FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Improving the characteristics of foundry alloys AlSiCuMg during manufacturing

BRUNO FILIPE MARQUES FRAGOSO

Licenciado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais
pela Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Tese submetida à Universidade do Porto
para candidatura à obtenção do grau de
Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Dissertação realizada sob supervisão do

Professor Doutor Henrique Manuel Cunha Martins dos Santos
do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

U.PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA UNIVERSIDADE DO PORTO

ZOLLERN

Porto, Novembro de 2013

Bolsa de doutoramento em empresa da FCT, ref. SFRH / BDE / 33673 / 2009 co-financiada por:

POPH PROGRAMA OPERACIONAL POTENCIAL HUMANO
QREN QUADRO DE REFERÊNCIA ESTRATÉGICO NACIONAL PORTUGAL 2007.2013

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todas as pessoas e entidades que me ajudaram e apoiaram à execução deste trabalho, em especial:

Ao meu orientador e mentor Professor Doutor Henrique Manuel Cunha Martins dos Santos pelo interesse, empenho, pronto esclarecimento às questões colocadas e clarividência.
À empresa Aparício e Aparício pela experiência e ideias criativas que foram adotadas no desenvolvimento do forno de baixa pressão.
Ao CINFU por colocarem à minha disposição as instalações para fusão, maquinagem, ensaios de tração e prototipagem rápida.
À Zollern pelo suporte financeiro e ajuda na construção de meios experimentais. Um muito obrigado por me terem dado esta oportunidade e por terem embarcado comigo neste projeto.
Ao Dr. Carlos Sá do CEMUP pela colaboração intensa na preparação para a experimentação da observação da fusão incipiente in-situ.
À Dr.ª Armanda da FCUP pela ajuda na caracterização do campo magnético usado na experimentação com campos magnéticos rotativos.
Ao Dr. José Esteves pela pronta ajuda e colaboração na realização dos ensaios de tração no DEM.
A todo o pessoal docente e não docente do DEMM pela pronta ajuda e acompanhamento prestado.
Aos meus pais por me terem tornado no que sou hoje com o seu apoio incondicional e por me transmitirem a sua filosofia de vida.
À minha mulher pelo apoio sem reservas, paciência, compreensão, e acima de tudo por ser o meu pilar nesta odisseia que é a vida.
À Fundação para a Ciência e a Tecnologia pela concessão da bolsa de Doutoramento SFRH / BDE / 33673 / 2009.

RESUMO

Neste trabalho foi levantado um extenso estado da arte sobre as principais variáveis que influenciam a produção de produtos "premium" em ligas de AlSiCuMg. Identificaram-se dois domínios principais de optimização e estabilização produtiva destes produtos: a solidificação e o tratamento térmico de solubilização seguido de envelhecimento. Desenvolveram-se equipamentos e técnicas experimentais que permitiram a exploração de fenómenos de solidificação, manipulação de solidificação e parametrização do tratamento térmico de solubilização ótimo. As montagens experimentais e a respectiva evolução estão documentadas em detalhe.

A exploração de fenómenos de solidificação foi conseguida pela construção de um forno com solidificação quase-unidirecional com aquisição de temperatura em 6 pontos distintos do fundido para taxas de aquisição até 10 Hz. Foi possível estabelecer um método matemático de construção de mapas térmicos representativos, bem como mapas de gradiente térmico e taxas de arrefecimento. Além disto foi possível estudar em detalhe a evolução das frentes de solidificação ao longo do fundido.

Outro dos pontos explorados foi a solidificação de alumínio da liga 354 em presença de campos magnéticos rotativos. Neste estudo os mecanismos responsáveis pela afinação de grão foram analisados e novos mecanismos foram propostos para uma gama de intensidades magnéticas e frequências de rotação. A afinação de grão α proeutético foi conseguida com sucesso, e as suas propriedades mecânicas determinadas. Aqui foi descoberto que, para a gama de intensidades magnéticas e frequências estudada, existe um limite em que a imposição de campos magnéticos, apesar de afinar o grão, prejudica as propriedades mecânicas. Foram encontradas evidências da forte interferência do campo magnético nas distribuição e quantidade de partículas secundárias.

Outro tema explorado foi a conceção de uma técnica de observação da fusão incipiente. Foi constatado que, apesar de serem detetadas diversas temperaturas de fusão incipiente em calorimetria diferencial, estas não se refletem na porosidade observada. Esta verificação abre o caminho a possíveis otimizações de duração de um tratamento térmico de solubilização multi-patamar. No trabalho apresenta-se o tratamento térmico multi-patamar determinado por calorimetria diferencial, bem como a metodologia usada para o efeito.

ABSTRACT

An extensive state of the art as regards the main productive variables relating to the premium products in AlSiCuMg is proffered in this dissertation. Two main domains of production improvement stand out: solidification and heat treatments.

Experimental techniques and suitable equipment were developed, enabling the study of solidification phenomena, solidification manipulation, and adequate heat treatment. The experiments´ *assembly and their respective evolution are documented in detail.*

The exploration of solidification phenomena was achieved by the construction of a quasi-unidirectional furnace with data acquisition in 6 distinctive locations of the casting with an acquisition rate up to 10 Hz. A novel mathematical model was created to plot thermal maps, as well as gradient maps and cooling rates. It was also possible adequately to study the solidification fronts along the casting.

Another study was the solidification of the A354 alloy with the influence of a rotating magnetic field. In these experiments the mechanisms of grain refinement were analysed and new ones were proposed for a certain range of magnetic intensities and frequencies of rotation. The refinement of proeutectic alfa was achieved with success and mechanical properties were determined. In this study it was discovered that for the scoped magnetic intensities and frequencies there is a threshold that must be overcome, because despite the grain refinement, the mechanical properties are jeopardized. Much evidence was found of the strong influence of the rotating magnetic field on the distribution and quantity of secondary particles.

Another subject to be addressed was the development of a novel analysis technique for incipient melting. It was observed that despite the incipient melting reaction being detected in differential calorimetry, most of secondary particles do not cause porosity. This proof encourages possible optimizations on the duration of a multi-stage heat treatment. This thesis also expounds the method and resultant multi-stage heat treatment determined by differential calorimetry.

RÉSUMÉ

Dans ce travail on a développé une étude approfondie sur les principales variables qui influencent la production avec la qualité «premium» des alliages AlSiCuMg.

On a définis deux domaines principaux d'optimisation pour la production de ces matériaux: la solidification et le traitement thermique de solubilisation, suivi par le vieillissement. On a développés des équipements avancés et des techniques expérimentales dans le but d'explorer des phénomènes de solidification et du paramétrage de solubilisation pendant le traitement thermique.

Les montages expérimentaux développés et leur évolution sont documentés en détail.

L'exploration des phénomènes de solidification a été réussite par la construction d'un four de solidification presque-unidirectionnelle avec l'acquisition de la température dans 6 différents points du métal liquide avec des taux d'acquisition jusqu'à 10 Hz. On a pu établir une méthode mathématique de construction de cartes thermiques représentatives, de cartes de gradient thermique et de taux de refroidissement. Par ailleurs, il a été possible d'étudier en détail l'évolution des fronts de solidification au long du métal coulé.

On a aussi exploré la solidification de l'alliage 354 en présence de champs magnétiques en rotation. Dans cette étude, les mécanismes responsables pour l'affinage du grain ont été analysés et de nouveaux mécanismes ont été proposés pour une gamme d'intensités magnétiques et de fréquences de rotation. L'affinage des grains alpha pro-eutectiques a été réussit avec succès et ses propriétés mécaniques déterminées. Dans cette étude, on a déterminé que dans la gamme d'intensités magnétiques et de fréquences étudiées, il y a une limite sur l'imposition des champs magnétiques, malgré l'affinage du grain, qui affecte les propriétés mécaniques. Nous avons trouvé des preuves de la puissante interférence des champs magnétiques dans la distribution et quantité de particules secondaires.

Un autre thème exploré a été la conception d'une technique d'observation de début de fusion locale. On a constaté, malgré la détection de diverses températures de début de fusion locale en calorimétrie différentielle, que celles-ci ne sont pas refléctées dans la porosité observée. Cela a permis l'établissement d'une proposition de traitement optimale de solubilisation à plusieurs paliers soutenue par une étude en calorimétrie différentielle.

LISTA DE ABREVIATURAS

2D - Duas dimensões

3D - Três dimensões

3DAP - 3D Atom Probe

AC - Alternating Current

ASM - American Society for Metals

BF/DF - Bright Field / Dark Field

CAD - Computer Aided Design

CEMUP - Centro de Materiais da Universidade do Porto

CET - Columnar to Equiaxed Transition

CETECOFF - Fundição e Novas Tecnologias

CFC - Cúbica de Faces Centradas

CINFU - Centro de Formação Profissional da Indústria de Fundição

DAQ - Data Acquisition

DC - Direct Current

DEM - Departamento de Engenharia Mecânica

DEMM - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

DSC - Differential Scanning Calorimetry

DTA - Differential Thermal Analysis

EBSD - Electron Back Scatter Diffraction

EBSP - Electron BackScattering Pattern

EDS - Electron Dispersive Spectroscopy

EPM - Electromagnetic Processing of Materials

ESEM - Environmental Scanning Electron Microscope

EUA - Estados Unidos da América

FCUP - Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

FEUP - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

FIB - Focused Ion Beam

FIBM - Focused Ion Beam Microscopy

GP - Guinier-Preston

HRTEM - High-Resolution Transmission Electron Microscopy

HTO - High Temperature Oxidation

INEGI - Instituto de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial

JMEP - Journal of Materials of Engineering Processing

MEAM - Modified Embedded Atom Method

MFP - Mean Free Path

MMNC - Metal Matrix Nano Composites

NIST - National Institute of Standards and Technology

PC - Personal Computer

PFZ - Precipitate Free Zone

RGS - Relative Grain Size

RMF - Rotating Magnetic Field

RPM - Rotações por minuto

RPT - Reduced Pressure Test

SDAS - Secondary Dendrite Arm Spacing

SEM - Scanning Electron Microscope

SMF - Static Magnetic Field

SSS - Solução Sólida Sobressaturada

STL - STereoLithography

TAC - Tumografia Assistida por Computador

TEM - Transmission Electron Microscope

TEP - ThermoElectric Power

TMF - Travelling Magnetic Field

TMG - Tamanho Médio de Grão

TPRE - Twin Plane Re-entrant Egde

TTT - Tempo Temperatura Transformação

UP - Universidade do Porto

XRD - X-Ray Diffraction

μ-XRF - Micro X-ray Fluorescence

Índice

1. Solidificação 1

1.1. Introdução ao alumínio 2

1.1.1. Evolução da produção de alumínio 2

1.1.2. Ligas de fundição 5

1.1.3. Produtos das ligas AlSiCuMg (3xx.x) 5

1.2. Liga em estudo 6

1.2.1. Silício – Principal elemento de liga 7

1.2.2. Solidificação das ligas Al-Si hipoeutéticas 9

1.2.3. Morfologia e caraterísticas do Si 11

1.2.4. Efeito da ação mecânica no grupo Al-Si 14

1.2.4. Controlo da microestrutura no grupo Al-Si 19

1.2.4.1 Modificação do Si eutético 19

E.1. Experimentação realizada - Parte 1 42

E.1.1. Introdução 44

E.1.2. Procedimento experimental 45

E.1.3. Publicações 86

E.1.3.1. Experimental and mathematical procedure for characterization of the thermal profile in a quasi-unidirectional solidification aluminium alloy AA354 casting 88

