilidade	0
	B	sem mobilidade	
Modificado com Sb	A	1,6	1,4 ± 0,58
	B	1,2	

Obs- Intervalos de confiança calculados para 95% de certeza.

Os resultados da Tabela XXIX e da Figura 104 permitem concluir que a máxima mobilidade interdendrítica é observada em ligas modificadas com antimônio, seguidas pelas ligas não-modificadas. Em ligas modificadas com sódio ou com estrôncio não há movimentação visível.

Estes resultados explicam a pequena tendência à formação de poros em ligas modificadas com antimônio e em ligas não-modificadas, em relação às ligas modificadas com sódio ou estrôncio.

Desse modo, pode-se afirmar que as diferentes tendências à formação de microporosidades observadas nas séries I, II e III deste trabalho, devem-se às diferenças nas capacidades de alimentação interdendrítica em cada caso.

Desse modo, os resultados das Figuras 80 (Série I) e 89 (Série III) podem ser perfeitamente explicados pela maior ou menor facilidade de alimentação interdendrítica.

Os resultados desta Série mostram que a alimentação interdendrítica em ligas não-modificadas é eficiente até 580 °C, havendo reduções nesta capacidade quando se aproxima do eutético. De fato, os resultados da Figura 89 (Série III) refletem esta redução, indicando o início da formação de poros a 575 °C e o aumento nesta tendência com o progresso da solidificação. Logo após o início do eutético, a mobilidade do líquido deve diminuir e a taxa de formação de microporosidades acompanha a taxa de solidificação, compensando as contrações de solidificação. Neste caso, o volume final de poros é reduzido (Série I).

Quando ligas modificadas com estrôncio são comparadas às ligas não-modificadas, nota-se que a mobilidade do líquido interdendrítico deve ser reduzida de forma mais abrupta mesmo antes do ponto eutético. Os resultados da Figura 89 refletem este panorama, estas ligas apresentam-se sem poros a 590 °C e com níveis crescentes a 575 °C e no início do eutético.

A situação é ainda mais crítica em ligas modificadas com sódio, nas quais as dificuldades de alimentação devem ocorrer logo abaixo de 590 °C, já sendo visíveis na barra cujo anteparo foi retirado a 580 °C. Isto se reflete no grande volume de poros existentes já a 575 °C, como mostrado na Figura 89.

Os grandes volumes de microporosidades da Série I resultam da baixa mobilidade do líquido interdendrítico em ligas modificadas com estrôncio e com sódio.

Por outro lado, nas ligas modificadas com antimônio o início da formação de poros ocorre somente após o início do eutético (Figura 89), o que pode ser justificado pela alta mobilidade do líquido interdendrítico nessas ligas. Como resultado, a alimentação das contrações de solidificação é eficiente e o nível de microporosidades final é reduzido.

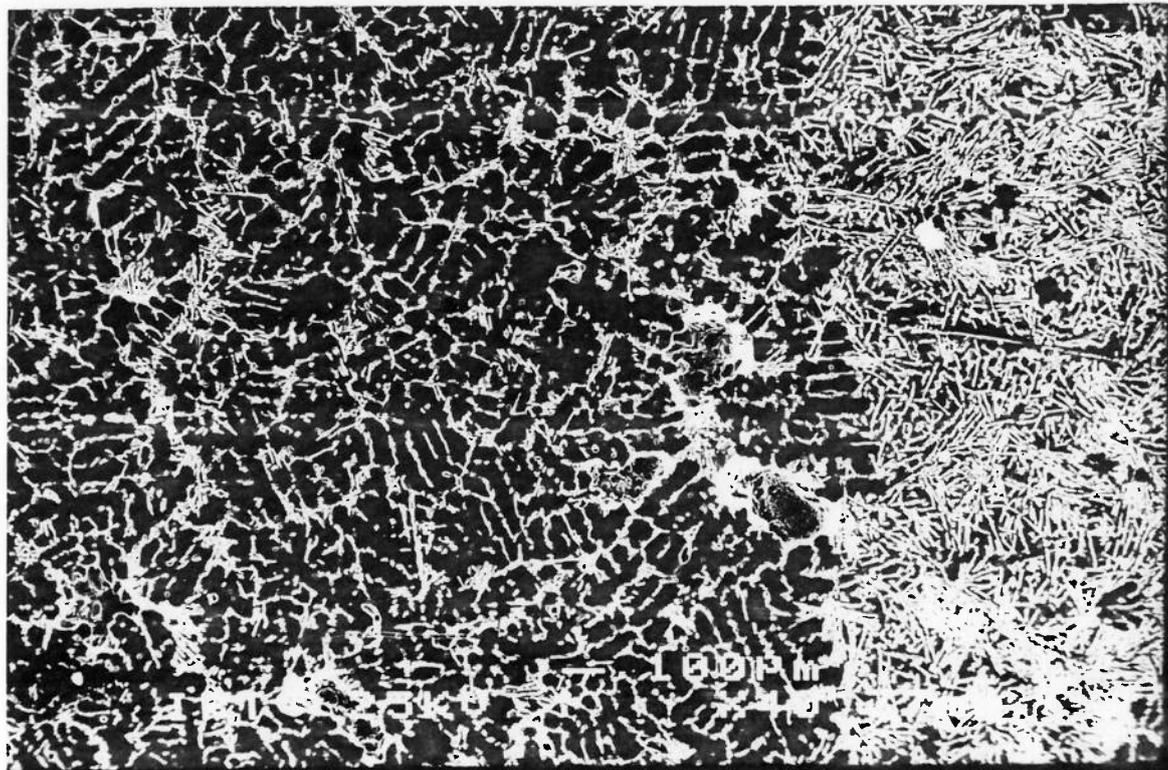
Desse modo, os resultados de mobilidade interdendrítica desta Série explicam o volume de poros das barras da Série I (Figura 80). Também, é possível compreender o acentuado efeito da velocidade de resfriamento sobre o volume de poros na Série I, uma vez que, com maiores velocidades de resfriamento, menor será a extensão da zona pastosa, facilitando a alimentação interdendrítica. Analogamente, os resultados desta Série explicam a evolução na formação de microporosidades ao longo da solidificação, como foi mostrado na Figura 89.

#### **6.5.1) MECANISMOS DE ALIMENTAÇÃO INTERDENDRÍTICA**

A análise metalográfica de seções longitudinais das barras obtidas junto às gotas permitiu esclarecer os mecanismos de alimentação interdendrítica atuantes para cada caso de modificação.

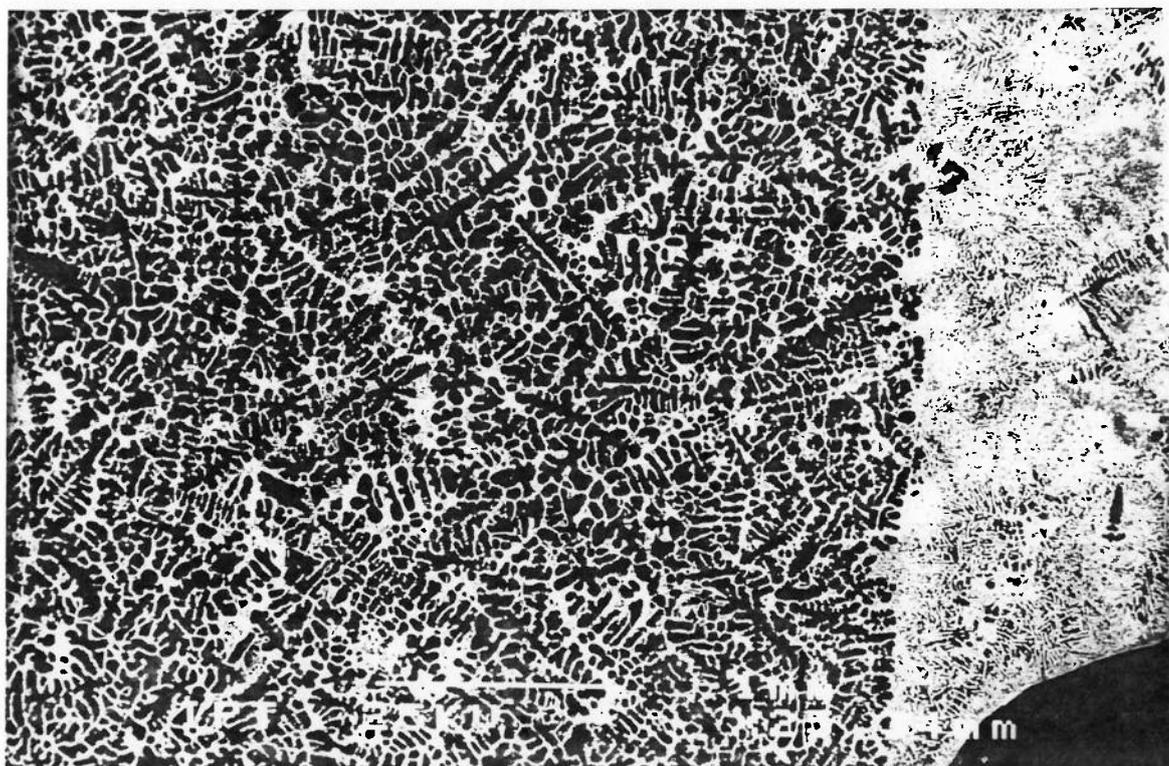
##### **A) Retirada do Anteparo a 580 °C**

As Figuras 105 e 106 apresentam as microestruturas das interfaces barra/gota, observadas em M.E.V., das barras não-modificada e modificada com sódio, respectivamente, quando a abertura do anteparo ocorreu a 580 °C.



BARRA ← | → GOTA

Figura 105 - Microestrutura da interface barra/"gota" da liga não-modificada, com retirada do anteparo a 580 °C, observada em M.E.V., após ataque semi-profundo. (NaOH 20%). 40x.

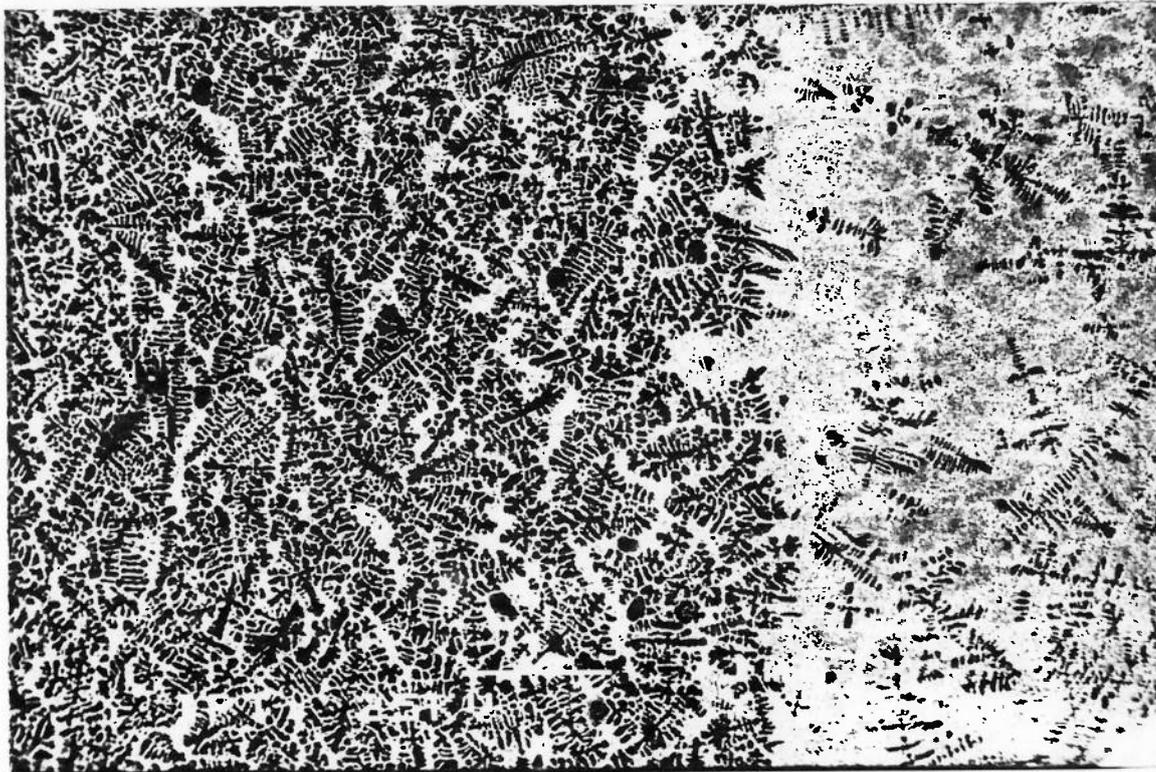


BARRA ← | → GOTA

Figura 106 - Microestrutura da interface barra/"gota" da liga modificada, com sódio com retirada do anteparo a 580 °C, observada em M.E.V., após ataque semi-profundo. (NaOH 20%). 25x.

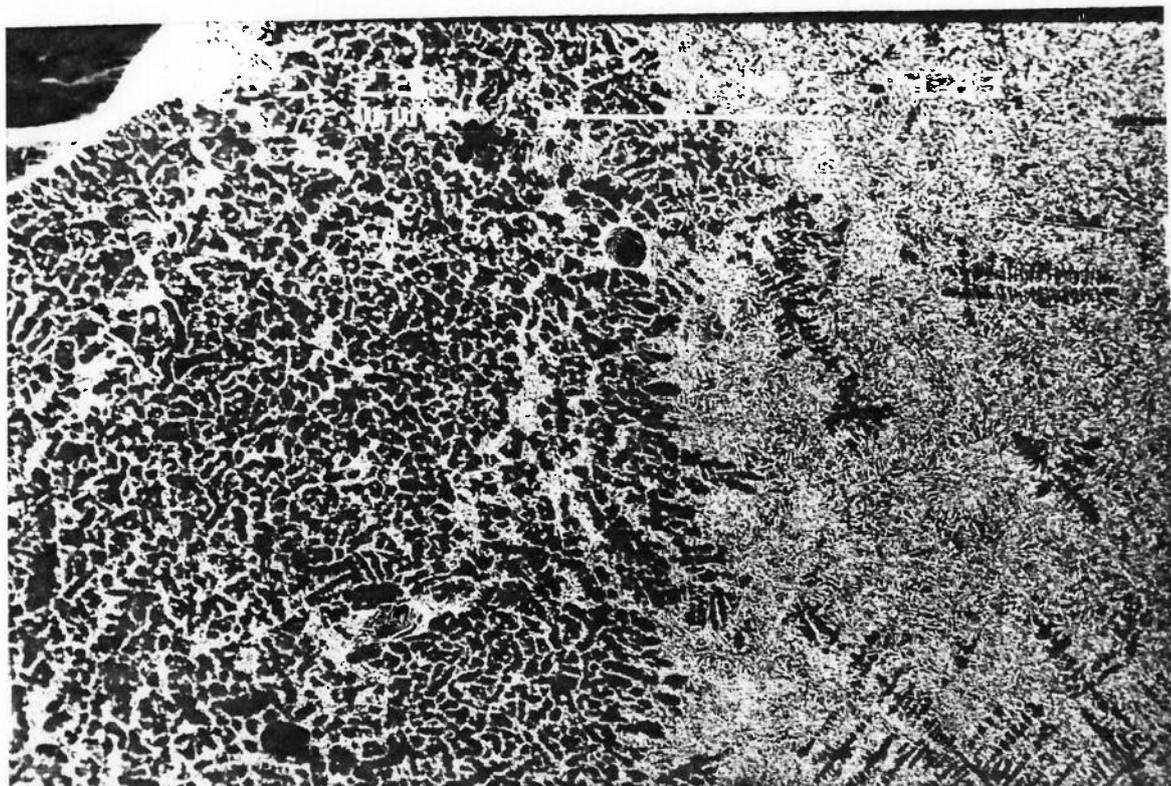
Observa-se que a interface entre a barra e a "gota" é bem definida, mostrando que a rede de dendritas apresenta grande rigidez, não havendo evidências de deformação devido à movimentação do líquido interdendrítico.

As Figuras 107 e 108 mostram as microestruturas observadas em M.E.V. das barras modificadas com estrôncio e com antimônio, respectivamente, para abertura do anteparo a 580 °C.



**BARRA ← | → GOTA**

Figura 107- Microestrutura da interface barra/"gota" da liga modificada com estrôncio, com retirada do anteparo a 580 °C, observada em M.E.V., após ataque semi-profundo. (NaOH 20%). 15x.



**BARRA ← | → GOTA**

Figura 108 - Microestrutura da interface barra/"gota" da liga modificada com antimônio, com retirada do anteparo a 580 °C, observada em M.E.V., após ataque semi-profundo. (NaOH 20%). 37x.

Em comparação com as ligas não-modificada e modificada com sódio, as ligas modificadas com estrôncio e com antimônio não têm a interface barra/"gota" tão bem definida. Nestas últimas, nota-se a formação de regiões contínuas de eutético entre as dendritas, correspondentes a canais formados pela movimentação do líquido interdendrítico que promove uma deformação da rede dendrítica. Este resultado sugere que a rigidez da rede dendrítica não é tão elevada quanto nos casos anteriores. Indubitavelmente, a formação destes canais contribui para a facilidade de movimentação do líquido interdendrítico.

A 580 °C, quando o anteparo é retirado, a fração sólida nas barras é de aproximadamente 45%. Como a coerência das dendritas ocorre para frações sólidas em torno de 20 a 25% nestas ligas (cerca de 605 °C), devemos imaginar que a estrutura a 580 °C é constituída por uma rede de dendritas permeada por líquido (vide Figura 90 da Série III). Nestas condições, segundo a classificação de Campbell (19), os mecanismos de alimentação que poderiam atuar são:

- (i) Alimentação interdendrítica;
- (ii) Alimentação com deformação da rede dendrítica ("burst feeding").

Aparentemente, a alimentação interdendrítica parece ser o único mecanismo atuante nas ligas não-modificadas e modificadas com sódio, onde a rede de dendritas apresenta-se rígida.

Por outro lado, em ligas modificadas com estrôncio ou antimônio, a formação dos canais interdendríticos é uma evidência de deformação da rede dendrítica. Neste caso, os mecanismos atuantes são a alimentação através de canais interdendríticos e, possivelmente, a alimentação interdendrítica.

É importante destacar que a descrição dos mecanismos de alimentação feita por Campbell (19) sugere que a alimentação com deformação da rede dendrítica é um mecanismo essencialmente macroscópico. Segundo o autor, as deformações devem ocorrer de forma intermitente, sempre que as tensões resultantes das contrações de solidificação sejam suficientes para deformar a rede dendrítica. Com esta deformação, há um relaxamento das tensões, num processo que se repete ciclicamente durante o progresso da solidificação.

Uma observação minuciosa das Figuras 107 e 108 sugere que o mecanismo atuante seja uma decoesão das dendritas, promovendo a criação de canais pelos quais o líquido pode fluir com maior facilidade. Não há evidências de relaxamento cíclico das tensões e de deformações macroscópicas, como previsto por Campbell. Estas evidências sugerem a atuação de um mecanismo de alimentação onde ocorre a formação de canais interdendríticos que será chamado neste estudo de "mecanismo de alimentação por formação de canais".

Nesta Série, parte da deformação da rede de dendritas pode ter sido imposta pelo processo mecânico de retirada do anteparo. Para eliminar esta dúvida, observou-se o aspecto do fundo dos rechupes nos massalotes aderidos a cada barra, de modo a confirmar a existência dos mesmos mecanismos, em regiões não deformadas pelo anteparo. A Figura 78 (Capítulo 5) mostra, esquematicamente, a posição de observação destes rechupes.

As Figuras 109 a 112, obtidas em M.E.V., mostram as morfologias dos rechupes nos massalotes das barras sem modificação, modificada com sódio, modificada com estrôncio e modificada com antimônio, respectivamente.

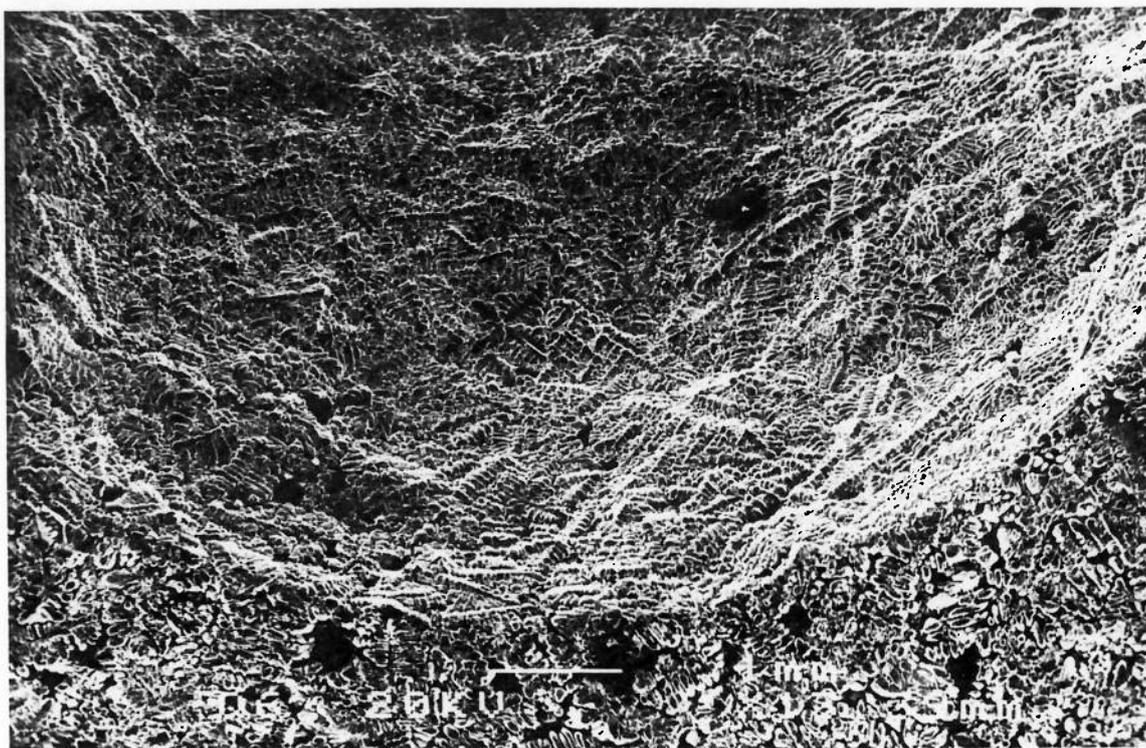


Figura 109 - Aspecto geral do rechupe formado no massalote da barra não-modificada, observado em M.E.V. Sem ataque.13x.

