

Tânia de Lurdes Ferreira de Azevedo

Controlo preditivo da qualidade dos banhos de uma liga de alumínio AlSi7Mg

Tese de candidatura ao grau de Doutor
em Materiais e Processamento Avançados
submetida à Faculdade de Engenharia
da Universidade do Porto

Orientador - Professor Doutor Carlos Alberto Silva Ribeiro,
Professor do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador - Professor Doutor Delfim Soares,
Professor do Departamento de Engenharia Mecânica da Escola de Engenharia da Universidade do Minho

Porto
2020

"The science of today is the technology of tomorrow."

Edward Telle

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todas as pessoas e instituições que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho e pela oportunidade que me foi dada, em especial:

Ao Professor Doutor Carlos Alberto Silva Ribeiro DEMM/FEUP o empenho em ouvir todas as questões, dúvidas e problemas que surgiam durante o trabalho, o acompanhamento, assim como o apoio e amizade;

Ao Professor Doutor Delfim Fernandes Soares da Escola de Engenharia da UM pela orientação, sugestões e disponibilidade;

Ao Professor Manuel Vieira DEMM/FEUP pela constante disponibilidade, apoio e amizade;

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto no nome do Professor Doutor Luís Filipe Malheiros. A todos do DEMM/FEUP, por me acolherem, apoiarem e pela atenção e cuidado comigo;

À Fundação para a Ciência e a Tecnologia pela concessão da bolsa de Doutoramento PD/BD 114085/2015;

A todas as empresas que colaboraram no projeto: Cinfu, CMW, EMC Limited, FABCast, Firmago, Foseco, Fundipor, Giessereitechnik Kühn, Heraeus Eletronite, SLM, Zollern & Comandita;

Ao Doutor Vítor Anjos pela disponibilidade e ajuda durante o trabalho;

A todas as pessoas do gabinete F305, principalmente: à Aida, à Beatriz, ao Bruno, à Clarissa, à Inês, à Iris, ao Omid e à Stephanie, pela paciência, apoio e disponibilidade para comigo;

Às minhas Dianas, Diana Esperança e Diana Beatriz pela amizade, pela força e pelos conselhos;

À minha amiga Inês Pereira, pela amizade, pelo empenho e atitude crítica no decorrer do trabalho, assim como pelas correções feitas à tese;

Aos meus pais pelo apoio incondicional, ao meu irmão pela leveza com que leva a vida e pelo contágio na alegria de viver, à minha prima Joana pelo apoio e paciência e aos meus avós paternos pelo exemplo que são para mim, todos os dias;

Ao Miguel pelo companheirismo na vida, pelo carinho, amor e amizade e por ser o suporte que me fez chegar até aqui.

Tabela de Conteúdo

Lista de Abreviaturas	i
Lista da Figuras	iii
Lista de Tabelas	xiii
Resumo	xv
Abstract	xvii
Résumé	xix
Capítulo 1- Introdução	1
1.1. Introdução	3
1.2. Motivação e estratégia	7
1.3. Estrutura do trabalho	10
Referências Bibliográficas	11
Capítulo 2- Estado da arte	13
2.1. Ligas Alumínio - Silício de Fundição	15
2.1.1. Microestrutura das ligas de Al-Si-Mg	18
2.1.2. Tratamentos ao banho	21
2.1.3. Porosidade nas ligas de Al-Si	30
2.2. Avaliação da Qualidade do Banho Metálico	37
2.2.1. Métodos de avaliação do teor de hidrogénio	38
2.2.2. Análise Térmica	40
Referências bibliográficas	50

Capítulo 3- Materiais e Métodos Experimentais	57
3.1. Materiais	59
3.1.1. Liga AlSi7Mg	59
3.1.2. Ligas-mãe para tratamento do banho de alumínio	60
3.2. Moldações	64
3.3. Equipamentos	66
3.3.1. Equipamento de análise de gases RPT	66
3.3.2. Equipamento ALSPEK-H	66
3.3.3. Equipamento de Análise Térmica	68
3.4. Determinação da densidade/ Caracterização física	70
3.5. Caracterização microestrutural	71
3.5.1. Preparação metalográfica	71
3.5.2. Microscopia e Microanálise	72
3.6. Antecipação da porosidade: relação entre ID, a medição direta do hidrogénio no banho e a porosidade	74
3.6.1. Representatividade da distribuição da microporosidade	74
3.7. Previsão da qualidade do banho, antes do vazamento, com Análise Térmica	75
3.7.1. Metodologia de Análise Térmica	75
3.7.2. Processamento dos banhos	83
Referências bibliográficas	88
Capítulo 4- Apresentação e Discussão de Resultados	91
4.1. Fase 1: Caracterização microestrutural em bruto de fundição	93

4.2.	Fase 2: Antecipação da porosidade: relação entre ID, a medição direta do hidrogénio no banho e a porosidade	106
4.2.1.	Representatividade da porosidade	109
4.2.2.	Conclusões Parciais	111
4.3.	Fase 3: Aplicação da análise térmica na previsão da qualidade do banho	112
4.3.1.	Estudo da influência do teor de hidrogénio, presente no banho de alumínio, na curva de arrefecimento	112
4.3.2.	Conclusões parciais	122
4.4.	Tratamentos ao banho de AlSi7Mg	123
4.4.1.	Influência da afinação do grão de α -Al na curva de arrefecimento	123
4.4.2.	Influência da modificação do (Si) eutético na curva de arrefecimento	137
4.4.3.	Conclusões parciais	147
	Referências bibliográficas	148
	Capítulo 5- Conclusões	151
	Capítulo 6- Perspetivas de estudos futuros	157
	Anexos	161
	Anexo A- Parametrização do método de quantificação da microporosidade por Análise de imagem em Microscopia ótica	163
	Anexo B- Resultados complementares da Fase 3	171

Lista de Abreviaturas

AT		Análise térmica
CA		Curva de arrefecimento
CCA		Análise curvas de arrefecimento
C_R		<i>Cooling Rate</i> - Velocidade de arrefecimento
DAS		Espaçamento entre as dendrites primárias
DSC		Calorimetria de varrimento
DTA		Análise térmica diferencial
EDS		<i>Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy</i> - microanálise por raios X
ID		Índice de densidade
PCD		Ponto de coerência dendrítica
RPT		Teste de pressão reduzida
R_m		Resistência mecânica à tração
SDAS		<i>Secondary Dendrite Arm Spacing</i> -Espaçamento interdendrítico secundário
SEM		Microscopia eletrônica de varrimento
TEM		Microscopia eletrônica de transmissão
$T_N^{\alpha-Al}$	$t_N^{\alpha-Al}$	Temperatura, tempo de nucleação do α -Al
$T_{Min}^{\alpha-Al}$	$t_{Min}^{\alpha-Al}$	Temperatura, tempo mínima do α -Al
$T_G^{Al-\alpha}$	$t_G^{Al-\alpha}$	Temperatura, tempo de crescimento do α -Al
T_N^E	t_N^E	Temperatura, tempo de nucleação do eutético Al-Si
T_{Min}^E	t_{Min}^E	Temperatura, tempo mínima do eutético Al-Si
T_G^E	t_G^E	Temperatura, tempo de crescimento do eutético Al-Si
T^{Mg_2Si}	t^{Mg_2Si}	Temperatura, tempo de precipitação do Mg_2Si
T_{Fim}^S	t_{Fim}^S	Temperatura, tempo de fim da solidificação
TPRE		<i>Twin plane reentrant edge</i>
$\Delta T_R^{Al-\alpha}$		Recalescência do α -Al
ΔT_R^E		Recalescência do eutético Al-Si
ΔT_G^E		Temperatura de depressão do eutético Al-Si

Lista da Figuras

Figura 1.1. Esquema simplificado da metodologia utilizada no decorrer do trabalho.....	9
Figura 2.1. Relação entre a resistência mecânica específica em função da vazabilidade.	15
Figura 2.2. Diagrama de equilíbrio Al-Si [6].....	17
Figura 2.3. Sequência de formação dos precipitados, coerentes e incoerentes com a matriz, a partir da solução sólida sobressaturada [4].....	18
Figura 2.4. Microestruturas da liga de alumínio A356 em bruto de fundição: (a) metalografia convencional a preto e branco e (b) metalografia com luz polarizada [15].....	19
Figura 2.5. Microestrutura de uma liga AlSi7Mg, com a fase dendrítica primária de α -Al e o (Si) eutético não modificado identificados a vermelho. Adaptado de [16].	19
Figura 2.6. Curva de arrefecimento de uma de liga de alumínio A356 registada em dois pontos (no centro e na parede da amostra), com uma velocidade de arrefecimento de 0,6 °C/s. Adaptado de [17].....	20
Figura 2.7. Microestruturas de uma liga de alumínio A356 com diferentes teores de titânio e boro: (a) sem adição de afinador, (b) 210 ppm Ti, 27 ppm B, (c) 520 ppm Ti, 73 ppm B e (d) 820 ppm Ti, 100 ppm B. Adaptado de [29].....	23
Figura 2.8. Exemplo de microestrutura de uma liga 319 (AlSiCu); a) estrutura de (Si) não modificado, partículas grosseiras de (Si) eutético identificadas a vermelho; b) estrutura de (Si) modificado com estrôncio, partículas de silício eutético finas e de menores dimensões identificadas a vermelho. Adaptado de [34].....	24
Figura 2.9. Esquema representativo da modificação das partículas de (Si).	25
Figura 2.10. Esquema representativo do crescimento de um cristal de (Si) a partir do líquido. Adaptado de [13].	25
Figura 2.11. Esquematização de um plano de maclagem. Adaptado de [13].	26
Figura 2.12. (a) (Si) eutético observado em SEM após dissolução profunda e (b) esquematização do crescimento da fase (Si) [35, 36].	26

Figura 2.13. Esquema representativo da sequência de crescimento de um cristal de silício. Adaptado de [46].	28
Figura 2.14. Imagem obtida em SEM por elétrons retrodifundidos de uma partícula de SrB_6 [49].	29
Figura 2.15. Microestruturas de uma liga de alumínio A356. (a) Porosidade gasosa isolada (a preto) e (b) poro típico de microrechupe (a preto) cercado por dendrites primárias (branco). Adaptado de [54].	30
Figura 2.16. Solubilidade do hidrogénio no alumínio durante a solidificação [1].	31
Figura 2.17. Efeito da porosidade de hidrogénio na resistência à tração e na tensão convencional de cedência da liga de alumínio A356 vazada em areia. Adaptado de [52].	33
Figura 2.18. Variação da resistência máxima à tração em função da porosidade numa liga de alumínio para diferentes tempos de desgaseificação. Adaptado de [62].	34
Figura 2.19. Esquema ilustrativo do mecanismo de remoção do hidrogénio	36
Figura 2.20. Relação entre uma curva de arrefecimento e o diagrama de equilíbrio para a liga A-B. Adaptado de [74].	42
Figura 2.21. Histórico térmico da solidificação dendrítica equiaxial: a) curva de arrefecimento; b) curva de fração de sólido; c) curvas de taxa de nucleação (I), velocidade de crescimento dos grãos (V) e número de grãos (N). Adaptado de [82].	43
Figura 2.22. Curva de arrefecimento e primeira derivada da liga de alumínio A356. Adaptado de [84].	44
Figura 2.23. Efeito da afinação do grão de $\alpha\text{-Al}$ com uma liga-mãe Al5Ti1B na linha de <i>liquidus</i> da curva de arrefecimento da liga de alumínio 319. Adaptado de [85].	45
Figura 2.24. Curvas de arrefecimento da liga de alumínio 319 para amostras modificadas e não modificadas com estrôncio. Adaptado de [85].	45
Figura 2.25. Curva de arrefecimento da liga de alumínio A356 com níveis diferentes de Ti: (a) sem titânio, (b) 0,05% Ti, (c) 0,1% Ti e (d) 0,2% Ti. Adaptado de [87].	46
Figura 2.26. Curvas de arrefecimento associadas à precipitação da fase $\alpha\text{-Al}$ da liga de alumínio A356 para as amostras solidificadas em cadinhos com um termopar central. Adaptado de [29].	47

Figura 2.27. Microestruturas de uma liga de alumínio A356: (a) sem adição de afinador, (b) 820 ppm Ti, 100 ppm B. Adaptado de [29].	47
Figura 2.28. Curvas de arrefecimento da liga de alumínio A356 modificada com 200 ppm de estrôncio obtidas para diferentes teores de boro usando uma liga-mãe Al-4B. Adaptado de [90]	48
Figura 2.29. Curvas de arrefecimento e as suas primeiras derivadas para a liga AlSiCu com diferentes teores de hidrogénio dissolvido. Adaptado de [92].	49
Figura 3.1. Microestrutura da liga-mãe Al5Ti1B utilizada neste trabalho.	60
Figura 3.2. Diagrama de equilíbrio Al-Ti. Adaptado de [16].	62
Figura 3.3. Variação do tamanho de grão de α -Al com o aumento da adição de titânio, especialmente no peritético 0,15% de titânio, conforme encontrado por vários investigadores. Adaptado de [16].	62
Figura 3.4. Microestrutura da liga-mãe Al10Sr utilizada neste trabalho.	63
Figura 3.5. Fotografia do (a) cartucho AccuVo®-Cup aberto, (b) cartucho após vazamento e abertura da moldação superior e da (c) amostra obtida.	64
Figura 3.6. Desenho 3D da amostra obtida: (a) 1- bacia de vazamento, 2- amostras para análise e 3- canais de alimentação, (b) corte transversal das amostras com sinalização da localização central do termopar.	64
Figura 3.7. Desenho 3D da amostra obtida através dos cartuchos com câmaras de volume diferentes.	65
Figura 3.8. Equipamento RPT: 1- câmara de vácuo, 2- bomba de vácuo, 3- barómetro, 4- amostra solidificada à pressão atmosférica e 5- amostra solidificada em vácuo.	66
Figura 3.9. Desenho 3D das amostras de RPT com respetivas dimensões.	66
Figura 3.10. Esquema da sonda ALSPEK-H (Foseco): 1- sensor, 2- bainha de cerâmica, 3- Rosca, 4- braçadeira ajustável, 5- cabo, 6- concentrador, 7- conector do cabo	67
Figura 3.11. Forno com a sonda imersa no banho de alumínio, em operação.	67
Figura 3.12. Ecrã do ALSPEK-H com pormenor da interface em operação.	68
Figura 3.13. Esquema experimental do dispositivo de ligação do sistema de análise térmica utilizado para as experiências.	69

Figura 3.14. Cartucho de análise térmica inserido no suporte, representado no esquema da Figura 3.13.....	69
Figura 3.15. Balança eletrónica com sistema de determinação da densidade pelo método de Arquimedes. (a) amostra a ser pesada fora de água e (b) amostra a ser pesada dentro de água.	70
Figura 3.16. Desenho ilustrativo das operações de corte das amostras dos cartuchos de análise térmica.....	71
Figura 3.17. Desenho ilustrativo das operações de corte das amostras do ensaio RPT.....	71
Figura 3.18. (a) Representação esquemática das dendrites mostrando a diferença entre o DAS e o SDAS, adaptado de [20] e (b) exemplo de medição do SDAS.	73
Figura 3.19. Esquema do procedimento para o estudo da representatividade da porosidade quantificada na superfície da amostra.	74
Figura 3.20. Exemplo de uma curva de arrefecimento com a primeira e a segunda derivada sem suavização das curvas.....	76
Figura 3.21. Exemplo de uma curva de arrefecimento com a primeira e a segunda derivada suavizadas com 30 pontos.....	77
Figura 3.22. Exemplo de uma curva de arrefecimento com a primeira e a segunda derivada suavizadas com 20 pontos.....	77
Figura 3.23. Exemplo de uma curva de arrefecimento com a primeira e a segunda derivada suavizadas com 10 pontos.....	78
Figura 3.24. Curva de arrefecimento e a primeira derivada com identificação dos principais eventos térmicos: i. precipitação da fase primária de α -Al; ii. reação eutética de (Al) + (Si); iii. precipitação da fase Mg_2Si ; iv. fim da solidificação.	80
Figura 3.25. Metodologia de determinação dos eventos térmicos da curva de arrefecimento: (a) ampliação da zona do próeutético; (b) ampliação do patamar isotérmico da reação eutética; (c) ampliação da zona da precipitação da fase rica em magnésio e do fim da solidificação.	82
Figura 3.26. Exemplo do método utilizado para determinação do PCD e da velocidade de arrefecimento (C_R).	83
Figura 3.27. Exemplo de aplicação da curva da 1ª derivada para calcular a área por baixo do pico da primeira derivada.	83

Figura 3.28. Esquema do procedimento realizado para obtenção de amostras com ID diferentes para cada experiência.....	85
Figura 3.29. Esquema do procedimento realizado para afinação do grão de α -Al, recolha de cinco amostras por cada teor de titânio.....	86
Figura 3.30. Esquema do procedimento realizado para a modificação do (Si), recolha de cinco amostras por cada teor de estrôncio.	87
Figura 4.1. Imagens de microscopia ótica da liga AlSi7Mg em bruto de fundição: (a) a claro identificam-se as dendrites α -Al, a escuro as lamelas de (Si) eutético e a preto as porosidades; (b) ampliação de 500x, identificam-se lamelas de (Si) acicular a cinzento escuro e compostos intermetálicos a cinzento claro numa matriz de alumínio.	93
Figura 4.2. Imagens de SEM da liga de alumínio AlSi7Mg em bruto de fundição: (a) microestrutura com partículas de (Si) grosseiras numa matriz de α -Al e presença de intermetálicos, ampliados na imagem a.1; (b) microestrutura com partículas de (Si) grosseiras numa matriz de α -Al e presença de vários intermetálicos de ferro, ampliados na imagem b.1.	95
Figura 4.3. Imagens de SEM da liga de alumínio AlSi7Mg em bruto de fundição. Os pontos assinalados a vermelho identificam as zonas em que foram realizadas análises EDS apresentadas na Tabela 4.1.....	96
Figura 4.4. Imagens de SEM da liga de alumínio AlSi7Mg em bruto de fundição. Os pontos assinalados a vermelho identificam as zonas em que foram realizadas análises EDS apresentadas na Tabela 4.2.....	97
Figura 4.5. Curva de arrefecimento da liga AlSi7Mg, primeira e segunda derivada e identificação dos eventos térmicos significativos legendados na Tabela 4.3.	100
Figura 4.6. Distribuição média dos constituintes principais da microestrutura da liga AlSi7Mg em bruto de fundição: (a) distribuição do SDAS e (b) distribuição do perímetro das partículas de (Si).	101
Figura 4.7. Amostras de AlSi7Mg fundidas com um ID de 8%: fotografia da amostra e respetiva microestrutura.	102
Figura 4.8. Amostras de AlSi7Mg fundidas com um ID de 1,8%: fotografia da amostra e da respetiva microestrutura.....	103
Figura 4.9. a) imagens BSED / SEM do microrechepe e a.1) ampliação de amostras AlSi7Mg fundidas, com um ID de 1,8%. Análise pontual EDS da liga estudada: (b) marcador Z7 em a.1), (c) marcador Z8 em a.1).....	104

Figura 4.10. Espectros obtidos por Espectrometria de Dispersão de Energia das fases presentes na liga AlSi7Mg no estado bruto de fundição: (a) α -Al; (b) (Si).	104
Figura 4.11. Percentagem de porosidade nas amostras AlSi7Mg em função do teor de hidrogénio quantificado diretamente no banho.	107
Figura 4.12. Variação do ID em função da percentagem de porosidade na amostra.	107
Figura 4.13. Imagens de microscopia ótica retiradas do centro das amostras com índices de densidade diferentes.....	109
Figura 4.14. Análise térmica das curvas de arrefecimento da liga de alumínio AlSi7Mg obtidas com ID diferentes; (a) curva de arrefecimento total e (b) ampliação da zona do patamar eutético.	113
Figura 4.15. Relação entre as temperaturas características de solidificação da liga de alumínio AlSi7Mg e o ID: (a) temperatura de nucleação do eutético, (b) o instante de tempo nucleação do eutético.	115
Figura 4.16. Relação entre as temperaturas características de solidificação da liga de alumínio AlSi7Mg e o ID: (a) temperatura mínima e de crescimento do eutético, (b) o instante de tempo mínimo e de crescimento do eutético.....	115
Figura 4.17. Velocidade de arrefecimento em função do ID.....	116
Figura 4.18. Curva de arrefecimento e primeira derivada de amostras com diferentes valores de ID.	117
Figura 4.19. Relação entre a temperatura e o tempo da precipitação da fase Mg_2Si e o ID: (a) temperatura, (b) instante de tempo.....	117
Figura 4.20. Influência do hidrogénio no fim da solidificação: (a) temperatura a que a solidificação termina, (b) instante de tempo a que a solidificação termina.....	118
Figura 4.21. Área dos picos que ocorrem durante a formação das dendrites de α -Al, do eutético Al-Si e da fase Mg_2Si em função do ID.....	119
Figura 4.22. Microestruturas da liga de alumínio AlSi7Mg com concentrações de titânio diferentes (a) 0,12%, (b) 0,18%, (c) 0,22% e (d) 0,27%.	124
Figura 4.23. Variação do diâmetro médio do grão de α -Al na liga de AlSi7Mg em função do teor de titânio em peso.	125

Figura 4.24. Curvas de arrefecimento e respectivas primeiras derivadas para quatro níveis de titânio diferentes, para um ID= 0%. (a) Curvas de arrefecimento globais, (b) ampliação da zona da curva referente à precipitação do próeutético, (c) ampliação da zona da curva referente à precipitação do eutético.	128
Figura 4.25. Curvas de arrefecimento e respectivas primeiras derivadas para quatro níveis de titânio diferentes, para um ID= 7%. (a) Curvas de arrefecimento globais, (b) ampliação da zona da curva referente à precipitação do próeutético, (c) ampliação da zona da curva referente à precipitação do eutético.	129
Figura 4.26. Comparação de duas curvas, sem adição de Al5Ti1B e com 0,12% de titânio (a preto) e outra com adição de Al5Ti1B e com 0,18% de titânio (a vermelho). a.1) ampliação da zona da curva referente à precipitação do próeutético.	130
Figura 4.27. Microestruturas referentes às curvas da Figura 4.26. a) não afinada e b) afinada com 0,18% Ti em peso.	130
Figura 4.28. Relação entre os parâmetros referentes à precipitação da fase α -Al em função do teor de titânio na liga (% em peso).	131
Figura 4.29. Curvas de arrefecimento de amostras afinadas com 0,18% de titânio uma com um ID de 0% e outra com um ID de 7%.	133
Figura 4.30. Comparação dos parâmetros da curva de arrefecimento de amostras com ID de 0% e de 7% em função do teor de titânio na amostra: (a) T_{Min}^E e (b) T_G^E	134
Figura 4.31. Comparação dos parâmetros da curva de arrefecimento de amostras com ID de 0% e de 7% em função do teor de titânio na amostra: (a) t_{Min}^E e (b) t_G^E	135
Figura 4.32. Área dos picos que ocorrem durante a formação da fase rica em magnésio em função do teor de titânio na amostra.	135
Figura 4.33. Temperatura e tempo do PCD em função do teor de titânio na amostra.	136
Figura 4.34. Microestruturas da liga AlSi7Mg em função do teor de estrôncio residual: (a) 0% Sr; (b) 0,01% Sr; (c) 0,02% Sr; (d) 0,04% Sr.	140
Figura 4.35. Influência do teor de estrôncio da liga nas partículas de (Si): na área média, no perímetro e na circularidade.	140

Figura 4.36. Curvas de arrefecimento e respectivas primeiras derivadas para quatro teores de estrôncio (0%, 0,01%, 0,02% e 0,04 %) para um ID= 0%.	142
Figura 4.37. Curvas de arrefecimento e respectivas primeiras derivadas para quatro teores de estrôncio (0%, 0,01%, 0,02% e 0,04 %) para um ID= 7%.	142
Figura 4.38. Variação nas temperaturas de precipitação do eutético Al-Si em função do teor de estrôncio residual no banho para um ID de 0% e um de 7%: (a) T_N^E ; (b) T_{Min}^E e (c) T_G^E	144
Figura 4.39. Variação nos parâmetros (matematicamente determinados) do eutético Al-Si em função do teor de estrôncio residual no banho para um ID de 0% e um de 7%. (a) ΔT_R^E e (b) ΔT_G^E	145
Figura 4.40. Percentagem de área integrada na ΔT_R^E do eutético Al-Si. a.1) Imagem ilustrativa de um exemplo da determinação da área por baixo da curva.....	146
Figura 4.41. Percentagem de área integrada na formação da fase Mg_2Si	146
Figura A.1 Comparação entre a segmentação de (a) uma amostra com acabamento em sílica coloidal 0,03 μm e (b) acabamento em pano com suspensão de diamante de 1 μm	163
Figura A.2. Interface de aquisição de imagem no software (1) Seleção da resolução de captura e de visualização da imagem; (2) Botão de aquisição de imagem.	164
Figura A.3. Interface do módulo <i>Analysis</i> . (1) Seleção do separador referente ao <i>Automatic Measurements</i> ; (2) Seleção da etapa de anexação de imagens na sequência de processamento; (3) Ferramenta de anexo de imagens para análise presente no painel de controlo da etapa selecionada.....	165
Figura A.4. Interface do módulo <i>Analysis</i> . (1) Seleção da etapa de aplicação do pré-filtro de processamento. (2) Seleção dos parâmetros no painel de controlo da etapa selecionada; (3) Imagem resultante da aplicação dos parâmetros	166
Figura A.5. Interface do módulo <i>Analysis</i> . (1) Seleção da etapa <i>Adjust Threshold</i> ; (2) Seleção dos parâmetros no painel de controlo da etapa.	166
Figura A.6. Interface do módulo <i>Analysis</i> . (1) Seleção da etapa <i>Binary Processing Pre-Filter</i> ; (2) Seleção dos parâmetros no painel de controlo da etapa selecionada.....	167
Figura A.7. Interface do modo <i>Analysis</i> com a quinta etapa (<i>Binary Image Editing</i>) selecionada.....	167

Figura A.8. Interface do painel de controlo da sexta etapa (<i>Measure Frame</i>), onde se encontra selecionada a opção <i>Entire Image</i> como <i>Frame Type</i>	168
Figura A.9. Interface do módulo <i>Analysis</i> . (1) Seleção da etapa <i>Measurements</i> ; (2) Painel de controlo da etapa selecionada com as configurações padrão.	169
Figura A.10. Painel de controlo da etapa <i>Reference Data</i>	169
Figura A.11. Interface do painel de controlo da etapa <i>Create Report</i> com a informação necessária selecionada.	170
Figura B.1. Curva de arrefecimento registada de amostras com diferentes volumes de metal.....	171
Figura B.2. Dureza das amostras de AlSi7Mg em função do teor de titânio adicionado para amostras com porosidade inicial de 3,05% e 0,1%.....	173

Lista de Tabelas

Tabela 2.1. Reações identificadas na solidificação da liga de alumínio A356 [17].	20
Tabela 2.2. Comparação entre os modificadores sódio e estrôncio [13, 18]	27
Tabela 3.1. Composição química da liga AlSi7Mg (% em peso).....	59
Tabela 3.2. Eventos térmicos determinados e os respectivos símbolos.....	79
Tabela 4.1. Composição química (% em peso) determinada por EDS das fases presentes na liga AlSi7Mg no estado bruto de fundição (zonas assinaladas na Figura 4.3).....	96
Tabela 4.2. Composição química (% em peso) determinada por EDS das fases presentes na liga AlSi7Mg no estado bruto de fundição (zonas assinaladas na Figura 4.4).....	98
Tabela 4.3. Sugestão de possíveis reações que ocorrem nos picos identificados na curva de arrefecimento da Figura 4.5	100
Tabela 4.4. Possíveis reações identificadas na literatura para uma velocidade de arrefecimento de 0,6 °C/s [9]	101
Tabela 4.5. Resultados da microporosidade média (%), nível de confiança de 95%, para diferentes distâncias da superfície da amostra AlSi7Mg fundida com ID = 13,4%	110
Tabela 4.6. Percentagem de porosidade encontrada em amostras com teores de titânio diferentes	126
Tabela B.1 Parâmetros obtidos das curvas de arrefecimento do eutético para cada valor de ID	172
Tabela B.2. Parâmetros da precipitação da fase Mg ₂ Si para cada valor de ID.....	172
Tabela B. 3 Temperatura e tempo de fim da solidificação para cada valor de ID	172

Resumo

A análise térmica é uma ferramenta que permite controlar em tempo real os fenómenos que ocorrem durante a solidificação de ligas metálicas. É utilizada nas ligas de Al-Si como método de controlo dos tratamentos de modificação do (Si) eutético e da afinação do grão de α -Al realizados ao banho. A análise térmica utilizada para controlo do estado de gaseificação do banho de Al-Si tem um potencial de ação preventiva, possibilitando atuar precocemente na correção da qualidade do banho metálico. A concretização da utilização de análise térmica para controlar o estado de gaseificação do banho de alumínio, antes do vazamento, poderá reduzir taxas de refugo e, conseqüentemente, os custos, quando comparada a técnicas convencionais de avaliação da qualidade dos banhos Al-Si.

O objetivo principal do trabalho desenvolvido foi estudar o potencial de utilização da técnica de análise térmica, com análise da curva de arrefecimento em tempo real, para prever a qualidade do banho, principalmente o seu estado de gaseificação, de ligas de AlSi7Mg. Com este intuito, o trabalho baseou-se na concretização de um conjunto de objetivos parciais: (1) parametrização de um método de quantificação da porosidade por análise de imagem em microscopia ótica; (2) previsão da porosidade: relação entre o índice de densidade, a quantificação direta do teor de hidrogénio no banho e a percentagem de porosidade no fundido; (3) estudo e demonstração da utilização de análise térmica como ferramenta de previsão da qualidade do banho, com ênfase para a presença de hidrogénio, antes do vazamento; (4) estudo da aplicabilidade da análise térmica como ferramenta de previsão da eficiência na afinação do grão de α -Al com variação do teor de hidrogénio dissolvido; (5) estudo da aplicabilidade da análise térmica como ferramenta de previsão da eficiência na modificação do (Si) eutético com variação do teor de hidrogénio dissolvido.

Numa primeira fase foi desenvolvido um protocolo de análise de imagem utilizado no decorrer do trabalho. Adicionalmente, através da caracterização da porosidade na microestrutura em bruto de vazamento, foi possível concluir que existem dois tipos de porosidade: o microrechepe, localizado centralmente nas amostras de análise térmica, e a porosidade associada ao gás dissolvido no banho, com uma distribuição homogênea pela amostra de análise térmica.

A quantificação direta do teor de hidrogénio no banho de alumínio realizou-se com uma técnica de recirculação de gás. Este recurso mostrou-se ser um processo demorado e com elevadas flutuações entre os diferentes ensaios realizados. De forma a ultrapassar este problema foram realizados ensaios para estabelecer uma relação entre o teor de hidrogénio quantificado diretamente no banho e a percentagem de porosidade (obtida na amostra), e, simultaneamente, uma relação entre a porosidade da amostra e o índice de densidade

(determinado por testes de pressão reduzida). Deste conjunto de ensaios obteve-se uma relação linear entre o teor de hidrogénio quantificado e a porosidade da amostra ($R^2 = 0,73$), e uma outra, entre a mesma porosidade e o índice de densidade ($R^2 = 0,85$). Estes resultados permitiram que a fase seguinte fosse discutida com base no índice de densidade das amostras.

No início do estudo da análise térmica, para aferição da qualidade do banho antes do vazamento, diversas variáveis associadas ao vazamento foram controladas, com o intuito de ser considerada apenas uma variável, o teor de hidrogénio. Seguidamente, estudou-se a influência da variação do teor de hidrogénio nos diversos parâmetros da curva de arrefecimento, tendo sido selecionados os parâmetros mais relevantes. Por fim, foram realizados vazamentos para a caracterização de amostras e, conseqüentemente, estudo da influência do teor de hidrogénio nos parâmetros da curva de arrefecimento previamente selecionados. Concluiu-se que o patamar do eutético é onde se denota a variação do teor de hidrogénio na liga, tendo sido possível estabelecer uma relação linear ($R^2 = 0,77$) entre a temperatura de crescimento do eutético e o índice de densidade. Outro parâmetro promissor para deteção da presença de hidrogénio no banho, pela técnica de análise térmica, é a área do pico de formação da fase intermetálica Mg_2Si que diminui com o aumento do teor de hidrogénio.

Na etapa final do estudo da análise térmica, foram realizados ensaios para investigar a afinação do grão de α -Al e a modificação do (Si) eutético com a variação do teor de hidrogénio. Verificou-se um aumento da temperatura de precipitação da fase proeutética para microestruturas com grão de α -Al afinado. Nestas curvas a presença de hidrogénio também foi detetada na zona da reação eutética. Assim conclui-se que a análise térmica tem potencial de deteção do hidrogénio e da afinação de grão de α -Al, em simultâneo. A modificação do (Si) resultou numa diminuição do perímetro médio das partículas de (Si) de 170 μm para 8 μm com adição de 0,02 % de estrôncio (em peso) na liga. Este tratamento levou a uma diminuição da temperatura da reação eutética e a um aumento da recalescência do eutético. Não foram obtidos resultados conclusivos quando à deteção simultânea da modificação do (Si) eutético e à variação do teor de hidrogénio na liga. Trabalhos futuros serão necessários para o esclarecimento deste ponto.

Em conclusão, este trabalho demonstra o potencial da técnica de análise térmica como ferramenta de previsão da presença de hidrogénio da liga antes do vazamento, contribuindo para o esforço científico e tecnológico global para o controlo em tempo real do processamento de ligas de AlSi7Mg vazadas.

Abstract

Thermal analysis is a tool that allows the control, in real-time, of the phenomena that occur during the solidification of metallic alloys. This technique is used in Al-Si alloys as a control method of the bath treatments: Si modification and α -Al grain refinement. The thermal analysis applied to the control of Al-Si bath gasification state has the potential for preventive action since, would enable the correction of bath quality in an earlier stage of the process. The achievement of the use of thermal analysis as an Al-Si bath gasification state control, before pouring, could lead to a reduction in scrap rates and, consequently, the costs, when compared with conventional techniques for Al-Si bath quality control.

The main goal of the developed work was to study the viability of using thermal analysis technique, with real-time cooling curve analysis, to verify the bath quality, specially the gasification state, of AlSi7Mg alloys. To study this, the developed work was based on the achievement of a set of partial objectives: (1) parameterization of a method for quantifying porosity by optical microscopy image analysis; (2) anticipation of porosity: relation between density index, direct quantification of hydrogen content in the bath and porosity percentage; (3) study and demonstration of thermal analysis use as a tool for anticipation of bath quality, before pouring, with emphasis on the presence of hydrogen; (4) study and demonstration of thermal analysis use as a tool for anticipation of α -Al grain refinement treatment efficiency with dissolved hydrogen variation; (5) study and demonstration of thermal analysis use as a tool for anticipation of Si modification treatment efficiency with dissolved hydrogen variation.

In the first phase, an image analysis protocol was developed to be applied during the work. Additionally, through porosity characterization on as cast microstructure, it was possible to conclude that there are two types of porosity: shrinkage, centrally located in the thermal analysis samples and, porosity associated with the gas dissolved in the bath, presenting a homogeneous distribution in the thermal analysis samples.

The direct quantification of hydrogen content in the bath was performed using a gas recirculation technique. This tool proved to be a time-consuming process with high fluctuations during different trials. In order to overcome this problem, tests were carried out to study a relation between the direct quantification of hydrogen in the bath and porosity percentage (measured in the thermal analysis samples) and, simultaneously, the relation between this porosity percentage and density index (determined by reduced pressure tests). This set of trials permitted the verification of linear relation between the quantified hydrogen content and porosity percentage ($R^2 = 0.73$) as well as one between porosity percentage and density index ($R^2 = 0.85$). These results allowed the next phase to be discussed based on density index of the samples.

In the first step of thermal analysis study to bath quality verification before pouring, several variables of pouring were controlled, in order to be considered just one, the quantified hydrogen content. Then, the influence of hydrogen variation on different parameters of the cooling curves was studied and, the most relevant parameters were selected. Finally, were performed trials to study the influence of hydrogen variation on the parameters of the cooling curves previously selected. It was concluded that in the eutectic transition is where the hydrogen content variation of the alloy is observed, establishing a linear relation ($R^2 = 0.77$) between the eutectic grow temperature and index density. Another promising parameter for detection of hydrogen in the bath, using thermal analysis, was found to be the peak area relative to the formation of Mg_2Si intermetallic phase that decreases with an increase of hydrogen content.

In the final stage of thermal analysis study, were tested α -Al grain refinement and (Si) modification with hydrogen content variation, respectively. It was observed an increase of temperature of proeutectic phase precipitation on microstructures with α -Al grain refinement. In these curves the hydrogen presence was also detected in eutectic reaction area. Therefore, it is concluded that thermal analysis has potential of hydrogen detection and α -Al grain refinement, simultaneously. The (Si) modification treatment originated a decrease of (Si) average particle perimeter of 170 μm to 8 μm with 0.02 % de strontium (wt.%) addition. This treatment led to a decrease of temperature of eutectic reaction and an increase of eutectic recalescence. No conclusive results were obtained when tests both (Si) modification and hydrogen content variation, further investigation is necessary to clarify this.

In conclusion, this work allowed the experimental validation of thermal analysis technique as a tool for hydrogen variation detection in the cooling curve, contributing to the global scientific and technological effort for the real-time control of casted AlSi7Mg alloys

Résumé

L'analyse thermique est un outil qui permet de contrôler en temps réel les phénomènes qui se produisent durant la solidification des alliages métalliques. Il est utilisé dans les alliages Al-Si comme méthode de contrôle des traitements de modification du (Si) et d'affinage du grain β -Al effectué dans le bain. L'analyse thermique utilisée pour contrôler l'état de gazéification du bain Al-Si a un potentiel d'action préventif donnant la possibilité d'agir précocement dans la correction de la qualité du bain métallique. Le mode de réalisation utilisant une analyse thermique pour commander l'état de gazéification de bain Al-Si avant coulée, peut réduire les taux de rebut et, par conséquent, les coûts, par rapport aux techniques conventionnelles d'évaluation de la qualité des bains Al-Si.

L'objectif principal du travail développé était d'étudier le potentiel d'utilisation de la technique de l'analyse thermique, avec l'analyse de la courbe de refroidissement en temps réel, pour vérifier la qualité du bain, principalement son état de gazéification, des alliages AlSi7Mg. Avec ce but, le travail a été basé sur la réalisation d'un ensemble d'objectifs partiels: (1) paramétrage d'une méthode de quantification de la porosité à travers l'analyse d'images en microscopie optique ; (2) anticipation de la porosité : relation entre l'indice de densité, la quantification directe de l'hydrogène dans le bain et le pourcentage de porosité ; (3) étude et démonstration de l'utilisation de l'analyse thermique comme outil d'anticipation sur la qualité du bain, soulignant la présence d'hydrogène, avant la coulée ; (4) étude et démonstration de l'utilisation de l'analyse thermique comme outil pour anticiper l'efficacité dans le réglage fin du grain α -Al avec la variation de l'hydrogène dissous; (5) étude et démonstration de l'utilisation de l'analyse thermique comme outil d'anticipation de la modification du (Si) eutectique avec variation de l'hydrogène dissous.

Dans la première phase, un protocole d'analyse d'image a été développé et utilisé au cours de ce travail. De plus, grâce à la caractérisation de la porosité dans la microstructure en brut de la coulée, il a été possible de conclure qu'il existe deux types de porosité : microrechupe, situé au contre les échantillons de l'analyse thermique, et la porosité associée au gaz dissous dans le bain avec une distribution homogène à travers l'échantillon.

La quantification directe du contenu d'hydrogène dans le bain de l'Al c'est réalisé avec une technique de recirculation de gaz. Ce processus s'est avéré long et fluctuant à chaque fois qu'une coulée se produit. Afin de surmonter ce problème, des tests ont été effectués pour établir une relation entre le contenu en hydrogène quantifiée directement dans le bain et le pourcentage de porosité (obtenu dans l'échantillon), et simultanément, une relation entre la même porosité et l'indice de densité (déterminée par des tests de pression

réduite). À partir de cet ensemble d'essais, une relation linéaire a été obtenue entre la teneur en hydrogène quantifiée et la porosité dans l'échantillon ($R^2 = 0,73$), et une autre entre la même porosité et l'indice de densité ($R^2 = 0,85$). Ces résultats ont permis de discuter la phase suivante en fonction de l'indice de densité des échantillons.

Dans l'étude de l'analyse thermique, pour vérifier la qualité du bain, avant la coulée, plusieurs variables associées à une coulée ont été contrôlées afin d'être considérées comme une seule variable, l'hydrogène. Par la suite, l'influence de la variation de l'hydrogène sur les différents paramètres de la courbe de refroidissement a été étudiée et les paramètres les plus pertinents ont été sélectionnés. Pour terminer, des coulées ont été faites pour caractériser les échantillons, et par conséquent, l'étude de l'influence de l'hydrogène dans les paramètres de la courbe de réchauffement préalablement sélectionnée. Il a été conclu que c'est au niveau eutectique où la variation du contenu en hydrogène dans l'alliage est dénotée, établissant ainsi une relation linéaire ($R^2 = 0,77$) entre la température de croissance eutectique et l'indice de densité. Un autre paramètre prometteur pour détecter la présence d'hydrogène dans l'alliage en utilisant la technique d'analyse thermique, c'est la zone du pic de formation de la phase intermétallique Mg_2Si , qui a diminué avec l'augmentation de l'hydrogène.

Dans cette dernière étape de l'étude de l'analyse thermique, l'affinage du grain α -Al et la modification eutectique du (Si) ont été accumulés respectivement avec la variation du contenu en hydrogène. Une augmentation de la température de précipitation de la phase proeutectique a été vérifiée pour des microstructures à grain α -Al affiné. Dans ces courbes, la présence d'hydrogène a également été détectée dans la zone de réaction eutectique. Ainsi, il se conclut que l'analyse thermique a un potentiel de détection de l'hydrogène et de l'affinage du grain α -Al, simultanément. La modification du (Si) résulte en une diminution du périmètre moyen des particules de (Si) de 170 μm pour 8 μm avec une addition de 0,02 % de strontium (en poids) dans l'alliage. Ce traitement a engendré une diminution de la température de la réaction eutectique et une augmentation de la recalescence de l'eutectique. Aucun résultat n'a été concluant concernant la détection simultanée de la modification de l'eutectique (Si) et de la variation du contenu en hydrogène dans l'alliage.

En conclusion, ce travail a permis de valider la technique de l'analyse thermique comme outil dans la détection de variation d'hydrogène dans l'alliage dans la courbe de réchauffement, contribuant pour l'effort scientifique et technologique global pour un contrôle en temps réel des processus d'alliages AlSi7Mg qui ont coulés.

Capítulo 1

Introdução

1.1. Introdução

A produção de componentes a partir do metal fundido nas suas muitas formas existe há milhares de anos, mas não está de forma alguma ultrapassada. Apesar das melhorias constantes no próprio processo de fundição e nos materiais utilizados, ainda não há controlo total quando se trata de produzir de forma fiável um grande número de peças metálicas com forma complexa.

A fundição de hoje pode cobrir a gama completa do verdadeiramente grande para o muito pequeno, pesado a leve, e de peças simples a peças mais complexas, obtendo microestruturas com várias latitudes de morfologia. Esta versatilidade, conjugada com uma velocidade de fabrico, levou à adoção massificada da tecnologia de fundição. Exemplos proeminentes incluem o setor automóvel, onde é utilizada para de blocos de motor e alguns dos seus componentes, peças estruturais, e a indústria aeroespacial.

A utilização do alumínio e as suas ligas, caracterizados pela reduzida massa volúmica comparativamente às ligas convencionais à base de ferro, é uma solução para muitos dos desafios sociais e económicos que a Europa enfrenta na construção de um setor industrial competitivo e sustentável. Por conseguinte, o alumínio é um dos principais facilitadores da transição da Europa para uma economia eficiente em termos de emissões de carbono e recursos. A procura global de alumínio primário deverá aumentar 50% até 2050, atingindo os 107,8 milhões de toneladas [1, 2]. Os principais fatores de crescimento serão a procura crescente em aplicações estratégicas como os requisitos de alto desempenho da indústria automóvel moderna, tanto para veículos com motores de combustão interna convencionais como especialmente para novas aplicações em veículos elétricos. Estes materiais devem ser leves, ter boas propriedades mecânicas e térmicas, exibir bom desempenho em colisões e, o mais importante, devem ser económicos [3, 4]. As propriedades das ligas de Al-Si, tais como baixa densidade e excelente resistência específica tornam estas ligas no material de escolha para aplicações na indústria automóvel, mas, também, na construção e na embalagem para a indústria alimentar.

A indústria do alumínio tem um compromisso de longa data com a sustentabilidade e o combate às mudanças climáticas. Desde 1990, a produção europeia de alumínio primário proporcionou uma redução maciça de 55% no CO₂ direto por tonelada de metal. O setor está comprometido em contribuir para a conquista das metas do acordo de Paris de redução de emissões e geração de empregos, crescimento e inclusão. Hoje, a pegada de carbono da produção doméstica de alumínio primário na Europa é uma das mais baixas do mundo, apresentando um valor

aproximadamente três vezes menor que a média global. Espera-se que a adoção de novos modelos de negócio circulares baseados na reciclagem de materiais e em maior eficiência dos componentes assegure benefícios e dê ao setor uma vantagem competitiva. Para que a indústria de alumínio primário atinja a redução de emissões prevista, melhorias de cariz incremental na eficiência energética não serão suficientes, mas exigirão inovações revolucionárias. As emissões de carbono diretas da produção de alumínio primário podem ser drasticamente reduzidas através de novas opções tecnológicas para o processo de fundição [1, 2].

Em Portugal, a indústria automóvel continua a ser o principal mercado de clientes para as fundições de alumínio, que absorve cerca de 70% da produção Portuguesa. O setor da fundição portuguesa exporta 91,3%, principalmente para o mercado europeu. Em 2018, o total de exportações da indústria de fundição portuguesa foi de 56,6 mil toneladas [5].

Também em 2018, as fundições de aço registaram uma diminuição da produção pelo segundo ano consecutivo, enquanto a produção não ferrosa cresceu 4,6%, principalmente devido ao alumínio (processado por fundição). Os investimentos globais portugueses no setor de ligas não ferrosas, durante 2018, foram de, aproximadamente, 25 M€, na sua maioria em fundições de alumínio [5].

A produção de alumínio fundido apresenta algumas particularidades que muitas vezes tornam a sua produção complexa. Uma delas é a tendência para o aparecimento de defeitos associados a rechupes e porosidades nos fundidos. Trata-se, de facto, de um dos problemas mais preocupantes para os industriais, que muitas vezes lutam para manter o problema sob controlo. O aparecimento deste tipo de defeitos é muitas vezes de determinação complexa, sendo, na sua maioria, consequência de mais de que um parâmetro do processo. O controlo dos parâmetros de solidificação durante o arrefecimento não são uma realidade industrial corrente. Deste modo, o controlo do processo de fusão assume assim uma importância que, a curto prazo, pode adotar uma relevância considerável na cadeia de valor da indústria.

A avaliação da qualidade do banho de alumínio realiza-se com recurso a análise de composição química vital para o controlo do processo, contudo, esta análise não é suficiente para prever o comportamento do metal fundido durante o processo de solidificação. Métodos convencionais, como a análise metalográfica e a avaliação da densidade, podem fornecer informações adicionais, mas essa informação não é expedita, requer vários procedimentos de preparação da amostra, é demorada e ainda assim não fornece toda a informação relevante sobre a qualidade do banho.

Muitas das técnicas de controlo da qualidade são executadas em amostras após o vazamento do metal na cavidade moldante.

Uma forma de obter uma avaliação mais detalhada da qualidade do banho de alumínio é através do estudo da curva de solidificação de uma amostra do banho. Estas curvas são a base para a construção dos diagramas de equilíbrio, nomeadamente, para o diagrama de equilíbrio Al-Si usado frequentemente em fundições de Al. A curva de solidificação é sensível às características termodinâmicas e cinéticas do metal líquido, fornecendo informações relevantes que não são passíveis de obter pelos métodos de ensaio convencionais acima mencionados. Esta técnica será apresentada com maior detalhe no capítulo 2. É frequente a utilização dos diagramas de equilíbrio para prever a morfologia da solidificação do fundido com base nos teores de alumínio, silício e, por vezes, no teor de magnésio, ignorando as condições de equilíbrio necessárias para que o diagrama de equilíbrio seja representativo da composição química global indicada (i.e. com velocidade de arrefecimento lento) e que não se encontram em condições reais nas fundições. Esta discrepância resulta em pressupostos quanto à qualidade do banho e ao comportamento de solidificação sugerido pelos diagramas de equilíbrio que não são verificados na realidade.

A sequência de solidificação do banho metálico é de extrema importância uma vez que a ordem relativa de solidificação das diferentes fases, a sua morfologia e quantidade influenciarão a qualidade final do fundido e a formação de defeitos internos, como rechupe e porosidade. Deve ser dada especial atenção à porosidade e às suas formas de formação durante a solidificação, devido à influência negativa que tem nas propriedades mecânicas das ligas, eliminando potencialmente os efeitos positivos dos tratamentos normalmente efetuados ao banho para modificar a morfologia de solidificação da fase primária de α -Al ou das partículas de (Si).

A técnica de análise térmica, através da avaliação da curva de solidificação da amostra de um banho, permite a análise da temperatura e sequência de solidificação do banho de alumínio durante a produção. Esta é uma informação de capital importância para a avaliação da qualidade do banho e também para a correção ativa do banho durante o processamento uma vez que a avaliação da qualidade de banho através desta técnica leva apenas alguns minutos, podendo ser efetuada imediatamente antes do vazamento do metal.

A fim de tirar partido desta técnica para um melhor controlo do processo, é necessário fazer um estudo da morfologia da curva de solidificação e dos seus pontos característicos para correlacionar com momentos importantes da solidificação do fundido, que têm impacto na redução dos defeitos internos (porosidades), tais como, o momento de precipitação e

desenvolvimento da estrutura dendrítica, temperatura de nucleação mínima, e de crescimento do eutético, entre outros.

1.2. Motivação e estratégia

A eficiência energética assume cada vez mais um papel importante no setor comercial e industrial, motivada pela redução de custos decorrentes do mercado competitivo, pela incerteza da disponibilidade de energia ou por restrições ambientais. Novos modelos de negócios, inovação, eficiência energética e indústria 4.0 são algumas das palavras-chave que redefinem a sociedade atual. A premência de baixos consumos e o impacto ambiental da atividade industrial, existe uma forte tendência em substituir peças de ferro fundido por ligas leves, sobretudo de alumínio. Hoje, o alumínio é o segundo metal no mundo com mais utilização, devido à sua combinação única de propriedades, que podem ser resumidas como: baixa densidade, elevada resistência, ductilidade, fácil maquinagem, excelente resistência à corrosão e baixo custo.

A indústria de fundição de ligas de alumínio é um parceiro estratégico da indústria automóvel. A produção de peças através desta tecnologia leva a um consumo elevado de energia. Uma forma eficaz de reduzir o consumo energético é baixar a temperatura de sobreaquecimento do banho para permitir, entre outros, os tratamentos necessários a realizar sobre os banhos (afinação do grão de α -Al, modificação do (Si) eutético e desgaseificação do banho) bem como a garantia da qualidade desses tratamentos que asseguram ao fabricante a obtenção de uma peça de acordo com os requisitos do cliente.

A motivação para a execução deste trabalho surgiu da dificuldade industrial em controlar a porosidade em peças fundidas de alumínio. Somado a dificuldade de processamento de banhos com qualidade, foi manifestado o interesse por parte de empresas (nacionais e internacionais)¹ numa técnica de controlo mais expedita. O interesse das empresas manifestou-se através de uma colaboração corporativa neste trabalho.

A desgaseificação tem como objetivo a redução do teor de hidrogénio do banho e, consequentemente, a prevenção de formação de porosidades no fundido. A técnica do rotor com insuflação de árgon necessita de 10 a 15 minutos de operação. Somando ao processo de desgaseificação um teste de pressão reduzida (RPT) para controlar parcialmente a qualidade do

¹ FABCast (fornecimento da liga AlSi7Mg e análises químicas), Foseco (fornecimento de ligas-mãe), Fundipor (fornecimento de utensílios de trabalho), Zollern & Comandita (cedência da Sonda ALSPEK H), SLM (cedência do equipamento RPT), CMW (moldações para testes preliminares), Cinfu (análises químicas e ensaios), EMC Limited (adaptação da sonda ALSPEK H), Heraeus Eletronite (apoio técnico no sistema de aquisição de dados de análise térmica), Giessereitechnik Kühn (adaptação dos cartuchos de análise térmica)

banho, o tempo total de tratamento do banho, após retirada uma amostra do forno de fusão, nunca é inferior a 20 minutos. Este processo obriga à necessidade de trabalhar com um grau de sobreaquecimento do banho na ordem dos 100 °C.

A análise térmica como ferramenta de controlo prévio da qualidade revê-se num dos princípios da quarta revolução industrial: capacidade em Tempo-Real que se descreve pela capacidade de adquirir e analisar dados de forma praticamente instantânea, permitindo a tomada de decisões em tempo de resposta rápido. O controlo da qualidade é um dos elementos associados a um sistema de produção *just in time*, modelo de produção proveniente do Japão e que ganha cada vez mais expressão a nível mundial, nomeadamente no tecido industrial português.

Este trabalho de doutoramento tem por objetivo principal o estudo e demonstração de como prever a microestrutura do fundido em condições de fundição, usando a análise térmica como ferramenta de avaliação da qualidade dos banhos de ligas de Al-Si-Mg antes do vazamento.

O objetivo principal é, no entanto, consequência da concretização de um conjunto de vários objetivos parciais: (1) parametrização de um método de quantificação da porosidade por análise de imagem em microscopia ótica; (2) previsão da porosidade: relação entre o índice de densidade, a quantificação direta do teor de hidrogénio no banho e a percentagem de porosidade no fundido; (3) estudo e demonstração da utilização de análise térmica como ferramenta de previsão da qualidade do banho, com ênfase para a presença de hidrogénio, antes do vazamento; (4) estudo da aplicabilidade da análise térmica como ferramenta de previsão da eficiência da afinação do grão de α -Al com variação do teor de hidrogénio dissolvido; (5) estudo da aplicabilidade da análise térmica como ferramenta de previsão da eficiência da modificação do (Si) eutético com variação do teor de hidrogénio dissolvido. De forma resumida apresenta-se na Figura 1.1 um esquema da metodologia utilizada, dividida em três tarefas principais.

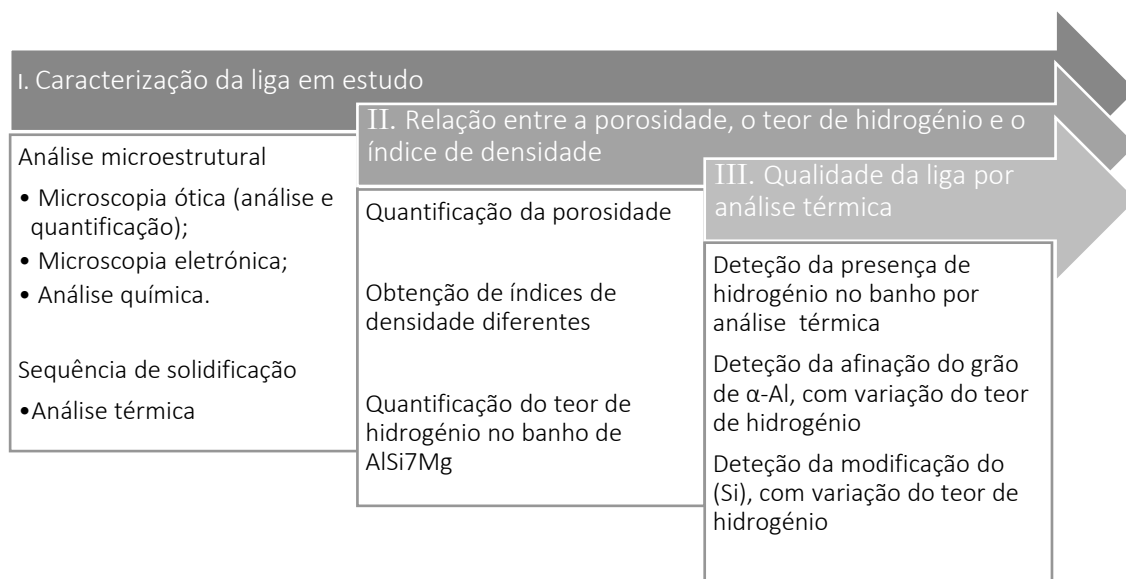


Figura 1.1. Esquema simplificado da metodologia utilizada no decorrer do trabalho.

O propósito deste trabalho é contribuir para o conhecimento científico e, simultaneamente, fornecer informações que possam ser úteis para as fundições melhorarem as suas estratégias de controlo de processo e otimizarem a eficiência do processo.

1.3. Estrutura do trabalho

O presente documento está estruturado em cinco capítulos principais:

Capítulo 1- Introdução: Este capítulo apresenta a motivação para a seleção do tema e a estratégia utilizada no trabalho. É ainda apresentada uma visão geral do material em estudo, do processo de fabrico e da técnica experimental aplicada.

Capítulo 2- Estado da Arte: Este capítulo descreve brevemente a revisão bibliográfica do estado da arte sob o tema em estudo. O capítulo inicia com um resumo dos trabalhos mais relevantes efetuados para a resolução do problema descrito no capítulo 1, nomeadamente os tratamentos feitos ao banho de alumínio durante o processamento. Em seguida, serão discutidos os métodos de avaliação da qualidade do banho e/ou fundido, com ênfase na análise térmica e o conteúdo cientificamente publicado sobre a técnica.

Capítulo 3- Materiais e Métodos Experimentais: Este capítulo é dedicado à descrição dos materiais, técnicas e condições experimentais utilizadas, quer na otimização e estudo da porosidade, quer na utilização de análise térmica como ferramenta de controlo da qualidade do banho de AlSi7Mg.

Capítulo 4- Apresentação e Discussão dos Resultados: Este capítulo expõe todos os resultados obtidos neste trabalho experimental. Está dividido em três fases principais:

- (1) caracterização das amostras da liga AlSi7Mg em bruto de fundição;
- (2) a previsão da porosidade: relação entre índice de densidade e a medição direta do teor de hidrogénio no banho;
- (3) a previsão da qualidade do banho antes do vazamento com base na análise térmica.

Capítulo 5- Conclusões: Este capítulo conclui a presente dissertação. Expõe as principais conclusões retiradas deste trabalho de investigação.

Capítulo 6- Perspetivas de Trabalhos Futuros: Este capítulo apresenta sugestões para estudos futuros.

Referências Bibliográficas

1. Aluminium, E., Vision 2050 European Aluminium's contribution to the EU's mid-century low-carbon roadmap.
2. Institute, I.A. World Aluminium. janeiro 2020]; Available from: <http://www.world-aluminium.org/statistics/>.
3. Aluminium, E. [cited 2020 janeiro]; Available from: <https://www.european-aluminium.eu/about-aluminium/stories-of-innovation/new-non-heat-treatable-high-pressure-die-casting-alloys/>.
4. Aluminium, E. European Aluminium. Stories of innovation janeiro 2020]; Available from: <https://www.european-aluminium.eu/about-aluminium/stories-of-innovation/a-revolutionary-alloy-for-lighter-wheels/>.
5. Association, T.E.F., The European Foundry Industry 2018.

Capítulo 2

Estado da arte

O presente capítulo tem por objetivo principal o enquadramento do processamento de ligas de AlSi7Mg por fundição e dos métodos de avaliação da qualidade do banho. Será descrito o processamento de ligas de Al-Si por fundição e as metodologias de avaliação da qualidade do banho, com destaque para a utilização da análise térmica como ferramenta de previsão da qualidade do banho antes do vazamento.

2.1. Ligas Alumínio - Silício de Fundição

As ligas de alumínio-silício de fundição apresentam uma boa relação entre a resistência mecânica específica (Rm/ρ) e a vazabilidade quando comparadas com outras ligas de fundição, como o ferro fundido ou o aço (Figura 2.1). A produção de componentes de alumínio por fundição acresce à boa resistência mecânica específica, a capacidade de produzir peças com geometrias complexas, com dimensões precisas e acabamento de superfície controlado [1].

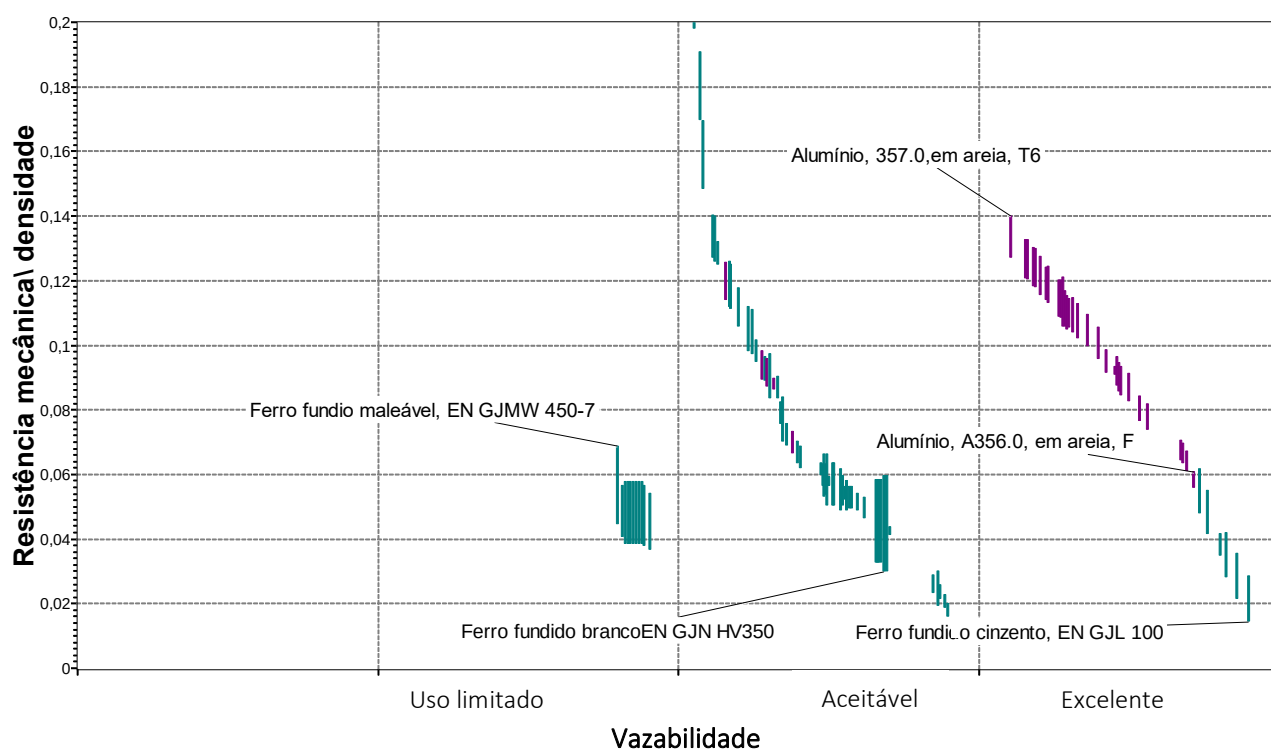


Figura 2.1. Relação entre a resistência mecânica específica em função da vazabilidade.