E.1.3.2. Thermal data processing to characterise the quasi-unidirectional solidification of cast aluminium alloy AA354 96

1.2.5. A adição de nucleantes ao banho metálico para afinação de grão α proeutético 108

1.2.5.1. O grupo Al-Ti-B 110

1.2.5.1.1. Características das partículas de TiB2 111

1.2.5.2. O grupo Al-Ti 112

1.2.5.2.1. Características das partículas de $TiAl_3$ 112

1.2.5.3. O grupo Al-B 114

1.2.5.3.1. Características das partículas de AlB_2 114

1.2.5.4. O grupo Al-Ti-C 116

1.2.5.4.1. Características das partículas de TiC 116

1.2.5.5 Alterações à qualidade dos aditivos no banho 117

1.2.5.5.1 Influência do estado dos aditivos na eficiência de afinação de grão α proeutético 117

1.2.6. Outros métodos de afinação do tamanho de grão α proeutético ... 120
1.2.6.1 O uso de ultrassons durante a solidificação ... 120
1.2.6.2. Afinação de grão α proeutético com campos magnéticos ... 121

E.2. Experimentação realizada - Parte 2 ... 128

E.2.1. Introdução ... 130
E.2.2. Procedimento experimental ... 131
E.2.3. Publicações ... 146
E.2.3.1. Aluminium α grain refinement in A354 by a rotating magnetic field (RMF) ... 148
E.2.3.2. Effect of a rotating magnetic field at the microstructure of an A354 ... 162
E.2.3.3. Effect of a rotating magnetic field (RMF) on the tensile properties of an A354 aluminium alloy ... 180

1.3. A adição de cobre ao alumínio ... 196

1.4. A adição de Mg ao grupo AlSiCu ... 201

1.5. O efeito do hidrogénio nas ligas de alumínio ... 206

1.5.1. Métodos de avaliação do teor de hidrogénio ... 213
1.5.2. Remoção do hidrogénio do interior do banho metálico ... 215

1.6. O efeito do Fe no grupo AlCuMgSi ... 219

2. Tratamentos térmicos ... 222

2.1. Tratamento de solubilização ... 228

2.1.1. O tratamento de solubilização à luz dos diagramas de equilíbrio ... 231
2.1.2. Efeito da microestrutura de partida ... 237
2.1.3. Outros métodos de efetuar o patamar isotérmico do tratamento de solubilização ... 239
2.1.3.1 Efeitos no tamanho de grão α ... 240
2.1.3.2. Formação de porosidade no tratamento térmico ... 240

2.2. Arrefecimento rápido ou têmpera ... 242

2.3. Tratamento de envelhecimento ... 246

2.3.1. Envelhecimento no grupo AlCuMgSi ... 257
2.3.1.1. Efeito da temperatura na omissão de algumas fases metaestáveis ... 260
2.3.1.2. Efeito de alguns elementos de liga no tratamento de envelhecimento ... 260

2.3.1.3. Efeito do pré-envelhecimento 262
2.3.2. Efeito de fatores externos aplicados no tratamento térmico de envelhecimento 263
2.3.3. Técnicas de análise do tratamento de envelhecimento. 263
2.3.3.1. TEP 264
2.3.3.2. XRD e suas análises espetrais 264
E.3. Experimentação realizada - Parte 3 266
E.3.1 Introdução 268
E.3.2. Procedimento experimental 269
E.3.3. Publicações 282
E.3.3.1. In situ observation of incipient melting of an aluminium alloy A354 284
E.3.3.2. Abstracts 294
3. Conclusões 298
4. Bibliografia 302
5. Índice remissivo 326

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Gamas de trabalho e limites máximos para a liga em estudo. 6
Tabela 2 – Valores de $f(\theta)$ e o tipo de nucleação associada[95] 38
Tabela 3 – Alguns valores da influência de elementos nas ligas binárias. Fonte: [86]..... 39
Tabela 4 – Estabilidade térmica de alguns materiais refratários.[99]..... 51
Tabela 5 – Coeficientes de ajuste dos diversos canais do sistema de aquisição. 71
Tabela 6 – Temperaturas injetadas nas placas de aquisição e temperaturas obtidas..... 71
Tabela 7 – Coeficientes de ajuste das placas de aquisição..... 72
Tabela 8 – Parâmetros de malha e alterações no volume de célula unitária com adições crescentes de Si.[94] 113
Tabela 9 – Propriedades cristalográficas dos compostos intermetálicos potencialmente responsáveis pela diminuição da eficácia da inoculação.[118] 114
Tabela 10 - Temperaturas injetadas no DAQ Superlogics e temperaturas obtidas. 137
Tabela 11 - Coeficientes de ajuste do DAQ Superlogics. 137
Tabela 12 – Reações invariantes do sistema AlCuMgSi.[165] 203
Tabela 13 – Reações bivariantes e monovariantes do sistema AlCuMgSi.[166] 203
Tabela 14 – Limites de solubilidade no estado sólido para o sistema AlCuMgSi.[167]..... 204
Tabela 15 – Designação do tratamento e da respetiva descrição.[211] 227
Tabela 16 – Exemplos de alguns coeficientes de difusividade e de energias de ativação.[223, 224] 230
Tabela 17 – Efeito do teor de Si nas fases que se formam durante o envelhecimento de uma liga com 1 %at. Mg. [274]..... 255
Tabela 18 – Evolução do tamanho de partícula das várias fases. [274] 256
Tabela 19 – Alterações cristalográficas e morfológicas da fase Q em vários tratamentos de envelhecimento.[279] 258

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Produção primária de alumínio para o período compreendido entre Agosto 1992 – Agosto 2012. [2] 3
Figura 2 – Consumo de alumínio pelas diversas zonas do mundo. [3] 3
Figura 3 – Procura de alumínio para o período compreendido entre 1950 e 2020.[4] 3
Figura 4 – Fluxo de produção global do alumínio.[5] 4
Figura 5 - Distribuição do consumo de ligas de alumínio vazáveis pelos diversos tipos de aplicações.[6] 4
Figura 6 – Turbo compressor. A área azul é a zona fria e de compressão; no seu interior está o impulsor de liga de alumínio que é acelerado pelo veio que por sua vez é solidário com a turbina de escape de combustão. [8] 6
Figura 7 – Visa de pormenor do motor *Vulcain 2* do foguetão *Ariane 5.[9]* 6
Figura 8 – Diagrama de equilíbrio Al-Si.[19] 8
Figura 9 – Variação da extensão após rotura e da resistência à tração em condições de envelhecimento diferentes.[14] 8
Figura 10 – Silício eutético observado em SEM após dissolução profunda e esquematização 12
Figura 11 – Esquema da célula unitária de Si.[14] 12
Figura 12 – Fratura frágil de uma partícula de silício envolvida na matriz dúctil de alumínio. 13
Figura 13 - Ilustração da estrutura resultante após solidificação. Zona laranja – α_{eu}; Cinza – Si_{eu} ; Amarelo – Dendrites de α_p. 14
Figura 14 – Esquematização de alguns níveis das variáveis que a morfologia e distribuição do Si podem assumir. 15
Figura 15 - Evolução da resistência à tração tendo em conta a forma do silício eutético. É de realce que o aspeto esferoidal tem sempre uma maior resistência à tração do que o aspeto acicular. [14] 15
Figura 16 - Esquema de dois bastonetes de Si sob tensão de tração. A tensão na partícula vertical de Si, σ_v, é definida por . A tensão na partícula horizontal de Si, σ_h, é definida por $\sigma v = F2kr2 + \pi r2$ 17
Figura 17 - Esquema descritivo da medição das 2 variáveis para a obtenção de φ. 19
Figura 18 – Efeito da velocidade de crescimento do silício na modificação deste.[54] 20
Figura 19 - Esquematização da sequência de crescimento de um cristal de silício. Fonte: [60] 22

Figura 20 – Esquematização das formas de início de solidificação da colónia eutética. (A) Frente plana que cresce no sentido oposto ao gradiente térmico; (B) - Nucleação heterogénea nas dendrites primárias de α; (c) - Nucleação heterogénea nos espaços interdendríticos. 23
Figura 21 - Efeito do rácio Bi/Sr na modificação e na temperatura de crescimento eutético (T_G).[65] 24
Figura 22 - Cronologia do aparecimento de diferentes filosofias de pensamento sobre a modificação eutética. 26
Figura 23 - Evolução da morfologia dos cristais de Mg_2Si. Fonte: [74] 29
Figura 24 - Esquematização do comportamento da velocidade de solidificação ao longo da colónia eutética e o seu efeito no Si eutético. No eixo YY está representada a velocidade de solidificação e no eixo xx a distância ao núcleo da colónia eutética. Zona 1 – Si eutético fibroso; Zona 2 – Si eutético lamelar; Zona 3 – Si eutético fibroso.[80].. 31
Figura 25 – Esquematização do comportamento típico da área da interface sólido/líquido e da velocidade de crescimento em função da fração sólida..... 32
Figura 26 - Efeito do Sr e da velocidade de crescimento no tipo de modificação do Si encontrado. A zona "A" não apresenta qualquer tipo de modificação. A zona "B" apresenta 3 tipos de modificação parcial. A zona "C" apresenta Si completamente modificado.[52, 81] 34
Figura 27 - Esquematização do ângulo formado na interface entre uma gota de líquido e um substrato sólido. [87]..... 37
Figura 28 – CAD representativo da distribuição geral dos diferentes componentes do forno para solidificação *quasi*-unidirecional. A – Placa de cobre para arrefecimento; B – Coquilha de grafite para contenção de fugas de metal; C – Aquecimento na zona de saída de metal; D – Tampa basculante para acesso ao cadinho; E – Corpo do forno; F – Zona de solidificação *quasi*-unidirecional; G – Câmara vedada para controlo de atmosfera durante a fusão e pressurização para o enchimento. 46
Figura 29 – Estrutura de suporte e tampa do forno..... 47
Figura 30 – Pormenor da zona onde estará a boca do cadinho e superfície de vedação..... 47
Figura 31 – Pormenor do encastramento da vedação na tampa do forno. 47
Figura 32 – Enrolamento da resistência previamente enrolada no molde de cartão com o diâmetro desejado. 47
Figura 33 – Revestimento da resistência com a barbotina refratária. 48
Figura 34 – Secagem da barbotina com recurso a maçarico..... 48