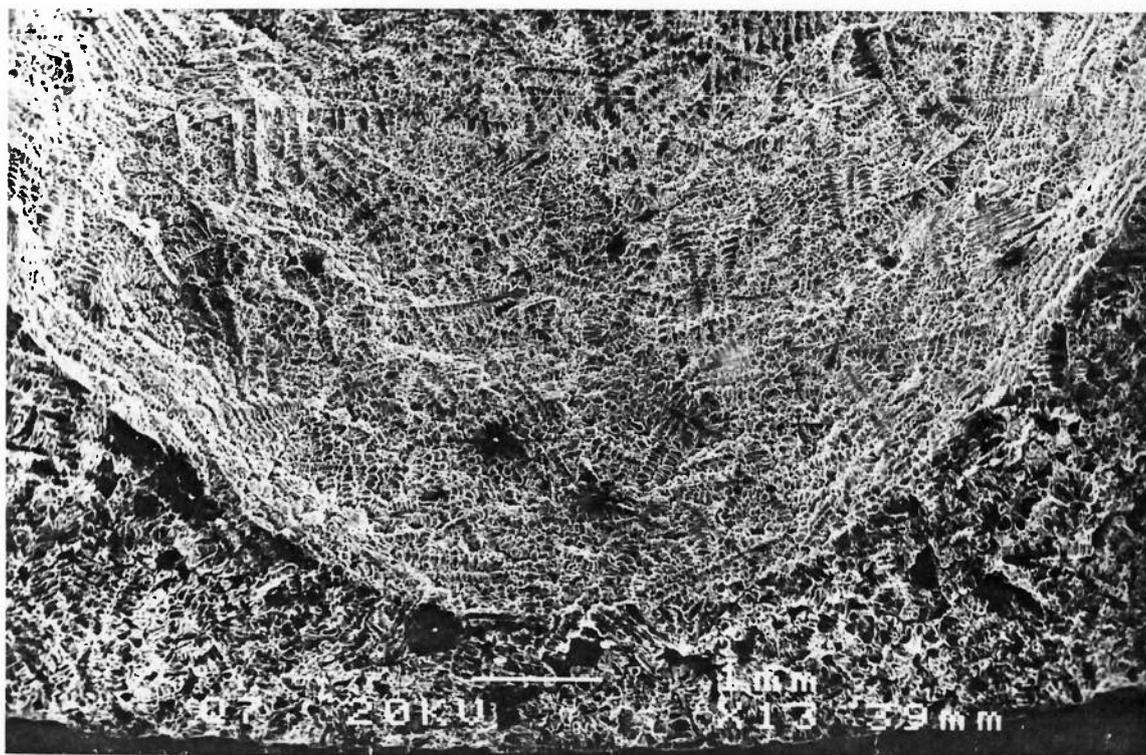


Figura 110 - Aspecto geral do rechupe formado no massalote da barra modificada com sódio, observado em M.E.V. Sem ataque.13x.



Figura 111 - Aspecto geral do rechupe formado no massalote da barra modificada com estrôncio, observado em M.E.V. Sem ataque. 13x.

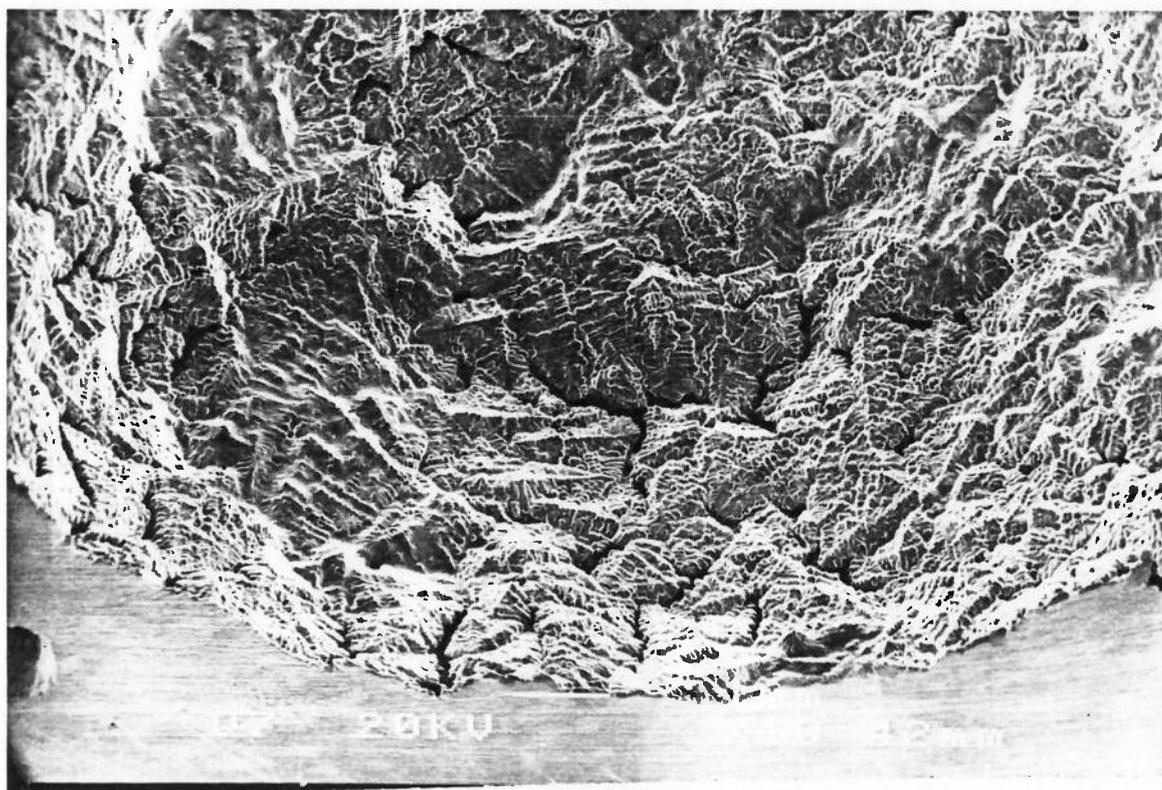


Figura 112 - Aspecto geral do rechupe formado no massalote da barra modificada com antimônio, observado em M.E.V. Sem ataque. 10x.

A existência de vazios interdendríticos nas Figuras 109 e 110 confirma que o mecanismo preponderante, em ligas não-modificadas e modificadas com sódio, é a alimentação interdendrítica.

Por outro lado, os longos canais interdendríticos observados nas Figuras 111 e 112 corroboram a observação anterior de que o mecanismo dominante, no caso de ligas modificadas com estrôncio e com antimônio, é a alimentação com deformação da rede de dendritas, promovendo a formação de canais, através dos quais o líquido se movimenta.

As Figuras 113 e 114 mostram evidências dos dois mecanismos com maior detalhe para os rechupes nos massalotes das barras modificadas com sódio e com estrôncio, respectivamente.

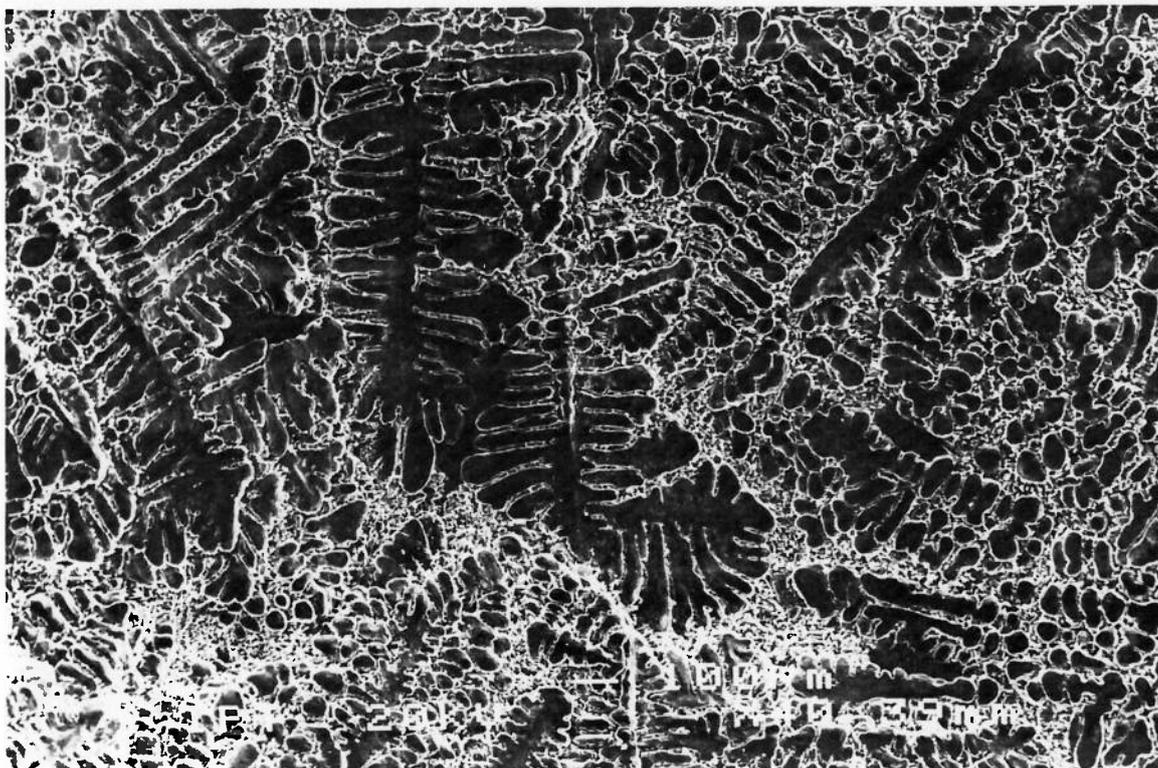


Figura 113 - Micrografia da região do recheio no massalote da barra modificada com sódio, observado em M.E.V..40x.

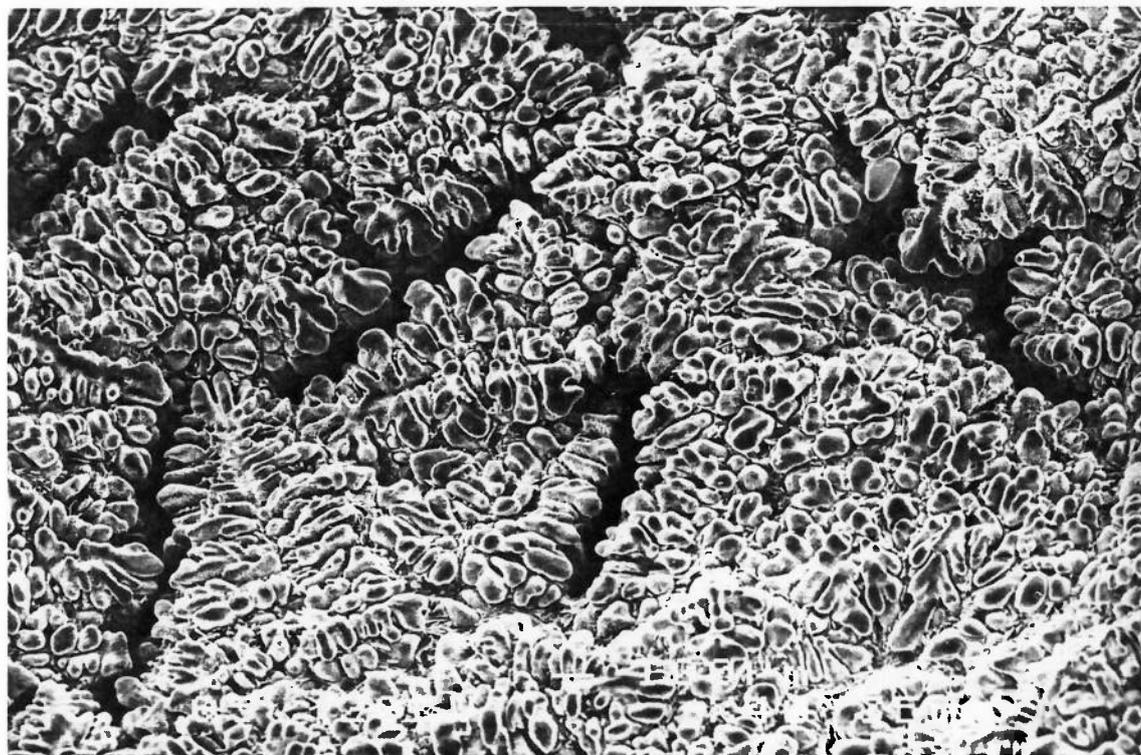


Figura 114 - Micrografia da região do recheio no massalote da barra modificada com antimônio, observado em M.E.V..40x.

Outra evidência dos diferentes mecanismos atuantes é o aspecto das “gotas” aderidas às barras, mostrado na Figura 103:

- (i) Em ligas não-modificadas e modificadas com sódio, a rigidez da rede de dendritas impede a deformação da “parede” de dendritas, formada no contato com o anteparo. Na região central, onde há movimentação do líquido interdendrítico, observa-se a formação da “gota”, com “aspecto esférico”.
- (ii) Em ligas modificadas com estrôncio ou com antimônio, a baixa rigidez da rede de dendritas favorece a deformação de toda a “parede” em contato com o anteparo e a gota apresenta um “aspecto escorrido”.

Segundo a classificação dos mecanismos de alimentação proposta por Campbell (19), há ainda mais um mecanismo atuante, normalmente para grandes frações sólidas - **a deformação externa**. Segundo o autor, a ação da pressão atmosférica, somada às baixas pressões internas da peça em contração, podem levar à deformação da casca superficial semi-sólida. O exemplo tradicional de atuação deste mecanismo é a formação de rechupe tipo “sink” em peças de ferros fundidos cinzentos.

Os resultados desta Série sugerem que em ligas modificadas com estrôncio ou com antimônio, a baixa rigidez da rede dendrítica pode facilitar as deformações externas; em ligas sem modificação ou modificadas com sódio, de outro lado, isto não ocorre e os defeitos de rechupe devem se manifestar internamente.

### B) Retirada do anteparo no início da reação eutética

A Figura 115 apresenta a microestrutura, observada em M.E.V., da interface barra/"gota" da liga não-modificada. Como observado anteriormente, a interface é bem definida, não havendo evidências de deformação da rede de dendritas. Aparentemente, o mecanismo atuante é o de alimentação

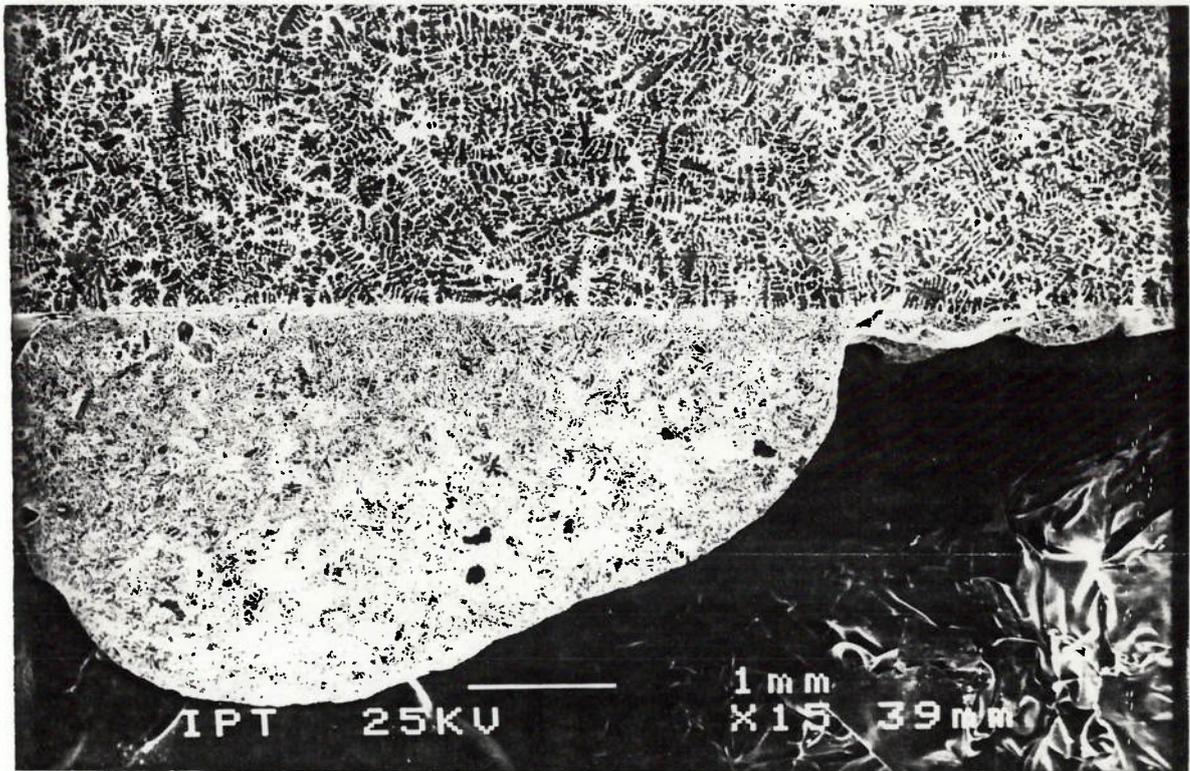


Figura 115 - Microestrutura da interface barra/"gota" da liga não-modificada, com retirada do anteparo no início da reação eutética, observado em M.E.V., após ataque semi-profundo (NaOH 20%) 15x.

A Figura 116 apresenta a microestrutura, observada em M.E.V., da interface barra/"gota" da liga modificada com estrôncio. Nota-se que há uma pequena indicação de movimentação de líquido; a "gota" formada é extremamente pequena, não sendo possível observá-la na Figura 104.

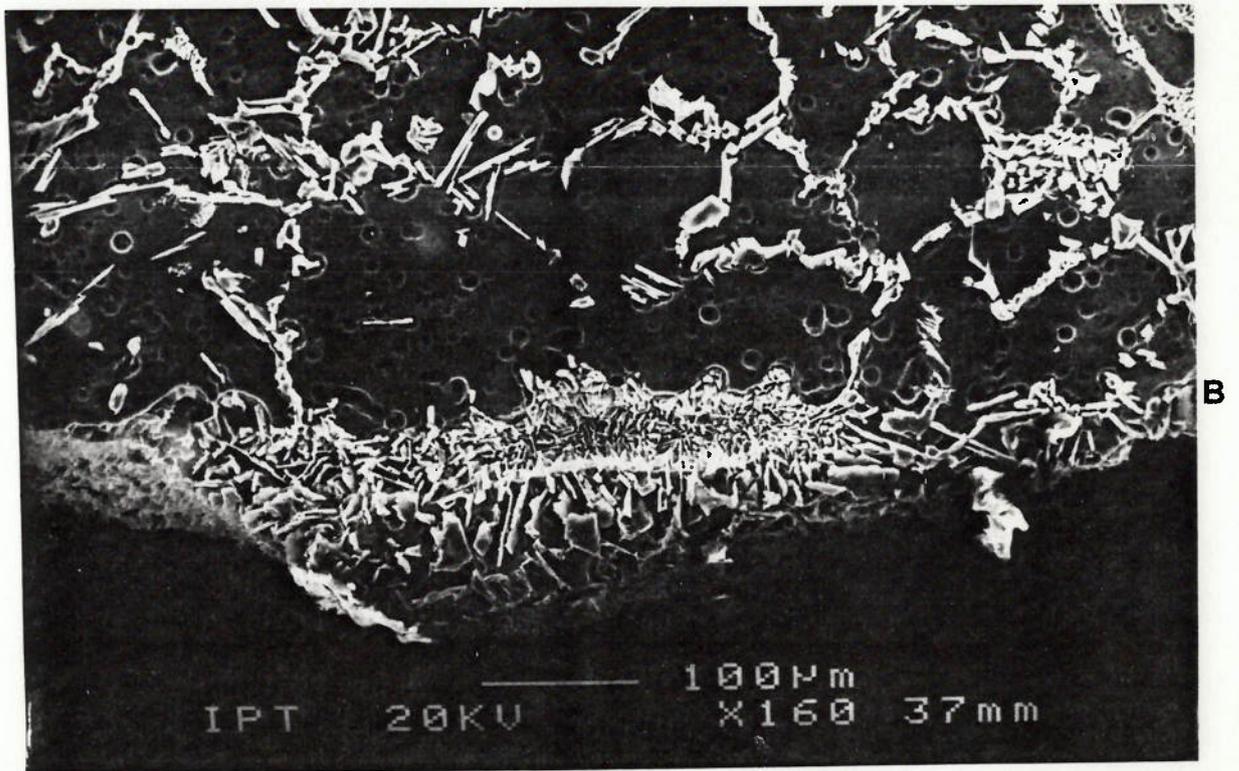
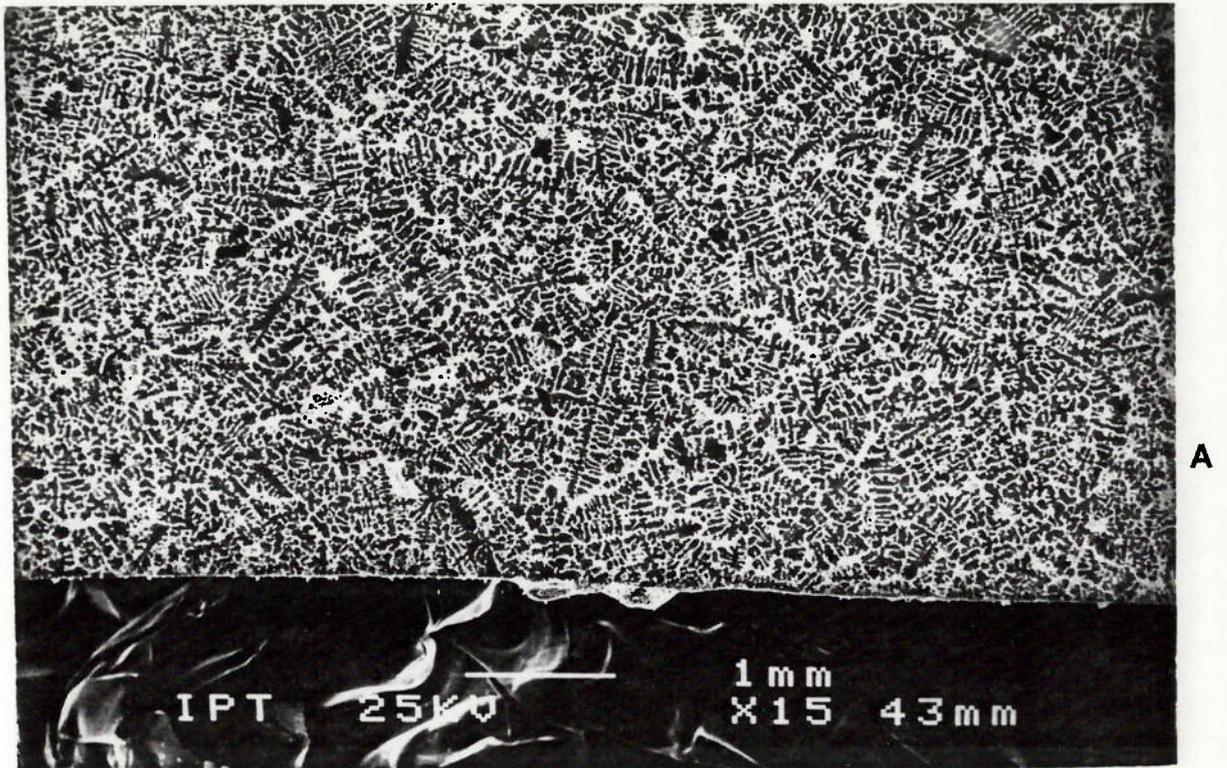


Figura 116 - Microestrutura da interface barra/"gota" da liga modificada com estrôncio, com retirada do anteparo no início da reação eutética, observado em M.E.V. após ataque semi-profundo (NaOH 20%). A - 15x e B -160x.