A entidade Americana *Aluminum Association* agrupou, pela composição química, as ligas de fundição em 8 grupos. A designação destas é composta por quatro dígitos, sendo o primeiro o que define cada série. À exceção da primeira série, os dois dígitos seguintes são arbitrários, identificando apenas uma liga diferente dentro da série. O dígito decimal identifica a forma do produto fundido (.0), ou de lingote (.1 ou .2). Na primeira série, o segundo e o terceiro dígitos indicam o teor de Al acima de 99%. As ligas que apresentam alterações na composição nominal são identificadas por letra maiúscula antes da identificação numérica [2].

- 1xx.x - Alumínio não ligado (comercialmente puro) e de composição química controlada;
- 2xx.x - Ligas de Al – Cu, onde o cobre é o elemento de liga principal;
- 3xx.x - Ligas com silício como elemento de liga principal, com adições de magnésio ou cobre.

- 4xx.x - Ligas binárias Al – Si;
- 5xx.x - Ligas com magnésio, como elemento de liga principal;
- 6xx.x – Sem utilização;
- 7xx.x - Ligas com zinco, como elemento de liga principal, também pode conter outros elementos como cobre, magnésio, crómio, manganês ou uma combinação destes;
- 8xx.x – Ligas com estanho, como elemento de liga principal.

As ligas de Al-Si podem pertencer ao grupo 3xx.x ou 4xxx.x, dependendo da presença, ou não, de magnésio e cobre, respetivamente. As ligas do grupo 3xx.x são o principal grupo de ligas de fundição de engenharia com importantes aplicações industriais, principalmente devido à elevada fluidez conferida pela presença do silício e pela possibilidade de serem tratadas termicamente devido à presença de magnésio e/ou cobre na liga [1, 3-5].

As ligas binárias Al-Si têm um ponto eutético a 12,2% de silício, à temperatura de 577 °C. A solubilidade do silício no alumínio é, aproximadamente, 1,65% à temperatura eutética. Podem ser hipoeutéticas (se o teor de silício for inferior a 12,2%), eutéticas (teor de silício de 12,2%) e hipereutéticas (teor de Si entre 12,2% e 22%) como pode ser observado no diagrama de equilíbrio da Figura 2.2 [6].

As ligas binárias Al-Si não são tratáveis termicamente, apesar de algumas alterações de solubilidade do silício no (Al) com a temperatura (Figura 2.2). A adição de pequenas quantidades controladas de magnésio e cobre torna estas ligas suscetíveis à melhoria do seu comportamento mecânico ao sofrerem tratamento térmico de solubilização, de têmpera e de envelhecimento. Por esta razão, são preferidas ligas de Al-Si-Mg, Al-Si-Cu e Al-Si-Cu-Mg a ligas binárias Al-Si da série 4xx.x. A presença de silício, para além de melhorar a fluidez, confere ainda outras vantagens à liga: melhora a resistência à fissuração, diminui o coeficiente de expansão térmica e melhora a resistência ao desgaste.

A fluidez dos banhos de Al-Si é influenciada pela velocidade de arrefecimento durante a solidificação. Em processos cuja velocidade de arrefecimento é baixa, tais como se verifica em peças produzidas por modelo de cera perdida e em areia, a gama de teor em silício pode variar entre 5 e 7%, enquanto que, para processos com arrefecimento mais rápido, como o vazamento em coquilha, este pode variar entre 7 e 9% e para a fundição injetada entre 8 e 12% [6].

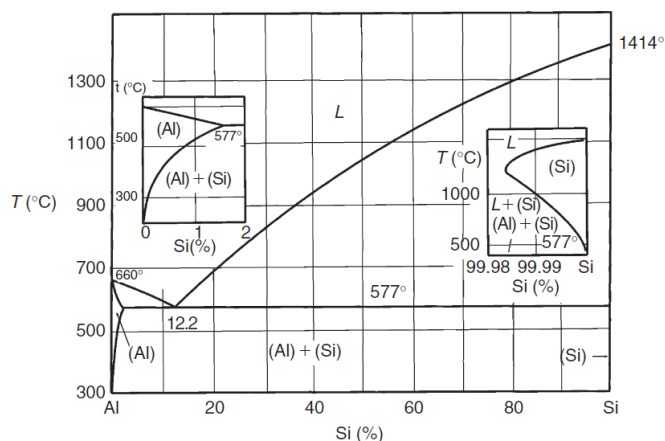


Figura 2.2. Diagrama de equilíbrio Al-Si [6].

Nas ligas de Al-Si-Mg, a coerência dos intermetálicos Mg_2Si são a base para a obtenção de resistência mecânica e dureza. O composto intermetálico Mg_2Si , resultante da solidificação, deteriora a ductilidade e a tenacidade à fratura e não confere o aumento de dureza e de resistência mecânica pretendido na liga [1, 7]. Para que se verifique uma melhoria das propriedades mecânicas é necessário um tratamento térmico posterior.

O tratamento térmico com maior expressão para componentes fundidos de Al-Si é o T6 que envolve uma sequência de três etapas: solubilização, arrefecimento rápido e envelhecimento artificial [8].

O tratamento térmico de solubilização é a primeira etapa do processo de endurecimento por precipitação e tem por objetivo principal a dissolução de fases, podendo ocorrer outros fenômenos benéficos para a liga, nomeadamente a modificação das partículas de (Si). O tempo e a temperatura de solubilização são duas variáveis fundamentais para o tratamento. A solubilidade dos elementos de liga na matriz metálica aumenta com o aumento da temperatura. Este é um fator importante para se obter a solubilização total. Neste contexto, é necessário, em primeira instância, obter uma solução sólida sobressaturada. O recurso a temperaturas elevadas, perto do ponto de fusão, permite manter em solução a maior percentagem de elementos que promovam o endurecimento aquando do envelhecimento. São vários os fatores a ter em conta na seleção destes dois parâmetros que podem variar entre 500 e 540 °C durante minutos ou mesmo horas. A definição destes parâmetros pode depender da liga de alumínio e da geometria da peça e pode ser feita com base em análises de calorimetria diferencial (DSC) que permitem identificar a temperatura de formação do composto intermetálico [9].

O arrefecimento rápido que procede a solubilização visa obter uma solução sólida sobressaturada. Um arrefecimento rápido desde a temperatura de solubilização até à temperatura ambiente impede a precipitação de fases intermetálicas de equilíbrio. O meio de arrefecimento mais utilizado é a água a uma temperatura aproximadamente de 60 °C [9].

Após a têmpera a peça sofre um envelhecimento artificial (temperaturas compreendidas entre 120 °C e 180 °C) que tem como objetivo a precipitação controlada do soluto [1, 2].

O endurecimento por precipitação promove a formação de uma dispersão, densa e fina, de partículas numa matriz; os precipitados atuam como obstáculos ao movimento de deslocações na matriz levando a um aumento da dureza e da resistência mecânica das ligas tratáveis termicamente. A sequência de precipitação dessa fase pode ser descrita da seguinte forma [1, 10]:

Solução sólida sobressaturada $\rightarrow$ Zonas GP $\rightarrow \beta'' \rightarrow \beta' \rightarrow$ fase de equilíbrio β (Mg_2Si)

Quando a solução sólida sobressaturada da liga é envelhecida a uma temperatura relativamente baixa, formam-se agrupamentos de átomos segregados, designados por zonas *Guinier-Preston* (GP); regiões enriquecidas em átomos de soluto numa matriz essencialmente de Al. No início da decomposição da solução sólida, os precipitados são finos em forma de agulha e a sua estrutura é coerente com a matriz (β''). Esta fase de dimensão reduzida é tida como a principal responsável pelo pico máximo de dureza. É admitido que estas zonas apresentem um rácio Mg/Si de 1,74:1 [11].

Com o decorrer do envelhecimento, estas agulhas crescem dando origem a bastonetes semi-coerentes com a matriz (β') e por fim a plaquetas incoerentes (fase de equilíbrio β), como sugerido na Figura 2.3. Se a temperatura, ou o tempo, de tratamento forem demasiado elevados assiste-se ao sobre-envelhecimento; há um decréscimo da dureza com o aumento do tamanho dos precipitados [4, 12].

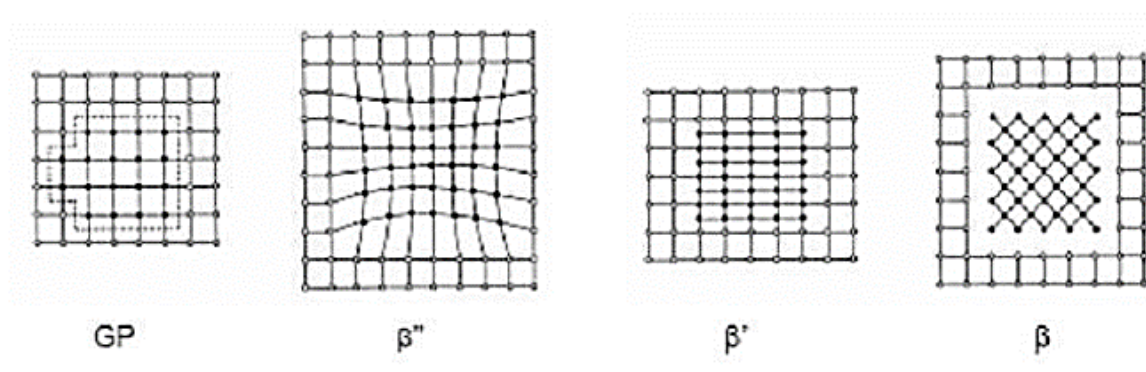


Figura 2.3. Sequência de formação dos precipitados, coerentes e incoerentes com a matriz, a partir da solução sólida sobressaturada [4].

2.1.1. Microestrutura das ligas de Al-Si-Mg

A ligas de Al-Si-Mg solidificam com uma estrutura grosseira, normalmente dendrítica, com partículas de (Si) eutético em forma de lamelas pontiagudas. Na microestrutura em bruto de fundição é comum observar-se

também porosidades e fases intermetálicas. Na Figura 2.4 e na Figura 2.5, encontram-se microestruturas características destas ligas. Na primeira pode observar-se uma estrutura tipicamente dendrítica e na segunda partículas de (Si) eutético aciculares.

As propriedades mecânicas dos fundidos são afetadas negativamente pela presença desta microestrutura grosseira [13]. A resistência à fadiga é uma das propriedades mecânicas muito afetada, nomeadamente, pelo espaçamento interdendrítico secundário (SDAS), pela quantidade e a morfologia das partículas de (Si) eutético e pela morfologia das fases intermetálicas [1, 2, 13, 14].

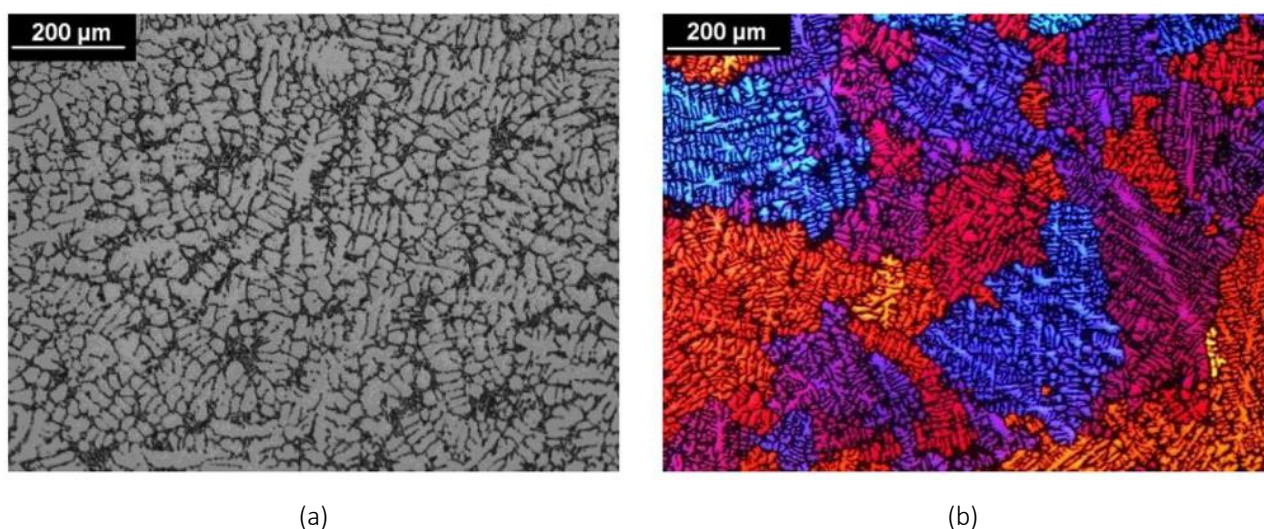


Figura 2.4. Microestruturas da liga de alumínio A356 em bruto de fundição: (a) metalografia convencional a preto e branco e (b) metalografia com luz polarizada [15].

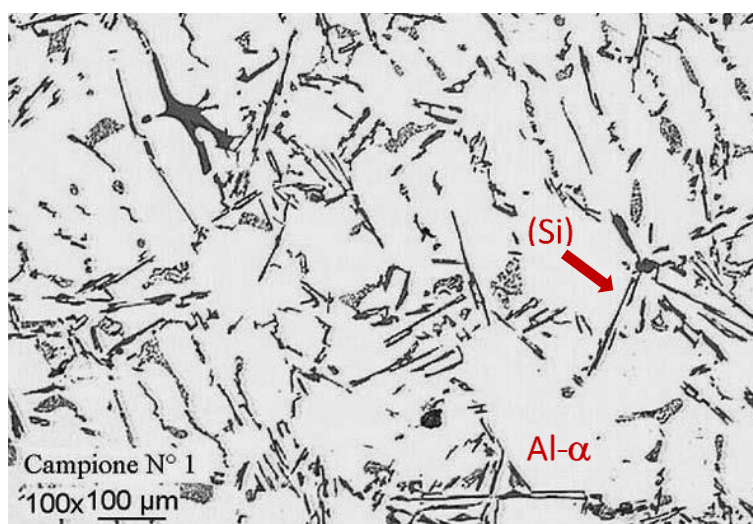


Figura 2.5. Microestrutura de uma liga AlSi7Mg, com a fase dendrítica primária de α -Al e o (Si) eutético não modificado identificados a vermelho. Adaptado de [16].

Estas microestruturas são resultado de uma velocidade de arrefecimento baixa que caracteriza o processo de fundição por gravidade. De acordo com o investigador *Bäckerud et al.* [17] durante a solidificação destas ligas podem ocorrer 5 tipos de reações, identificadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Reações identificadas na solidificação da liga de alumínio A356 [17].

Nº da reação*	Reações
1	$L \rightarrow \alpha\text{-Al}$
2	$L \rightarrow (\text{Al}) + (\text{Si})$ $L \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_5\text{FeSi}$
3a	$L \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_5\text{FeSi}$
3b	$L + \text{Al}_5\text{FeSi} \rightarrow (\text{Al}) + (\text{Si}) + \text{Al}_8\text{FeMg}_3\text{Si}_6$
4	$L \rightarrow (\text{Al}) + (\text{Si}) + \text{Mg}_2\text{Si}$
5	$L \rightarrow (\text{Al}) + (\text{Si}) + \text{Mg}_2\text{Si} + \text{Al}_8\text{FeMg}_3\text{Si}_6$

Na Figura 2.6 encontra-se uma curva de arrefecimento de uma liga de alumínio A356. Nesta curva experimental apenas são observadas 4 reações. Segundo os autores, a reação 5 apenas é detetada para velocidades de arrefecimento mais elevadas [17].

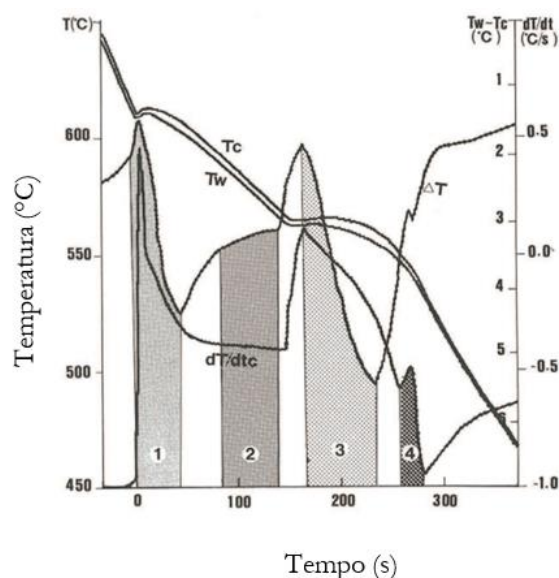


Figura 2.6. Curva de arrefecimento de uma de liga de alumínio A356 registada em dois pontos (no centro e na parede da amostra), com uma velocidade de arrefecimento de 0,6 °C/s. Adaptado de [17].

2.1.2. Tratamentos ao banho

Durante a fusão podem-se realizar três tratamentos ao banho, dois deles para obviar as características nefastas da microestrutura grosseira mencionada anteriormente: um que visa a afinação do grão de α -Al e outro, a modificação do (Si) eutético. O terceiro tratamento é a desgaseificação que tem por objetivo a remoção do hidrogénio do banho (apresentada na secção 2.1.3.1) [1, 2, 13].

A afinação do grão de α -Al e de a modificação do (Si) eutético podem ser realizados por diversos processos: por via térmica, por via química, por ultrassons e por aplicação de campos eletromagnéticos.

A realização dos tratamentos ao banho por via térmica implica a imposição de velocidades de arrefecimento elevadas enquanto a via química visa a adição de elementos químicos ao banho. Na afinação do grão de α -Al a imposição de velocidades de arrefecimento mais elevadas leva a um SDAS menor, mas a estrutura dendrítica prevalece. Na modificação do (Si) eutético a adição de elementos modificadores reúne mais consenso quanto à eficácia. Através de uma análise em SEM foi observado que as partículas modificadas termicamente não apresentam uma estrutura fibrosa, ao contrário das partículas de (Si) modificadas quimicamente [18].

Recentemente têm vindo a ser desenvolvidos mecanismos físicos, sem adição de elementos químicos ao banho, capazes de proporcionar alterações microestruturais nas ligas de AlSi vazadas:

- I. Um dos mecanismos é a aplicação de ultrassons para afinar o grão de α -Al e a modificar o (Si) eutético. Vários trabalhos têm sido apresentados nessa linha de investigação. Segundo a literatura, o grão de α -Al da liga de alumínio A356 pode ser afinado com recurso à energia ultrassónica. A fase dendrítica primária de α -Al passa a grãos de α -Al globulares, em forma de roseta [19, 20] e o (Si) eutético passa de lamelar a fibroso [20]. Estudos semelhantes foram feitos para a liga AlSi9Cu3. *Puga et al.* [21, 22], estudaram a aplicação dos ultrassons à liga AlSi9Cu3 e concluíram que é uma técnica física eficiente para controlar o tamanho do grão de α -Al e modificar o (Si) eutético.
- II. Um outro mecanismo é a aplicação de campos magnéticos para afinação do grão de α -Al. O carácter ondulatório da corrente eletromagnética gera diferenças de pressão no banho metálico. Foi reportado por vários autores que este princípio físico proporciona uma afinação do grão causada pela oscilação eletromagnética [23-25].

Nesta secção será abordada a afinação do grão de α -Al e a modificação do (Si) eutético por via química. Os métodos tradicionais para afinação do grão de α -Al e modificação do (Si) eutético consistem na adição de quantidades controladas de ligas-mãe de alumínio com adições de titânio e/ou boro para afinação do grão de α -Al e adições de estrôncio para modificação do (Si) [1, 13].

2.1.2.1. Afinação do grão de α -Al

A afinação do grão de α -Al tem por objetivo a diminuição do tamanho de grão, fazendo com que a estrutura obtida seja menos dendrítica. Adicionalmente melhora a vazabilidade das ligas e pode redistribuir as fases secundárias e a porosidade [26-28].

As ligas-mãe de alumínio com titânio e boro (Al-Ti-B) são as mais utilizadas industrialmente para afinação do grão de α -Al. O objetivo destas ligas-mãe é o de fornecer substratos para nucleação heterogênea dos cristais de α -Al e deste modo induzir uma maior quantidade de núcleos ativos no banho, de onde resulta um tamanho de grão de α -Al menor [13]. Na Figura 2.7, encontram-se quatro microestruturas que representam a alteração microestrutural pretendida com a afinação do grão de α -Al. A microestrutura sem afinador é totalmente colunar (dendrítica) e transforma-se numa morfologia equiaxial (ainda dendrítica) com aumento de titânio e de boro. A presença de mais núcleos no sistema é a principal razão dessa transformação. A incorporação de numerosos potenciais substratos de nucleação devido à afinação dos grãos incentiva a formação de mais partículas α -Al adjacentes umas às outras. O resultado é um menor crescimento e um fluxo de calor multidirecional que forma uma estrutura equiaxial.

Cientificamente existe um consenso quanto à necessidade de afinar o grão de α -Al, bem como da adição de liga-mãe para o efeito. Contudo surgem divergências quanto ao tipo de ligas-mãe, se as convencionais, ternárias, com maior teor de titânio, como é o caso da Al5Ti1B e da Al3Ti1B, ou se ligas binárias de Al-B, ou ternárias, mas com teor de boro superior [30, 31].

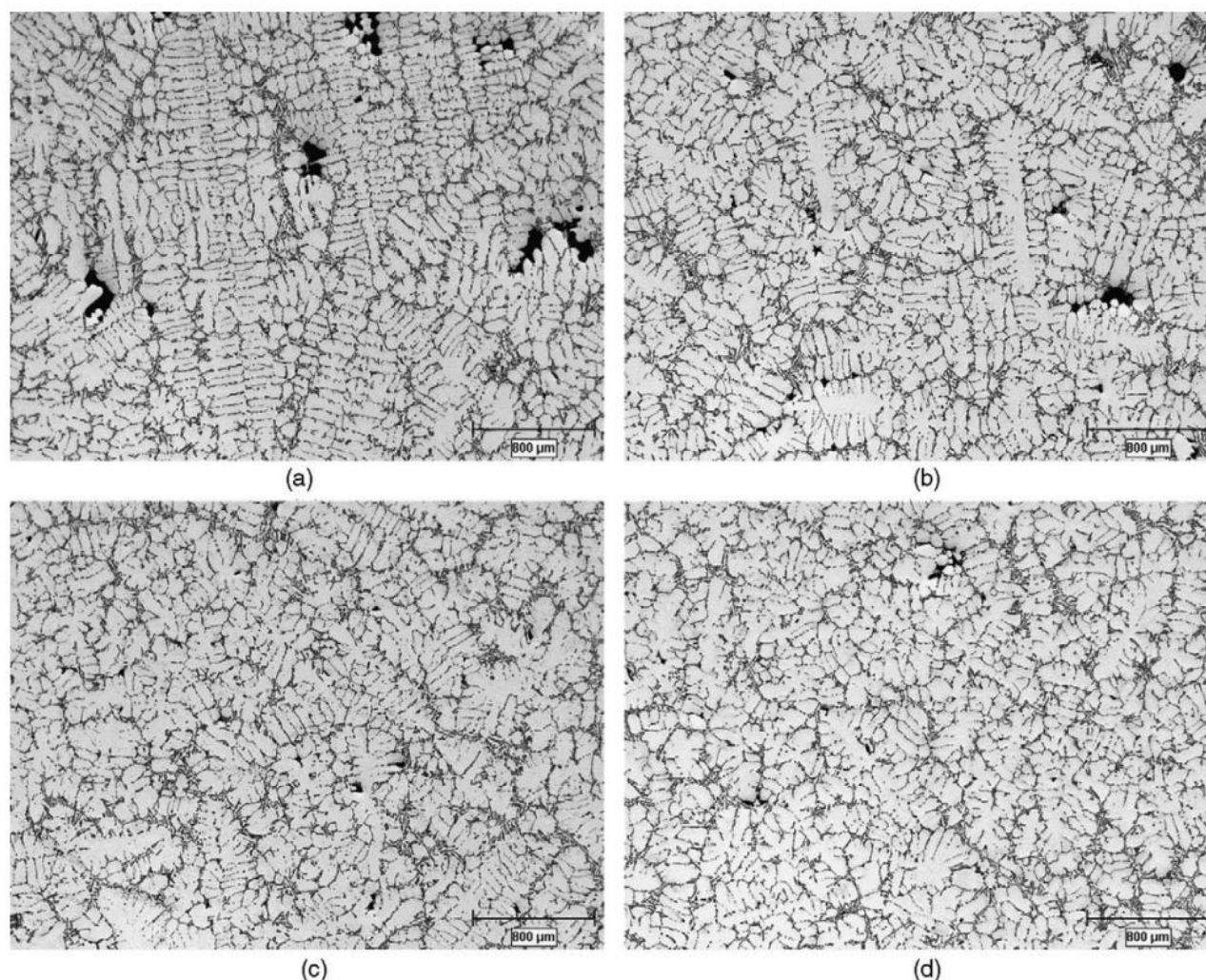


Figura 2.7. Microestruturas de uma liga de alumínio A356 com diferentes teores de titânio e boro: (a) sem adição de afinador, (b) 210 ppm Ti, 27 ppm B, (c) 520 ppm Ti, 73 ppm B e (d) 820 ppm Ti, 100 ppm B. Adaptado de [29].

Um grupo de investigadores [30], estudou a adição ao banho de diferentes ligas-mãe (AlTi, AlB e AlTiB) em diferentes quantidades e concluíram que as ligas de alumínio A356 respondem melhor a ligas binárias AlB como afinador de grão de α -Al do que a ligas-mãe binárias AlTi. Verificaram que as ligas binárias AlB, com um teor de boro inferior a 3%, são pobres afinadores de grão ao contrário das ligas cujo teor de boro é de 3%, quer sejam binárias ou ternárias, como são exemplo as ligas-mãe Al3B e Al1Ti3B que se mostraram mais eficazes na redução do tamanho de grão de α -Al do que as convencionais Al5Ti1B e Al3Ti1B. *Biol* [31], também concluiu que, apesar do efeito afinador da liga-mãe Al5Ti1B, obtém-se um grão de α -Al mais pequeno com uma liga-mãe apenas com boro (Al3B), justificando que a ausência de titânio faz com que o boro esteja na sua totalidade disponível para a formação das partículas insolúveis AlB_2 que considerou serem o substrato perfeito para o Al iniciar a cristalização. Estes dois trabalhos levam a considerar que um teor de titânio inferior ao de boro, ou mesmo a ausência de titânio, se traduzem num grão de α -Al menor. Por outro lado, *Zhang et al.* [32] estudaram a eficácia da afinação de grão de α -Al da liga com a adição da liga-mãe Al5Ti1B e concluíram que as partículas

de AlB_2 , formadas durante a reação dos sais com o banho de alumínio, não são termodinamicamente estáveis na presença do soluto titânio, transformando-se em partículas de TiB_2 , que pode levar a um aumento da eficácia na afinação do grão de $\alpha-Al$. Contudo, após a transformação da fase AlB_2 na fase TiB_2 ocorre o fenómeno conhecido por *Amadurecimento de Ostwald* [33] das partículas de TiB_2 o que leva a uma diminuição da quantidade de partículas e, conseqüentemente, a uma menor eficácia do afinador.

2.1.2.2. Modificação do (Si) eutético

A modificação do (Si) eutético, analogamente ao que sucede com a afinação de grão de $\alpha-Al$, é um tratamento feito ao banho que tem como objetivo a melhoria das propriedades mecânicas dos fundidos, nomeadamente a ductilidade, através da transformação morfológica das partículas de (Si) eutético de lamelares para fibrosas, como pode ser observado na Figura 2.8.

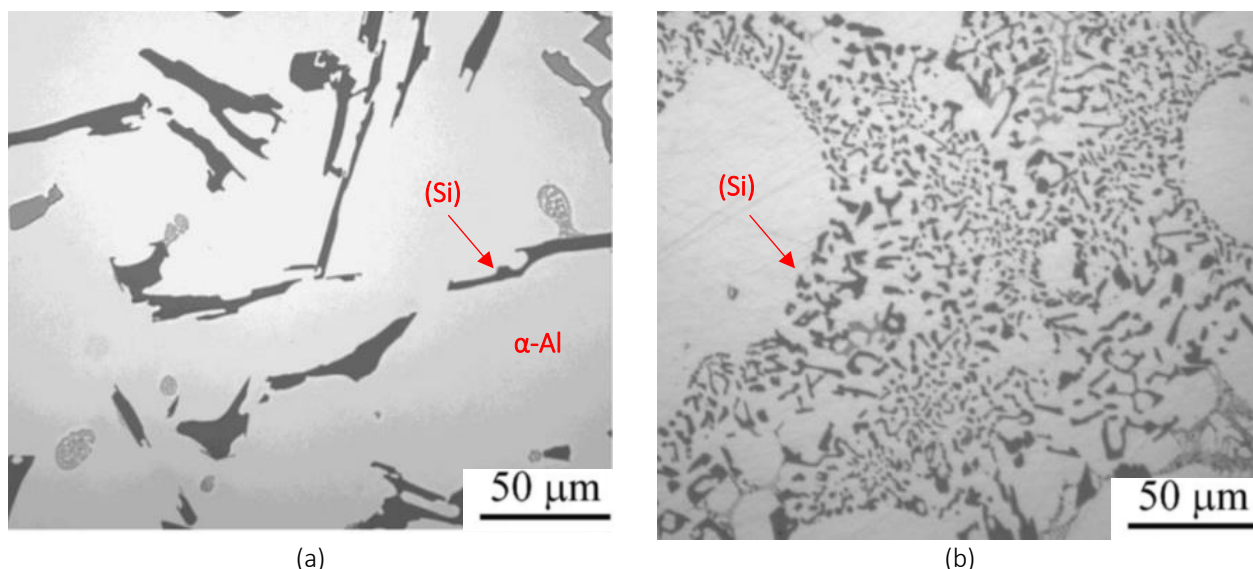


Figura 2.8. Exemplo de microestrutura de uma liga 319 (AlSiCu); a) estrutura de (Si) não modificado, partículas grosseiras de (Si) eutético identificadas a vermelho; b) estrutura de (Si) modificado com estrôncio, partículas de silício eutético finas e de menores dimensões identificadas a vermelho. Adaptado de [34].

Segundo *Gruzleski e Closset* [13], das duas fases principais ($\alpha-Al$ e (Si)) que se formam, a fase de (Si) é a mais importante no tratamento de modificação. As partículas de (Si) não modificadas causam efeito de entalhe, o que resulta numa diminuição drástica do alongamento da liga. Na Figura 2.9 mostra-se, esquematicamente, o efeito da modificação nas partículas de (Si) eutético. O primeiro indício de modificação verifica-se na ponta das agulhas de (Si) que começam a ficar mais esféricas. Com o aumento do agente modificador as partículas tendem a adquirir uma morfologia totalmente esférica.

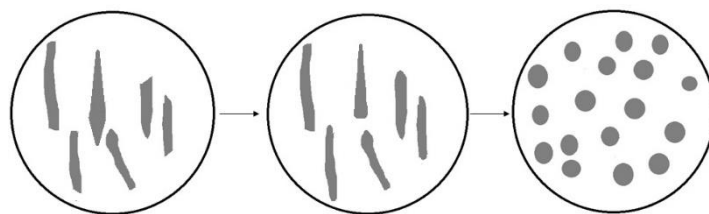


Figura 2.9. Esquema representativo da modificação das partículas de (Si).

Para uma melhor compreensão da modificação do (Si) é importante perceber o seu mecanismo de solidificação. O silício é um não-metal que solidifica de forma facetada. Este tipo de solidificação é caracterizado pela formação de um cristal que é limitado por planos cristalográficos bem definidos que crescem segundo uma direção preferencial [13]. Na Figura 2.10 encontra-se um esquema representativo do crescimento de um cristal de (Si) não modificado. As lamelas de (Si) podem crescer facilmente na direção $\langle 112 \rangle$, e quando a estrutura do cristal está formada, a sua face plana maior é paralela aos planos (111).

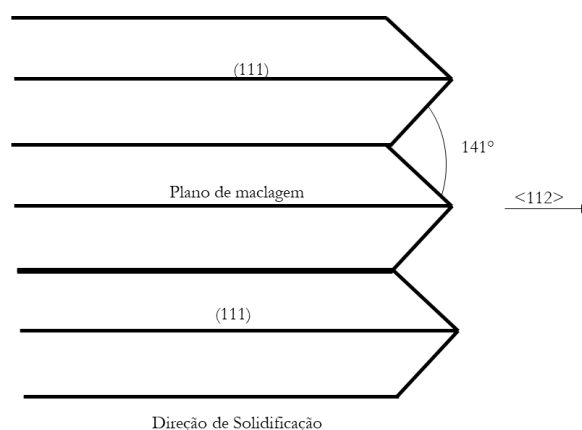


Figura 2.10. Esquema representativo do crescimento de um cristal de (Si) a partir do líquido. Adaptado de [13].

Uma característica importante dos cristais de (Si) é a facilidade com que formam maclas. Estas maclas ocorrem quando há uma alteração no crescimento do cristal, ocorrendo um deslocamento uniforme de um grupo de átomos relativamente ao cristal formado inicialmente. O plano segundo o qual ocorre o deslocamento é designado de plano de maclagem (Figura 2.11).

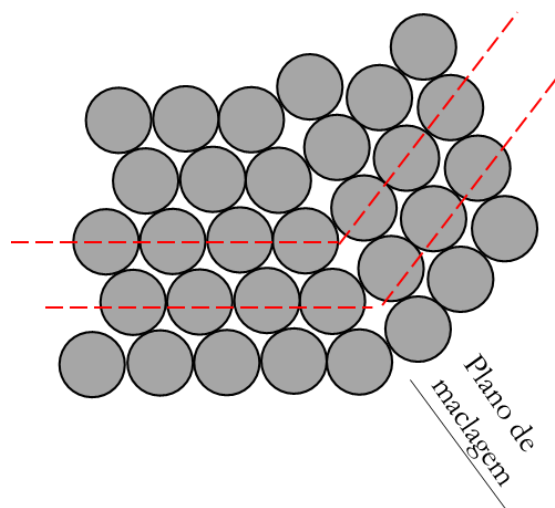


Figura 2.11. Esquematização de um plano de maclagem. Adaptado de [13].

As maclas no (Si) formam-se através dos planos (111) e isso tem o efeito de produzir um sulco auto-perpetuado de 141 graus na interface líquido-sólido (Figura 2.10). Isto leva a que, durante a solidificação, esta fase tenha problemas de crescimento, relativamente ao alinhamento da fase sólida com a direção do gradiente de temperatura. Este tipo de desorientação origina crescimentos ramificados e interrompidos, tendo como consequência um (Si) eutético com morfologia irregular, como representado na microestrutura de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) da Figura 2.12 [13, 35-37].

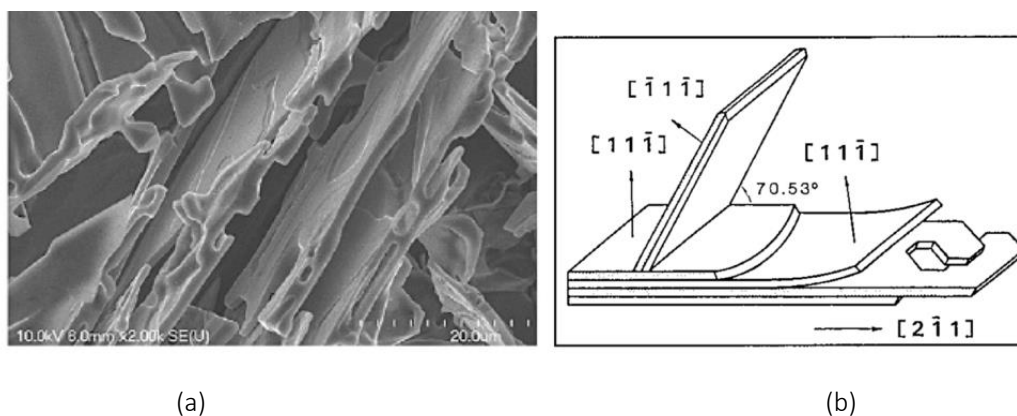


Figura 2.12. (a) (Si) eutético observado em SEM após dissolução profunda e (b) esquematização do crescimento da fase (Si) [35, 36].

A modificação do (Si) eutético pode então acontecer com adição de elementos de liga ao banho. Os dois elementos mais utilizados são o estrôncio e o sódio. O sódio é volátil e apresenta um desvanecimento elevado, o que leva a que ligas-mãe com estrôncio sejam as mais atrativas na modificação da morfologia do (Si). A quantidade de estrôncio a adicionar na liga depende da percentagem de silício da mesma. Para uma liga com cerca de 7% de silício parece ser suficiente uma adição correspondente a, aproximadamente, 150 ppm de

estrôncio residual. Este teor residual deve aumentar com o aumento do teor de silício na liga [13, 18]. A Tabela 2.2 sumariza as principais características, vantagens e desvantagens dos dois modificadores, sódio e estrôncio.

Tabela 2.2. Comparação entre os modificadores sódio e estrôncio [13, 18]

	Sódio	Estrôncio
Tempo de incubação	Não tem, atua de imediato	Entre 10 e 20 minutos*
Poder modificador	Elevado	Bom
Quantidade necessária	50 ppm	150 ppm
Processamento	Difícil, é altamente volátil.	Não reage com a atmosfera para teores < 20% na liga mãe
Desvanecimento	Entre 20 e 30 minutos	15 horas*

*a 700 °C

A adição dos agentes modificadores deve ser controlada, ser suficiente para potenciar uma modificação do (Si) eutético, mas não ultrapassar os 200 ppm de sódio e os 1000 ppm de estrôncio. Acima destes teores pode ocorrer a sobremodificação, caracterizada por reverter a modificação das partículas de (Si) eutético.

Os mecanismos por detrás desta alteração morfológica têm sido alvo de muitos estudos, continuando a ser tentado o estabelecimento de ligações diretas entre alterações microscópicas, limites de desempenho macroscópico e relevância tecnológica. Até à data várias teorias têm sido propostas na literatura, algumas delas concentradas no crescimento eutético [38-41] e outras na nucleação do eutético [34, 37, 42]. As visões gerais sobre os vários estudos podem ser consultadas nas seguintes referências [13, 18, 43]. Três modelos que reúnem maior consenso, são baseados no crescimento do eutético. Um deles é sustentado no mecanismo de *twin plane re-entrant edge* (TPRE), proposto inicialmente por *Hamilton e Seindensticker* [44], para explicar o crescimento de dendrites de germânio e, posteriormente, alargado ao crescimento do (Si). Assim, ângulos externos entre os planos formam arestas reentrantes auto-perpetuantes que atuam como locais de crescimento favoráveis do cristal de (Si) e permitem um rápido crescimento ao longo das direções do $\langle 112 \rangle$ [44, 45]. Na Figura 2.13, encontra-se um esquema deste mecanismo de crescimento. A forma estável de um cristal de (Si) é um octaedro formado por 8 planos (111) e o crescimento deste ocorre nas faces de simetria com ângulos de 141° e 219°. As faces que formam 141° originam uma depressão no cristal, enquanto as faces que formam um ângulo de 219° originam uma elevação. Os autores acreditam que as depressões existentes nos cristais são locais mais

favoráveis à formação de novas ligações atômicas, sendo locais onde o crescimento cristalino é mais rápido. Este crescimento é abrupto, formando socalcos nas zonas de depressão cristalina. Após a formação de um novo socalco, algumas extremidades deste têm um ângulo favorável ao crescimento de um outro socalco.

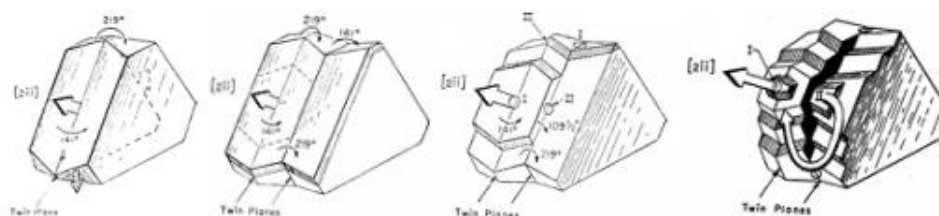


Figura 2.13. Esquema representativo da sequência de crescimento de um cristal de silício. Adaptado de [46].

O outro mecanismo é baseado na "teoria do crescimento restrito" que pressupõe que o modificador retarde o crescimento das partículas de (Si) eutético adsorvendo-as seletivamente nas bordas das depressões e, assim, desativando a vantagem de crescimento do mecanismo TPRE [39, 41]. Em vez de crescer rapidamente como placas em poucas direções $h112i$ selecionadas, o crescimento modificado é mais isotrópico e abrange um conjunto maior de direções.

Por último, um modelo amplamente apreciado é o "*impurity induced twinning*" que afirma que os átomos modificadores, por exemplo estrôncio, são adsorvidos atômica e seletivamente nas etapas de crescimento do cristal de (Si). A alteração associada da sequência de empilhamento facilita a formação de novas maclas e permite localmente o crescimento em várias direções do $h112i$ [38].

Embora os três modelos apresentados prevejam diferentes características de crescimento da fase (Si) eutética, ambos propõem múltiplas reações de germinação e a formação de uma elevada densidade de maclas.

2.1.2.3. Iterações entre tratamentos ao banho

Durante o processamento das ligas de Al-Si, o tratamento de afinação do grão de α -Al e de modificação do (Si) eutético podem ser feitos em simultâneo. Este processo levanta muitas questões sobre a interação dos agentes químicos introduzidos no banho.

Têm vindo a ser feitos vários esforços no estudo das interações entre as ligas-mãe adicionadas ao banho de alumínio. Embora os factos supracitados demonstrem que as ligas-mãe Al-B são as mais eficazes na afinação do grão de α -Al, são vários os investigadores a revelarem resultados pouco satisfatórios no uso concomitante das ligas-mãe Al-B e Al-Sr para afinar o grão de α -Al e modificar o (Si) eutético, respetivamente. Em causa está o efeito do envenenamento mútuo do boro e do estrôncio em ligas de fundição Al-Si, formando uma partícula

rica em estrôncio e em boro com uma estequiometria aproximada de SrB_6 , como pode ser observado na microestrutura presente na Figura 2.14. Há um consenso entre os diversos estudos em relação ao teor de boro. Teores de boro superiores a 0,1% prejudicam a modificação do (Si) eutético e reduzem a tenacidade do material [47-50]. *Samuel et al.* [49], concluíram que a combinação de titânio e boro melhora a tenacidade da liga, mas só se o (Si) eutético estiver completamente modificado. Os mesmos investigadores concluíram que para teores de titânio até 0,5% e de boro inferiores a 0,1% não existe interação entre o boro e o estrôncio.

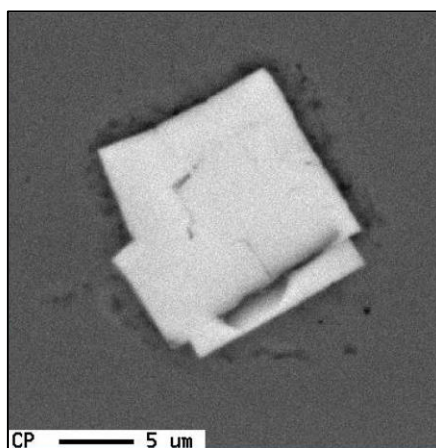


Figura 2.14. Imagem obtida em SEM por elétrons retrodifundidos de uma partícula de SrB_6 [49].

Concisamente, foi discutido na secção 2.1.2.1. que ligas-mãe com teores de boro superiores apresentam melhores resultados na afinação do grão de $\alpha\text{-Al}$. Contudo, com o estudo da interação entre os dois tratamentos feitos ao banho é possível perceber a importância de um bom compromisso entre as duas ligas-mãe a serem adicionadas. De onde se retira que ligas com teores de boro inferior são preferíveis por não formarem intermetálicos de SrB_6 .

2.1.3. Porosidade nas ligas de Al-Si

A porosidade é um defeito comum e o principal responsável pela deterioração das propriedades mecânicas e pelo baixo desempenho do fundido em serviço, sendo a principal causa de rejeição de peças nas fundições [13, 51, 52].

Normalmente, a porosidade pode ser classificada quanto à sua origem em:

- porosidade gasosa, associada ao gás dissolvido no banho;
- em microrechupes, resultado de uma alimentação interdendrítica insuficiente.

Na Figura 2.15 encontram-se duas microestruturas com porosidades, observe-se que a porosidade de origem gasosa (Figura 2.15a.) é esférica e isolada na matriz, enquanto que a porosidade por microrechupe (Figura 2.15b.) é irregular e inserida num grupo de pequenas porosidades. Estes dois fenómenos podem ocorrer isoladamente ou em simultâneo [13, 53, 54].

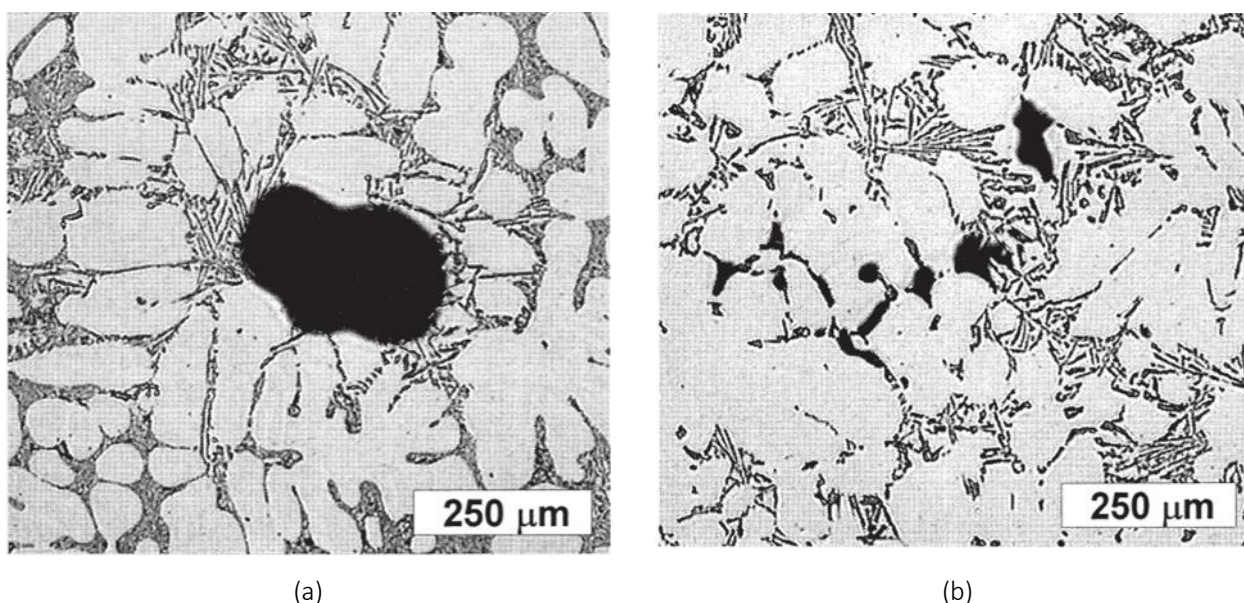


Figura 2.15. Microestruturas de uma liga de alumínio A356. (a) Porosidade gasosa isolada (a preto) e (b) poro típico de microrechupe (a preto) cercado por dendrites primárias (branco). Adaptado de [54].

A porosidade de origem gasosa caracteriza-se por pequenas cavidades arredondadas (geralmente menos de 300 µm), com paredes internas brilhantes (resultantes da precipitação do gás) [55]. Normalmente, na sua origem está a presença de hidrogénio no banho de alumínio, ou o excesso de turbulência aquando do vazamento, apesar de nesse caso a porosidade ser, normalmente, de dimensões superiores.

O hidrogénio é o único gás que tem solubilidade significativa no alumínio fundido, e a sua presença é inevitável no banho de Al-Si. A solubilidade do hidrogénio é mais elevada no líquido do que no sólido com valores de,

aproximadamente 0,65 mL/100 g de Al e 0,034 mL/100 g de Al, respetivamente [13, 53]. Na Figura 2.16 encontra-se um gráfico que traduz a variação da solubilidade do hidrogénio no alumínio à medida que a solidificação ocorre. Depreende-se imediatamente que existe uma abrupta redução da solubilidade do hidrogénio durante a solidificação.

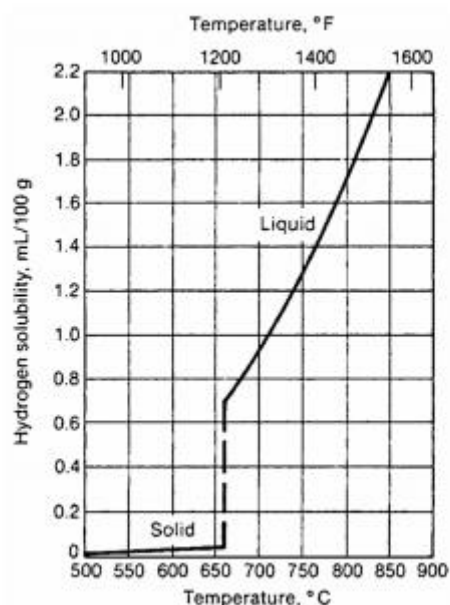
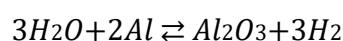


Figura 2.16. Solubilidade do hidrogénio no alumínio durante a solidificação [1].

Uma das fontes de hidrogénio no alumínio é a humidade presente na atmosfera, que pode reagir com o banho de alumínio:



Equação 2.1

A afinidade do hidrogénio para os elementos de liga presentes representa um papel importante na formação de porosidade. A título de exemplo, é conhecido que, para valores superiores a 0,005% de cálcio, e acima de 0,5% de magnésio, existe um aumento da absorção de hidrogénio [56, 57]. Por outro lado, alguns elementos, como o cobre e o silício, tendem a diminuir a solubilidade do hidrogénio nas ligas de Al-Si [58].

Para teores de hidrogénio superiores a 10 ml/100 g de Al a formação de porosidade de origem gasosa pode ter origem em três mecanismos diferentes, que podem ocorrer em simultâneo ou separadamente, tais como:

1. Saturação do líquido e formação de bolhas gasosas;
2. Nucleação heterógena;
3. Diminuição da pressão na zona interdendrítica.

No primeiro caso, a porosidade gasosa ocorre quando o limite de solubilidade do elemento é ultrapassado. Durante a solidificação há segregação para o líquido residual na frente de solidificação, o que resulta numa saturação crítica de hidrogénio. Esta saturação de hidrogénio faz com que o limite de solubilidade seja ultrapassado e ocorra a formação de bolhas de gás e, consequentemente, o aparecimento de porosidade no fundido.

No segundo caso, a precipitação de hidrogénio obedece às leis de nucleação e crescimento semelhantes às de formação de outra fase. Os átomos de hidrogénio difundem-se para o seio do banho metálico formando gérmes subcríticos, em função do tempo e da velocidade de arrefecimento. Depois, dá-se o aparecimento aleatório de precipitados estáveis de hidrogénio que excedem o tamanho crítico requerido para um crescimento sustentado; há um crescimento contínuo dos precipitados enquanto os átomos de hidrogénio dissolvidos no banho continuarem livres para difundir para a bolha de gás precipitada. O resultado deste processo é uma distribuição generalizada de porosidade por toda a microestrutura [1, 2].

A presença de inclusões no banho aumenta a tendência à formação de porosidade uma vez que os poros de gás se formam principalmente em locais de nucleação heterógena. *Miresmaeili et al.* [59], sugeriram que as possíveis inclusões que promovem a porosidade de gás são Al_2O_3 ou $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$. A modificação do (Si) eutético com estrôncio é muitas vezes associada ao aumento da porosidade do gás [60]. Várias hipóteses foram formuladas para explicar o mecanismo na base desse fenómeno, mas, até agora, não existe uma teoria unificadora. *Campbell* [61], sugere que o principal responsável pela porosidade de gás é o arrastamento da camada de óxido (Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$) na superfície da massa fundida por uma ação de dobragem. Durante a solidificação, a camada de óxido dobra-se num bi-filme e, portanto, uma camada de ar fica aprisionada. É legítimo supor que, a precipitação de hidrogénio ocorre nesta camada de ar, fazendo com que os bi-filmes se desdobrem em poros observáveis.

No terceiro mecanismo a condição para a qual a formação de um poro é possível é representada por:

$$Pg \geq P_0 + \rho_L gh + P_s + P_\sigma \quad \text{Equação 2.2}$$

Onde Pg é a pressão do gás, P_0 é a pressão ambiente, $\rho_L gh$ é a pressão metalostática, P_s é a pressão resultante da contração metálica, P_σ é a tensão de superfície entre o gás e o líquido. Se a pressão do gás presente na liga for suficiente para superar o conjunto das outras pressões há a libertação do gás, sendo gerado um poro.

A porosidade por microrechupe ocorre devido à contração volumétrica do alumínio. As ligas comuns de fundição de alumínio apresentam contração volumétrica de 5 a 6% [10]. A diferença nos volumes específicos de metal líquido e sólido pode impedir o metal de fluir para zonas isoladas e causar microrechupe. À medida que a solidificação avança, a capacidade de alimentação torna-se cada vez mais difícil, devido à diminuição do

número e na seção desses canais. Nessas zonas de líquido, onde a fração líquida ainda é elevada, qualquer contração que ocorra tende a causar tensões, facilitando a formação de vazios internos ou microrechupe. O microrechupe pode surgir com, ou sem, fixação à superfície de fusão em áreas massivas como resultado da alimentação insuficiente no último estágio da solidificação [2,10].

Os microrechupes apresentam elevadas concentrações de tensões, pelo que nestas situações pode ser benéfico a presença de porosidade gasosa onde as concentrações de tensões são mais baixas comparativamente com as provocadas pelo microrechupe. Apesar de alguns avanços importantes na previsão de formação da porosidade, ainda não foi encontrada uma relação entre a concentração mínima de hidrogénio necessária para evitar a formação de microrechupe.

Na Figura 2.17 observa-se o impacto negativo que a porosidade, associada ao hidrogénio, tem nas propriedades mecânicas do fundido, colocando em causa o desempenho do produto final. A porosidade pode anular os benefícios dos tratamentos de afinação do grão de α -Al e da modificação do (Si) eutético apresentados anteriormente [52]. Outro exemplo da deterioração das propriedades mecânicas pela porosidade pode ser analisado no gráfico da Figura 2.18. Observe-se que há uma diminuição da resistência máxima à tração com o aumento da porosidade.

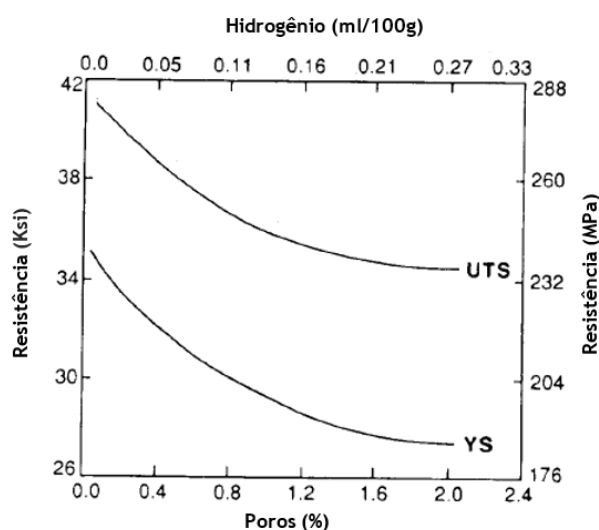


Figura 2.17. Efeito da porosidade de hidrogénio na resistência à tração e na tensão convencional de cedência da liga de alumínio A356 vazada em areia. Adaptado de [52].

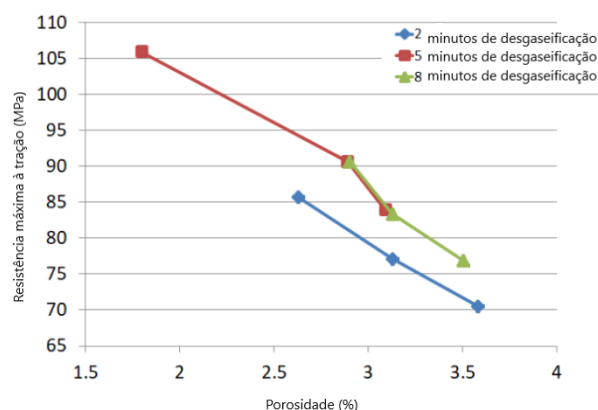


Figura 2.18. Variação da resistência máxima à tração em função da porosidade numa liga de alumínio para diferentes tempos de desgaseificação. Adaptado de [62].

Os factos supracitados demonstram a necessidade, e a importância, de detetar e remover o hidrogénio dos banhos de alumínio, antes da produção dos fundidos. Os métodos de avaliação do hidrogénio e/ou porosidade serão abordados mais à frente, no subcapítulo 2.2

2.1.3.1 Técnicas de desgaseificação

A obtenção de fundidos isentos de porosidades pode ser conseguida com a redução da absorção de hidrogénio durante a etapa de fusão, dependendo do tempo e da temperatura de manutenção do banho e das características de vazamento. A criação de uma atmosfera de argon seco durante a etapa de fusão da liga, limita a absorção do hidrogénio por parte do banho metálico, mas pode não ser suficiente, principalmente se o lingote e/ou retornos tiverem origem na refusão de sucata de alumínio. Na prática, é comum a realização de um tratamento de desgaseificação do banho, a nível de processamento industrial. Os níveis de hidrogénio dissolvido podem ser reduzidos utilizando um dos vários métodos disponíveis [13, 61, 63]:

- desgaseificação por vácuo (muito lenta);
- borbulhamento de gás ativo, normalmente cloro, adicionado por meio de pastilhas de hexacloretano ou por um tubo perfurado (cloro gasoso);
- borbulhamento de gás inerte seco (árgon ou azoto) através de um tubo perfurado, com ou sem “tijolo” poroso ou ainda com tubo perfurado e rotor;
- tratamento do banho com aplicação de ultrassons.

Os dois primeiros processos apresentam uma boa eficácia na remoção do hidrogénio dissolvido. No entanto, apresentam como desvantagem o custo do equipamento e a toxicidade associada à corrosividade do gás cloro, respetivamente [13, 61, 63].

O tratamento com lança/tubo perfurado foi o início da desgaseificação industrial, mas as lanças tendem a produzir bolhas de dimensões bastante grosseiras, entre 10 e 50 mm de diâmetro, sendo por isso pouco eficazes. Os blocos porosos, quer ligados à saída da lança, quer ao fundo do forno, criam bolhas tipicamente mais finas, de 10 a 20 mm de diâmetro; no entanto, a homogeneização e distribuição das bolhas não é suficiente. O desenvolvimento de sistemas de injeção com rotores anexados resolveu o problema da distribuição de gás insuficiente, produzindo bolhas dentro de um intervalo de 3 a 10 mm de diâmetro [13, 63].

O tratamento de banho por ultrassons é um processo extremamente eficaz, e eficiente, na remoção do hidrogénio do banho. O processo tem uma taxa de desgaseificação elevada e baixo impacto ambiental. Ao contrário do que acontece nos processos convencionais, a desgaseificação por ultrassons não provoca a destruição da camada de óxido de alumínio presente na superfície do banho metálico, evitando assim a reintrodução de hidrogénio no banho e mantendo o seu efeito protetor contra contaminantes presentes na atmosfera. Esta técnica promove também a eliminação de inclusões não metálicas, levando à obtenção de componentes com elevada sanidade estrutural [21, 64]. Existem quantidades significativas de partículas sub-microscópicas em suspensão, insolúveis no banho, como por exemplo óxidos de alumínio, que podem atuar como núcleos de cavitação, levando assim à formação de um número elevado de pequenas cavidades no interior do banho de alumínio. A aplicação de energia ultrassônica a uma massa fundida resulta na variação instantânea da pressão local. A baixa pressão durante a cavitação cria bolhas de pequenas dimensões. A altas pressões as bolhas colapsam e produzem ondas de choque. O hidrogénio é removido através da difusão para bolhas de cavitação que flutuam até à superfície do banho, onde o hidrogénio é expelido para a atmosfera [65, 66].