Figura 35 – Forno concluído. 48
Figura 36 – CAD representativo do forno com pormenor da zona de ligação entre o tubo e as diversas flanges. A - flange de suporte do tubo. 49
Figura 37 – Tubo de grafite com a flange de aço inox. 50
Figura 38 – Alumínio solidificado no interior do tubo perto da zona de saída..... 50
Figura 39 – Tubo de grafite com aquecimento perto da zona de saída..... 50
Figura 40 – Condutividade térmica para vários materiais usados na fusão e manutenção de metal líquido.[99]..... 51
Figura 41 – Detalhe do tubo de alumina partido. É visível a propagação de uma fissura ao longo do comprimento do tubo. 51
Figura 42 – Efeito da porosidade do refratário nas suas propriedades. 52
Figura 43 – Detalhe de um tubo de maior parede fissurado..... 52
Figura 44 – Conversão da flange em duas meias flanges com chanfreamento interior cónico. Na zona A está representado o enrolamento da fita de fibra refratária. 52
Figura 45 – Fotografia das duas meias flanges fixas ao tubo..... 52
Figura 46 – Seção da câmara de vazamento. 1 – Coquilha em grafite; 2 – Camisa de vazamento para análise metalográfica/ ensaios de tração; 3 – Gitagem; 4 – Camisa de vazamento para análise térmica; 5 – Placa arrefecedora com respetiva serpentina; 6 – Zona de introdução de resistências do tipo cartucho para aquecimento..... 54
Figura 47 – *Nipple* de grafite no seu estado inicial. 55
Figura 48 – Corte dos topos do *nipple*. O corte foi realizado com uma motosserra. 55
Figura 49 – Aspeto final do bloco de grafite. 55
Figura 50 – Acerto de faces e corte das meias coquilhas. 56
Figura 51 – Fixação das meias coquilhas. 56
Figura 52 – Pormenor do cortante e da aspiração. 56
Figura 53 – Início da furação. 56
Figura 54 - Pormenor do centramento da camisa de vazamento relativamente ao furo. ... 57
Figura 55 – Pormenor do acerto entre as faces da camisa e a coquilha..... 57
Figura 56 – Pormenor do acerto de profundidade de uma cavidade..... 57
Figura 57 – Pormenor da conclusão da furação das cavidades..... 57
Figura 58 – Armadura com dobradiça e fecho. 58
Figura 59 – Coquilha fechada com as respetivas resistências. 58
Figura 60 – Zona da coquilha fresada para receber os gitos descartáveis. 58
Figura 61 – Pormenor dos gitos descartáveis com os canais abertos e colados na coquilha. 58

Figura 62 – Validação da coquilha com enchimento e solidificação. 58
Figura 63 – CAD representativo de meia coquilha em grafite. 59
Figura 64 – Coquilha em grafite após maquinagem. 59
Figura 65 – Pormenor da base da coquilha em corte.1 – Base da coquilha; 2 – Vedante em fibra refratária; 3 - flange de vedação; 4 – Tubo de subida de metal. 59
Figura 66 – Pormenor da vedação entre os gitos e a base da coquilha. A porção assinalada a vermelho representa um rasgo no vedante que permitia a formação de um elemento arrefecedor após enchimento; 1 – gito descartável; 2 e 3 – Vedante em fibra refratária. 60
Figura 67 – Evolução dos gitos. Em cima está um exemplar de areia ligada a silicato de sódio e em baixo a versão final em gesso para fundição de precisão. 61
Figura 68 – Renderização do modelo CAD da caixa molde para as camisas de vazamento em silicato de sódio. 1 e 3 – Meia caixa molde; 2 – Macho; 4 – Base; 5 – Camisa de vazamento. 61
Figura 69 – Furação das tábuas que compunham o conjunto. 62
Figura 70 – Pormenor do acerto de furos e colagem. 62
Figura 71 – Pormenor do conjunto terminado. 62
Figura 72 – Porção de uma camisa de vazamento vista em corte. 62
Figura 73 – Caixa molde dos gitos descartáveis para fabrico em areia ligada com silicato de sódio. 62
Figura 74 – Resistência mecânica da areia ligada com silicato de sódio em função da temperatura. É notória a baixa resistência para a gama de temperaturas de trabalho em ligas leves.[103] 64
Figura 75 – Modelo em estereolitografia da camisa de vazamento. 65
Figura 76 – Molde em silicone para produção de camisas de vazamento. 65
Figura 77 – Conjunto de moldes para produção de camisas e gitos descartáveis. 65
Figura 78 – Enchimento do molde de silicone com gesso. 66
Figura 79 – Conjunto de gitos montados após remoção de arestas e lavagem. 66
Figura 80 – Termopar após soldadura. É possível observar o início de um revestimento com Teflon. 67
Figura 81 – Enrolamento para contenção de metal e marcação da furação para os termopares. 67
Figura 82 – Pormenor do alinhamento dos termopares. A seta indica a junta quente. 67

Figura 83 – Pormenor da distribuição dos termopares ao longo da altura da camisa de vazamento. 68
Figura 84 – Aspeto final da cablagem e enrolamento com Teflon nas zonas de saída da camisa. 68
Figura 85 – Colocação da camisa de vazamento no interior da coquilha. É possível observar na segunda câmara, a saída do gito. 68
Figura 86 – Pormenor da cablagem dos termopares no interior da câmara de vazamento a saírem da coquilha. 68
Figura 87 – Ligação da instrumentação ao barramento de aquisição de dados para 8 canais. 68
Figura 88 – Sistema de aquisição de temperaturas. A- Fonte de alimentação; B – Ligação em série das 2 placas de aquisição; C – Barramento para ligação dos termopares; D – Cablagem compensada tipo K; E - Interruptor de ligação do sistema. 69
Figura 89 – *Layout* do *software* de aquisição. É possível observar a disposição dos 8 canais de aquisição de temperatura (TC) ao longo do dispositivo de solidificação. 69
Figura 90 – Cadinho de manta refratária para solidificação dos metais puros para calibração do par placa de aquisição/cabos compensados. 70
Figura 91 – Experimentação de solidificação de um metal puro para calibração do par placa de aquisição/cabos compensados. A – Forno de ourives para fusão dos metais puros; B – Cadinho para solidificação; C – Barramento de ligação dos termopares aos cabos compensados. 70
Figura 92 – Curvas de arrefecimento dos diversos metais puros para calibração do sistema de aquisição. A, B, C e D são os diferentes canais de aquisição. 71
Figura 93 – Temperaturas de fusão obtidas em função das temperaturas reais. 71
Figura 94 – Distribuição do erro relativo de aquisição em função da temperatura após introdução dos fatores de ajuste presentes na Tabela 7. 72
Figura 95 – Meia placa de arrefecimento com os canais fresados para a passagem da água. A indição a azul representa a entrada de água, e a indicação vermelha a saída. 73
Figura 96 – Pormenor do termopar de superfície revestido e colado na placa de arrefecimento. 73
Figura 97 – Placa de arrefecimento montada, onde é possível ver o revestimento (a branco) de nitreto de boro, a junta de vedação e a fixação da tubagem por meio de abraçadeiras de aço. 74

Figura 98 – Amplitude térmica da serpentina de cobre durante a solidificação. A curva de arrefecimento do metal é referente a um termopar localizado no centro da camisa de vazamento. 74
Figura 99 – Pormenor do termopar fixo na interface entre a cavidade e o tubo de subida. Nesta versão de termopar, ainda não havia ponteiras de termopar descartáveis. 76
Figura 100 – Exemplo de um vazamento efetuado de forma correta. Apenas uma pequena porção de metal sólido restava no interior do tubo. Na versão final deste termopar já é possível ver a ponteira de aço inoxidável descartável assim como o elemento arrefecedor (1). 76
Figura 101 – Exemplo de um vazamento com final de ciclo tardio. É possível ver uma elevada porção de metal que ficou retida no interior do tubo e também um pedaço de tubo que ficou agarrado a esta porção. O tubo de vazamento ficou destruído. 77
Figura 102 – Montagem do controlo de enchimento e desgaseificação. A azul – Admissão e saída de árgon: i – Admissão de árgon da linha; ii – Saída de gás para desgaseificação; iii – Saída de gás para enchimento das moldações; iv – Escape de gás para final de vazamento. A vermelho – Grupos de funções: 1 – Desgaseificação; 2 – controlo de enchimento de metal até à coquilha de grafite; 3 – controlo de enchimento da moldação. A amarelo – acessórios de controlo: A – Seleção de grupos de funções; B – Regulação de caudal; C – Manómetro indicador da pressão de linha; D – Válvula de início e final de ciclo de enchimento; E – Contactor elétrico de início de ciclo; F – Válvula antirretorno; G – Válvula de escape de gás para final de ciclo; H – Início de ciclo para enchimento do tubo de subida de metal; I – Manoredutor de ajuste de pressão; J – Barómetro de baixa pressão (0 – 250 mbar); K – Caudalímetro com ajuste de caudal (0 -1,5 L/minuto). 78
Figura 103 – Ligação do barómetro diretamente à câmara do cadinho e respetiva válvula de escape (A). 79
Figura 104 – CAD representativo da montagem para a válvula de escape para o vazamento em baixa pressão. Este dispositivo permitia a afinação da pressão de segurança. A – representação do corpo da válvula presente na Figura 103; B – Mola de carga; C – *O-Ring* de vedação; D – Pistão de retenção; E – Armadura; F – Veio roscado para ajuste de pressão; G – Curva de ligação entre a válvula e o forno (Zona B da Figura 103). 80
Figura 105 – CAD representativo do desgaseificador portátil. A – Berbequim para transmissão de rotação; B – Entrada de árgon; C – Saída do árgon 81

Figura 106 – Vista em corte do desgaseificador. As setas indicam o percurso do árgon ao longo do desgaseificador. 81
Figura 107 – Desgaseificador concluído. É possível observar a ligação de árgon e o revestimento de nitreto de boro nas zonas que potencialmente contatariam com o alumínio líquido. 81
Figura 108 – Distribuição de bolhas de ar para diferentes níveis de rotação do rotor. 82
Figura 109 – Placa molde do fundidos a obter. 83
Figura 110 – Secagem da tinta de zircónia por meio de um maçarico. 83
Figura 111 – Pormenor do cadinho revestido com nitreto de boro. 83
Figura 112 – Carga inicial do forno composta por varetas de alumínio. 83
Figura 113 – Agitação do banho com a escumadeira. 83
Figura 114 – Desgaseificação com o desgaseificador portátil. 83
Figura 115 – Vazamento da amostra espetrométrica. 84
Figura 116 – Vazamento das moldações. 84
Figura 117 – Esquema representativo da sequência de formação da fase α. A laranja está representada a fase Ti(Al_x – Si_x) e a verde a fase α. 112
Figura 118– Parte do diagrama de equilíbrio Al-Ti-Si na zona mais rica em Al.[94] 113
Figura 119 – Diagrama de equilíbrio Al-B. A composição eutética é de 0,022% de B a 659,7 °C.[94] 115
Figura 120 – Efeito da deformação da liga-mãe no tamanho de grão. É possível verificar um forte efeito no tamanho de grão nas fases iniciais de deformação.[125] 118
Figura 121 – Efeito do tamanho médio das partículas no tamanho de grão. É possível verificar que atualmente não há conhecimento sobre o desvio encontrado neste trabalho.[125] 118
Figura 122 – Evolução do tamanho de grão numa corrente presente numa seção de 11 mm. Fonte: [141] 125
Figura 123 – Disposição experimental para teste de funcionamento da bobine indutora. 1 – Bobine indutora; 2 – Varão de teste em alumínio; 3 – Termopar de monitorização do entreferro; 4 – Multímetro para medição de temperatura; 5 – Inversor de frequência (Micromaster 420). 133
Figura 124 – Evolução da temperatura da bobine em corrente mínima em vazio. 133
Figura 125 – Pormenor do encaixe entre a moldação e a bobine indutora. É possível observar a manta refratária a envolver a camisa. Este tipo de montagem implicava que a manta refratária fosse comprimida entre a moldação e a bobine. 134