Na Figura 116 não há evidências de deformação da rede de dendritas, mostrando que o mecanismo de alimentação por formação de canais não mais atua nas temperaturas de início da reação eutética em ligas modificadas com estrôncio.

A Figura 117 apresenta a microestrutura, observada em M.E.V., da interface barra/"gota" da liga modificada com antimônio. Observam-se deformações da interface barra/"gota" e formação de canais interdendríticos, embora bem menos acentuadas do que a 580 °C (Figura 108).

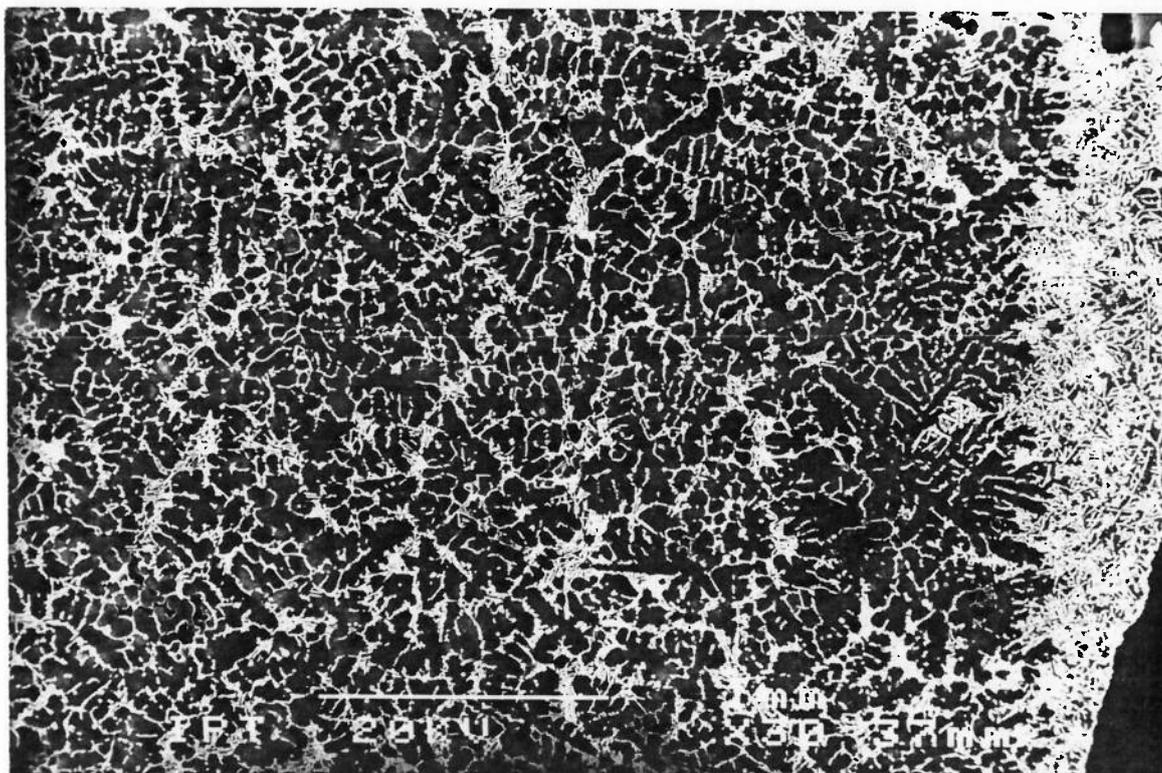


Figura 117 - Microestrutura da interface barra/"gota" da liga modificada com antimônio, com retirada do anteparo no início do patamar eutético, observado em M.E.V. após ataque semi-profundo (NaOH 20%). 30x.

A seguir apresenta-se um resumo dos mecanismos de alimentação atuantes no início do eutético:

- (i) Em ligas não-modificadas, o mecanismo atuante é, predominantemente, o de alimentação interdendrítica.
- (ii) Em ligas modificadas com sódio ou com estrôncio, praticamente não há alimentação interdendrítica.
- (iii) Em ligas modificadas com antimônio há alimentação através de canais interdendríticos, devido à deformação da rede de dendritas e, eventualmente, alguma alimentação interdendrítica.

Os resultados de medidas de coerência e de rigidez da rede dendrítica obtidos por Backerud et alli (84) são coerentes com os observados na Série V. Segundo os autores, a modificação com estrôncio desloca para maiores frações sólidas os pontos de coerência e de rigidez da rede dendrítica, em liga 356, como mostrado na Tabela XI. O trabalho citado não oferece informações a respeito dos tratamentos com sódio e com antimônio.

Os resultados da Série V permitem hierarquizar o efeito dos tratamentos de modificação sobre a coerência e a rigidez da rede dendrítica, tomando como base a fração sólida para a qual se atinge estes pontos.

A seqüência abaixo representa esta hierarquização para uma ordem crescente de fração sólida:

- (i) sem modificação (menor fração sólida para coerência e rigidez);
- (ii) modificado com sódio;
- (iii) modificado com estrôncio;
- (iv) modificado com antimônio (maior fração sólida para coerência e rigidez).

Chai et alli (86) apresentaram resultados de frações sólidas maiores para o ponto de coerência de ligas A380, após tratamentos de refino de grãos ou combinação refino + modificação com estrôncio ou sódio (Tabela XII). Nos resultados destes autores, o efeito do sódio foi mais acentuado do que o do estrôncio, ao contrário do observado nesta Série (o teor residual de sódio presente deve ter influência sobre este parâmetro).

### **6.5.2) Conseqüências Tecnológicas**

Os resultados desta Série comprovam que os tratamentos de modificação alteram a capacidade de alimentação interdendrítica da liga A356. Como conseqüência, ficam alteradas as tendências à formação de microporosidades ou de rechupes concentrados.

Os resultados mostram que, em ligas não-modificadas ou modificadas com antimônio, a alimentação através da zona pastosa é eficiente, com forte tendência à ocorrência de rechupes concentrados e baixa tendência à formação de microporosidades.

Por outro lado, em ligas modificadas com estrôncio e, mais acentuadamente, em ligas modificadas com sódio, a alimentação através da zona pastosa é pouco eficiente, dificultando a formação de rechupes concentrados e, ao mesmo tempo, desenvolvendo grandes volumes de microporosidades.

Desse modo, a decisão de aplicação do tratamento de modificação em uma liga hipoeutética não deve contemplar somente o aspecto de melhoria das propriedades mecânicas do componente, mas também o processo de fabricação e a tendência à formação de poros.

Em peças de geometria complexa e de baixa exigência mecânica, tais como coletores de admissão e tampas de cárter, utilizam-se ligas hipoeutéticas modificadas com sódio ou estrôncio, fundidas em moldes de areia, de modo a desenvolver um grande volume de microporosidades distribuídas e, conseqüentemente, exigir menor utilização de massalotes.

Em peças com requisitos mecânicos mais exigentes, as porosidades devem ser limitadas. Neste caso, genericamente aplicam-se duas soluções alternativas, a saber:

- (i) Utilização de ligas não-modificadas, fundidas em coquilha por gravidade, como é o caso de cabeçotes de motor (a modificação com antimônio seria outra alternativa).
- (ii) Utilização de ligas modificadas com estrôncio ou com sódio, para garantir melhores propriedades mecânicas, mas com aplicação de um processo especial de fundição, que garanta a alimentação através da zona pastosa, por aplicação de pressão externa. Este é o caso de rodas automotivas,

fundidas em máquinas de baixa pressão, ou de braços de direção e bandejas de suspensão, produzidas por "squeeze casting". ou ainda blocos de motor e cabeçotes, produzidos pelo processo Cosworth.

Deve-se ressaltar que, tecnologicamente, a modificação não é a única variável utilizada para controlar a tendência a microporosidades ou a rechupes concentrados.

Sempre que se objetivar a distribuição dos poros, como forma de minimizar a necessidade de massalotagem, as medidas utilizadas podem ser:

- A) Empregar composições químicas extremamente hipoeutéticas (Si entre 5 e 7%);
- B) Modificar com estrôncio ou sódio;
- C) Diminuir a eficiência de degaseificação ou, em alguns casos, gaseificar o banho;
- D) Não utilizar o tratamento de refino dos grãos;
- E) Impor baixa velocidade de solidificação (preferencialmente moldes de areia).

Por outro lado, quando se pretende produzir componentes isentos de microporosidades ou, ao menos, com poros de dimensões limitadas, é necessária a utilização de processos especiais de fundição, com aplicação de pressão externa (baixa pressão, "squeeze casting", Cosworth, etc). A alternativa de menor custo é o processo de fundição por gravidade, com um controle estreito de variáveis metalúrgicas para diminuir a tendência a porosidades, como:

- A) Empregar composições químicas próximas do eutético (Si entre 10 e 12%);
- B) Desgaseificar eficientemente;
- C) Adotar sistemas de separação ou retenção de inclusões de óxidos;
- D) Evitar modificação com sódio ou estrôncio, utilizando ligas não-modificadas ou, alternativamente, modificação com antimônio;
- E) Impor elevadas velocidades de solidificação, com o uso de moldes metálicos ou resfriadores em moldes de areia;
- F) Alimentar adequadamente, com a imposição de solidificação direcional e de massalotes;
- G) Se o componente tende a solidificar direcionalmente, não refinar o grão, favorecendo a formação de grãos colunares orientados; caso contrário, o refino deve auxiliar a alimentação dos massalotes (por estender a ação do mecanismo de alimentação "mass feeding").

### **6.5.3) Mecanismo de ação dos modificadores**

Os resultados da Série IV mostraram que, no caso da modificação com sódio, há sensíveis alterações na viscosidade do líquido que poderiam, parcial ou totalmente, explicar a menor capacidade de alimentação.

Os resultados da Série V mostraram que a presença dos elementos modificadores altera a capacidade de alimentação interdendrítica da liga A356, esclarecendo uma antiga discussão existente na literatura técnica.

Os resultados mostraram ainda que, para ligas com baixo teor de hidrogênio, na fase da solidificação em que se originam os poros - pouco antes do eutético -, dois mecanismos distintos de alimentação são atuantes, a saber:

(i) alimentação interdendrítica - em ligas não-modificadas e em ligas modificadas com sódio;

(ii) alimentação por canais interdendríticos - em ligas modificadas com estrôncio ou com antimônio.

A Tabela XXX resume os principais resultados desta Série quanto à relação entre tratamento de modificação e mecanismo de alimentação na zona pastosa.

Tabela XXX - Resumo dos principais resultados da Série V.

Temperatura	Tratamento	Mecanismo de alimentação
580 °C (fração sólida~45%)	Sem modificação	Interdendrítico
	Modificado - Na	Interdendrítico
	Modificado - Sr	Canais
	Modificado - Sb	Canais
Início do eutético (fração sólida~55%)	Sem modificação	Interdendrítico
	Modificado - Na	Sem mobilidade
	Modificado - Sr	Interdendrítico
	Modificado - Sb	Canais

A proposta principal deste estudo estaria concluída neste ponto, uma vez que foi mostrado que os tratamentos de modificação alteram a capacidade de alimentação interdendrítica da liga A356. Entretanto, restariam ainda algumas questões importantes, sobre como os elementos modificadores alteram a capacidade de alimentação através da zona pastosa e quais os mecanismos envolvidos.

Nesta fase da solidificação convivem apenas duas fases, as dendritas e o líquido interdendrítico. Os resultados da Série IV mostram que somente no caso da modificação com sódio ocorrem mudanças nas propriedades fluidodinâmicas do líquido interdendrítico. Assim, alterações na capacidade de alimentação somente poderiam ser causadas por mudanças na rede de dendritas.

A partir desta conclusão, passou-se a observar as microestruturas das ligas com vistas à morfologia das dendritas. Tais morfologias exerceriam influência sobre a rede dendrítica e sobre a distribuição do líquido interdendrítico, aumentando ou diminuindo a permeabilidade da estrutura. Tais observações são feitas na Série VI.

## 6.6) SÉRIE VI - EFEITO DA MODIFICAÇÃO SOBRE A MORFOLOGIA DAS DENDRITAS

As Figuras 118 a 121 mostram as microestruturas das barras da Série V, observadas em M.E.V., após ataque "semi-profundo", com diferentes condições de modificação. Com este ataque evidencia-se a região do eutético ( $\alpha + \text{Si}$ ) que em temperaturas próximas ao início da reação eutética, correspondia ao líquido interdendrítico. Estas microestruturas permitem avaliar a distribuição do líquido na região interdendrítica, para cada condição de modificação.

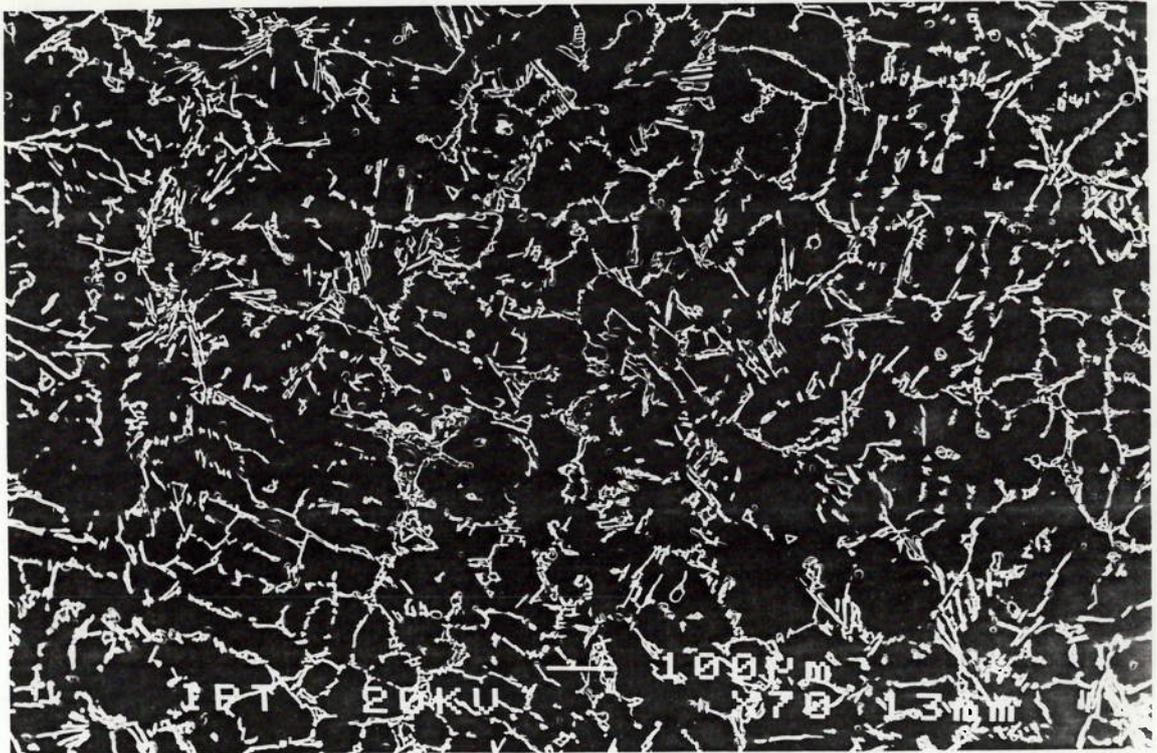


Figura 118 - Microestrutura obtida em M.E.V. de barra não-modificada da Série V. Ataque NaOH 20%. 70x.

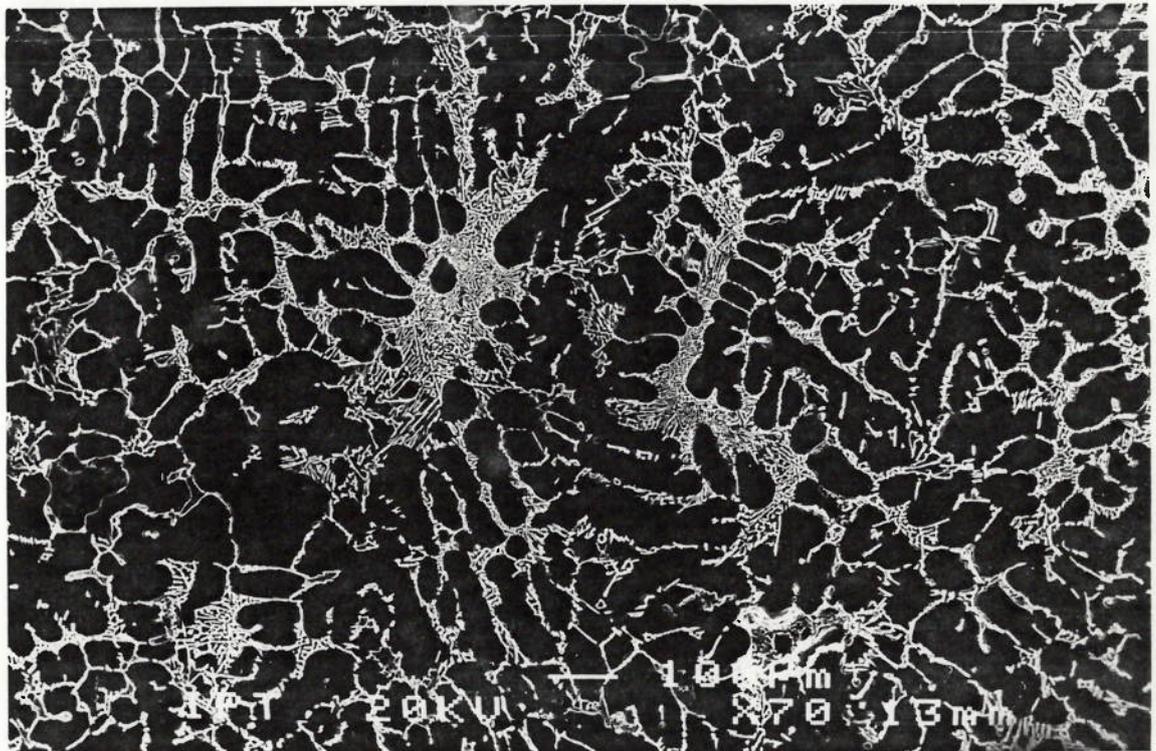


Figura 119 - Microestrutura obtida em M.E.V. de barra modificada com sódio da Série V. Ataque NaOH 20%. 70x.

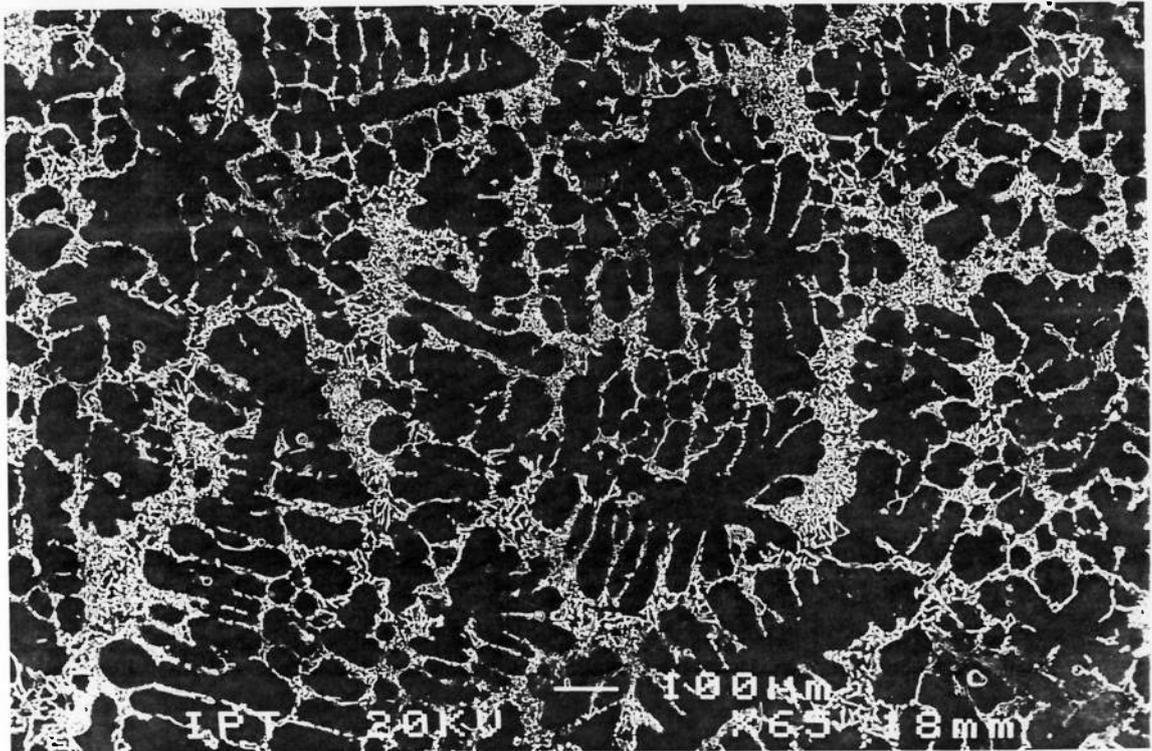


Figura 120 - Microestrutura obtida em M.E.V. de barra modificada com estrôncio da Série V. Ataque NaOH 20%. 70x.