2.1.3.2. Teoria e princípios da remoção do hidrogénio

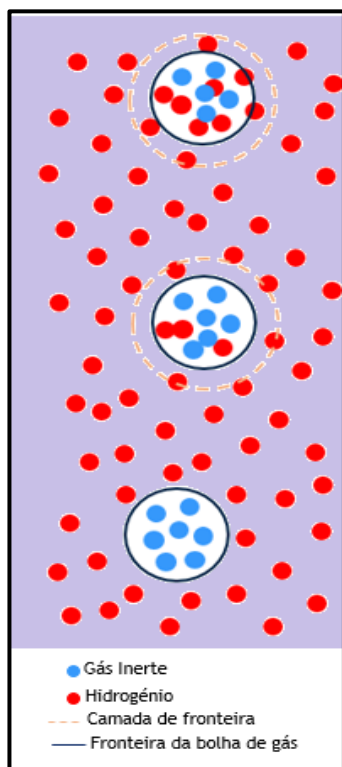


Figura 2.19. Esquema ilustrativo do mecanismo de remoção do hidrogénio

A compreensão do mecanismo de remoção do hidrogénio é essencial para definir e melhorar o processo de desgaseificação. Na Figura 2.19 encontra-se um esquema ilustrativo do mecanismo de remoção do hidrogénio. O hidrogénio atómico proveniente maioritariamente da humidade atmosférica (Equação 2.1) está dissolvido e homogeneamente distribuído no banho de alumínio. Na desgaseificação com gás inerte, as bolhas que se formam, onde a pressão parcial interna de hidrogénio é quase nula, são introduzidas na massa fundida. Em seguida, estabelece-se um equilíbrio, local, entre a concentração de hidrogénio na camada limítrofe fundida e a pressão parcial de H_2 na bolha de gás inerte. A difusão do hidrogénio a partir da massa para a camada da fronteira é limitada, enquanto a recombinação do hidrogénio atómico ao hidrogénio molecular é muito rápida. A concentração de hidrogénio na bolha aumenta à medida que há uma aproximação à superfície do banho. A quantidade de hidrogénio transferido para a bolha depende da taxa de difusão, do tamanho da mesma e da área superficial; uma determinada taxa de fluxo de gás inerte terá, proporcionalmente, uma área de interface maior para bolhas menores. Adicionalmente, cada bolha permanece mais tempo no seio do banho à medida

que a bolha fica menor (lei de Stokes), uma vez que a velocidade ascensional é reduzida e permite um tempo maior para a difusão do hidrogénio do banho para o seio da bolha. Um sistema de desgaseificação com gás inerte deve criar bolhas tão pequenas quanto possível, ao nível mais baixo possível da colher/ou recipiente de tratamento. Em termos de aplicação prática, isto é conseguido com uma velocidade elevada do rotor tão perto quanto possível do fundo do recipiente onde se realiza a operação [1, 13, 52].

2.2. Avaliação da Qualidade do Banho Metálico

No subcapítulo anterior foram apresentadas as ligas de Al-Si em estudo e os tratamentos realizados aos banhos que visam obter propriedades mecânicas de referência e, através delas, um bom desempenho do fundido em serviço.

A qualidade de um componente pode ser avaliada por diversas características, macroscópicas e microscópicas, tais como, geométricas, dimensionais, propriedades químicas e mecânicas. No decorrer deste trabalho a qualidade do banho ir-se-á referir principalmente à avaliação do estado de gaseificação do mesmo e às alterações microestruturais proporcionadas pelos tratamentos feitos ao banho.

No universo industrial, de modo a assegurar a qualidade do produto, existem diversas técnicas de avaliação da qualidade do banho que são de uso corrente. Os ensaios mecânicos de tração são os testes mais utilizados para avaliar as propriedades mecânicas do componente. No entanto, como referido anteriormente, a presença de porosidade pode anular os efeitos positivos das alterações microestruturais proporcionadas pelos tratamentos executados sendo, deste modo, necessárias ferramentas de controlo mais específicas para controlo/avaliação microestrutural. Técnicas de metalografia também costumam ser utilizadas para avaliação das características dos fundidos, porém este procedimento pode levar entre 8 a 10 horas por amostra desde a sua produção (fusão do metal, adição de afinadores e modificadores, vazamento, arrefecimento) à sua preparação metalográfica (corte, polimento, acabamento) e análise detalhada por microscopia ótica e eletrónica.

Na última década, o avanço científico tem-se acentuado nas áreas da microscopia eletrónica. O estudo de mecanismos de solidificação das várias fases formadas nas ligas AlSi7Mg tem vindo a crescer pela importância que esse conhecimento pode ter no processamento de ligas com mais qualidade. Neste sentido, as identificações de fases micrométricas são extremamente relevantes podendo dar resposta a comportamentos químicos e físicos da liga. Técnicas de microscopia eletrónica de SEM e TEM têm sido utilizadas para identificação de fases provenientes da interação dos vários elementos para afinar e modificar a liga, como interações entre o titânio, o boro e o estrôncio [67, 68]. Também o papel do estrôncio e dos intermetálicos na formação da porosidade na liga têm vindo a ser estudados com estas técnicas [69, 70].

Quando o objeto de estudo e/ou trabalho são as ligas de Al-Si, há um elemento de extrema importância: o hidrogénio. Compreender o comportamento do hidrogénio à escala atómica é fundamental para melhorar as propriedades mecânicas das ligas de Al-Si vazadas. Até hoje, não existia uma técnica capaz de identificar átomos de hidrogénio. Este ano, *Sytze deGraaf et al.* [71] publicaram um artigo onde avançam a possibilidade de deteção dos átomos de hidrogénio, sem precedentes, com o contraste de fase diferencial integrado, uma

técnica desenvolvida recentemente, realizada em um microscópio eletrónico de transmissão por varrimento (STEM). Imagens da interface do composto Ti-TiH revelam estabilidade da fase hidreto, originada da interação entre tensão compressiva e a coerência interfacial. Contudo, estas técnicas não são utilizadas no meio industrial, não são económicas, nem expeditas. São estudos fundamentais, extremamente importantes, que poderão permitir um melhor entendimento da solidificação da estrutura do metal e, neste caso específico, da influência do hidrogénio e da sua combinação com outros metais.

O constante desenvolvimento industrial e a necessidade de diminuir a taxa de refugo levam à necessidade de técnicas de prevenção e de garantia da qualidade do metal antes do vazamento, deste modo é necessário assegurar que o banho de Al-Si foi afinado (afinação do grão de α -Al), modificado (modificação do (Si) eutético) e, finalmente, que os banhos têm baixo teor de hidrogénio dissolvido.

2.2.1. Métodos de avaliação do teor de hidrogénio

O controlo do hidrogénio no banho pode ser feito através de técnicas de medição direta (recirculação de gás, análise com fusão parcial e fusão em vácuo) e de técnicas de medição indireta que envolvem a medição de alguma propriedade física (RPT, normalmente a densidade ou a formação da primeira bolha) de onde pode ser estimada a concentração de hidrogénio [13, 72-74].

I. Recirculação de gás

A técnica de recirculação de gás pode ser executada através de dois equipamentos principais: *Telegas* e *Alscan* (ou *Alspek*). O equipamento faz circular um volume pequeno de azoto na massa fundida que capta o hidrogénio até que o teor de hidrogénio no fluxo de azoto esteja em equilíbrio com o teor de hidrogénio no banho. A pressão parcial do hidrogénio no azoto, que depois iguala a pressão parcial do hidrogénio na massa fundida, é determinada pela medição da condutividade térmica dos gases da mistura de azoto-hidrogénio. Uma vez que a pressão parcial é conhecida, a aplicação da *lei de Sievert* permite a determinação da concentração de hidrogénio dissolvido. O cálculo da concentração de hidrogénio através deste método é baseado no alumínio puro, onde depois são aplicados fatores de correção para as diversas ligas de fundição. Estes equipamentos dispõem de algumas desvantagens que tornam a técnica pouco popular no seio industrial, tais como: sondas cerâmicas frágeis e um custo elevado. Contudo, os valores obtidos não são influenciados por efeitos de nucleação ou solidificação, o que constitui uma vantagem em relação a outros métodos de análise [13, 72-74].

II. Análise com fusão parcial e fusão em vácuo

As técnicas de análise do teor de hidrogénio através da fusão em vácuo ou fusão parcial são muito precisas, mas são principalmente laboratoriais. Estas técnicas são maioritariamente utilizadas para calibrar outros métodos e, ocasionalmente, verificar o seu desempenho. Uma versão comercial do método de fusão em vácuo (Leco) está disponível e é usada na produção de alumínio primário. Esta técnica não é utilizada na fundição devido ao custo e ao tempo necessário de operação [13, 72].

Nas duas técnicas, o hidrogénio é extraído sob vácuo da amostra rapidamente arrefecida. É usado um molde de cobre, ou grafite, para produzir esta amostra, que deve ser solidificada com rapidez suficiente para reter todo o hidrogénio no sólido, sem haver formação de porosidade. As duas técnicas divergem na temperatura de trabalho e, conseqüentemente, no tempo de operação. Na análise com fusão parcial, a amostra é aquecida até 50 °C abaixo da temperatura de fusão e são necessárias várias horas para retirar todo o hidrogénio da amostra. A amostra fundida em vácuo necessita apenas de 10 a 15 minutos para remover todo o hidrogénio. O hidrogénio extraído é separado dos gases de fundo, permitindo que ele se difunda, através de um tubo de paládio aquecido, para uma câmara isolada, em que a concentração de hidrogénio pode ser determinada a partir de um aumento de pressão ou de alguma medida física. Embora a técnica de fusão em vácuo seja mais rápida do que a fusão parcial, esta última é preferível em fundições que trabalhem com elementos de liga voláteis (magnésio, zinco e sódio) que podem vaporizar e condensar no equipamento [13, 75].

III. Teste de Pressão Reduzida

O teste de pressão reduzida é o método frequentemente utilizado para estimar a porosidade e o teor de hidrogénio no banho (pela *Lei de Sievert*), antes do vazamento. O teste consiste na solidificação de uma amostra em vácuo parcial, normalmente compreendido entre os 50 e 100 mbar, sendo que muitos equipamentos usam o *standard*, 80 mbar, de modo a promover a formação de porosidade através da redução da pressão sobre a amostra. A baixa pressão aplicada leva à expansão dos poros aquando da sua nucleação, deste modo, são obtidos mais poros do que surgiriam caso a amostra fosse solidificada à pressão atmosférica. O equipamento requerido para este teste é simples e demora cerca de 8 minutos a obter resultados. Existem várias formas de analisar os dados obtidos por este teste, as mais usuais são como método comparativo. A amostra é seccionada a meio e após desbaste da secção pode ser feita uma análise visual da superfície; outro caminho pode ser a determinação da densidade da amostra e através desse valor estimar o teor de hidrogénio. Este método é qualitativo ou semi-quantitativo [13, 74]. Contudo, segundo *Dispinar et al.* [76] o método avalia simultaneamente a presença de óxidos e de porosidade, podendo por este motivo não ser viável.

IV. Teste da primeira bolha

O teste da primeira bolha recorre à solidificação de uma quantidade pequena de metal numa câmara de vácuo. A pressão dentro da câmara é gradualmente reduzida enquanto a superfície do banho é analisada visualmente.

Em algum momento, a bolha de hidrogénio rompe a superfície, e a temperatura e a pressão a que o fenómeno ocorre é registada. É assumido que a pressão à qual ocorre a primeira bolha é igual à pressão parcial do hidrogénio no banho. Assim, a concentração de hidrogénio pode ser calculada pela *Lei de Sievert*. A dificuldade de detetar a primeira bolha, e a baixa correlação entre este método e os métodos de medição direta do hidrogénio no banho, levam a que a técnica seja pouco utilizada [13, 72].

2.2.2. Análise Térmica

A análise térmica pode apresentar-se em diversas vertentes: a análise térmica diferencial (DTA), DSC e análise de curvas de arrefecimento (CCA). Todas as técnicas operam com um princípio semelhante: avaliam uma propriedade em função da temperatura aquando do aquecimento ou arrefecimento da amostra, através de intervalos de transformação de fase. No caso em apreço, a CCA é uma técnica que permite avaliar a libertação do calor sensível (relacionado com a massa da amostra e com a liga) e do calor latente libertado, ou absorvido, na transformação de fase durante o arrefecimento e solidificação dos banhos. A manipulação da curva de arrefecimento, em tempo real, através do cálculo da primeira e da segunda derivadas, permite identificar os pontos críticos, como por exemplo o início, o fim e a extensão das reações de precipitação de fases [74, 77]. Na técnica CCA, a curva de arrefecimento é obtida por inserção de um termopar no centro térmico da amostra durante uma solidificação não controlada [78, 79].

Algumas análises mais elaboradas, como a análise Newtoniana e a análise de Fourier utilizam uma combinação das curvas de arrefecimento e das equações diferenciais de transferência de calor para fornecer informações mais detalhadas. A análise térmica Newtoniana baseia-se em curvas de arrefecimento obtidas experimentalmente a partir de um único termopar imerso no banho, enquanto a análise térmica de Fourier é baseada em curvas de arrefecimento obtidas a partir de dois termopares imersos no metal durante a solidificação. Existem duas principais diferenças entre as análises Newtonianas e as de Fourier. Na análise Newtoniana assume-se que a amostra é isotérmica, enquanto na análise de Fourier considera-se a existência de gradientes térmicos. A análise de Fourier considera propriedades termofísicas variáveis com a temperatura enquanto na análise Newtoniana as propriedades são assumidas constantes [79, 80].

Parâmetros como o calor latente de solidificação, a evolução da fração de sólido, a quantidade de fases que se formam, e até mesmo a coerência dendrítica podem ser obtidos com base nestes dois tipos de análise [81]. Para a obtenção destes parâmetros é necessário o cálculo da curva zero (ZC). A ZC é uma linha imaginária, calculada pela derivada da curva de arrefecimento do sistema metal-moldação, onde é assumido que o metal é um corpo ideal que não sofre nenhuma transformação de fase. A avaliação da área entre a curva de arrefecimento e a ZC permite estimar o calor libertado, ou absorvido, por uma reação. O método de cálculo é

dos temas mais controversos entre os investigadores, contudo, um ponto é preciso reter: qualquer informação retirada com base nesta curva é significativamente influenciada pelo método de cálculo utilizado [78, 79].

A ZC pode ser calculada através dos dois métodos supracitados: i) Análise Newtoniana e ii) Análise de Fourier. A análise Newtoniana é a mais atrativa e requer apenas um termopar no centro do volume da amostra [78]. Por outro lado, *Barlow et al.* [79] defende, num estudo que incidiu na comparação de métodos para determinação da ZC, que a análise de Fourier é mais precisa na determinação da ZC, tendo a desvantagem de requerer dois termopares inseridos na amostra.

2.2.2.1. Análise de curvas de arrefecimento

As curvas de arrefecimento descrevem o balanço entre a libertação de calor pela amostra e o calor absorvido pelo meio em que está inserida. Durante o arrefecimento, sem nenhuma alteração nas propriedades do banho, o transporte de calor deve ser igual à libertação de calor na amostra (uma vez que o metal está a arrefecer, a evolução do calor será negativa). A curva de arrefecimento é caracterizada pela diminuição da temperatura ao longo do tempo, com um dado declive (dT/dt). O fluxo de calor transportado (dQ/dt) nestas condições é calculado pela Equação 2.3, onde V é o volume da amostra, ρ é a densidade do banho metálico e C_p é a calor específico [74]:

$$\frac{dQ}{dt} = V \times \rho \times C_p \times \frac{dT}{dt} \quad \text{Equação 2.3}$$

Durante a solidificação, a transição líquido-sólido envolve a libertação do calor latente de solidificação (ΔH). Deste modo, a equação anterior deve considerar o fenómeno de solidificação que ocorre no banho e pode ser descrita como indicado na Equação 2.4, para incluir um termo que reflete a formação da fase sólida no líquido [74]:

$$\frac{dQ}{dt} = (V \times \rho \times C_p + \rho \Delta H \frac{df}{dT}) \times \frac{dT}{dt} \quad \text{Equação 2.4}$$

A fração volúmica de sólido (df/dT) precipitada a uma temperatura e o calor latente de solidificação associado irão agora afetar a curva de arrefecimento da amostra (dT/dt) para o mesmo fluxo térmico. Isto significa que quanto maior o aumento da fração volúmica de sólido, menor será o declive da curva de arrefecimento (dT/dt). Assim, podem identificar-se variações no declive da curva de arrefecimento ou a formação de um patamar isotérmico correspondente à formação da fase sólida a partir do líquido. A identificação desses pontos de inflexão, para diferentes composições do material, está na base de construção dos diagramas de fases onde a

linha de liquidus foi obtida com base na evolução dos patamares de solidificação primária a partir das curvas de arrefecimento com diferentes composições dos elementos A e B (Figura 2.20) [74].

De acordo com a Equação 2.4, a diminuição no declive da curva de arrefecimento, que está na origem do ponto de inflexão, depende da natureza do cristal que iniciou a solidificação devido ao seu calor latente de solidificação específico (ΔH) e à fração de volume de sólido formado aquando da mudança de temperatura (df/dT). Estas características são diferentes entre os diferentes cristais e, portanto, através da evolução da CA é possível estabelecer uma relação entre os pontos de transição da curva e a sequência de solidificação das diferentes fases [74].

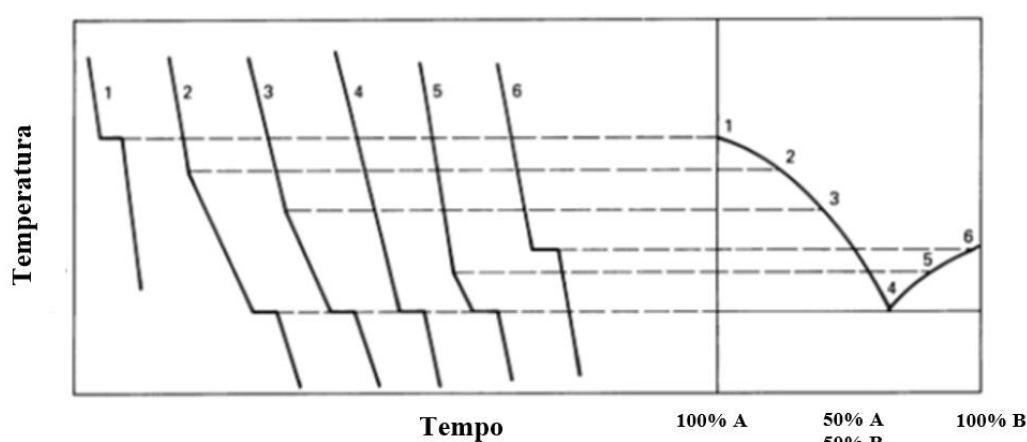


Figura 2.20. Relação entre uma curva de arrefecimento e o diagrama de equilíbrio para a liga A-B. Adaptado de [74].

Nesta técnica correlacionam-se conceitos matemáticos como as derivadas ou inflexões das curvas de arrefecimento para interpretar diferentes fenómenos que ocorrem durante a solidificação [79]. Como demonstrado na Figura 2.21, o início da nucleação acontece quando a temperatura do metal é inferior à temperatura de nucleação, ou seja, em algum ponto do sobreaquecimento (ΔT_n), coincidindo com o aumento da fração de sólido (Figura 2.21b.). Simultaneamente há o aumento da taxa de nucleação (I) (Figura 2.21b.) e da velocidade de crescimento dos grãos (V) (Figura 2.21c.). É importante notar que I e V atingem um valor máximo para o ponto de maior sobreaquecimento. Com o aumento da temperatura subsequente, devido ao calor latente libertado durante a solidificação, ocorre um decréscimo da velocidade de crescimento e a interrupção da nucleação, mantendo o número de grãos constantes com o tempo. Desta forma, segundo este modelo, o tamanho de grão de α -Al está em grande parte definido no momento correspondente à temperatura mínima do metal, antes da recalescência [82].

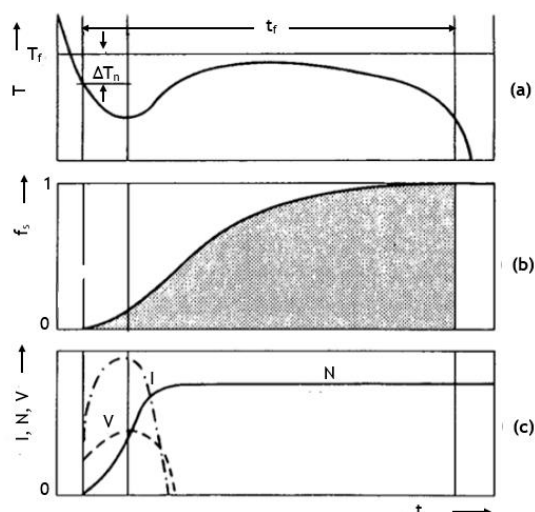


Figura 2.21. Histórico térmico da solidificação dendrítica equiaxial: a) curva de arrefecimento; b) curva de fração de sólido; c) curvas de taxa de nucleação (I), velocidade de crescimento dos grãos (V) e número de grãos (N). Adaptado de [82].

Nem sempre o calor latente libertado pelas reações é suficiente para criar uma inflexão na curva de arrefecimento, motivo pelo qual se recorre a técnicas mais sensíveis que utilizam as derivadas da curva de arrefecimento para identificar esses pontos. A Figura 2.22 apresenta uma curva de arrefecimento de uma liga de alumínio A356 e a respetiva primeira derivada. Como aludido anteriormente, a forma da curva é resultado da libertação do calor sensível e do calor latente, consequente duma qualquer transformação de fase. Os eventos térmicos apresentados nas diferentes regiões foram definidos por diferentes autores [79, 83]. Na análise da curva apresentada na Figura 2.22, podem identificar-se os seguintes pontos:

- a região 1 indica a nucleação e o crescimento da fase dendrítica primária de α -Al, note-se que existe um máximo na primeira derivada da curva de arrefecimento (zona da recalescência) resultado de uma libertação de calor latente;
- o ponto 2 destaca o crescimento da rede dendrítica da parede da moldação para o centro do fundido;
- na região 3 ocorre o espessamento dos braços das dendrites;
- o número 4 posiciona-se na região de nucleação do constituinte eutético Al-Si;
- na região 5 há a continuação do crescimento do (Si) e do (Al) provenientes da reação eutética;
- o número 6 mostra a nucleação e crescimento de uma nova fase;
- o número 7 refere-se ao fim da solidificação.

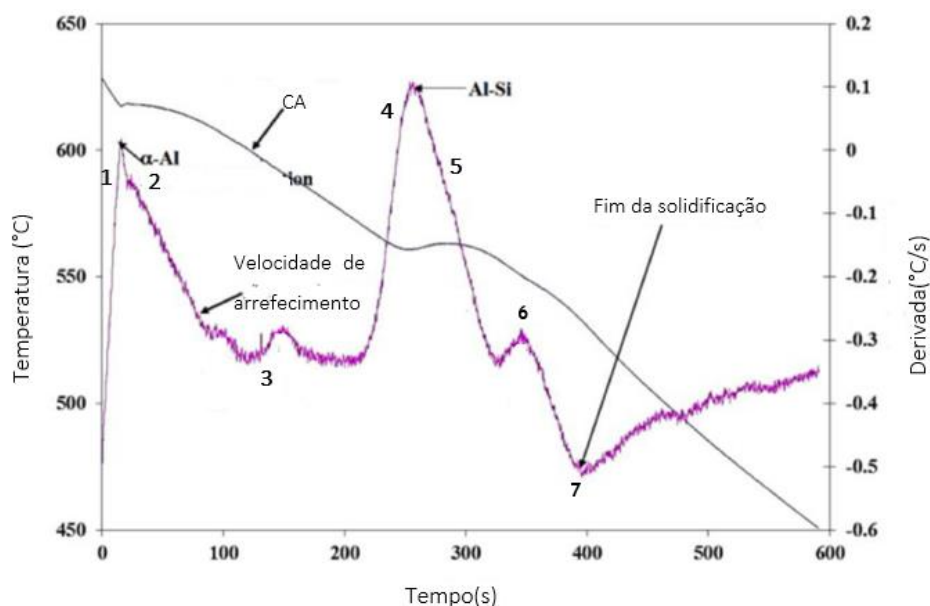


Figura 2.22. Curva de arrefecimento e primeira derivada da liga de alumínio A356. Adaptado de [84].

No início da solidificação de qualquer fase, o valor da derivada da curva de arrefecimento aumenta, em valor, (região 1, 4 e 6 da Figura 2.22 e diminui no fim da solidificação (região 2 e 5 da Figura 2.22). Para o caso da solidificação dendrítica, deve ser distinguido o crescimento dendrítico livre, quando as dendrites crescem livremente sem se tocarem entre elas e o espessamento dendrítico que ocorre após a coerência dendrítica. A coerência dendrítica define-se como a fração de sólido em que os braços das dendrites da fase dendrítica primária de α -Al entram em contacto, resultando numa rede fixa. As regiões 1 e 2 da derivada correspondem a um crescimento dendrítico livre, enquanto a região 3 corresponde ao espessamento das dendrites. A região 6 corresponde à nucleação e crescimento de Mg_2Si no caso específico da liga de alumínio A356. Note-se que este evento não é visível na curva de arrefecimento, apenas é possível analisá-lo com o auxílio da primeira derivada [79, 84].

2.2.2.2. Aplicação da análise térmica no controlo do banho antes do vazamento

A análise térmica é cada vez mais aplicada como ferramenta de controlo dos tratamentos de afinação do grão de α -Al e de modificação do (Si) eutético no banho, antes do vazamento. Na Figura 2.23 e Figura 2.24 são apresentados dois exemplos de trabalhos sobre a utilização da análise da curva de arrefecimento para avaliação do tratamento efetuado ao banho de uma liga de alumínio. As curvas da Figura 2.23 apresentam a influência da afinação do grão de α -Al e da modificação do (Si) eutético, respetivamente, na curva de arrefecimento da liga de alumínio 319. *Malekan, M. et al.* [85] utilizaram a análise térmica para prever o tratamento de afinação do grão numa liga de alumínio 319 e concluíram que um nível ótimo de afinação de grão de α -Al é acompanhado de ausência de recalescência ($\Delta T_R^{Al-\alpha}$) na curva de arrefecimento. Ainda no mesmo trabalho sugere-se que

0,014% de estrôncio é suficiente para um bom nível de modificação do (Si) eutético, e que uma microestrutura bem modificada é acompanhada de valores de depressão do eutético (ΔT_G^E) e de recalescência do eutético (ΔT_R^E) mais elevados, ao contrário da T_G^E que apresenta valores mais baixos para um (Si) mais fibroso. À mesma conclusão, sobre a influência do estrôncio na T_G^E chegou Djurdjevic, M. et al [86].

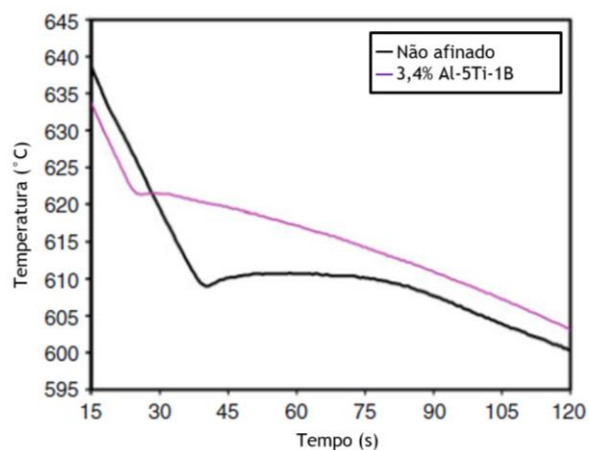


Figura 2.23. Efeito da afinação do grão de α -Al com uma liga-mãe Al5Ti1B na linha de *liquidus* da curva de arrefecimento da liga de alumínio 319. Adaptado de [85].

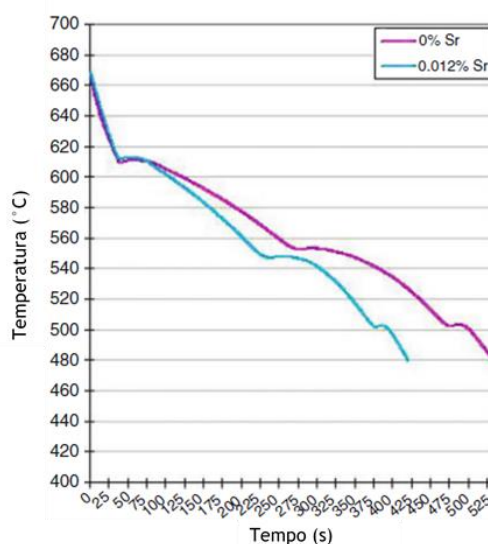


Figura 2.24. Curvas de arrefecimento da liga de alumínio 319 para amostras modificadas e não modificadas com estrôncio. Adaptado de [85].

À semelhança dos estudos que incidiram numa liga de alumínio 319, vários investigadores recorreram à AT para avaliar o estado do banho de uma liga de alumínio A356 e verificaram que também para esta liga a $\Delta T_R^{\alpha-Al}$ é inversamente proporcional à quantidade de afinador de grão α -Al. Na Figura 2.25 encontram-se quatro curvas de arrefecimento de uma liga de alumínio A356 com teores de Ti diferentes. Pode observar-se que a $\Delta T_R^{\alpha-Al}$

diminui com o aumento da percentagem de titânio adicionado. Esta diminuição pode dever-se à elevada quantidade de partículas que proporcionaram uma nucleação heterogénea permitindo a nucleação de um número superior de grãos com um sobrearrefecimento menor. Esta é a razão pela qual, com níveis de titânio próximos de 0,2%, a $\Delta T_R^{\alpha-Al}$ está localizada entre 0,11 °C e 0,55 °C para teores baixos e altos de estrôncio adicionado, respetivamente, eliminando praticamente o sobrearrefecimento e apresentando grãos bem afinados [87].

Na Figura 2.26 encontra-se reportado o efeito da adição da liga-mãe Al5Ti1B na liga de alumínio A356, no patamar associado à precipitação de $\alpha-Al$. Observe-se que pequenas adições de Ti-B deslocaram as curvas de arrefecimento para cima e para a esquerda com a $\Delta T_R^{\alpha-Al}$ a diminuir com o aumento de liga-mãe. A nucleação ocorre a temperaturas mais elevadas e tempos mais curtos após o vazamento. Conforme relatado por outros investigadores [88, 89], um afinador de grão de $\alpha-Al$ eficiente não deve apresentar qualquer sobrearrefecimento e, portanto, quanto menor a $\Delta T_R^{\alpha-Al}$, mais eficaz será o afinador de grão de $\alpha-Al$. Ao observar a Figura 2.26 verifica-se que a liga-mãe Al5Ti1B não remove completamente a $\Delta T_R^{Al-\alpha}$, deste modo, é possível concluir que, tal como apresentado anteriormente (secção 2.1.1), esta liga-mãe não é o afinador de grão de $\alpha-Al$ mais eficaz. Na Figura 2.27, encontram-se duas microestruturas referentes à amostras sem afinador (Figura 2.27a.) e com 820 ppm de titânio (Figura 2.27b.). Note-se que, embora haja uma melhoria da microestrutura com o aumento de titânio, na microestrutura da amostra com 820 ppm ainda são observáveis estruturas grosseiras [29].

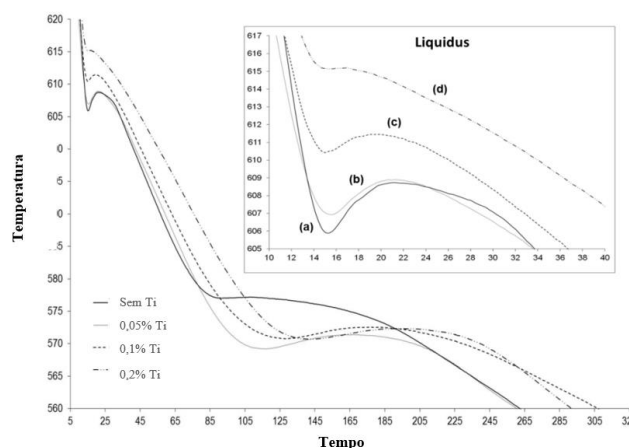


Figura 2.25. Curva de arrefecimento da liga de alumínio A356 com níveis diferentes de Ti: (a) sem titânio, (b) 0,05% Ti, (c) 0,1% Ti e (d) 0,2% Ti. Adaptado de [87].

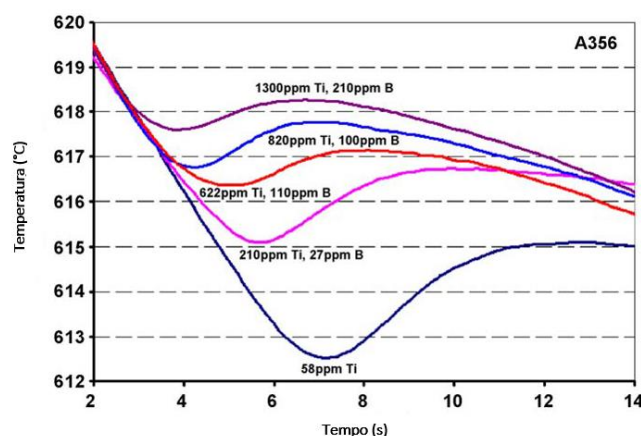


Figura 2.26. Curvas de arrefecimento associadas à precipitação da fase α -Al da liga de alumínio A356 para as amostras solidificadas em cadinhos com um termopar central. Adaptado de [29].

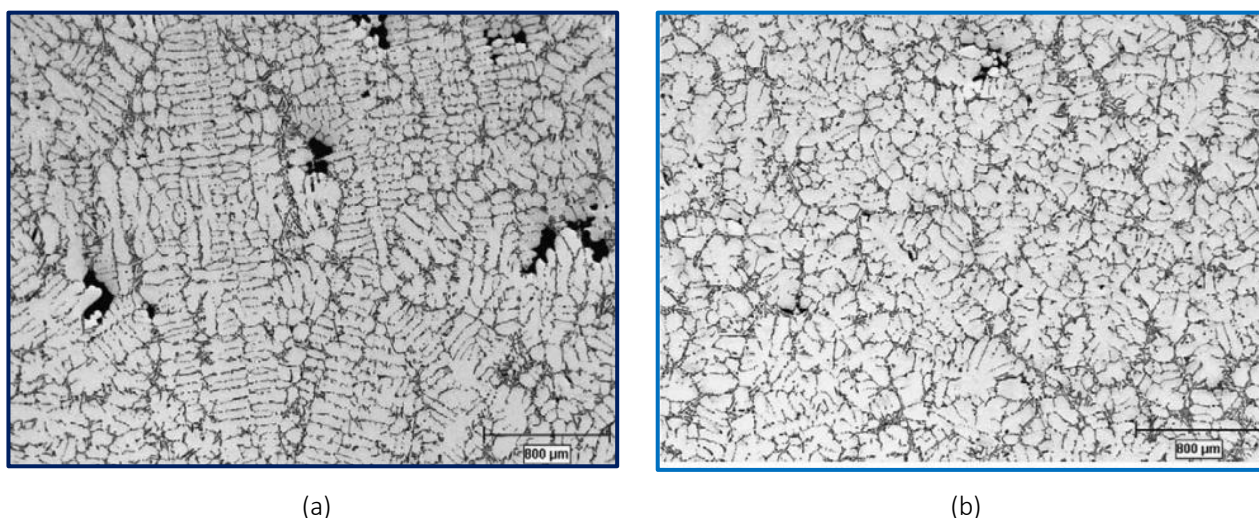


Figura 2.27. Microestruturas de uma liga de alumínio A356: (a) sem adição de afinador, (b) 820 ppm Ti, 100 ppm B. Adaptado de [29].

Como discutido na secção 2.1.1, não há dúvidas entre os investigadores sobre o efeito benéfico do boro como afinador de grão de α -Al e que as ligas com mais boro do que titânio apresentam estruturas mais afinadas. No entanto, um banho de alumínio processado para a obtenção de boas propriedades mecânicas necessita de modificar as partículas de (Si) eutético de aciculares para fibrosas, resultado que pode ser conseguido com adição de estrôncio. Como mencionado na secção 2.1.2.3 têm sido feitos vários estudos sobre as interações entre o estrôncio, o boro e o titânio, quando adicionados em simultâneo. Têm vindo a ser estudados por técnicas de microscopia, principalmente por SEM e por mapas de raios X. *Golbahar et al.* [90] para além das técnicas de caracterização recorreram à análise térmica para estudar a interação do estrôncio com os afinadores de grão de α -Al, boro e titânio na liga de alumínio A356. Estes concluíram, através dos dados da análise térmica, que não há interação entre o titânio e o estrôncio, ao contrário do boro e do estrôncio. Na Figura 2.28 encontram-se sete curvas de arrefecimento para adições de boro compreendidas entre 500 e 5000

ppm. É possível observar duas zonas distintas: uma quando o teor de boro é inferior a 0,2%, onde a temperatura eutética diminui; outra quando o teor de boro aumenta de 0,2% para 0,5% e há um aumento da temperatura eutética.

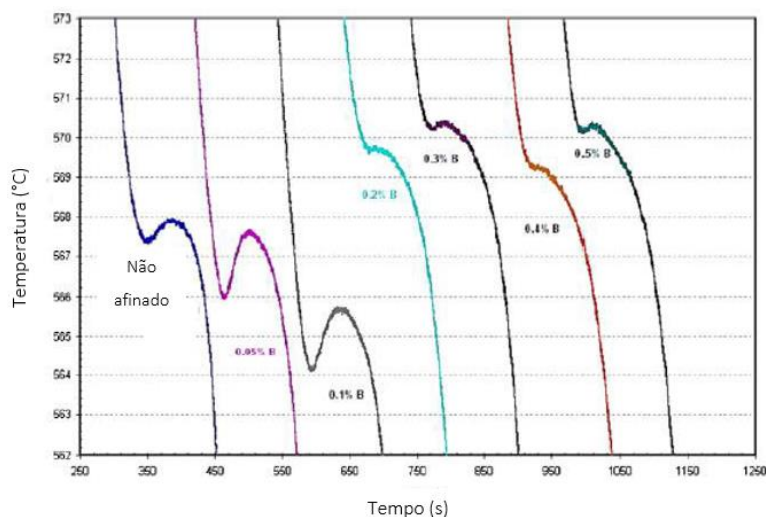


Figura 2.28. Curvas de arrefecimento da liga de alumínio A356 modificada com 200 ppm de estrôncio obtidas para diferentes teores de boro usando uma liga-mãe Al-4B. Adaptado de [90].

Adições individuais de afinador de grão de α -Al na liga de alumínio A356 aumentam a $T_N^{\alpha-Al}$ em 4 a 5 °C enquanto adições isoladas de modificador do (Si) eutético diminui a temperatura eutética em 7 a 8 °C. No entanto quando os dois tratamentos são feitos em simultâneo e o teor de boro ultrapassa os 0,1%, há um aumento da temperatura eutética. Este é um indicador que o boro está a interagir com o estrôncio e a impedir que este atue como modificador, como já havia sido demonstrado na secção 2.1.2.3. Estes resultados, que podem ser obtidos retirando uma amostra imediatamente antes do vazamento, foram confirmadas por outros trabalhos [49, 91] com a realização de ensaios mecânicos e estudos metalográficos.

Na última década tem sido estudada a influência do hidrogénio nas curvas de arrefecimento das ligas de Al-Si. *Durdevic et al.* [92] investigaram a influência de diferentes pressões e quantidades de hidrogénio dissolvido no banho de Al-Si-Cu na curva de arrefecimento. Verificaram que três parâmetros da curva de arrefecimento ($T_N^{\alpha-Al}$, T_N^E , T_N^{AlSiCu}) apresentaram diferenças com a variação do teor de hidrogénio dissolvido no banho. Quando o nível de hidrogénio variou de 0,06 ml H_2 /100 g Al para 0,26 ml H_2 /100 g Al a $T_N^{\alpha-Al}$ diminui 2,9 °C e a T_N^E diminui 5,5 °C. No entanto, o efeito mais significativo foi observado na (T_N^{AlSiCu} , que ao passar de 0,083 ml H_2 /100 g Al para 0,225 ml H_2 /100 g Al diminui cerca de 8 °C, como é possível observar na Figura 2.29.

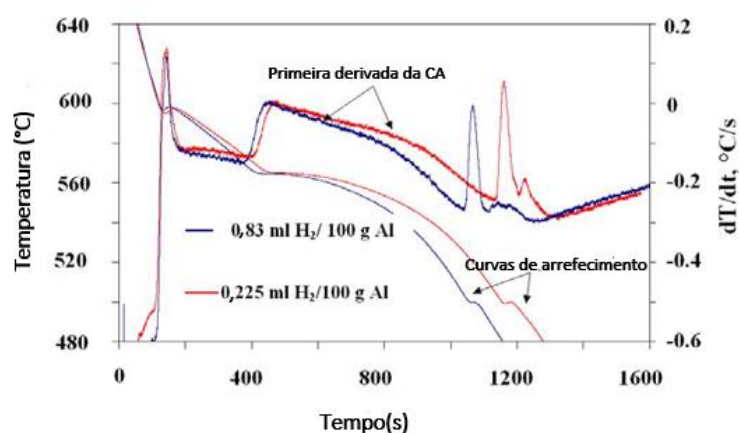


Figura 2.29. Curvas de arrefecimento e as suas primeiras derivadas para a liga AlSiCu com diferentes teores de hidrogénio dissolvido. Adaptado de [92].

Também *Mitrasinovic et al.* [93], utilizaram a análise térmica como metodologia para prever o teor de hidrogénio no banho de uma liga de alumínio 319. Concluíram que tanto a $T_N^{\alpha-Al}$ como a T_N^E e a temperatura de nucleação do AlSiCu (T_N^{AlSiCu}) foram afetadas pela quantidade de hidrogénio dissolvido no banho. O aumento de H de 0,06 para 0,22 ml H_2 /100 g Al traduziu-se numa diminuição dos parâmetros $T_N^{\alpha-Al}$ e T_N^E da curva de arrefecimento de 2,89 e 5,52 °C, respetivamente. Verificaram ainda que a influência do hidrogénio na T_N^{AlSiCu} foi ainda mais significativa, tendo diminuído 6 °C para um teor de hidrogénio de 0,18 ml H_2 /100 g Al.

Como evidenciado nos resultados acima descritos, a análise térmica para prever os tratamentos de afinação do grão de $\alpha-Al$ e de modificação do (Si) eutético aos banhos de Al estão compreendidos. No entanto há uma escassez de literatura relativamente à previsão do estado de gaseificação do banho somada com a inexistência de literatura no que concerne ao efeito combinado dos três tratamentos realizados ao banho de alumínio, durante o processamento. Por esta razão há uma necessidade de mais trabalho nesta linha de investigação. Este trabalho pretende contribuir para o desenvolvimento da técnica de análise térmica como ferramenta de previsão do teor de hidrogénio no banho de alumínio e deteção dos tratamentos de afinação e de modificação realizados ao banho, antes do vazamento.

Referências bibliográficas

1. Kaufman, J.G. and E.L. Rooy, Aluminum alloy castings: properties, processes, and applications. 2004: Asm International.
2. Totten, G.E. and D.S. MacKenzie, Handbook of Aluminum: Vol. 1: Physical Metallurgy and Processes. Vol. 1. 2003: CRC Press.
3. Polmear, I.J., 4 - Cast aluminium alloys, in Light Alloys (Fourth Edition). 2005, Butterworth-Heinemann: Oxford. p. 205-235.
4. Davis, J.R., J.R.D. Associates, and A.S.M.I.H. Committee, Aluminum and Aluminum Alloys. 1993: ASM International.
5. Campbell, F.C., Elements of Metallurgy and Engineering Alloys. 2008: ASM International.
6. Zolotarevsky, V.S., N.A. Belov, and M.V. Glazoff, Chapter one - Alloying Elements and Dopants: Phase Diagrams, in Casting Aluminum Alloys, V.S. Zolotarevsky, N.A. Belov, and M.V. Glazoff, Editors. 2007, Elsevier: Amsterdam. p. 1-93.
7. Esgandari, B.A., et al., Effect of Mg and semi solid processing on microstructure and impression creep properties of A356 alloy. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013. 23(9): p. 2518-2523.
8. Lasa, L. and J. Rodriguez-Ibabe, Evolution of the main intermetallic phases in Al-Si-Cu-Mg casting alloys during solution treatment. Journal of materials science, 2004. 39(4): p. 1343-1355.
9. Association, A., Aluminum: properties and physical metallurgy. 1984: ASM international.
10. Edwards, G.A., et al., The precipitation sequence in Al-Mg-Si alloys. Acta Materialia, 1998. 46(11): p. 3893-3904.
11. Gupta, A.K., D.J. Lloyd, and S.A. Court, Precipitation hardening in Al-Mg-Si alloys with and without excess Si. Materials Science and Engineering: A, 2001. 316(1): p. 11-17.
12. Sjölander, E. and S. Seifeddine, The heat treatment of Al-Si-Cu-Mg casting alloys. Journal of Materials Processing Technology, 2010. 210(10): p. 1249-1259.
13. Gruzleski, J.E., B.M. Closset, and A.F.s. Society, The Treatment of Liquid Aluminum-silicon Alloys. 1990: American Foundrymen's Society, Incorporated.
14. Wang, Q.G., D. Apelian, and D.A. Lados, Fatigue behavior of A356/357 aluminum cast alloys. Part II – Effect of microstructural constituents. Journal of Light Metals, 2001. 1(1): p. 85-97.
15. Torres, L.V., L.F. Torres, and E.J. Zoqui, Microstructural characterization of the A356 alloy in different processing routes used in the thixoforming process. Matéria (Rio de Janeiro), 2017. 22(4).
16. Manente, A. and G. Timelli, Influenza della modifica allo stronzio e della condizione di solidificazione sulla microstruttura in leghe alluminio-silicio da fonderia. la metallurgia italiana, 2008.

17. Bäckerd, L., G. Chai, and J. Tamminen, Solidification Characteristics of Aluminum Alloys: Foundry alloys. 1990: Skanuminium.
18. Hegde, S. and K.N. Prabhu, Modification of eutectic silicon in Al–Si alloys. *Journal of Materials Science*, 2008. 43(9): p. 3009-3027.
19. Jian, X., et al., Effect of power ultrasound on solidification of aluminum A356 alloy. *Materials Letters*, 2005. 59(2): p. 190-193.
20. Barbosa, J. and H. Puga, Ultrasonic melt processing in the low pressure investment casting of Al alloys. *Journal of Materials Processing Technology*, 2017. 244(Supplement C): p. 150-156.
21. Puga, H., et al., Influence of ultrasonic melt treatment on microstructure and mechanical properties of AlSi9Cu3 alloy. *Journal of Materials Processing Technology*, 2011. 211(11): p. 1729-1735.
22. Puga, H., et al., Influence of indirect ultrasonic vibration on the microstructure and mechanical behavior of Al–Si–Cu alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 2013. 560(Supplement C): p. 589-595.
23. Fragoso, B. and H. Santos, Aluminium α grain refinement in A354 by rotating magnetic field (RMF). *International Journal of Cast Metals Research*, 2013. 26(4): p. 193-200.
24. Hernandez, F.R. and J. Sokolowski, Comparison among chemical and electromagnetic stirring and vibration melt treatments for Al–Si hypereutectic alloys. *Journal of alloys and compounds*, 2006. 426(1-2): p. 205-212.
25. Jie, D., C. Jianzhong, and D. Wenjiang, Theoretical discussion of the effect of a low-frequency electromagnetic vibrating field on the as-cast microstructures of DC Al–Zn–Mg–Cu–Zr ingots. *Journal of crystal growth*, 2006. 295(2): p. 179-187.
26. Mohanty, P., F. Samuel, and J. Gruzleski, Mechanism of Heterogeneous Nucleation of Pores in Metals and Alloys *Metallurgical Transactions A*, 1993. 24(8): p. 1845-1856.
27. McCartney, D., Grain refining of aluminium and its alloys using inoculants. *International Materials Reviews*, 1989. 34(1): p. 247-260.
28. Sigworth, G.K. and T.A. Kuhn, Grain refinement of aluminum casting alloys. *International Journal of Metalcasting*, 2007. 1(1): p. 31-40.
29. Nafisi, S. and R. Ghomashchi, Grain refining of conventional and semi-solid A356 Al–Si alloy. *Journal of Materials Processing Technology*, 2006. 174(1): p. 371-383.
30. Kori, S.A., B.S. Murty, and M. Chakraborty, Development of an efficient grain refiner for Al–7Si alloy and its modification with strontium. *Materials Science and Engineering: A*, 2000. 283(1): p. 94-104.
31. Birol, Y., AlB3 master alloy to grain refine AlSi10Mg and AlSi12Cu aluminium foundry alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012. 513(Supplement C): p. 150-153.
32. Zhang, L., et al., Microstructure and grain refining efficiency of Al-5Ti-1B master alloys prepared by halide salt route. *Journal of Materials Processing Technology*, 2017. 246(Supplement C): p. 205-210.
33. Tadros, T., Ostwald Ripening, in *Encyclopedia of Colloid and Interface Science*, T. Tadros, Editor. 2013, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 820-820.

34. Dahle, A., et al., Eutectic nucleation and growth in hypoeutectic Al-Si alloys at different strontium levels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2001. 32(4): p. 949-960.
35. Lu, S.-Z. and A. Hellawell, Modification of Al-Si alloys: microstructure, thermal analysis, and mechanisms. *Jom*, 1995. 47(2): p. 38-40.
36. Nafisi, S., R. Ghomashchi, and H. Vali, Eutectic nucleation in hypoeutectic Al-Si alloys. *Materials Characterization*, 2008. 59(10): p. 1466-1473.
37. Nogita, K. and A. Dahle, Eutectic solidification in hypoeutectic Al-Si alloys: electron backscatter diffraction analysis. *Materials characterization*, 2001. 46(4): p. 305-310.
38. Lu, S.-Z. and A. Hellawell, The mechanism of silicon modification in aluminum-silicon alloys: impurity induced twinning. *Metallurgical Transactions A*, 1987. 18(10): p. 1721-1733.
39. Day, M. and A. Hellawell, The microstructure and crystallography of aluminium—silicon eutectic alloys. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 1968. 305(1483): p. 473-491.
40. Ferreira, A.F., et al., Numerical simulation of microstructural evolution via phase-field model coupled to the solutal interaction mechanism. *Materials Sciences and Applications*, 2015. 6(10): p. 907.
41. Kobayashi, K. and L. Hogan, The crystal growth of silicon in Al-Si alloys. *Journal of Materials Science*, 1985. 20(6): p. 1961-1975.
42. Campbell, J. and M. Tiryakioğlu, Review of effect of P and Sr on modification and porosity development in Al-Si alloys. *Materials Science and Technology*, 2010. 26(3): p. 262-268.
43. Makhlof, M. and H. Guthy, The aluminum—silicon eutectic reaction: mechanisms and crystallography. *Journal of light metals*, 2001. 1(4): p. 199-218.
44. Hamilton, D. and R. Seidensticker, Propagation mechanism of germanium dendrites. *Journal of Applied Physics*, 1960. 31(7): p. 1165-1168.
45. Shankar, S., Y.W. Riddle, and M.M. Makhlof, Eutectic solidification of aluminum-silicon alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2004. 35(9): p. 3038-3043.
46. Guthy, H.V. Evolution of the Eutectic Microstructure in Chemically Modified and Unmodified Al-Si Alloys. Worcester Polytechnic Institute. Degree of Master of Science. 2002
47. Samuel, E., et al., Effect of grain refiner on the tensile and impact properties of Al-Si-Mg cast alloys. *Materials & Design (1980-2015)*, 2014. 56(Supplement C): p. 468-479.
48. Liao, H. and G. Sun, Mutual poisoning effect between Sr and B in Al-Si casting alloys. *Scripta Materialia*, 2003. 48(8): p. 1035-1039.
49. Samuel, A., et al., Effect of melt treatment on impact toughness of 356 type alloys. *International Journal of Cast Metals Research*, 2014. 27(2): p. 101-106.
50. Samuel, A.M., et al., A Metallographic Study of Grain Refining of Sr-Modified 356 Alloy. *International Journal of Metalcasting*, 2017. 11(2): p. 305-320.

51. Mugica, G.W., et al., Effect of porosity on the tensile properties of low ductility aluminum alloys. *Materials Research*, 2004. 7(2): p. 221-229.
52. Samuel, A.M. and F.H. Samuel, Various aspects involved in the production of low-hydrogen aluminium castings. *Journal of Materials Science*, 1992. 27(24): p. 6533-6563.
53. Kaufman, J.G., E.L. Rooy, and A.F. Society, *Aluminum Alloy Castings: Properties, Processes, and Applications*. 2004: ASM International.
54. Anson, J. and J. Gruzleski, The quantitative discrimination between shrinkage and gas microporosity in cast aluminum alloys using spatial data analysis. *Materials characterization*, 1999. 43(5): p. 319-335.
55. Sabau, A.S., Predicting interdendritic cavity defects during casting solidification. *JOM*, 2004. 56(3): p. 54-56.
56. Hodgson, D.E., M.H. Wu, and R.J. Biermann, *ASM Handbook, Volume 2, Properties and Selection, Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*. 1990, ASM Handbook Committee (Materials Park: ASM International).
57. Lin, R. and M. Hoch, The solubility of hydrogen in molten aluminum alloys. *Metallurgical Transactions A*, 1989. 20(9): p. 1785-1791.
58. Stefanescu, D., J. Davis, and J. Destefani, *Metals Handbook, Vol. 15 Casting*. ASM International, 1988, 1988: p. 937.
59. Miresmaeili, S.M., et al., Precipitation of Sr-rich intermetallic particles and their influence on pore formation in Sr-modified A356 alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2005. 36(9): p. 2341-2349.
60. Bian, X.F., Z.H. Zhang, and X.F. Liu. Effect of strontium modification on hydrogen content and porosity shape of Al-Si alloys. in *Materials science forum*. 2000. Trans Tech Publ.
61. Campbell, J., *Complete casting handbook: metal casting processes, metallurgy, techniques and design*. 2015: Butterworth-Heinemann.
62. Jatimurti, W., B. Alexander, and A. Toto Wibisono. Effect of Degassing Time and Cooling Rate on Microstructure and Porosity of Aluminum 6061 Alloy Using Sand Casting Method. in *Materials Science Forum*. 2019. Trans Tech Publ.
63. Gruzleski, J.E., *Microstructure Development During Metalcasting*. 2000: American Foundrymen's Society, Incorporated.
64. Puga, H., et al., Influence of indirect ultrasonic vibration on the microstructure and mechanical behavior of Al-Si-Cu alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 2013. 560: p. 589-595.
65. Xu, H., Q. Han, and T.T. Meek, Effects of ultrasonic vibration on degassing of aluminum alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 2008. 473(1): p. 96-104.
66. Eskin, G.I. and D.G. Eskin, *Ultrasonic treatment of light alloy melts*. 2014: CRC Press.
67. Zhao, H.-L., et al., Refining performance of Al-3Ti-0.2 C-5Sr on A356 alloy and electron microanalysis of ternary Al-Ti-Sr phases. *Rare Metals*, 2017. 36(3): p. 188-192.

68. Gu, T., et al., Effects of boron addition on the morphology of silicon phases in Al-Si casting alloys. *Materials Characterization*, 2018. 141: p. 115-119.
69. Wang, Q., Q. Hao, and W. Yu, Effect of Strontium Modification on Porosity Formation in A356 Alloy. *International Journal of Metalcasting*, 2019. 13(4): p. 944-952.
70. Lin, B., et al., Precipitation of iron-rich intermetallics and mechanical properties of Al–Si–Mg–Fe alloys with Al–5Ti–B. *Materials Science and Technology*, 2018. 34(17): p. 2145-2152.
71. de Graaf, S., et al., Resolving hydrogen atoms at metal-metal hydride interfaces. *Science Advances*, 2020. 6(5): p. eaay4312.
72. Lapham, D., et al., The detection of hydrogen in molten aluminium. *Ionics*, 2002. 8(5): p. 391-401.
73. Anyalebechi, P., Techniques for determination of the Hydrogen Content in Aluminium and its Alloys—a Review. *Cast Metals*, 1990. 3(4): p. 182-201.
74. Committee, A.I.H., et al., *ASM Handbook: Casting*. Volume 15. 2008.
75. Gokcen, N. and E. Tankins, Vacuum Analysis of Metals for Oxygen, Nitrogen, and Hydrogen. *JOM*, 1962. 14(8): p. 584-587.
76. Dispinar, D. and J. Campbell, Critical assessment of reduced pressure test. Part 1: Porosity phenomena. *International Journal of Cast Metals Research*, 2004. 17(5): p. 280-286.
77. Hemminger, W. and S.M. Sarge, Chapter 1 - Definitions, Nomenclature, Terms and Literature, in *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, M.E. Brown, Editor. 1998, Elsevier Science B.V. p. 1-73.
78. Stefanescu, D.M., Thermal Analysis—Theory and Applications in Metalcasting. *International Journal of Metalcasting*, 2015. 9(1): p. 7-22.
79. Barlow, J. and D. Stefanescu, Computer-aided cooling curve analysis revisited. *TRANSACTIONS-AMERICAN FOUNDRYMENS SOCIETY*, 1998: p. 349-354.
80. Fras, E., et al., A new concept in thermal analysis of castings. *Transactions of the American Foundrymen's Society*, 1993. 101: p. 505-511.
81. Haines, P.J., *Thermal methods of analysis: principles, applications and problems*. 2012: Springer Science & Business Media.
82. Kurz, W. and D.J. Fisher, *Fundamentals of solidification*. 1986: Trans Tech Publications.
83. Bäckerud, L., E. Król, and J. Tamminen, *Solidification Characteristics of Aluminum Alloys: Wrought alloys*. 1986: Skanaluminium.
84. Alkahtani, S.A., et al., Effect of rare earth metals on the microstructure of Al-Si based alloys. *Materials*, 2016. 9(1): p. 45.
85. Malekan, M. and S.G. Shabestari, Computer-aided cooling curve thermal analysis used to predict the quality of aluminum alloys. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2011. 103(2): p. 453-458.
86. Djurdjevic, M., H. Jiang, and J. Sokolowski, On-line prediction of aluminum–silicon eutectic modification level using thermal analysis. *Materials characterization*, 2001. 46(1): p. 31-38.

87. Gutierrez, V., G. Gonzalez, and A. García, Thermal analysis of grain refinement and modification of an 356 cast alloy. *Chemistry and Materials Research*, 2014. 6: p. 52-62.
88. Apelian, D., G.K. Sigworth, and K. Whaler, Assessment of grain refinement and modification of Al–Si foundry alloys by thermal analysis. *AFS trans*, 1984. 92(2): p. 297-307.
89. Bäckerud, L., G. Chai, and J. Tamminen, *Solidification Characteristics of Aluminum Alloys*. 1990: AFS/Skanaluminium.
90. Golbahar, B., et al., On thermal analysis, macrostructure and microstructure of grain refined Al–Si–Mg cast alloys: role of Sr addition. *International Journal of Cast Metals Research*, 2014. 27(5): p. 257-266.
91. Samuel, A., et al., A metallographic study of grain refining of Sr-modified 356 alloy. *International Journal of Metalcasting*, 2017. 11(2): p. 305-320.
92. Đurđević, M.B. and A. Mitrašinović, Estimation of the hydrogen solubility in liquid Al-Si-Cu alloys using the thermal analysis technique. *Metalurgija*, 2005. 11(1): p. 41-48.
93. Mitrasinovic, A., et al., On-line prediction of the melt hydrogen and casting porosity level in 319 aluminum alloy using thermal analysis. *Materials Science and Engineering: A*, 2006. 428(1): p. 41-46.

Capítulo 3

Materiais e Métodos experimentais

Este capítulo é dedicado à descrição dos materiais, técnicas e condições experimentais utilizadas neste trabalho.

- ✓ Na primeira fase deste capítulo são apresentados os materiais, as moldações, os equipamentos, e o procedimento para a caracterização física e microestrutural das amostras. Todos estes itens são transversais a todo o trabalho aqui apresentado. Desta fase resultou ainda os resultados apresentados na fase 1 do capítulo 4.
- ✓ A segunda fase compreende uma parte importante neste trabalho. Foi nesta fase que se desenvolveu uma relação entre o teor de hidrogénio quantificado diretamente no banho e a percentagem de porosidade e uma relação entre essa porosidade e o ID.
- ✓ A terceira fase apresenta o procedimento implementado no estudo da previsão da qualidade do banho antes do vazamento por Análise Térmica. Foi nesta fase que se desenvolveram os aspetos mais inovadores relativamente à utilização da análise térmica como ferramenta de controlo do banho, antes do vazamento.

3.1. Materiais

O material selecionado neste trabalho foi a liga de alumínio AlSi7Mg, por ser um conjunto de ligas de alumínio com maior aplicação industrial, nomeadamente na fundição por gravidade em areia. Utilizou-se uma liga de fusão primária, em detrimento de uma liga de fusão secundária mais económica, pelo número de impurezas baixo e pelo processo de desgaseificação que sofre durante o seu processamento, assegurando, deste modo, um teor de hidrogénio baixo. O controlo destas duas variáveis permitem diminuir o número de variáveis do processo.

Para os tratamentos feitos ao banho de alumínio foram selecionadas ligas-mãe comerciais: AlTi51B e Al10Sr.

3.1.1. Liga AlSi7Mg

O sistema de ligas AlSi7Mg são amplamente utilizados na fundição em areia e na produção de fundidos estruturais. As suas excelentes características de vazabilidade, baixa densidade e ductilidade têm fomentado cada vez mais a sua aplicação no tecido industrial, principalmente na indústria automóvel. A adição de elementos de liga pode modificar, e afinar, a microestrutura da matriz de alumínio, proporcionando-lhe uma elevada versatilidade. Para além da adição de elementos de liga, também a realização de tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento podem melhorar as propriedades mecânicas dos fundidos através da distribuição uniforme de precipitados à base de magnésio e silício na matriz de alumínio [1-3].

A Tabela 3.1 apresenta a composição química da liga, especificada pela *Aluminium Association*, e da utilizada no trabalho experimental. Todas as composições químicas apresentadas neste trabalho serão indicadas em termos de percentagem em peso.

Tabela 3.1. Composição química da liga AlSi7Mg (% em peso)

Composição química	Al	Si	Mg	Ti	Fe	Zn	Mn	Outros
AlSi7Mg (1)	Bal.	6,5- 7,5	0,3 – 0,45	0 – 0,2	0 – 0,15	0 – 0,05	0 – 0,03	0 – 0,15
Liga utilizada (2)	Bal.	7,13	0,34	0,11	0,11	0,04	0,01	0,10
(1)	Conforme as especificações da <i>Aluminium Association</i> , em [4]							
(2)	Composição química determinada por espectrometria de emissão ótica.							

3.1.2. Ligas-mãe para tratamento do banho de alumínio

As ligas-mãe podem ser entendidas como aditivos para alterar as propriedades da liga ou controlar a microestrutura. É neste último grupo que se encontram as ligas usadas neste trabalho. São ligas cujo principal elemento é o alumínio, ligado a elementos de liga muito ativos (estrôncio, titânio, magnésio) ou inadequados (sódio, boro) para serem inseridos na sua forma pura. Para além de que a produção de metais puros para pequenas adições não é economicamente viável. Assim, metais ativos podem ser incorporados na forma de uma liga e, desta forma, controlar/reduzir a sua atividade quando adicionado ao banho.