Figura 126 – Evolução da temperatura da bobine em serviço a 1,41 e 50 Hz. A verde está representado o aquecimento proveniente da moldação quente. A amarelo está representado o período de vazamento e acionamento do RMF. A vermelho está representado o período em que o metal foi removido do interior da moldação. 134
Figura 127 – Pormenor da abertura de rasgos nas lamelas de forma a aumentar a área específica para dissipação de calor. 135
Figura 128 – Acoplamento das ventoinhas de elevado caudal. Foram instaladas seis ventoinhas no total. 135
Figura 129 – Evolução da temperatura da bobine em vazio com corrente máxima após alterações na moldação e no aumento de refrigeração da carcaça da bobine. 136
Figura 130 – Evolução da temperatura da bobine com vazamento e solidificação completa em corrente máxima após alterações na moldação e no aumento de refrigeração da carcaça da bobine. 136
Figura 131 – RMF em funcionamento. É possível verificar o aparecimento da agitação na superfície do alumínio líquido. Nesta figura também é visível um termopar imerso no metal em solidificação. 136
Figura 132 – Tarugo de alumínio solidificado na presença de RMF. Na superfície do fundido é possível observar um padrão associado ao movimento do alumínio durante a sua solidificação. 136
Figura 133 – Módulo de aquisição de temperaturas de alta resolução. 137
Figura 134 – Comportamento do erro relativo para os dois canais após introdução dos fatores de ajuste. 138
Figura 135- Medição do campo longitudinal na FCUP. 139
Figura 136 – Representação das posições medidas no interior da bobine. As posições estão a vermelho e a figura retangular representa a cavidade da bobine. 139
Figura 137 – Pormenor da construção do sensor de campos magnéticos. Em cima está em detalhe o minúsculo sensor de Hall; em baixo, estão os terminais de ligação ao aparelho de medida. 140
Figura 138 – Medição do campo magnético rotativo. É possível ver o comportamento sinusoidal do potencial medido devido à passagem alternada de polos magnéticos opostos. 140
Figura 139 – Solidificação dirigida por meio de um tarugo de cobre arrefecedor. 141
Figura 140 – Detalhe da superfície formada pelo arrefecedor em contacto com o metal que estava presente na moldação. 141

Figura 141 – Macrografia obtida do vazamento realizado na Figura 139 e Figura 140. É possível distinguir 4 zonas de aspeto de grão diferente: 1 – Grão colunar com fator de aspeto pequeno; 2 – Grão colunar com fator de aspeto médio; 3 – Grão colunar com fator de aspeto elevado; 4 – Grão equiaxial grosseiro. 141
Figura 142 – Representação CAD da localização da remoção dos provetes e da sua direção relativa em relação ao fundido. A – Tarugo de cobre arrefecedor; B – Fundido; C – Termopar. 141
Figura 143 – Representação do modelo CAD do provete de tração. A representação a vermelho na figura é a área de contacto com as amarras. As unidades estão em milímetros. 142
Figura 144 – CAD representativo das amarras com o provete. Vista traseira. 143
Figura 145 - CAD representativo das amarras com o provete. Vista frontal. 143
Figura 146 – Amarras de tração após maquinagem. Nesta figura é possível observar os 2 parafusos centrais para fixação de uma amarra à outra até início de ensaio. 143
Figura 147 – Primeiro ensaio de tração num provete de alumínio da série 6xxx e a respetiva curva de tração. É possível observar o afastamento entre amarras e a estrição do provete no centro da zona útil. A curva de tração foi considerada válida devido ao aspeto que apresentava e a resistência do provete estava dentro do esperado. 143
Figura 148 – Representação CAD da pista de trabalho para o pantógrafo e respetivo resultado no bloco de aço. 144
Figura 149 – Diagrama de equilíbrio Al-Cu.[151] 196
Figura 150 - Pormenor do diagrama de equilíbrio Al-Cu-Si que representa a projeção de *liquidus*. O intervalo químico das ligas 354.0 e 355.0 está representado a cor vermelha.[155, 156] 197
Figura 151 – Bolsa da fase θ após aquecimento até 490 °C e arrefecida rapidamente em água. 199
Figura 152 – Bolsa da fase θ em bruto de fundido na liga 354. 199
Figura 153 – Espetro da composição química presente numa das partículas da bolsa da fase θ demonstrando a presença de Si. 199
Figura 154 - Micrografia exemplificativa do θ massivo e do θ eutético de uma microestrutura 354.0. No interior do círculo vermelho está uma colónia de θ massivo. No interior da elipse verde está uma colónia de θ eutético. Na Figura 152 é possível observar a estrutura intricada desta bolsa. 199

Figura 155 - Esquematização do eutético degenerado onde é possível ver as descontinuidades que ocorrem no seu interior. 200
Figura 156 – Diagrama de fases do sistema Al_2Cu-Si-Al_8Mg_5 na zona de elevado teor de alumínio. [163] 202
Figura 157 – Domínios de fases presentes no estado sólido do sistema Al_2Cu-Si-Al_8Mg_5 em zonas de elevado teor de alumínio.[164] 202
Figura 158 – Diagrama de fases onde está representada a solubilidade máxima no estado sólido dos vários elementos.[165] 204
Figura 159 – Seção de um diagrama *quasi*-ternário (Al)-Al_2Cu-Mg_2Si.[168] 205
Figura 160 – Seção de um diagrama *quasi*-ternário (Al)-Al_2CuMg-Mg_2Si.[168] 205
Figura 161 – Amostras radiografadas com teor baixo de hidrogénio. À esquerda está uma amostra solidificada a 1 atm, à direita está uma amostra solidificada a 0,01 atm.[181] 209
Figura 162 – Simples desdobramento e inflação do bifilme.[181] 209
Figura 163 – Desdobramento de um bifilme circinal.[181] 209
Figura 164 – Inflação do bifilme para valores tão elevados que este rompe e o crescimento do poro dá-se no exterior da membrana.[181] 210
Figura 165 – Inflação do bifilme num estado avançado da solidificação. A forma final do poro é irregular.[181] 210
Figura 166 - Evolução da fração sólida para diferentes teores de hidrogénio. A pressão parcial de H_2 de referência escolhida foi de 10000 MPa. Os dados foram obtidos diretamente por modelos matemáticos presentes em [183] assim como a pressão parcial em causa. 211
Figura 167 - Esquematização da progressão da solidificação e da redução de pressão no seio interdendrítico. Nota: a curva não está à escala da figura das dendrites.[183] 211
Figura 168– Diagrama de equilíbrio Al-H.[184] 211
Figura 169 – Solubilidade do hidrogénio durante a solidificação de alumínio. Fonte: [185] . 212
Figura 170 – Efeito do teor de hidrogénio na dimensão do poro para duas taxas de arrefecimento.[183] 213
Figura 171 - Esquematização de funcionamento do rotor e distribuição das bolhas gasosas. 217
Figura 172 - Esquematização do tratamento de alumínio por atomização e árgon em contra corrente. 218
Figura 173 – Ilustração do aspeto tipo de um partícula massiva de α. 219

Figura 174 – Ilustração do aspeto tipo de uma lamela de *β*. 220
Figura 175 – Esquematização de uma estrutura em bruto de fundição. As dendrites estão representadas com a respetiva segregação; a azul está representada a zona eutética; a rosa está representado o Si; a vermelho está representada a fase θ; a verde estão representados os compostos de Mg. 229
Figura 176 – Pormenor do diagrama de equilíbrio Al-Cu e as diversas zonas propostas de tratamento térmico. É possível ver que a gama de temperaturas para a solubilização ronda os 500°C. O ponto de solvus tem como coordenadas 548 °C e 5,7% de cobre.[225, 226] 231
Figura 177– Diagrama de equilíbrio do sistema Al-Mg.[228] 232
Figura 178 - Esquematização da formação de porosidade num ponto triplo durante o tratamento térmico de solubilização e respetiva comprovação fotográfica.[243] 241
Figura 179 – Esquematização da formação do *blistering* na superfície de um componente de alumínio e respetiva comprovação fotográfica.[245] 242
Figura 180 - Esquematização de curvas TTT para 3 ligas diferentes (A, B, C). A vermelho estão representadas 2 taxas de arrefecimento. A taxa com maior declive representa uma situação sem qualquer transformação. A taxa com o menor declive representa uma situação com transformação para a liga "A" 243
Figura 181- Representação da variação das taxas de arrefecimento para diferentes espessuras e meios de arrefecimento. É possível verificar que o meio que oferece taxas de arrefecimento mais baixas é o ar. A água à temperatura ambiente é a que impõe taxas mais elevadas.[254] 245
Figura 182 – Evolução dos coeficientes de difusão de alguns elementos na matriz de alumínio.[256] 246
Figura 183 – Evolução do tamanho da partícula (vermelho) e representação da zona empobrecida (bege). 247
Figura 184 – Variação da tensão em função da dimensão das partículas tendo em consideração se estas são deformáveis ou não. [259] 248
Figura 185 – Variação da extensão após rotura e da resistência à tração em estados de envelhecimento diferentes para a liga 2036.[14] 249
Figura 186 – Curva típica do aumento do endurecimento que ocorre no envelhecimento e a formação de várias fases em função do tempo de tratamento. É possível verificar que existem domínios sobreponíveis das diversas fases metaestáveis. Fonte: [265] 250

Figura 187 – Esquematização de uma célula unitária de $CuAl_2$. A verde estão representados os átomos de Cu e a vermelho os de Al. Não existem certezas se esta representação é válida para os precipitados θ que são formados no envelhecimento.[268] 252
Figura 188 - Aspeto de uma microestrutura acicular.[272] 253
Figura 189 – Aspeto de uma microestrutura do tipo lath-like ou bastonete. [272] 253
Figura 190 – Curvas representativas da evolução da fase ß'' e ß' 260 °C. 254
Figura 191 – Gráfico representativo da evolução do raio das partículas de ß' e ß'' a 260 °C. 254
Figura 192 – Propriedades de tração da liga 354 sujeita a diferentes tempos e temperaturas de envelhecimento. O índice m e h significam "minutos" e "horas" respetivamente.[281] 259
Figura 193 – Índice de qualidade para as 3 das temperaturas ensaiadas.[281] 259
Figura 194 – Gráfico representativo do efeito da temperatura na supressão da formação de algumas fases.[277] 260
Figura 195 – Diagrama da ligação elétrica e dispositivos.[293] 264
Figura 196 - Tensão máxima da malha cristalina em função do tempo de envelhecimento.[273] 265
Figura 197 – Ciclo de DSC adaptativo após melhorias sucessivas. 271
Figura 198 – Ciclo térmico para determinação da duração do primeiro patamar..... 272
Figura 199 – Tratamento térmico multi-patamar obtido. 273
Figura 200 – Gráfico comparativo do alongamento obtido com o tratamento térmico tradicional e o multipatamar. 274
Figura 201 – Gráfico comparativo do índice de qualidade com o tratamento térmico tradicional e o multipatamar. 274
Figura 202 – Montagem das amostras para polimento. Ao centro estão as amostras onde é possível ver em algumas cola extravasada. Na periferia está o anel de aço inoxidável também colado. 275
Figura 203 - CAD representativo da montagem da amostra com o termopar no cadinho da platina aquecida. A – Zona de aquecimento; B – Cadinho de grafite; C – Amostra da liga A354; D – Junção de medida; E – Discos de cobre; F – Termo-elementos tipo K; G – Cola refratária. 277
Figura 204 – Aspeto da montagem da platina aquecida com o termopar auxiliar. 277
Figura 205 – Fotografia de pormenor montagem com o uso dos dois termopares. 280

Figura 206 – Imagem SEM da amostra colada no cadinho. É possível observar a colagem dos termo-elementos e da amostra pela cola de grafite. 280
Figura 207 – Montagem experimental no interior do ESEM onde é possível ver todo o tipo de ligações que esta experiência teve. A – Ligação do termopar de controlo da platina de aquecimento; B – Ligação da potência da platina de aquecimento; C – Escudo térmico; D – Termopares para sinal diferencial; E – Ligação da refrigeração da platina de aquecimento; F –Platina de aquecimento. 280
Figura 208 – Montagem no exterior do ESEM. É possível ver o equipamento de aquisição, respetivo PC para guardar os dados e, algumas das ligações. A – Câmara do ESEM; B – DAQ Superlogics; C – Ligação à massa do microscópio; D – PC para registo. 280