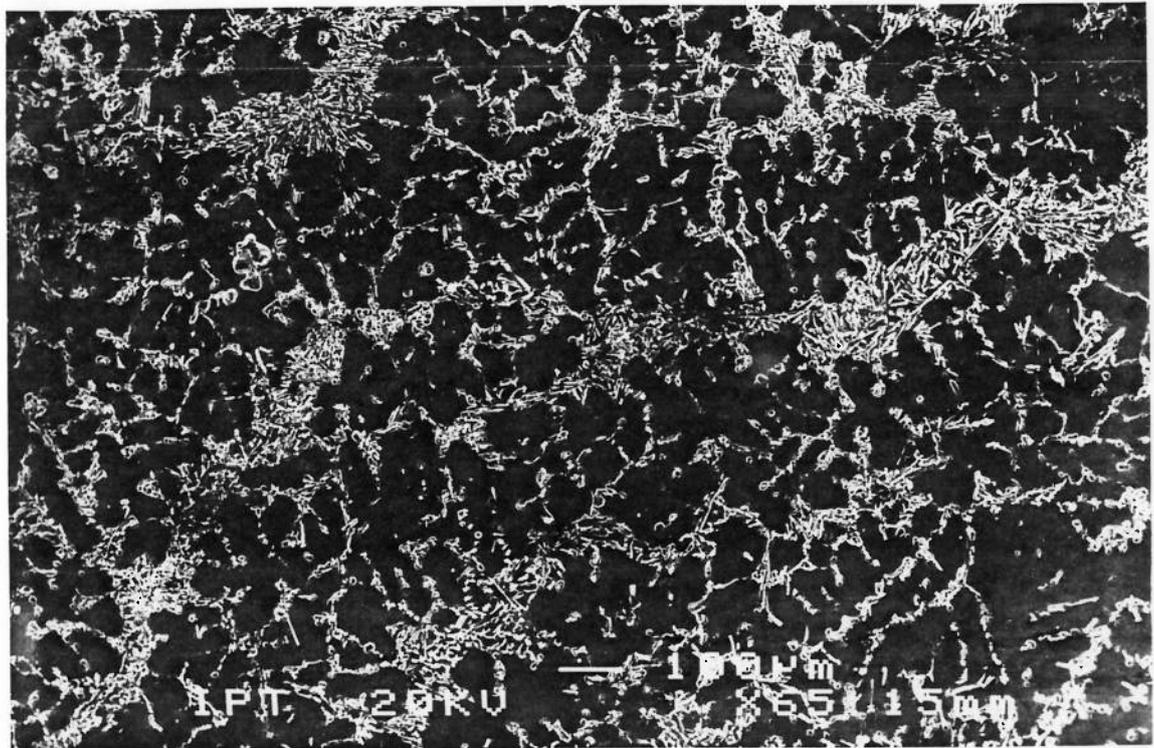


Figura 121 - Microestrutura obtida em M.E.V. de barra modificada com antimônio da Série V. Ataque NaOH 20%. 70x.

A Figura 119, sem modificação, apresenta uma distribuição homogênea no silício do eutético. Neste caso, a região do eutético não pode ser delimitada devido a natureza do eutético, não havendo interface nítida entre a fase  $\alpha$  do eutético e das dendritas.

A Figura 120, modificada com sódio, mostra a presença de grandes poças de eutético isoladas.

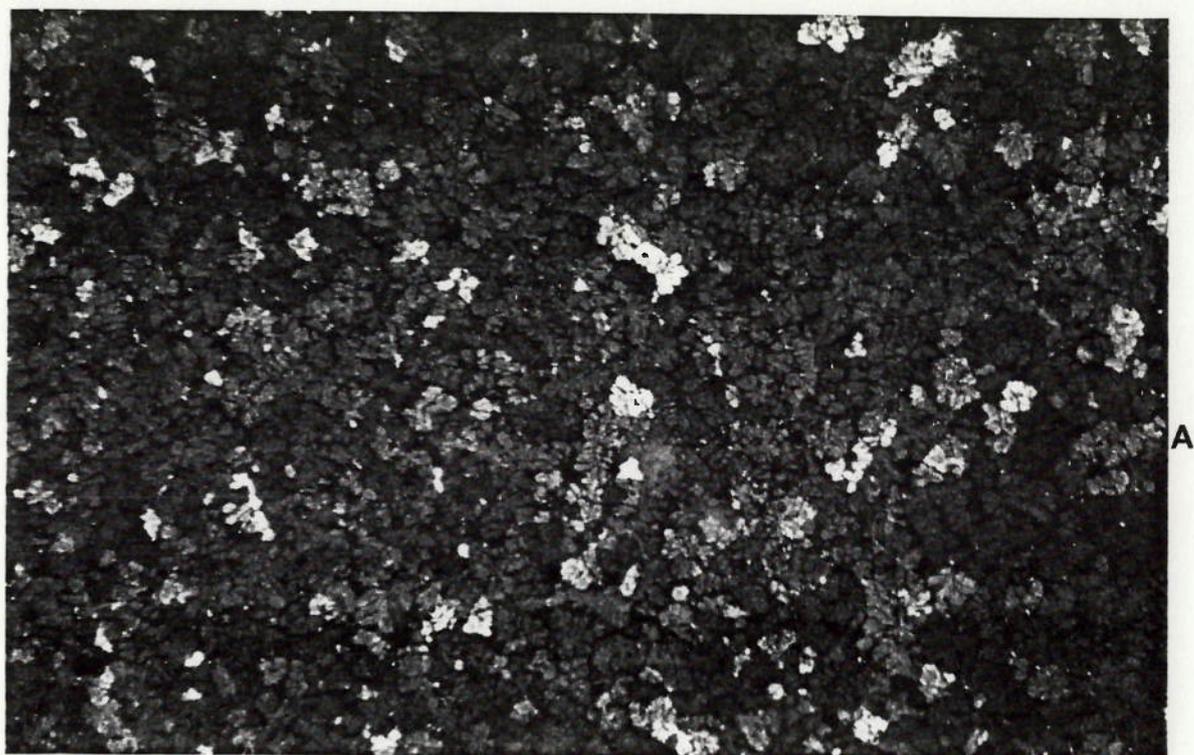
As Figuras 121, modificada com estrôncio, e 122, modificada com antimônio, apresentam poças eutéticas relativamente interligadas.

Com estas evidências, é possível conjecturar que, sob ação de pressões durante a solidificação, a rede dendrítica apresente maior rigidez nos dois primeiros casos, enquanto que, nos últimos dois casos, a menor rigidez facilitaria a deformação da rede dendrítica com a formação de canais, através dos quais ocorre a movimentação do líquido.

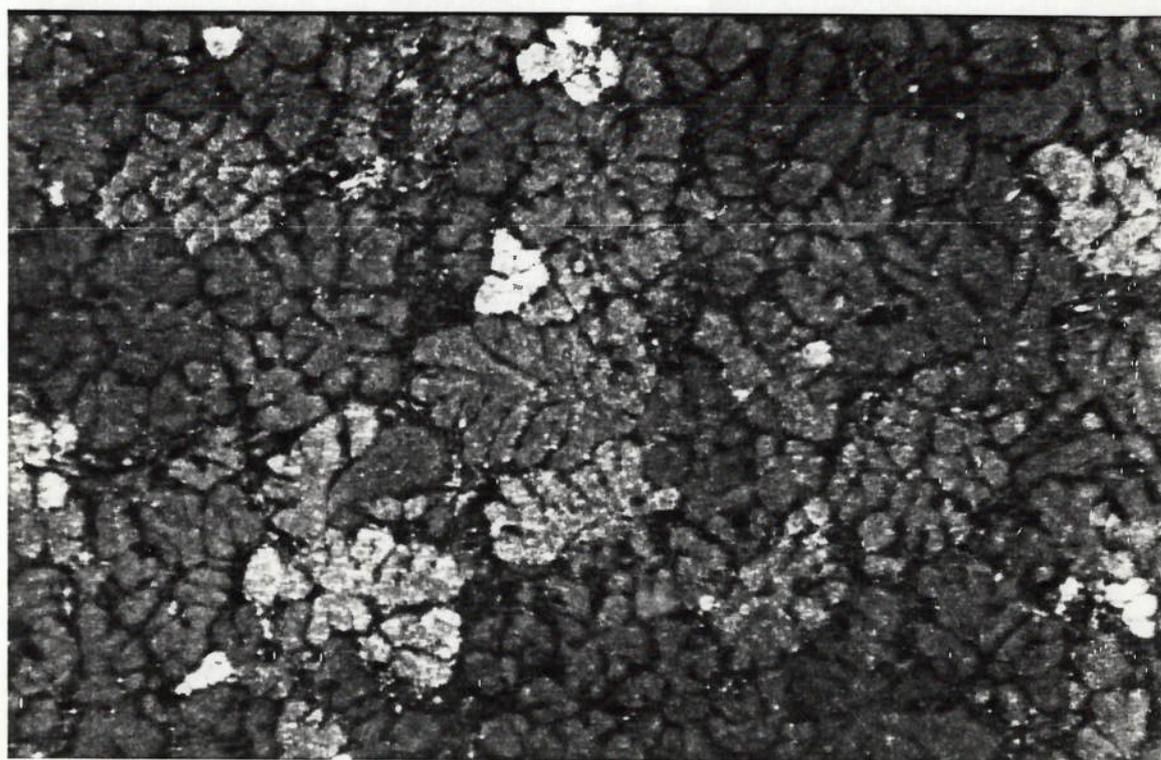
A distribuição de eutético depende do empilhamento da rede dendrítica e este, por sua vez, depende da morfologia das dendritas.

### **6.6.1) Forma Externa dos Grãos (Dendritas)**

Para a observação da forma dos grãos (dendritas) procedeu-se a um ataque macrográfico com cloreto cúprico. As amostras escolhidas foram seções transversais das barras da Série I, sempre correspondentes à posição 5 (junto aos massalotes). As Figuras 122 a 125 mostram as macrografias obtidas através de observação em lupa; utilizou-se pequeno aumento para permitir a observação do aspecto geral dos grãos.



A



B

Figura 122 - Macrografias da posição 5 de barras da Série I, de liga não-modificada, com grãos irregulares. Ataque cloreto cúprico-20%. (A)- 10x e (B)- 50x.

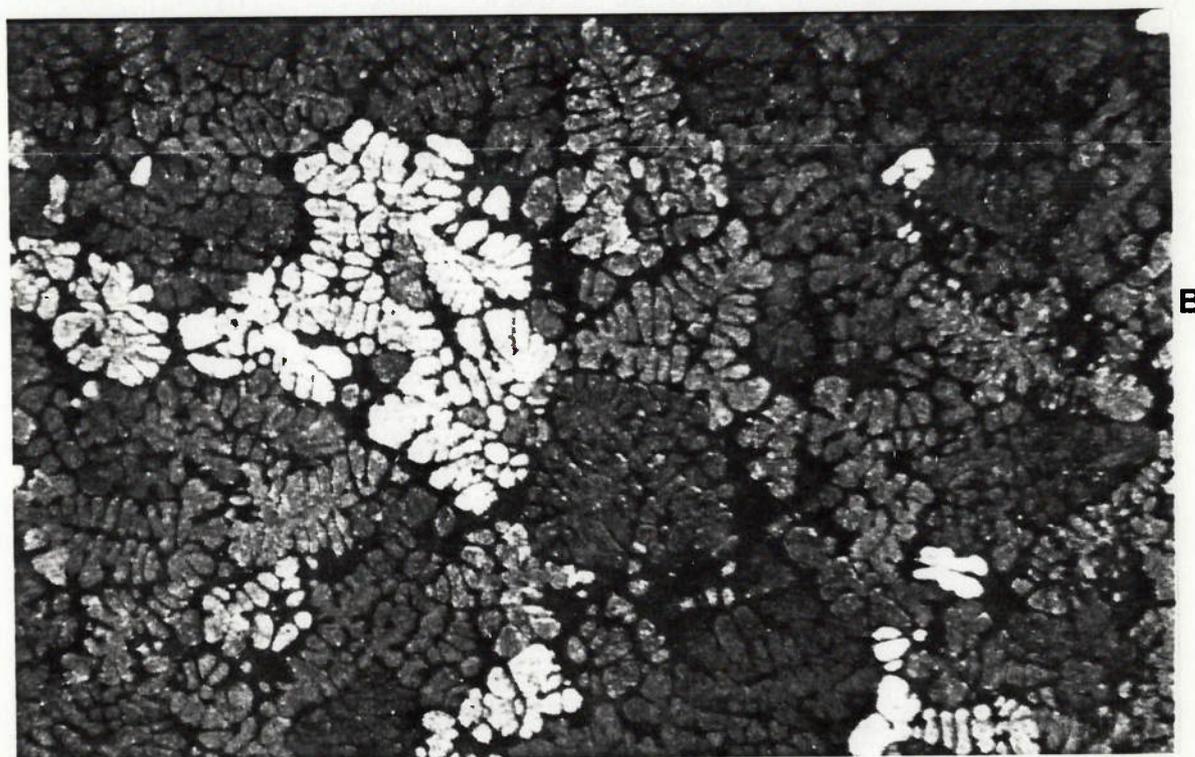


Figura 123 - Macrografias da posição 5 de barras da Série I, de liga modificada com sódio, com grãos irregulares. Ataque cloreto cúprico-20%. (A)- 10x e (B)- 50x.

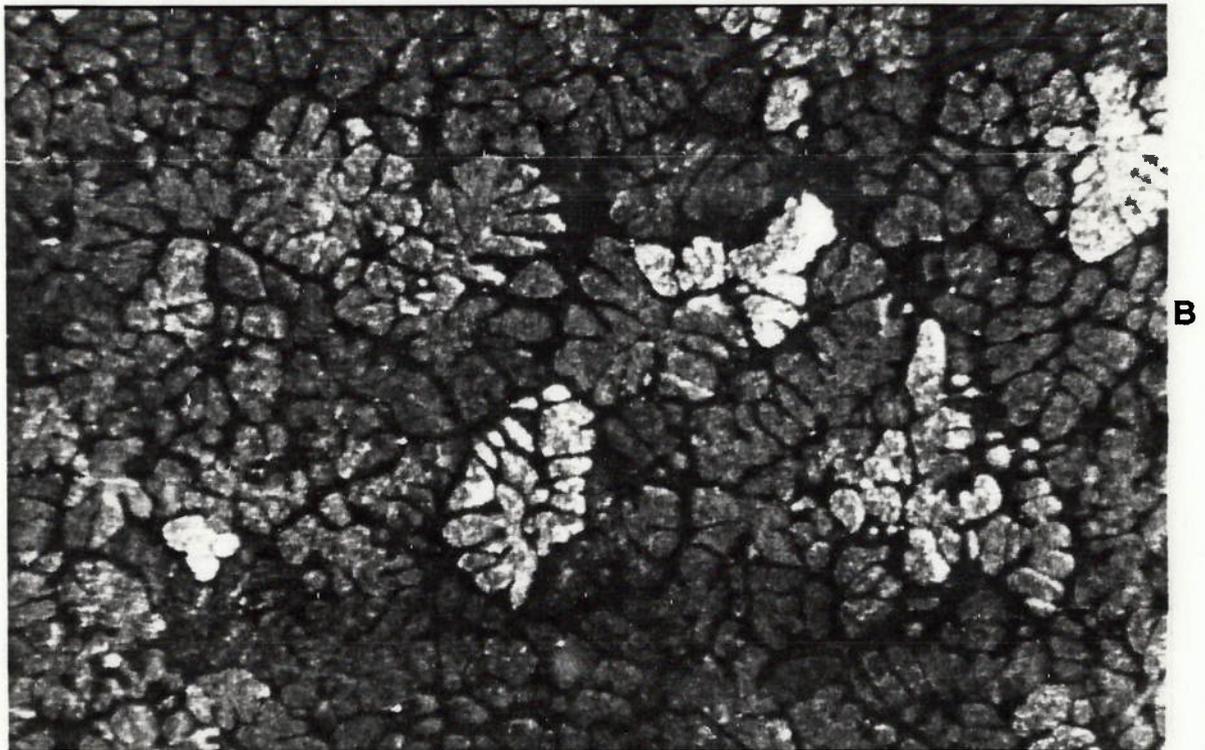
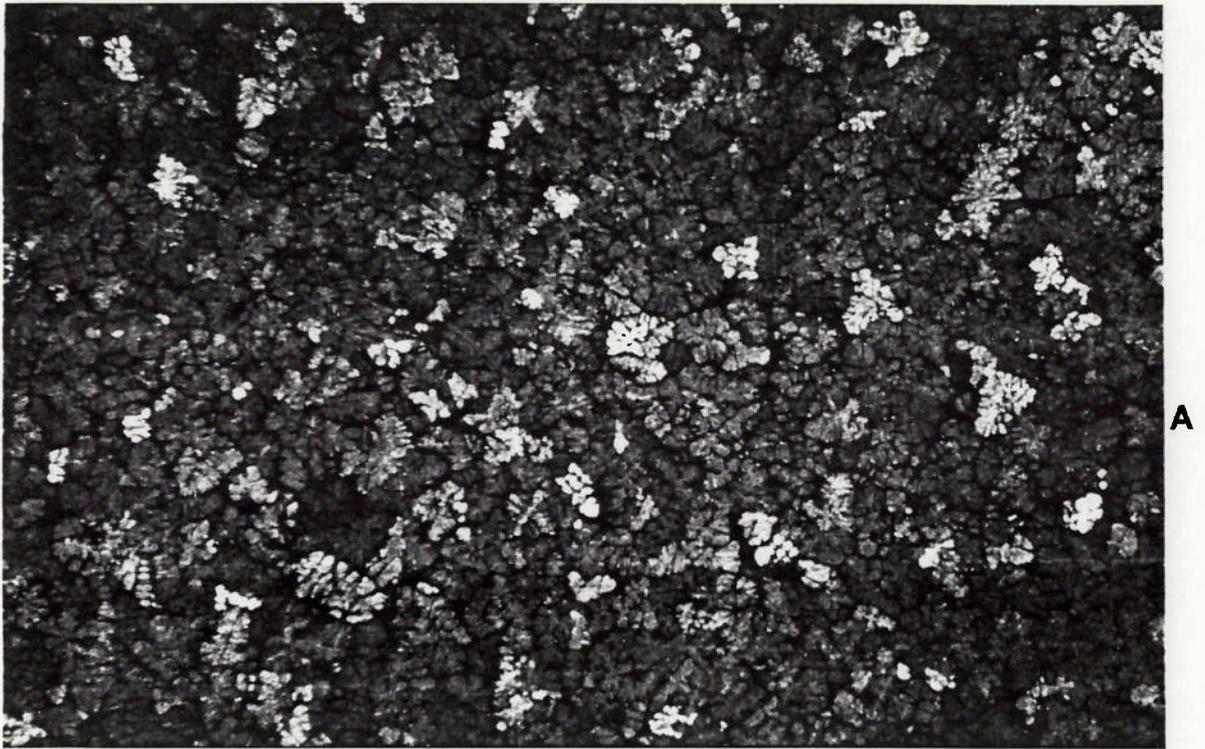


Figura 124 - Macrografias da posição 5 de barras da Série I, de liga modificada com estrôncio, com grãos irregulares. Ataque cloreto cúprico-20%. (A)- 10x e (B)- 50x.

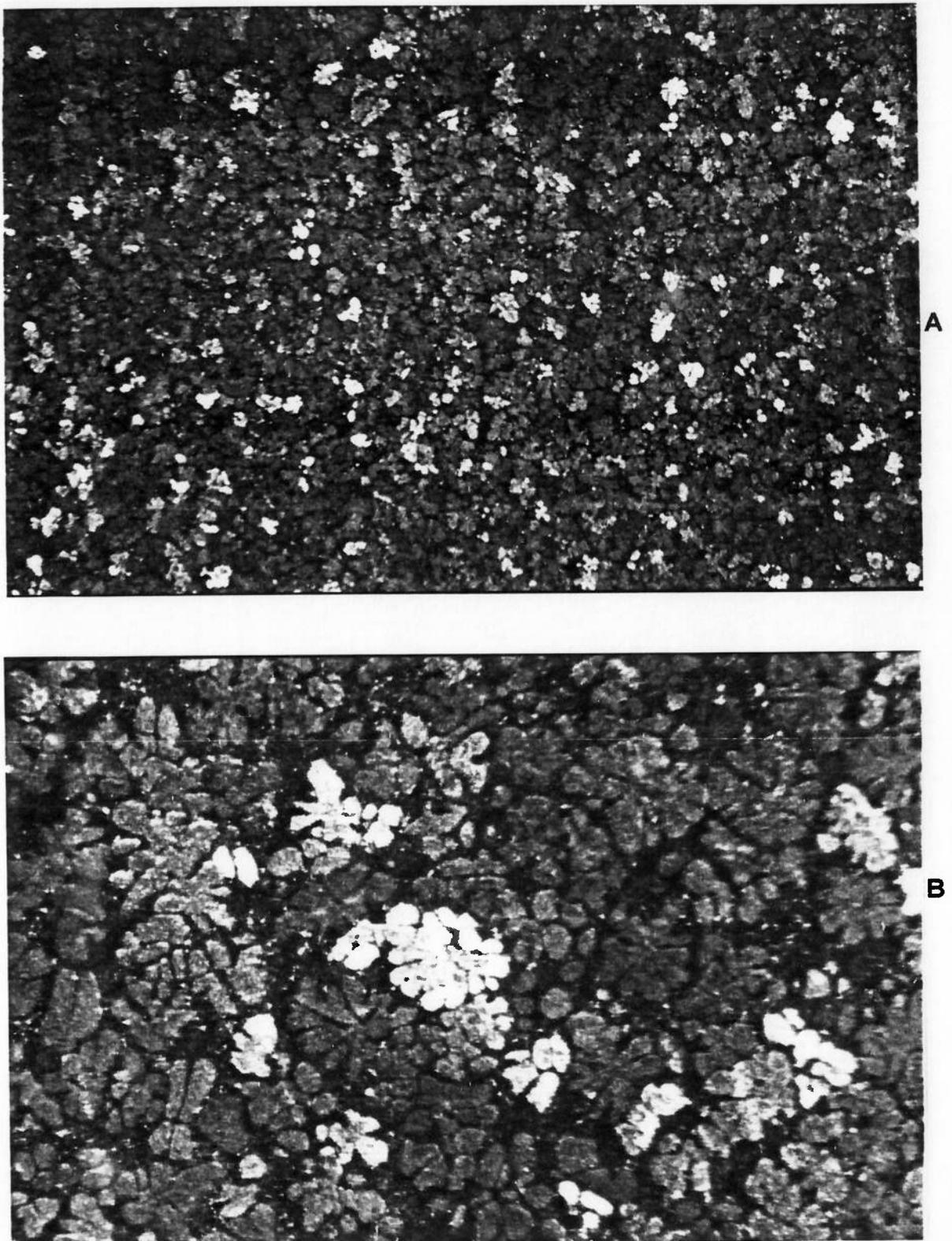
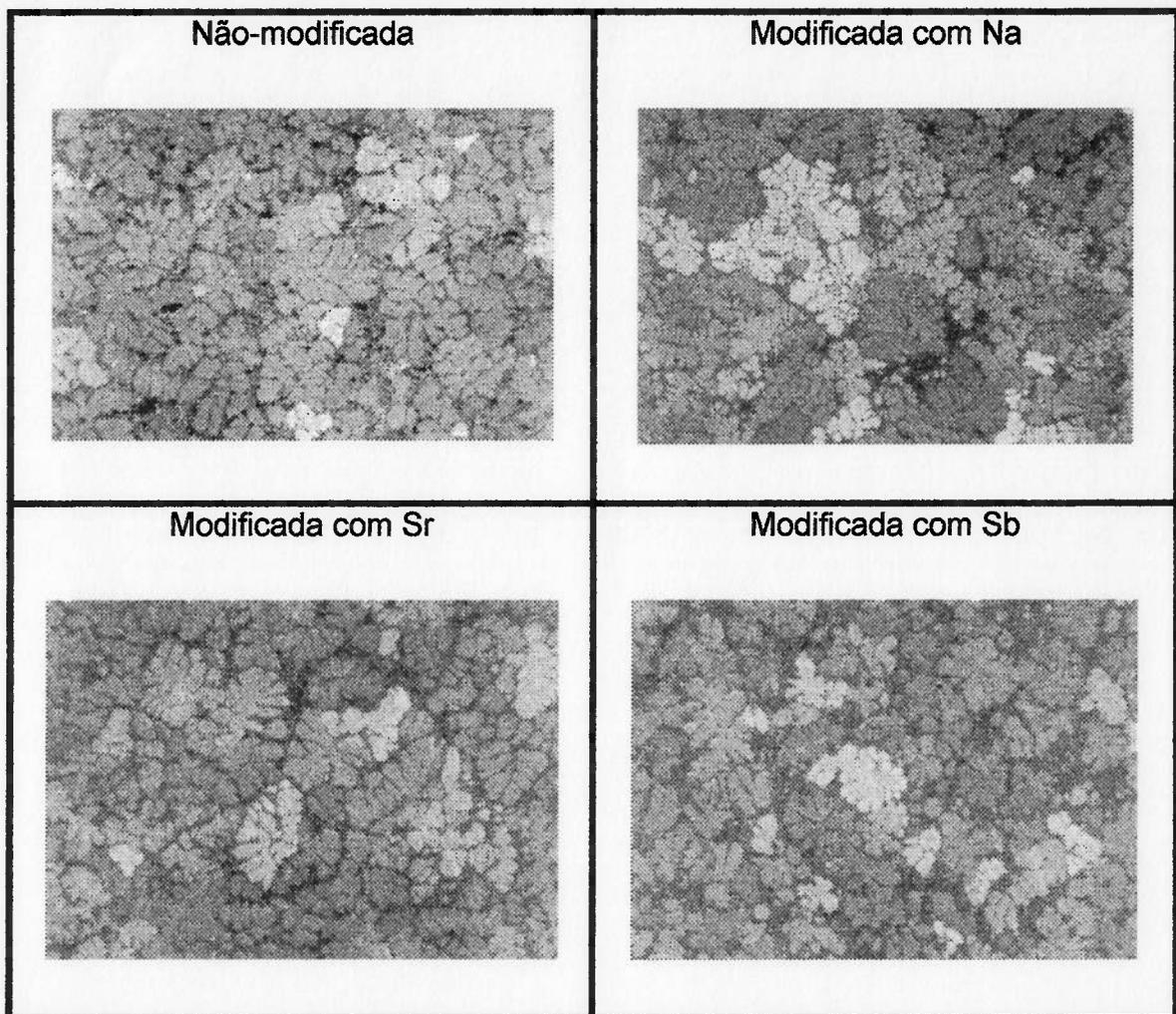


Figura 125 - Macrografias da posição 5 de barras da Série I, de liga modificada com antimônio, com grãos arredondados. Ataque cloreto cúprico-20%. (A)- 10x e (B)- 50x.