As ligas-mãe empregues para controlar a estrutura na fundição de Al-Si, podem ser afinadores de grão de α -Al e modificadores do (Si) eutético. Neste trabalho foi usada a liga-mãe comercial Al5Ti1B, uma vez que os seus efeitos positivos como afinador de grão de α -Al são referenciados na literatura [2, 5-9]. O objetivo principal desta adição foi afinar o grão de α -Al e estudar o efeito da afinação na curva de arrefecimento. A liga-mãe comercial Al10Sr foi usado como modificador do (Si) eutético. É das ligas mais comuns e mais estudadas, analogamente à liga Al5Ti1B, também esta tem os seus efeitos positivos demonstrados [2, 5, 6, 10-12]. A liga Al10Sr foi adicionada ao banho de alumínio com o objetivo de modificar as partículas de (Si) eutético e estudar o efeito da modificação na curva de arrefecimento.

3.1.2.1. Liga Al5TiB

Na Figura 3.1 encontra-se a microestrutura da liga-mãe Al5Ti1B, onde se podem denotar uma fase a cinzento claro em forma de placa, pela sua morfologia sugere ser a fase solúvel no banho Al_3Ti e notam-se partículas escuras muito finas sugerindo tratar-se da fase TiB_2 , insolúvel no banho [13-15].

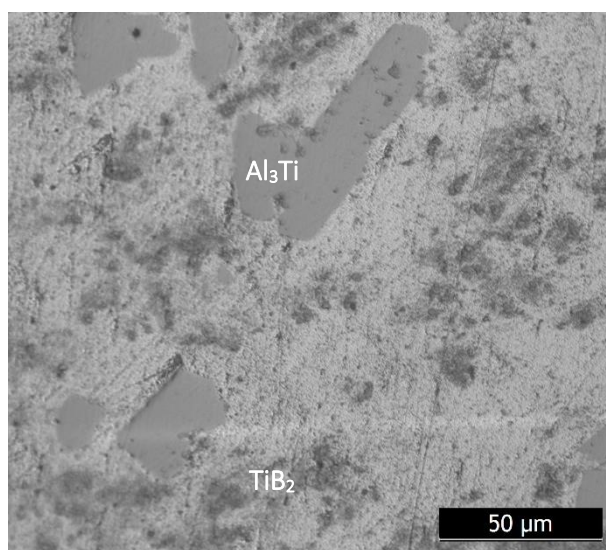


Figura 3.1. Microestrutura da liga-mãe Al5Ti1B utilizada neste trabalho.

São vários os estudos apresentados na literatura a sugerirem diferentes teores de adições de titânio e/ou de boro.

Se observarmos o diagrama de equilíbrio de fases do Al-Ti (Figura 3.2) verifica-se que o limite de solubilidade do titânio no alumínio é de 0,15% de titânio, a 665 °C. Apesar dos estudos publicados ao longo de vários anos neste campo ainda existem divergências quanto aos teores ótimos a serem adicionados.

Os resultados de vários investigadores expostos na Figura 3.3 ilustram o efeito do teor de titânio na afinação do grão de α -Al. As diferenças existentes nos resultados apresentados justificam a necessidade de continuar o estudo nesta área. Apesar do limite de solubilidade do titânio no alumínio ser de 0,15%, (Figura 3.2) no gráfico da Figura 3.3 observa-se uma diminuição do crescimento do tamanho de grão de α -Al para valores inferiores a 0,15%. É nesta linha de investigação que vários autores têm atuado ao tentar perceber o mecanismo que leva a esta diminuição. No entanto, para todos os trabalhos é possível verificar que há uma diminuição do tamanho de grão de α -Al para valores de titânio superiores a 0,15% [16].

A quantidade de liga-mãe Al5Ti1B adicionada ao banho de alumínio teve por base estes estudos, estimando um teor residual mínimo de titânio de 0,15% para garantir a afinação do grão de α -Al. No entanto, como o objetivo da adição desta liga-mãe não foi apenas estudar o seu efeito na microestrutura, mas também observar o efeito do titânio na curva de arrefecimento e na possível interação com o hidrogénio presente no banho, a adição de Al5Ti1B foi feita também para estimar outros teores de titânio residual, nomeadamente, 0,45% e 0,90% de titânio em peso.

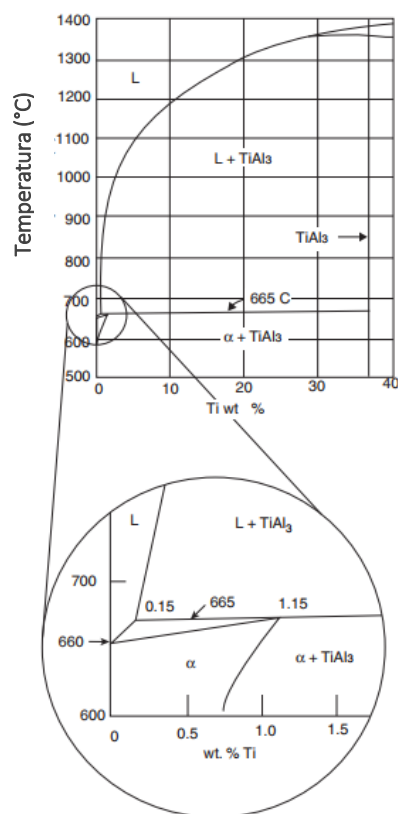


Figura 3.2. Diagrama de equilíbrio Al-Ti. Adaptado de [16].

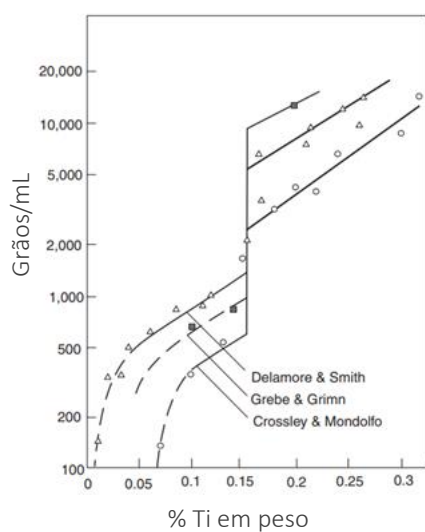


Figura 3.3. Variação do tamanho de grão de α -Al com o aumento da adição de titânio, especialmente no peritético 0,15% de titânio, conforme encontrado por vários investigadores. Adaptado de [16].

3.1.2.2. Liga-mãe Al10Sr

A liga-mãe de Al10Sr foi a selecionada para a modificação do (Si) eutético. No capítulo 2 deste trabalho já foram apresentados e discutidos os vários modificadores normalmente utilizados assim como as suas vantagens e

desvantagens. Como referido, o estrôncio apresenta menor desvanecimento do que o sódio. O desvanecimento do estrôncio ocorre após duas horas de adição, ao contrário do sódio, que apresenta uma recuperação de apenas 25% (aproximadamente), imediatamente após a sua adição [2, 12]. A permanência no banho, sem perder o efeito modificador, por parte do estrôncio é um ponto importante neste trabalho, uma vez que para efeitos de absorção de hidrogénio (explicado na secção 3.7) o banho pode carecer de estar até 1 hora sem haver um vazamento [2, 12, 17].

Como pode ser visualizado na Figura 3.4 a liga-mãe Al10Sr apresenta uma microestrutura composta por uma matriz de α -Al e um composto intermetálico que sugere ser a fase Al_4Sr [15, 18].

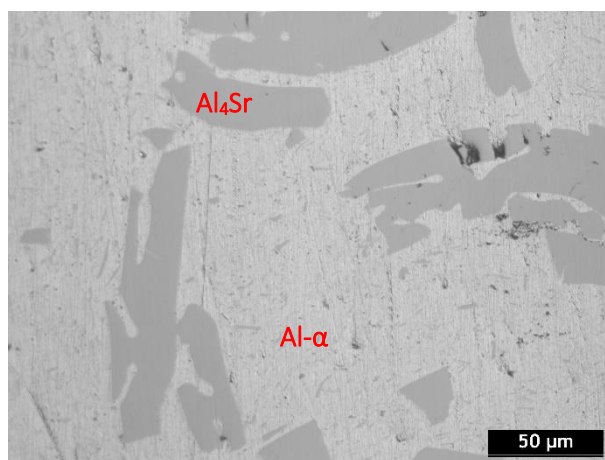


Figura 3.4. Microestrutura da liga-mãe Al10Sr utilizada neste trabalho.

3.2. Moldações

As moldações utilizadas neste trabalho para obtenção de amostras designam-se de cartuchos de análise térmica AccuVo®-Cup inicialmente fornecidos pela OCC GmbH e mais tarde pela KHUEN GmbH (ver Figura 3.5). O accuvo®-Cup é um cartucho fechado de câmara dupla com um termopar localizado no centro de cada uma delas. O fato de a moldação ser fechada garante que o volume da amostra seja sempre constante o que diminui eventuais variações nos resultados devido a alterações na massa da amostra solidificada. Outro fator a controlar é o deslocamento do termopar, com diâmetro de 3 mm, do centro térmico da amostra. É um ponto inovador neste trabalho uma vez que todos os trabalhos desenvolvidos com análise térmica em ligas de Al até á data foram estudados com moldações abertas. À semelhança de uma peça produzida industrialmente, a amostra é constituída por uma bacia de vazamento, dois canais de enchimento e duas peças esféricas com 30 mm de diâmetro, como pode ser observado no desenho da amostra obtida após desamoldação (Figura 3.6).



Figura 3.5. Fotografia do (a) cartucho AccuVo®-Cup aberto, (b) cartucho após vazamento e abertura da moldação superior e da (c) amostra obtida.

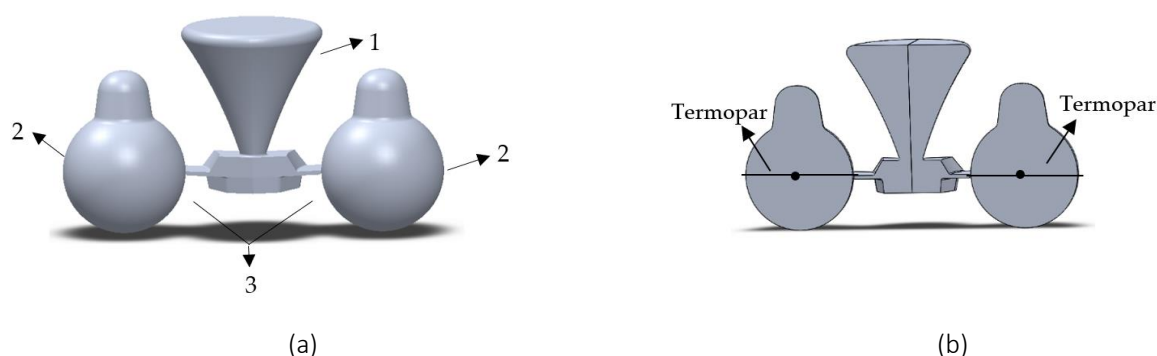


Figura 3.6. Desenho 3D da amostra obtida: (a) 1- bacia de vazamento, 2- amostras para análise e 3- canais de alimentação, (b) corte transversal das amostras com sinalização da localização central do termopar.

Durante o trabalho foram desenvolvidos cartuchos novos com uma das câmaras com volume superior, originando amostras de tamanhos diferentes (Figura 3.7). O objetivo com esta amostra de volume superior foi de diminuir a velocidade de arrefecimento, e com isso serem induzidas diferenças nas curvas de arrefecimento. Foram feitas dez experiências com estes cartuchos de análise térmica. A melhoria obtida nos resultados foi pouco significativa para o objetivo global do trabalho. Deste modo, e uma vez que a produção destes cartuchos era mais demorada e o custo mais elevado, optou-se por voltar a utilizar os primeiros.

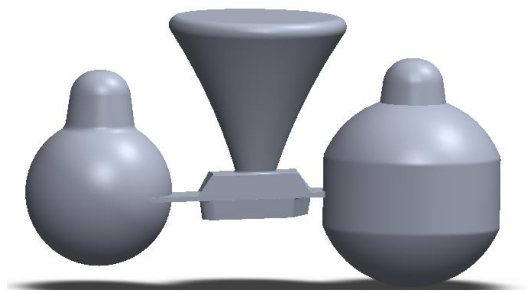


Figura 3.7. Desenho 3D da amostra obtida através dos cartuchos com câmaras de volume diferentes.

3.3. Equipamentos

3.3.1. Equipamento de análise de gases RPT

O teste de pressão reduzida foi realizado através de um equipamento de análise de gases apresentado na Figura 3.8. Este equipamento foi utilizado como método para determinação do ID das amostras.

Este teste consiste na solidificação de uma amostra em vácuo parcial (80 mbar) e uma outra à pressão atmosférica durante cinco minutos num cadinho metálico. Na Figura 3.9, encontra-se um desenho das amostras obtidas com as respetivas dimensões.



Figura 3.8. Equipamento RPT: 1- câmara de vácuo, 2- bomba de vácuo, 3- barómetro, 4- amostra solidificada à pressão atmosférica e 5- amostra solidificada em vácuo.

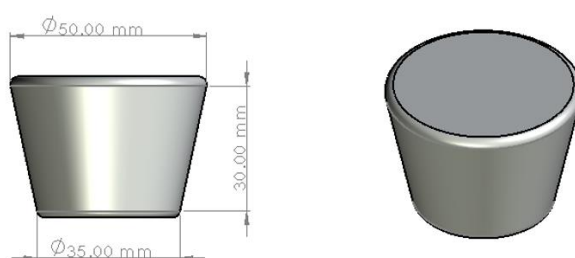


Figura 3.9. Desenho 3D das amostras de RPT com respetivas dimensões.

3.3.2. Equipamento ALSPEK-H

O equipamento ASPEK-H foi usado na primeira fase deste trabalho como medidor do teor de hidrogénio em contínuo dentro do banho de alumínio.

A sonda ALSPEK-H (Figura 3.10), é uma sonda para uso industrial, o que levanta dificuldades em manuseá-la em ambiente laboratorial. Por este motivo foram procuradas alternativas. Do contacto com um fornecedor da empresa *EMC (Environmental Monitoring & Control Limited)* surgiu uma nova sonda de dimensões menores e mais ergonómica com total sincronização com o mostrador da Foseco (Figura 3.11 e Figura 3.12).

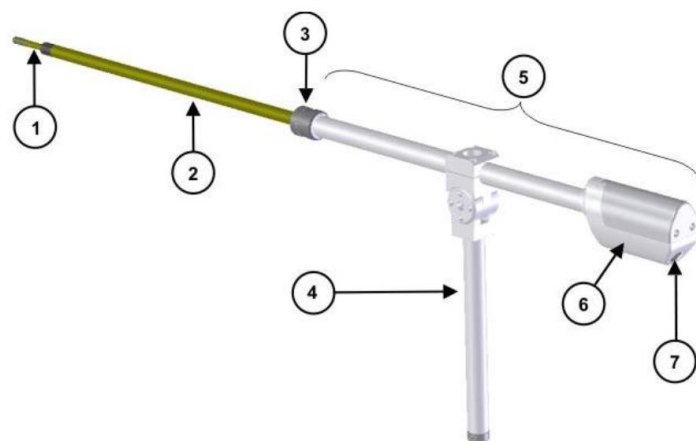


Figura 3.10. Esquema da sonda ALSPEK-H (Foseco): 1- sensor, 2- bainha de cerâmica, 3- Rosca, 4- braçadeira ajustável, 5- cabo, 6- concentrador, 7- conector do cabo



Figura 3.11. Forno com a sonda imersa no banho de alumínio, em operação.



Figura 3.12. Ecrã do ALSPEK-H com pormenor da interface em operação.

3.3.3. Equipamento de Análise Térmica

O sistema de análise térmica usa os módulos de condicionamento de sinal isolados de canal único 6B11 da empresa *Analog Devices* que podem ser configurados para vários tipos de termopar. Permite uma frequência de amostragem máxima de 10 Hz e uma resolução de 16 bits. No entanto, o sistema de aquisição usado neste trabalho foi o da *Heraeus electro Nite* (PhaseLab) com uma frequência de medição de 10 Hz, que permitiu obter uma curva de temperatura/tempo com resolução suficiente, que depois foi melhorada por uma função de aproximação da curva matemática (suavização).

O sistema de análise térmica tem uma precisão de medição de $\pm 0,5$ °C. Um esquema do *layout* do equipamento de análise térmica é apresentado na Figura 3.13, onde é possível observar o terminal de medição conectado à caixa eletrónica e ao computador.

Foram utilizados termopares tipo K (Chromel® 12-Alumel® 13) para os cartuchos de análise térmica (como apresentado na secção 3.2) e cabos de contato.

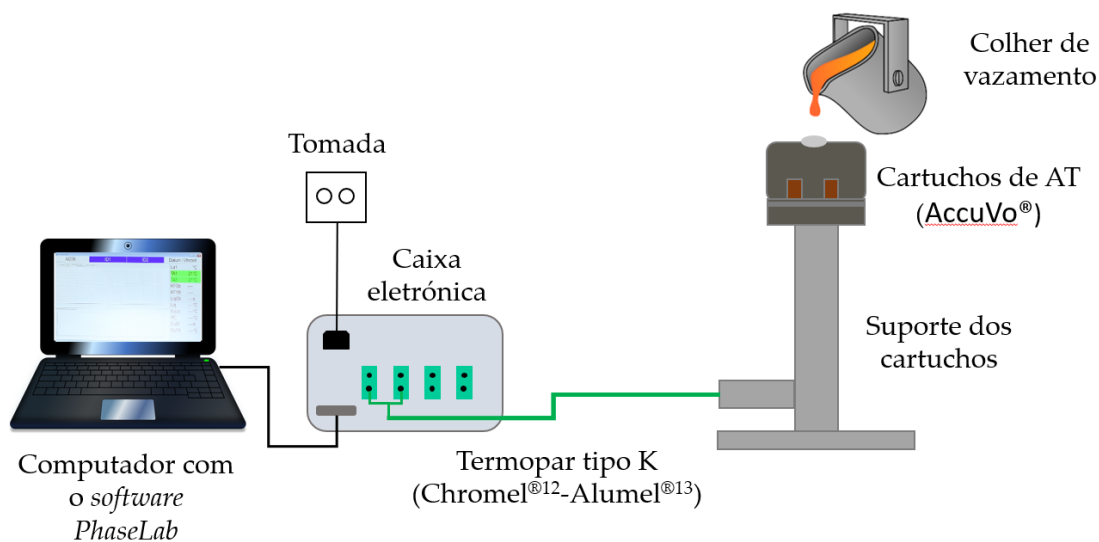


Figura 3.13. Esquema experimental do dispositivo de ligação do sistema de análise térmica utilizado para as experiências.

Na Figura 3.14 encontra-se uma fotografia do cartucho de AT representado no esquema da Figura 3.13 conectado ao suporte para melhor visualização do posicionamento dos mesmos.



Figura 3.14. Cartucho de análise térmica inserido no suporte, representado no esquema da Figura 3.13.

3.4. Determinação da densidade/ Caracterização física

Como mencionado na secção 3.3.1. do teste de RPT resultam duas amostras: uma solidificada em vácuo e uma solidificada à pressão atmosférica. A densidade de cada uma dessas amostras foi calculada de acordo com o Princípio de Arquimedes, através da Equação 3.1:

$$\rho_m = \frac{M\rho_w}{M - M_w}$$
Equação 3.1

Onde ρ_m é a densidade da amostra, M é a massa da amostra, M_w é a massa da amostra dentro de água e ρ_w a densidade da água. A Figura 3.15 apresenta a fotografia da balança eletrónica com sensibilidade de 0,001 g, com o sistema para determinação da densidade pelo *Princípio de Arquimedes*. A primeira leitura foi imediatamente registada antes de ocorrer uma penetração significativa de água nas cavidades internas, aumentando artificialmente o peso aparente da amostra.

O índice de densidade correspondente foi determinado com recurso à Equação 3.2:

$$ID = \frac{d1 - d2}{d1} \times 100$$
Equação 3.2

Onde ID é o índice de densidade, $d1$ é a densidade da amostra solidificada à pressão atmosférica e $d2$ a densidade da amostra solidificada sob vácuo.



(a)



(b)

Figura 3.15. Balança eletrónica com sistema de determinação da densidade pelo método de Arquimedes. (a) amostra a ser pesada fora de água e (b) amostra a ser pesada dentro de água.

3.5. Caracterização microestrutural

3.5.1. Preparação metalográfica

A preparação metalográfica incluiu corte, polimento (desbaste e acabamento) e ataque químico.

Todas as amostras, resultantes dos cartuchos de análise térmica e do teste de RPT, foram cortadas pelo centro geométrico numa máquina de corte (*Discotom*) com um disco abrasivo em modo automático. Na Figura 3.16 e na Figura 3.17, encontra-se um desenho ilustrativo da sequência de corte aplicada para cada uma das amostras.

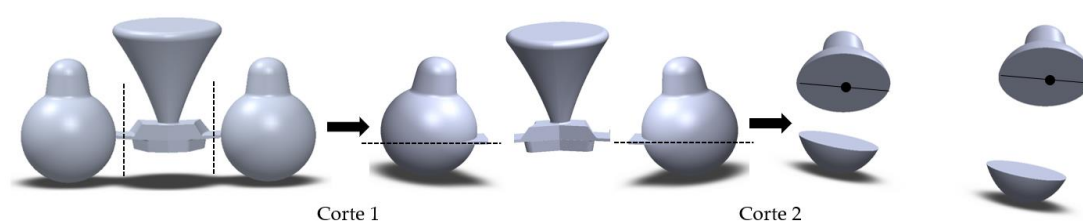


Figura 3.16. Desenho ilustrativo das operações de corte das amostras dos cartuchos de análise térmica.

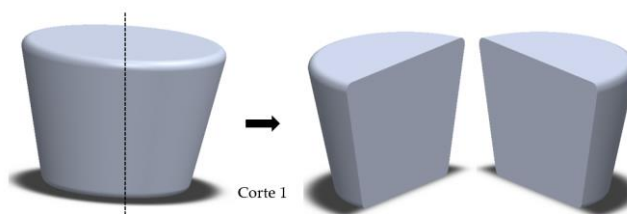


Figura 3.17. Desenho ilustrativo das operações de corte das amostras do ensaio RPT.

O polimento foi realizado mecanicamente: desbaste e acabamento. A etapa inicial do polimento foi executada com lixas de carboneto de silício com a sequência 180/320/600/1000/1200 mesh a 300 rpm usando água como lubrificante. O acabamento foi realizado com suspensão de diamante de 6 e 1 μm num pano a 150 rpm, posteriormente, num pano *OP-Chem* com suspensão de sílica coloidal de 0,03 μm . Para o ataque químico as amostras foram mergulhadas, entre 1-2 minutos, numa solução de 0,5HF, de modo a revelar a microestrutura.

As amostras recolhidas do teste RPT apenas sofreram as etapas de corte e polimento até à lixa de 600 mesh para posterior análise visual.

3.5.2. Microscopia e Microanálise

A observação das microestruturas efetuou-se por microscopia ótica através de um microscópio ótico *LEICA DM400 M* e com uma câmara *LEICA DFC420* e com recurso ao software *LEICA LAS EZ V4.8* adquiriram-se imagens representativas da microestrutura.

A técnica de SEM foi utilizada para analisar a microestrutura com uma ampliação mais elevada e observar fases não detetadas no MO. Com a mesma técnica e recorrendo ao EDS (*Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy* - microanálise por raios X) foi possível obter uma informação elementar da composição química de partículas intermetálicas presentes nas amostras. O microscópio utilizado foi um *FEI Quanta 400FEG ESEM / EDAX Genesis X4M* de alta resolução (*Schottky*).

3.5.2.1. Análise quantitativa

A literatura incidente nas ligas de alumínio vazadas reporta análises em microscopia ótica da microestrutura, medição do SDAS, medição e quantificação das partículas de (Si) e quantificação da porosidade. São vários os estudos que mencionam o uso de programas de análise de imagem como ferramenta de quantificação da porosidade, contudo, nenhum deles descreve a técnica e a parametrização das várias etapas do *software*, o que dificulta a sua replicação.

Esta lacuna, aparentemente simples de colmatar, carece de horas de trabalho laboratorial para perceber o tipo de preparação metalográfica necessária para obter resultados representativos de cada amostra e, mais importante ainda em trabalhos de investigação, obter resultados passíveis de serem reproduzidos. Deste modo, foi feito um estudo preliminar incidente na técnica de análise de imagem para quantificação da porosidade, medição do SDAS e quantificação do (Si) eutético. O objetivo foi que a técnica fosse replicável para análise e quantificação das partículas e da porosidade durante todo o trabalho experimental e suscetível de ser reproduzido em trabalhos futuros em componentes obtidos com diferentes métodos de vazamento.

O procedimento de parametrização usado para a quantificação da porosidade (sendo esta uma variável fulcral no trabalho) pode ser consultado no Anexo A.

Quantificação do (Si) eutético

A quantificação do (Si) eutético por análise de imagem em microscopia ótica à semelhança da quantificação da porosidade foi feita com recurso ao mesmo separador *Analysis/Automatic Measurements*. A preparação metalográfica difere neste caso, uma vez que o objetivo é que o (Si) esteja bem definido. Desse modo a preparação metalográfica segue o procedimento da secção 3.5.1.

A análise quantitativa do (Si) foi executada a uma ampliação de 500x em 30 campos com a mesma parametrização do software utilizada para quantificação da porosidade à exceção das etapas 2, 3 e 5 (ver Figura A.4, Figura A.5 e Figura A.7 do Anexo A). As partículas de (Si) apresentam uma tonalidade de cinzento ligeiramente inferior aos poros pelo que os parâmetros *Sharpen Grey Transitions (Deliniate)* da etapa 2 (*image processing pré-filter*) foi aplicado, mas com tamanho 50, pelo mesmo motivo a etapa 3 (*Adjust Threshold*) também foi ajustada de forma diferente. Ao contrário da quantificação da porosidade a etapa 5 (*Binary Image Editing*) foi bastante utilizada para a quantificação das partículas de (Si). Mesmo com os ajustes anteriores o software pode quantificar porosidades, pelo que foi necessária uma edição manual.

Tamanho de grão de α -Al e medição do SDAS

A medição do tamanho de grão de α -Al das microestruturas foi efetuada de acordo com os procedimentos da norma ASTM E 112 [19]. Realizaram-se 30 medições por campo, num total de 30 campos a uma ampliação de 100x.

Na Figura 3.18a. encontra-se um esquema representativo das dendrites e da diferença entre o DAS e o SDAS. O SDAS foi medido pelo método da interceção da linha a uma ampliação de 50x, exemplificado na Figura 3.18b. e pela fórmula da Equação 3.3:

$$SDAS = \frac{Cl}{n^{\circ} \text{ interações}} \quad \text{Equação 3.3}$$

Onde Cl representa o comprimento da linha que intersesta os braços secundários das dendrites.

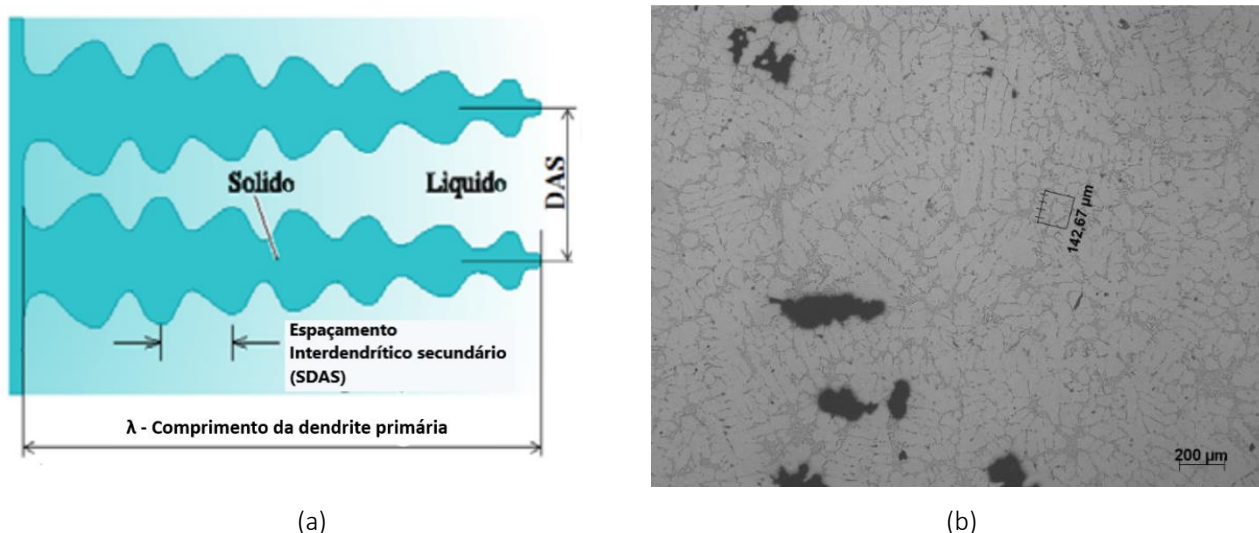


Figura 3.18. (a) Representação esquemática das dendrites mostrando a diferença entre o DAS e o SDAS, adaptado de [20] e (b) exemplo de medição do SDAS.

3.6. Antecipação da porosidade: relação entre ID, a medição direta do hidrogénio no banho e a porosidade

A relação entre a porosidade e o teor de hidrogénio no banho estabeleceu-se através de uma correlação linear entre a porosidade quantificada na amostra de análise térmica e o teor de hidrogénio quantificado diretamente no banho (equipamento descrito em 3.3.2). Dos mesmos banhos retiraram-se amostras para o teste de RPT e estabeleceu-se uma correlação linear entre o ID e a porosidade.

3.6.1. Representatividade da distribuição da microporosidade

Após a análise quantitativa da porosidade nas amostras utilizando o método descrito no Anexo A, a reprodutibilidade dos resultados foi testada em 10 amostras com $ID=13,4\% \pm 0,5$. Este teste realizou-se para comparar a distribuição da percentagem de porosidade avaliada na superfície da amostra com a sua distribuição no volume da mesma. Assim, realizou-se uma análise quantitativa da amostra em níveis sequenciais diferentes com o seguinte procedimento: (1) quantificação da microporosidade na superfície polida; (2) desbaste de 2 mm; (3) nova preparação metalográfica e nova quantificação da superfície polida. Este procedimento foi repetido duas vezes. A Figura 3.19 esquematiza o procedimento realizado neste teste.

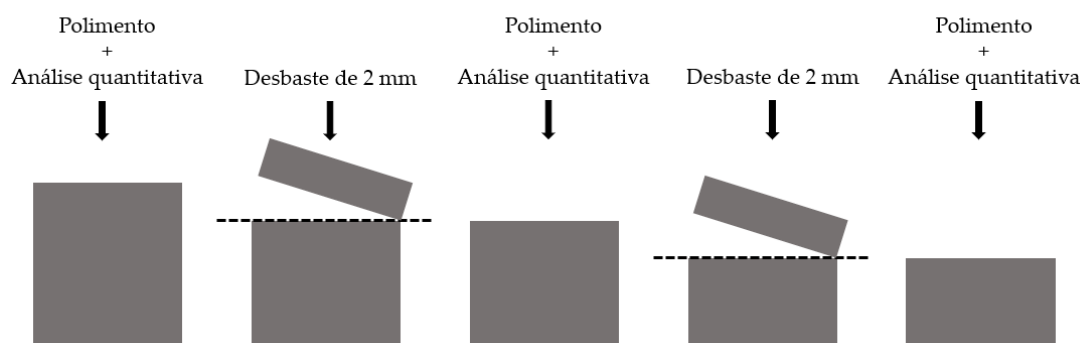


Figura 3.19. Esquema do procedimento para o estudo da representatividade da porosidade quantificada na superfície da amostra.

Após a quantificação nos três níveis da amostra, foi realizado um teste *T de Student* utilizando a ferramenta de análise de dados do Microsoft Excel. Este teste permite determinar se dois conjuntos de dados analisados são significativamente diferentes. Deste modo, pode ser aferido se a percentagem de porosidade obtida num plano da amostra representa todo o volume da mesma.

3.7. Previsão da qualidade do banho, antes do vazamento, com Análise Térmica

Neste subcapítulo dos materiais e métodos experimentais será descrita a metodologia adotada nesta fase do estudo. Os equipamentos utilizados já foram descritos na secção 3.3.3. O presente subcapítulo irá obedecer à seguinte estrutura:

I. Metodologia de Análise Térmica

Nesta secção serão identificados os resultados que se extraem do equipamento de aquisição de dados, o tratamento matemático dos resultados e por fim será apresentada a metodologia utilizada para determinação dos pontos característicos da curva de arrefecimento.

II. Descrição do procedimento experimental para as três etapas desta fase:

Nesta secção será apresentado o procedimento experimental adotado para as três fases deste estudo: (1) Estudo da influência do ID na curva de arrefecimento sem tratamentos ao banho; (2) estudo da influência do ID na curva de arrefecimento com afinação do grão de α -Al e (3) estudo da influência do ID na curva de arrefecimento com modificação do (Si) eutético.

3.7.1. Metodologia de Análise Térmica

A previsão da qualidade do banho antes do vazamento com recurso à ferramenta de análise térmica tem vindo a ser estudada para banhos com tratamento de afinação do grão de α -Al e modificação do (Si) eutético. A avaliação do teor de hidrogénio ou da existência, ou não, de um banho desgaseificado é um ponto inovador neste trabalho. Neste sentido foram feitas 30 experiências preliminares até ser estabelecido o procedimento. Essas experiências estiveram relacionadas com parâmetros como: (1) a ordem de fusão da carga, (2) a temperatura de vazamento, (3) o equipamento de aquisição das curvas de arrefecimento, (4) espessura dos termopares dos cartuchos de análise térmica e (5) tratamento matemático das curvas de arrefecimento.

3.7.1.1. Registo e suavização da curva de arrefecimento da liga

Como mencionado na secção 3.3.3. deste capítulo utilizou-se o *software* PhaseLab para registo dos instantes temperatura/tempo aquando da solidificação das amostras.

Os sinais elétricos gerados pelos termopares foram captados pelo sistema de aquisição de dados com uma frequência de 10 Hz. Esta leitura apresentou um ruído de sinal que impossibilita a leitura dos parâmetros

desejados (ver Figura 3.20). Segundo, o tipo de ruído encontrado nestes sinais pode ser classificado como ruído de frequência intermédia, apresentando-se como pequenos picos adicionados ao sinal original. Este ruído pode ter origem na proximidade da rede elétrica.

Com a finalidade de minimizar este ruído foi conduzido um estudo onde as curvas de arrefecimento, a primeira e a segunda derivada em função do tempo foram suavizadas com três intervalos de pontos: 10, 20 e 30 pontos. Conforme o tamanho do intervalo aumenta, as frequências menores do sinal são eliminadas. No entanto, estas frequências podem conter informações relevantes. Deste modo, é importante estabelecer um compromisso entre o intervalo de suavização dos dados, que permite uma boa leitura da curva, e a informação importante para o estudo.

Para todas as experiências os dados foram exportados do PhaseLab em formato Excel e tratados matematicamente (suavização e cálculo das respetivas derivadas) por uma folha adaptada de um código desenvolvido noutro estudo [21] com base na análise Newtoniana. A folha de cálculo adaptada permite escolher o número de pontos de suavização da curva. Nos estudos preliminares foram obtidas várias curvas suavizadas com 10, 20 e 30 pontos.

Na Figura 3.20 encontra-se, a título de exemplo, uma curva de arrefecimento projetada a partir dos dados obtidos do PhaseLab de registo da solidificação de uma amostra.

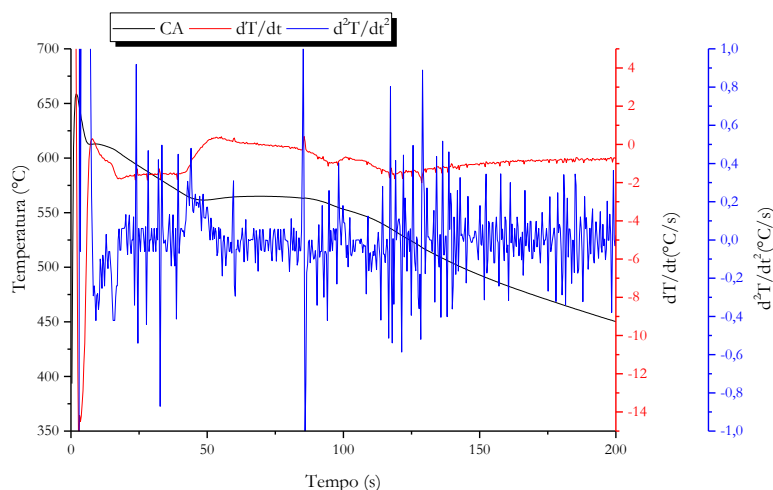


Figura 3.20. Exemplo de uma curva de arrefecimento com a primeira e a segunda derivada sem suavização das curvas.

Na Figura 3.21 encontra-se, a título representativo, o resultado da suavização da curva de arrefecimento segundo o modelo de suavização Newtoniano adotando um intervalo de 30 pontos. Pode verificar-se a isenção de ruído, no entanto, tanto na primeira, como na segunda derivada, a intensidade dos picos é baixa quando

comparada com a curva suavizada com 20 pontos (Figura 3.22). Na Figura 3.23 encontra-se uma curva de arrefecimento suavizada com 10 pontos. Note-se que houve um aumento de ruído comparativamente com as duas anteriores. Com base nestas análises, e de modo a estabelecer um compromisso entre obter curvas com menor ruído com a menor perda de informação do sinal, o tratamento de suavização aplicado foi o do modelo Newtoniano com 20 pontos para todas os ensaios com análise térmica.

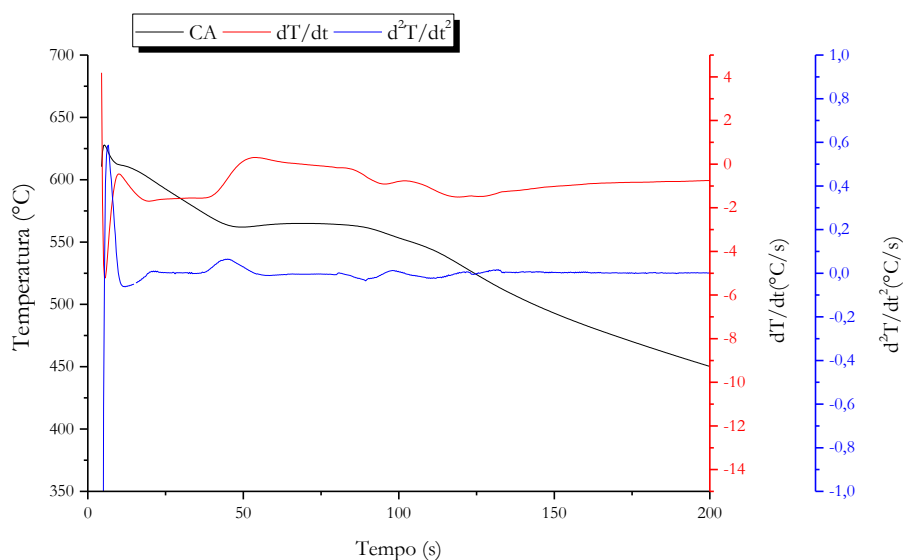


Figura 3.21. Exemplo de uma curva de arrefecimento com a primeira e a segunda derivada suavizadas com 30 pontos.

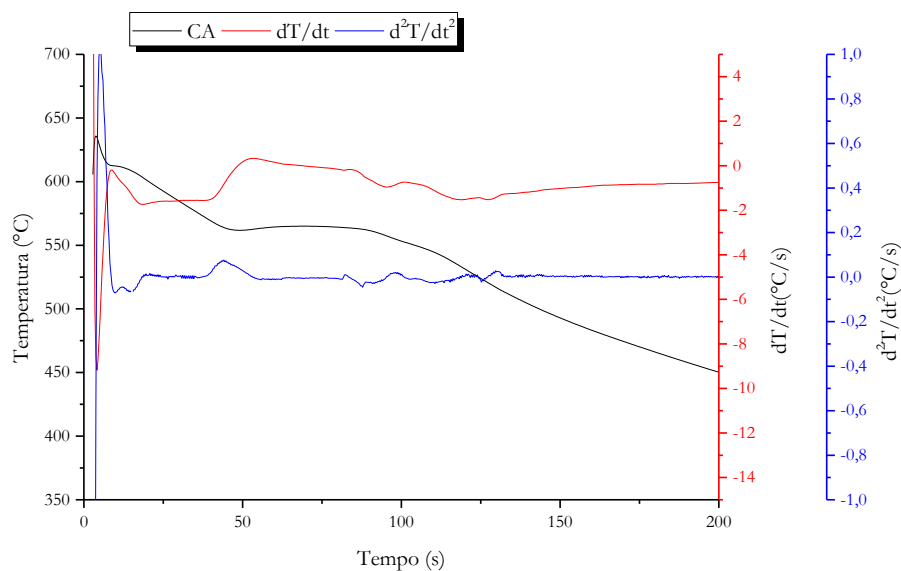


Figura 3.22. Exemplo de uma curva de arrefecimento com a primeira e a segunda derivada suavizadas com 20 pontos.

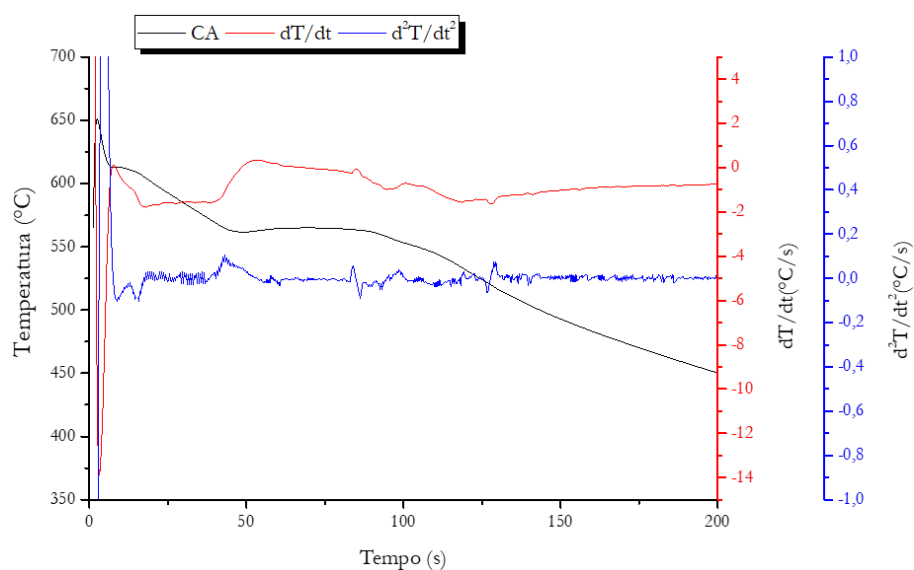


Figura 3.23. Exemplo de uma curva de arrefecimento com a primeira e a segunda derivada suavizadas com 10 pontos.

3.7.1.2. Interpretação das curvas de arrefecimento

Após o tratamento matemático da curva de arrefecimento, as mesmas foram projetadas graficamente e analisadas com o objetivo de serem determinados os eventos térmicos associados.

Na Tabela 3.2, encontram-se os eventos térmicos que foram determinados durante este estudo.

Na Figura 3.24, encontra-se uma curva de arrefecimento, primeira e segunda derivada, típicas de uma liga de AlSi7Mg. Como pode ser observado a curva de arrefecimento da liga de trabalho apresenta dois patamares isotérmicos que são bem explícitos, mas na observação da primeira derivada é possível observar quatro zonas importantes:

- i. A precipitação da fase primária α -Al com uma estrutura dendrítica (região líquida);
- ii. Temperatura da reação eutética de Al + Si (região eutética de Al + Si);
- iii. Temperatura de formação da fase Mg_2Si (região eutética rica em Mg);
- iv. Fim da solidificação.

Tabela 3.2. Eventos térmicos determinados e os respectivos símbolos

Símbolo	Interpretação
$T_N^{\alpha-Al}$	Temperatura de nucleação do Al primário (α)
$T_{Min}^{\alpha-Al}$	Temperatura mínima do Al primário (α)
$T_G^{\alpha-Al}$	Temperatura de crescimento do Al primário (α)
$\Delta T_R^{\alpha-Al}$	Recalescência do Al primário (α)
T_N^E	Temperatura de nucleação do eutético Al-Si
T_{Min}^E	Temperatura mínima do eutético Al-Si
T_G^E	Temperatura de crescimento do eutético Al-Si
T^{Mg_2Si}	Temperatura de nucleação do eutético Mg_2Si
T_{Fim}^S	Temperatura de fim de solidificação
ΔT_R^E	Recalescência do eutético Al-Si
ΔT_G^E	Temperatura de depressão do eutético Al-Si
$t_N^{Al-\alpha}$	Tempo de nucleação do α -Al
$t_{Min}^{Al-\alpha}$	Tempo mínimo do α -Al
$t_G^{Al-\alpha}$	Tempo de crescimento do α -Al
t_N^E	Tempo de nucleação do eutético
t_{min}^E	Tempo mínimo do eutético
t_G^E	Tempo de crescimento do α -Al
t^{Mg_2Si}	Tempo da precipitação da fase Mg_2Si
t_{Fim}^S	Tempo de fim da solidificação

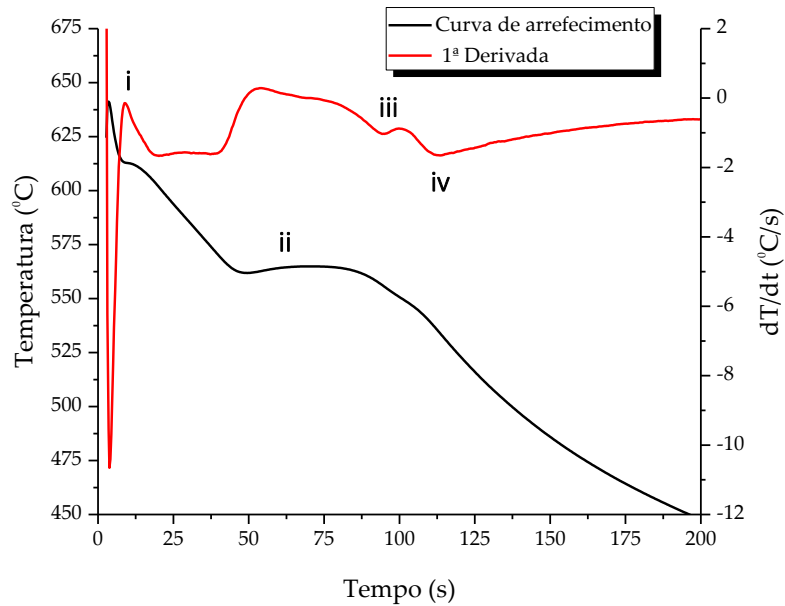


Figura 3.24. Curva de arrefecimento e a primeira derivada com identificação dos principais eventos térmicos: i. precipitação da fase primária α -Al; ii. reação eutética de (Al) + (Si); iii. precipitação da fase Mg_2Si ; iv. fim da solidificação.

Na Figura 3.25 encontra-se o procedimento adotado para determinação de cada evento térmico a partir da análise de cada curva de arrefecimento. Esta metodologia foi adotada com base numa revisão feita por *Barlow et al.* [22] e *Ihsan-ul-haq et al.* [23]. A determinação da $T_N^{\alpha-Al}$ (Figura 3.25a.) foi identificada pelo primeiro máximo da segunda derivada da curva de arrefecimento, uma vez que apenas com a análise da primeira derivada não foi possível identificar o ponto mínimo correspondente à inversão do declive da curva de arrefecimento. Os pontos característicos da reação eutética, $T_{Min}^{\alpha-Al}$ e $T_G^{\alpha-Al}$ foram determinadas pelo ponto máximo da primeira derivada. Quando a primeira derivada não intercecta o valor 0, admite-se o mesmo valor para os dois eventos térmicos. Para determinação dos eventos da solidificação do eutético (Figura 3.25b.) para além da primeira derivada recorreu-se também à segunda derivada. A interceção da segunda derivada com o 0 permite identificar os mínimos e os máximos da primeira derivada e com isso determinou-se de forma precisa os eventos térmicos. O mesmo procedimento foi utilizado para determinar a formação da fase rica em magnésio (T^{Mg_2Si}) e para determinação do fim da solidificação (T_{Fim}) (Figura 3.25c.).

A recalescência do α -Al primário é determinada com base na Equação 3.4:

$$\Delta T_R^{\alpha-Al} = T_G^{\alpha-Al} - T_{Min}^{\alpha-Al} \quad \text{Equação 3.4}$$

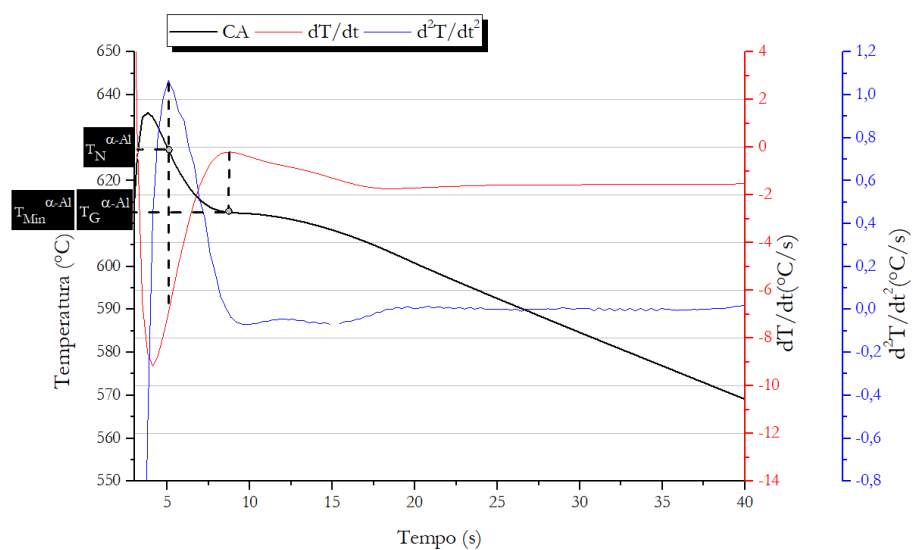
A recalescência do eutético Al-Si com base na Equação 3.5:

$$\Delta T_R^E = T_G^E - T_{Min}^E \quad \text{Equação 3.5}$$

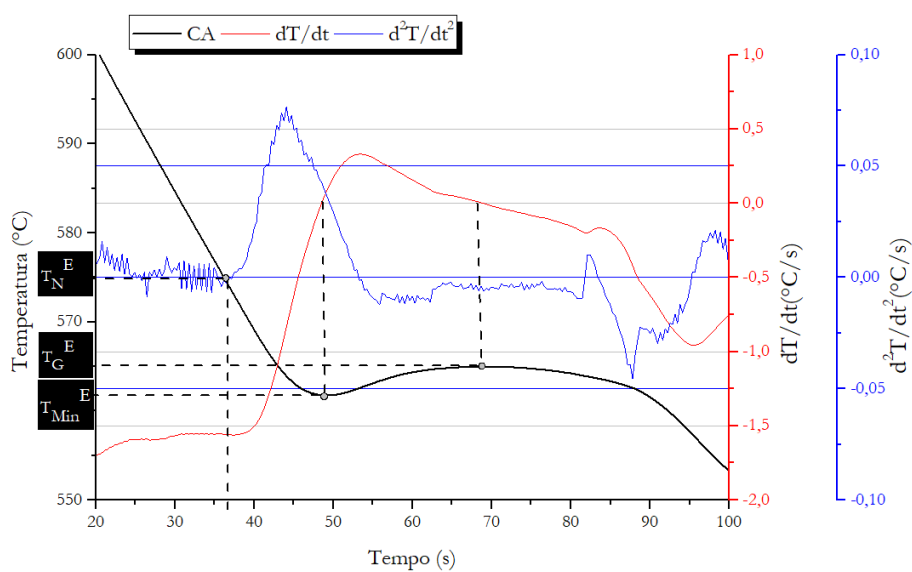
A temperatura de depressão do eutético Al-Si com base na Equação 3.6:

$$\Delta T_G^E = T_{G,N\grave{a}o\ Modificado}^E - T_{G,Modificado}^E$$

Equação 3.6



(a)



(b)

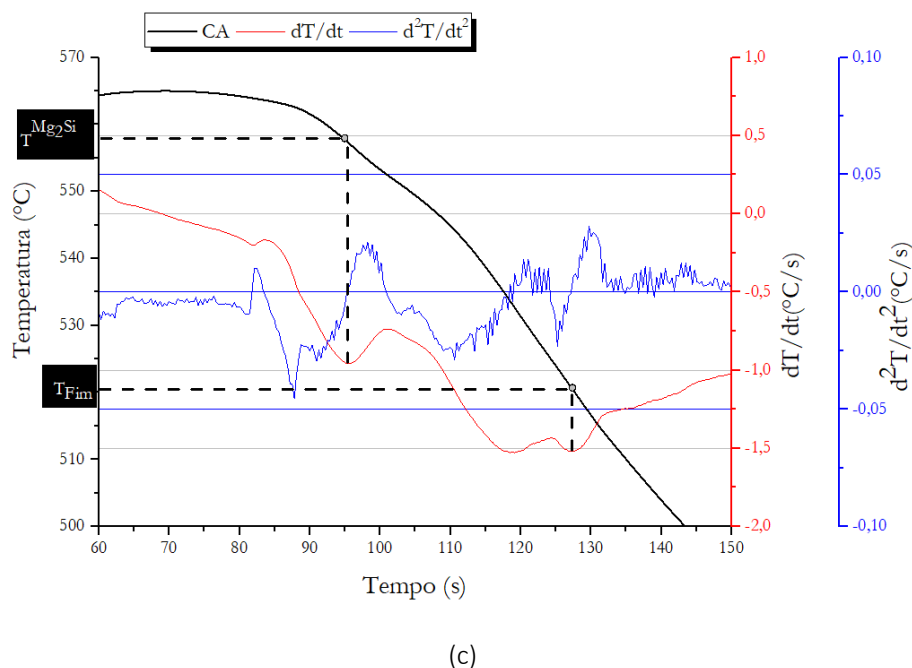


Figura 3.25. Metodologia de determinação dos eventos térmicos da curva de arrefecimento: (a) ampliação da zona do próeutético; (b) ampliação do patamar isotérmico da reação eutética; (c) ampliação da zona da precipitação da fase rica em magnésio e do fim da solidificação.

De acordo com a literatura a determinação do ponto de coerência dendrítica (PCD) pode ser feito através de vários métodos, dentro dos apresentados três são os mais utilizados:

1. O método dos dois termopares usando a diferença mínima de temperatura;
2. O método do termopar único, utilizando o primeiro mínimo da segunda derivada da curva de arrefecimento e/ou o ponto comum da segunda e terceira derivada no eixo zero;
3. O método dos três termopares que determina a difusividade térmica durante a solidificação;
4. O primeiro mínimo da curva dT/dt após a temperatura de liquidus máxima.

Uma vez que neste trabalho foram utilizados cartuchos fechados com um termopar no centro, os métodos 1 e 2 foram excluídos. Foram determinados PCD com o método 3 e com o método 4, no entanto, o método 4 apresentou menos erro de utilizador, isto devido ao facto da segunda derivada ter mais ruído que a primeira derivada. Assim, neste estudo determinou-se o PCD com base no primeiro mínimo da primeira derivada após a temperatura de liquidus máxima [24, 25]. Na Figura 3.26, encontra-se o procedimento adotado para determinação do PCD e da velocidade de arrefecimento média que foi obtida na zona pastosa de cada curva de arrefecimento.

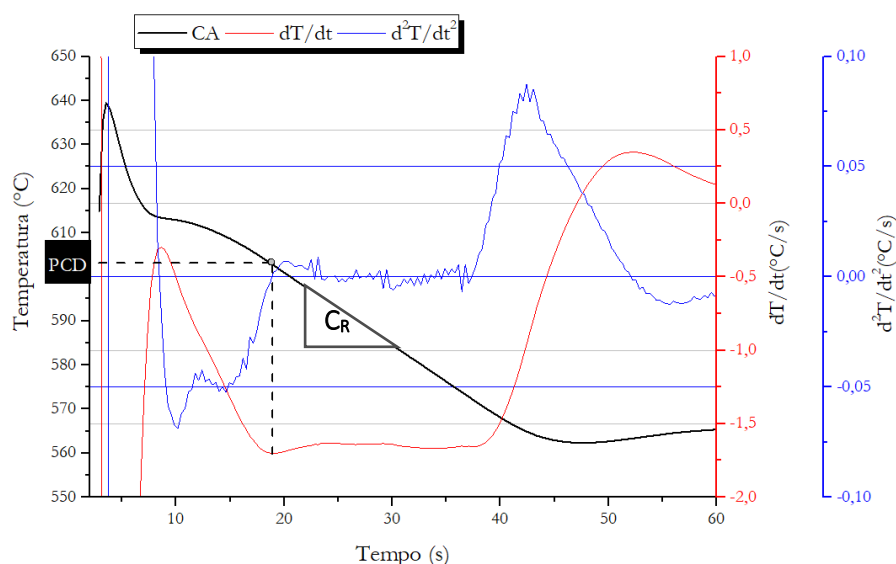


Figura 3.26. Exemplo do método utilizado para determinação do PCD e da velocidade de arrefecimento (C_R).

Pela interpretação matemática sabe-se que a integração de uma curva fornece a área por baixo da mesma e que o sinal lido na primeira derivada fornece informação sobre o calor latente libertado. Neste sentido calculou-se a área por baixo de cada pico para comparações e correlação com as diversas variáveis. A área referente a cada pico da curva de arrefecimento foi calculada com recurso ao programa Origin, como demonstrado na Figura 3.27.

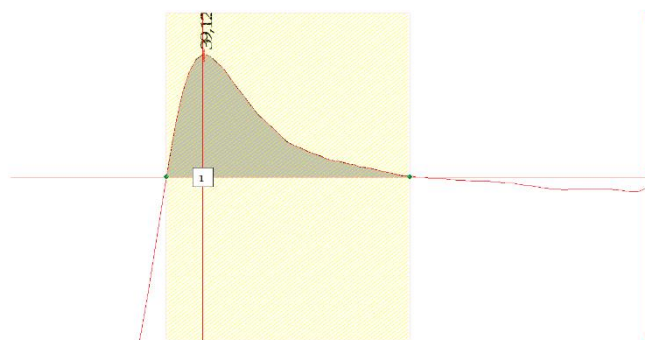


Figura 3.27. Exemplo de aplicação da curva da 1ª derivada para calcular a área por baixo do pico da primeira derivada.

3.7.2. Processamento dos banhos

Os banhos metálicos apresentam muitas variáveis, desde a composição química, ao volume de material fundido e, conseqüentemente, à área de exposição à atmosfera, o teor de gás dissolvido, o cadinho de fusão, as ferramentas de manipulação, entre outras. Também a solidificação é afetada por muitas variáveis que podem mascarar os resultados, como o processo de vazamento, se é direto do cadinho ou através de uma colher de vazamento, a exposição à atmosfera, a humidade e, mais importante, a moldação do componente que dita a

velocidade de arrefecimento e a estrutura de solidificação. Deste modo, é extremamente importante que todos os ensaios cumpram um conjunto de parâmetros pré-definidos, para limitar a flutuação das variáveis do processo àquela que pretende ser estudada. Com vista a limitar a variação do processo, foi desenhado um procedimento experimental baseado em ensaios preliminares.

3.7.2.1. Metodologia do estudo da influência do ID na curva de arrefecimento

Na Figura 3.28 encontra-se o procedimento estabelecido após os estudos preliminares. Para cada experiência foram pré-aquecidos quatro Kg de lingote de fusão primária num cadinho de grafite usando um forno elétrico com 4,5 kW a 400 °C durante duas horas para secar a carga. Posteriormente o material foi fundido a 760 °C com proteção de argon. Uma vez que o banho não era desgaseificado, a forma encontrada para minimizar a presença de hidrogénio e poder obter valores de ID baixos foi o uso de lingote de fusão primária, o pré-aquecimento para secagem da carga e a proteção de argon. Após a fusão e homogeneização do banho a primeira série de amostras foram vazadas. Foram produzidos cinco cartuchos de análise térmica (duas amostras por cartucho) e por cada vazamento foi feito um teste de RPT, os vazamentos foram feitos sucessivamente, com intervalo de 15 minutos. Para obtenção de amostras com um valor de ID elevado, após a primeira série o argon foi desligado e o banho permaneceu a absorver hidrogénio naturalmente por duas horas. A segunda série de amostras seguiu o procedimento da primeira.

Foram obtidos cinquenta valores de ID diferentes compreendidos entre 0 e 19%.