1. SOLIDIFICAÇÃO

1.1. Introdução ao alumínio

1.1.1. Evolução da produção de alumínio

O alumínio é o elemento metálico mais abundante na crosta terrestre. Apesar da sua abundância, só foi obtido como metal a partir de óxido de alumínio no início do século XIX. O minério bauxite que continha 52% de óxido de alumínio foi descoberto no sul de França por Berthier em 1821. Em 1825, Christian Oersted conseguiu obter pequenas quantidades de alumínio impuro pelo aquecimento de cloreto de alumínio em amálgama e por destilação do mercúrio. Este processo foi melhorado entre 1827 e 1845 por Frederick Wohler, que substituiu o mercúrio pelo potássio e otimizou a desidratação do óxido de alumínio. Após esta melhorias, Wohler conseguiu determinar a densidade deste elemento.[1] Apesar da viabilidade da produção de alumínio, este ainda era demasiado dispendioso para poder ser produzido comercialmente. Em 1854 Deville conseguiu desenvolver um processo mais económico, substituindo o potássio pelo sódio, passando a usar assim tetracloroaluminato de sódio. Após este processo, em 1886 a produção passou a ser eletrolítica. Esta técnica já tinha sido tentada por Davy, e que Deville conseguiu com sucesso em 1854. Devido à indisponibilidade de abundância elétrica da altura, este processo ficou em suspenso até 1886, altura em que o dínamo foi inventado e Hall e Heroult desenvolveram um método que ainda é usado até hoje para a produção de alumínio por via electrolítica. Este novo método consistia na dissolução de óxido de alumínio em criolite fundida. A este líquido fazia-se passar então uma corrente elétrica que desta forma precipitava o alumínio.[1]

A produção de alumínio foi estável durante bastante tempo até que sofreu uma brusca aceleração a partir do ano 2000. A zona da Ásia foi a responsável por esta procura e também passou a ser a zona do globo com maior consumo e também maior produção (Figura 1 e Figura 2). Esta aceleração brusca ter-se-á devido à abertura dos mercados chineses e de valorizações importantes em bolsa. A produção primária de alumínio no resto do mundo tem aumentado ao longo de vinte anos de uma forma linear e discreta. A exceção a estes casos de aumento de produção são os EUA que, no final do ano 2000, entraram em declínio oscilante até ao presente momento. O consumo de alumínio tem aumentado de forma gradual nos EUA e Ásia. Por outro lado o consumo por parte da Europa tem aumentado também, mas, de uma forma muito menor.

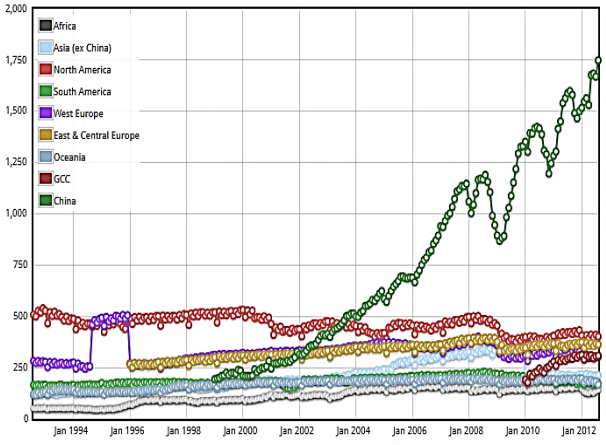


Figura 1 - Produção primária de alumínio para o período compreendido entre Agosto 1992 – Agosto 2012. [2]

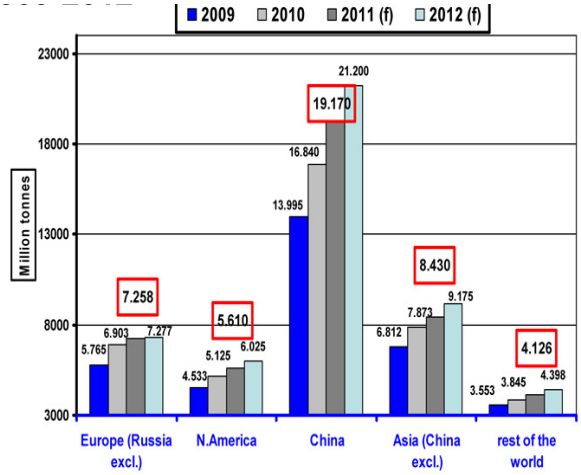


Figura 2 - Consumo de alumínio pelas diversas zonas do mundo. [3]

A produção de alumínio leva dois caminhos, o da reciclagem e a partir da produção de alumina oriunda da bauxite. Até aos anos 60, a reciclagem do alumínio era praticamente nula; até aquela altura, todo o alumínio era de produção primária (diretamente do minério). Este facto pode ser observado na Figura 3. Atualmente, e, devido à elevada procura de alumínio a partir do ano 2000, a reciclagem aumentou bastante, mas sem conseguir acompanhar a velocidade que a procura tomou.

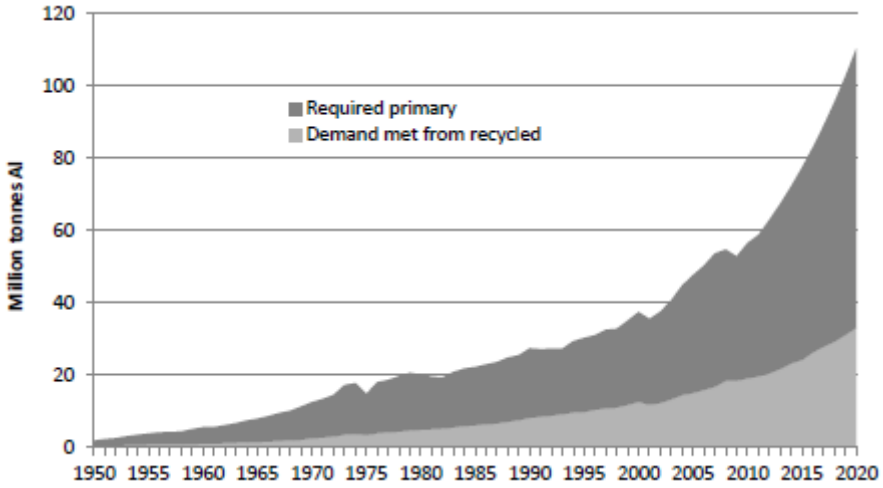


Figura 3 - Procura de alumínio para o período compreendido entre 1950 e 2020.[4]

O fluxo de produção do minério e do alumínio está presente na Figura 4.

É importante realçar que a produção de lingotes de alumínio apenas contém cerca de 40 % de alumínio proveniente da transformação do minério, 40% oriundo da refusão de alumínio e 20% da reciclagem.

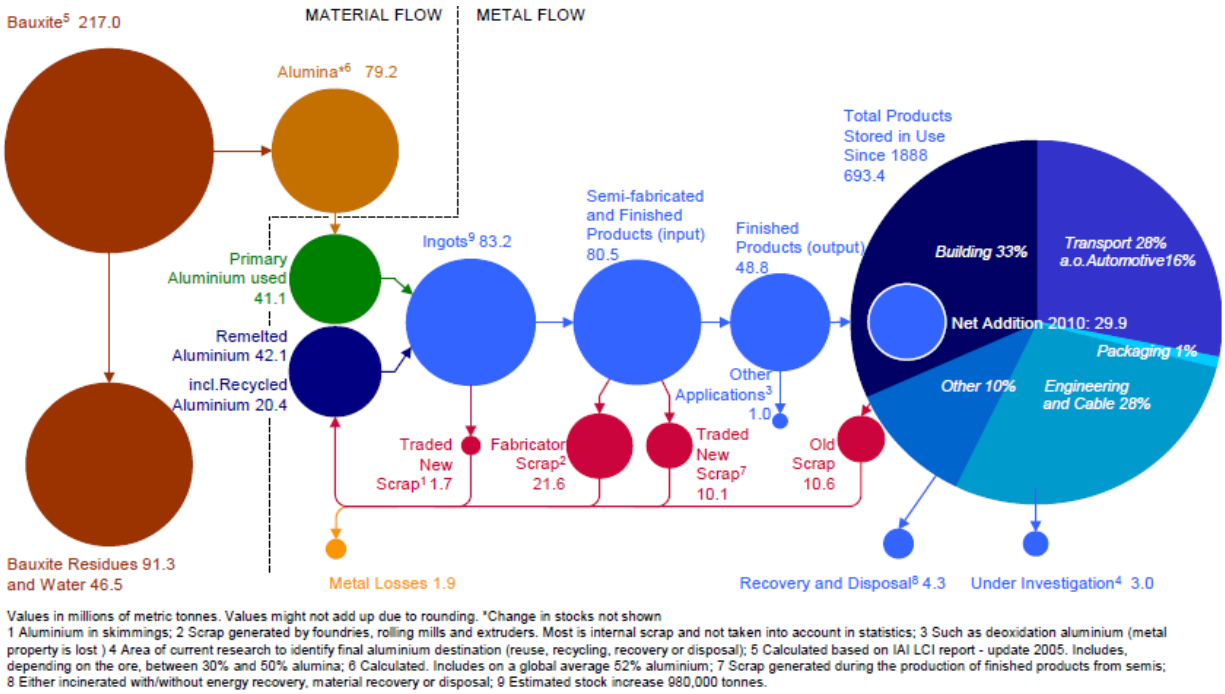


Figura 4 – Fluxo de produção global do alumínio.[5]

Desde a produção de lingotes até à saída de produtos finais ou semi-fabricados existe a produção de uns espantosos 40% em sucatas que são aproveitadas para reciclagem. Os produtos finais de alumínio estão essencialmente distribuídos por 3 áreas: construção, transportes e cablagem.

Uma vez que esta dissertação está centrada em processos de fundição, é importante perceber como estão distribuídos os produtos fundidos pelas diferentes áreas de aplicação. Na Figura 5 é possível observar que o setor dos transportes é o principal consumidor de alumínio vazado (75%), seguido do setor de construção de máquinas (14%).[6]

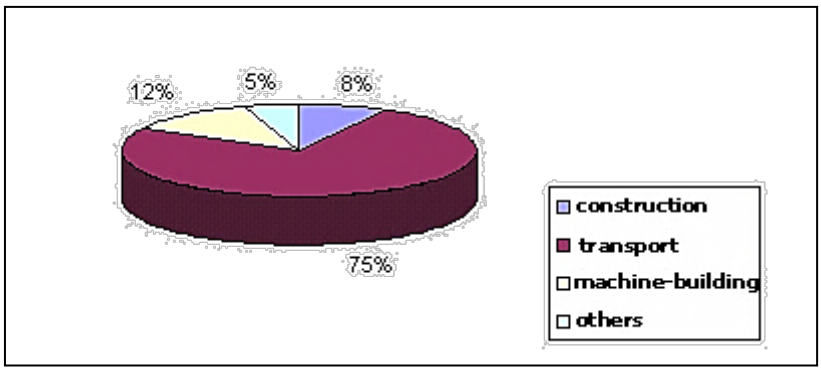


Figura 5 - Distribuição do consumo de ligas de alumínio vazáveis pelos diversos tipos de aplicações.[6]

1.1.2. Ligas de fundição

A entidade americana Aluminum Association agrupou as ligas de alumínio para fundição pelos diferentes elementos de liga e tenta que estas sejam reconhecidas a nível internacional. Assim surgiram oito grupos de ligas diferentes cuja designação é composta por quatro dígitos, sendo o primeiro o que define cada um dos grupos:

- → 1*xx.x*: Não ligado e de composição química controlada;
- → 2*xx.x*: Ligas de Al-Cu, sendo o Cu o principal elemento de liga;
- → 3*xx.x*: Ligas Al-Si, contém também Mg e/ou Cu;
- → 4*xx.x*: Ligas binárias Al-Si;
- → 5*xx.x*: Ligas de Al-Mg, sendo o Mg o principal elemento de liga;
- → 6*xx.x*: Ainda sem uso;
- → 7*xx.x*: Ligas Al-Zn, sendo o Zn o principal elemento de liga e que habitualmente também pode conter Cu, Mg, Cr ou Mn; estes elementos podem existir individualmente ou de forma combinada;
- → 8*xx.x*: Ligas de Al-Sn, sendo o Sn o principal elemento de liga;
- → 9*xx.x*: Ainda sem uso.