Para facilidade de comparação os resultados de macrografias das Figuras 122B, 123B, 124B e 125B, estão apresentados na Tabela XXXI.

Tabela XXXI - Macrografias das barras da Série I posição 5 para vários tratamentos de modificação.



No caso da liga não-modificada, as dendritas parecem crescer a partir de alguns braços primários mais longos, desenvolvendo, posteriormente, ramificações ("braços secundários"). A morfologia final aproxima-se da figura clássica de "pinheiro", "folha de samambaia" ou de "espinha de peixe". O formato externo dos grãos é, predominantemente, irregular.

No caso das ligas modificadas com antimônio, as dendritas parecem desenvolver suas ramificações ("braços secundários") diretamente do centro das dendritas, sem a formação de braços primários. Como resultado o formato externo é arredondado, com aspecto de "rosetas".

Em ligas modificadas com estrôncio e com sódio, a morfologia final é irregular, mas de um modo geral, os grãos são mais arredondados do que no caso das ligas não-modificadas.

O formato externo irregular dos grãos deve contribuir para a criação de uma rede de dendritas de maior rigidez, por propiciar uma maior área de contato entre as dendritas. Por outro lado, com grãos de formato externo arredondado, os pontos de contato são menos freqüentes, esperando-se uma redução na rigidez da rede dendrítica.

As Figuras 126 e 127 mostram, em detalhe, as morfologias de "pinheiro" e de "rosetas", em micrografias obtidas em M.E.V., após ataque profundo (corpo-de-prova da Série III).



Figura 126 - Micrografia de corpo-de-prova não-modificado, congelado a 575°C, mostrando a morfologia irregular dos grãos ("pinheiro"). Ataque profundo. 25x.



Figura 127 - Micrografia de corpo-de-prova modificado com antimônio, congelado a 575°C, mostrando a morfologia arredondada dos grãos-("rosetas"). Ataque profundo. 25x.

### 6.6.2) Tamanho dos Grãos

A Tabela XXXII apresenta os resultados de tamanho de grão medidos em corpos-de-prova das barras da Série I com auxílio de lupa estereoscópica.

TABELA XXXII - Resultados de tamanho de grão medidos em amostras de barras da Série I-posição 5 (medidas realizadas em 15 campos, totalizando mais de 40 grãos avaliados).

Valores	Sem modificação	Modificado com Na	Modificado com Sr	Modificado com Sb
Tamanho de grão ( $\mu\text{m}$ )	445 $\pm$ 49	300 $\pm$ 24	322 $\pm$ 39	142 $\pm$ 14
	395 $\pm$ 40	361 $\pm$ 27	353 $\pm$ 38	168 $\pm$ 17
MÉDIA	420	330	337	155

Obs- Intervalo de confiança calculado para 95% de certeza.

Os resultados confirmam que os tratamentos de modificação com estrôncio, com sódio e com antimônio reduzem o tamanho dos grãos, para as mesmas condições de refino e de solidificação das barras.

Backerud et alli (84), trabalhando com liga A356 sem refino, também observaram este efeito. Os dados obtidos pelos autores referem-se a tamanhos de grãos de 1072 e 657  $\mu\text{m}$  para ligas sem modificação e após tratamento com estrôncio, respectivamente (Tabela XI).

Chai et alli (86) também observaram reduções no tamanho dos grãos após tratamentos de modificação com sódio e com estrôncio, em liga A380 refinada (Tabela XII).

### 6.6.3) Espaçamentos Entre Braços de Dendritas

A Tabela XXXIII apresenta os valores de espaçamento entre braços de dendritas medidos em corpos-de-prova da Série III congelados a 590 e a 575°C.

TABELA XXXIII - Valores de espaçamento entre braços secundários de dendritas medidos em corpos-de-prova da Série III congelados a 590° e 575°C (média de 25 medidas). A taxa de crescimento refere-se à evolução nesta grandeza entre as duas temperaturas consideradas.

Condição de Congelamento	Não-modificado ( $\mu\text{m}$ )	Modificado com Sódio ( $\mu\text{m}$ )	Modificado com estrôncio ( $\mu\text{m}$ )	Modificado com antimônio ( $\mu\text{m}$ )
590 °C	64 $\pm$ 5	49 $\pm$ 3	53 $\pm$ 3	58 $\pm$ 3
575 °C	73 $\pm$ 3	57 $\pm$ 4	58 $\pm$ 5	60 $\pm$ 3
Taxa de Crescimento	+ 14%	+ 16%	+ 10%	+ 3%

Obs- Intervalos de confiança calculados para 95% de certeza.

Os valores da Tabela XXXIII mostram que, de um modo geral, os tratamentos de modificação reduzem os espaçamentos entre braços dendríticos, confirmando os resultados de Hamed e Elliott (130-132). Em conseqüência, as ligas não-modificadas apresentam espaçamentos entre braços de dendritas cerca de 25% maiores do que os das ligas modificadas.

As diferenças entre os espaçamentos medidos nos corpos-de-prova congelados a 590 e a 575 °C mostram a evolução na morfologia das dendritas, em decorrência da atuação dos mecanismos de crescimento competitivo e de coalescimento dos braços dendríticos, ou seja, estas diferenças representam medidas do engrossamento lateral dos braços dendríticos.

As ligas não-modificadas apresentam as maiores diferenças, seguindo-se, em ordem decrescente, as ligas modificadas com sódio, com estrôncio. Em ligas modificadas com antimônio praticamente não ocorre engrossamento entre os braços de dendritas.

A redução na taxa de engrossamento dos braços de dendritas resultantes das modificações com estrôncio e com antimônio foi verificada também por Hamed e Elliott (130-132).

Combinando os resultados de tamanho de grão (Tabela XXXII) e os resultados de engrossamento dos braços de dendritas (Tabela XXXIII), é razoável supor que em ligas não-modificadas a velocidade de crescimento dendrítico é mais elevada do que em ligas modificadas com estrôncio e com antimônio. Esta foi a argumentação utilizada por Chai et ali (86) para justificar alterações no tamanho de grão e na fração sólida para a coerência decorrentes da modificação com sódio e com estrôncio de ligas 356 e 380.

Dessa maneira, em ligas não-modificadas, o crescimento dendrítico é rápido nos primeiros momentos da solidificação e estende-se até que as dendritas se toquem, desenvolvendo uma rígida rede dendrítica (ponto de coerência). Deste ponto para a frente, a maior parte da solidificação concentra-se no engrossamento de braços secundários, máximo neste caso.

Em ligas modificadas, a presença dos elementos modificadores segregados junto à interface sólido/líquido, reduz a velocidade de crescimento das dendritas, ao mesmo tempo em que favorece a maior ramificação de braços secundários. Em consequência do crescimento mais lento das dendritas, há um aumento no super-resfriamento para solidificação, tornando um maior

número de núcleos ativos (o que justifica o menor tamanho de grãos). Neste caso, o crescimento estende-se até frações sólidas maiores (o ponto de coerência de dendritas é deslocado) e o engrossamento é menor.

Este último mecanismo é mais intenso quanto maior o super-resfriamento constitucional; assim, o caso mais extremo é o do antimônio, seguindo-se os do estrôncio e do sódio (como foi discutido no Capítulo 4, isto é função dos coeficientes de partição de cada elemento modificador e dos seus teores). No caso do antimônio, o crescimento dos grãos deve ser extremamente lento, justificando o seu menor tamanho final e praticamente nenhum engrossamento entre braços de dendritas.

É surpreendente o fato de o antimônio promover elevada eficiência de alimentação (e conseqüente baixo nível de porosidades), pois ele induz alterações morfológicas de dendrita da mesma natureza que as induzidas pelo sódio e pelo estrôncio (que, no entanto, promovem baixa eficiência de alimentação e alto nível de porosidade, como previsto no Capítulo 4)). Deve-se considerar, porém, que o grau das alterações induzidas pelo antimônio é significativamente superior aos demais, conduzindo à ativação de outro mecanismo de alimentação: **formação de canais**.

O efeito do antimônio pode ser correlacionado com o processo de reofundição, no qual, através de agitação enérgica de ligas semi-sólidas, os braços dendríticos são quebrados, tornando-se arredondados. Em conseqüência, é possível a obtenção de pastas de alta fluidez, mesmo para misturas com até 70% de fração sólida.

Da mesma maneira, é comum observarmos uma maior fluidez em ligas metálicas com composição em torno do ponto eutético (21). A explicação clássica para este fenômeno é a inexistência de dendritas na região de coexistência sólido/líquido, onde se formam somente células eutéticas arredondadas com grande capacidade de movimentação juntamente com o líquido ("mass feeding"), aumentando a fluidez da liga.

Com este modelo de crescimento de dendritas, em ligas modificadas e não-modificadas, é possível justificar as diferenças encontradas nos resultados deste estudo (Séries I, II, III, V e VI).

#### **6.6.4) Morfologia das Dendritas**

Para a observação detalhada da morfologia das dendritas, procedeu-se ao ataque profundo de amostras da Série III congeladas a 590 e a 575 °C (Figura 74).

Exames preliminares dos corpos-de-prova mostraram algumas dificuldades experimentais, a saber:

- (i) Nas ligas não-modificadas, onde as fases  $\alpha$  e silício do eutético são menos refinadas mesmo após congelamento, a profundidade do ataque foi inferior a de ligas modificadas. A ampliação do tempo de ataque promoveu uma maior corrosão do eutético, mas também das dendritas;
- (ii) Em todos os corpos-de-prova foram encontradas variações sensíveis de tamanho dos grãos da região superior para a inferior. Aparentemente, a baixa velocidade de resfriamento destes corpos-

de-prova ( $0,5^{\circ}\text{C} / \text{s}$ ) e, principalmente, a maior extração de calor pela base promoveram a decantação de dendritas da região superior para a inferior, reduzindo a taxa de nucleação da parte de cima do corpo-de-prova. Para efeito de comparação das morfologias de dendritas, as observações no M.E.V. foram feitas exclusivamente na região externa inferior desses corpos-de-prova.

A Figura 128 apresentam as microestruturas, obtidas em M.E.V., dos corpos-de-prova não-modificados da Série III, congelados a  $590$  e  $575^{\circ}\text{C}$ .



Figura 128 - Microestruturas obtidas em M.E.V., de corpos-de-prova não-modificados e congelados a 590 °C (A) e a 575°C (B), mostrando a rede de dendritas. Ataque NaOH 20%. 100x (A) e 100x (B).

Observa-se que as dendritas apresentam, em sua maioria, o aspecto clássico de “pinheiro”, com ramificações a partir dos braços primários.

De um modo geral, a maioria dos braços de dendritas tende para o desenvolvimento sob a forma de plaquetas, características de um crescimento anisotrópico (seção transversal dos braços de dendritas possui formato retangular).

A comparação das Figuras 128A e 128B permitiria ilustrar de que forma a solidificação evoluiu de 590 para 575 °C (de cerca de 45 para cerca de 55% de fração sólida). Neste caso, as diferenças são pouco evidentes.

Embora predominem as dendritas com morfologia clássica, em determinadas regiões observam-se também dendritas com morfologia em “rosetas”, como mostrado na Figura 129.

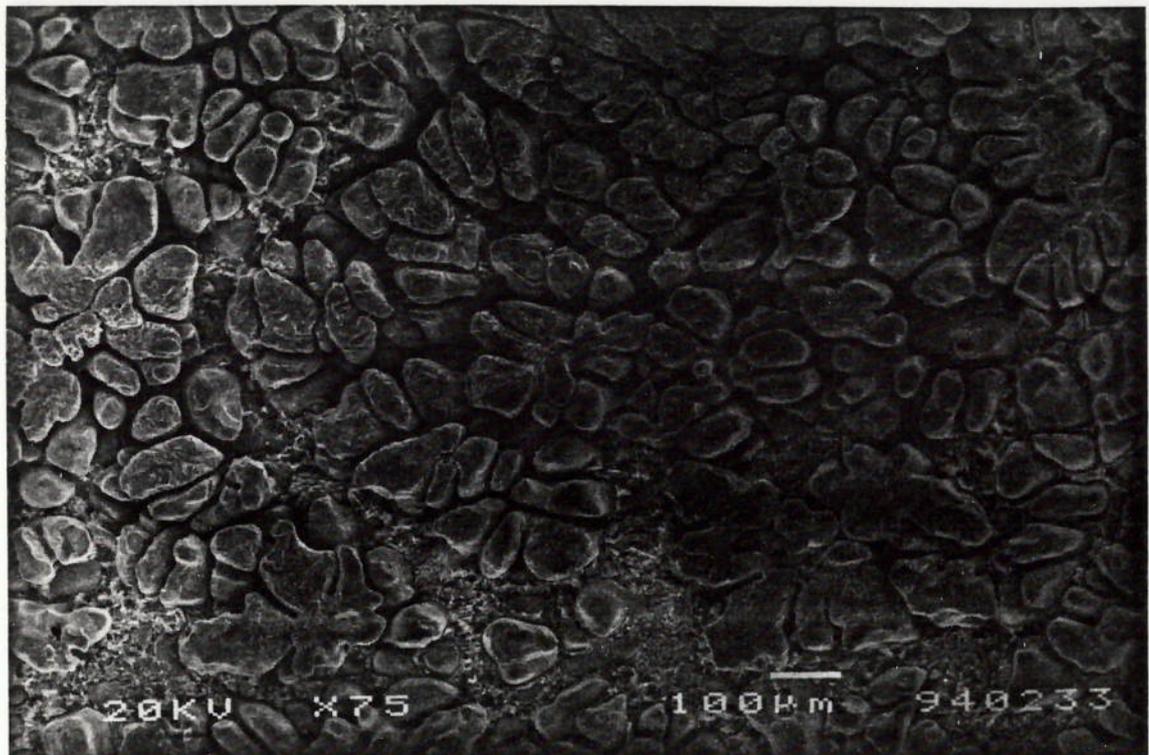


Figura 129- Microestrutura obtida em M.E.V., de corpo-de-prova não-modificado e congelado a 575 °C, mostrando a rede de dendritas. Ataque NaOH 20%. 75x.

A Figura 130 apresenta as microestruturas, obtidas em M.E.V., dos corpos-de-prova da Série III modificados com sódio e congelados a 590 e a 575°C.

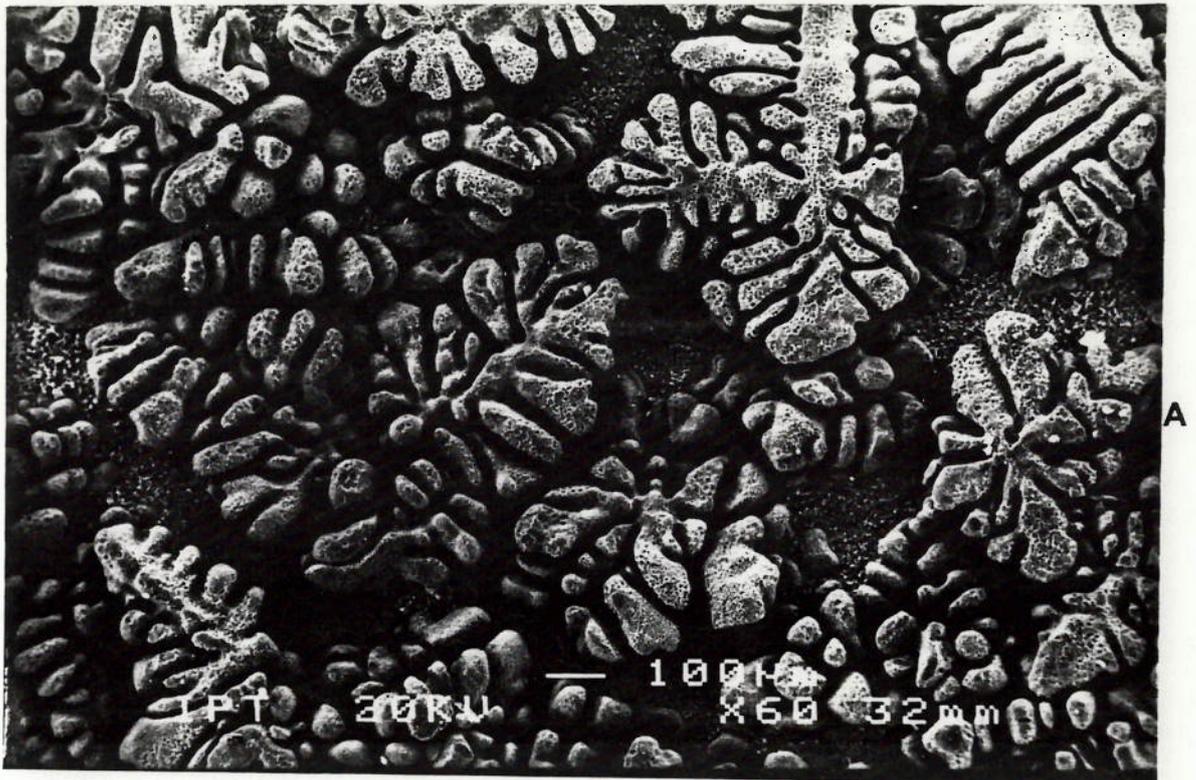


Figura 130 - Microestruturas obtidas em M.E.V., de corpos-de-prova modificados com sódio e congelados a 590 °C (A) e a 575 °C (B), mostrando a rede de dendritas. Ataque NaOH 20%. A- 55x; B- 70x

No corpo-de-prova modificado com sódio e congelado a 590°C (Figura 130A), as dendritas apresentam uma mistura dos formatos irregular e arredondado. Por outro lado, no corpo-de-prova congelado a 575°C (Figura 130B), predominam os grãos irregulares.

Os aspectos observados nas Figuras 130A e 130B sugerem que a morfologia externa das dendritas evolui com o progresso da solidificação, passando de uma mistura irregular / arredondada para predominantemente irregular. Esta alteração morfológica poderia justificar a grande redução na mobilidade do líquido interdendrítico observada entre 590 e 575°C na Série V.

Quando comparada à liga não-modificada, a liga modificada com sódio parece ter a rede dendrítica mais compacta a 575 °C, onde observam-se pequenos espaços interdendríticos. Este aspecto, associado ao menor tamanho dos grãos e à maior viscosidade do líquido interdendrítico (constatado na Série IV), podem ser as causas da menor mobilidade do líquido interdendrítico nas ligas modificadas com sódio (Série V) e, conseqüentemente, justificar o aparecimento de maiores volumes de poros nestas ligas (quando comparadas às ligas não-modificadas).

Nas ligas com modificação com sódio, os braços dendríticos tendem para o desenvolvimento sob a forma de bastonetes (seção transversal dos braços de dendritas possui formato circular).

A Figura 131 mostram as microestruturas, obtidas em M.E.V, dos corpos-de-prova da Série III modificados com estrôncio e congelados a 590 e a 575 °C.