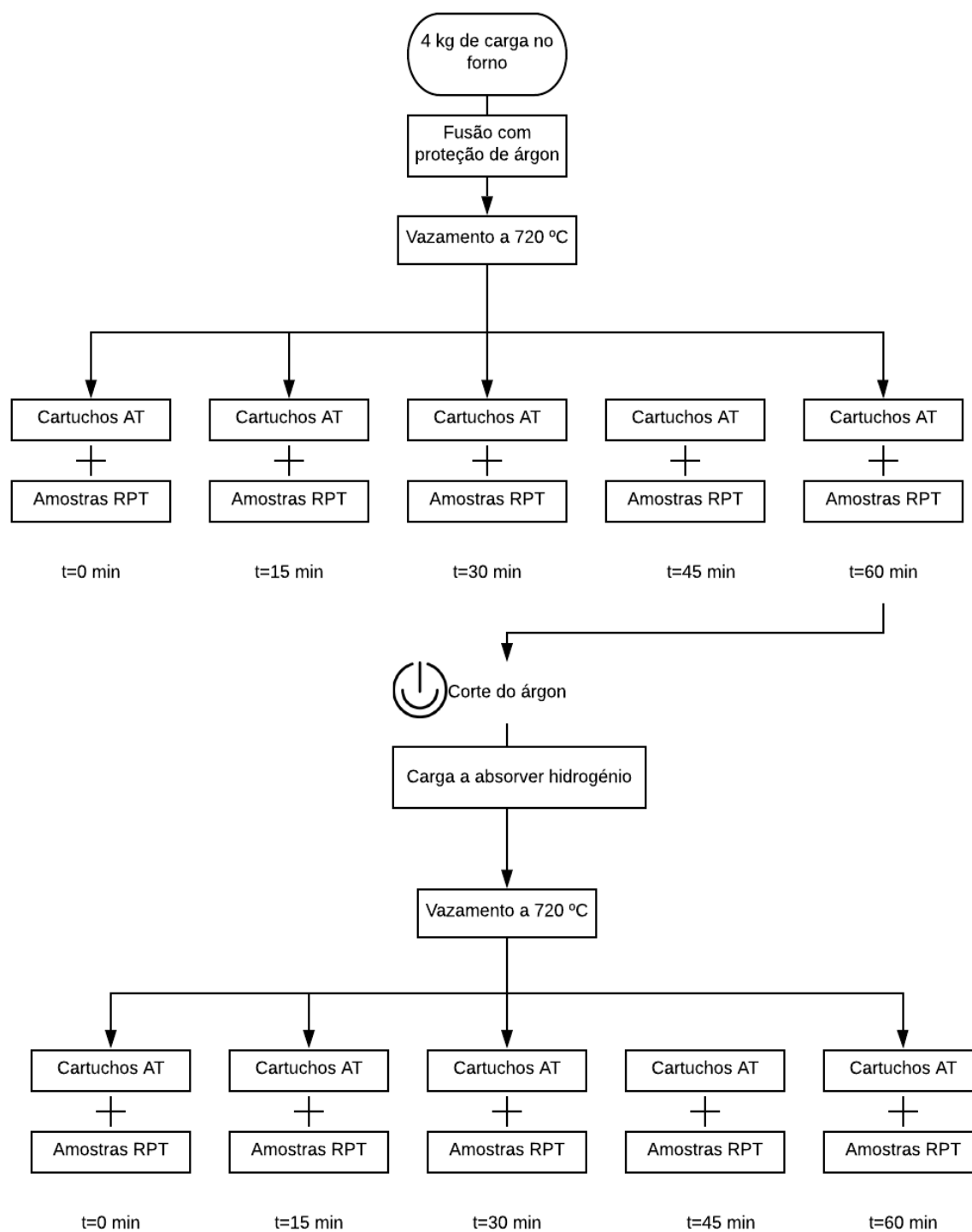


Figura 3.28. Esquema do procedimento realizado para obtenção de amostras com ID diferentes para cada experiência.

3.7.2.2. Estudo da influência do ID na curva de arrefecimento com afinação do grão de α -Al

O estudo da influência do ID na curva de arrefecimento com afinação de grão de α -Al foi realizado com a afinação do grão de α -Al adicionando titânio e boro ao banho na forma de liga-mãe Al5Ti1B, recorrendo a banhos com, e sem, proteção de árgon e depois investigando o seu impacto na curva de arrefecimento e na

microestrutura, através da CCA apresentada na secção 3.7 e da caracterização microestrutural descrita na secção 3.5.

Foram utilizados três níveis diferentes de titânio para a afinação de grão de α -Al: 0,15%, 0,45% e 0,90% (percentagens em peso). A quantidade de liga-mãe Al5Ti1B adicionada foi calculada com base no peso da carga de liga de alumínio. A fusão foi agitada com uma vareta, previamente seca, por três minutos para evitar sedimentação do titânio e melhorar a homogeneidade. Para cada teor foi dado um tempo de incubação de 20 minutos [2]. Depois disso, o termopar foi inserido no banho de alumínio e, quando a temperatura atingiu os 720 °C, o teste foi acionado. Uma colher do metal fundido foi vazada num cartucho de areia com câmara dupla (secção 3.2.). As curvas de arrefecimento das amostras solidificadas foram registadas através de um termopar colocado no centro de cada uma das duas amostras. Uma placa de interface do computador, juntamente com um programa de software PhaseLab instalado no computador foram usados para registar e armazenar os dados recolhidos (procedimento descrito em 3.7.).

Para cada adição de liga-mãe Al5Ti1B realizaram-se experiências com, e sem, proteção atmosférica com argon e adotou-se o procedimento da Figura 3.29. Para cada teor de titânio realizaram-se cinco ensaios.

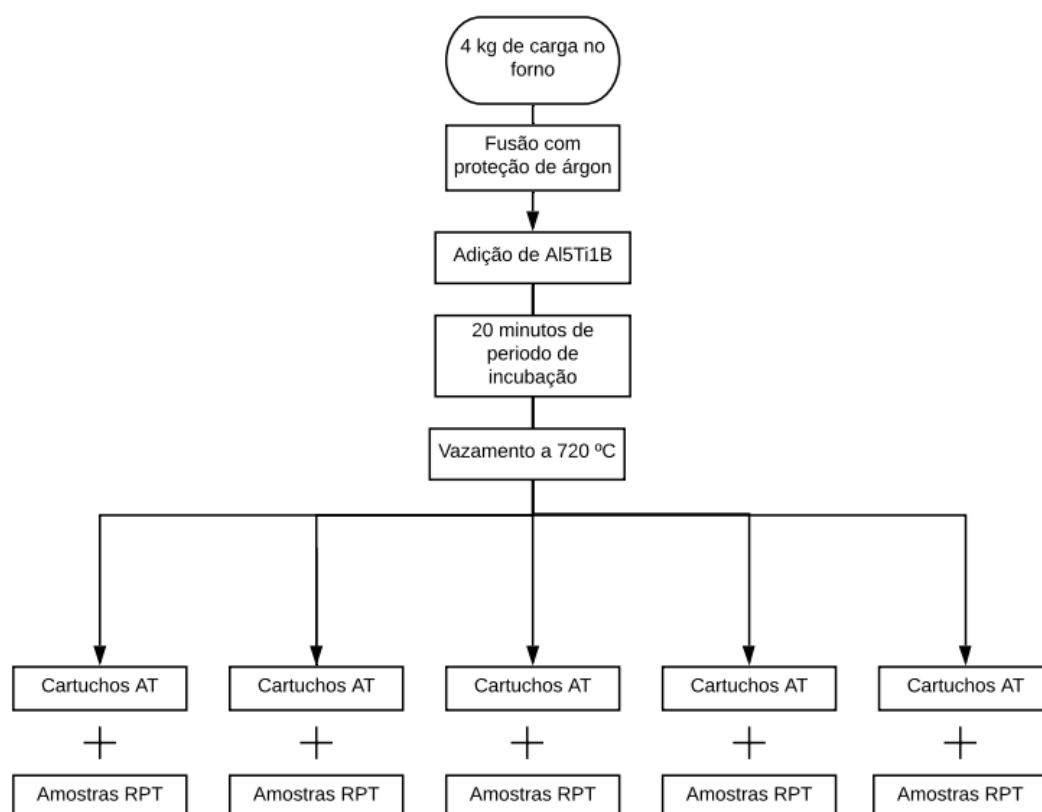


Figura 3.29. Esquema do procedimento realizado para afinação do grão de α -Al, recolha de cinco amostras por cada teor de titânio.

3.7.2.3. Estudo da influência do ID na curva de arrefecimento com modificação do (Si) eutético

O estudo da influência do ID na curva de arrefecimento com a modificação do (Si) eutético foi realizado através da adição ao banho de liga-mãe Al10Sr, recorrendo a banhos com, e sem, proteção de argon e posteriormente investigando o seu impacto na curva de arrefecimento e na microestrutura, através da CCA apresentada na secção 3.7 e da caracterização microestrutural descrita na secção 3.5.

Neste estudo foram utilizados três níveis diferentes de estrôncio: 0,01%, 0,02% e 0,04% (percentagens em peso). A quantidade de liga-mãe adicionada foi calculada com base no peso da carga. A fusão foi agitada com uma vareta, previamente seca, por três minutos para evitar sedimentação do estrôncio e melhorar a homogeneidade do banho. Para cada teor foi dado um tempo de incubação de 20 minutos [2, 12]. Depois disso, o termopar foi inserido no banho de alumínio e, quando a temperatura atingiu os 720 °C, o teste foi acionado. Uma colher do metal fundido foi vazada num cartucho de areia com câmara dupla (ver secção 3.2) e as curvas de arrefecimento das amostras solidificadas foram registadas.

Para cada adição de liga-mãe Al10Sr adotou-se o procedimento da Figura 3.30. Realizaram-se experiências com, e sem, proteção atmosférica e para cada teor de estrôncio realizaram-se cinco ensaios.

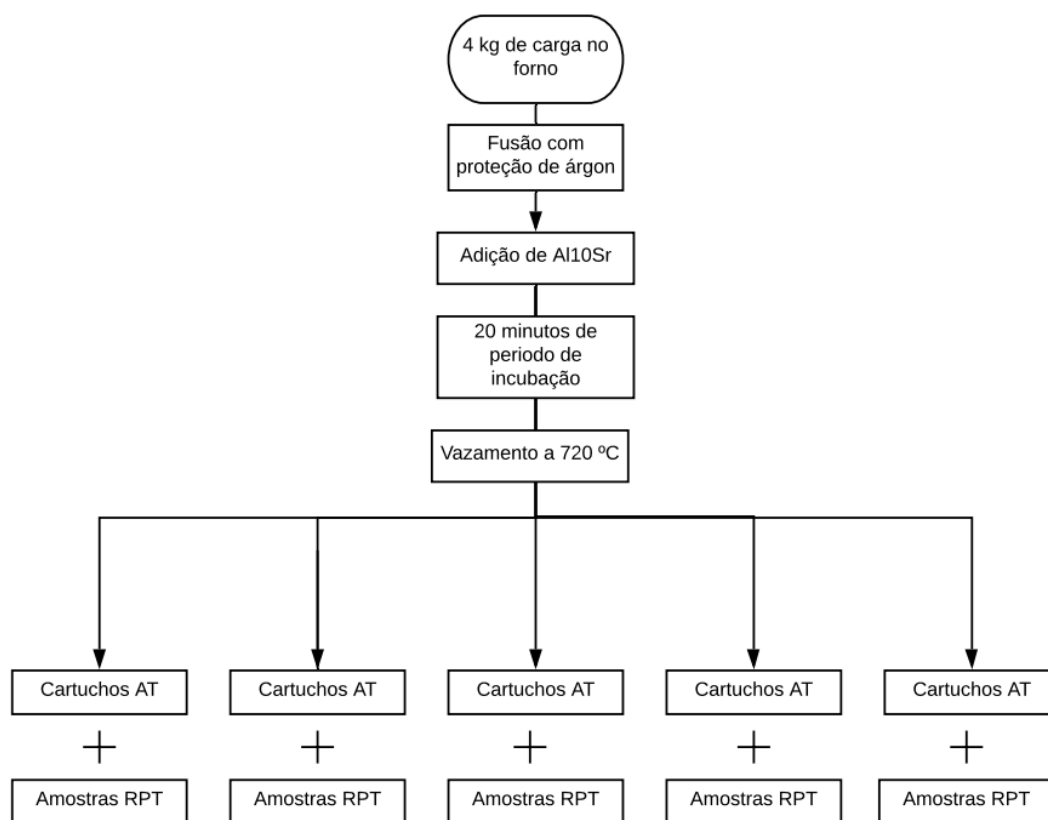


Figura 3.30. Esquema do procedimento realizado para a modificação do (Si), recolha de cinco amostras por cada teor de estrôncio.

Referências bibliográficas

1. Kori, S.A., M.S. Prabhudev, and T.M. Chandrashekharaiiah, Studies on the microstructure and mechanical properties of A356 alloy with minor additions of copper and magnesium. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2009. 62(4): p. 353-356.
2. Gruzleski, J.E., B.M. Closset, and A.F.s. Society, The Treatment of Liquid Aluminum-silicon Alloys. 1990: American Foundrymen's Society, Incorporated.
3. Kaufman, J.G., E.L. Rooy, and A.F. Society, Aluminum Alloy Castings: Properties, Processes, and Applications. 2004: ASM International.
4. Stefanescu, D., J. Davis, and J. Destefani, Metals Handbook, Vol. 15 Casting. ASM International, 1988, 1988: p. 937.
5. Kaufman, J.G. and E.L. Rooy, Aluminum alloy castings: properties, processes, and applications. 2004: Asm International.
6. Totten, G.E. and D.S. MacKenzie, Handbook of Aluminum: Vol. 1: Physical Metallurgy and Processes. Vol. 1. 2003: CRC Press.
7. Zhang, L., et al., Microstructure and grain refining efficiency of Al-5Ti-1B master alloys prepared by halide salt route. Journal of Materials Processing Technology, 2017. 246: p. 205-210.
8. Pattnaik, A.B., et al., Effect of Al-5Ti-1B grain refiner on the microstructure, mechanical properties and acoustic emission characteristics of Al5052 aluminium alloy. Journal of Materials Research and Technology, 2015. 4(2): p. 171-179.
9. Birol, Y., AlB3 master alloy to grain refine AlSi10Mg and AlSi12Cu aluminium foundry alloys. Journal of alloys and compounds, 2012. 513: p. 150-153.
10. Dahle, A., et al., Eutectic nucleation and growth in hypoeutectic Al-Si alloys at different strontium levels. Metallurgical and Materials Transactions A, 2001. 32(4): p. 949-960.
11. Kumari, S.S., R. Pillai, and B. Pai, Structure and properties of calcium and strontium treated Al-7Si-0.3 Mg alloy: A comparison. Journal of Alloys and Compounds, 2008. 460(1-2): p. 472-477.
12. Hegde, S. and K.N. Prabhu, Modification of eutectic silicon in Al-Si alloys. Journal of materials science, 2008. 43(9): p. 3009-3027.
13. Kashyap, K. and T. Chandrashekar, Effects and mechanisms of grain refinement in aluminium alloys. Bulletin of Materials Science, 2001. 24(4): p. 345-353.
14. Schumacher, P. and A. Greer, Heterogeneously nucleated α -Al in amorphous aluminium alloys. Materials Science and Engineering: A, 1994. 178(1-2): p. 309-313.
15. Samuel, A., et al., A metallographic study of grain refining of Sr-modified 356 alloy. International Journal of Metalcasting, 2017. 11(2): p. 305-320.

16. Campbell, J., Chapter 6 - Casting alloys, in Complete Casting Handbook, J. Campbell, Editor. 2011, Butterworth-Heinemann: Oxford. p. 255-390.
17. Guthy, H.V. Evolution of the Eutectic Microstructure in Chemically Modified and Unmodified Al-Si Alloys. Worcester Polytechnic Institute. Degree of Master of Science. 2002
18. Guanglei, L., et al. Effects of Al-Ti-B-RE+ Al-10Sr master alloys on refinement and modification performances of A356 alloy. in IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2018. IOP Publishing.
19. Day, M. and A. Hellawell, The microstructure and crystallography of aluminium—silicon eutectic alloys. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 1968. 305(1483): p. 473-491.
20. Djurdjevič, M. and M. Grzinčič, The effect of major alloying elements on the size of secondary dendrite arm spacing in the As-Cast Al-Si-Cu alloys. Archives of Foundry engineering, 2012. 12(1): p. 19-24.
21. Oliveira, M.J. Aplicação de Métodos de Cálculo Numérico à Determinação do Calor de Reacção de Ligas Metálicas. FEUP. PAPCC Examination. 1996
22. Barlow, J. and D. Stefanescu, Computer-aided cooling curve analysis revisited. Transactions-American Foundrymen's Society 1998: p. 349-354.
23. Shin, J.-S. and Z.-H. Lee, Computer-aided cooling curve analysis of A356 aluminum alloy. Metals and Materials International, 2004. 10(1): p. 89-96.
24. G, P., J. Sokolowski, and R.s. Lashkari, A Case Based Reasoning aluminium thermal analysis platform for the prediction of W319 Al cast component characteristics. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 2009. 36.
25. Eigenfeld, I.K. and I.M. Djurdjevic, Impact of casting parameters and chemical composition on the solidification behaviour of Al-Si-Cu hypoeutectic alloy.

Capítulo 4

Apresentação e Discussão de Resultados

O presente capítulo tem por objetivo principal a apresentação e discussão dos resultados deste trabalho experimental. Centra-se na previsão da qualidade do banho antes do vazamento. Desenvolveu-se em três fases cuja ordem de acontecimento foi projetada, e estudada, para que a fase posterior beneficiasse da fase precedente.

- ✓ Na primeira fase desenvolveram-se estudos preliminares de caracterização da microestrutura em bruto de fundição.
- ✓ A segunda fase focalizou-se na antecipação da porosidade: relação entre ID, a medição direta do hidrogénio no banho e a porosidade. Estabeleceu-se uma relação entre o teor de hidrogénio quantificado diretamente no banho e a porosidade na amostra e uma relação entre essa porosidade e o ID. Este estudo permitiu parametrizar uma técnica de controlo e comparação para os estudos posteriores.
- ✓ A terceira fase, intitulada: Aplicação da análise térmica na previsão da qualidade do banho é resultado de uma sequência de estudos interligados entre si: (1) estudo da influência do teor de hidrogénio, presente no banho de alumínio, na curva de arrefecimento; (2) estudo da influência da afinação do grão de α -Al na curva de arrefecimento; (3) estudo da influência da modificação do (Si) eutético na curva de arrefecimento.

4.1. Fase 1: Caracterização microestrutural em bruto de fundição

Na Figura 4.1 encontram-se as microestruturas em bruto de fundição da liga em estudo.

A liga em bruto de fundição apresenta uma estrutura dendrítica típica de uma liga de alumínio AlSi7Mg vazada em areia (Figura 4.1a.). A microestrutura apresenta uma estrutura dendrítica característica da fase α -Al, com partículas de (Si) eutético e algumas porosidades. Com recurso a ampliações mais elevadas é possível observar a morfologia acicular das lamelas de (Si) que contribuem muitas vezes para baixos valores de alongamento nestas ligas, quando processadas no seu estado bruto de fundição (ver Figura 4.1b.). Na mesma microestrutura podem, ainda, ser observados compostos intermetálicos (com um tom de cinzento mais claro). A literatura [1-3] sugere a presença de quatro fases ricas em ferro: α ($\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ ou $\text{Al}_{15}(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{Si}_2$), π ($\text{Al}_8\text{Mg}_3\text{FeSi}_6$), β (Al_5FeSi) e δ (Al_4FeSi_2). Dentro deles a fase β está identificada como sendo a mais prejudicial para as propriedades mecânicas da liga. Segundo as mesmas fontes, a sua morfologia, em forma de placas, causa dificuldades na alimentação durante a solidificação, o que pode levar a um aumento de porosidade no fundido.

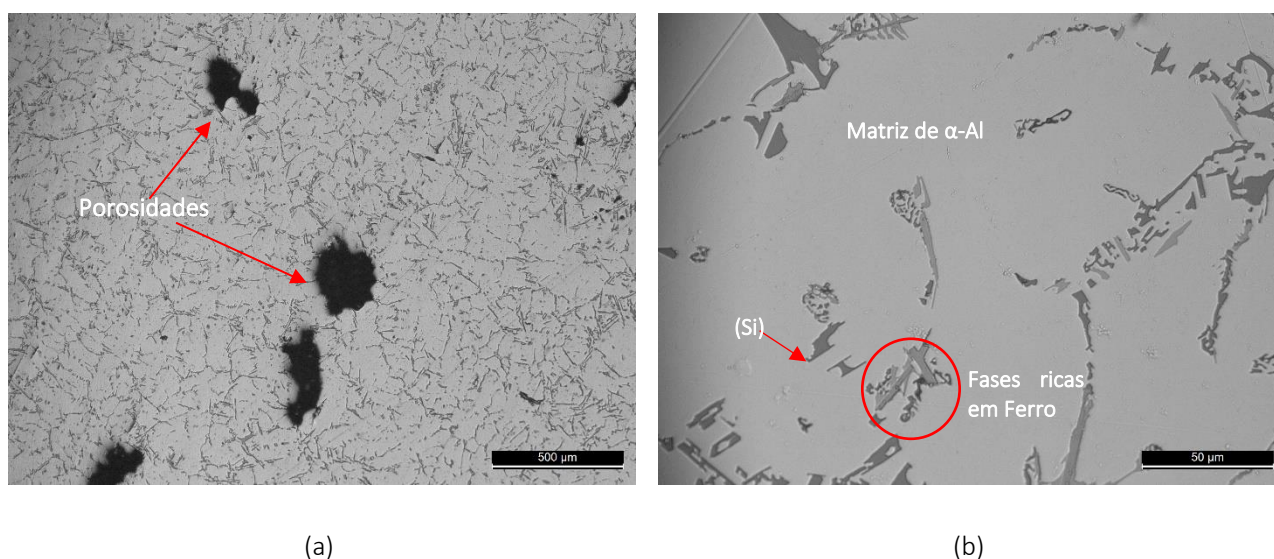
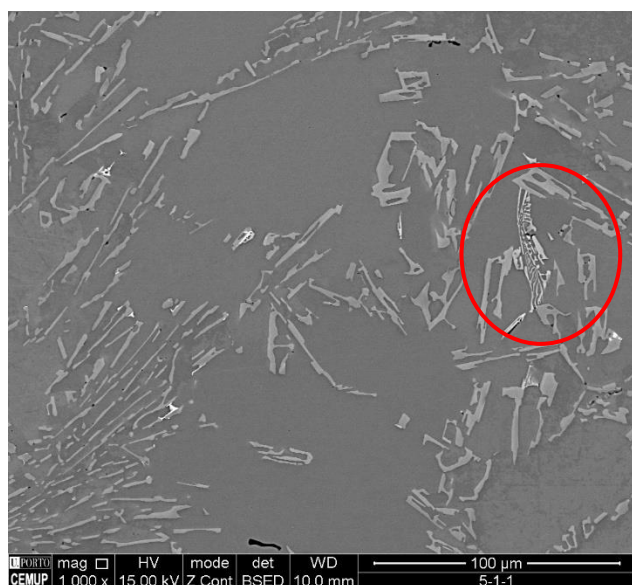


Figura 4.1. Imagens de microscopia ótica da liga AlSi7Mg em bruto de fundição: (a) a claro identificam-se as dendrites α -Al, a escuro as lamelas de (Si) eutético e a preto as porosidades; (b) ampliação de 500x, identificam-se lamelas de (Si) acicular a cinzento escuro e compostos intermetálicos a cinzento claro numa matriz de alumínio.

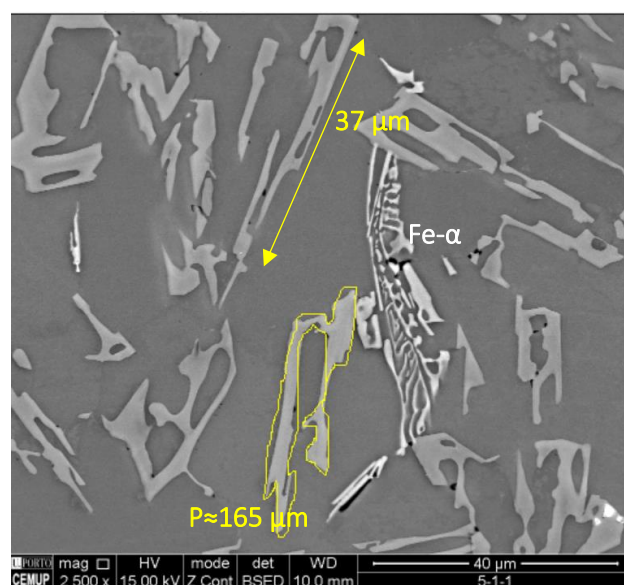
Neste sentido, com o objetivo de estudar em detalhe a microestrutura da liga em estudo foram realizadas análises em SEM nas amostras estudadas (Figura 4.2 e Figura 4.3) e análises EDS (Tabela 4.1) de modo a identificar estes e outros compostos intermetálicos que surgem nestas ligas no estado bruto de fundição.

Na Figura 4.2 encontram-se microestruturas obtidas por SEM da microestrutura da liga. Pode observar-se uma estrutura lamelar e pontiaguda das partículas de (Si) e várias partículas com tonalidade mais clara e mais brilhante (Figura 4.2a.). Fases com elementos químicos mais pesados, como o ferro, surgem com tonalidades mais claras e mais brilhantes quando observadas em SEM. Observam-se fases intermetálicas conhecidas como escrita chinesa (assinalado a vermelho na Figura 4.2a.1), são intermetálicos de Fe- α , que solidificam antes do Si eutético [2]. O mesmo intermetálico pode ser observado na Figura 4.2b. (com ampliação na Figura 4.2b.1). Esta fase tem uma estequiometria de $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ ou $\text{Al}_{15}(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{Si}_2$. Na imagem podem observar-se pontos pretos que podem ser confundidos com microporosidades, no entanto podem ser arranques das partículas de (Si) causados pelo polimento mecânico. Ainda na mesma figura são identificadas as dimensões, a título demonstrativo, das partículas de (Si) eutético.

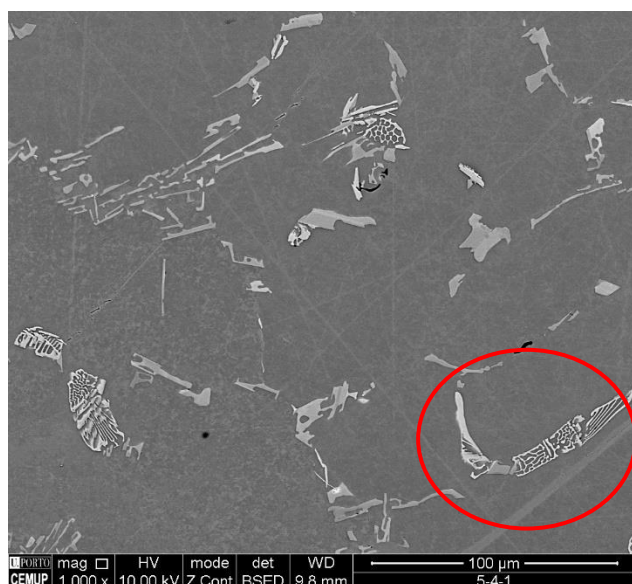
Na Figura 4.3 encontram-se imagens obtidas por SEM com identificação, por análise química (obtida por EDS), das várias fases que podem surgir nestas microestruturas e na Tabela 4.1 a composição química correspondente. À semelhança das imagens anteriores observam-se partículas de (Si) grosseiras (Z2) e partículas intermetálicas numa matriz de α -Al (Z1), as fases intermetálicas identificadas em Z3 e Z4 contém, além de alumínio e silício, 14,97% e 15,00% de magnésio e 10,47% e 10,48% de ferro, respetivamente. As duas fases sugerem ser a fase π ($\text{Al}_8\text{FeMg}_3\text{Si}_6$) pela presença de magnésio. Pela morfologia que apresentam as fases identificadas em Z4 e Z5 (Figura 4.3a.1) sugerem ser um intermetálico do tipo β . Contudo com a análise de EDS verificou-se que a fase em Z4 contém magnésio o que pode ser indicativo de outro intermetálico. A análise EDS em Z5 revelou que a partícula é constituída por alumínio, silício e ferro, de onde se pode inferir ser a fase β com uma fórmula perto de Al_5FeSi . A fase Z6 é constituída por alumínio, silício e magnésio, é uma fase que surge mais escura e muito fina e por esse motivo apresenta uma elevada percentagem de alumínio, no entanto acredita-se que esse alumínio seja da matriz e que a fase seja o composto Mg_2Si . Tanto o magnésio como o silício apresentam um peso atómico inferior ao do ferro (24,305 u; 28,0855 u; 55,8450 u, respetivamente) o que leva a que as fases ricas em magnésio e silício sejam mais escuras do que as fases ricas em ferro. Estes resultados podem ser confrontados com os apresentados por *E. Samuel et al.* [4] onde também são identificadas partículas de Mg_2Si como sendo as partículas mais escuras da microestrutura. Contudo, a composição química das partículas apresentada é mais próxima da estequiometria da fase em análise [5, 6].



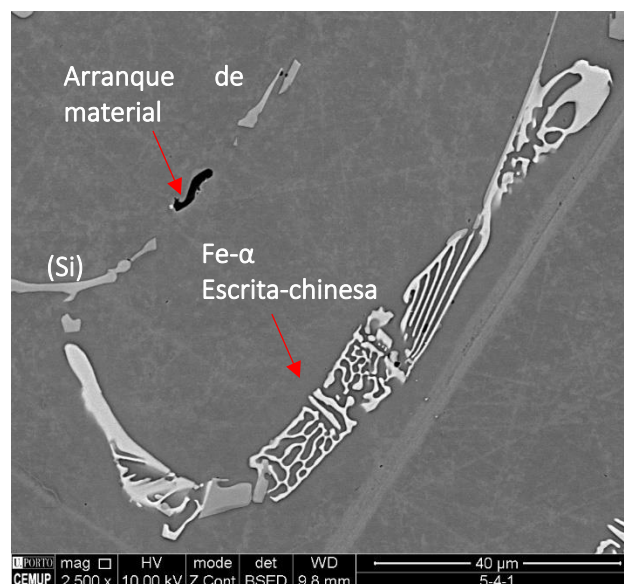
(a)



a.1



(b)



b.1

Figura 4.2. Imagens de SEM da liga de alumínio AlSi7Mg em bruto de fundição: (a) microestrutura com partículas de (Si) grosseiras numa matriz de α -Al e presença de intermetálicos, ampliados na imagem a.1; (b) microestrutura com partículas de (Si) grosseiras numa matriz de α -Al e presença de vários intermetálicos de ferro, ampliados na imagem b.1.

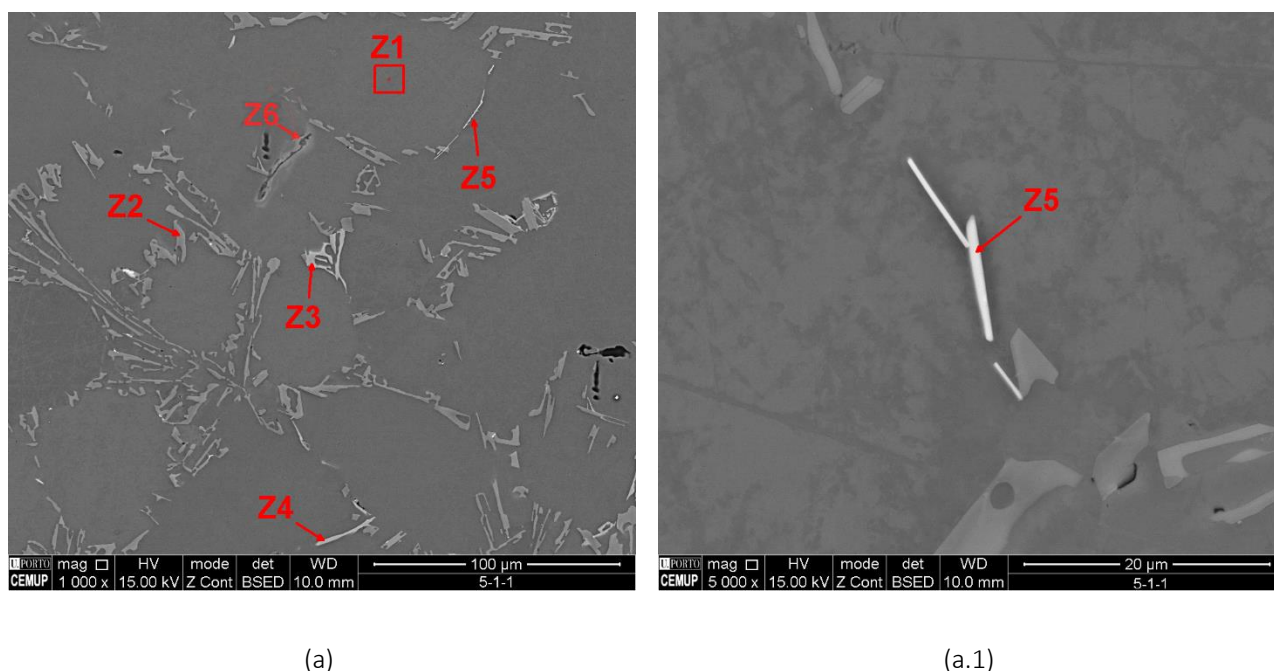


Figura 4.3. Imagens de SEM da liga de alumínio AlSi7Mg em bruto de fundição. Os pontos assinalados a vermelho identificam as zonas em que foram realizadas análises EDS apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Composição química (% em peso) determinada por EDS das fases presentes na liga AlSi7Mg no estado bruto de fundição (zonas assinaladas na Figura 4.3)

Zonas	Al	Si	Mg	Fe	Estequiometria	Fase sugerida
Z1	98,72	1,28	-	-	(Al)	(Al)
Z2*	20,30	79,70	-	-	(Si)	(Si)
Z3	47,59	26,97	14,97	10,47	$\text{Al}_{9,41}\text{FeMg}_{3,28}\text{Si}_{5,12}$	$\text{Al}_8\text{FeMg}_3\text{Si}_6$
Z4	47,71	26,81	15,00	10,48	$\text{Al}_{9,42}\text{FeMg}_{3,29}\text{Si}_{5,09}$	$\text{Al}_8\text{FeMg}_3\text{Si}_6$
Z5	47,47	29,15	-	23,39	$\text{Al}_{4,2}\text{FeSi}_{2,48}$	$\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$
Z6	49,28	23,74	26,97	-	$\text{Al}_{2,16}\text{Mg}_{1,3}\text{Si}$	Mg_2Si

* Como referido no texto, o teor de alumínio nesta fase pode ter sido afetado pelo efeito da matriz (fase $\alpha\text{-Al}$) devido à espessura reduzida das fases intermetálicas.

Na Figura 4.4 encontra-se uma imagem de SEM de outra amostra estudada, onde se pode observar as mesmas fases identificadas na amostra anterior. Por análise EDS (Tabela 4.2) observou-se uma matriz de $\alpha\text{-Al}$ (Z1) com

partículas de (Si) (Z2) aciculares e fases ricas em ferro (Z3, Z4, Z5 e Z6). Embora as fases identificadas em Z3 e Z4 apresentem valores de EDS muito semelhantes, indicando ser a fase π - $\text{Al}_8\text{FeMg}_3\text{Si}_6$ pela presença do magnésio, a fase assinalada em Z4 apresenta a morfologia clara de escrita chinesa, identificada em vários estudos [1-3] como sendo fase α , na análise em EDS não apresentou o elemento manganês, pelo que seria a estequiometria de $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$, no entanto a detecção de magnésio na composição da fase, sugere ser a fase $\text{Al}_8\text{FeMg}_3\text{Si}_6$. Mais uma vez os resultados levam a considerar que o volume de interação do feixe com a fase pode detetar outros elementos presentes na matriz. Com base nestas premissas depreende-se que em Z4 está presente a fase α ($\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$). A fase assinalada em Z5 é a fase β tanto pela análise EDS como pela sua morfologia em placa. A fase Z6, para além de apresentar alumínio, silício, magnésio e ferro indicando ser a fase π - $\text{Al}_8\text{FeMg}_3\text{Si}_6$ surge com uma morfologia típica da mesma, como reportado por *L.Lu et al.* [2]. Esta morfologia resulta numa análise de EDS menos exata devido à interferência do feixe com a matriz, daí resulta os 68,45% de alumínio que podem ser lidos na Tabela 4.2.

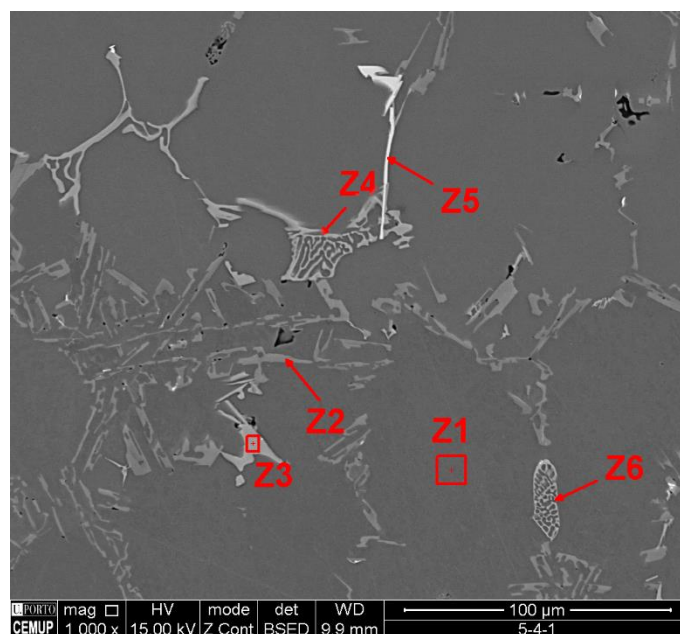


Figura 4.4. Imagens de SEM da liga de alumínio AlSi7Mg em bruto de fundição. Os pontos assinalados a vermelho identificam as zonas em que foram realizadas análises EDS apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Composição química (% em peso) determinada por EDS das fases presentes na liga AlSi7Mg no estado bruto de fundição (zonas assinaladas na Figura 4.4)

Zonas	Al	Si	Mg	Fe	Estequiometria	Fase sugerida
Z1	98,56	1,44	-	-	-	(Al)
Z2	2,58	97,42	-	-	-	(Si)
Z3	46,71	26,79	15,43	11,07	$\text{Al}_{8,73}\text{FeMg}_{3,20}\text{Si}_{4,81}$	$\text{Al}_8\text{FeMg}_3\text{Si}_6$
Z4	47,35	26,86	14,85	10,94	$\text{Al}_{8,96}\text{FeMg}_{3,12}\text{Si}_{4,88}$	$\text{Al}_8\text{FeMg}_3\text{Si}_6$
Z5	45,54	24,93	-	29,53	$\text{Al}_{3,19}\text{FeSi}_{1,68}$	$\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$
Z6	68,45	16,30	8,18	7,07	$\text{Al}_{20,04}\text{FeMg}_{2,66}\text{Si}_{4,59}$	$\pi\text{-Al}_8\text{FeMg}_3\text{Si}_6$

Note-se que apesar de estarmos a trabalhar com ligas de fusão primária surgem compostos intermetálicos à base de ferro e magnésio. Estes compostos, analogamente à estrutura grosseira de solidificação, podem ser responsáveis pela deterioração das propriedades mecânicas da liga, assim como as fases ricas em magnésio. Como apresentado na revisão do estado da arte (secção 2.1), as fases ricas em magnésio, após um tratamento térmico de solubilização e envelhecimento originam precipitados finos que levam a um endurecimento por tratamento de envelhecimento e, conseqüentemente, a melhores propriedades mecânicas [7, 8].

A análise térmica é o foco deste trabalho, assim as análises de curvas de arrefecimento foram conduzidas para todos os ensaios. Na Figura 4.5 encontra-se, a título representativo, uma curva de arrefecimento (obtida das amostras apresentadas na secção 3.2.) característica da liga de trabalho e que deu origem à solidificação das microestruturas supramencionadas. Na curva de arrefecimento são identificados dois patamares, mas na primeira derivada podem ser identificados três picos. O recurso à segunda derivada sugere a existência de mais dois picos não visíveis na primeira derivada (pico 2 e 4), embora o pico 4 seja de muito pouca intensidade podendo até ser ruído do sistema de aquisição. Correlacionando os picos da curva de arrefecimento (originados pela libertação de calor latente) com as microestruturas das amostras, apresentadas anteriormente, as possíveis reações correspondentes a cada pico foram identificadas e sumarizadas na Tabela 4.3. A Tabela 4.4 é uma repetição da Tabela 2.1 apresentada no capítulo 2, contudo, foi aqui colocada para facilitar a discussão dos resultados e o acompanhamento por parte do leitor.

Como é sabido, o pico 1 corresponde à nucleação da fase dendrítica $\alpha\text{-Al}$ visível nas microestruturas apresentadas anteriormente, no pico 3, ocorre a reação eutética principal binária de Al-Si onde se formam

partículas de (Si) que foram observadas e identificadas na microestrutura de SEM da Figura 4.3 (fase identificada por Z2). O pico 5, bem visível na primeira derivada, advém do eutético ternário (Al), (Si) e Mg_2Si presente na imagem de SEM da Figura 4.3 (fase identificada com Z6). O pico 2 e o pico 4 são de menor intensidade levantando algumas dúvidas. Confrontando estes resultados com as fases identificadas por SEM/EDS e com as reações sugeridas na Tabela 4.4 por de *Backerud et al.* [9]. Embora a liga seja de fusão primaria, e apresente baixa quantidade de ferro, verificou-se a solidificação de fases intermetálicas à base de ferro nas imagens de SEM da Figura 4.3 e Figura 4.4. O ferro existente é fortemente particionado na fase líquida, enriquecendo-a à medida que a fração do líquido diminui, até que antes da reação eutética haja a formação das fases $\beta-Al_5FeSi$ (pico 2). Posteriormente, a fase $\beta-Al_5FeSi$ é parcialmente transformada na fase $\pi-Al_8FeMg_3Si_6$ através de uma reação quase peritética (ainda no pico 3 ou no pico 4) [6]. Esta teoria é suportado diretamente pelas imagens SEM da Figura 4.4, onde a fase $\pi-Al_8FeMg_3Si_6$ (ponto Z4) está a crescer da partir da fase $\beta-Al_5FeSi$ (ponto Z5) e isso também implica que a reação a formação de $\beta-Al_5FeSi$ já deva ter ocorrido. A reação 5 (Tabela 4.4) não produziu assinatura térmica nas curvas de arrefecimento da liga em estudo Neste sentido, com base nestes resultados, pode depreender-se que a há formação do intermetálico β antes da reação eutética no pico 2 e que o pico 4 pode ser referente à reação $L + Al_5FeSi \rightarrow Al + Si + Al_8FeMg_3Si_6$ [9, 10].

Pode verificar-se que há uma diferença na temperatura de ocorrência dos picos em relação ao indicado na literatura que poderá estar associada à velocidade de arrefecimento. A velocidade de arrefecimento de trabalho foi de, aproximadamente, $1,6\text{ }^{\circ}C/s$ enquanto o trabalho apresentado pela literatura refere uma velocidade de arrefecimento de $0,6\text{ }^{\circ}C/s$. Quando a velocidade de arrefecimento é mais elevada há um afastamento maior do equilíbrio e as fases tendem a nuclear mais tarde, com sobrearrefecimentos maiores.

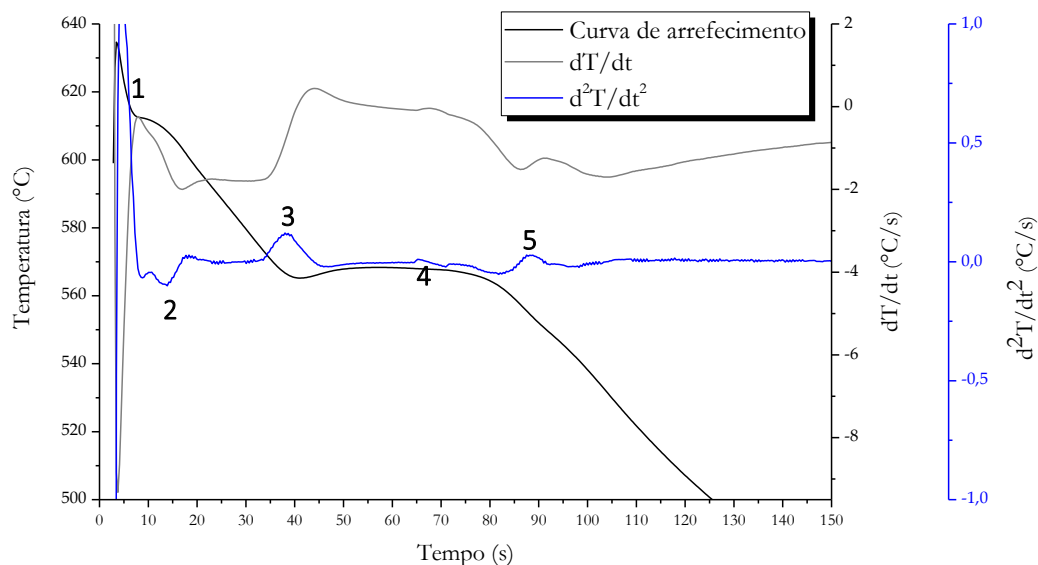


Figura 4.5. Curva de arrefecimento da liga AlSi7Mg, primeira e segunda derivada e identificação dos eventos térmicos significativos legendados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Sugestão de possíveis reações que ocorrem nos picos identificados na curva de arrefecimento da Figura 4.5

Picos	Sugestão de possíveis reações
1	$L \rightarrow \alpha\text{-Al}$
2	$L \rightarrow \text{Al} + \text{Al}_5\text{FeSi}$
3	$L \rightarrow \text{Al} + \text{Si}$
4	$L + \text{Al}_5\text{FeSi} \rightarrow \text{Al} + \text{Si} + \text{Al}_8\text{FeMg}_3\text{Si}_6$
5	$L \rightarrow \text{Al} + \text{Si} + \text{Mg}_2\text{Si}$

Na Figura 4.6 encontra-se, a título representativo, a distribuição do SDAS médio e perímetro médio das partículas de (Si) eutético). O SDAS (Figura 4.6a.) é um parâmetro importante com influência significativa nas propriedades mecânicas da liga, muito afetado pela velocidade de arrefecimento e pela adição de ligas-mãe. Do gráfico pode retirar-se que o SDAS médio está entre 35 e 40 μm , o que indica uma estrutura fina. Este valor era expectável, uma vez que a velocidade de arrefecimento de trabalho é de, aproximadamente, 1,6 $^{\circ}\text{C/s}$. *L.A. Dobrzański et al.* [11, 12] estudaram a influência da velocidade de arrefecimento no SDAS e obtiveram valores de SDAS semelhantes para a mesma velocidade de arrefecimento, mas um SDAS superior (aproximadamente 83 μm) para um velocidade de arrefecimento de 0,18 $^{\circ}\text{C/s}$.

Tabela 4.4. Possíveis reações identificadas na literatura para uma velocidade de arrefecimento de 0,6 °C/s [9]

Reações	Sugestão de reações pela literatura
1	$L \rightarrow \alpha\text{-Al}$
2	$L \rightarrow \text{Al} + \text{Si}$ $L \rightarrow \text{Al} + \text{Al}_5\text{FeSi}$
3a	$L \rightarrow \text{Al} + \text{Al}_5\text{FeSi}$
3b	$L + \text{Al}_5\text{FeSi} \rightarrow \text{Al} + \text{Si} + \text{Al}_8\text{FeMg}_3\text{Si}_6$
4	$L \rightarrow \text{Al} + \text{Si} + \text{Mg}_2\text{Si}$
5	$L \rightarrow \text{Al} + \text{Si} + \text{Mg}_2\text{Si} + \text{Al}_8\text{FeMg}_3\text{Si}_6$

Outro parâmetro importante das ligas de Al-Si são as partículas de (Si) resultante da reação eutética. Nas microestruturas apresentadas em cima observou-se, que solidificam com uma morfologia lamelar com dimensões elevadas. Na Figura 4.1, encontra-se, a título de exemplo, o comprimento (37 μm) e o perímetro (165 μm) de duas partículas que tipicamente surgem nestas estruturas. Com a distribuição do perímetro das partículas de (Si) nas amostras bruto de fundição (Figura 4.6b.) observa-se que, em média, as partículas apresentam um perímetro compreendido entre 75 e 175 μm . Da análise das microestruturas e da distribuição apresentada pode notar-se que, além de partículas de grandes dimensões com morfologia acicular, há também uma heterogeneidade no tamanho das mesmas.

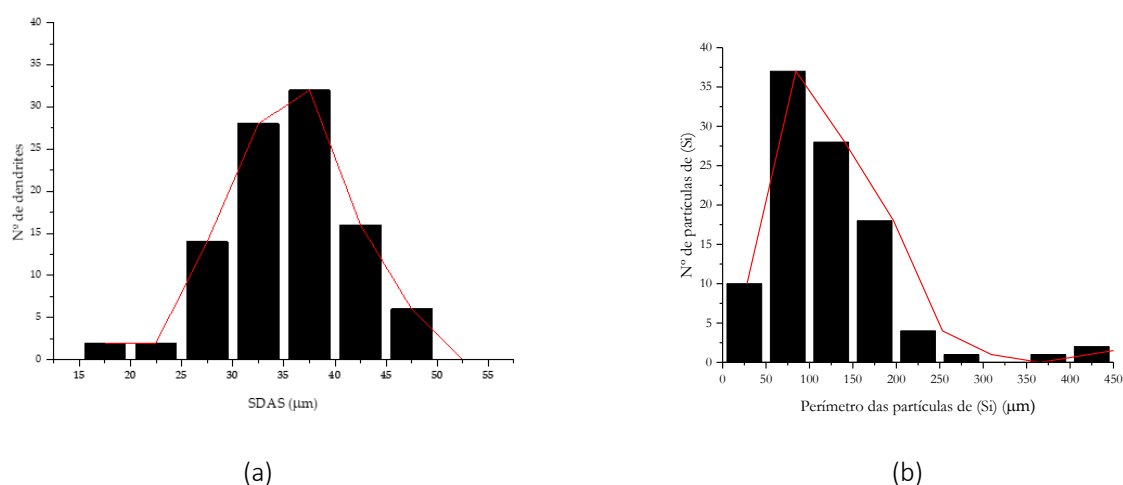


Figura 4.6. Distribuição média dos constituintes principais da microestrutura da liga AlSi7Mg em bruto de fundição: (a) distribuição do SDAS e (b) distribuição do perímetro das partículas de (Si).

Uma característica importante nas ligas vazadas, incluindo a de trabalho, é a presença de defeitos associados à porosidade, muitas deles visíveis a olho nu, que são um dos defeitos responsáveis pela deterioração das propriedades mecânicas. A Figura 4.7 e Figura 4.8 apresentam dois exemplos de amostras onde é possível observar a olho nu a porosidade que surge nos fundidos da liga AlSi7Mg no estado bruto de fundição. Nas mesmas imagens pode observar-se as microestruturas referentes a cada amostra por microscopia ótica. Observe-se a existência de dois tipos de porosidade com morfologias distintas. Na Figura 4.7, encontra-se uma porosidade de morfologia circular, distribuídas aleatoriamente, com superfícies internas lisas e brilhantes, que, confrontando com a literatura, considera-se serem resultantes da diminuição da solubilidade do hidrogénio no processo de solidificação do alumínio [13]. Na Figura 4.8 observam-se porosidades com morfologia irregular, localizadas principalmente no centro da amostra, sugerindo originar-se de porosidade por défice de alimentação. Note-se que este defeito segue o padrão interdendrítico sugerindo serem microrechuques. Este tipo de porosidade caracteriza-se pela sua morfologia irregular, formada a elevados teores de fração sólida, onde a alimentação interdendrítica é dificultada [14, 15]. Sintetizando, na Figura 4.7 apresenta-se um exemplo de porosidade associado ao excesso de gás hidrogénio, enquanto na Figura 4.8 um exemplo de microrechupe.

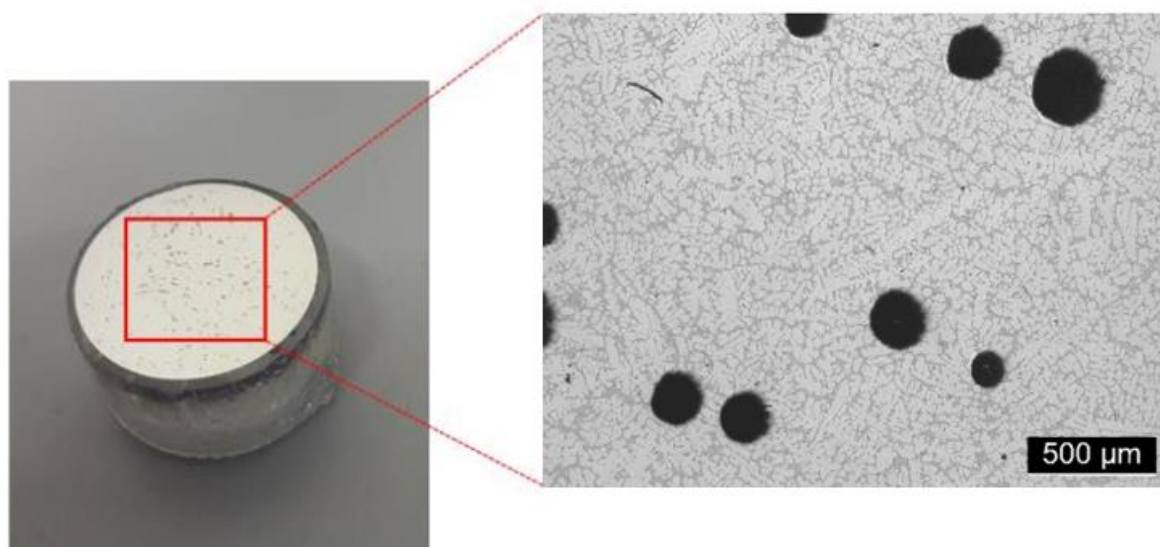


Figura 4.7. Amostras de AlSi7Mg fundidas com um ID de 8%: fotografia da amostra e respetiva microestrutura.

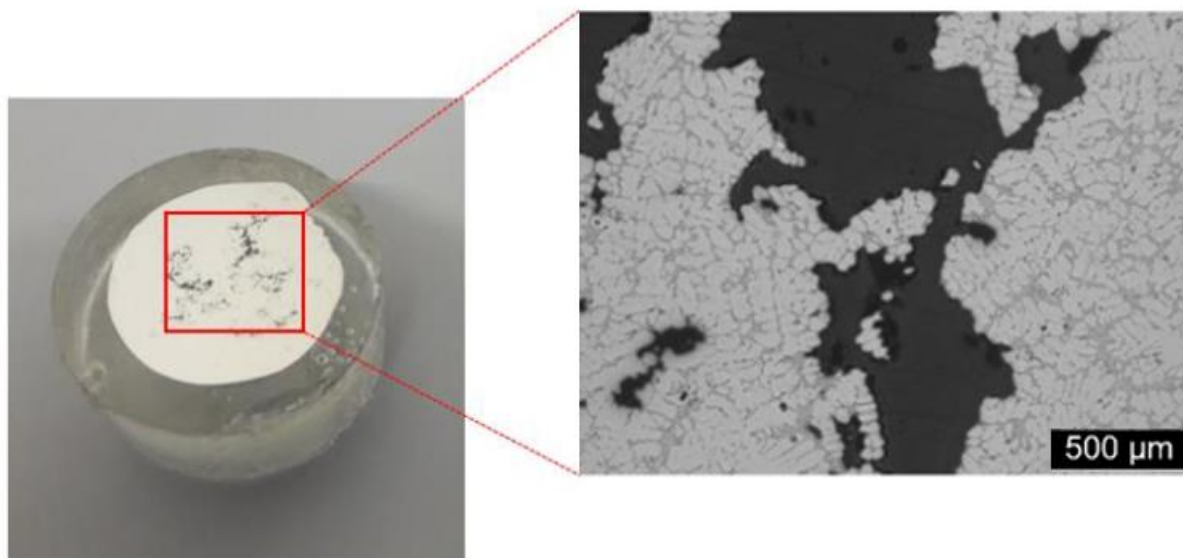


Figura 4.8. Amostras de AlSi7Mg fundidas com um ID de 1,8%: fotografia da amostra e da respetiva microestrutura.

Na Figura 4.9 encontram-se imagens de SEM referentes à porosidade apresentada na Figura 4.8. Pode observar-se, o que sugerem ser, braços dendríticos com porosidades no seu interior. Com uma ampliação da Figura 4.9 pode observar-se lamelas de (Si) nos braços dendríticos. A análise EDS feita nos pontos assinalados em Z7 e Z8 (Figura 4.9a.1.) fundamenta a hipótese de que se trata de porosidade interdendrítica. Como pode ser verificado no espectro EDS da fase Z7 (Figura 4.10a.) o braço da dendrite apresenta maioritariamente alumínio, em contraste, o espectro EDS da fase Z8 (Figura 4.10b.) apresenta alumínio e silício. Com base nestas evidências pode concluir-se que estamos presentes de porosidade associada a microrechupe, uma vez que os braços das dendrites que circundam os poros apresentam picos predominantes de alumínio e silício. De acordo com a literatura [14, 16, 17], o microrechupe ocorre em locais onde há alimentação insuficiente. Frequentemente forma-se tardiamente na solidificação, quando a rede dendrítica sólida tem uma baixa permeabilidade e é rígida. Como resultado, a porosidade assume a morfologia irregular dos espaços restantes entre os braços das dendrites, como é possível observar nestes resultados.

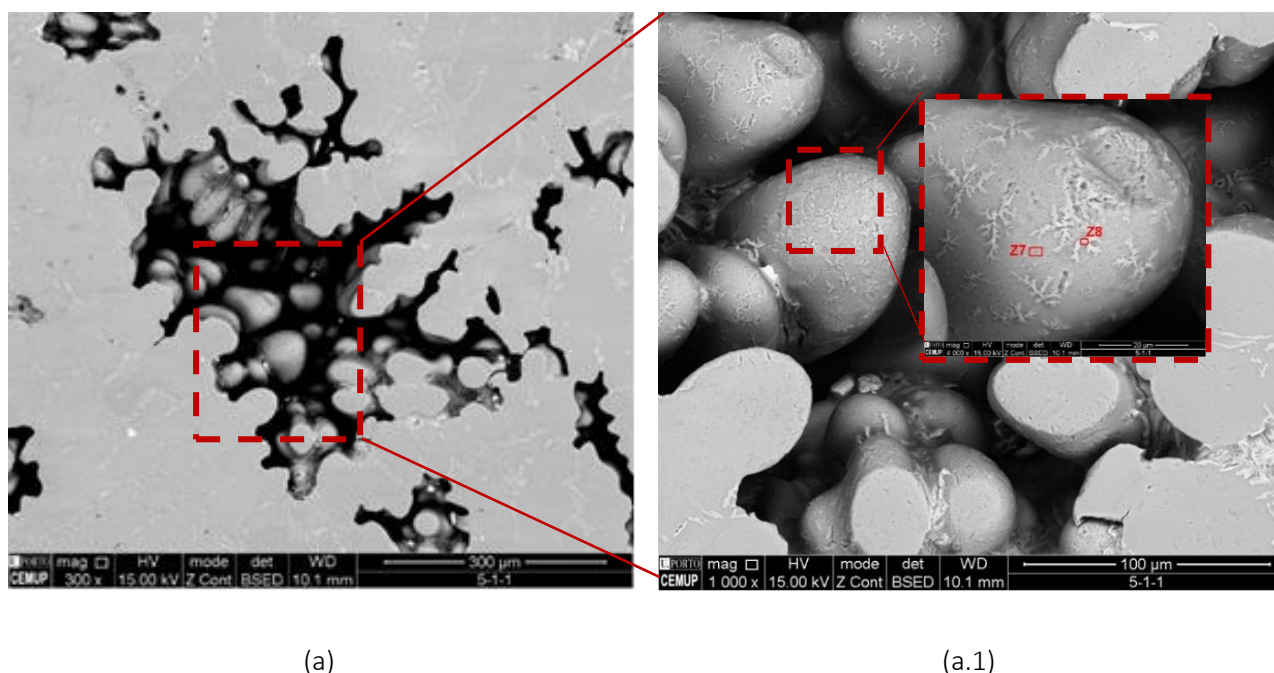


Figura 4.9. a) imagens BSED / SEM do microrechupe e a.1) ampliação de amostras AlSi7Mg fundidas, com um ID de 1,8%. Análise pontual EDS da liga estudada: (b) marcador Z7 em a.1), (c) marcador Z8 em a.1).

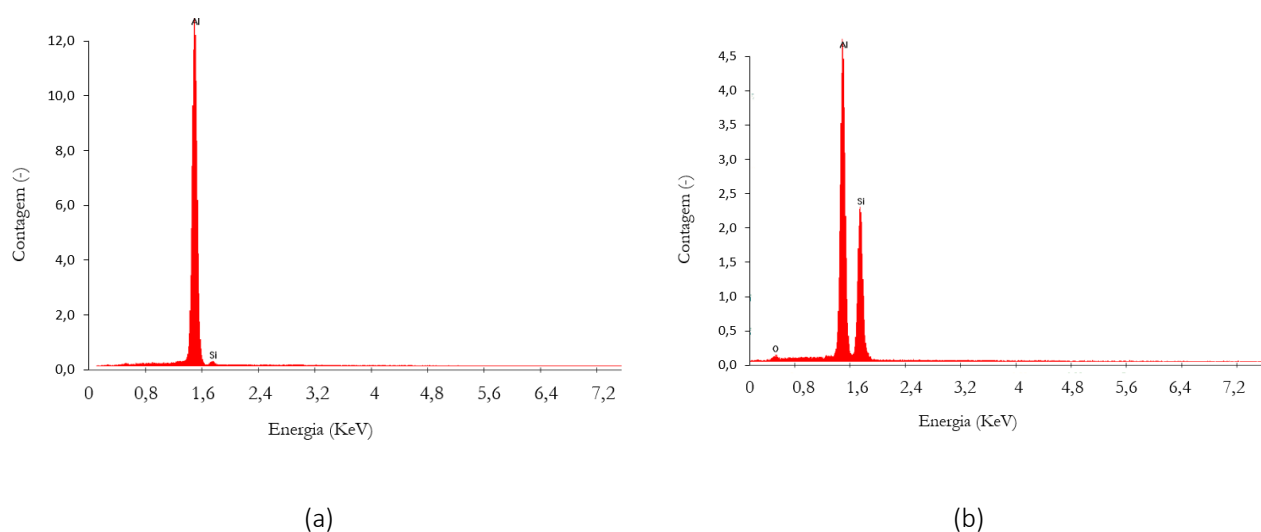


Figura 4.10. Espectros obtidos por Espectrometria de Dispersão de Energia das fases presentes na liga AlSi7Mg no estado bruto de fundição: (a) α -Al; (b) (Si).

Os dois tipos de porosidade podem surgir isoladamente ou em simultâneo. Há autores [18, 19] a defenderem inclusive que a porosidade gasosa pode prevenir o aparecimento de microrechupe pelo que pode ser um defeito positivo em algumas situações. Neste caso, o hidrogénio dissolvido permite superar a contração metálica e evitar a má alimentação interdendrítica. Este tema será novamente abordado mais à frente.

4.1.1. Conclusões Parciais

Da fase 1: caracterização da liga AlSi7Mg bruto de fundição retiraram-se conclusões com interesse para as fases seguintes do estudo.

A liga de trabalho AlSi7Mg apresenta uma microestrutura dendrítica de α -Al (SDAS médio de 37 μm) com partículas de (Si) eutético aciculares e grosseiras (com perímetro médio de 120 μm), alguns intermetálicos e porosidades. As análises de SEM e EDS revelaram que as fases intermetálicas presentes na liga de trabalho são do tipo: β -Al₅FeSi, π -Al₈FeMg₃Si₆ e Mg₂Si.