Os dígitos seguintes, à exceção da parte decimal, são números arbitrários que designam uma liga no interior do grupo. A parte decimal significa que se trata de um fundido (.0), ou de lingote (.1 ou .2)

1.1.3. Produtos das ligas AlSiCuMg (3xx.x)

Os produtos que são manufaturados por processos de fundição com o grupo de ligas 3xx.x são normalmente componentes de alta performance para a indústria dos transportes e aeroespacial. De entre estes produtos, um dos que se podem considerar mais comuns será o impulsor da câmara fria dos turbo compressores (Figura 6) e partes da tubagem do sistema de alimentação do motor *Vulcain 2* do foguetão *Ariane 5* (Figura 7). Para estes casos, são esperadas muito elevadas resistências mecânicas e também alguma ductilidade, com índices de falha muito baixas. Este grupo de ligas pertence a uma classe muito restrita que, segundo a *ASM International*, dão origem a produtos designados por Premium Engineered Castings:

"A premium engineered casting is one that provides higher levels of quality and reliability than found in conventionally produced castings. Premium engineering includes intimately detailed design and control of each step in the manufacturing sequence. The results are minimally variable premium strength, ductility, soundness, dimensional control, and finish. Castings of this classification are notable primarily for mechanical property performance that reflects extreme soundness, fine dendrite-arm spacing, and well-refined grain structure. Premium engineered casting objectives require the use of chemical compositions competent to display superior properties."[7]

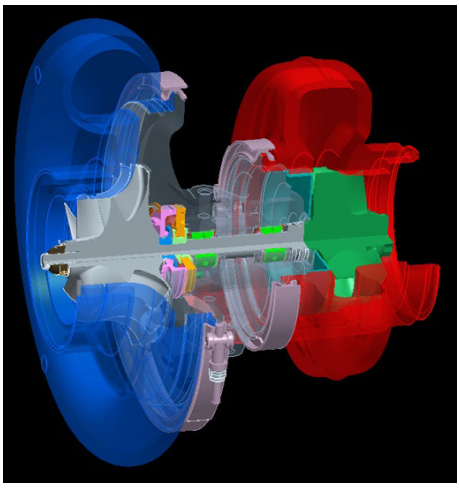


Figura 6 - Turbo compressor. A área azul é a zona fria e de compressão; no seu interior está o impulsor de liga de alumínio que é acelerado pelo veio que por sua vez é solidário com a turbina de escape de combustão. [8]



Figura 7 - Visa de pormenor do motor *Vulcain 2* do foguetão *Ariane 5*.[9]

1.2. Liga em estudo

A liga em estudo durante a parte experimental foi a 354.0. A composição química da liga está descrita na Tabela 1.

Tabela 1 - Gamas de trabalho e limites máximos para a liga em estudo.

		Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ni	Zn	Ti	Não especificados		Al
										Cada	Total	
Norma internacional[10]	354.0	8,6-9,4	max. 0,9	1,6-2,0	max. 0,1	0,4-0,6	…	max. 0,1	max. 0,2	0,05	0,15	resto

Os elementos de liga podem ser divididos em duas classes:

i. Elementos de liga funcionais;
ii. Elementos de liga acessórios.

Fazem parte do primeiro grupo os elementos base: Al, Cu, Mg e Si. Do segundo grupo o Ti, Sr, Sb ou o B que são afinadores e modificadores de grão. Podem ainda aparecer outros elementos e que são impurezas. Estes são, o Fe, Mn, e o Ca.

1.2.1. Silício – Principal elemento de liga

As ligas do grupo 3xx.x têm como principal elemento de liga o silício. Este elemento é um forte auxiliar na altura de vazamento, pois confere maior fluidez ao metal líquido. [11]
A maior fluidez é devida ao elevado calor latente de fusão do silício (cerca de cinco vezes maior que o do alumínio) que desta forma mantém a liga quente mais tempo durante o enchimento. Tem também um papel importante sobre a alimentação do fundido, uma vez que as fases eutéticas que se formam na solidificação têm um peso específico mais baixo do que o alumínio. O silício que está presente na microestrutura é de muito elevada pureza e com uma densidade de 2,33 $g.cm^{-3}$; já por outro lado, o alumínio tem uma densidade de 2,70 $g.cm^{-3}$.[12] Além disto, com o aumento do teor em silício, o coeficiente de expansão térmica[i] baixa, a dureza aumenta e a resistência ao desgaste também aumenta. [12-16]
Warmuzek[14] refere a possibilidade da existência de três gamas de teor de adição (em massa) deste elemento:

i. 0-0,01%
   Neste intervalo verifica-se um aumento de propriedades mecânicas[ii] por efeito de solução sólida. A distorção da malha é causada pela diferença de tamanho dos átomos de soluto relativamente ao tamanho dos átomos de alumínio.[17, 18]
   A solubilidade máxima do Si no alumínio é de 1,6 % à temperatura eutética;
ii. 0,01-1,65%
   Para este intervalo de teores de adição, verifica-se que existe a possibilidade do endurecimento por precipitação. Se durante a solidificação for aplicada

[i] - A contração linear do alumínio é de 23,1 $10^{-6}.K^{-1}$ e do silício é de 2,6 $10^{-6}.K^{-1}$
[ii] - O Rm aumenta, R0.2 aumenta e a dutilidade diminui.

uma taxa de arrefecimento suficientemente elevada, a matriz de alumínio α fica sobressaturada em Si.

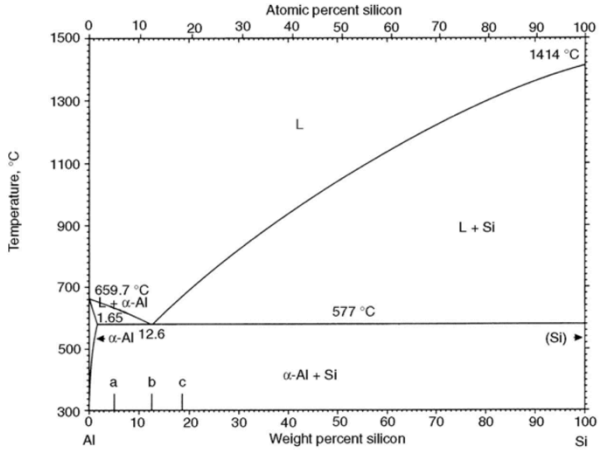


Figura 8 – Diagrama de equilíbrio Al-Si.[19]

Em condições de equilíbrio termodinâmico, o Si difunde e precipita sob a forma de partículas dispersas na família de planos $\{111\}$ e $\{100\}$. O aumento da dureza do fundido não é somente proporcional à fração de precipitados, mas também variável com a distância entre os precipitados, a dimensão destes e do desarranjo interfacial entre as partículas e a matriz. Mais detalhes sobre os fenómenos de endurecimento por precipitação podem ser encontrados desde a página 246 até à página 252. No entanto, avança-se que o endurecimento por precipitação segue o que se descreve na Figura 9.

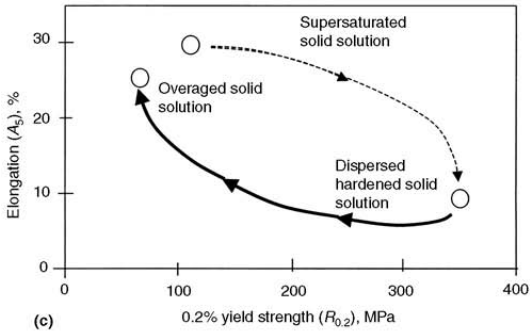


Figura 9 – Variação da extensão após rotura e da resistência à tração em condições de envelhecimento diferentes.[14]

iii. >1,65%

Para valores maiores do que 1,65% em peso, as duas fases (α e Si) coexistem e as propriedades mecânicas surgem da combinação das propriedades destas duas fases e das interfaces por elas formadas. [14]

Naturalmente, o teor de silício determina se estas ligas são hipoeutéticas, eutéticas ou hipereutéticas. As ligas são hipoeutéticas se o teor de silício for inferior a 12,6% (em peso), o que é o caso das ligas em estudo. [14]

1.2.2. Solidificação das ligas Al-Si hipoeutéticas

A solidificação nas ligas Al-Si hipoeutéticas inicia-se com a precipitação da fase α de alumínio e, à medida que a liga solidifica, o teor em Si no líquido aumenta até se atingir a composição eutética à temperatura eutética de 577 °C. A esta temperatura, a concentração de Si no líquido é de 12,6% e no sólido α 1,65%.[iii] [10, 20, 21] Em alternativa a esta sequência de precipitação, existem estudos recentes que apontam para a formação de silício primário em ligas hipoeutéticas. Wang *et al.*[22, 23] reportam que tal facto se deve à rejeição de silício na superfície do alumínio sólido, levando à formação de pequenos agregados Si-Si que depois crescem. Foi também avançado que o aparecimento das partículas de silício primário acontece sempre que a composição local ultrapasse a composição eutética, pelo que a redistribuição de soluto desempenha um papel fundamental no aparecimento destas fases. O aparecimento do silício primário nas ligas hipoeutéticas parece ser independente da taxa de arrefecimento; no entanto, a sua quantidade e tamanho diminuem à medida que a taxa de arrefecimento aumenta.[22, 23]

Após a temperatura da reação eutética, formam-se dois constituintes em simultâneo: α eutético (α_{eu}) e silício eutético (Si_{eu}).[10] Existem indícios que a célula eutética nucleia nas pontas das dendrites de α e que afasta as pontas dos braços secundários das dendrites vizinhas em alternativa ao preenchimento dos envelopes interdendríticos. [24] Este pressuposto só é válido para os casos sem modificadores de eutético (Figura 20 da página 23). O tema da modificação do Si_{eu} será tratado mais à frente.

A distinção do α_{eu} relativamente ao α primário em observação *in-situ* só pode ser eficientemente efetuada se houver contrastação do enriquecimento em Si. A distinção pode ser conseguida através de microscopia eletrónica de varrimento com a possibilidade de construção de mapas de elementos químicos detetados em espetroscopia de raio-X.

[iii] - Ver Figura 8 na página anterior.