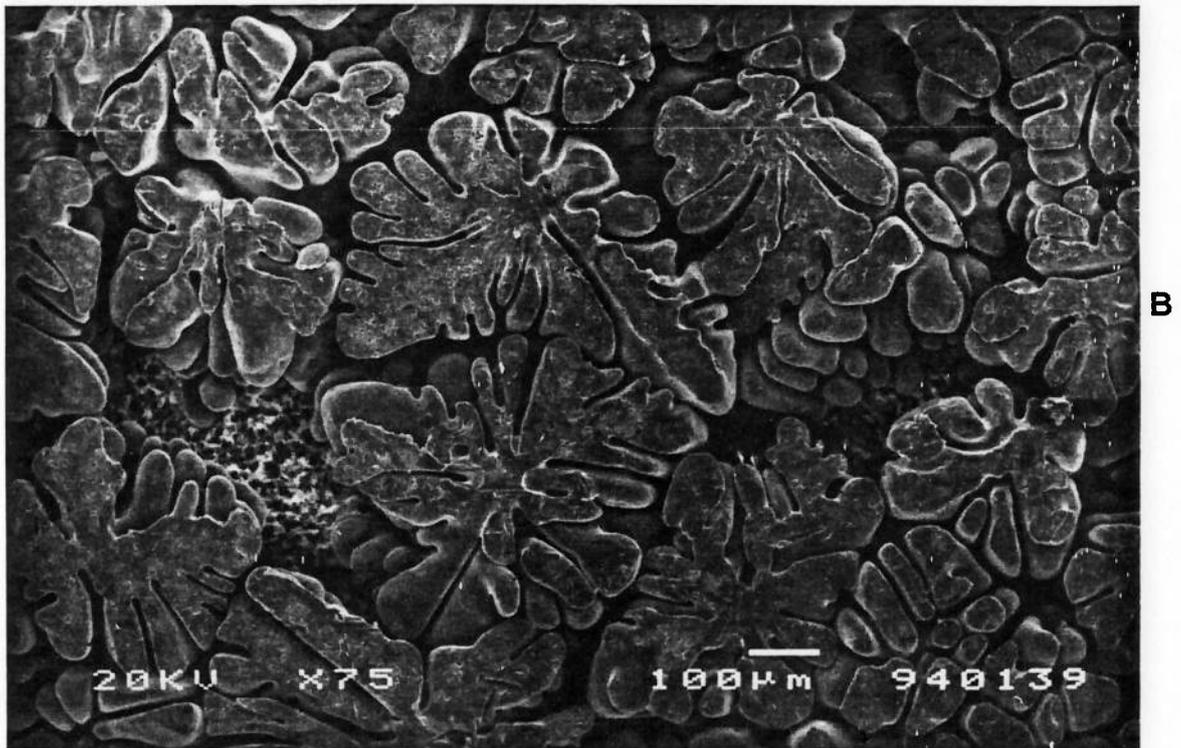
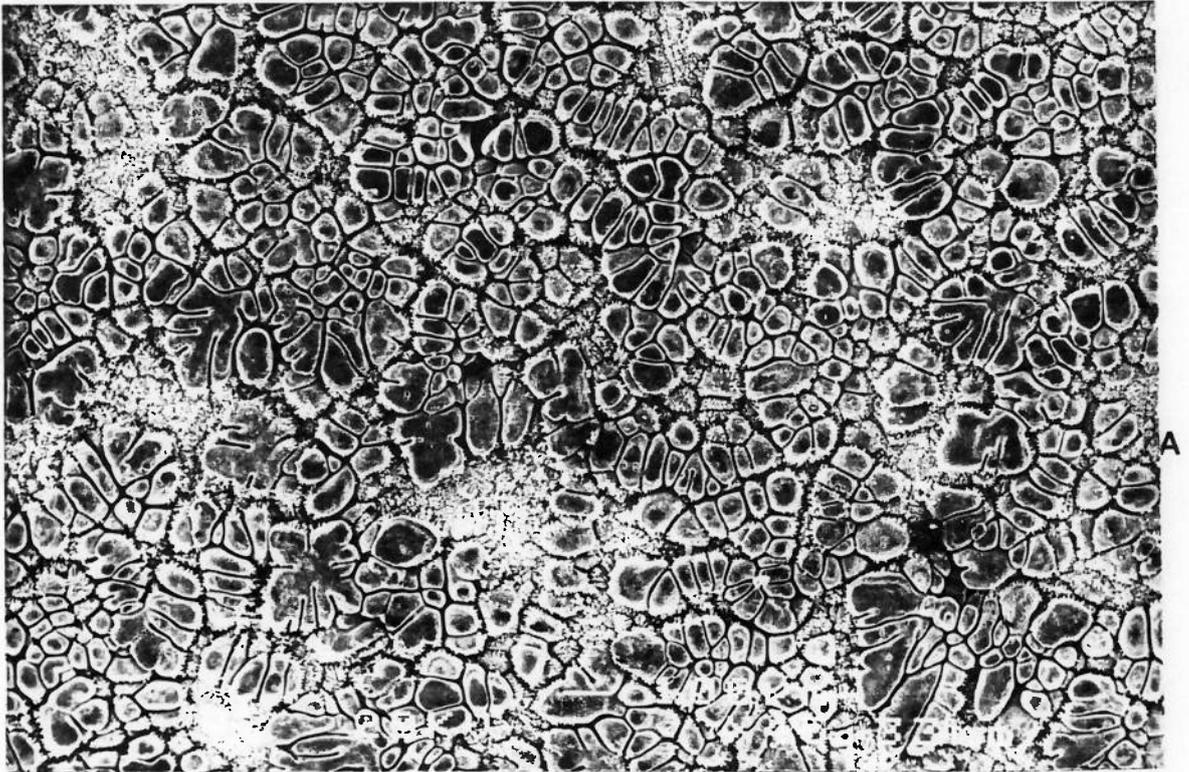


Figura 131 - Microestruturas obtidas em M.E.V., de corpos-de-prova modificados com estrôncio e congelados a 590 °C (A) e a 575 °C (B), mostrando a rede de dendritas. Ataque NaOH 20%. A- 45x; B- 75x.

Em relação às ligas não-modificadas, com a presença do estrôncio a morfologia das dendritas tornou-se mais compacta, aparentemente com menores espaços entre braços de dendritas, sendo pouco marcada pela presença de braços primários com ramificações.

Este quadro é alterado no corpo-de-prova congelado a 575°C, no qual se observam formações dendríticas tendendo para a morfologia clássica de "pinheiro". Mesmo neste caso, as dendritas apresentam-se muito compactas, com poucos espaços entre braços secundários, o que torna mais evidente a região interdendrítica.

No caso da modificação com estrôncio, a mudança de morfologia e de formato externo dos grãos durante o prosseguimento da solidificação é mais evidente do que no caso da modificação com sódio, ou seja, grãos inicialmente arredondados tornam-se irregulares com o progresso da solidificação.

A morfologia externa arredondada da maioria das dendritas apresentadas na Figura 131A (congelada a 590°C) pode justificar a grande mobilidade do líquido interdendrítico e a tendência à formação de canais até 580°C (Série V). Entretanto, com o progresso da solidificação, as dendritas evoluem para uma morfologia mais irregular, causando o fechamento dos canais interdendríticos (Figuras 131B). Em consequência, o líquido interdendrítico passa a ter pequena mobilidade, do que resulta grande formação de poros em temperaturas próximas ao início da reação eutética (Série III).

Os pequenos braços dendríticos aderidos às dendritas pró-eutéticas observados na Figura 131A são mostrados em detalhe na Figura 132.

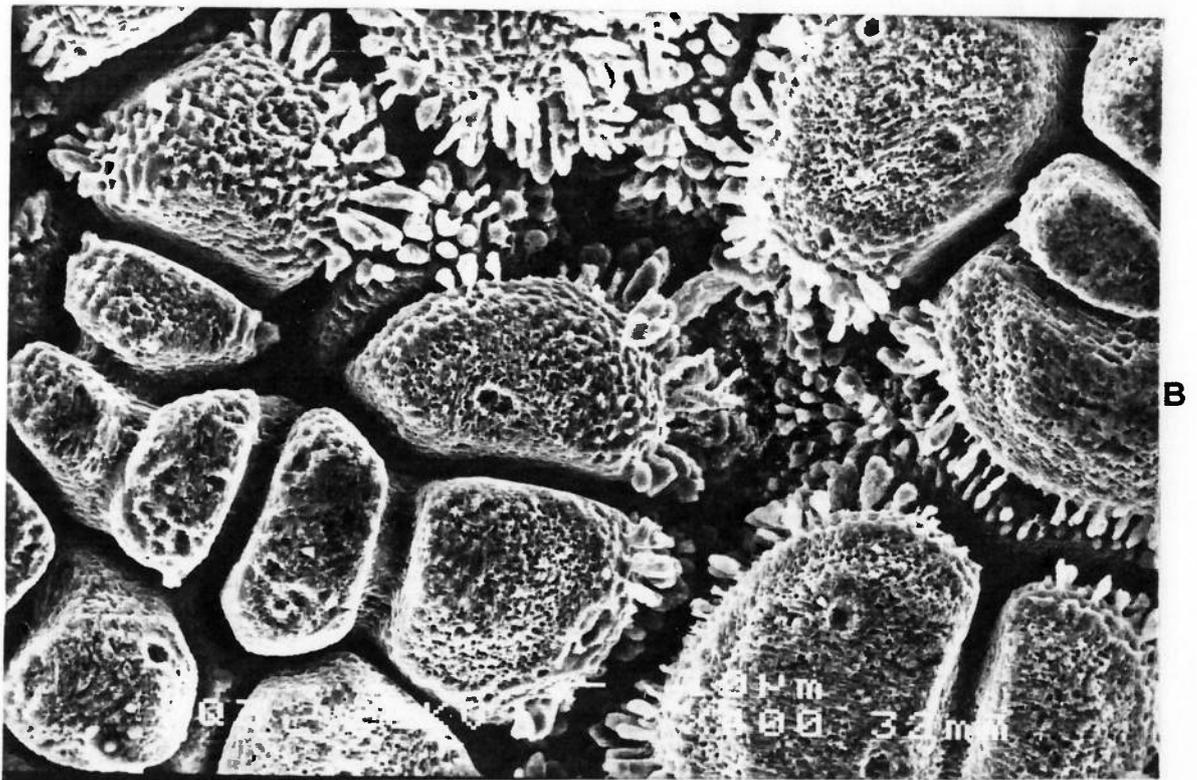
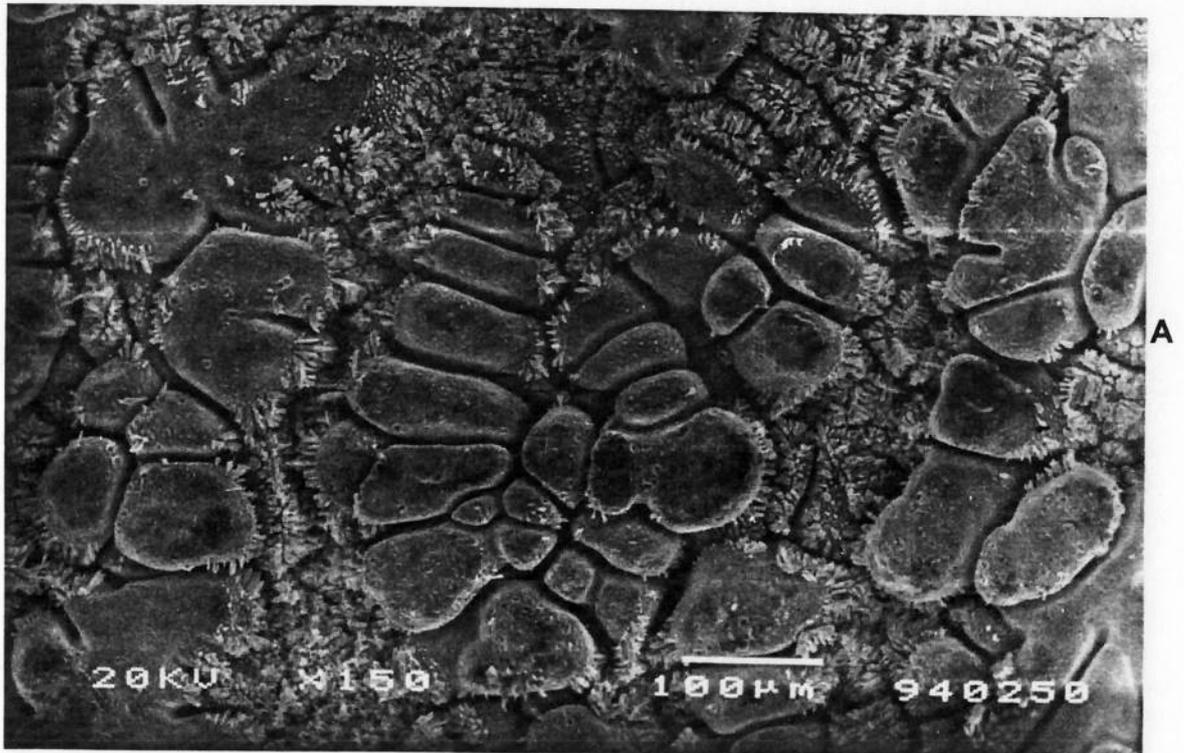


Figura 132 - Detalhes da Figura 131A, com maior aumento, destacando o crescimento de pequenas dendritas devido ao congelamento. Ataque profundo NaOH-20%. (A)-150x e (B)-400x.

A formação destes braços menores, aderidos aos braços de dendritas pró-eutéticas, é consequência do congelamento a partir de 590°C ( quando o líquido interdendrítico apresentava composição hipoeutética).

A presença destes braços menores marca as direções para as quais as dendritas pró-eutéticas deveriam crescer durante o prosseguimento da solidificação. Este resultado mostra que, mesmo em temperaturas inferiores a 590°C, o formato externo dos grãos ainda sofre algumas alterações com o progresso da solidificação, apesar do ponto de coerência de dendritas ter ocorrido em frações sólidas menores.

Apesar da predominância do crescimento dos grãos para as regiões interdendríticas, em detrimento do crescimento lateral entre braços secundários da mesma dendrita, destacam-se evidências de crescimento competitivo entre braços de dendritas. Tais evidências são claramente observadas na parte superior do corpo-de-prova modificado com estrôncio e congelado a 575°C, como mostra a Figura 133.

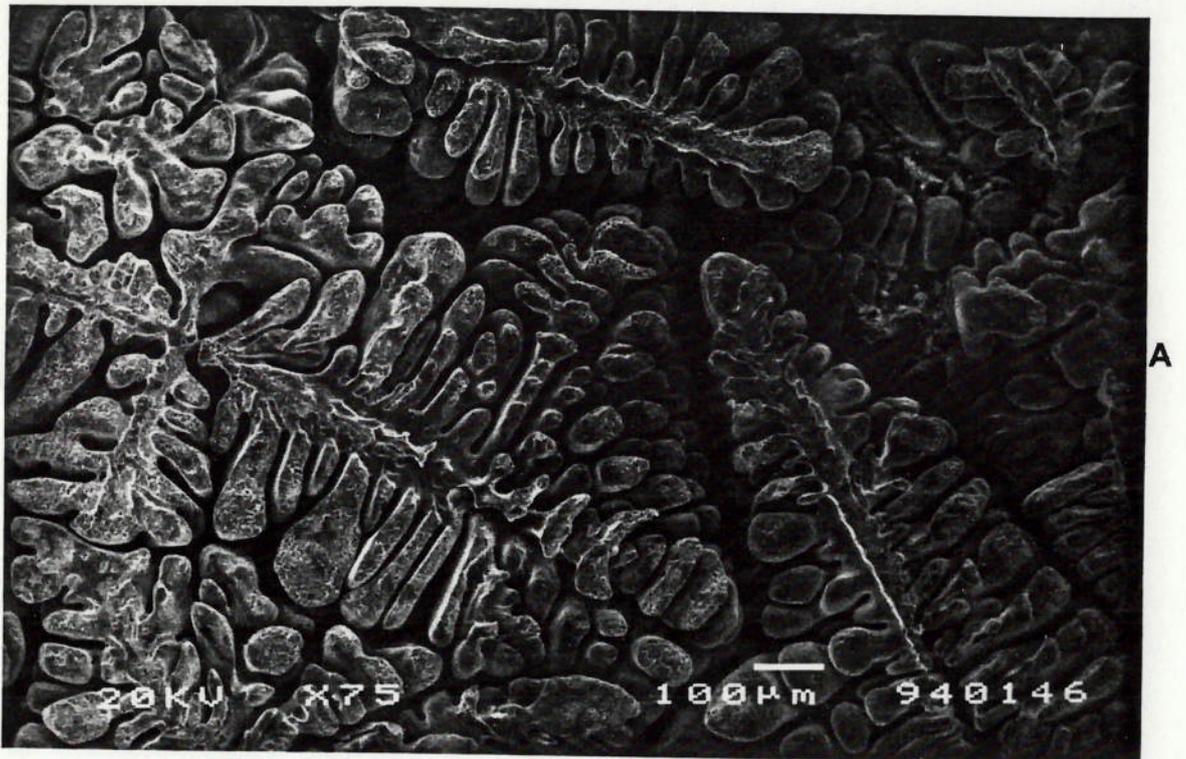


Figura 133 - Microestruturas da região superior de corpo-de-prova modificado com estrôncio e congelado a 575°C mostrando evidências de crescimento competitivo entre braços de dendritas. (A)-75x e (B)-75x.

Note-se o grande tamanho das dendritas na região superior do corpo-de-prova de congelamento e a inexistência de evidências de coalescimento de braços de dendritas.

Nas Figuras 133A e 133B observa-se nitidamente os canais interdendríticos e o pequeno espaçamento entre braços de dendritas. Nestas microestruturas parece natural que o líquido residual se movimente somente através dos finos canais interdendríticos, com enormes perdas de carga. Por outro lado, em ligas não-modificadas o movimento do líquido poderia ocorrer interdendriticamente e, eventualmente, entre os braços dendríticos ("intradendriticamente"), devido ao maior espaçamento entre estes braços (Figura 128B).

A Figura 134 apresenta as microestruturas, obtidas em M.E.V. dos corpos-de-prova da Série III modificados com antimônio e congelados a 590 e a 575 °C.

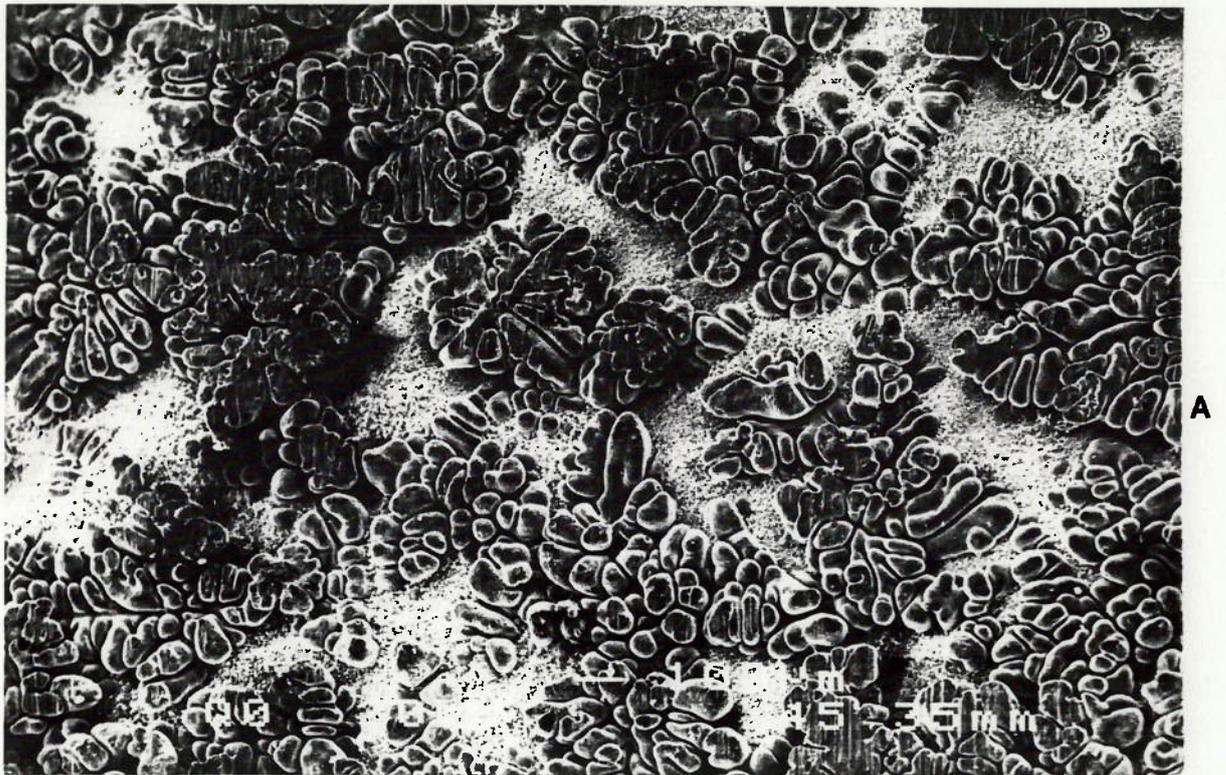


Figura 134.- Microestruturas obtidas em M.E.V., de corpos-de-prova modificados com antimônio e congelados a 590°C (A) e a 575°C (B), mostrando a rede de dendritas. Ataque NaOH 20%. A - 45x; B - 90x.

As ligas modificadas com antimônio e congeladas a 590°C apresentam dendritas com formato externo marcadamente arredondado e morfologia lembrando “rosetas”. Os braços de dendritas são também arredondados, havendo, como no caso do sódio e do estrôncio, pequenas distâncias entre braços adjacentes. Em consequência, as dendritas apresentam-se muito compactas e há a formação de grandes espaços interdendríticos. Na Figura 134A, estes espaços interdendríticos são tão amplos que fica a impressão de que alguns dos grãos estariam desconectados da rede dendrítica.

O formato externo dos grãos, inicialmente arredondado, favorece o atraso na formação da rede de dendritas (ponto de coerência de dendritas) observado por Backerud et alli (84). Neste estágio da solidificação, o empilhamento de dendritas pode ser comparado ao de esferas, onde restam grandes espaços interdendríticos, como os observados na Figura 134A. Com a evolução da solidificação, as dendritas continuam crescendo, de modo a preencher os vazios interdendríticos, promovendo distorções no formato arredondado para irregular (Figura 134B), semelhantemente ao observado em ligas modificadas com estrôncio.

É surpreendente que, no caso do corpo-de-prova congelado a 590°C, a formação de pequenos braços de dendritas tenha sido observada apenas em poucas áreas e não generalizadamente como no caso da modificação com estrôncio (Figura 131A). Um exemplo desta formação pode ser vista na Figura 135.



Figura 135.- Microestrutura obtida em M.E.V., de corpos-de-prova modificados com antimônio e congelado a 590°C, mostrando a formação de pequenos braços de dendritas sobre dendritas pró-eutéticas. Ataque NaOH 20%. 70x.

Aparentemente, durante o resfriamento rápido o excesso de alumínio presente no líquido, em relação a composição do eutético, forma uma fina camada de fase  $\alpha$ , sobre as dendritas pré-existentes. Este deve ser o mecanismo predominante em ligas não-modificadas e modificadas com sódio ou com antimônio. Nas ligas modificadas com estrôncio a formação de pequenos braços de dendritas deve ser predominante.