Com a técnica de análise térmica, por análise das curvas de arrefecimento, é possível identificar as reações que originam as fases presentes na liga de trabalho; conclui-se que a sequência de solidificação da liga de trabalho inicia-se com a nucleação do próeutético α -Al, posteriormente à uma inflexão resultante da formação da fase intermetálica β -Al₅FeSi (que apenas é detetada na segunda derivada da curva de arrefecimento) e depois há a reação principal eutética com formação de α -Al e partículas de (Si), posteriormente há a formação da fase intermetálica π -Al₈FeMg₃Si₆ partir da fase β -Al₅FeSi, como comprovado por análise em SEM, e por fim a formação do Mg₂Si.

Na liga de trabalho identificaram-se dois tipos de porosidade: porosidade gasosa caracterizada por ser esférica e com paredes internas brilhantes e microrechupe com uma morfologia irregular que acompanha a rede dendrítica. A porosidade de origem gasosa é de menores dimensões e dispersa pela amostra, enquanto a porosidade de microrechupe é centralizada no centro térmico de cada amostra.

4.2. Fase 2: Antecipação da porosidade: relação entre ID, a medição direta do hidrogénio no banho e a porosidade

A porosidade nos fundidos é uma das principais preocupações da indústria de fundição de alumínio, que deve ser conhecida e prevenida para reduzir a rejeição dos componentes. O presente estudo centra-se em estabelecer uma relação entre o teor de hidrogénio, quantificado diretamente no banho de alumínio, e a percentagem de porosidade obtida no fundido após o vazamento, assim como, uma relação entre essa mesma porosidade e o ID.

Na Figura 4.11 apresenta-se a relação, utilizada neste trabalho, entre a percentagem de porosidade e o teor de hidrogénio quantificado diretamente no banho de alumínio. Observa-se uma tendência linear entre a porosidade e o teor de hidrogénio no banho de alumínio com um coeficiente de determinação de 0,73 de onde se pode inferir que a porosidade depende em, aproximadamente, 73% dos casos do hidrogénio presente no banho. Este resultado era espectável e corrobora com a bibliografia. O hidrogénio apresenta uma solubilidade mais elevada no alumínio no estado líquido do que no estado sólido, aproximadamente 0,65 ml H₂/100 g de Al e 0,034 ml H₂/100 g de Al, respetivamente [14, 20], pelo que se depreende que origine porosidade no fundido.

Pela leitura do gráfico (Figura 4.11) pode verificar-se que para teores de hidrogénio até 0,10 ml H₂/100 g de Al a porosidade mantém-se contante, não ultrapassando 1%. Contudo, para valores acima desse teor a porosidade aumenta significativamente. A partir de um teor de hidrogénio de 0,20 ml H₂/100 g de Al a porosidade pode atingir valores de 8%. Estes dados provam o impacto da presença do hidrogénio no banho para a porosidade da liga, contudo, o coeficiente de determinação de 0,73 sugere que a porosidade não depende apenas do teor de hidrogénio. Como foi visto no subcapítulo anterior (4.1. Fase 1: Caracterização microestrutural em bruto de fundição), a liga apresenta dois tipos e porosidade, um associado ao hidrogénio dissolvido e outro ao microrechupe. Estes dados podem estar na base da justificação para o coeficiente de determinação ser de 0,73 e não apresentar um valor superior.

Na Figura 4.12 encontra-se a variação do ID com a percentagem de porosidade quantificada na amostra. Pode observar-se um aumento linear do ID com o aumento da percentagem de porosidade (coeficiente de determinação de 0,85), constata-se assim que o ID dependeu em 85% dos casos da porosidade da amostra. O ID é um indicador muito utilizado no seio industrial para assegurar a qualidade do banho antes do vazamento. Na revisão do estado da arte (secção 2.2) e na apresentação da metodologia experimental (secção 3.6) foi introduzido o ID e, pela sua equação (Equação 3.2), percebe-se que o mesmo depende da densidade das amostras. Neste sentido é esperado que varie com a percentagem de porosidade na liga.

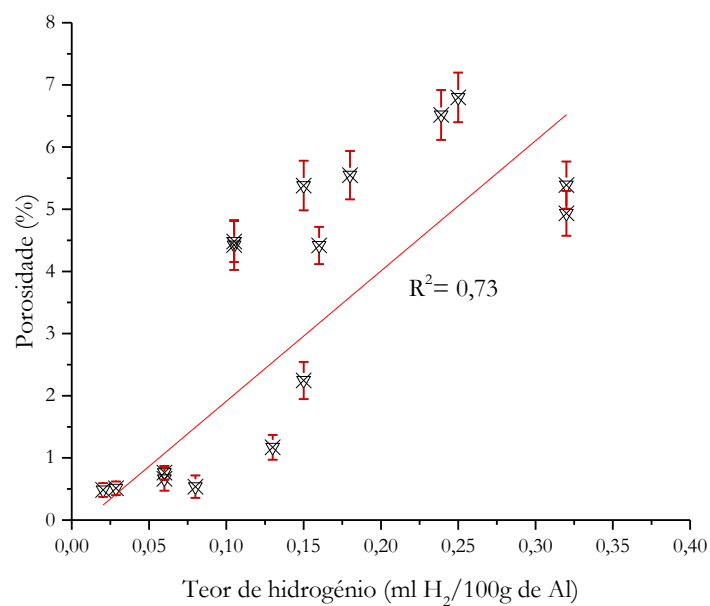


Figura 4.11. Percentagem de porosidade nas amostras AlSi7Mg em função do teor de hidrogénio quantificado diretamente no banho.

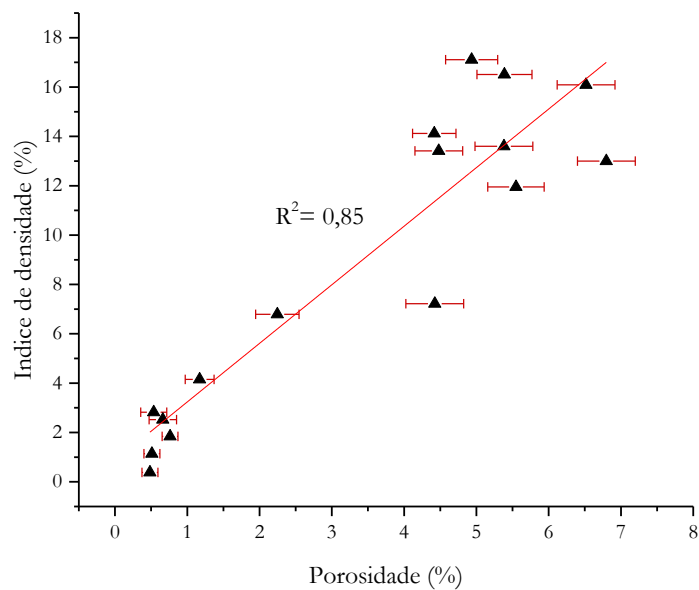


Figura 4.12. Variação do ID em função da percentagem de porosidade na amostra.

Por meio dessa análise, conclui-se que o ID é um melhor indicador da porosidade nas amostras do que do teor de hidrogénio no Al fundido, o que está em concordância com o descrito na literatura [21, 22].

Depois de identificar os tipos de porosidade que podem surgir e relacionar a porosidade (quantificada por análise de imagem) com o ID, analisaram-se todas as amostras com índices de densidade diferentes. Observou-se que amostras com índices de densidade mais elevados apresentam porosidade associada ao hidrogénio e não apresentam microrechupe. Se voltarmos às microestruturas apresentadas Figura 4.7 e Figura 4.8 podemos verificar que a amostra da Figura 4.7 tem um ID de 1,8% enquanto a amostra da Figura 4.8 tem um ID de 8,0%. Foi feita uma análise visual em todas as amostras em estudo para a quantificação da porosidade. Na Figura 4.13 encontra-se, a título representativo, quatro microestruturas dispostas por ordem crescente do ID. As imagens de microscopia ótica foram retiradas precisamente do centro geométrico da amostra. Observou-se que quando o ID é inferior a 4% a porosidade está associada a microrechupes, caracterizados por estarem localizados em pontos quentes e não distribuído por toda a amostra. Para valores de ID superiores a porosidade detetada é esférica e de origem gasosa. Note-se que, embora o ID mais elevado se refira a percentagens de porosidades superiores nestas microestruturas não é notada essa diferença. Esse facto advém de a porosidade gasosa estar dispersa por toda a amostra enquanto o microrechupe está apenas localizado na zona central da mesma. O facto de os microrechupes serem detetados em amostras com ID abaixo de 4% sustenta a hipótese de que estes microrechupes são porosidades localizadas e não porosidade generalizada, uma vez que o ID é baixo, ou seja, a densidade das amostras é elevada ao contrário da porosidade gasosa.

Usando ID = 4% como um valor limite acima do qual o microrechupe não aparece nas amostras, conclui-se que aproximadamente 0,13 ml de H_2 /100 g Al seriam suficientes para evitar a presença de microrechupe. Em várias fundições, é utilizado um ID de 3% como valor de referência acima do qual o metal fundido não possui uma boa qualidade para vazamento. No entanto, de acordo com os resultados encontrados (ver Figura 4.12), isso significa aproximadamente 0,5% de porosidade e um teor de hidrogénio compreendido entre 0,02 e 0,075 ml de H_2 /100 g Al (ver Figura 4.11), que é considerado um valor baixo. Com base nos resultados obtidos neste estudo, um ID até 4% assegura uma percentagem de porosidade baixa e isenta de microrechupes.

Os resultados apresentados são suportados pelos resultados de *Samuel et al.* [18] e *Talbot* [19], que também observaram que a baixa porosidade induzida por hidrogénio impede a formação de microrechupe, uma vez que o hidrogénio é dissolvido no fundido, é suficiente para superar a contração do metal.

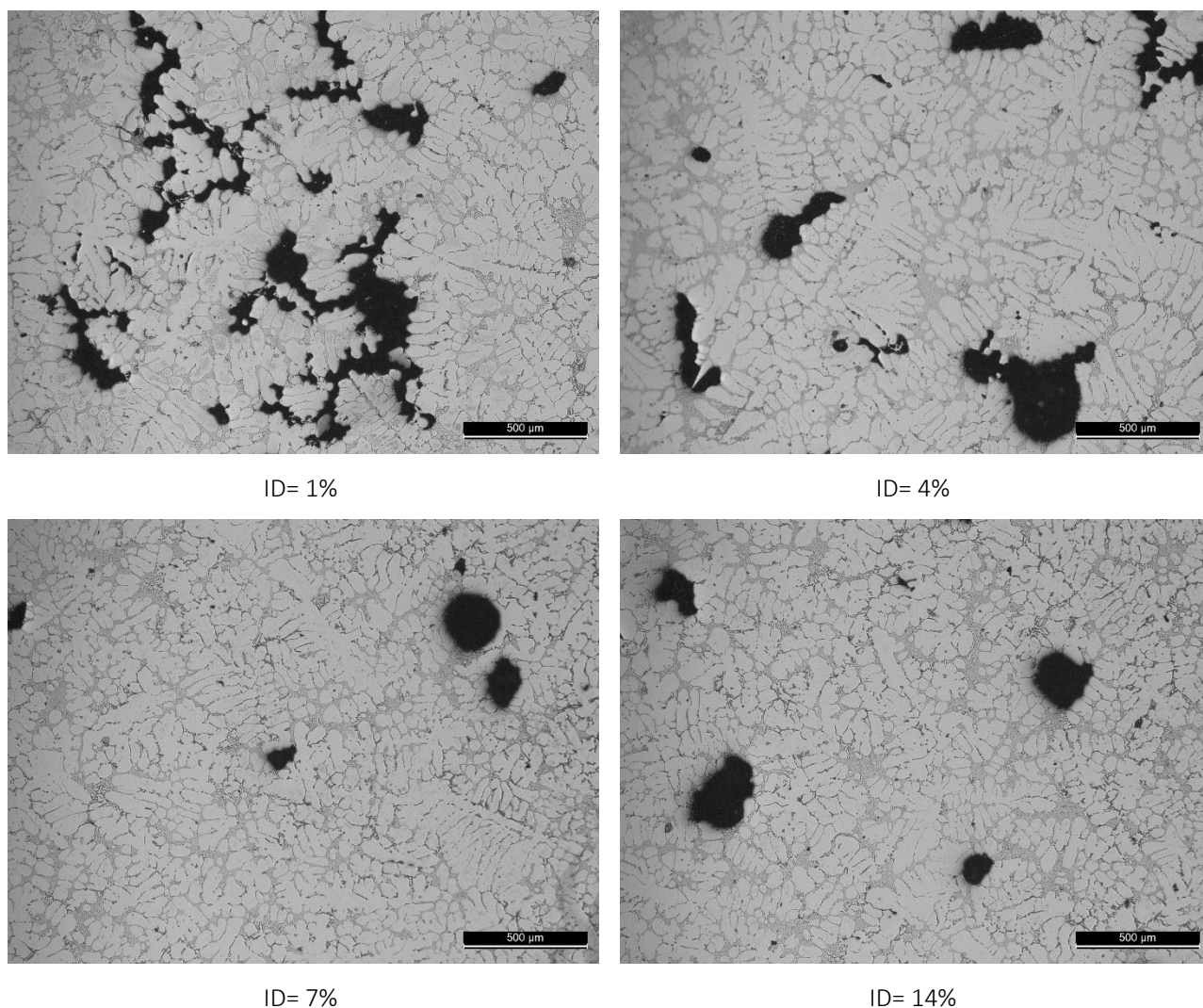


Figura 4.13. Imagens de microscopia ótica retiradas do centro das amostras com índices de densidade diferentes.

Como supramencionado, com base nos resultados apresentados o ID mostrou-se ser um melhor indicador da porosidade do que do teor de hidrogénio no Al o que o torna fiável e um bom indicador industrial da sanidade do fundido. Do ponto de vista industrial é mais crítico ter um bom indicador de porosidade do que do teor de hidrogénio dissolvido no fundido desde que é a porosidade que influencia as propriedades mecânicas da peça em serviço [23, 24].

4.2.1. Representatividade da porosidade

Com o objetivo de estudar a representatividade da porosidade no volume da amostra, amostras com ID elevado foram submetidas a uma análise em níveis sequenciais diferentes, veja Figura 3.19. Observe que foram usadas amostras de ID elevado, onde foi já apresentado que a porosidade se encontra distribuída aleatoriamente pela

amostra. Enquanto, como já discutido, para amostras com ID baixo, foi observada porosidade de microrechupe, caracterizada por estar localizada em pontos quentes e não uniformemente distribuída pela amostra.

Na Tabela 4.5 encontram-se os resultados obtidos com a análise em níveis sequenciais diferentes, sendo encontrada uma similaridade dos valores médios da percentagem de porosidade para todas as análises. Foi realizada uma análise estatística dos resultados através do teste *t de Student* para avaliar a significância dos resultados e, assumindo um erro de 5%, é aceite a hipótese de que o valor médio da porosidade seja considerado o mesmo para todos os níveis avaliados. Portanto, por meio do estudo da representatividade da porosidade, conclui-se que amostras com ID elevado apresentam porosidade distribuída consistentemente pela amostra. Estes resultados justificam os valores de ID elevados para amostras com porosidade gasosa observada nas microestruturas, num plano de duas dimensões.

Tabela 4.5. Resultados da microporosidade média (%), nível de confiança de 95%, para diferentes distâncias da superfície da amostra AlSi7Mg fundida com ID = 13,4%

Distância à superfície (mm)	Porosidade (%)
0	4,58 ± 1,51
2	4,54 ± 1,56
4	4,72 ± 1,00

4.2.2. Conclusões Parciais

Na fase 2 - Antecipação da porosidade: relação entre ID, a medição direta do hidrogénio no banho e a porosidade, uma extensa investigação foi realizada para estudar uma correlação entre estas três variáveis no banho de alumínio em ligas de fundição de AlSi7Mg.

Com base nos resultados obtidos, pode-se sugerir as seguintes conclusões:

- Há uma relação linear entre a porosidade e o teor de hidrogénio medido no banho ($R^2=0,73$);
- Há uma relação linear entre o ID e a percentagem de porosidade das amostras ($R^2=0,85$).

Apenas as amostras com ID igual, ou inferior, a 4% apresentam porosidade associada a microrechupe localizado no centro térmico da amostra, confirmada pela análise visual em microscopia ótica. As amostras com um valor de ID mais elevado apresentam uma porosidade, associada ao gás dissolvido, distribuída consistentemente por todo o volume da amostra. Esses resultados justificam o facto de que as amostras com porosidade associado ao hidrogénio apresentarem valores de ID mais elevados do que as amostras com microrechupe, uma vez que a primeira é dispersa pelas amostras e a segunda é localizada. Assim, os resultados sugerem que o microrechupe tem pouca influência no ID. O ID é calculado com base na densidade e verifica-se que o microrechupe está localizado, diferentemente da porosidade gasosa que é distribuída aleatoriamente pelo volume da amostra da qual o ID é extremamente dependente.

Aproximadamente 0,13 ml de H_2 /100 g Al são suficientes para evitar a presença de microrechupe nas amostras.

Um ID de 3%, utilizado industrialmente como valor-limite para boa qualidade da fusão, mostra-se ser excessivamente conservador, pois corresponde a valores de porosidade observados de 0,5% e um teor de hidrogénio medido compreendido entre 0,02 e 0,075 ml de H_2 /100 g Al.

Sendo a porosidade o fator mais crítico da sanidade do fundido, o ID é um bom indicador a ser utilizado na próxima fase deste estudo (fase 3) como um indicador comparativo entre os parâmetros discutidos posteriormente.

4.3. Fase 3: Aplicação da análise térmica na previsão da qualidade do banho

4.3.1. Estudo da influência do teor de hidrogénio, presente no banho de alumínio, na curva de arrefecimento

No subcapítulo anterior verificou-se que o ID é um bom indicador da percentagem de porosidade na amostra vazada de AlSi7Mg. Deste modo, todos os resultados apresentados nesta fase 3 serão discutidos com base neste indicador que representa a porosidade final na amostra. Contudo, ao longo do texto será feita referência ao teor de hidrogénio no banho, uma vez que não é correto aplicar o termo porosidade no banho, sendo a porosidade uma consequência que só surge no componente final.

No laboratório do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade do Porto foram realizadas experiências estatisticamente projetadas. As análises da curva de arrefecimento foram realizadas manualmente através do Excel e do Origin, com base no procedimento apresentado na secção 3.7.

A presente etapa expõe um dos pontos mais inovadores deste estudo: o estudo da deteção, por análise térmica, da presença, ou ausência, de hidrogénio no banho antes do vazamento.

Na Figura 4.14 encontram-se dez curvas representativas de dez amostras com valores de ID diferentes. No primeiro patamar associado à precipitação da fase proeutético não são detetadas diferenças significativas com a variação do ID. Contudo, para valores de ID mais elevados verifica-se uma subida do patamar correspondente à reação eutética e uma deslocação do mesmo para a esquerda (Figura 4.14b). Através de uma análise das curvas de arrefecimento podemos inferir que a presença de hidrogénio leva a que a reação eutética aconteça mais cedo e, consequentemente, a uma temperatura mais elevada.

Foram determinados vários parâmetros metalúrgicos, através da curva de arrefecimento, com a finalidade de encontrar o(s) mais significativo(s) que possa(m) ser usado(s) como critério(s) para prever a presença de hidrogénio no banho da liga de alumínio AlSi7Mg, antes do vazamento.

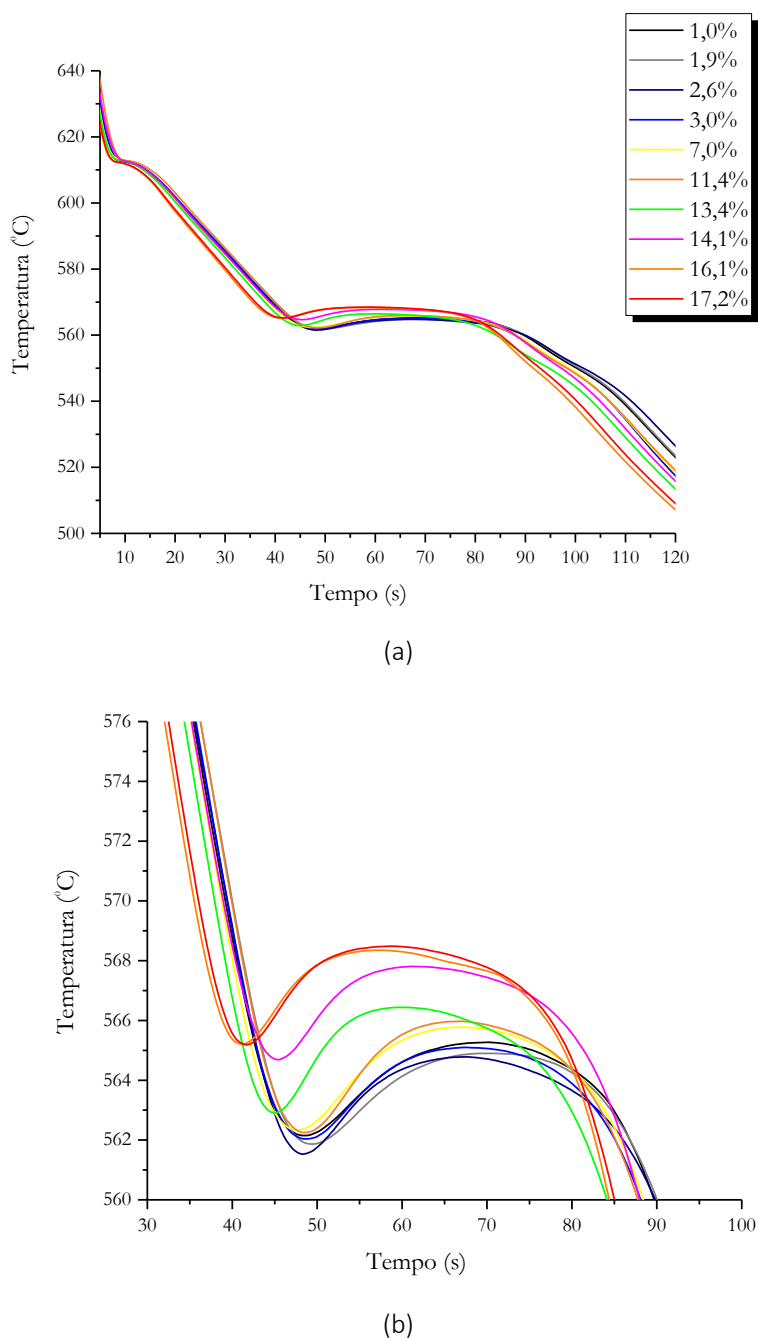


Figura 4.14. Análise térmica das curvas de arrefecimento da liga de alumínio AlSi7Mg obtidas com ID diferentes; (a) curva de arrefecimento total e (b) ampliação da zona do patamar eutético.

Na Figura 4.15 encontra-se a relação entre o início da reação eutética e o ID. A T_N^E (Figura 4.15a.) apresenta uma tendência crescente com o aumento do valor do ID, pode ser observado que o valor mínimo da T_N^E (569,2°C) verifica-se para o ID de 2,9%, enquanto o valor máximo da T_N^E (577,2 °C) foi registado para o ID de 17,2%. Contudo, o coeficiente de determinação é de 0,50, ou seja, o modelo linear explica apenas 50% da variância da T_N^E a partir do ID. Assim como observado nas curvas de arrefecimento, valores de ID superiores não só movem as curvas para cima, mas também as deslocam-nas para a esquerda. Este deslocamento indica

que a reação pode ocorrer mais cedo para valores de ID superiores. O t_N^E (Figura 4.15b.) apresenta uma tendência decrescente com o aumento do ID, mas também com um coeficiente de determinação de 0,50.

Ainda na análise da reação eutética, registou-se um aumento da T_{Min}^E e da T_G^E (Figura 4.16a.) com o aumento do ID (e consequentemente aumento do teor de hidrogénio-ver secção 4.2). Quando o valor de ID passa de, aproximadamente, 1,0 para 17,2%, a T_{Min}^E aumenta de 562,2 °C para 566,0 °C e a T_G^E aumenta de 565,3 para 569,2 °C, respetivamente. Uma diferença de, aproximadamente, 4 °C nas duas variáveis. À semelhança do t_N^E , também o t_{Min}^E e t_G^E (Figura 4.16b), registaram um comportamento inverso ao da temperatura. Observe-se que as duas variáveis ocorrem mais tarde para valores de ID mais altos. Com o aumento do ID de 1,0 para 17,2%, o t_{Min}^E e t_G^E diminuem de 48,0 para 41,2 segundos e de 65,1 para 57,8 segundos, respetivamente. Todos os valores da temperatura e do tempo associados à reação eutética (observados Figura 4.15 e Figura 4.16) podem ser consultados nas tabelas B.1, B.2 e B.3 do anexo B.

Com a análise dos resultados apresentados depreende-se que há um aumento da velocidade de arrefecimento com o aumento do ID. Na Figura 4.17 pode verificar-se que, de facto, há um aumento da velocidade de arrefecimento com o ID. A velocidade de arrefecimento mais baixa (1,61 °C/s) registou-se para o ID de 2,6% e a mais alta (1,79 °C/s) para o ID de 16,1%.

A velocidade de arrefecimento desempenha um papel importante na determinação da microestrutura do fundido. É sabido que, uma velocidade de arrefecimento maior, reduz o tempo de solidificação e altera a microestrutura. O tamanho de grão de α -Al do fundido e o SDAS podem diminuir com o aumento da velocidade de arrefecimento, assim como, as partículas de (Si) eutético. [25, 26]. Contudo, essas diferenças microestruturais não foram notadas neste caso. Embora a velocidade de arrefecimento apresente uma tendência linear crescente (com $R^2 = 0,73$) com o aumento do ID, as diferenças entre os diversos valores ainda são baixas, o que pode justificar a ausência de diferenças microestruturais detetadas.

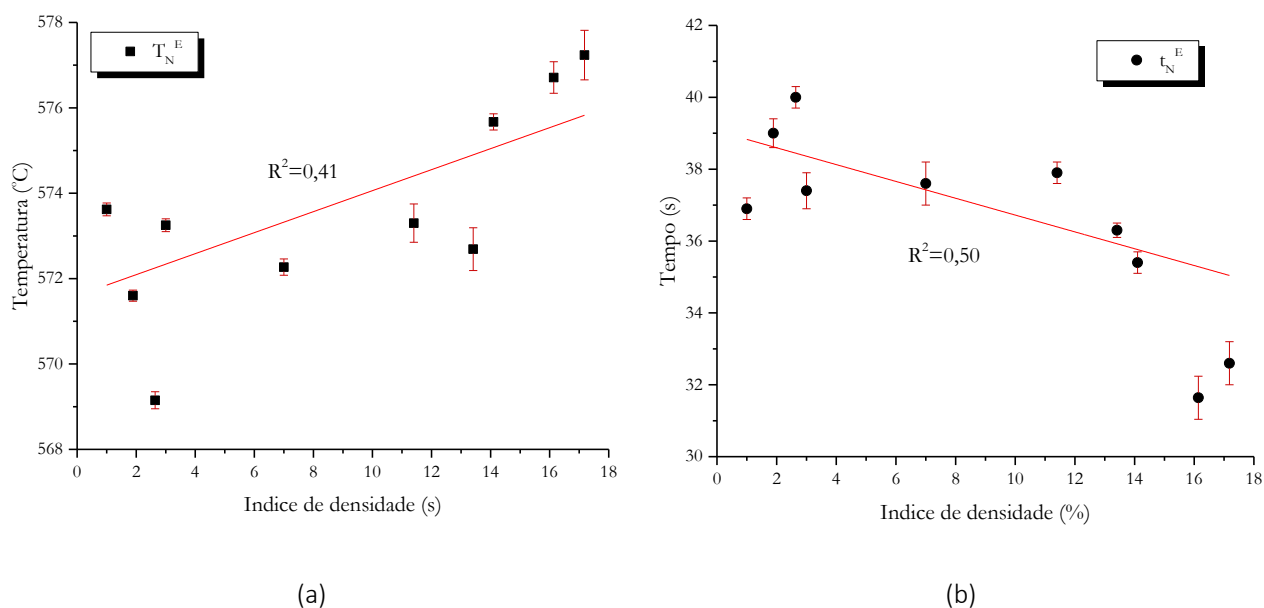


Figura 4.15. Relação entre as temperaturas características de solidificação da liga de alumínio AlSi7Mg e o ID: (a) temperatura de nucleação do eutético, (b) o instante de tempo nucleação do eutético.

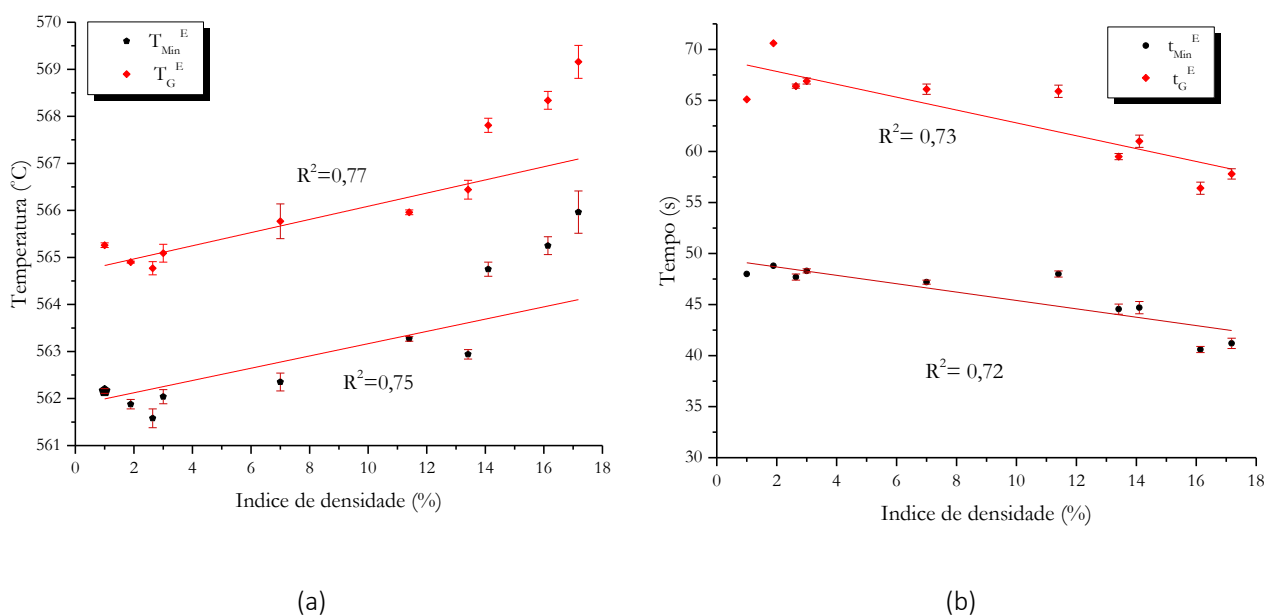


Figura 4.16. Relação entre as temperaturas características de solidificação da liga de alumínio AlSi7Mg e o ID: (a) temperatura mínima e de crescimento do eutético, (b) o instante de tempo mínimo e de crescimento do eutético.

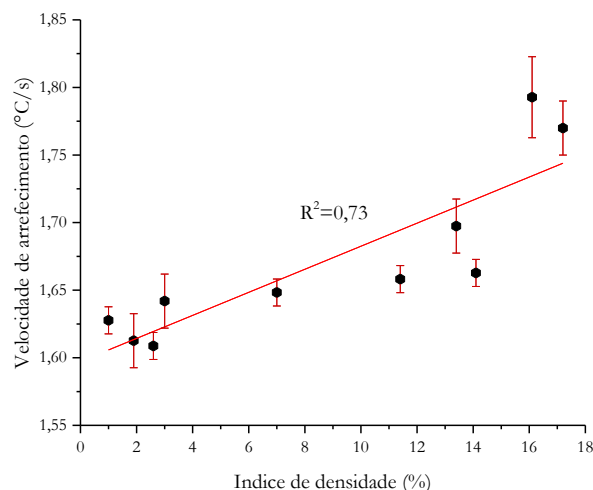


Figura 4.17. Velocidade de arrefecimento em função do ID.

Como apresentado na secção 4.1. Fase 1: Caracterização microestrutural em bruto de fundição a curva de arrefecimento mostra, ainda, a existência de três pontos de inflexão após a reação eutética: a formação da fase π a partir da fase β , a formação do Mg_2Si e o ponto referente ao fim da solidificação. A formação fase π , a partir da fase β , nem sempre deixa assinatura térmica nas curvas de arrefecimento. Relativamente à fase Mg_2Si , o calor latente libertado, aquando da sua precipitação, é baixo, pelo que nem sempre é visível na curva de arrefecimento. No entanto, pode ser detetado com recurso à primeira derivada, como mostra a Figura 4.18. A formação do Mg_2Si resulta da presença do elemento de liga magnésio na liga em estudo, que precipita na forma de fases intermetálicas juntamente com o alumínio, silício e o ferro. Contudo, esta fase é a última a precipitar e resulta no composto Mg_2Si como referido na secção 4.1.

Com observação da primeira derivada da curva de arrefecimento, no ponto de inflexão referente à fase rica em magnésio (Figura 4.18), pode observar-se diferenças significativas com o aumento do valor de ID. De forma a perspetivar a influência do hidrogénio na formação da fase Mg_2Si , determinou-se a temperatura e o tempo a que a precipitação ocorreu e, ainda, a intensidade do pico da mesma. A Figura 4.19 traduz graficamente as diferenças notados na Figura 4.18.

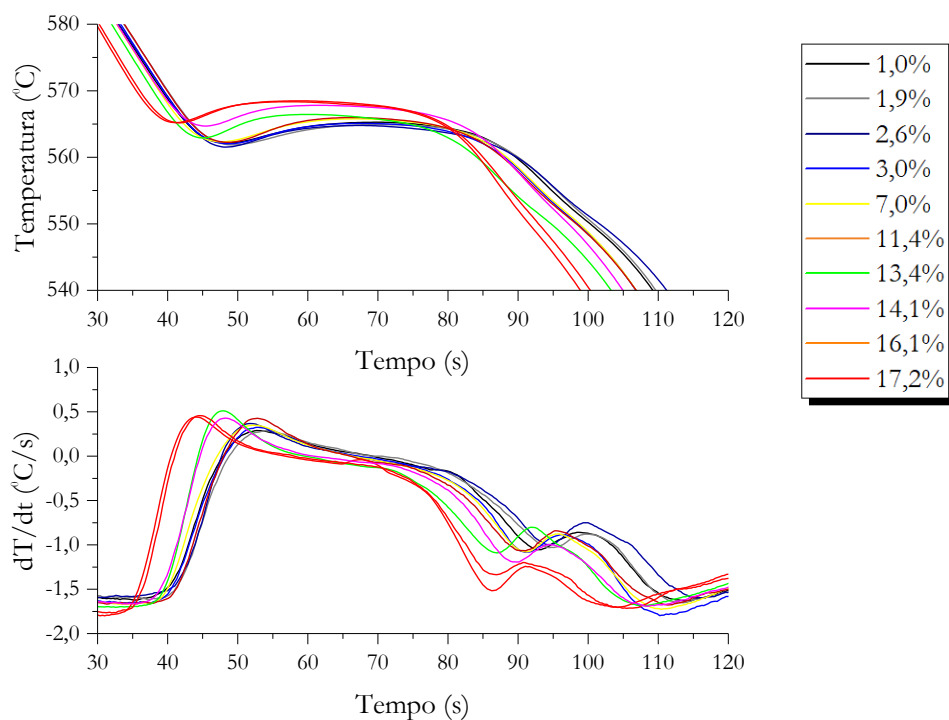


Figura 4.18. Curva de arrefecimento e primeira derivada de amostras com diferentes valores de ID.

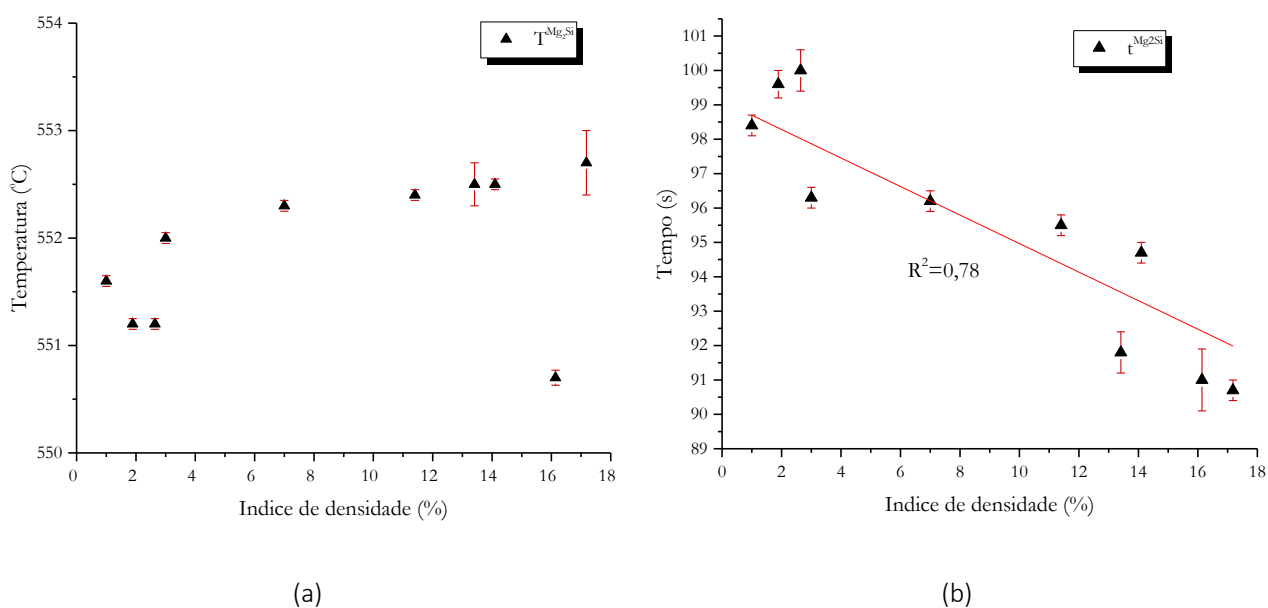


Figura 4.19. Relação entre a temperatura e o tempo da precipitação da fase Mg_2Si e o ID: (a) temperatura, (b) instante de tempo.

Observe-se que não há uma variação significativa entre a T^{Mg_2Si} e o ID (Figura 4.19a.), pelo que se depreende que não seja um parâmetro muito afetado pela presença de hidrogénio no banho. No entanto, pode verificar-se que a precipitação da fase Mg_2Si ocorre mais cedo para valores de ID superiores (Figura 4.19b). A diminuição

do tempo com o aumento do ID é uma consequência do aumento da velocidade de arrefecimento que já foi apresentada. Estes resultados podem ser consultados na Tabela B.2 do Anexo B.

Os últimos dois parâmetros determinados e correlacionados com o ID foram a temperatura e o tempo a que ocorre o fim da solidificação (último ponto de inflexão da curva de arrefecimento). Dos gráficos apresentados na Figura 4.20 pode verificar-se que não existe uma relação linear entre a temperatura a que se dá o termino da solidificação e o ID (Figura 4.20a.). No entanto, pode observar-se que os valores de ID mais altos (16,1% e 17,2%) apresentam uma temperatura de final de solidificação mais baixa que os valores de ID menores. Para t_{Fim}^S (Figura 4.20b.) observa-se um comportamento linear ($R^2=0,73$) a variar. Como tem vindo a ser discutido, e corroborado entre os diversos resultados, podemos aferir que a presença de hidrogénio força a solidificação a terminar mais cedo. Em suma, pode observar-se um decréscimo na duração total da solidificação de 8,2%, diminui de 113,8 s para 105,2 s com o aumento de ID de 1,0% para 17,2% (dados que podem ser consultados na Tabela B. 3 do Anexo B).

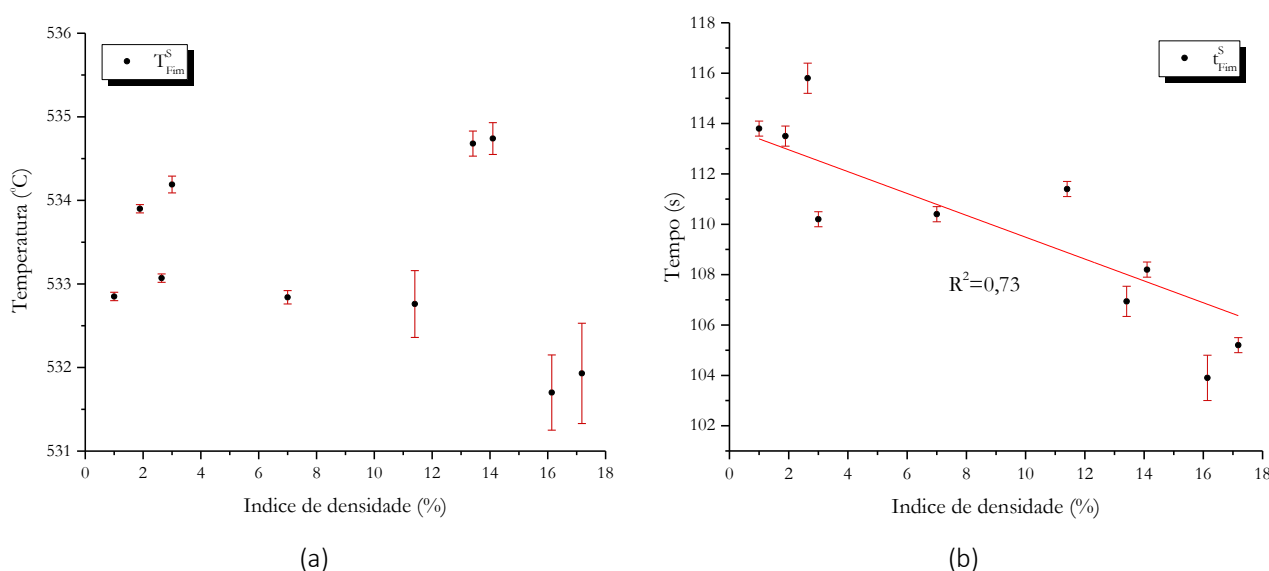


Figura 4.20. Influência do hidrogénio no fim da solidificação: (a) temperatura a que a solidificação termina, (b) instante de tempo a que a solidificação termina.

Um outro aspeto importante, revelado pela análise das curvas de arrefecimento, é a diferença notada na intensidade dos três picos principais, identificados na curva de arrefecimento, com a variação do ID (representados pela área do pico na Figura 4.21).

Com base nos dados apresentados na Figura 4.21, verifica-se que a área associada ao próeutético α -Al mantém-se constante com o aumento do ID, enquanto a área referente à precipitação do eutético e da fase Mg_2Si variam com o aumento do ID, principalmente para valores mais altos, nomeadamente 16,1% e 17,2%. O pico do eutético mantém-se relativamente constante até um ID de 13,4%, valor a partir do qual sofre um aumento de,

aproximadamente, 60% para o ID de 16,1%. Também a última fase a precipitar sofre alterações com o aumento do ID, mas estas inversas às observadas no eutético, aqui verifica-se um decréscimo na intensidade do pico para valores de ID mais elevados. À semelhança do eutético verifica-se um comportamento relativamente constante até ao ID de 13,4% e depois uma diminuição de, aproximadamente, 30% para o ID de 17,2%.

Estas diferenças observadas na zona da reação eutética e na zona da precipitação da fase Mg_2Si suportam a teoria, que tem vindo a ganhar expressão neste trabalho, de que o hidrogénio influencia estes dois patamares.

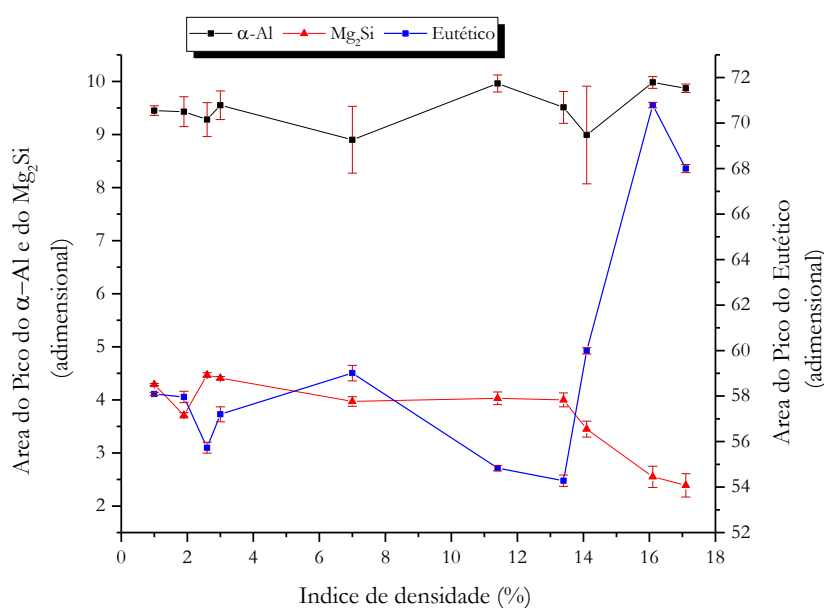


Figura 4.21. Área dos picos que ocorrem durante a formação das dendrites de α -Al, do eutético Al-Si e da fase Mg_2Si em função do ID.

Este é um ponto extremamente importante para este trabalho cujo objetivo é detetar a presença da variação do teor de hidrogénio no banho, antes do vazamento. *Mitrasinovic et al.* [27] estudou a influência do hidrogénio na curva de arrefecimento de uma liga de alumínio 319 e também detetou diferenças em alguns parâmetros da mesma para teores de hidrogénio diferentes. Segundo este estudo, a maior diferença foi notada no fim da solidificação aquando da formação da fase rica em cobre. Os autores apenas referem que pode estar ligado com o aumento da atividade do cobre por parte do hidrogénio não justificando a sua conclusão.

Na presença de hidrogénio, a reação eutética acontece mais cedo, para temperaturas mais altas e com mais formação de sólido, da reação eutética resulta solução sólida de (Al) e de (Si). A precipitação da fase Mg_2Si precipita também mais cedo, a uma temperatura mais alta, mas com menos formação de sólido. O que indica que estes dois fatos estão correlacionados. Assim pode assumir-se que o hidrogénio está a influenciar a atividade do silício ou do magnésio ou dos dois elementos. Forçando a que precipitem mais cedo,

provavelmente na reação eutética uma vez que a formação de sólido é maior e havendo menos Si e/ou Mg para a precipitação da fase Mg_2Si .

Esta teoria pode ser reforçada se for tido em conta os esforços que estão a ser feitos por *Crivello, J. et al.* e por *Wang Y. et al.* [28, 29] para utilizar o magnésio como acumulador de hidrogénio, estudando também a capacidade da fase Mg_2Si de acumular hidrogénio. Este tema não é abordado na revisão do estado da arte porque não tem ligação com o tema deste trabalho, contudo, pode mostrar a afinidade do hidrogénio para com o magnésio.

Na literatura existem poucas evidências sobre a influência do hidrogénio na atividade de outros elementos, existem apenas no estudo da influência dos elementos de liga sobre o hidrogénio. Como é o caso dos estudos de *Anyalebechi* [30, 31] sobre o efeito dos elementos de liga na atividade (a_H), no coeficiente de atividade (f_H) e na solubilidade do hidrogénio. Como demonstrado na *Revisão do estado da Arte* (2.1), o silício, o cobre e o magnésio, têm uma influência significativa nestas três variáveis que são dependentes entre si. Está documentado neste estudo [30, 31] que tanto o Si como o Cu diminuem a atividade do hidrogénio no Al e, que essa diminuição, leva a uma diminuição da solubilidade do mesmo no banho de alumínio. Em oposição o magnésio tem o efeito contrário na a_H e na solubilidade do hidrogénio no Al, aumentando as duas variáveis. O magnésio aumenta a atividade do hidrogénio, pelo que o contrário também pode estar a acontecer. Desse modo, a presença de hidrogénio pode estar a aumentar o magnésio em solução sólida de (Al) proveniente da reação eutética, diminuindo assim o magnésio disponível para precipitação da fase Mg_2Si .

Ao longo dos resultados há constantes evidências de que, para os diversos parâmetros da curva de arrefecimento aqui apresentados, as diferenças mais significativas acontecem para valores de ID superiores (um exemplo é o pico da reação eutético na Figura 4.21). Potencialmente, valores de ID mais elevados poderiam registar diferenças mais proeminentes. No caso em apreço, um ID compreendido entre 16 e 17% poderá indicar um teor médio de hidrogénio de, aproximadamente, 0,28 ml de H_2 / 100 g de Al.

Uma das dificuldades encontradas neste trabalho foi a obtenção de índices de densidade superiores aos apresentados. Este fato pode dever-se ao volume de metal utilizado (cadinho com capacidade máxima de 4 Kg) que é baixo comparativamente com fornos industriais. A área de superfície exposta à atmosfera, assim como, o volume de metal, podem ter dificultado a absorção de hidrogénio por parte do banho e com isso limitar o ID aos valores discutidos.

Outro tópico a ter em consideração foi o tempo de solidificação, quando são consultados estudos de análise térmica nas ligas de Al-Si, verifica-se que os tempos de solidificação são mais longos. Este fato estará relacionado com a amostras com volumes maiores. Como foi mencionada no capítulo 3 (3.1 Moldações), nesse sentido foi testada uma nova geometria do cartucho de análise térmica (Figura 3.7), onde uma das câmaras

apresentava um volume superior e com uma velocidade de arrefecimento superior. Como era expectável, a velocidade de arrefecimento diminui e os pontos de inflexão referentes a cada transformação foram mais proeminentes (pode ser consultado na Figura B.1 do Anexo B), o que é indicativo de que amostras com um volume maior poderão levar a diferenças mais significativas, nos diversos parâmetros, com a variação do teor de hidrogénio no banho. No entanto, as diferenças obtidas com a nova geometria, não foram significativas para o estudo em curso.

4.3.2. Conclusões parciais

De forma sucinta, encontram-se as conclusões fulcrais deste trabalho relativas à aplicação da análise térmica na previsão da porosidade, antes do vazamento.

O evento térmico da curva de arrefecimento mais afetado pela presença de porosidades é o patamar da reação eutética, sendo que a T_G^E apresenta a diferença mais significativa de todos os parâmetros analisados. Conclui-se que o parâmetro depende em 77% do ID.

O aumento do ID das amostras levou a:

- a um aumento da T_N^E , T_{Min}^E , T_G^E e da ΔT_R^E ,
- a uma diminuição do t_N^E , t_{Min}^E , t_G^E , t^{Mg_2Si} e do t_{Fim}^S ;
- a um aumento da velocidade de arrefecimento.

As áreas referentes aos picos da primeira derivada da precipitação do eutético Al-Si e da precipitação da fase Mg_2Si são influenciadas por valores de ID mais elevados, nomeadamente 16,1% e o 17,2%:

- a área correspondente à precipitação do eutético Al-Si aumentou;
- a área correspondente à precipitação da fase Mg_2Si diminuiu.

4.4. Tratamentos ao banho de AlSi7Mg

A afinação do grão de α -Al e a modificação do (Si) eutético são dois dos tratamentos realizados nos banhos de Al-Si durante o processamento de ligas AlSi7Mg, principalmente em processos de fundição em areia, onde a velocidade de arrefecimento é baixa [32, 33]. Um dos objetivos parciais deste estudo foi a análise das curvas de arrefecimento como ferramenta de controlo da afinação do grão de α -Al, e da modificação do (Si) eutético juntamente com a variação do teor de hidrogénio dissolvido no banho.

4.4.1. Influência da afinação do grão de α -Al na curva de arrefecimento

Esta parte do estudo desenvolveu-se nas seguintes etapas:

1. Estudo da influência da adição de Al5Ti1B ao banho de alumínio na microestrutura;
2. Estudo da influência da adição de Al5Ti1B ao banho de alumínio nas curvas de arrefecimento;
3. Estudo da comparação dos parâmetros da curva de arrefecimento para amostras com grão de α -Al afinado, com ID=0% e ID=7%.

Quatro níveis diferentes de titânio foram utilizados para a afinação de grão de α -Al: 0,12%, 0,18%, 0,22% e 0,27% (todas as percentagens em peso). Cada vazamento foi feito aos 720 °C, em cartuchos de areia com câmara dupla e em amostras de RPT (secção 3.1). O procedimento de registo e análise das curvas de arrefecimento pode ser consultado na secção 3.7.

4.4.1.1. Influência da adição de Al5Ti1B na microestrutura

Nesta etapa foi estudado o efeito do titânio, adicionado na forma de liga-mãe ao banho, sobre a microestrutura formada. Recorreu-se às técnicas de caracterização microestrutural descritas na secção 3.5.

Com a adição de titânio e boro ao banho de alumínio verifica-se a passagem de uma estrutura dendrítica α -Al para uma estrutura mais globular, conforme pode ser observado na Figura 4.22. Na Figura 4.23 encontra-se o diâmetro médio de grão de α -Al em função do teor de titânio em peso. Note-se que o tamanho de grão passa de 121 μ m para 77 μ m um decréscimo de 37% para teores de titânio de 0,27%. Para valores de titânio de 0,18% o diâmetro médio de grão de α -Al desceu para 100 μ m. O tamanho médio inicial grão de α -Al já era baixo quando comparado com outros estudos na mesma linha de investigação. Isto deve-se ao tamanho reduzido das amostras recolhidas com velocidades de arrefecimento mais elevadas e, por isso, menor tamanho de grão de α -Al inicial. Contudo, note-se que o estudo da afinação de grão de α -Al, com a liga Al5Ti1B, não foi o objetivo

principal deste trabalho de investigação, mas sim o seu efeito na curva de arrefecimento com teores variáveis de hidrogénio no banho.

O limite de solubilidade do titânio no alumínio é de 0,15-0,20%, sendo espectável que para teores de titânio superiores surgissem partículas intermetálicas ricos em titânio na microestrutura. Estas foram observadas por *A.M. Samuel et al.* [34] que também comprovou o seu efeito negativo sobre as propriedades mecânicas da liga. Contudo essas partículas não foram observadas nestas microestruturas.

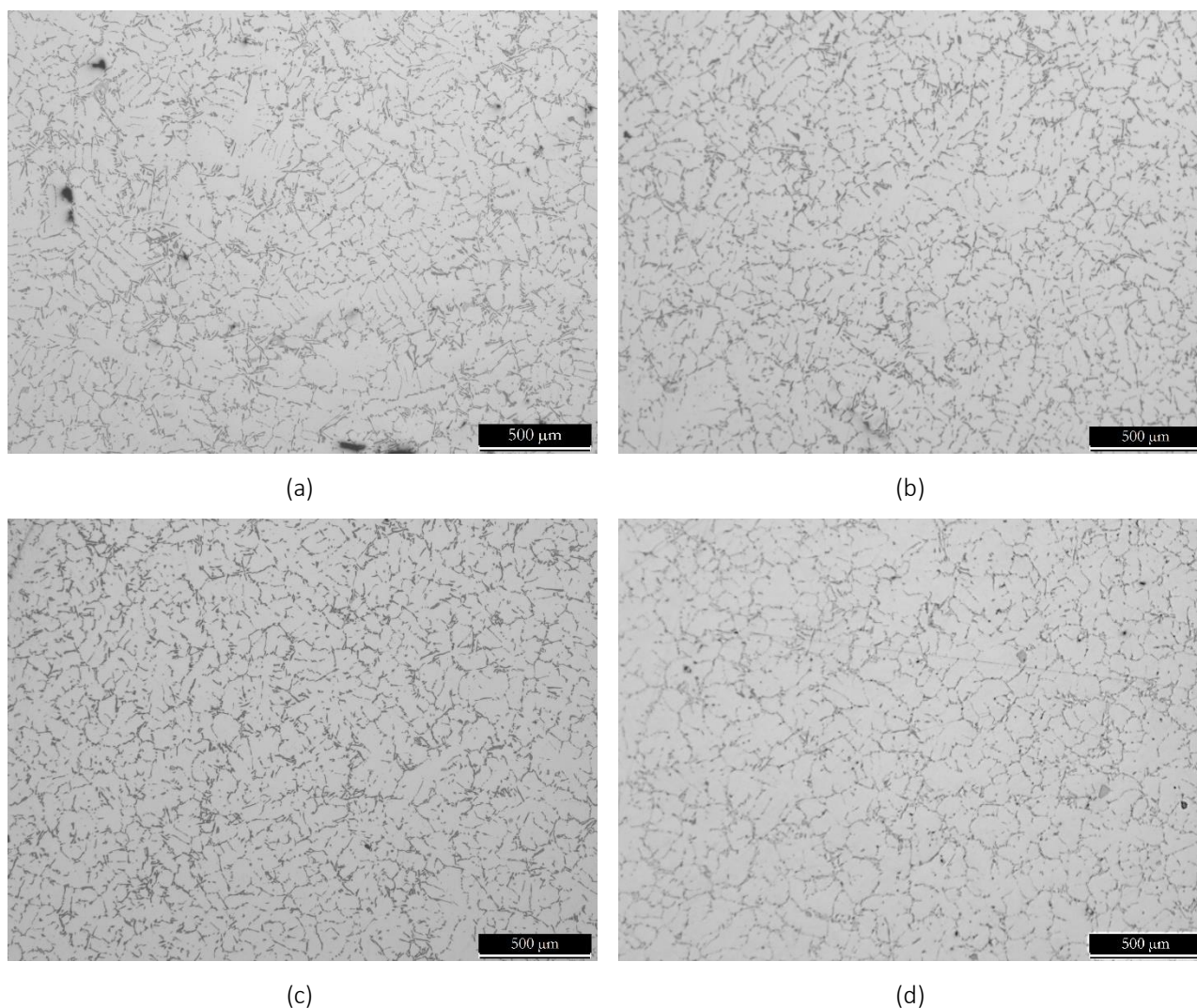


Figura 4.22. Microestruturas da liga de alumínio AlSi7Mg com concentrações de titânio diferentes (a) 0,12%, (b) 0,18%, (c) 0,22% e (d) 0,27%.

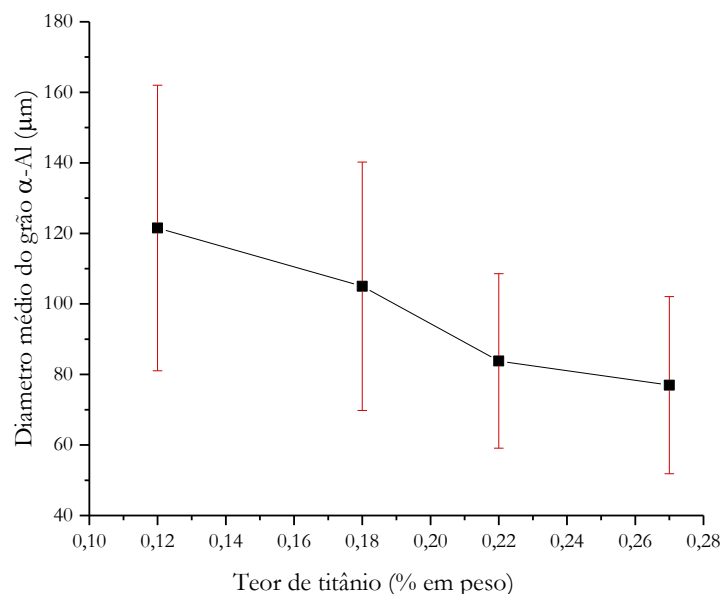


Figura 4.23. Variação do diâmetro médio do grão de α -Al na liga de AlSi7Mg em função do teor de titânio em peso.

Os testes de avaliação da influência da adição de titânio sobre a microestrutura final permitiram, também, a análise do seu efeito sobre a taxa de porosidade das amostras. Este facto é muito interessante e, até à data, muito pouco explorado.

Para um teor fixo de hidrogénio, medido no banho antes e durante a adição do afinador de grão de α -Al, ($0,10 \pm 0,02$ ml H_2 /100 g de Al), foram analisadas amostras com teores diferentes de titânio (0,12%, 0,18%, 0,22% e 0,27%). Na Tabela 4.6 encontra-se a percentagem de porosidade obtida para amostras com teores de titânio diferentes. Pode observar-se uma variação na percentagem de porosidade com o teor de titânio na liga, apesar da elevada dispersão. A porosidade desceu de 3,05% para 0,46% das amostras em bruto de fundição para a amostras com adição de liga-mãe Al5Ti1B e teor de titânio na liga de 0,18%. Teores de titânio superiores fez descer a porosidade de 0,46% para 0,1% (passagem de 0,18% para 0,22% Ti), enquanto amostras com teores mais elevados (0,27% Ti) mantiveram a porosidade média em 0,10%. *Choongdo Lee* [35] observou uma diminuição da porosidade com a adição de titânio, mas numa ordem de grandeza inferior e o mecanismo que levou a esta diminuição de porosidade não foi apresentado. Tendo em atenção que o teor de hidrogénio no banho foi mantido constante e que sem adições de Al5Ti1B se obteve uma percentagem de porosidade de 3,05%, pode concluir-se que a adição de Al5Ti1B inibiu a formação de porosidade.

A causa da redução da porosidade com o aumento de titânio na liga pode atribuir-se a duas conjeturas. Uma primeira hipótese seria a formação de um composto entre o titânio e o hidrogénio. Foram feitos vários esforços, através de técnicas de microscopia eletrónica, para identificar estes compostos, contudo, o hidrogénio não

sendo detetado por EDS, levou a que o estudo não tenha sido conclusivo. Este composto pode formar-se captando o hidrogénio disponível no banho. Nessa suposição o hidrogénio deixaria de estar livre para ser segregado e formar porosidade aquando da solidificação. Outra evidência que pode levar a aceitar a teoria de que o titânio capta o hidrogénio é a ligeira diminuição do tamanho de grão notada anteriormente. Se houver uma combinação entre o titânio e o hidrogénio, não só o hidrogénio deixa de estar livre no banho, mas também o titânio. Assumindo que há menos titânio disponível também há menos partículas de Ti_2B e Al_3Ti e, consequentemente, menos locais de nucleação heterógena. Uma outra hipótese alternativa é a de que a redução do tamanho do grão leva a um aumento da fração de sólido até ao PCD. O PCD marca a transição da alimentação em massa para a alimentação interdendrítica no processo de solidificação. Isto significa que a integridade estrutural da rede dendrítica obstrui a passagem de fluido. Em vez disso, o metal líquido flui através da rede sólida das dendrites para alimentar a contração da liga. Com base nisto, se houver uma maior formação de sólido antes deste ponto pode surgir menos porosidade nas amostras. Contudo, não há evidências neste trabalho que suportem estas hipóteses.