O princípio de funcionamento tem como base a captura de eletrões com energia caraterística do elemento após bombardeamento da amostra por um feixe de eletrões. A construção da imagem é feita pela sobreposição da contagem dos fotões caraterísticos e da posição relativa onde o feixe de eletrões se encontra. [26] Outra forma de observação, e mais expedita, consiste na contrastação de uma amostra metalográfica com polimento fino na solução de Keller diluída a 1:10.[iv]

Supõe-se que a nucleação de α_{eu} se dê na proximidade das dendrites primárias de α e que aquela fase se desenvolva apenas um pouco, permitindo uma relação epitaxial relativamente às dendrites primárias de α.[v][24, 27] A deteção da orientação cristalográfica de α_{eu} é possível se for usada a técnica EBSD (Electron Backscattered Diffration) ou EBSP (Electron Backscattered Pattern) – *Ver bloco "EBSD"*. A solubilidade de Si é máxima no α à temperatura eutética e decresce progressivamente à medida que o arrefecimento ocorre no estado sólido.[10] A difusão após a reação eutética afeta e muito a distribuição de silício ao longo do perfil transversal da dendrite. Casos há em que o interior da dendrite de α primário contém um valor de Si bem mais elevado do que os bordos da dendrite. Isto acontece devido a taxas de

EBSD

Esta é uma técnica bastante útil, pois permite sobrepor duas tecnologias de microscopia eletrónica de varrimento. A partir da deteção de planos cristalográficos das várias fases/grãos é possível construir um mapa de planos existentes provenientes da imagem de eletrões secundários. Ou seja, é possível fazer uma análise de orientação cristalina nas áreas de interesse. O princípio de funcionamento desta técnica rege-se pela interação elástica dos eletrões provenientes do feixe de eletrões e o material. Após bombardeamento com o feixe de eletrões, há desvios naturais devido ao impacto e interação elástica com o centro do átomo e a sua periferia. Normalmente a amostra está posicionada 70º relativamente ao feixe de eletrões, no entanto existe a possibilidade de esta estar entre e 40º e 80º. Após o impacto com este plano inclinado, há eletrões que são difratados e que obedecem à lei de Bragg[A]. Estes eletrões são então captados numa tela fosforescente, emitindo, portanto, luz. Atrás desta tela está acoplado um CCD[B] que capta a imagem. A imagem captada são as linhas (ou bandas) de Kikuchi. Após a captura, a imagem é processada por um algoritmo que interpreta quais os planos cristalográficos detetados para a zona em causa. [24]

O resultado final é uma imagem de fácil compreensão que contém o aspeto de forma das fases, com cores que estão associados a desorientações cristalográficas

Para este tipo de técnica, a preparação da amostra tem de ser bastante cuidada, sendo vulgar recorrer-se a polimento eletrolítico e/ou ao polimento com canhão de iões. Este tipo de preparação de amostra é necessário, uma vez que a superfície poderá estar deformada e provocar a deteção de orientações cristalográficas diferentes da realidade, ou até mesmo ausência de orientação. [25]

A- A lei de Bragg é definida por: $n\lambda=2d \sin\theta$. λ - comprimento de onda dos raios-X incidente, d – distência entre planos cristalográficos, θ – ângulo de incidência do feixe de raios-X, n – número inteiro.

B – CCD – Charged-coupled device. É um dispositivo que converte o sinal luminoso em impulsos elétricos por meio de células fotoelétricas.

[iv] - 20 ml H20 + 20 ml HNO3 + 20 ml HCl + 5 ml HF a 40%

[v] - Suposição válida para ligas de alta pureza até 150 ppm de Sr ou em ligas com valores de Sr muito altos (500 ppm), mas em ligas de pureza comercial e com adições de Sr em quantidades de práticas normais (150 ~ 300 ppm), isto já não se verifica.

arrefecimento baixas que permitem o crescimento das partículas de Si, empobrecendo localmente os bordos das dendrites. Desta forma existe uma aparente inversão do gradiente de concentração de Si na dendrite.[28-30] A nucleação do Si_{eu} pode ocorrer em diversas impurezas e, à medida que esta fase se desenvolve na solidificação, o líquido que a rodeia está enriquecido em alumínio.[24] Existem indícios que apontam como agentes nucleadores do Si_{eu} o AlP[vi], As, S, Se, Te, óxidos e compostos intermetálicos de ferro.[24, 27, 31] Dinnis *et al.*[24] apontam para um crescimento de extensões de Si (que podem comunicar entre si) a partir de um único cristal de silício. Esta observação pôde ser efetuada devido a uma técnica de exploração de microscopia ótica ou FIB – ver FIB na pág. 34 - que permite a observação tridimensional do Si_{eu}. A estrutura do Si também poderá ser observada tridimensionalmente se todo o alumínio que está ao seu redor, for dissolvido[vii].[24, 32] Mais recentemente, Nafisi *et al.*[33] aliaram a técnica FIB a SEM de alta resolução e de baixa tensão de aceleração, e propuseram um novo mecanismo de nucleação do α_{eu} e do Si_{eu}. Estes autores demonstraram que na superfície das dendrites nucleia a fase eutética de alumínio sob a forma de espigões e que tal morfologia é devida à elevada concentração em silício no líquido interdendrítico e à eventual segregação de pequenas partículas de silício relativamente arredondadas. Sob algumas destas partículas de Si irá nuclear o Si eutético. Estas partículas de silício funcionam da mesma forma que o AlP e os compostos já mencionados anteriormente.[33] Aparentemente e segundo *Sun et al.,*[34] o alumínio eutético não tem a mesma orientação cristalográfica que as dendrites primárias de onde ele se desenvolve. Isto contradiz o que foi referido anteriormente, demonstrando que é necessária mais investigação sobre este domínio.

1.2.3. Morfologia e caraterísticas do Si

A forma de ocorrência do Si tem normalmente a figura de bastonetes/lamelas e de interface facetada com o alumínio se observada em microscopia ótica. O Si não necessita de qualquer contrastação em microscopia ótica uma vez que é um material de coloração muito diferente da matriz metálica. Apresenta-se de cor cinza azulada no interior da matriz metálica de cor branca.[35]

[vi] - O composto AlP tem uma estrutura cúbica semelhante ao Si e com um parâmetro de malha também favorável. Este composto existe em 10 a 20 ppm nas ligas de pureza comercial

[vii] - Para a dissolução da matriz pode ser usado por exemplo: 5% de HCl e 10% de HF

A justificação mais simples da génese facetada é que esta fase ao crescer, a sua interface sólido/líquido é aproximadamente plana à escala atómica, ao invés da fase α. Além da planeza atómica, o Si apresenta problemas de crescimento devido à necessidade de sobrearrefecimentos maiores que a fase α_{eu} e o seu crescimento só é possível de ocorrer em direções e planos cristalográficos preferenciais (111). Isto leva a que durante a solidificação, esta fase tenha problemas de crescimento com o alinhamento da direção do gradiente de temperatura. Este tipo de desorientação origina crescimentos ramificados e interrompidos, originando portanto uma forma de eutético irregular tal como pode ser observado na Figura 10. [25, 36-38]

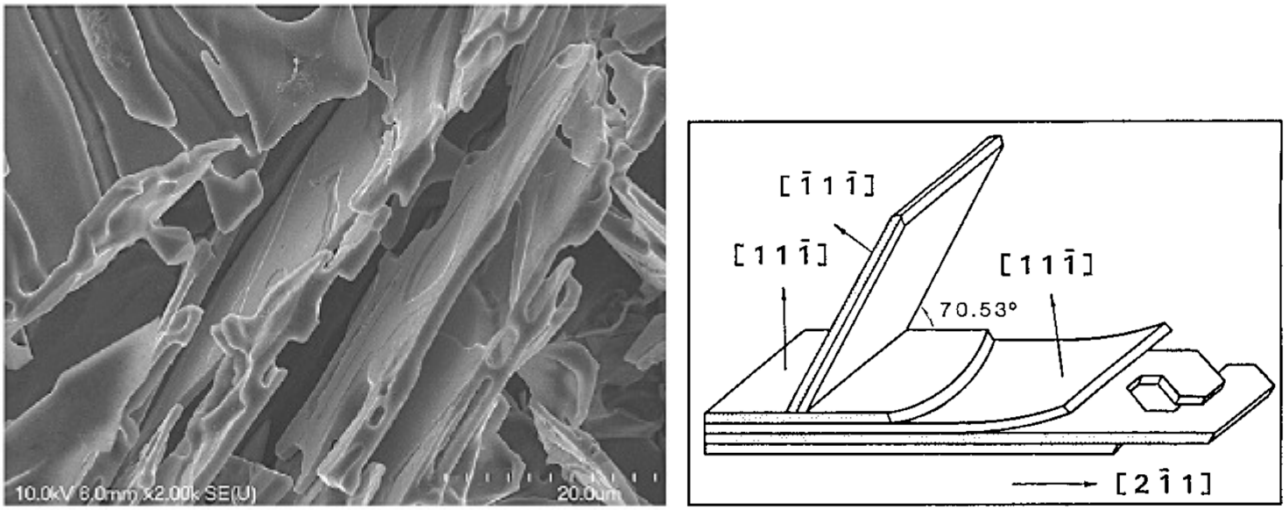


Figura 10 – Silício eutético observado em SEM após dissolução profunda e esquematização do crescimento.[33, 37]

Esta fase tem como estrutura cristalina uma célula cúbica tipo diamante, em que as ligações atómicas são do tipo covalente. A célula unitária é formada por 8 tetraedros. Cada tetraedro é formado pela ligação de um átomo de Si a 4 outros átomos (também de Si) – Ver Figura 11.

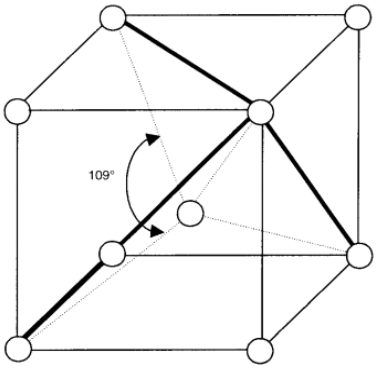


Figura 11 – Esquema da célula unitária de Si.[14]

Esta fase é bastante dura (1000-1200 HV) e incapaz de se deformar plasticamente, tal como se pode ver na Figura 12. [14, 25, 39, 40]

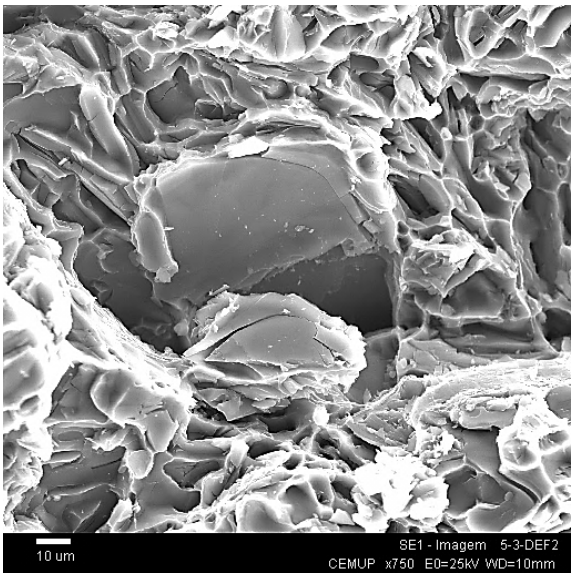


Figura 12 - Fratura frágil de uma partícula de silício envolvida na matriz dúctil de alumínio.

O resultado final da solidificação é composto por α primário sob a forma dendrítica, α_{eu} e Si_{eu} como fases interdendríticas (Figura 13).