Especificamente no caso de ligas modificadas com antimônio, com o decorrer da solidificação é esperado um maior crescimento dos grãos em detrimento do engrossamento entre braços de dendritas, em consequência dos grandes espaços interdendríticos iniciais (Figura 134A). De fato, com o

progresso da solidificação alguns grãos tornam-se um pouco mais irregulares (Figura 134B), embora o aspecto geral arredondado seja mantido, ao contrário do que ocorre nos casos das modificações com sódio e com estrôncio. Ao mesmo tempo, os dados da Tabela XXXIII mostram as menores taxas de engrossamento de braços dendríticos para a liga modificada com antimônio (3%).

Os menores tamanhos dos grãos em ligas modificadas com antimônio (Tabela XXXII) devem contribuir para dificultar a transformação de grãos inicialmente arredondados em irregulares, ou seja, com o maior número de grãos crescendo a taxa de crescimento individual é menor. Em outros casos, o maior crescimento individual favorece a ocupação dos espaços preenchidos por líquido, contribuindo para a irregularidade dos grãos (muito evidente na Figura 131A).

Uma analogia pode ser feita com o crescimento de grafita esferoidal em ferros fundidos nodulares, nos quais aumentos no número de nódulos contribuem sensivelmente para a sua esferoidicidade (quanto maior o crescimento individual de cada nódulo maior a possibilidade de crescimento irregular, distorcendo a morfologia inicial).

O aspecto mais marcante das microestruturas modificadas com antimônio é o grande espaço interdendrítico, mesmo no corpo-de-prova congelado a 575 °C (Figura 134B); os espaços interdendríticos são significativamente maiores do que os observados em outras condições de modificação.

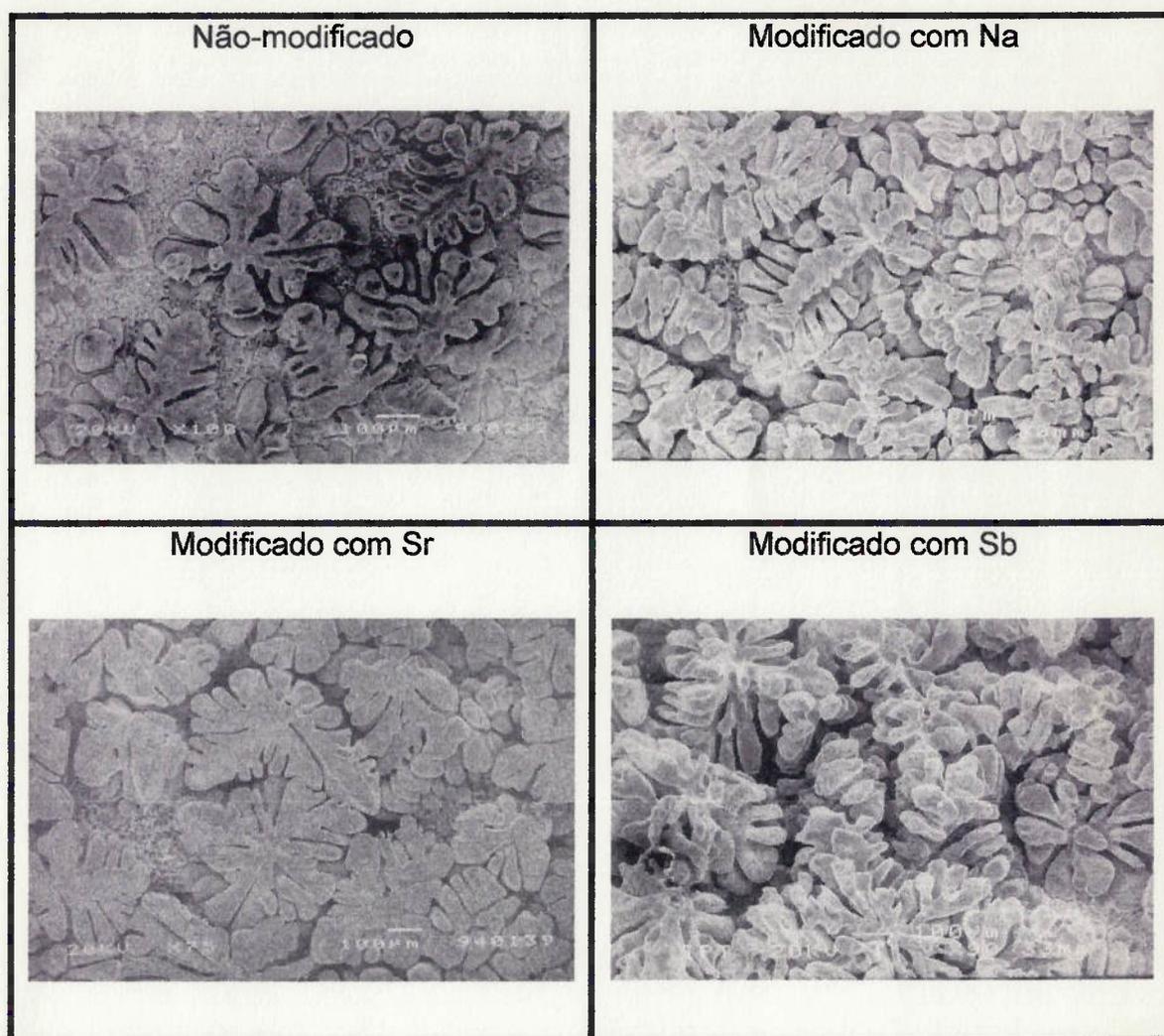
A existência de grandes espaços interdendríticos e de grãos predominantemente arredondados limita a rigidez da rede dendrítica, facilitando sua deformação e a formação de canais observada na Série V. Em consequência, a alimentação interdendrítica que deveria ser baixa em consequência do pequeno tamanho dos grãos e do pequeno espaçamento entre braços de dendritas, torna-se eficiente devido a atuação do mecanismo de formação de canais, garantindo a inexistência de poros até o início do eutético (Série III) e o pequeno volume final de porosidades (Série I).

#### **6.6.5) CORRELAÇÃO ENTRE TRATAMENTO DE MODIFICAÇÃO E FORMAÇÃO DE MICROPOROSIDADES**

Os resultados deste trabalho mostram que os tratamentos de modificação com sódio, com estrôncio e com antimônio alteram a capacidade de alimentação interdendrítica da liga A356, resultando em variações nos volumes de microporosidades formadas.

Visando facilitar a comparação entre os efeitos dos tratamentos de modificação sobre as morfologias de dendritas observadas na fase crítica de formação das porosidades, a Tabela XXXIV apresenta as micrografias dos corpos-de-prova congelados a 575°C (reprodução das Figuras 128B, 130B, 131B e 134B em tamanho reduzido).

Tabela XXXIV - Efeito do tratamento de modificação sobre a morfologia de dendritas, observada em M.E.V. a partir de corpos-de-prova congelados a 575°C.



As alterações microestruturais promovidas pelos tratamentos de modificação são as seguintes:

- (i) Diminuição do tamanho de grão;
- (ii) Alterações na morfologia das dendritas, tornando-as mais arredondadas (em alguns casos isto só se observa antes do final do crescimento dendrítico);
- (iii) Diminuições do espaçamento entre braços de dendritas.

Aparentemente, as alterações acima descritas são consequência de um aumento do super-resfriamento constitucional decorrente da presença dos elementos modificadores. Estas mudanças são mais intensas na modificação com antimônio, seguindo-se, na ordem decrescente, as modificações com estrôncio e, finalmente, com sódio (em decorrência dos coeficientes de partição destes elementos entre as fases  $\alpha$  e o líquido e dos teores empregados nos respectivos tratamentos de modificação).

As alterações morfológicas das dendritas de fase  $\alpha$  exercem influência sobre a capacidade e os mecanismos de alimentação interdendrítica, promovendo mudanças na tendência à microporosidades.

Um resumo do modelo de alimentação em cada caso é apresentado a seguir:

(i) **Em ligas não-modificadas-** A formação de grãos irregulares favorece a criação de uma rede de dendritas com grande rigidez. O único mecanismo de alimentação atuante, nestas condições, é a alimentação interdendrítica. Como neste caso os grãos são grandes e os espaçamentos

entre braços de dendritas também, há condições de se desenvolver uma eficiente alimentação inter-dendrítica (deve ocorrer movimentação de líquido através dos espaços interdendríticos e entre braços de uma mesma dendrita).

(ii) **Em ligas modificadas com sódio-** A formação dos grãos tende a algum arredondamento, particularmente em altas temperaturas, evoluindo, posteriormente, para morfologias irregulares. Nestas condições, a rigidez da rede dendrítica é elevada, permitindo somente a ação do mecanismo de alimentação interdendrítica. Entretanto, a ação deste mecanismo é limitada, dadas a menor permeabilidade da rede de dendritas (devido aos menores tamanhos de grãos e menores espaçamentos entre braços de dendritas) e a maior viscosidade cinemática do líquido interdendrítico. Em consequência, este estado de modificação promove os maiores níveis de microporosidades.

(iii) **Em ligas modificadas com estrôncio-** Inicialmente, os grãos são arredondados, evoluindo, posteriormente, para irregulares, à medida em que ocupam os espaços remanescentes, entre os grãos da rede dendrítica. Desse modo, inicialmente atua o mecanismo de alimentação por canais, que é muito eficiente. Com a evolução da solidificação, os grãos tornam-se irregulares e, em consequência, a rede dendrítica desenvolve maior rigidez, limitando a ação do mecanismo de alimentação por canais. A partir deste ponto, somente atua a alimentação interdendrítica, que é muito pouco eficiente devido ao pequeno tamanho dos grãos e ao pequeno espaçamento entre braços dendríticos. Com isto, o início da formação de poros é um pouco postergado, em relação às ligas com sódio, desenvolvendo-se, posteriormente, grandes volumes de microporosidades.

(iv) **Em ligas modificadas com antimônio-** Os grãos são predominantemente arredondados em todas as fases do crescimento dendrítico, favorecendo a menor rigidez da rede dendrítica e a atuação do mecanismo de formação de canais. Isto garante uma eficiente alimentação até o início da reação eutética. A partir deste ponto, a rigidez da rede dendrítica finalmente deve aumentar, em consequência da formação de células eutéticas. A ação desse eficiente mecanismo de alimentação garante a pequena formação de poros. Vale destacar que, se a alimentação destas ligas dependesse do mecanismo de alimentação interdendrítica, como ocorre nos outros casos, o nível de poros seria o mais elevado, devido aos menores tamanhos de grãos e espaçamentos entre braços de dendritas.

A Tabela XXXV resume o modelo de alimentação para cada tratamento de modificação estudado.

TABELA XXXV - Resumo dos principais efeitos da modificação sobre os parâmetros que regem a alimentação de ligas A356, os mecanismos de alimentação atuantes e à tendência à formação de microporosidades.

Parâmetro	Não modificado	Modificado com sódio	Modificado com estrôncio	Modificado com antimônio
Viscosidade do líquido	Baixa	Alta	Baixa	Baixa
Tamanho das dendritas	Grande	Pequeno	Pequeno	Pequeno
Morfologia das dendritas	Irregular ("pinheiro")	Arredondado ("rosetas") ↓ Irregular ("pinheiro")	Arredondado ("rosetas") ↓ Irregular ("pinheiro")	Arredondado ("rosetas")
Espaçamento entre braços secundários	Grande	Pequeno	Pequeno	Pequeno
Mecanismo de alimentação predominante	Interdendrítica	Interdendrítica	Canais ↓ Interdendrítica	Canais
Eficiência de alimentação	Alta	Baixa	Alta ↓ Baixa	Alta
Volume de microporosidades	Baixo	Alto	Alto	Baixo

### 6.6.6) GENERALIZAÇÃO DOS RESULTADOS

Os resultados deste estudo mostram o efeito dos tratamentos de modificação sobre os mecanismos de alimentação da liga A356, com conseqüências na formação de microporosidades.

Vale destacar que, as condições aqui utilizadas privilegiaram banhos com baixo teor de hidrogênio (0,13 ml H<sub>2</sub> / 100 g de Al- nas Séries I, II, III). Nesta condição, o fator determinante da nucleação dos poros foi a capacidade de alimentação. Como esta capacidade é variável com os tratamentos de modificação, o volume final de poros também varia.

A generalização deste resultado deve ser feita com cuidado, uma vez que concomitantemente ao mecanismo de formação de micro-rechupes, ocorre a segregação de hidrogênio, ativando o mecanismo de formação de micro-bolhas.

Em condições de alto teor de hidrogênio inicial, o segundo mecanismo seria preponderante, determinando o momento de nucleação dos poros e seu volume final.

Dessa maneira, a predominância de um ou de outro mecanismo dependerá das frações sólidas em que a capacidade de alimentação estiver reduzida ou em que ocorrerá a saturação de hidrogênio no líquido remanescente

O mecanismo de formação de micro-rechupes deve ser dominante para ligas com até 0,16 ml H<sub>2</sub> / 100 g de Al, nas quais a saturação de hidrogênio acontece a partir de cerca de 50% de fração sólida.

Por outro lado, prepondera o mecanismo de formação de micro-bolhas para ligas com teor de hidrogênio superior a 0,20 ml H<sub>2</sub> / 100g de Al (a saturação ocorre a partir de cerca de 35% de fração sólida).

Para ligas com teor de hidrogênio entre 0,16 e 0,20 ml H<sub>2</sub> / 100g de Al, o mecanismo dominante dependerá do tratamento de modificação, a saber:

(i) Em ligas não-modificadas e modificadas com antimônio, que apresentam elevada capacidade de alimentação, o teor limite deve estar próximo ao 0,16 ml H<sub>2</sub> / 100g de Al:

(ii) Em ligas modificadas com estrôncio ou com sódio, que apresentam baixa capacidade de alimentação, o teor limite deve estar próximo de 0,20 ml H<sub>2</sub> / 100g de Al.

Assim para ligas com teor de hidrogênio abaixo do limite, o volume final de poros dependerá de parâmetros como velocidade de resfriamento, tratamento de refino de grãos e de modificação. Para ligas com hidrogênio acima deste limite, o volume final de poros tem pouca dependência com estes parâmetros, variando de acordo o nível de hidrogênio da liga.

## 7. CONCLUSÕES

Para as condições experimentais utilizadas neste estudo, a respeito dos efeitos dos tratamentos de modificação com sódio, com estrôncio e com antimônio sobre a formação de microporosidades em ligas A356 refinadas, os resultados obtidos permitiram concluir que:

1- As ligas modificadas com Na e com Sr possuem maior tendência à formação de microporosidades em relação à liga não-modificada. O volume de poros nas ligas modificadas com Na pode ser até 4 vezes superior ao volume de poros nas ligas não-modificadas. No caso da modificação com Sr, até 3 vezes superior.

2. A liga modificada com Sb possui menor tendência à formação de microporosidades em relação à liga não-modificada.

3. O aumento na velocidade de resfriamento diminui o volume de microporosidades da liga, independentemente do seu estado de modificação.

4. Os tratamentos de modificação com sódio ou com estrôncio promovem uma diminuição na temperatura da reação eutética, aumentando o intervalo de solidificação da liga. O efeito do aumento do intervalo de solidificação exerce influência pouco significativa sobre a formação de microporosidades e, portanto, não é o responsável pelo maior volume de poros observados nestes casos.

5. Nas ligas não-modificadas e nas ligas modificadas com Na ou com Sr, os poros são nucleados em temperaturas superiores à da reação eutética, nas quais convivem a rede de dendritas e o líquido interdendrítico. Nas ligas modificadas com Sb, os poros são nucleados durante a reação eutética (com frações sólidas maiores do que nos outros casos).

6. Após o início da reação eutética, as taxas de crescimento do volume de poros nas ligas modificadas e não-modificadas são semelhantes. A diferença entre os volumes finais de poros observados em cada condição de modificação depende da taxa de formação de poros vigente antes do início da reação eutética.

7. Os tratamentos de modificação com Na e com Sr promovem alterações na morfologia dos poros, ao contrário do tratamento de modificação com Sb. Em ligas não-modificadas ou modificadas com Sb os poros têm aspecto irregular e aparecem agrupados, enquanto que após modificação com Na ou com Sr, os poros são arredondados.

8. Para velocidades de resfriamento superiores a  $0,9^{\circ}\text{C/s}$  a morfologia dos poros torna-se arredondada, independentemente do tratamento de modificação.

9. Nas ligas não-modificadas ou modificadas com Sb, o eutético Al-Si é do tipo irregular, apresentando uma interface com caráter dendrítico entre as células eutéticas e o líquido. Nas ligas modificadas com Na ou com Sr, o eutético Al-Si apresenta interface plana entre as células eutéticas e o líquido.

10. O aspecto irregular dos poros nas ligas não-modificadas ou modificadas com Sb decorre do contato destes com dendritas de fase  $\alpha$  e com "ramificações" de células eutéticas. O aspecto arredondado dos poros nas ligas modificadas com Na ou com Sr decorre do seu envolvimento pelas células eutéticas e do seu contato com células eutéticas com interfaces planas.

11. O tratamento de modificação com sódio promove aumentos na viscosidade da liga de alumínio com 12% Si (composição eutética). Os tratamentos de modificação com estrôncio ou com antimônio não afetam a viscosidade desta liga.

12. Os tratamentos de modificação com sódio ou com estrôncio diminuem a capacidade de alimentação interdendrítica, enquanto o tratamento de modificação com antimônio aumenta esta capacidade.

13. O mecanismo de alimentação que atua preferencialmente durante a solidificação varia em função do tratamento de modificação. Nas ligas não-modificadas ou modificadas com Na ou com Sr, pouco antes da reação eutética, atua preponderantemente o mecanismo de alimentação interdendrítica. Nas ligas modificadas com Sb, predomina o mecanismo de alimentação por canais interdendríticos.

14. Os tratamentos de modificação com sódio, com estrôncio e com antimônio promovem alterações morfológicas nas dendritas de fase  $\alpha$ , que podem ser descritas da seguinte forma:

- (i) tendência ao arredondamento;
- (ii) diminuição do tamanho das dendritas;
- (iii) diminuição do espaçamento entre braços de dendritas.

15. As alterações morfológicas que ocorreram nas dendritas de fase  $\alpha$  são mais intensas nas ligas modificadas com Sb, seguindo-se as ligas modificadas com Sr e, finalmente, as modificadas com Na.

16. Nas ligas modificadas com Na e com Sr, as alterações morfológicas que ocorreram nas dendritas de fase  $\alpha$  reduzem a capacidade de alimentação interdendrítica, em relação à de ligas não-modificadas, explicando os maiores níveis de microporosidades observados.

17. Nas ligas modificadas com Sb, o arredondamento das dendritas e a diminuição do seu tamanho foram suficientemente intensas para promover a ativação de outro mecanismo de alimentação além da alimentação interdendrítica, a alimentação por canais interdendríticos. A atuação deste mecanismo de alimentação garantiu os menores níveis de microporosidades às ligas modificadas com Sb.

## 8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A análise da literatura técnica e os resultados alcançados por este trabalho mostram a necessidade de outros estudos envolvendo a formação de microporosidades em ligas de alumínio. Alguns aspectos importantes que contribuiriam para o maior entendimento dos mecanismos envolvidos na formação de microporosidades em ligas de alumínio seriam:

1. Estudar os efeitos dos elementos modificadores sobre a morfologia de dendritas de fase  $\alpha$ , utilizando a técnica de solidificação direcional.
2. Avaliar o efeito do tratamento de refino de grãos sobre a morfologia das dendritas de fase  $\alpha$  e sobre a formação de microporosidades.
3. Estender o estudo atual para condições de maior nível de hidrogênio e para outras ligas com maior e menor fração de dendritas (teores de silício diferentes).
4. Aprofundar o estudo sobre os mecanismos de alimentação envolvidos na solidificação de ligas de alumínio.
5. Avaliar as diferenças entre a capacidade de alimentação de ligas preparadas com matérias primas puras, em relação à ligas recicladas, com maiores teores de impurezas.
6. Desenvolver um método de avaliação da tendência à formação de microporosidades em ligas de alumínio que considere as principais variáveis de processo.

## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. METALS HANDBOOK, American Society for Metals, vol. 15, Casting, 1988.
2. INFORMATIVO ESTATÍSTICO - Setor Metalúrgico - Ministério de Minas e Energia - Maio de 1995.
3. CHIESA, F. & SANTARINI, M. - Performant aluminum casting for the automotive industry - Unpublished paper, 1955.
4. CHIESA, F. ; FUOCO, R. & SANTARINI, M. - Fundição de ligas de alumínio usadas em componentes para a indústria automobilística - Fundição e Serviços, nº 32, junho, 1996.
5. FUOCO, R.; CORRÊA, E.R. and CORRÊA, A.V.O. - Processos de fabricação e defeitos típicos em rodas fundidas de alumínio. ABAL - V Seminário de Tecnologia da Indústria de Alumínio - São Paulo, p.533-48, Maio de 1995.
6. Aluminum Pechiney - Alliages destinés aux roues d'automobiles - Compiègne - France- Juliet, 1994.
7. CAMPBELL, J. - Future casting process for high quantity and high quality - 60th World Foundry Congress - The Hague - September, 1993.
8. SANTARINI, M. - Automotive aluminum casting: state and future prospects - 61st World Foundry Congress - Beijing - China - Sept. 1995.
9. KURIHARA, Y. - The role of aluminum in automotive weight reduction - Part II - Journal of Metals, vol. 46, nº 2, p.33-5, Feb. 1994.
10. KENNEDY, D.O. & BEX, T. - Market drives automotive casting to aluminum - Modern Casting p 34-36, Feb. 1992.
11. SANTARINI, M. Aluminum casting in the auto industry - Modern Casting, p.36-37, Dec. 1990.
12. GARAT, M. - The calypsos five years later - Compiègne - France, April, 1983.
13. Aluminum Casting Technology - American Foundrymen's Society, Des Plaines - Illinois, 280p., 1986.
14. GRUZLESKI, J.E. & CLOSSET, B.N. - The treatment of liquid aluminum - Silicon Alloys - A.F.S., 1st Edition, 1990.