Tabela 4.6. Percentagem de porosidade encontrada em amostras com teores de titânio diferentes

Amostras	Porosidade média (%)	Desvio padrão (%)
0,12% Ti *	3,05	0,02
0,18% Ti	0,46	0,36
0,22% Ti	0,10	0,11
0,27% Ti	0,10	0,14

*Bruto de fundição

Estudou-se ainda a influência da adição de $Al5Ti1B$ ao banho na dureza das amostras em estudo. Verificou-se um ligeiro aumento da dureza média com o aumento do teor de titânio (de 56 HBW para 61) quando o titânio passou de 0,12% a 0,18%, respetivamente), o que era expectável uma vez que há uma diminuição do tamanho do grão de $\alpha-Al$ próeutético. Estes resultados podem ser consultados na Figura B.2 do Anexo B. Ainda nestes resultados, comparou-se o efeito da dureza em amostras obtidas de banhos com teores de hidrogénio diferentes (indicado no gráfico em percentagem de porosidade) para as mesmas adições de $Al5Ti1B$. As diferenças notadas foram pouco significativas apenas uma ligeira diminuição da dureza com a porosidade nas amostras de $AlSi7Mg$ (Figura B.2 do Anexo B).

4.4.1.2. Influência da afinação de grão de α -Al nas curvas de arrefecimento

É possível monitorar o efeito afinador Al5Ti1B na microestrutura a partir de uma análise da curva de arrefecimento e, mais especificamente, estudando a porção relativa à precipitação de α -Al, nomeadamente no primeiro patamar da curva de arrefecimento. Nesta secção serão apresentados resultados da monitorização da afinação de grão de α -Al com a técnica de análise térmica e uma comparação de curvas de arrefecimento retiradas de banhos com variação do teor de hidrogénio. A monitorização da afinação de grão de α -Al com a técnica de análise térmica tem vindo a ser estudada, contudo, não há nenhum trabalho que aborde o efeito do teor de hidrogénio presente no banho. Neste sentido é objetivo deste estudo apresentar a influência da adição de titânio na curva de arrefecimento concomitantemente com o teor de hidrogénio presente no banho.

Na Figura 4.24 a título representativo, encontram-se quatro curvas de arrefecimento e as suas respetivas primeiras derivadas para um ID de 0%. O objetivo é mostrar a influência que o teor de titânio tem no sobrearrefecimento primário, que surge como resultado da formação da fase α -Al. É possível observar que o sobrearrefecimento diminuiu com o aumento da concentração de afinador de grão de α -Al no banho, como resultado de um aumento no número de núcleos heterogêneos. Consequentemente, a força motriz térmica necessária é menor e isso leva a um menor sobrearrefecimento, conforme medido na curva de arrefecimento. Para as amostras com 0,27% de titânio, o sobrearrefecimento é praticamente nulo, resultado de um número suficiente de núcleos heterogêneos na massa fundida.

Na Figura 4.25, podem observar-se quatro curvas de arrefecimento e as primeiras derivadas para um ID de 7%. Pode ser notada uma diferença no pico referente à formação da fase rica em magnésio. Analogamente ao que foi discutido na secção 4.3.1., a presença de hidrogénio no banho leva a uma diminuição da fração volúmica da última fase durante a solidificação. Na secção 4.4.1.3 serão apresentados e discutidos, em detalhe, os parâmetros retirados das curvas de arrefecimento para um ID de 0% e um ID de 7%.

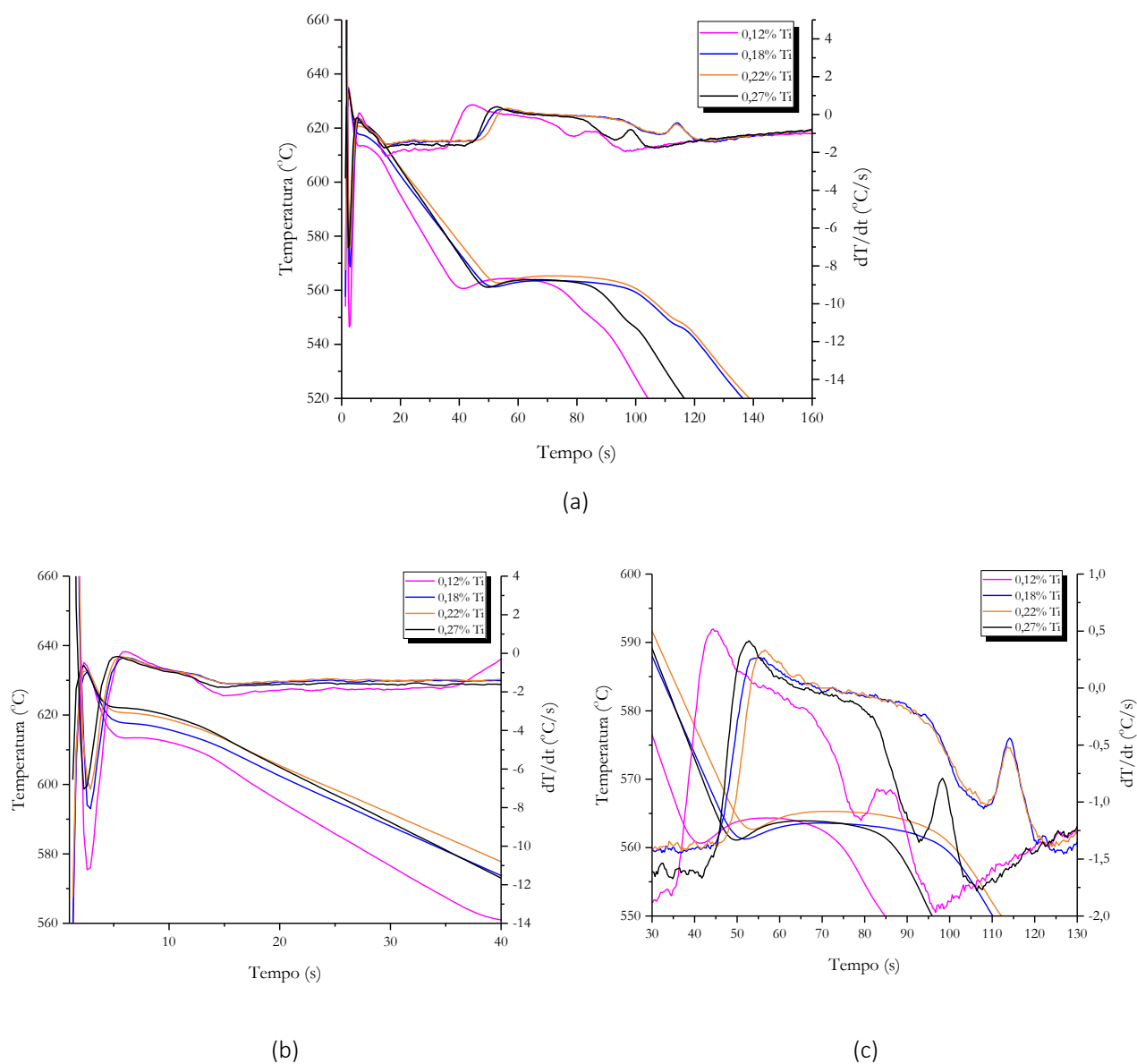


Figura 4.24. Curvas de arrefecimento e respetivas primeiras derivadas para quatro níveis de titânio diferentes, para um ID= 0%. (a) Curvas de arrefecimento globais, (b) ampliação da zona da curva referente à precipitação do próeutético, (c) ampliação da zona da curva referente à precipitação do eutético.

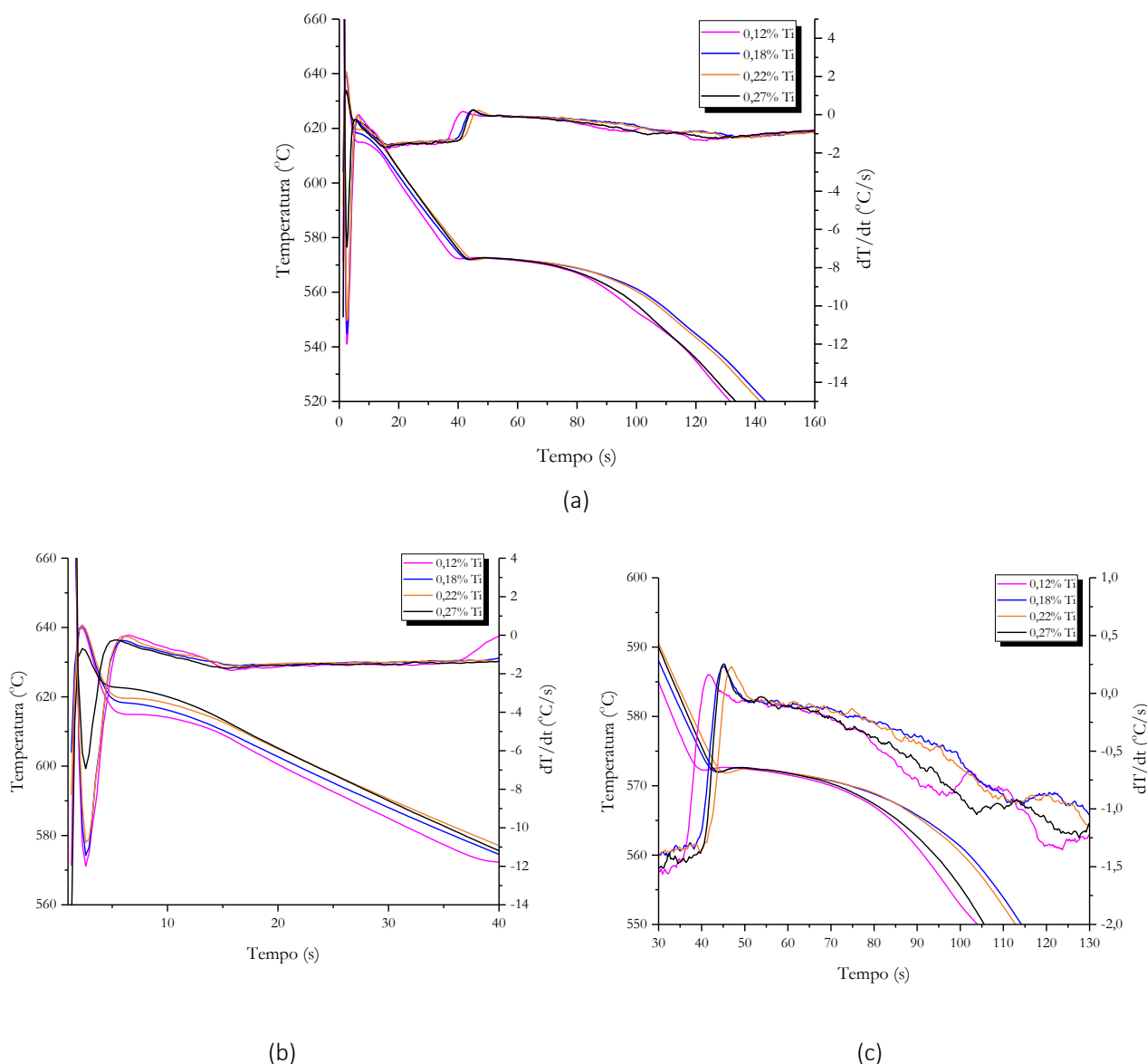


Figura 4.25. Curvas de arrefecimento e respetivas primeiras derivadas para quatro níveis de titânio diferentes, para um ID= 7%. (a) Curvas de arrefecimento globais, (b) ampliação da zona da curva referente à precipitação do próeutético, (c) ampliação da zona da curva referente à precipitação do eutético.

Na Figura 4.26, a título de representativo, encontram-se duas curvas de arrefecimento referentes a amostras com 0,12% de titânio e 0,18% de titânio. Na Figura 4.26a.1 pode visualizar-se uma diferença de, aproximadamente, 5 °C no sobreaquecimento formação da fase próeutética. Estas curvas exemplificam a diferença que existe, e que possibilita a deteção por análise térmica da afinação do grão de α -Al.

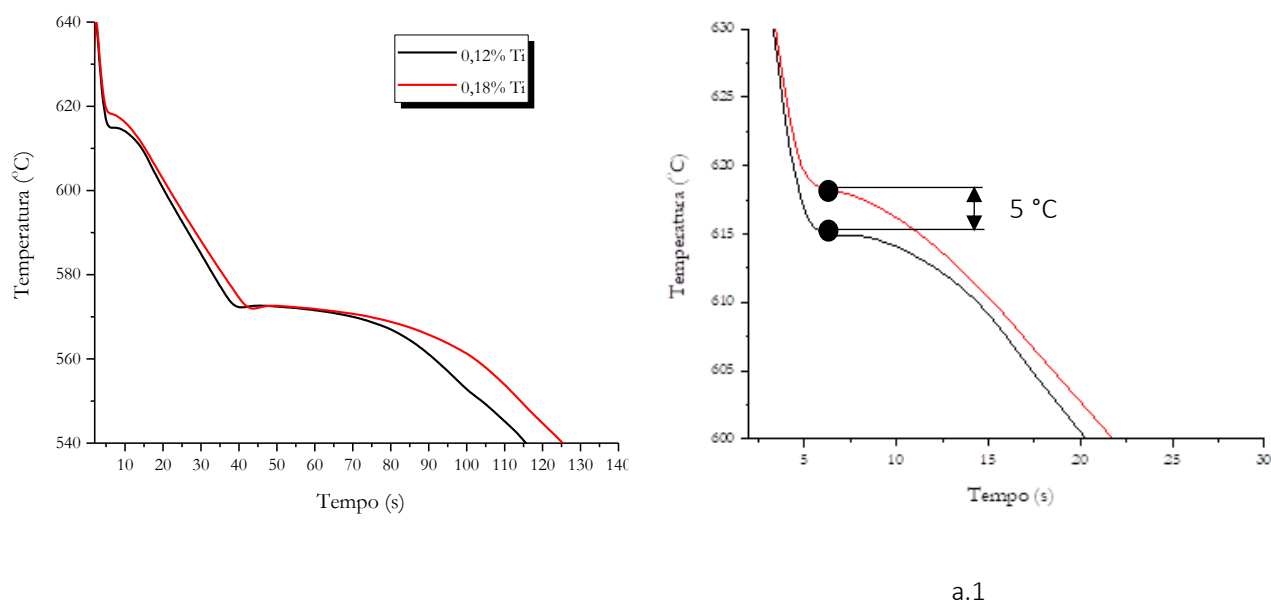


Figura 4.26. Comparação de duas curvas, sem adição de Al5Ti1B e com 0,12% de titânio (a preto) e outra com adição de Al5Ti1B e com 0,18% de titânio (a vermelho). a.1) ampliação da zona da curva referente à precipitação do próeutético.

Na Figura 4.27 encontram-se as microestruturas referentes a estas duas curvas de arrefecimento. Na Figura 4.27a. uma microestrutura dendrítica correspondente à curva de arrefecimento sem afinção do grão de α -Al e na Figura 4.27b. uma microestrutura menos dendrítica e mais globular, resultante da afinção do grão de α -Al com 0,18% de titânio.

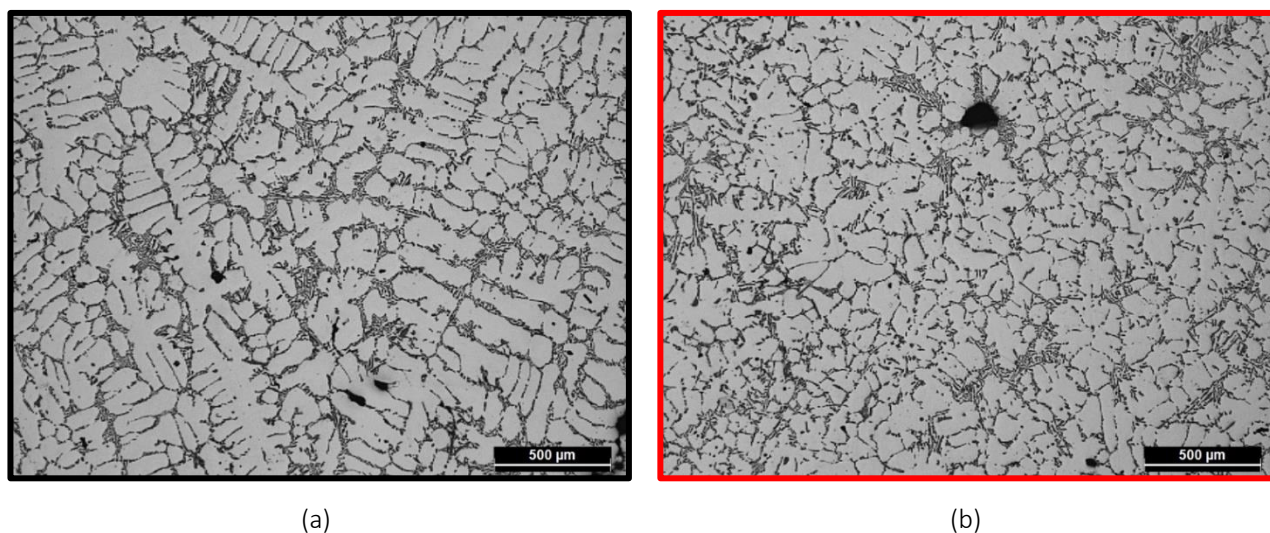


Figura 4.27. Microestruturas referentes às curvas da Figura 4.26. a) não afinada e b) afinada com 0,18% Ti em peso.

Na Figura 4.28 encontram-se as temperaturas associadas à precipitação da fase α -Al em função do teor de titânio na liga. Com análise dos resultados expostos verifica-se que a $T_{\text{Min}}^{\alpha\text{-Al}}$ e a $T_{\text{G}}^{\alpha\text{-Al}}$ apresentam os mesmos

valores, ou apenas com variação na casa decimal, não apresentando recalescência. Este facto está relacionado com o tamanho de grão de α -Al inicial, embora com estrutura dendrítica, já ser de pequenas dimensões. O volume das amostras de teste é baixo, pelo que a velocidade de arrefecimento é alta e o tamanho de grão de α -Al, embora com uma estrutura dendrítica, é pequeno quando comparado com as peças produzidas em ambiente industrial. No entanto, na mesma figura pode observar-se o aumento das $T_{\text{Min}}^{\alpha\text{-Al}}$ e a $T_{\text{G}}^{\alpha\text{-Al}}$ com o aumento do teor de titânio na liga. Estes resultados corroboram com os dados apresentados por *Malekan, M. et al.* e *Nafisi, S. et al.* [36, 37]. Para que o grão de α -Al seja menor, necessita ou de mais locais disponíveis para nucleação heterogénea, ou de um sobrearrefecimento maior. A dissolução da liga-mãe Al5Ti1B quando adicionada ao banho resulta em intermetálicos de Al_3Ti e Ti_2B . Estes intermetálicos atuam como locais possíveis para nucleação heterogénea, aumentando deste modo o número de núcleos que crescem com o arrefecimento e originam mais grãos α -Al. Como é sabido, a existência de um maior número de grãos disponíveis faz com que estes sejam de menores dimensões, assim como foi observado nas Figura 4.26 e Figura 4.27.

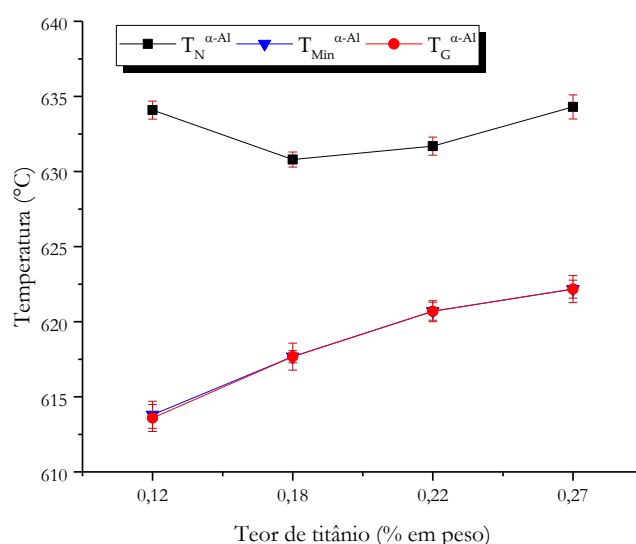


Figura 4.28. Relação entre os parâmetros referentes à precipitação da fase α -Al em função do teor de titânio na liga (% em peso).

4.4.1.3. Estudo da comparação dos parâmetros da curva de arrefecimento para amostras com grão de α -Al afinado, com ID=0% e ID=7%

O ponto mais inovador deste trabalho prende-se com a possibilidade de prever a formação de porosidade no fundido por análise da curva de arrefecimento. Como discutido na secção 4.3.1 é possível denotar diferenças numa curva de arrefecimento de amostras que após solidificação possuem porosidade ou não (com variação

do teor de hidrogénio no banho). O mesmo trabalho de investigação foi repetido para o conjunto de experiências com a adição de afinador de grão de α -Al ao banho de alumínio.

Como já foi mencionado não há, até à data, publicações científicas que tenham estudado o efeito da variação de hidrogénio no banho aquando do registo da curva de arrefecimento com a afinação do grão de α -Al.

Nesta etapa foram comparados resultados dos parâmetros da curva de arrefecimento encontrados anteriormente (4.3.1) como sendo promissores para deteção da variação de hidrogénio no banho, nomeadamente os parâmetros associados à precipitação do eutético e da fase Mg_2Si . Os índices de densidades selecionados para este estudo comparativo foram de 0% e 7%. Embora tenha sido concluído, com base nos resultados da secção 4.3.1, que valores de ID mais elevados (como por exemplo os estudados, 16,1% e 17,2%) apresentam diferenças mais significativas. A dificuldade encontrada, e também já mencionada anteriormente, em obter amostras com índices de densidade superiores verificou-se também nesta etapa do trabalho. Os resultados obtidos para índices de densidade mais elevados revelaram-se pouco coerentes e pouco reprodutivos. Conclui-se, após alguns vazamentos, que isto se devia ao facto de o banho estar a absorver hidrogénio durante algumas horas, o que poderia estar a potenciar o desvanecimento do titânio [38].

Na Figura 4.29, a título representativo, encontram-se duas curvas de arrefecimento e as respetivas primeiras derivadas referentes a banhos afinados com 0,18% de titânio. As duas curvas diferem no ID, uma tem um ID de 0% e outra de 7%. A diferença entre elas é explícita. Pode observar-se que não existe diferenças no patamar do próeutético, não há sobrearrefecimento, uma vez que a liga está afinada, mas também não é notada nenhuma diferença devido ao valor de ID diferente entre as duas amostras. Contudo, no patamar da reação eutética a mesma ausência de diferenças não se observa. Repare-se que há uma subida do patamar para o ID mais elevado. Note-se, ainda, outra diferença relevante na primeira derivada, a formação de fase rica em magnésio é visível na curva com ID de 0% e quase invisível na curva com ID de 7%, (estes resultados foram discutidos na secção 4.3.1). Assim, apenas com a observação visual das curvas de arrefecimento pode inferir-se que a técnica de análise térmica tem potencial de detetar não só a afinação de grão de α -Al mas, em simultâneo, o grau de gaseificação do banho antes do seu vazamento.

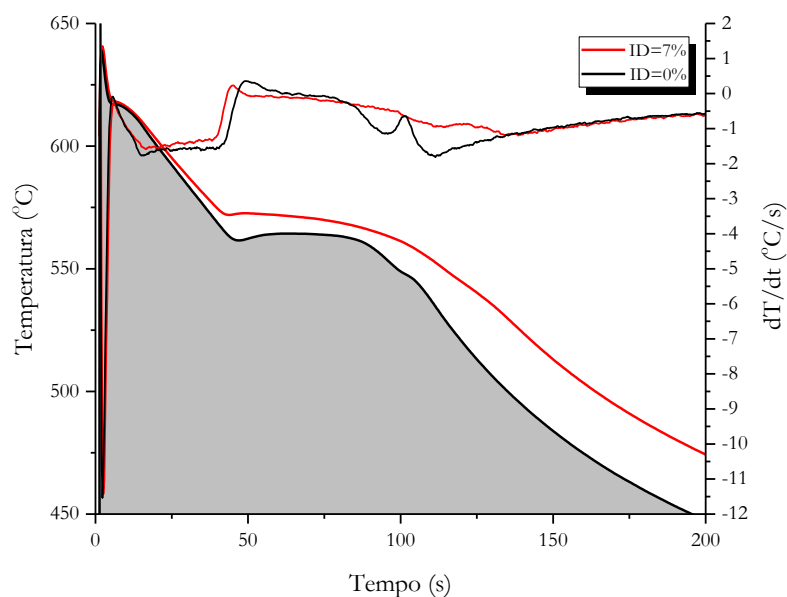


Figura 4.29. Curvas de arrefecimento de amostras afinadas com 0,18% de titânio uma com um ID de 0% e outra com um ID de 7%.

Nas Figura 4.30 encontram-se resultados comparativos da T_{Min}^E e T_G^E em função do teor de titânio adicionado. Como pode ser observado não são notadas diferenças significativas com a adição de titânio ao banho, contudo, notam-se diferenças muito significativas entre o ID de 0% e de 7%. Estes resultados revelam diferenças de aproximadamente 10 °C no patamar da reação eutética, a presença de hidrogénio no banho leva a um aumento deste patamar. As diferenças na T_{Min}^E e T_G^E com o aumento do ID já tinham sido notadas e discutidas na secção 4.3.1. Com base nos resultados apresentados conclui-se que é viável a deteção da presença de hidrogénio (e porosidade no fundido) através da análise térmica concomitantemente com a afinação de grão de $\alpha\text{-Al}$. Estes resultados são muito interessantes e importantes para o estudo aqui apresentado. Permitem que a análise térmica seja utilizada como ferramenta para deteção, não só a afinação de grão de $\alpha\text{-Al}$ antes do vazamento, mas também do grau de gaseificação do banho, antes do vazamento. Esta ferramenta possibilitará a tomada de decisões em relação ao banho em tempo real.

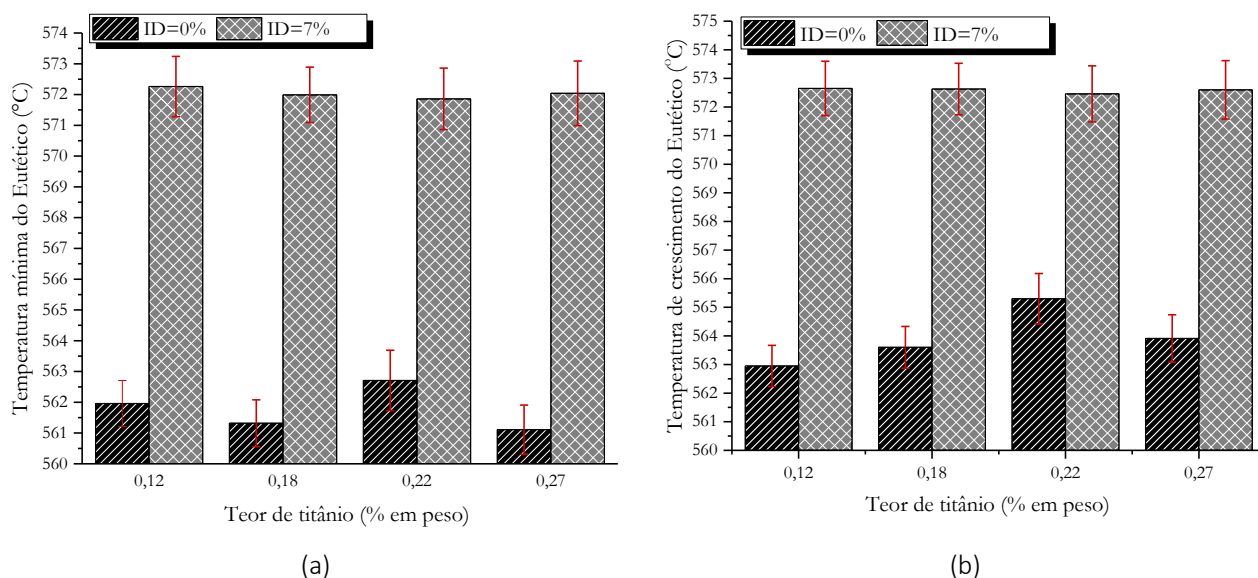


Figura 4.30. Comparação dos parâmetros da curva de arrefecimento de amostras com ID de 0% e de 7% em função do teor de titânio na amostra: (a) T_{Min}^E e (b) T_G^E .

Na Figura 4.31 encontram-se os gráficos referentes aos tempos de ocorrência do ponto mínimo e de crescimento do eutético. Um aumento da concentração de titânio não resulta em diferenças no tempo de ocorrência dos dois pontos, o que se pode inferir que não há interferência na velocidade de arrefecimento das amostras. Contudo, note-se que à semelhança dos gráficos expostos na Figura 4.30, há uma diferença entre as amostras com ID de 0% e 7%. Um aumento do ID resulta em tempos de ocorrência menores para os dois pontos em discussão. O que indica que a presença de hidrogénio no banho pode aumentar a velocidade de arrefecimento levando a que a reação ocorra mais cedo. Estes resultados corroboram com os resultados apresentados e discutidos na secção 4.3.1.

À semelhança do que também foi discutido na secção 4.3.1, a precipitação da fase rica em magnésio é um ponto que apresenta diferenças significantes com a variação do teor de hidrogénio no banho. Também nesta etapa do estudo se verificou essa diferença, a amostra com ID menor (0%) apresenta um pico mais proeminente, com mais formação de fase, estes resultados podem ser observados na Figura 4.32. Os fenómenos sugeridos para esta diferença também estão apresentados na primeira parte destes resultados (secção 4.3.1). No gráfico pode ser notado que o pico diminui com o aumento do teor de titânio no banho. Contudo, essa diferença não é significativamente alta. A diferença notada pode estar relacionada com a afinidade entre o silício e o titânio que podem formar silicetos de titânio levando a uma menor disponibilidade do silício para a formação da última fase a solidificar [39, 40].

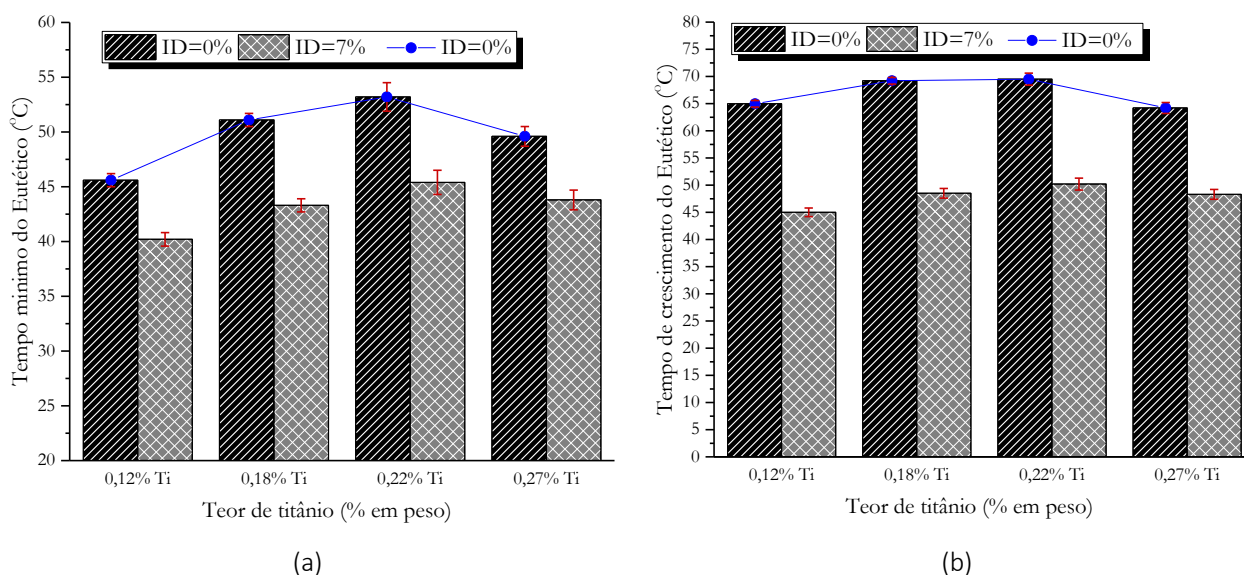


Figura 4.31. Comparação dos parâmetros da curva de arrefecimento de amostras com ID de 0% e de 7% em função do teor de titânio na amostra: (a) t_{Min}^E e (b) t_G^E .

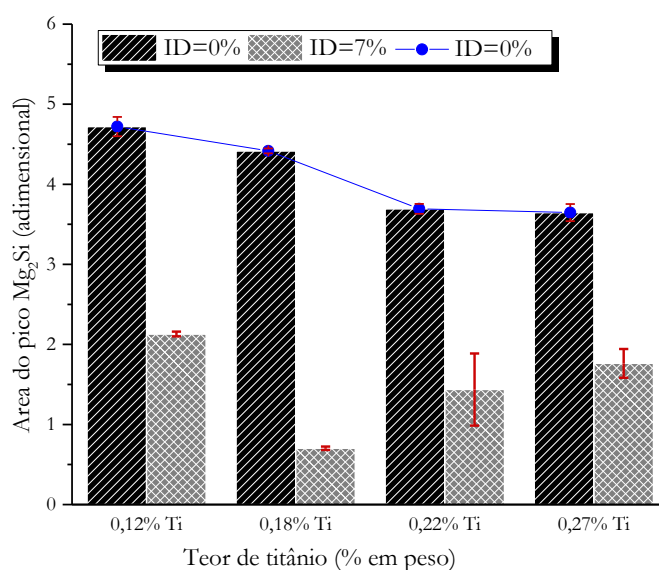


Figura 4.32. Área dos picos que ocorrem durante a formação da fase rica em magnésio em função do teor de titânio na amostra.

O PCD é uma característica importante nas ligas fundidas porque marca a transição da alimentação em massa para a alimentação interdendrítica no processo de solidificação. Isto significa que a integridade estrutural da rede dendrítica impede uma maior alimentação em massa. Em vez disso, o metal líquido flui através da rede sólida das dendrites para alimentar a contração da liga. Na Figura 4.33a, encontra-se a evolução da temperatura da coerência dendrítica em função da concentração de titânio. Pode notar-se um aumento da temperatura do PCD com o aumento da concentração de titânio. Recentemente, *S. Mostafapoor et al.* [41] observaram o

mesmo comportamento, mas para ligas de Al15Zn2.5Mg2.5Cu. Note-se que o momento a que se dá o PCD (Figura 4.33b.) é aproximadamente constante.

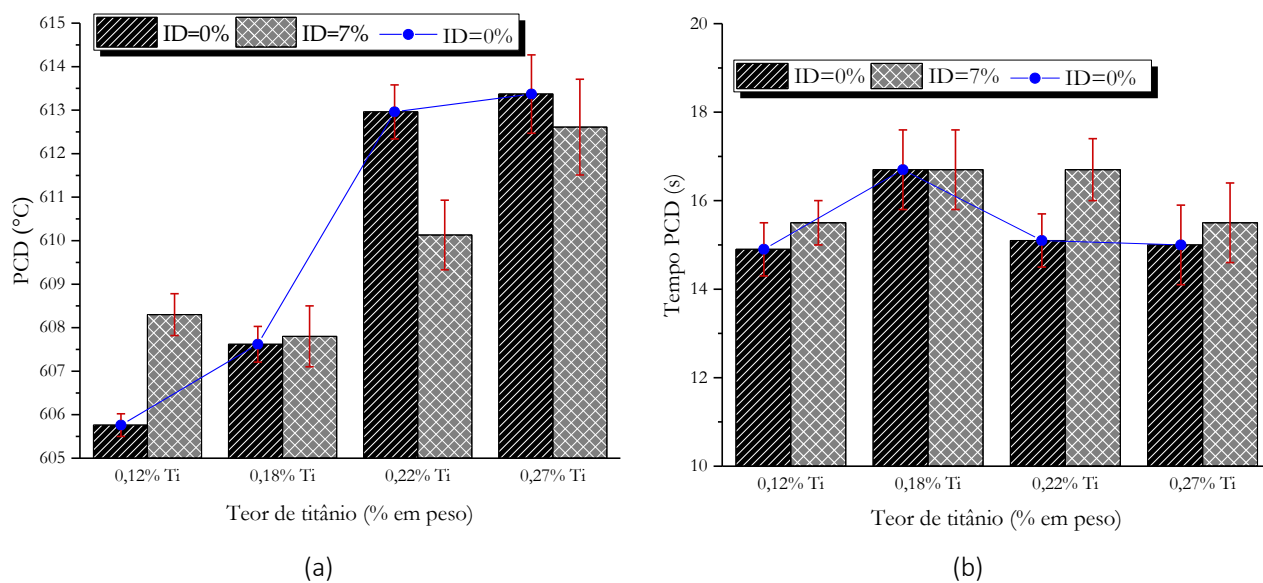


Figura 4.33. Temperatura e tempo do PCD em função do teor de titânio na amostra.

4.4.2. Influência da modificação do (Si) eutético na curva de arrefecimento

A modificação do (Si) eutético, analogamente à afinação do grão de α -Al, é um tratamento feito ao banho de alumínio que visa melhorar as propriedades mecânicas. Como foi mencionado na revisão do estado da arte, há autores a defender que é tão, ou mais importante, para o comportamento do componente em serviço como a afinação do grão de α -Al.

Um dos objetivos parciais deste estudo foi a análise das curvas de arrefecimento como ferramenta de controlo da modificação do (Si) eutético, juntamente com a variação do teor de hidrogénio dissolvido no banho. Este trabalho foi alcançado com a adição de liga-mãe Al10Sr a banhos de Al com, e sem, proteção de argon.

Esta parte do estudo desenvolveu-se nas seguintes etapas:

- I. Estudo da influência da adição de Al10Sr ao banho de alumínio na microestrutura;
- II. Estudo da influência da adição de Al10Sr ao banho de alumínio nas curvas de arrefecimento;
- III. Estudo da comparação dos parâmetros da curva de arrefecimento para amostras com (Si) modificado, com ID=0% e ID=7%.

Quatro níveis diferentes de estrôncio foram utilizados para a modificação do (Si) eutético: 0%, 0,01%, 0,02% e 0,04% (todas as percentagens em peso). Cada vazamento foi feito aos 720 °C, em cartuchos de areia com câmara dupla e em amostras de RPT (secção 3.2). O procedimento de registo e análise das curvas de arrefecimento pode ser consultado na secção 3.7.

4.4.2.1. Influência do estrôncio na microestrutura

Nesta etapa foi estudado o efeito do estrôncio, adicionado ao banho, sobre a microestrutura formada. Recorreu-se às técnicas de caracterização microestrutural descritas na secção 3.5

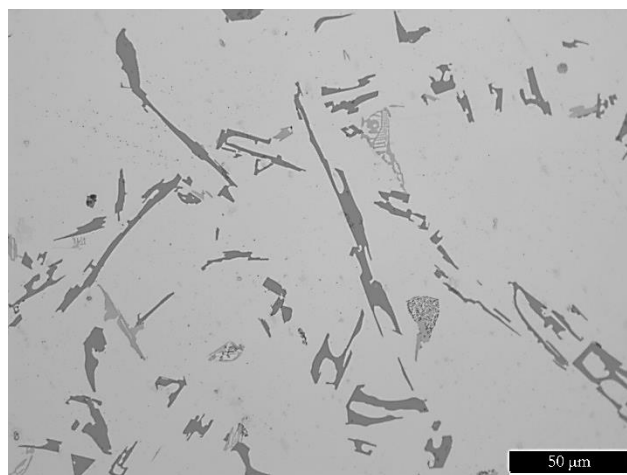
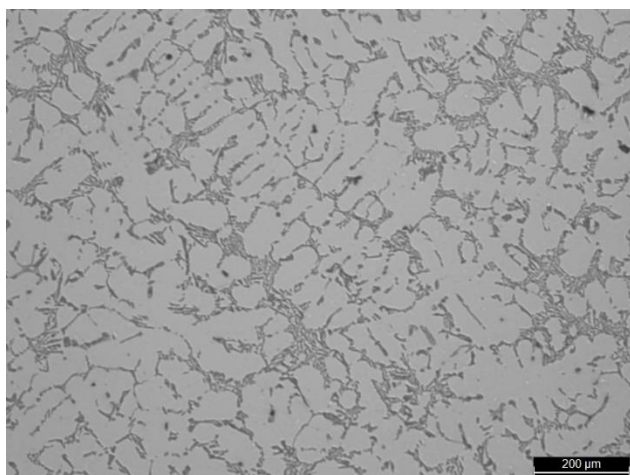
Na Figura 4.34 encontram-se microestruturas de amostras com variação do teor de estrôncio, de onde se pode constatar o seu poder modificador. Ou seja, a estrutura lamelar/acicular do (Si), característica das ligas não modificadas, transformou-se numa estrutura fibrosa de bordos arredondados (que pode ser considerado o primeiro indício de modificação). Note-se, no entanto, que a modificação não foi igual para os três teores de estrôncio. Um teor de estrôncio de 0,01% resultou numa microestrutura parcialmente modificada, onde se observam zonas completamente modificadas e zonas com partículas de (Si) lamelares (ver seta vermelha na Figura 4.34b.). Com um teor de 0,02% de estrôncio na liga observou-se uma mudança morfológica das partículas de (Si), de lamelas com bordos arredondados para uma morfologia fina e circular (Figura 4.34c.),

obtendo-se uma microestrutura completamente modificada. Para valores de estrôncio mais elevados (0,04% Sr), volta a notar-se partículas de (Si) em forma de lamelas (ver seta vermelha na Figura 4.34d.).

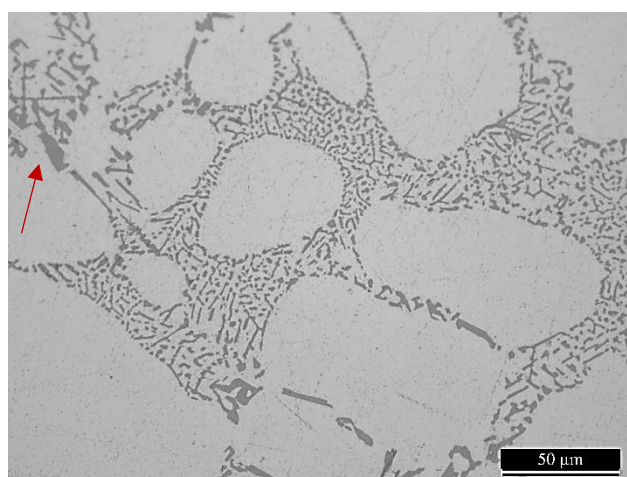
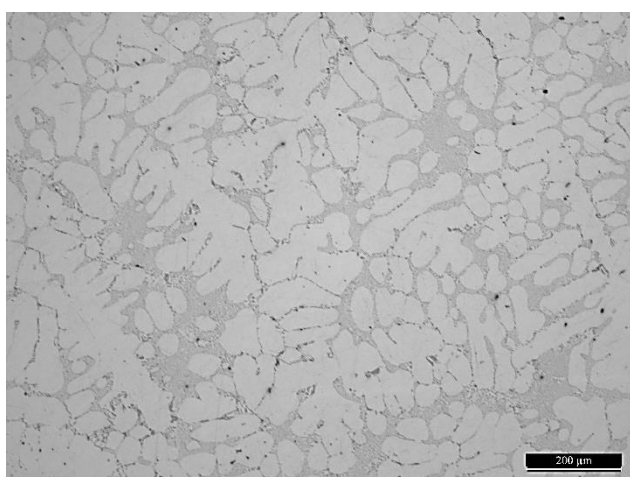
O decréscimo inicial do tamanho das partículas de (Si) é atribuído à mudança de forma de lamelas grossas para uma estrutura fibrosa. As partículas de (Si) tornam-se mais pequenas e por isso em maior quantidade como pode ser observado nas microestruturas apresentadas (Figura 4.34).

Na Figura 4.35 encontra-se demonstrado o efeito do teor de estrôncio da liga nas partículas de (Si): na área média, no perímetro médio e na circularidade. Verifica-se uma diminuição da área média e do perímetro médio do (Si) com o aumento do teor de estrôncio, como era de esperar após a análise das microestruturas. Contudo, constata-se uma grande dispersão dos resultados, principalmente para as partículas de (Si) não modificado. Essa dispersão pode ser notada também nas microestruturas. Repare-se na microestrutura da Figura 4.34, referente à amostra sem estrôncio, que surgem lamelas de (Si) de grandes dimensões, mas também de dimensões pequenas, mas todas elas com morfologia lamelar, o que está de acordo com o valor de circularidade baixo que apresentam (aproximadamente 0,2). Quando é adicionado estrôncio ao banho, a área média e o perímetro médio das partículas de (Si) diminuem. A área média das partículas decresce de $109 \mu\text{m}^2$ (sem estrôncio) para $4 \mu\text{m}^2$, $5 \mu\text{m}^2$ e $8 \mu\text{m}^2$ para teores de 0,01%, 0,02% e 0,04% de estrôncio, respetivamente. A mesma tendência decrescente é verificada para o perímetro, que em bruto de vazamento apresenta valores de $86 \mu\text{m}$, e desce para $10 \mu\text{m}$, $11 \mu\text{m}$ e $16 \mu\text{m}$ para teores de estrôncio de 0,01%, 0,02% e 0,04%, respetivamente. O aumento, tanto da área média das partículas de (Si), como do perímetro médio para teores de 0,04% de estrôncio, comparativamente com o teor de 0,02% de estrôncio, resulta da sobremodificação notada na microestrutura da Figura 4.34 para este teor. Repara-se que também neste teor o desvio padrão, que tinha diminuído com os teores de 0,01% e 0,02% de estrôncio, volta a subir ligeiramente, resultado da não uniformidade da microestrutura. Também na circularidade das partículas pode ser observado o efeito da sobremodificação, após ser obtido um valor máximo (0,6) para 0,02% de estrôncio, baixou para 0,5 com 0,04% de estrôncio. Com base nestes resultados, pode concluir-se que 0,02% de Sr é o teor ideal para obter uma microestrutura modificada e homogénea.

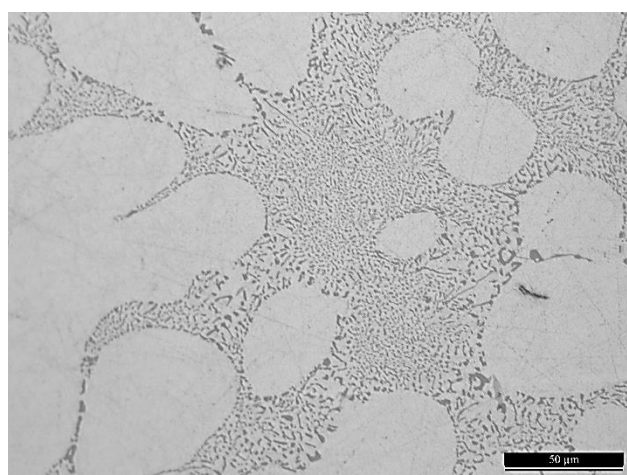
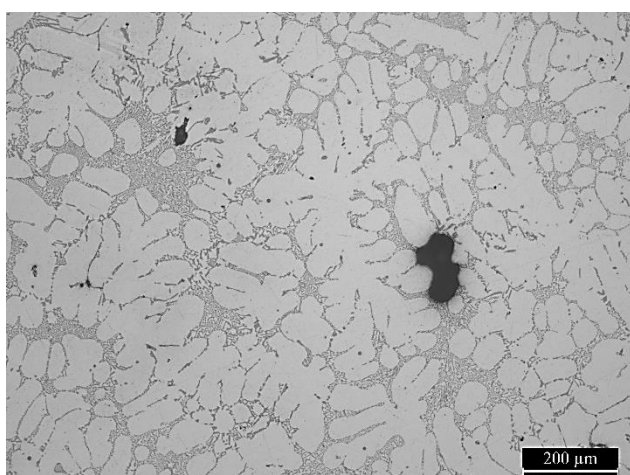
A sobremodificação do (Si) associada ao excesso de modificador adicionado pode ter dois fenómenos associados, segundo *Gruzleski* [14]. Um deles é a reversão da estrutura modificada, como começava a acontecer para teores de estrôncio de 0,04% (Figura 4.34d.) e a segunda evidência é o aparecimento de partículas de Al_4SrSi . Nos dois casos este efeito pode levar a uma redução das propriedades mecânicas, o que é indesejável. Neste trabalho não foram encontradas partículas de Al_4SrSi . O autor reporta um decréscimo nas propriedades mecânicas para teores de estrôncio superiores a 0,05%. Este tema ainda tem sido pouco explorado para adições em excesso de estrôncio. Mais recentemente, *Hegde, S. et al.* [42] estudou este efeito, mas principalmente para o efeito provocado pelo sódio.



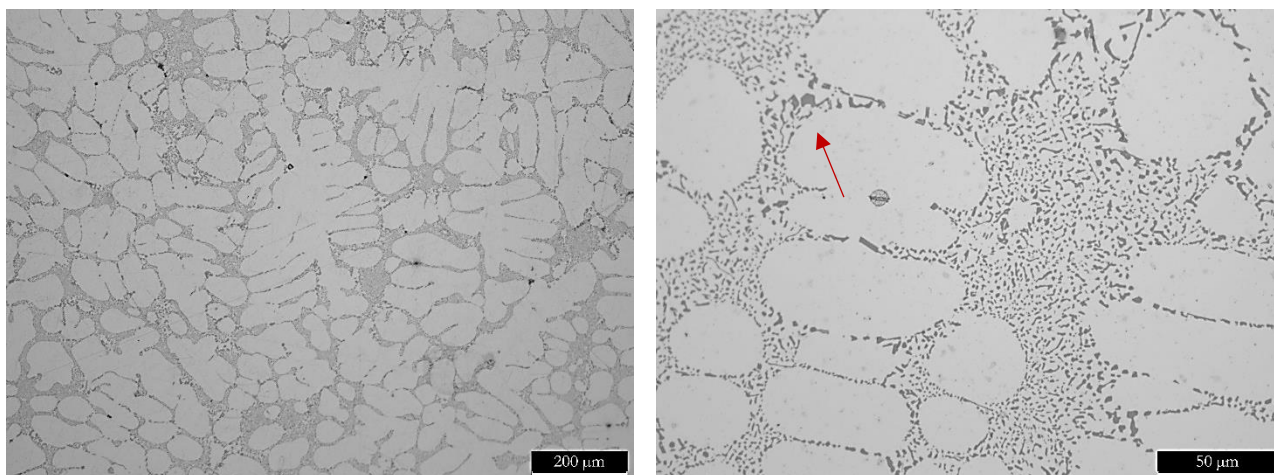
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.34. Microestruturas da liga AlSi7Mg em função do teor de estrôncio residual: (a) 0% Sr; (b) 0,01% Sr; (c) 0,02% Sr; (d) 0,04% Sr.

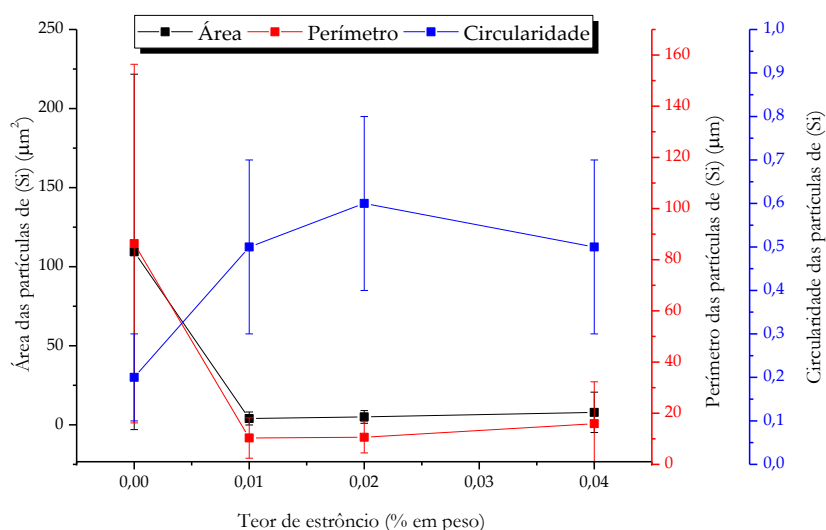


Figura 4.35. Influência do teor de estrôncio da liga nas partículas de (Si): na área média, no perímetro e na circularidade.

Como foi referido na secção 2.1.2.2, os mecanismos que levam à precipitação de partículas de (Si) com uma morfologia mais fina ainda são muito discutidos entre a comunidade científica. Não há um consenso sobre os modelos apresentados. Existem autores a defenderem que a alteração abrupta do crescimento do (Si) resulta de uma acumulação de estrôncio na frente de solidificação, que é fortemente segregado. Esta segregação poderá inibir o crescimento da fase de (Si) e, ao mesmo tempo, permitir que exista um sobrearrefecimento elevado sem a formação desta. Quando o sobrearrefecimento é suficientemente alto, existem condições para a nucleação e crescimento do (Si) eutético com uma morfologia mais fina.

Contudo, um grupo de investigadores [43] detetou através de mapas de XRD a presença homogênea de partículas de estrôncio uniformemente distribuídas nas fibras de (Si) eutético. Esta observação rejeita os mecanismos de modificação que envolvam a segregação de estrôncio no líquido, indicando que essa existe antes da interface de avanço das partículas de (Si). Essas observações apoiam (mas não exclusivamente) o principal mecanismo de modificação eutética baseado na germinação induzida por impurezas TPPE (*Twin Plane Re-entrant Edge*).

Apesar da falta de consenso em relação ao modelo, há uma característica que une todas as teorias apresentadas. A necessidade de sobrearrefecimento para formação de partículas de (Si) mais finas. Muito recentemente, foi apresentada uma nova perspectiva [44] sobre a nucleação do eutético e a sua morfologia abordando essencialmente esse aspeto: o sobrearrefecimento. A sequência de solidificação dessas ligas está de acordo com o modelo de interdependência e pode ser descrita em termos de nucleação constitucional por sobrearrefecimento quando elementos ternários de segregação são adicionados, impactando no tamanho dos grãos eutéticos e na modificação do (Si). Assim, concluíram que o efeito mais importante do estrôncio é aumentar suficientemente o sobrearrefecimento para aumentar a taxa de crescimento de modo a que precipitem partículas (Si) fibroso. A análise das curvas de arrefecimento posteriormente apresentadas neste estudo demonstram esse aumento do sobrearrefecimento aquando da adição de estrôncio.

4.4.2.2. Estudo da influência de estrôncio na curva de arrefecimento

É possível monitorizar o comportamento da adição de estrôncio notado na secção anterior a partir de uma análise da curva de arrefecimento.

Em geral, são referenciadas duas mudanças importantes que ocorrem na região eutética AlSi7Mg da curva de arrefecimento durante a modificação. Primeiro, a diminuição da T_0^E , e o aumento da ΔT_0^E em comparação com o estado não modificado [36].

Na Figura 4.36 e na Figura 4.37, encontram-se quatro curvas de arrefecimento em função do teor de estrôncio em peso na liga, diferindo no valor de ID, 0% e 7%, respetivamente. Pode observar-se o efeito do teor de estrôncio nas características do sobrearrefecimento da reação eutética. O sobrearrefecimento aumentou com o aumento das concentrações de modificador do (Si) eutético no banho. Este comportamento vem corroborar a base da justificação da alteração da morfologia das partículas de (Si) eutético de uma estrutura lamelar para uma morfologia fibrosa [44].

Com uma análise visual das curvas apresentadas percebe-se a influência do estrôncio na curva de arrefecimento, permitindo, deste modo, que a análise térmica baseada na análise das curvas de arrefecimento

seja uma ferramenta de controlo preditivo da qualidade do banho (em relação à modificação do (Si) eutético) antes do vazamento. No entanto, outros parâmetros podem ser obtidos da curva de arrefecimento. Na secção seguinte será correlacionado o teor de estrôncio com a T_N^E , T_{Min}^E , e a T_G^E , a ΔT_R^E e a ΔT_G^E , para dois valores de ID diferentes.

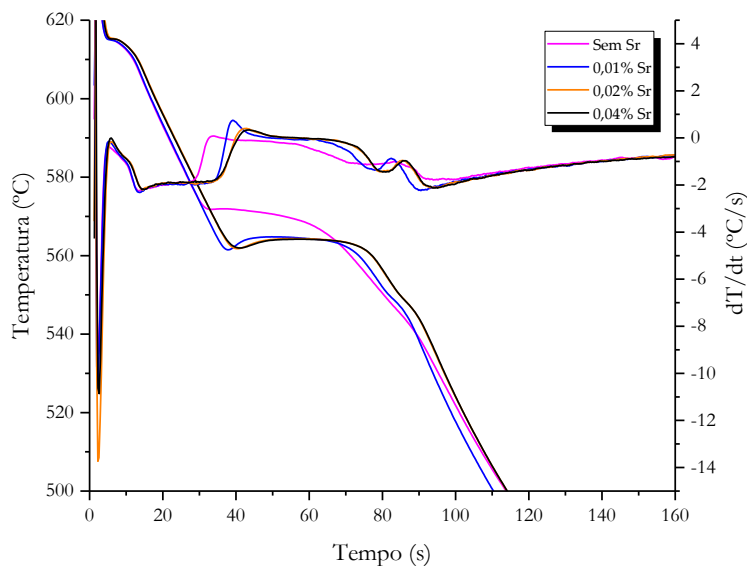


Figura 4.36. Curvas de arrefecimento e respetivas primeiras derivadas para quatro teores de estrôncio (0%, 0,01%, 0,02% e 0,04 %) para um ID= 0%.

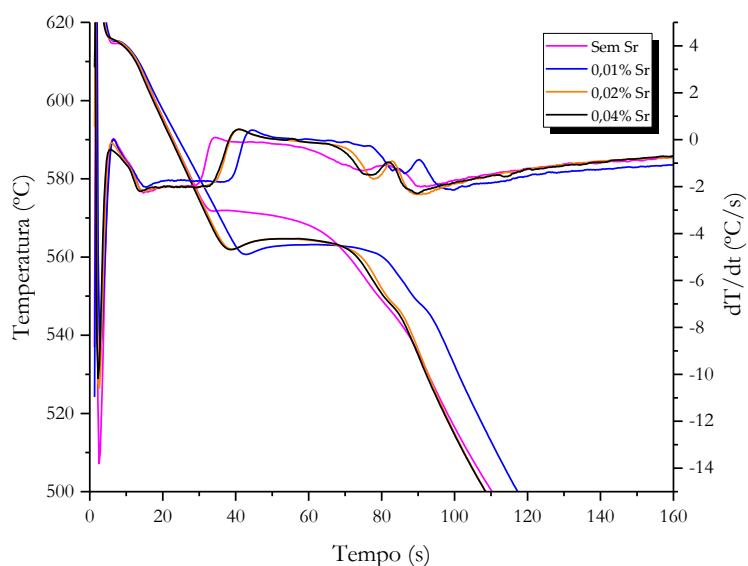


Figura 4.37. Curvas de arrefecimento e respetivas primeiras derivadas para quatro teores de estrôncio (0%, 0,01%, 0,02% e 0,04 %) para um ID= 7%.

4.4.2.3. Estudo da comparação dos parâmetros da curva de arrefecimento para amostras modificadas, com ID=0% e ID=7%

Na Figura 4.38 podem ser consultados os parâmetros de temperatura correspondentes à reação eutética Al-Si. Pode observar-se que o aumento do teor de estrôncio na liga leva a uma diminuição da T_N^E (Figura 4.38a.) e da T_{Min}^E (Figura 4.38b.). Embora na bibliografia, o efeito do estrôncio nestes dois parâmetros seja pouco abordado, pode verificar-se que há uma diminuição de cerca de 10 °C com a adição de 0,01% de estrôncio, quando comparada com a amostras não modificada. A T_G^E (Figura 4.38c.) também diminui com o aumento do teor de estrôncio na liga. Este resultado corrobora com alguns estudos [36, 45] que notificam a influência do teor de estrôncio no T_G^E .

Ainda na análise dos mesmos dados (Figura 4.38) verifica-se que o ID de 7% apresenta valores de T_N^E (Figura 4.38a.) superiores, principalmente na ausência de estrôncio na liga (resultados discutidos na secção 4.3.1). Quando é adicionado estrôncio ao banho verifica-se a influência do ID deixa de ser notada (variações pouco significativas). Este facto pode comprometer o controlo simultâneo com esta ferramenta da presença de hidrogénio no banho e da modificação do (Si) eutético, antes do vazamento.

Como já foi mencionado, um parâmetro estudado na modificação do (Si) é a ΔT_G^E (Equação 3.6). Na Figura 4.39 b. observa-se uma diminuição da ΔT_G^E com o aumento do estrôncio no banho, o que poderá indicar que o nível ótimo de modificação seja atingido com apenas 0,01% de estrôncio. Contudo, com a análise microestrutural, para a amostra com 0,02% de estrôncio foram obtidos valores para a circularidade de 0,6 (valor médio) e valores para o perímetro e área média das partículas de (Si) mais baixos.

Na Figura 4.40 constata-se um aumento da ΔT_R^E (ver Equação 3.5) com o teor de estrôncio que aumenta de, aproximadamente, 0,2 °C para 1,5 °C, com a adição de 0,01% de estrôncio. Contudo o valor mais alto é registado para a adição de 0,02% de estrôncio (aproximadamente 3 °C), onde se verificou uma microestrutura completamente modificada. Com base neste resultado pode afirmar-se que este parâmetro pode dar informação sobre o estado do banho (não modificado ou modificado). O aumento da ΔT_R^E com o aumento do estrôncio pode dever-se ao aumento de sobrearrefecimento observado nas curvas de arrefecimento (ver Figura 4.36 e Figura 4.37). Estes resultados estão de acordo com a literatura, que relacionam o ΔT_R^E com o nível de modificação do Si [36]. Nos mesmos dados podem ainda ser observada a influência do ID, para teores de 0,01% de estrôncio onde a estrutura está parcialmente modificada (Figura 4.34b.) há uma diferença notável entre o ID de 0% e o ID de 7%, no entanto essa diferença é atenuada com a o aumento do teor de estrôncio no banho.