15. FUOCO, R. Curso de fundição de ligas de alumínio - Associação Brasileira do Alumínio - ABAL - 125p. , dezembro, 1995.
16. KARSAY, S.I. - Riserling for gray and ductile irons castings - AFS International Cast Metals Journal, vol. 5, nº 4, p.45-51, December, 1990.
17. MARIOTTO, C.L.; ALBERTIN, E.; FUOCO, R. - Sistemas de enchimento e de alimentação de peças fundidas - ABM, 1ª Edição, 134p., 1987.
18. FUOCO, R.; ALBERTIN, E.; BOCCALINI JR., M.; FURTADO, S. - Rechupes devidos à contração primária em ferros fundidos cinzentos. - ABIFA - Congresso Nacional de Fundição. setembro 1995.
19. CAMPBELL, J. - On the origin of porosity in long freezing-range alloys. - The British Foundryman, p.147-58, April, 1966.
20. SIGWORTH, G.K. and WANG, C. - Evolution of porosity during solidification - Part 1 - A Literature Review - 96th AFS Casting Congress, Milwaukee, May, 1992.
21. SIGWORTH, G.K. and WANG, C. - Evolution of porosity during solidification - Part II - A Theoretical Analysis - 96th AFS Casting Congress, Milwaukee, May, 1992.
22. ROOY, E.L. - Mechanism of porosity formation in aluminum - Part I - Modern Casting, p.34-6, September 1992.
23. ROOY, E.L. - Mechanism of porosity formation in aluminum - Part II - Modern Casting, p.32-34, October 1992.
24. PIWONKA, T.S. & FLEMINGS, M.C. - Pore formation in solidification - Transactions of the Metal. Soc. of AIME, vol. 236, p.1157-65., 1966.
25. TALBOT, D.E.J. & GRANGER, D.A. - Secondary hydrogen porosity in aluminum - Journal of the Institute of Metals, Vol. 92, p.290-7, 1963-4.
26. GRUZLESKI, J.E.; THOMAS, P.M. & ENTWISTLE, R.A. - An experimental study of the distribution of microporosity in cast aluminum base alloys - The British Foundryman, vol. 71, p.69-78, April, 1978.
27. DIMAYGA, F. & GRUZLESKI, J.E. Secondary porosity in sand - Cast aluminum silicon alloys - AFS International Cast Metals Journal, p.38-43, June 1982.
28. SHAHANI, H. - Effect of hydrogen on the shrinkage porosity of aluminum Copper and aluminum silicon alloys - Scandinavian Journal of Metallurgy, 14, p.306-12, 1985.
29. THOMAS, P.M. and GRUZLESKI, E.J. Threshold Hydrogen for pore formation during the solidification of aluminum alloys - Metallurgical Transactions B, vol. 9B, p.139-41, March 1978.

30. CAMPBELL, J. - Casting - Heinemann Ltd. Oxford - 1st edition, 191p., 1991.
31. BACKERUD, L.; CHAI, G. and TAMMINEN, J. - Solidification characteristics of aluminum alloys - vol. 2 - Foundry Alloys - AFS/Skanaluminium, 256 p. 1991.
32. ROSENQVIST, T. - Principles of extractive metallurgy - MacGraw-Hill, 546p., 1974
33. TENÓRIO, J.A.S., DELGADO, F. & BARROS, A.M. - Efeito das variáveis metalúrgicas no processo de reciclagem de latas de alumínio - V Seminário de Tecnologia da Indústria do Alumínio - ABAL - São Paulo, maio 1995.
34. CARVALHO, L.S. - Curso de tratamento do alumínio e suas ligas - ABAL - São Paulo, outubro 1995.
35. SHIVKUMAR, S.; WANG, L. & APELIAN, D. - Molten metal processing of advanced cast aluminum alloys - Journal of Metals, p.26-32, January, 1991.
36. LASLAZ, G. & LATY, P. - Gas porosity and metal cleanliness in aluminum casting alloys - 95th ASF Casting Congress, Birmingham, May 1991.
37. MOHANTY, P.S.; SAMUEL F.H. and GRUZLESKI, J.E. - An experimental study on pore nucleation by Inclusions in aluminum castings - 99th AFS Casting Congress - Kansas City, April 1995.
38. YOUNG, M.J. - Correlation of tensile properties to the amounts of gas porosity in permanent mold test bars - Transactions of the AFS, vol.89, p.465-8, 1981.
39. GARAT, M.; LASLAZ, G.; LATY, P. & PERRIER, J.J. - Performances and reliability of aluminum casting alloys for wheels - La Metalurgia Italiana, vol. 83, nº 5, p.449-53, 1991.
40. GARAT, M.; - Effects respectifs de la finesse de structure et de la compacité sur les caractéristiques mécaniques statiques et dynamiques de L'a-S7G06 - Fonderie Founder D'Aujourd'Hui, vol. 89, p. 20-4, Novembre 1989.
41. CHARBONNIER, J.; GARAT, M. & MARET, G. - Caractéristiques mécaniques et propriétés de fonderie des alliages utilisés pour les roues d'automobiles - Revue de L'Aluminium, p.285-99, Adut - Septembre, 1981.
42. METALS HANDBOOK - Alloy phase diagrams, ASM, vol. 3, 1992.
43. Bulletin of alloy phase diagrams - ASM, vol. 10, p.4-6, 1989.
44. Binary alloy phase diagrams - ASM - 2º Edition, vol. 1, 1990.

45. MONDOLFO, L.F. - Aluminum alloys: structure and properties - Butterworths, London, 971 p., 1986.
46. FLOD, S.C. and HUNT, J.D. - Modification of Al-Si eutectic alloys with Na - Metals Science, vol. 15, p.287-94, 1981.
47. JACOB, S. - Modification de l'A - S7G06 par le sodium, l'antimoine et le strontium - Fonderie n° 363, p.13-25, Janvier, 1977.
48. FANG, Q.T. & GRANGER, D.A. - Porosity formation in modified and unmodified A356 alloy casting - Transactions of the AFS, vol. 97 p.989-1000, 1989.
49. ARGO, D. & GRUZLESKI, J.E. - Porosity in modified aluminum alloy castings - Transactions of the AFS, vol. 96, p.65-73, 1988.
50. GARAT, M.; LASLAZ, G.; JACOB, S.; MEYER, P.; GUERIN, P.H. and ADAM, R. - The state of the art of the use of antimony, sodium and strontium modified aluminum silicon casting alloys - Transactions of the AFS, vol. 100, p.821-32, 1992.
51. GRUZLESKI, J.E. - The art and science of modification; twenty-five years of progress - Silver Anniversary Paper, Transactions of the AFS vol. 100, p.673-83, 1992.
52. PAN, E.N.; CHIOU, H.S. and LIAU, G.L. - Effects of modification and solidification conditions on the feeding behavior of A356 Al alloy - Transactions of the AFS, vol. 99, p.605-21, 1991.
53. IWAHORI, H.; YONEKURA, K.; YAMAMOTO, Y. and NAKAMURA, M. - Occurring behavior of porosity and feeding capabilities of sodium and strontium - modified Al-Si alloys - Transactions of the AFS - vol. 98, p.167-73, 1990.
54. IWAHORI, H.; YONEKURA, K.; SUGIYAMA, Y.; YAMAMOTO, Y. and NAKAMURA, M. - Behavior of shrinkage porosity defects and limiting solid fraction of feeding on Al-Si alloys - Transactions of the AFS - vol. 93, p.443-51, 1985.
55. BACKERUD, S.L. & SIGWORTH, G.K. - Recent developments in thermal analysis of aluminum casting alloys - Transactions of the AFS, vol. 97, p.459-64, 1989.
56. BACKERUD, L.; CHAI, G. and TAMMINEN, J. - Solidification characteristics of aluminum alloys - vol. 1 - Wrought Alloys - AFS/Skanaluminium, 1<sup>o</sup> Edition, 156p. 1990.
57. WIGGEN, P.C. Van - Aluminum master alloys for the foundry industry - Gietwerk Perspektief, vol.13, n° 3, Augustus, 1993.
58. SIGWORTH, G.K. & GUZOWSKI, M.M. - Grain refining of hypoeutectic Al-Si alloys - Transactions of the AFS, vol. 93, p.907-12, 1985.

59. BACKERUD, L. & CHALMERS, B. - Some aspects of dendritic growth in binary alloys: study of the aluminum - copper system - Transactions of the Met. Soc. of AIME, vol. 245, p.309-18, February, 1969.
60. KATTAMIS, T.Z. & FLEMINGS, M.C. - Dendrite morphology, microsegregation and homogenization of low alloy steel - Transactions of the Met. Soc. of AIME, vol. 233, p.992-9, May, 1965.
61. KURTZ, W. & FISHER, D.J. - Fundamentals of solidification - Trans Tech Publications, 3<sup>o</sup> Edition, 305p., 1989.
62. MAXWELL, I. and HELAWELL - Simple model for grain refinement during solidification - Acta Metallurgica, vol. 23, p.229-37, 1975.
63. SCHEIL, E. - Eutectic crystallization - Zeit. Fur Metalkunde, vol.45, p.298-309, 1954.
64. CROCKER, M.N.; FIDLER, R.S. and SMITH, R.W. - The characterization of eutectic structures - Proced. Roy. Soc. 335A,15,1973.
65. CROSLEY, P.B. & MONDOLFO, L.F., - The modification of aluminum - silicon alloys - Modern Casting - vol. 49, n<sup>o</sup> 3, p.89-100, March 1966.
66. HANNA, M.D.; LU, S. and HELLAWEEL, A. - Modification in the aluminum silicon system - Metallurgical Transactions A., vol. 15A, p.459-69, March 1984.
67. PEKGULERYUZ, M.O. and GRUZLESKI, J.E. - Dissolution of reactive strontium containing alloys in liquid aluminum and A356 melts - Metallurgical Transactions. vol. 20B, p.815-31, 1989.
68. CLOSSET, B. and GRUZLESKI, J.E. - Structure and properties of Hypoeutectic Al-Si-Mg alloys modified with pure strontium - Metallurgical Transaction A. vol. 13A, p.945-51, 1982.
69. TAMMINEN, J. - Thermal analysis for investigation of solidification mechanisms in metals and alloys - Chemical Communications, n<sup>o</sup> 2, 1988.
70. TENEKEDJIEN, N. and GRUZLESKI, J.E. - Thermal analysis of strontium treated hypoeutectic and eutectic aluminum-silicon alloys - Transactions of the AFS, p.1-6, 1991.
71. FUOCO, R.; CORRÊA, A.V.O.; CORRÊA, E.R.; MONTEIRO, A.A. - Modo de solidificação de liga de alumínio A356 com e sem modificação - CONAF 93 - ABIFA, São Paulo, 1993.
72. APELIAN, D.; SIGWORTH, G.K. and WHALER, K.R. - assessment of grain refinement and modification of Al-Si foundry by thermal analysis - Transactions of the AFS, vol. 92, p.297-307, 1984.

73. NAGEL, G. and PORTALIER, R. - Structural modification of aluminum-silicon alloys by antimony treatment - AFS International Cast Metals Journal, p.2-6, December, 1980.
74. TUTTLE, B.L.; TWAROG, D. and DANIELS, E. - The effect of trace amounts of antimony on the structure and properties of aluminum alloy A356.2 - Transactions of the AFS, vol. 98, p.7-16, 1991.
75. GARAT, M. and SCALLIERT, R. - A review of recent french casting alloy developments - Transactions of the AFS. vol. 87, p.549-62, 1978.
76. GARAT, M. - Hypoeutectic Al-Si alloys: control of eutectic structure and mechanical properties - Aluminum Pechiney Publication. June, 1980.
77. BERCOVICI, S. - Control of the solidification structure and properties of Al-Si alloys - Hommes et Fonderie. p.17-26, March 1979.
78. TUTTLE, B.L.; KESLINKE, A.; TWAROG, D. and DANIELS, E. - Influence of antimony on A356 - Sr-modified aluminum melts - Transactions of the AFS, vol. 97, p.889-902, 1989.
79. WANG, W. and GRUZLESKI, J.E. - Modification of Al-Si-0,3Mg alloy by sodium and strontium in presence of antimony - Materials Science and Technology, vol. 5, p.471-5, May 1989.
80. WANG, W. and GRUZLESKI, J.E. - Interactive effects during sodium and strontium treatment of antimony-containing A356 alloy - Transactions of the AFS, vol. 98, p.227-34, 1990.
81. WANG, W. and GRUZLESKI, J.E. - Antimony-modifier interactions in aluminum foundry melts - Part I: Antimony-strontium; Part II - Antimony-sodium and antimony-strontium-sodium interactions - Cast Metals, vol. 5, n° 1, p.20-34, 1992.
82. CLOSSET, B. and GRUZLESKI, J.E. - Mechanical properties of 356.0 alloys modified with pure strontium - Transactions of the AFS, vol. 90, p.453-64, 1982.
83. ARGO, D. and GRUZLESKI, J.E. - Porosity in modified aluminum alloy casting - Transactions of the AFS, vol. 96, p.65-74, 1988.
84. BACKERUD, L. and ARNBERG, L. - Solidification characteristics of aluminum alloys: Part 3: Dendrite coherency - Unpublished work.
85. CHAI, G.; BACKERUD, L.; ROLAND, T. and ARNBERG, L. Dendrite coherency during equiaxed solidification in binary aluminum alloys - Metallurgical and Materials Transactions A. vol. 26A, p.965-70, April, 1995.
86. CHAI, G.; BACKERUD, L.; ROLAND, T. and ARNBERG, L. Study of dendrite coherency in Al-Si alloys during equiaxed dendritic solidification - Zeitschrift fur Metallkunde, - vol. 86, p.54-9, 1995.

87. ARNBERG, L.; DAHLE, A.K.; PARADIES, C.J. and SYVERSTEN, F. - Feeding mechanisms in aluminum foundry alloys - 99th AFS Casting Congress, Kansas City, April 1995.
88. COBLE, R.L. and FLEMINGS, M.C. - On the removal of pores from castings by sintering. Transactions of the AFS, vol. 2, n° 2, p.409-15, 1971.
89. WITTENBERGER, E.J. and RHINES, R.N. - Origin of porosity in castings of magnesium-aluminum and other alloys. Transactions of the AFS,.- Soc. of AIME, vol. 194, p.409-20, 1952.
90. APELIAN, D.; FLEMINGS, M.C. and MEHRABIAN, R. - Specific permeability of partially solidified dendritic networks of Al-Si alloys, Transactions of the AFS, vol. 5, p.2533-37, 1974.
91. FREDRIKSSON, H. and SVENSSON, I. - On the mechanism of pore formation in metals. Transactions of the AFS, .vol. 7B, p. 599-606, 1976.
92. KUBO, K. and PEHLKE, R.D. - Porosity formation in solidifying castings - Transactions of the AFS, vol. 94, p.753-56, 1986.
93. UTO, H.; KAMBE, H.; KITAOKA, S.; HONMA, U. and OYA, J. - Interdendritic fluid flow in Na and Sb-modified Al-7%Si alloys. Trans. Japan Foundryman Soc. p.439-44, 1990.
94. LEE, Y.W.; CHANG E. and CHIEU, C.F. - Modeling of feeding behavior of solidification Al-7Si-0,3Mg alloy plate casting - Metallurgical Transactions, vol. 21B, p. 715-22, 1990.
95. HUANG, H.; SURI, V.K.; EL-KADDAH, N. & BERRY, J.T. - The effect of interdendritic feeding on microporosity formation - Modeling of casting, welding and advanced solidification process VI - Edited by the Mineral, Metals & Materials Society, 1993.
96. MICHEL, W. & ENGLER, S. - Speisungskinetik von aluminum-silicium-gusslegierungen - Giesserei 75, n° 14, p.445-50, 1988.
97. SURI, V.K.; HUANG, H.; BERRY, J.T. and HILL, J.L. - Applicability of thermal parameter based porosity criteria to long freezing-range aluminum alloys - 96th AFS Casting Congress, Milwaukee, May 1992.
98. KUBO, K and PEHLKE, R.D.- Mathematical modeling of porosity formation in solidification. Metallurgical Transactions B., vol. 16B, p.359-66, June 1985.
99. MEHRABIAN, R.; KEANE, M. and FLEMINGS, M.C. - Interdendritic fluid flow and macrosegregation; influence of gravity - Metallurgical Transactions, vol. 1, p.1209-20, May 1970.
100. ZOU, J.; SHIVKUMAR, S. and APELIAN, D. - Modeling of microstructure evolution and microporosity formation in cast aluminum alloys. Transactions of the AFS. vol. 98, p. 871-78, 1990.

101. LEE, Y.W.; CHANG, E. and CHIEU, C.F. - Modeling of feeding behavior of solidification Al-7Si-0,3Mg alloy plate casting. Transactions of the AFS, vol. 21B, p.715-22, 1990.
102. MOHANTY, P.S.; SANWER, F.H. and GRUZLESKI, J.E. - Mechanism of heterogeneous nucleation of pores in metals and alloys. Metallurgical Transactions A., vol. 24A, p. 1845-55, August 1993.
103. VISWANATHAN, S.; SIKKA, V.K. and BRODY, H.D. - Using solidification parameters to predict porosity distributions in alloy casting - Journal of Metals, p.37-40, September 1992.
104. CHIOU, I.J. and TSAI, H.L. - Modeling of porosity formation in castings - Transactions of the AFS. vol. 94, p.823-30, 1990.
105. COMBEAU, H.; CARPENTIER, D.; LACAZE, J. and LESSOULT, G. - Modeling of microporosity formation in aluminum alloy castings. Materials Science and Engineering, A713, p.155-9, 1993.
106. STREAT, N. and WEINBERG, F. - Interdendritic fluid flow in a lead -Tin alloy - Metallurgical Transactions, B, vol. 7B, p. 417-23, 1976.
107. MURAKAMI, K. and OKAMOTO, T. - Effect of capillary pressure on interdendritic liquid flow - Alta Metallurgica, vol. 34, n° 1, p.159-66, 1986.
108. GABATHULER, J.P., and WEINBERG, F. - Fluid Flow into a dendritic array under forced convection - Metallurgical Transactions, vol. 14B, p. 733-41, December 1983.
109. MURAKAMI, K.; SHIRAIISHI, A. and OKAMOTO, - Fluid flow in interdendritic space in cubic alloys - Alta Metallurgica, v.32, p. 1423-8, 1984.
110. POIRIER, D.R. - Permeability for flow of interdendritic liquid in columnar-dendritic alloys. Metallurgical Transactions B, vol. 18B, p.245-55, March 1987.
111. NEFF, I.V. and COOPER, P.V. - Clean metal for aluminum foundries: new technology using a rotor degasser and filter pump - Transactions of the AFS, vol. 94, p.579-84, 1990.
112. SIGWORTH, G.K. - A scientific basis for degassing aluminum - Transactions of the AFS. vol. 91, p.74-8, 1987.
113. LAORCHAN, W.; MULAZIMOGW, M.H.; CHEN, X.G. and GRUZLESKI, J.E. - A quantified reduced pressure test - 99th AFS Casting congress, Kansas City, April, 1995.
114. MOHANTY, P.S.; SAMUEL, F.H. and GRUZLESKI, J.E. - Mechanism of heterogeneous nucleation of poros in metals and alloys Metallurgical Transactions A, vol. 24A, p.1845-56, 1993.

115. DOUTRE, D.; GARIÉPY, B.; MARTIN, J.P. & DUBÉ, G. - Aluminum cleanliness monitoring: Methods and applications in process development and quality control. Alcan International Limited - Unpublished paper.
116. ECKERT, C.E. - Inclusions in aluminum foundry alloys - *Modern Casting*, p.28-30, April 1991.
117. FUOCO, R. & CHIESA, F. Typical defects in casting aluminum wheels. 101st AFS Casting Congress - To be presented in 1997.
118. EMADI, D and GRUZLESKI, J.E. - The effects of casting and melt variables on porosity in directionally solidified Al-Si alloys - 99th AFS Casting congress, Kansas City, May 1995.
119. CHARBONIER, J.; PERRIER, J.J. and PORTALIER, R. - Recent development in aluminum-silicon alloys having guaranteed structures or properties. - *International Cast Metals Journal of AFS*, p.17-26, December, 1978.
120. HURLEY, T.J. and ATKINSON, R.G. - Effects of modification practice on aluminum A356 alloys. *Transactions of the AFS*, vol. 93, p.290-96, 1985.
121. DENTON, T.J. and SPITTLE, J.A. - Solidification and susceptibility to hydrogen absorption of Al-Si alloys containing strontium. *Materials Science Tech.*, vol. 1, p.305-11, April 1985.
122. HONER, K.E. and YOULING, Z. - Influence of Ca and Sr on the hydrogen pickup in aluminum alloy metals, by the example of G-Al12, *Giesserei-Forschung*, vol. 39, p.34-48, Jan. 1987.
123. UTO, H.; KAMBE, H.; HONMA, V. and OYA, S. - Interdendritic fluid flow in Al-7%Si alloys modified with sodium and antimony - *Cast Metals*, vol. 8, n° 1, p.7-11, 1994.
124. LAURENT, V. and RIGAUT, C. An experimental and numerical study of criteria functions for predicting microporosity in cast aluminum alloys - *Transactions of the AFS*, vol. 96, 1992.
125. GRUZLESKI, J.E.; HANDIAK, N.; CAMPBELL, H. and CLOSSET, B. Hydrogen Measurement by TELEGAS in strontium treated A356 melts - *Transactions of the AFS*, vol. 91, p.147-54, 1987.
126. DIMAYUGA, F.C.; HANDIAK, N. and GRUZLESKI, J.E. - The degassing and regassing behavior of strontium-modified A356 melts - *Transactions of the AFS*, vol. 92, p.83-8, 1988.
127. EMADI, D.; GRUZLESKI, J.E. and TOGURI, J.M. - The effect of Na and Sr modification on surface tension and volumetric shrinkage of A356 alloy and their influence on porosity formation - *Metallurgical Transactions B*, vol. 24B, p.1055-63, December, 1993.

128. EKLUND J.E. and VUORINEN, J.J. - On the effects of impurities on the solidification and mechanical behavior of recycled secondary aluminum and aluminum alloys - 56th World Foundry Congress - São Paulo, September, 1992.
129. MORTENSEN, A. - On the influence of coarsening on microsegregation - Metallurgical Transactions A, vol. 20A, p.247-53, February 1989.
130. FLEMINGS, M.C.; KATTAMIS, T.Z. and BARDES, B.P. - Dendrite arm spacing in aluminum alloys - Transactions of the AFS, v.95, p.501-6, 1991.
131. HAMED, Q.S. and ELLIOT - The dependence of secondary dendrite arm spacing on solidification conditions - I. Untreated Al-7Si-0,5Mg alloys - Cast Metals, vol. 6, n° 1, p.36-41, 1993.
132. HAMED, Q.S. and ELLIOT - The dependence of secondary dendrite arm spacing on solidification conditions - II. Al-7Si-0,5Mg alloys treated with Sr and Sb - Cast Metals, vol. 6, n° 1, p.42-6, 1993.
133. HAMED, Q.S. and ELLIOT - The dependence of secondary dendrite arm spacing on solidification conditions - III. Al-7Si-0,5Mg alloys treated with TiBA/Sr additions - Cast Metals, vol. 6, n° 1, p.47-53, 1993.
134. DAVIES, V.L. and WEST J.M. - Influence of small additions of sodium on the surface tension of aluminum and aluminum-silicon alloys - Journal of the Institute of Metals, vol. 92, p.208-10, 1963.
135. KONDIC, V. and KOZLOWSKI, H.J. - Fundamental characteristics of casting fluidity - Transactions of the ASM. p.665-78, 1948.
136. POLYAK, E.V. and SEGEEV, S.V. - Viscosity of aluminum-silicon alloys - in Chemical Abstract, vol. 37, p.4040-1