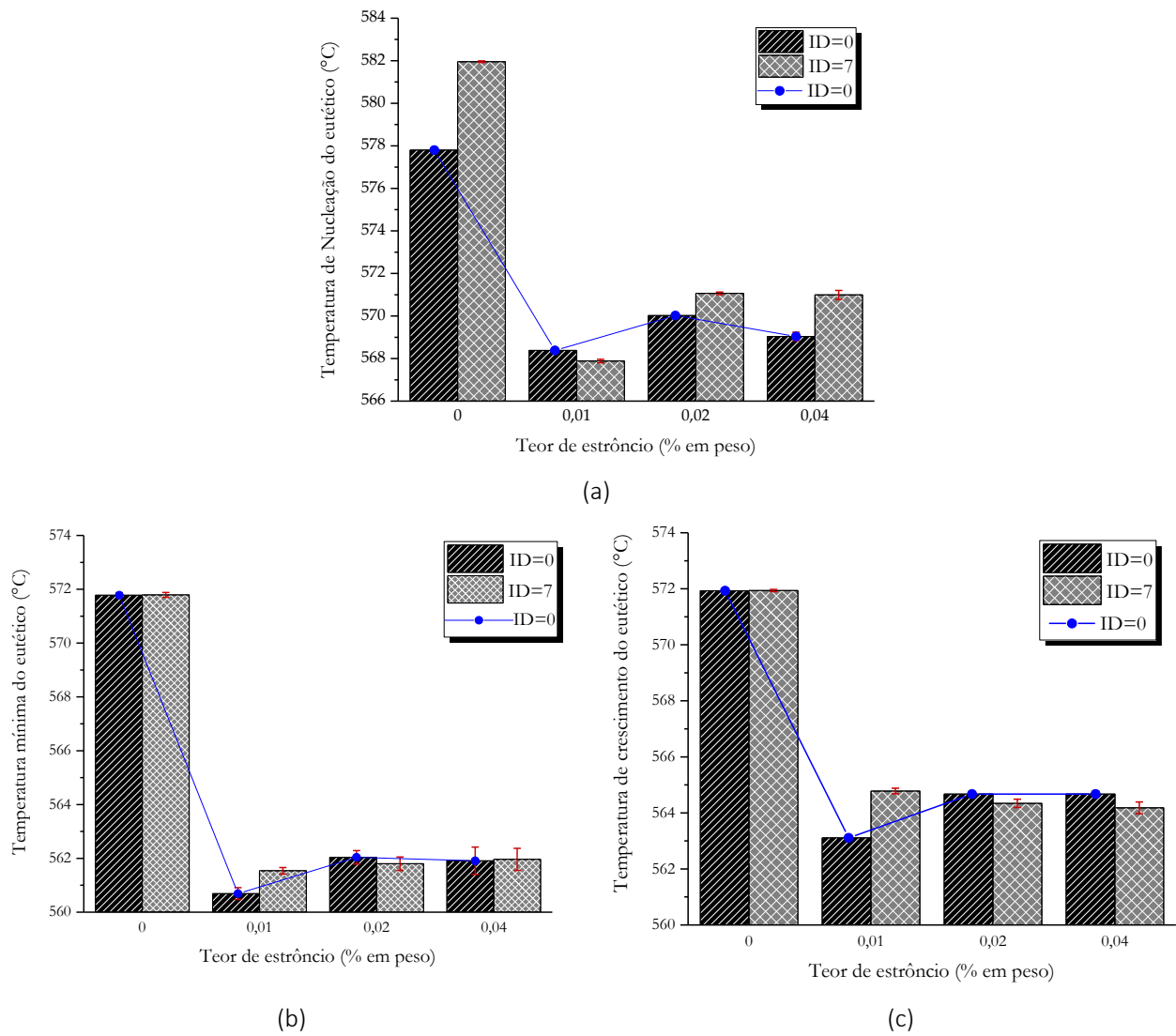


Figura 4.38. Variação nas temperaturas de precipitação do eutético Al-Si em função do teor de estrôncio residual no banho para um ID de 0% e um de 7%: (a) T_N^E ; (b) T_{Min}^E e (c) T_G^E .

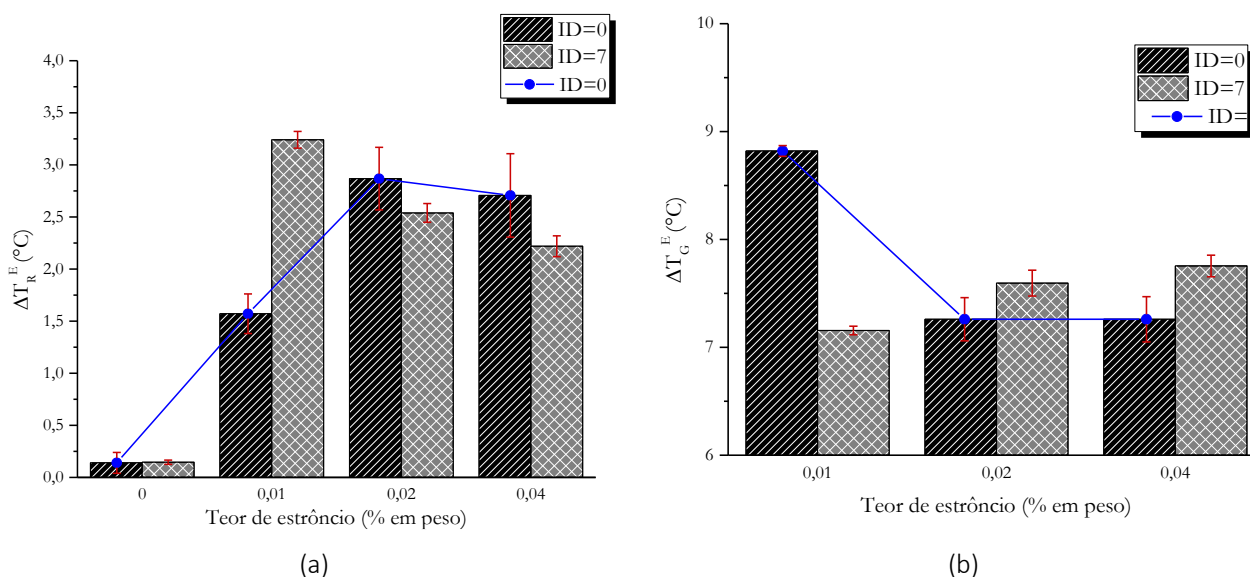


Figura 4.39. Variação nos parâmetros (matematicamente determinados) do eutético Al-Si em função do teor de estrôncio residual no banho para um ID de 0% e um de 7%. (a) ΔT_R^E e (b) ΔT_G^E .

O pico da primeira derivada referente à ΔT_R^E foi um dos parâmetros calculado e que pode revelar informação sobre a microestrutura esperada. Através da Figura 4.40 percebe-se o aumento da percentagem de área (que se pode relacionar com a percentagem de formação de fase Al-Si) da ΔT_R^E com o aumento de estrôncio de 0 para 0,01% para um ID=0%. E depois uma ligeira diminuição de 0,01% para 0,02% e 0,04% de estrôncio. O efeito do ID é pouco significativo neste caso.

Na Figura 4.41 encontra-se a relação entre a percentagem de fase de Mg_2Si formada em função do teor de estrôncio e com o ID. Como discutido anteriormente, pode observar-se uma formação de fase menor quando com o aumento do ID (sem a presença de estrôncio). Contudo, não se verificam diferenças significativas com a adição de estrôncio, não se verificando uma tendência. Note-se que para um ID de 7% há um aumento da formação de fase quando o teor de estrôncio é de 0,02% e logo de seguida uma diminuição.

Na análise microestrutural também foi visto que com 0,04% de estrôncio as amostras já estavam sobre-modificadas. Pode-se assim relacionar esta diminuição da formação de fase Mg_2Si com essa sobre-modificação. Um dos fenómenos associados à sobre-modificação com o estrôncio é o aparecimento de fases intermetálicas na microestrutura, assim como Al_4SrSi_2 , este facto pode estar associado à diminuição de formação de fase Mg_2Si , uma vez que o silício pode ter sido capturado para formar este intermetálico, ficando deste modo menos disponível para formar as fases ricas em magnésio [14]. Contudo estes dados são inconclusivos.

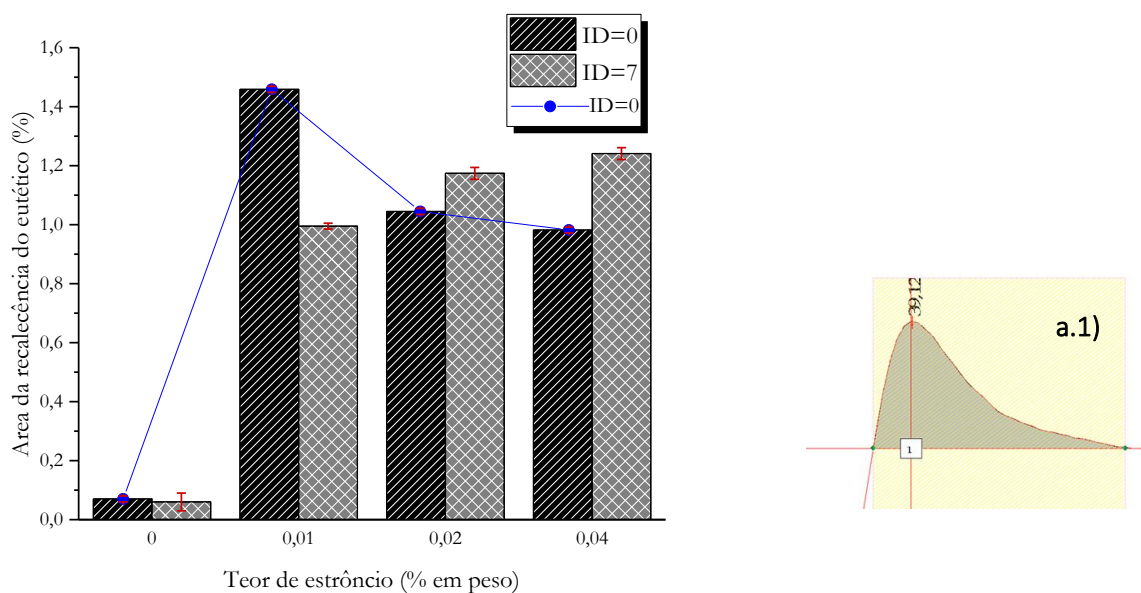


Figura 4.40. Percentagem de área integrada na ΔT_R^E do eutético Al-Si. a.1) Imagem ilustrativa de um exemplo da determinação da área por baixo da curva.

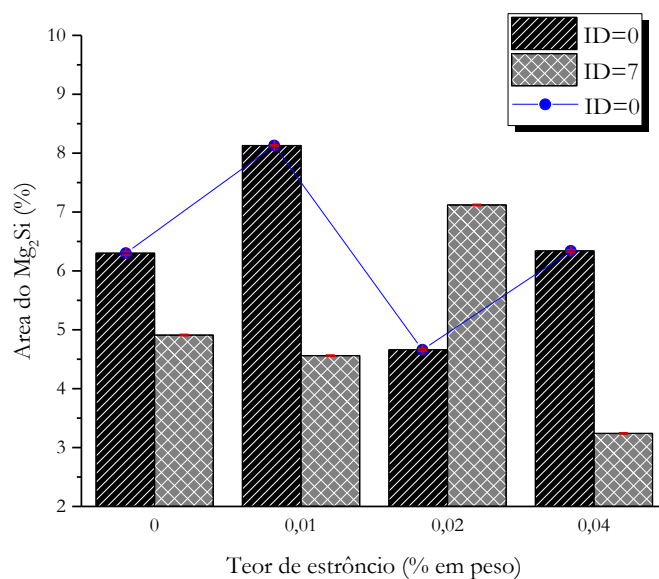


Figura 4.41. Percentagem de área integrada na formação da fase Mg_2Si

Em suma, com estes resultados pode notar-se que a diferença entre o ID de 0% e o ID de 7% não foi suficiente para apresentar diferenças significativas nos parâmetros em estudo. Note-se que nas amostras não modificadas (sem estrôncio) as diferenças verificadas entre os dois índices de densidade foram pouco relevantes. Este fato pode dever-se ao concluído na secção 4.3.1, que a análise térmica pode detetar diferenças na variação de

hidrogénio (aqui discutido em função do ID), mas para valores de hidrogénio superiores (como foi discutido na seção 4.3.1). Até à data não há dados científicos que abordem estes fenómenos.

4.4.3. Conclusões parciais

A técnica de análise térmica pela análise das curvas de arrefecimento pode ser utilizada como ferramenta para deteção, da afinação de grão de α -Al, antes do vazamento em simultâneo com o grau de gaseificação do banho (avaliado pelo ID), antes do vazamento. Não foram observadas diferenças significativas no ponto de inflexão do próeutético α -Al com a variação do valor do ID das amostras. Neste sentido a previsão da afinação de grão de α -Al pode ser prevista no ponto de inflexão do próeutético e a previsão da obtenção de porosidade no fundido através da análise do banho pode ser avaliada na reação eutética. Assim, esta ferramenta possibilitara a tomada de decisões em relação ao banho em tempo real.

Encontrou-se que 0,02% de estrôncio é um teor ótimo para a obtenção de uma microestrutura completamente modificada e com 0,04% de estrôncio começa a observar-se sobremodificação da microestrutura.

Quanto à modificação, a utilização da análise térmica pode avaliar o estado do banho de alumínio (modificado ou não modificado). Verificou-se uma diminuição do patamar da reação eutética Al-Si (T_N^E , T_{Min}^E e T_G^E) com o aumento do teor de estrôncio. O parâmetro encontrado que melhor se relaciona com a microestrutura e que pode prever a modificação foi a ΔT_R^E .

O estudo simultâneo entre a modificação do (Si) eutético com estrôncio e a variação do ID não foi conclusivo.

Referências bibliográficas

1. Crepeau, P., Effect of Iron in Al-Si Casting Alloys: A Critical Review (95-110). Transactions of the American Foundrymen's Society, 1995. 103: p. 361-366.
2. Lu, L. and A. Dahle, Iron-rich intermetallic phases and their role in casting defect formation in hypoeutectic Al-Si alloys. Metallurgical and materials transactions A, 2005. 36(3): p. 819-835.
3. Mbuya, T., B. Odera, and S. Ng'ang'a, Influence of iron on castability and properties of aluminium silicon alloys: literature review. International Journal of Cast Metals Research, 2003. 16(5): p. 451-465.
4. Samuel, E., et al., Intermetallic phases in Al-Si based cast alloys: new perspective. International Journal of Cast Metals Research, 2014. 27(2): p. 107-114.
5. Echlin, P., et al., Advanced scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. 2013: Springer Science & Business Media.
6. Goldstein, J.I., et al., Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. 2017: Springer.
7. Edwards, G., et al., The precipitation sequence in Al-Mg-Si alloys. Acta materialia, 1998. 46(11): p. 3893-3904.
8. Kaufman, J.G. and E.L. Rooy, Aluminum alloy castings: properties, processes, and applications. 2004: Asm International.
9. Bäckerud, L., G. Chai, and J. Tamminen, Solidification Characteristics of Aluminum Alloys: Foundry alloys. 1990: Skanaluminium.
10. Wang, Q. and C. Davidson, Solidification and precipitation behaviour of Al-Si-Mg casting alloys. Journal of materials science, 2001. 36(3): p. 739-750.
11. Dobrzański, L., W. Borek, and R. Maniara, Influence of the crystallization condition on Al-Si-Cu casting alloys structure. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 2006. 18(1-2): p. 211-214.
12. Dobrzański, L., R. Maniara, and J. Sokolowski, The effect of cast Al-Si-Cu alloy solidification rate on alloy thermal characteristics. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 2006. 17(1-2): p. 217-220.
13. Fan, P., et al., Porosity Prediction in A356 Wheel Casting. Metallurgical and Materials Transactions B, 2019. 50(5): p. 2421-2435.
14. Gruzleski, J.E., B.M. Closset, and A.F.s. Society, The Treatment of Liquid Aluminum-silicon Alloys. 1990: American Foundrymen's Society, Incorporated.
15. Mondolfo, L.F., Aluminum alloys: structure and properties. 2013: Elsevier.
16. Stefanescu, D.M., Computer simulation of shrinkage related defects in metal castings—a review. International Journal of Cast Metals Research, 2005. 18(3): p. 129-143.

17. Khalajzadeh, V., et al., A pore-centric model for combined shrinkage and gas porosity in alloy solidification. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2017. 48(4): p. 1797-1816.
18. Samuel, A.M. and F.H. Samuel, Various aspects involved in the production of low-hydrogen aluminium castings. *Journal of Materials Science*, 1992. 27(24): p. 6533-6563.
19. Talbot, D.E.J., Effects of Hydrogen in Aluminium, Magnesium, Copper, and Their Alloys. *International Metallurgical Reviews*, 1975. 20(1): p. 166-184.
20. Kaufman, J.G., E.L. Rooy, and A.F. Society, Aluminum Alloy Castings: Properties, Processes, and Applications. 2004: ASM International.
21. Dispinar, D. and J. Campbell, Critical assessment of reduced pressure test. Part 1: Porosity phenomena. *International Journal of Cast Metals Research*, 2004. 17(5): p. 280-286.
22. Samuel, A. and F. Samuel, The Reduced Pressure Test as a Measuring Tool in the Evaluation of Porosity/Hydrogen Content in Al-7 Wt pct Si-10 Vol pct SiC(p) Metal Matrix Composite. *Metallurgical Transactions A*, 1993. 24(8): p. 1857-1868.
23. Do Lee, C., Effects of microporosity on tensile properties of A356 aluminum alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 2007. 464(1-2): p. 249-254.
24. Jatimurti, W., B. Alexander, and A. Toto Wibisono. Effect of Degassing Time and Cooling Rate on Microstructure and Porosity of Aluminum 6061 Alloy Using Sand Casting Method. in *Materials Science Forum*. 2019. Trans Tech Publ.
25. Fang, Q. and D. Granger, Porosity formation in modified and unmodified A356 alloy castings. *AFS Trans*, 1989. 97(10): p. 989-1000.
26. Shivkumar, S., D. Apelian, and J. Zou, Modeling of microstructure evolution and microporosity formation in cast aluminum alloys. *AFS transactions*, 1990. 98: p. 897-904.
27. Mitrasinovic, A., et al., On-line prediction of the melt hydrogen and casting porosity level in 319 aluminum alloy using thermal analysis. *Materials Science and Engineering: A*, 2006. 428(1): p. 41-46.
28. Crivello, J.-C., et al., Review of magnesium hydride-based materials: development and optimisation. *Applied Physics A*, 2016. 122(2): p. 97.
29. Wang, Y. and Y. Wang, Recent advances in additive-enhanced magnesium hydride for hydrogen storage. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2017. 27(1): p. 41-49.
30. Anyalebechi, P.N., Analysis of the effects of alloying elements on hydrogen solubility in liquid aluminum alloys. *Scripta metallurgica et materialia*, 1995. 33(8): p. 1209-1216.
31. Anyalebechi, P.N., Attempt to predict hydrogen solubility limits in liquid multicomponent aluminum alloys. *Scripta Materialia*, 1996. 34(4): p. 513-517.
32. Zaviar, S., et al. Effect of grain refiner (0 to 1 wt.% Al-5Ti-B) addition on the microstructural and hardness characteristics of Al 336 alloy. in *Recent Advances in Materials, Mechanics and Management: Proceedings of the 3rd International Conference on Materials, Mechanics and Management (IMMM 2017)*, July 13-15, 2017, Trivandrum, Kerala, India. 2019. CRC Press.

33. McCartney, D., Grain refining of aluminium and its alloys using inoculants. *International Materials Reviews*, 1989. 34(1): p. 247-260.
34. Samuel, A., et al., Grain refining of Al-Si alloys using Al-10% Ti master alloy: role of Zr addition. *International Journal of Cast Metals Research*, 2019. 32(1): p. 46-58.
35. Lee, C., Effect of Ti-B addition on the variation of microporosity and tensile properties of A356 aluminium alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 2016. 668: p. 152-159.
36. Malekan, M. and S. Shabestari, Computer-aided cooling curve thermal analysis used to predict the quality of aluminum alloys. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 2011. 103(2): p. 453-458.
37. Nafisi, S. and R. Ghomashchi, Grain refining of conventional and semi-solid A356 Al-Si alloy. *Journal of Materials Processing Technology*, 2006. 174(1): p. 371-383.
38. Limmaneevichitr, C. and W. Eidhed, Fading mechanism of grain refinement of aluminum-silicon alloy with Al-Ti-B grain refiners. *Materials Science and Engineering: A*, 2003. 349(1-2): p. 197-206.
39. Kori, S., B. Murty, and M. Chakraborty, Development of an efficient grain refiner for Al-7Si alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 2000. 280(1): p. 58-61.
40. Wang, T., et al., Grain refining potency of Al-B master alloy on pure aluminum. *Scripta Materialia*, 2011. 64(12): p. 1121-1124.
41. Mostafapoor, S., M. Malekan, and M. Emamy, Thermal analysis study on the grain refinement of Al-15Zn-2.5 Mg-2.5 Cu alloy. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017. 127(3): p. 1941-1952.
42. Hegde, S. and K.N. Prabhu, Modification of eutectic silicon in Al-Si alloys. *Journal of materials science*, 2008. 43(9): p. 3009-3027.
43. Nogita, K., et al., Determination of strontium segregation in modified hypoeutectic Al-Si alloy by micro X-ray fluorescence analysis. *Scripta materialia*, 2006. 55(9): p. 787-790.
44. StJohn, D., S. McDonald, and A. Darlapudi, A New Perspective on the Nucleation, Growth Morphology and Modification of the Silicon Phase During the Formation of Eutectic Al-Si Grains. *JOM*, 2019. 71(1): p. 391-396.
45. Djurdjevic, M., H. Jiang, and J. Sokolowski, On-line prediction of aluminum-silicon eutectic modification level using thermal analysis. *Materials characterization*, 2001. 46(1): p. 31-38.

Capítulo 5

Conclusões

Neste capítulo estão sumarizadas as principais conclusões retiradas deste estudo.

Neste trabalho foram aprofundados experimentalmente dois temas obrigatórios para a obtenção de fundidos AlSi7Mg de excelência: a porosidade e o controlo de qualidade. A experimentação foi diversificada e consistiu no estudo de fundidos solidificados em condições de humidade e proteção atmosférica diferentes propositadamente.

Da configuração experimental estabelecida foi possível produzir microestruturas com percentagem e tipos de porosidade diferentes. Constatou-se uma dificuldade premente em obter banhos com o ID pretendido pelo que esta etapa resultou em cerca de 100 banhos de onde se obteve as médias parentadas nos resultados.

Da fase 1, caracterização da liga AlSi7Mg em bruto de fundição, retiram-se conclusões com interesse para as fases seguintes do estudo, nomeadamente, a constituição da microestrutura: uma estrutura dendrítica de α -Al (SDAS médio de 37 μm), partículas de (Si) eutético aciculares e grosseiras (com perímetro médio de 120 μm), alguns intermetálicos do tipo: β -Al₅FeSi, π -Al₈FeMg₃Si₆ e Mg₂Si e porosidades.

Com a técnica de análise térmica, por análise das curvas de arrefecimento, identificou-se as reações e a sequência de solidificação da liga de trabalho que se inicia com a nucleação do proeutético α -Al, seguidamente da fase intermetálica β -Al₅FeSi (que apenas é detetada na segunda derivada da curva de arrefecimento), depois há a reação principal eutética com formação de α -Al e partículas de (Si), posteriormente há a formação da fase intermetálica π -Al₈FeMg₃Si₆ partir da fase β -Al₅FeSi, e por fim a formação do Mg₂Si. A precipitação das fases intermetálicas ricas em ferro nem sempre deixam registo térmico na curva de arrefecimento.

Identificou-se dois tipos de porosidade:

- I. porosidade associada ao gás absorvido pelo banho caracterizada por ser esférica, com paredes internas brilhantes e uniformemente distribuído pela amostra;
- II. microrechupe com uma morfologia irregular que acompanha a rede dendrítica, centralizada no centro térmico de cada amostra.

Da fase 2 - Antecipação da porosidade: relação entre ID, a medição direta do hidrogénio no banho e a porosidade, realizada para estudar uma correlação entre estas três variáveis no banho de alumínio em ligas de fundição de AlSi7Mg, pode-se concluir:

- Há uma relação linear entre a porosidade quantificada e o teor de hidrogénio medido diretamente no banho ($R_2=0,73$);
- Há uma relação linear entre o ID e a percentagem de porosidade das amostras ($R_2=0,85$);

- Apenas as amostras com ID igual, ou inferior, a 4% apresentam porosidade associada a microrechupe localizado no centro térmico da amostra. As amostras com um valor de ID mais elevado apresentam porosidade, associada ao gás dissolvido, distribuída consistentemente por todo o volume da amostra;
- Aproximadamente 0,13 ml de $H_2/100$ g Al são suficientes para evitar a presença de microrechupe nas amostras;
- Um ID de 3%, utilizado industrialmente como valor-limite para boa qualidade da fusão, mostra-se ser conservador, pois corresponde a valores de porosidade observados de 0,5% e a teores de hidrogénio medido de 0,075 ml de $H_2/100$ g Al.

Da fase 3- Emprego da análise térmica na previsão da qualidade do banho antes do vazamento. Podem retirar-se as seguintes conclusões:

- O evento térmico da curva de arrefecimento mais afetado pela presença de porosidades é o patamar da reação eutética, sendo que a T_G^E apresenta a diferença mais significativa, em que o parâmetro depende 77% do ID. O aumento do ID das amostras levou a:
 - a um aumento da T_N^E , T_{Min}^E , T_G^E e da ΔT_R^E ,
 - a uma diminuição do t_N^E , t_{Min}^E , t_G^E , t^{Mg_2Si} e do t_{Fim}^S ;
 - a um aumento da velocidade de arrefecimento.
- As áreas referentes aos picos da primeira derivada do eutético Al-Si e da precipitação da fase Mg_2Si são influenciadas por valores de ID mais elevados, nomeadamente 16,1% e o 17,2%:
 - a área correspondente à precipitação do eutético Al-Si aumentou;
 - a área correspondente à precipitação da fase Mg_2Si diminuiu.
- A técnica de análise térmica pela análise das curvas de arrefecimento pode ser utilizada como ferramenta para deteção, da afinação de grão de α -Al, antes do vazamento em simultâneo com o grau de gaseificação do banho (avaliado pelo ID), antes do vazamento;
- A afinação de grão de α -Al pode ser prevista no ponto de inflexão do pro-eutético e a previsão da obtenção de porosidade no fundido através da análise do banho pode ser avaliada na reação eutética. Assim, esta ferramenta possibilitara a tomada de decisões em relação ao banho em tempo real;
- Encontrou-se que 0,02% de Sr é um teor ótimo para a obtenção de uma microestrutura completamente modificada e que 0,04% de Sr começa a observar-se sobremodificação da microestrutura;
- A análise térmica pode avaliar o estado do banho de alumínio (modificado ou não modificado). Verificou-se uma diminuição do patamar da reação eutética Al-Si (T_N^E , T_{Min}^E e T_G^E) com o aumento do teor de estrôncio. O parâmetro encontrado que melhor se relaciona com a microestrutura e que pode prever a modificação foi a ΔT_R^E .

- O estudo simultâneo entre a modificação do (Si) eutético com estrôncio e a variação do teor de hidrogénio no banho não foi conclusivo.

O propósito deste trabalho foi contribuir para o conhecimento científico e, simultaneamente, fornecer informações que possam ser úteis para as fundições melhorarem suas estratégias de controle de processo e otimizarem a eficiência do processo.

Capítulo 6

Perspetivas de estudos futuros

Neste capítulo são apresentadas sugestões para estudos futuros relacionados com a ferramenta de análise térmica para controlo concomitante da afinação do grão de α -Al, da modificação do (Si) e do grau de gaseificação do banho, que permitam uma maior confiança nos resultados e a transferência da técnica para a indústria.

Existem fortes razões que nos levam a concluir que a viabilidade económica e a transferência desta técnica de análise térmica para controlo da qualidade para a indústria tende a ser bem-sucedida. Esta conclusão é fundamentada com a já existente aplicação da técnica na indústria do ferro fundido e também no alumínio para controlo da afinação de grão de α -Al e da modificação do (Si) de forma isolada. A técnica tenderá a ser exequível e transponível para o chão de fábrica. No entanto, ainda faltam alguns passos decisivos para a sua implementação industrial.

De facto, e apesar de todos os desenvolvimentos apresentados e dos últimos esforços científicos relativos à análise térmica para controlo do grau de gaseificação do banho, existem ainda aspetos que deverão ser explorados como objeto de investigação.

De forma sucinta, alguns desses aspetos são os seguintes:

- deverá ser estudada a aplicação da técnica em amostras de teste com volume superior, promovendo uma velocidade de arrefecimento mais lenta. Com base no estudo apresentado, acredita-se que uma velocidade de arrefecimento mais lenta, por volta dos 0,4 °C/s poderia tornar mais detetáveis as diferenças entre os parâmetros estudados;
- a realização de estudos que permitam desenvolver um modelo matemático capaz de correlacionar a presença de hidrogénio com a modificação do (Si) eutético na curva de arrefecimento iria permitir o controlo em simultâneo do grau de gaseificação com a modificação do (Si);
- a realização de estudos que permitam desenvolver um modelo matemático capaz de correlacionar a presença de hidrogénio com a afinação do grão de α -Al e a modificação do (Si) eutético na curva de arrefecimento iria permitir o controlo em simultâneo dos três tratamentos aos banhos de alumínio, antes do vazamento;
- finalmente, deverão ser testadas novas ligas com a finalidade de tornar a aplicação desta técnica mais abrangente.

“The scientist is not a person who gives the right answers, he's one who asks the right questions.”

— **Claude Levi-Straus**

Anexos

Anexo A- Parametrização do método de quantificação da microporosidade por Análise de imagem em Microscopia ótica

A seção 3.5.1. apresenta a preparação metalográfica padrão efetuada a todas as amostras analisadas. A última fase de preparação metalográfica das amostras para caracterização microestrutural foi feita com suspensão de sílica coloidal de 0,03 μm para proporcionar um melhor contraste e eliminação de riscos na microestrutura. No entanto, com este trabalho percebeu-se que, quando o objetivo é a quantificação da microporosidade, esta etapa não deve ser realizada pois dificulta a distinção entre os poros e as partículas de (Si) no *software* de análise de imagem (Figura A.1). Por esta razão, a preparação metalográfica deve cessar no pano com suspensão de diamante de 1 μm .

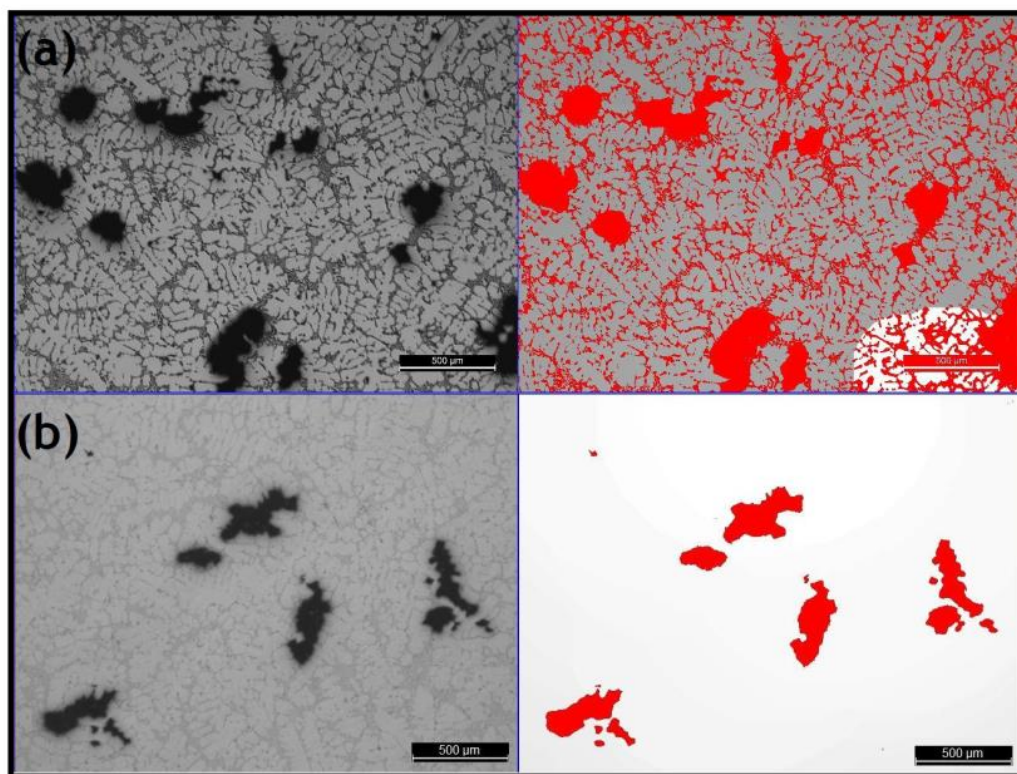


Figura A.1 Comparação entre a segmentação de (a) uma amostra com acabamento em sílica coloidal 0,03 μm e (b) acabamento em pano com suspensão de diamante de 1 μm .

Como supracitado, foi usado o microscópio *LEICA DM400 M* e o *software* de análise de imagem *LEICA LAS EZ V4.8*. Foi feita uma amostragem aleatória de 10 campos na superfície polida de cada amostra, preparada até ao pano com suspensão de diamante de 1 μm . A interface de aquisição de imagem do *software* encontra-se ilustrada na Figura A.2. A ampliação utilizada teve em conta o tamanho e a distribuição dos objetos a analisar,

sendo que, neste trabalho, a mais indicada foi a ampliação de 50x, devido ao tamanho dos poros. O número de campos observados perfeitamente uma área total analisada, por amostra, de, aproximadamente 52 mm², sendo que a área total polida por amostra foi de, aproximadamente, 616 mm². Nos campos retirados para análise quantitativa não foi inserida a escala para evitar recortar a área analisada para que a barra de escala não fosse contabilizada aquando da quantificação.

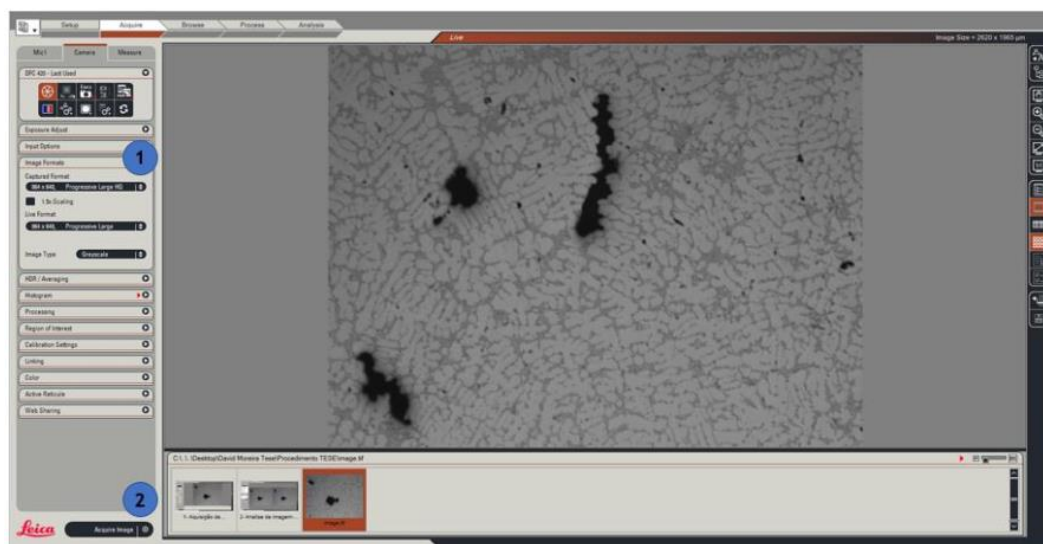


Figura A.2. Interface de aquisição de imagem no software (1) Seleção da resolução de captura e de visualização da imagem; (2) Botão de aquisição de imagem.

Depois de selecionados os campos em cada uma das amostras foi feita a quantificação da porosidade através do módulo *Analysis/Automatic Measurements*. Este módulo, como o nome sugere, denomina-se de automático porque, uma vez selecionados todos os parâmetros no *software*, analisa automaticamente todos os campos anexados de forma expedita em todas as amostras num curto espaço de tempo. O módulo está dividido em 11 etapas (abordadas de seguida), permite uma diversa gama de medições, como por exemplo: medição de parâmetros de objetos individuais (ex. nódulos, partículas, poros), medições de percentagens de área, área total, perímetro e outros parâmetros em toda a área observada. As etapas de definição do procedimento de quantificação, no módulo *Analysis/Automatic Measurements* são os seguintes:

1. *Select Image to Measure*- A primeira etapa foi anexar as imagens referentes a cada campo a analisar (Figura A.3).

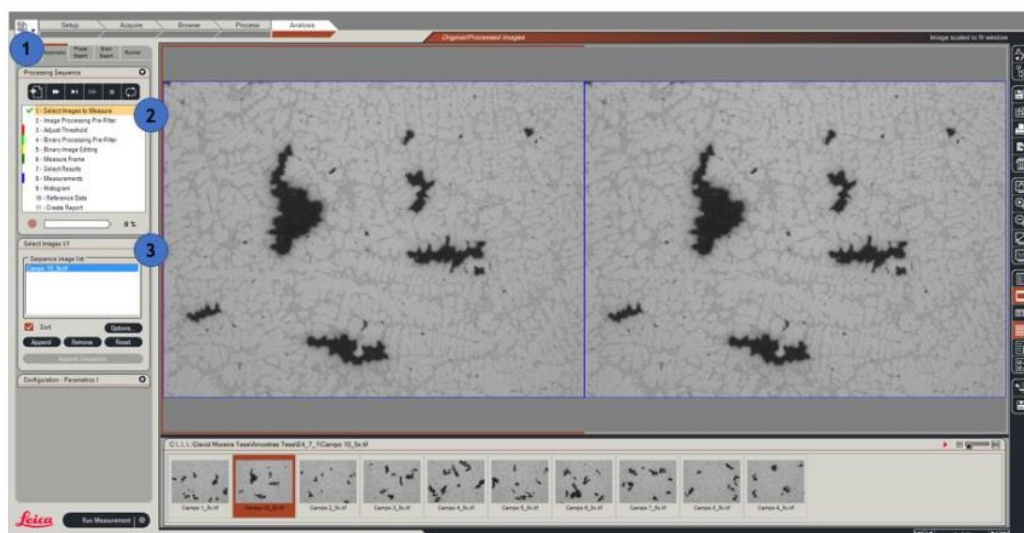


Figura A.3. Interface do módulo *Analysis*. (1) Seleção do separador referente ao *Automatic Measurements*; (2) Seleção da etapa de anexação de imagens na sequência de processamento; (3) Ferramenta de anexo de imagens para análise presente no painel de controlo da etapa selecionada.

2. *Image Processing Pre-Filter*- na segunda etapa foi aplicado um pré-filtro de processamento (Figura A.4). Esta ferramenta permite melhorar o reconhecimento de objetos em imagens com cor ou binárias. No painel de controlo desta etapa foi escolhido o modo *Sharpen Grey Transitions (Delinate)*, que permite a remoção de tons de cinzento intermédio, proporcionando um maior contraste entre os objetos presentes. O valor inserido na caixa de texto *Size* foi de 255, o que permitiu a eliminação completa do fundo, deixando somente visíveis os objetos a medir. Ao ativar a opção de *Auto Contrast* foi também possível melhorar o contraste entre os objetos. A opção *Interactive* foi selecionada para permitir a visualização, em tempo real, da imagem resultante da aplicação dos parâmetros mencionados anteriormente.

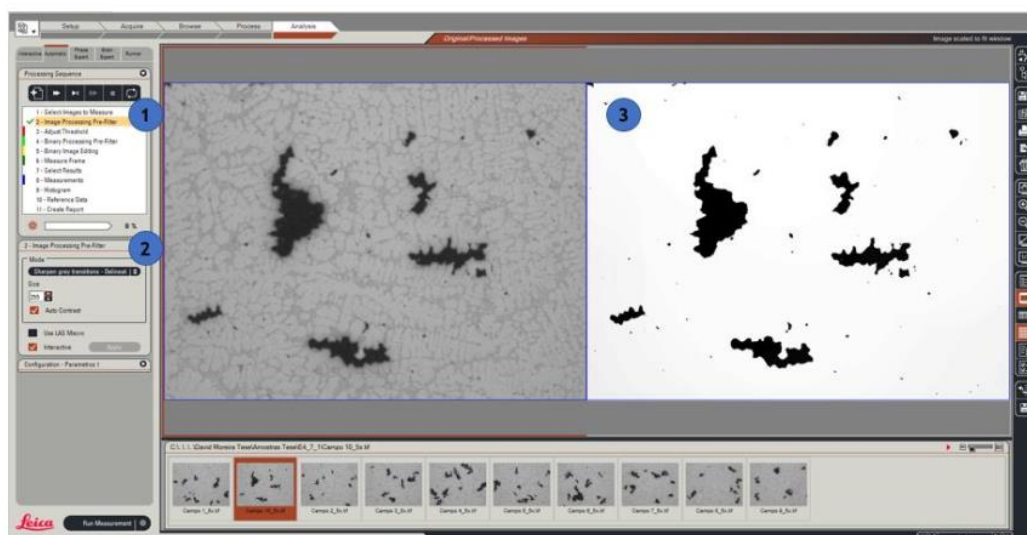


Figura A.4. Interface do módulo *Analysis*. (1) Seleção da etapa de aplicação do pré-filtro de processamento. (2) Seleção dos parâmetros no painel de controlo da etapa selecionada; (3) Imagem resultante da aplicação dos parâmetros

3. *Adjust Threshold*- na terceira etapa selecionou-se os objetos que se pretendiam medir e quantificar posteriormente (Figura A.5). No painel de controlo desta etapa foi selecionada a opção *Auto* (ajuste automático da segmentação) e a opção *Show Binary* (mostra os objetos selecionados na imagem à direita do original). O modo de *segmentação* foi definido como *Grey* (permite a distinção entre preto e branco).

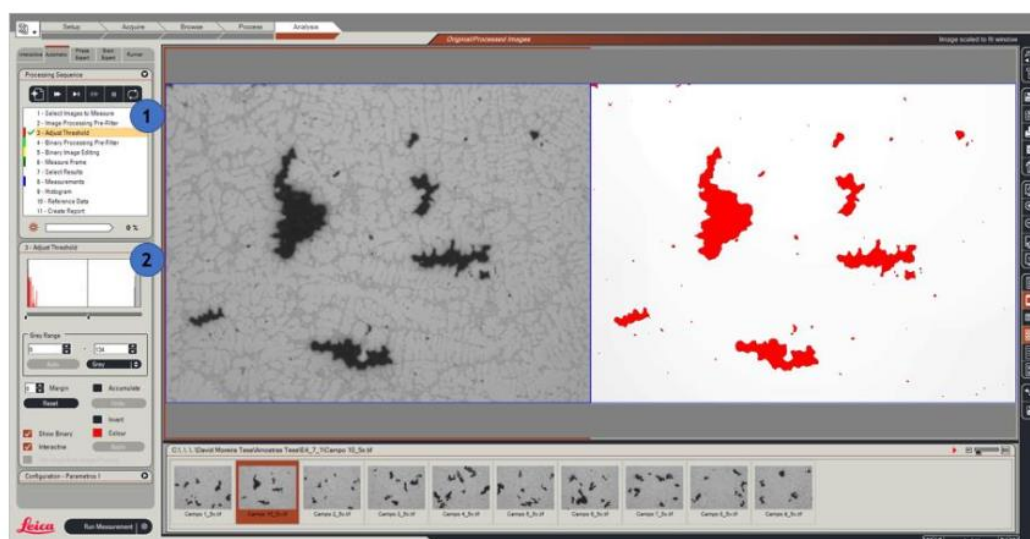


Figura A.5. Interface do módulo *Analysis*. (1) Seleção da etapa *Adjust Threshold*; (2) Seleção dos parâmetros no painel de controlo da etapa.

4. *Binary Processing Pre-Filter*- na quarta etapa foi aplicado um pré-filtro de processamento binário. Este filtro usa as mesmas técnicas que o pré-filtro de processamento previamente utilizado para melhorar e modificar imagens. No entanto, em vez de trabalhar com intervalos de 0 a 255 (escala RGB), apenas valores binários de pixel de 1 e 0 são usados. No painel de controlo desta etapa foi selecionado o modo *Combine*

Detail- Close, permitindo a eliminação de fissuras nos objetos e deixando-as bem definidos para posterior medição. As opções *Reconstruct* e *Fill* foram também selecionadas, uma vez que permitem a inclusão de pequenas partículas na medição e o preenchimento de vazios ou fissuras no interior dos objetos selecionados (Figura A.6).

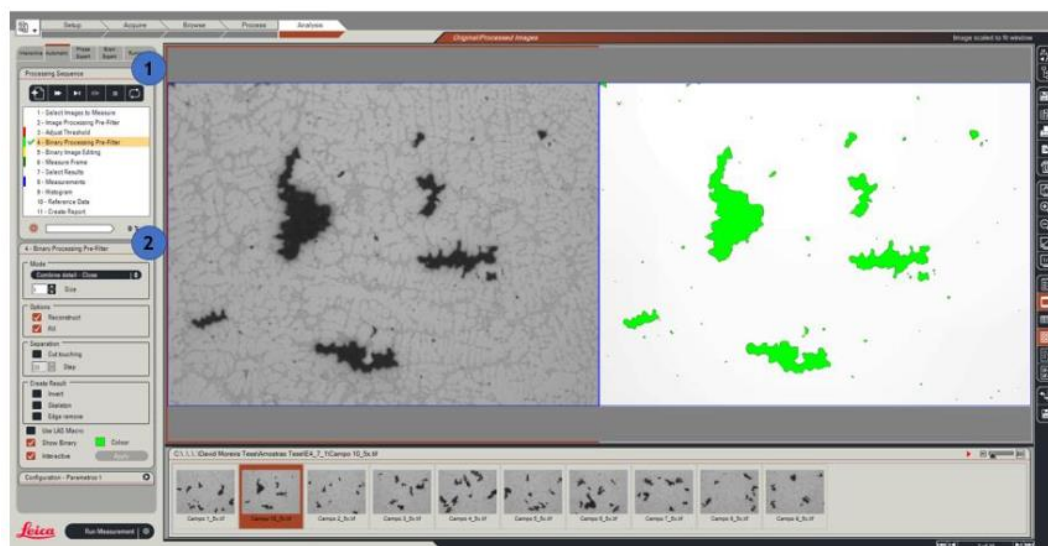


Figura A.6. Interface do módulo *Analysis*. (1) Seleção da etapa *Binary Processing Pre-Filter*; (2) Seleção dos parâmetros no painel de controlo da etapa selecionada.

5. *Binary Image Editing*- a quinta etapa permite especificar os objetos, resultantes das etapas de *Ajust Threshold* e *Binary Processing Pre-Filter*, a incluir nas medições. No presente trabalho não houve a necessidade de realizar qualquer alteração nesta etapa.

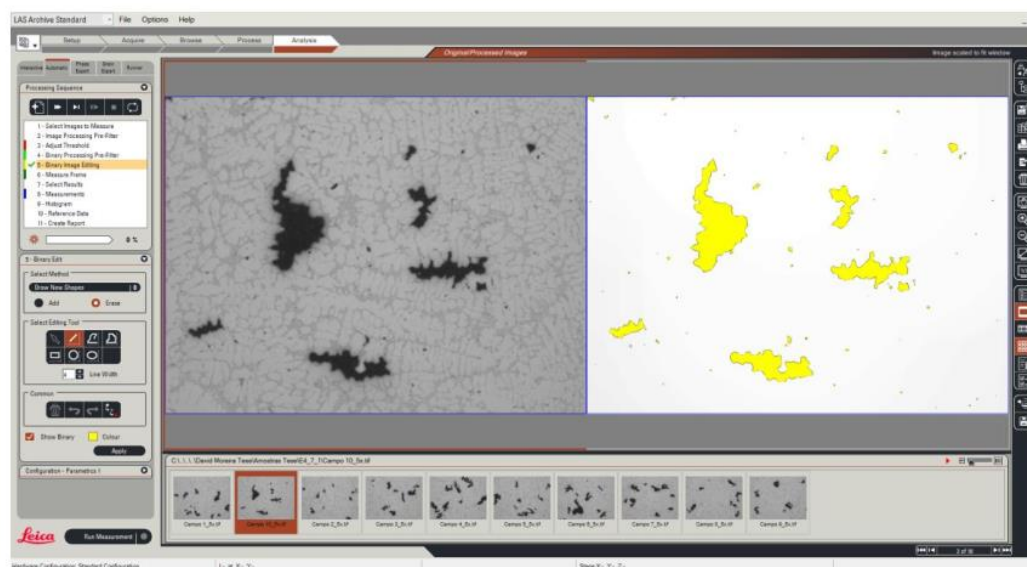


Figura A.7. Interface do modo *Analysis* com a quinta etapa (*Binary Image Editing*) selecionada.

6. *Measure Frame*- na sexta etapa definiu-se a área do campo que foi analisada. Como neste trabalho se pretendia analisar toda a área do campo, foi selecionada, na caixa *Frame Type* do painel de controlo da etapa, a opção *Entire Image* (Figura A.7).

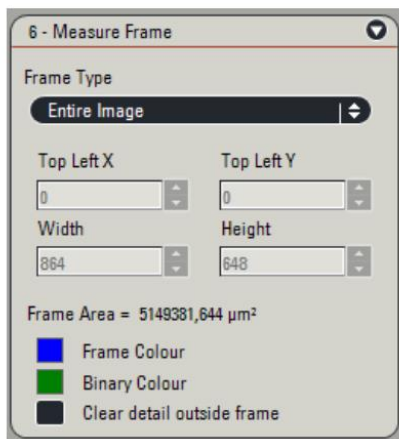


Figura A.8. Interface do painel de controlo da sexta etapa (*Measure Frame*), onde se encontra selecionada a opção *Entire Image* como *Frame Type*.

7. *Select Results*- Na sétima etapa foram definidos os resultados a mostrar na interface do programa em tempo real. Uma vez que neste trabalho havia interesse numa análise posterior e não imediata dos resultados, não foi feita qualquer alteração no painel de controlo desta etapa.
8. *Measurements*- Na oitava etapa apresentou a contagem de objetos feita pelo programa, colocando um rótulo em cada um dos objetos medidos. Estes rótulos podem ser, por exemplo, o número da partícula, o valor da sua área, o valor do seu perímetro, entre outros. À semelhança do que aconteceu na etapa anterior, não foram feitas alterações no painel de controlo da mesma, tendo sido mantidas as definições padrão (Figura A.9).

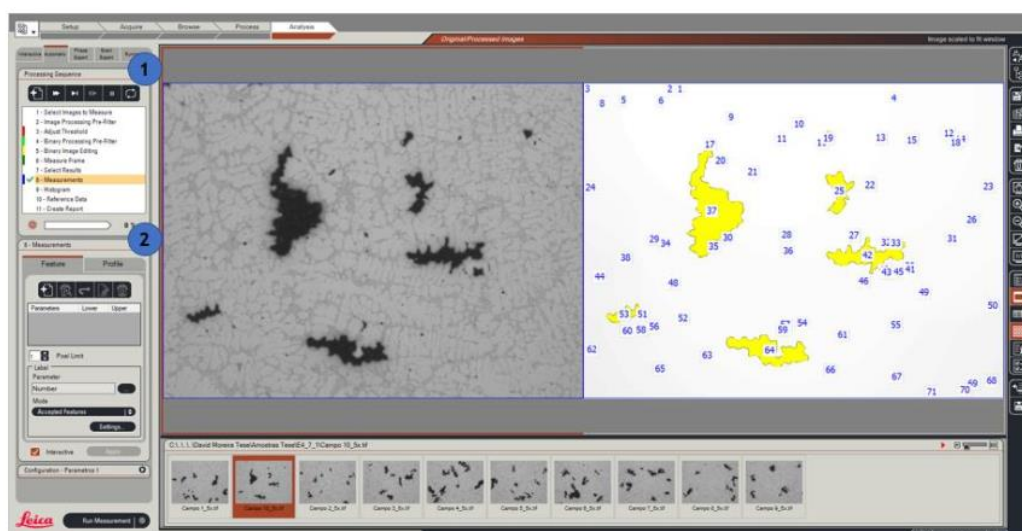


Figura A.9. Interface do módulo *Analysis*. (1) Seleção da etapa *Measurements*; (2) Painel de controlo da etapa selecionada com as configurações padrão.

9. *Histogram*- A nona etapa apresentou os resultados das medições graficamente num histograma. Esta ferramenta permite escolher o tipo de resultado a ilustrar no gráfico, como por exemplo valor de área dos objetos no eixo *yy* e contagem dos objetos no eixo *xx* [40]. Nenhuma modificação foi feita nesta etapa pois houve preferência num tratamento de resultados posterior.
10. *Reference Data*- Na décima etapa inseriu-se anotações pertinentes acerca da sequência de processamento efetuado até aquele momento. É possível observar na Figura A.10 os dados que podem ser inseridos nesta etapa.

10 - Reference Data	
Name	Data
Project	
Preparation	
Specimen	
Keywords	
Result	
Observation	
Technologist	

Edit
User Define

Figura A.10. Painel de controlo da etapa *Reference Data*.

11. *Create Report*- Na última etapa criou-se um relatório numa folha de cálculo *Excel*, no qual está inserida toda a informação gerada pela sequência de processamento realizada. No painel de controlo desta etapa

podem ser definidos os resultados das medições efetuadas pelo *software* que irão constar no relatório final, através da ferramenta *Select Content* [40]. A realização desta etapa é essencial quando se pretende fazer um tratamento de resultados posterior. No presente trabalho, os relatórios criados continham toda a informação possível acerca dos resultados obtidos (Figura A.11).

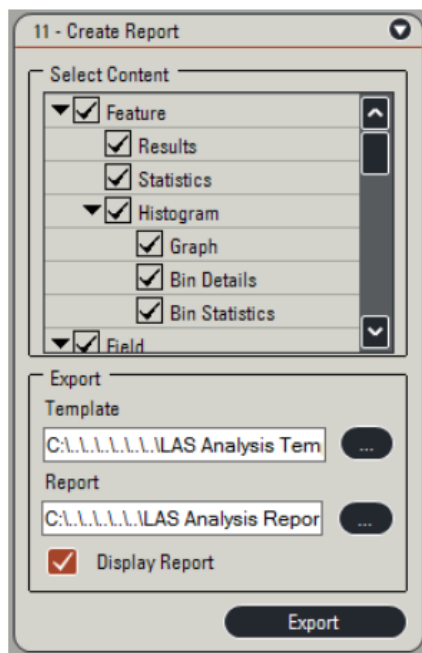


Figura A.11. Interface do painel de controlo da etapa *Create Report* com a informação necessária selecionada.

Anexo B- Resultados complementares da Fase 3

A fase 3 do presente trabalho incidiu na previsão da qualidade do banho antes do vazamento por análise térmica. Neste anexo são reportados dados que podem ser consultados como complemento à leitura dos gráficos apresentados e também resultados que podem fazer com que o leitor compreenda melhor o que está descrito no texto.

Na Figura B.1 encontra-se uma curva de arrefecimento obtida das amostras projetadas com volumes diferentes. Note-se que a amostra utilizada neste estudo (curva a vermelho) apresenta uma velocidade de arrefecimento mais alta que a outra curva, isto verifica-se devido à diferença de volume das amostras.

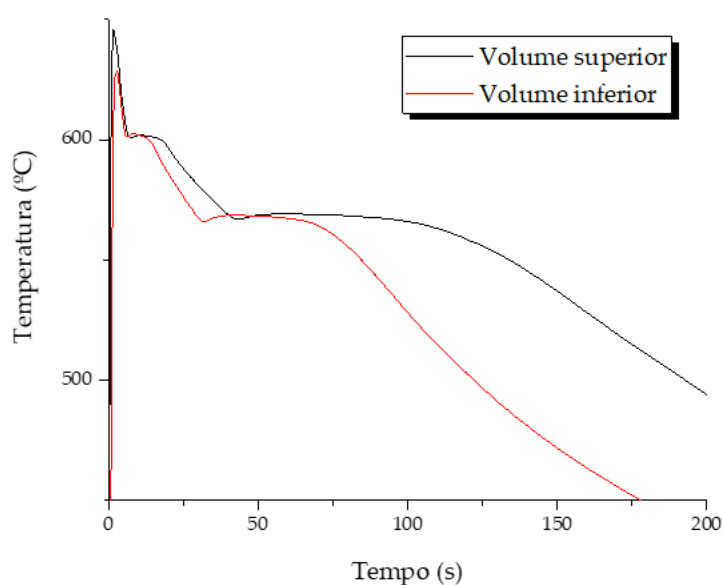


Figura B.1. Curva de arrefecimento registada de amostras com diferentes volumes de metal.

Nas Tabelas B.1, B2 e B3 encontram-se os parâmetros referentes às leituras das curvas de arrefecimento da primeira etapa da fase 3 do estudo.

Tabela B.1 Parâmetros obtidos das curvas de arrefecimento do eutético para cada valor de ID

Índice de densidade (%)	Temperatura (°C)			Tempo (s)		
	Nucleação	Mínima	Crescimento	Nucleação	Mínimo	Crescimento
1,0	573,6 ± 0,2	562,2 ± 0,1	565,3 ± 0,1	36,9 ± 0,3	48,0 ± 0,2	65,1 ± 0,1
1,9	571,6 ± 0,1	561,9 ± 0,1	564,9 ± 0,1	39,0 ± 0,4	48,8 ± 0,1	70,6 ± 0,1
2,6	569,2 ± 0,2	561,6 ± 0,2	564,8 ± 0,1	40,0 ± 0,3	47,7 ± 0,3	66,4 ± 0,2
3,0	573,3 ± 0,2	562,0 ± 0,2	565,1 ± 0,2	37,4 ± 0,5	48,3 ± 0,2	66,9 ± 0,3
7,0	572,3 ± 0,2	562,4 ± 0,2	565,8 ± 0,4	37,6 ± 0,6	47,2 ± 0,2	66,1 ± 0,5
11,4	573,3 ± 0,5	563,3 ± 0,1	566,0 ± 0,1	37,9 ± 0,3	48,0 ± 0,3	65,9 ± 0,6
13,4	572,7 ± 0,5	562,9 ± 0,1	566,4 ± 0,2	36,3 ± 0,2	44,6 ± 0,5	59,5 ± 0,3
16,1	576,7 ± 0,4	565,3 ± 0,2	568,3 ± 0,2	31,6 ± 0,6	40,6 ± 0,3	56,4 ± 0,6
17,2	577,2 ± 0,6	566,0 ± 0,5	569,2 ± 0,4	32,6 ± 0,6	41,2 ± 0,5	57,8 ± 0,5

Tabela B.2. Parâmetros da precipitação da fase Mg₂Si para cada valor de ID

Índice de densidade (%)	Precipitação Mg ₂ Si	
	Temperatura (°C)	Tempo (s)
1,0	556,9 ± 0,1	93,0 ± 0,3
1,9	556,0 ± 0,1	94,5 ± 0,4
2,6	556,4 ± 0,1	94,2 ± 0,6
3,0	556,6 ± 0,1	91,6 ± 0,3
7,0	565,3 ± 0,1	91,1 ± 0,3
11,4	556,7 ± 0,1	91,9 ± 0,3
13,4	557,1 ± 0,2	87,0 ± 0,6
16,1	557,4 ± 0,1	86,3 ± 0,9
17,2	553,5 ± 0,3	90,1 ± 0,3

Tabela B. 3 Temperatura e tempo de fim da solidificação para cada valor de ID

Índice de densidade (%)	Fim da solidificação	
	Temperatura (°C)	Tempo (s)
1,0	532,9 ± 0,1	113,8 ± 0,3
1,9	533,9 ± 0,1	113,5 ± 0,4
2,6	533,1 ± 0,1	115,8 ± 0,6
3,0	534,2 ± 0,1	110,2 ± 0,3
7,0	532,8 ± 0,1	110,4 ± 0,3
11,4	532,8 ± 0,4	111,4 ± 0,3
13,4	534,7 ± 0,2	106,9 ± 0,6
16,1	531,7 ± 0,5	103,9 ± 0,9
17,2	531,9 ± 0,6	105,2 ± 0,3

Na Figura B.2 encontra-se a dureza determinada das amostras com adição de liga-mãe aAl5Ti1B ao banho de AlSi7Mg.

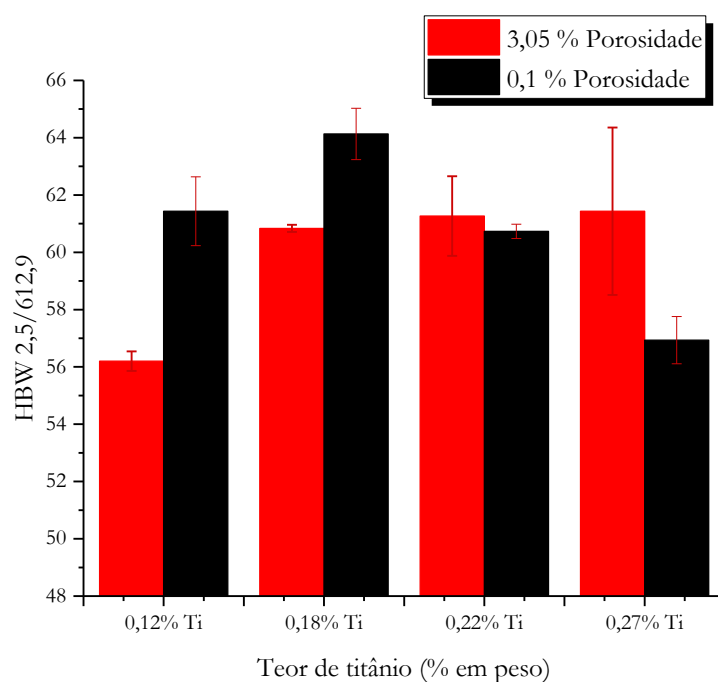


Figura B.2. Dureza das amostras de AlSi7Mg em função do teor de titânio adicionado para amostras com porosidade inicial de 3,05% e 0,1%.