Tal como já foi referido, existe no entanto a hipótese de ocorrência de outras formas de Si nas ligas hipoeutéticas que por vezes aparecem e coexistem com o Si_{eu}. Nestas situações, o silício poderá também tomar a forma de Si primário, que tem uma configuração do tipo cuboide com um tamanho bem superior ao Si_{eu}. Em acréscimo às razões referidas anteriormente, existem autores que apontam para a possibilidade da precipitação desta fase na presença de compostos Al-B-Mg-Si e P. [41]

Se a liga for aditivada com elementos capazes de modificar o silício eutético, este pode apresentar-se de forma fibrosa.[viii]

[viii] - Este tema será abordado com pormenor mais à frente.

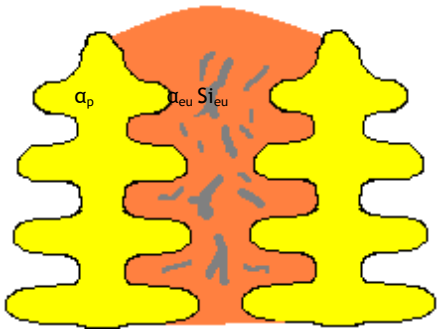


Figura 13 - Ilustração da estrutura resultante após solidificação. Zona laranja – α_{eu}; Cinza – Si_{eu} ; Amarelo – Dendrites de α_p.

1.2.4. Efeito da ação mecânica no grupo Al-Si

Já foi referido anteriormente que a microestrutura de uma liga Al-Si é constituída por fases frágeis e duras (Si) inseridas numa matriz dúctil de alumínio. Quando é exercida uma força neste tipo de material, a tensão resultante consegue ser calculada se for assumido que esta é linearmente dependente da fração volúmica de Si:

$$\sigma = \sigma_\alpha + V_V^{Si}\left(\sigma_{Si} - \sigma_\alpha\right) \qquad . 1$$

onde σ é a tensão no material, σ_α é a tensão no volume de alumínio, $\boldsymbol{V_V^{Si}}$ é a fração volúmica de silício e σ_{Si} é a tensão no volume de silício.

No entanto a equação 1 é demasiado simplista pois não tem em conta o tamanho, morfologia, e a distribuição das fases frágeis.

As propriedades mecânicas do fundido podem ser influenciadas se for exercido controlo sobre algumas caraterísticas do Si, tais como a fração volúmica, tamanho, morfologia, distribuição e concentração - Figura 14. Complicando mais um pouco a definição analítica da resistência mecânica e tendo em conta já alguns aspetos microestruturais, surge a equação de Hall-Petch[ix] que tem em conta:

1. A resistência da malha metálica ao movimento de deslocações;
2. Resistência à passagem da deslocação numa fronteira de grão;
3. Diâmetro do grão;

mas que é influenciada por:

[ix] - $\sigma_t = \sigma_m + \sigma_d + \sigma_s + \sigma_p + kd^{-0.5}$; σ_t - Tensão total; σ_m - tensão natural da malha; σ_d- Tensão provocada por interação das deslocações; σ_s - Tensão causada por átomos em solução; σ_p - Tensão provocada por precipitados; k – constante do material; d – Tamanho de grão.

1. Espaçamento dos braços secundários das dendrites;[x,xi]
2. O tamanho das partículas de Si (γ). [xi][14]

Fração	Forma	Tamanho	Morfologia	Distribuição	Concentração
f=12,5%	vs	vs	vs	vs	vs

Figura 14 – Esquematização de alguns níveis das variáveis que a morfologia e distribuição do Si podem assumir.

De todos os aspetos, os que mais influenciam a resistência mecânica do material são de longe a forma, (Figura 15) o tamanho, e a distribuição do silício que segue uma distribuição estatística log-normal.[28]

Estas partículas, quando solicitadas mecanicamente, funcionam como elos mais fracos da microestrutura global porque têm em seu redor um campo de tensões muito grande. O fator concentração de tensões é definido pelo quociente entre o comprimento e a largura da lamela de silício. Esta situação faz com que as partículas com morfologia acicular sejam mais propensas a fissurar primeiro.[14]

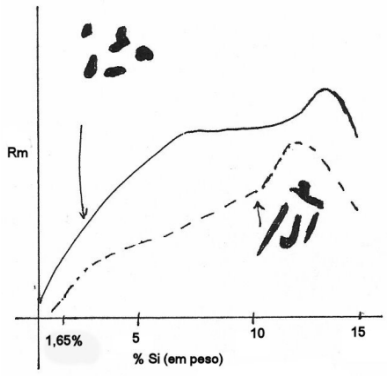


Figura 15 - Evolução da resistência à tração tendo em conta a forma do silício eutético. É de realce que o aspeto esferoidal tem sempre uma maior resistência à tração do que o aspeto acicular. [14]

[x] - O espaçamento dos braços secundários das dendrites (SDAS – Secondary Dendritic Arm Spacing, ou λ_2) é definido pela distância que existe entre o eixo de um braço secundário e os eixos dos braços secundários vizinhos.

[xi] - Alguns autores determinaram que o Rm e o $R_{0,2}$ para a liga C356 podem ser definidos pela seguinte equação:

$R_{m_{0,2}} = k + k_{a,b}\gamma^{-1/2} + k_{c,d}\lambda_2^{-1/2}$; onde k_a, k_c e k_b, k_d são constantes empíricas referentes a R_m e $R_{0,2}$, respetivamente.

A propagação de uma fissura nas ligas Al-Si é normalmente abordada como se de um material compósito se tratasse. A matriz de alumínio é dúctil e as partículas de Si que nela estão embebidas são frágeis e muito duras.

Vários autores afirmam que os materiais deste tipo podem ser considerados compósitos a nível local ou mais vulgarmente conhecidos como materiais compósitos *in-situ*. A fissuração nestes materiais ocorre em três etapas:

1. Início da fissura nas partículas de Si e/ou na interface deste com α[xii];[42]
2. Propagação da fissura nas regiões interdendríticas;
3. Rotura da matriz.

O início da fissura nas partículas de silício está diretamente ligado à direção do maior diâmetro das partículas e à direção de aplicação da tensão.[43] Até ao momento, os relatos encontrados divulgam que a interface de ligação entre o Si e o alumínio é suficientemente resistente, não aparentando que exista interrupção da coesão entre as duas fases.[44] É conhecido que a resistência máxima à tração destas partículas envoltas em alumínio é de ≈700 MPa. Isto provoca a seguinte condição: se o eixo principal da partícula for aproximadamente paralelo à direção de tensão aplicada, a fratura ocorre com enorme facilidade, se comparada com uma partícula vizinha de volume e forma aproximadamente iguais com um eixo principal normal à força aplicada. [43]

Esta questão é mais facilmente compreendida se forem considerados alguns pressupostos:

1. Se as lamelas de Si forem vistas como bastonetes de diâmetro constante com as extremidades esféricas,
2. que não há qualquer tipo de problema de adesão com a matriz de alumínio,
3. e se k for a constante de proporcionalidade entre o raio do bastonete (r) e o comprimento que fica compreendido entre os centros das semiesferas (conforme esquematizado na Figura 16).

É possível prever que o bastonete que está na posição horizontal tem uma maior resistência à tração pois tem uma área maior do que a partícula vertical sujeita à mesma força de tração. A constante de proporcionalidade tem um efeito muito grande na tensão aplicada na partícula mesmo para pequenos valores de k.

[xii] - Até ao momento ainda não foram encontradas provas sobre o papel que o desarranjo interfacial tem no início da fissura no interior da partícula, embora fossem encontradas provas que a fissura pode ter início na interface ou no interior da partícula.

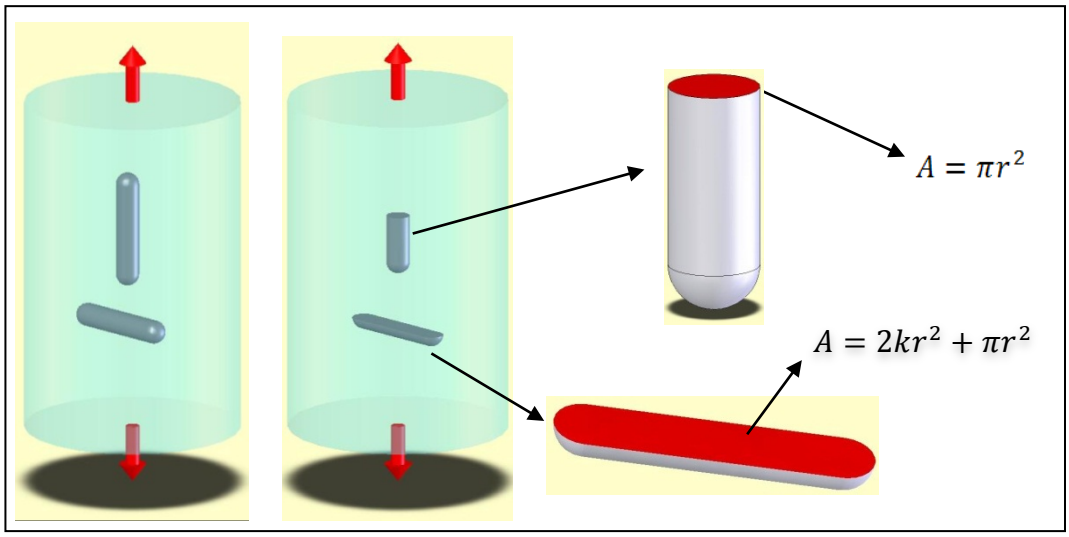


Figura 16 - Esquema de dois bastonetes de Si sob tensão de tração. A tensão na partícula vertical de Si, σ_v, é definida por $\sigma_v = \frac{F}{\pi r^2}$. A tensão na partícula horizontal de Si, σ_h, é definida por $\sigma_v = \frac{F}{2kr^2+\pi r^2}$.

No entanto, segundo alguma bibliografia, não foram encontradas provas que a orientação das partículas tenha um papel fulcral no início da fratura, ficando assim desta forma indefinido o real papel da orientação das partículas na fratura.[44]

O alinhamento de partículas pode ser atingido se forem aplicados campos magnéticos de alta intensidade durante a solidificação. Wang *et al.*[45, 46] demonstraram que é possível atingir um certo nível de alinhamento de partículas durante a solidificação para aproximadamente 11T. O princípio de funcionamento deste método consiste na aplicação de um campo magnético linear que atua diretamente nas pequenas diferenças magnéticas polares das partículas, gerando uma força de Lorentz tal que permite o alinhamento destas. Subsiste no entanto ainda a dúvida se este tipo de comportamento é também observado para as ligas de alumínio AlSiCuMg e qual a sua intensidade e forma de manifestação.

A fratura que se inicia dentro das partículas de Si poderá estar relacionada com defeitos existentes dentro destas. Em algumas simulações MEAM (Modified Embedded Atom Method), foram testados os efeitos dos defeitos internos ao Si na propagação de fissura. Ken Gall *et al.*[42] testaram a hipótese da existência de um defeito na malha de Si que, em poucos casos, seria a causa inicial da fissura. Nos restantes casos o início da fissura estaria associada ao rompimento da interface entre o Si e o Al.[42] Contudo, até ao momento, ainda não foram vistas provas que tal aconteça desta forma.

Segundo Wang[44], se as micro-fraturas que existem dentro das partículas forem suficientemente grandes e a distância entre fases de Si vizinhas for suficientemente pequena, existe a possibilidade de se formar uma fissura com a direção apropriada que comunica entre as partículas. Na eventualidade do quociente entre as partículas fissuradas e a quantidade de partículas total ser superior a 0,45[xiii], a rotura total do material irá acontecer (se não existirem outros defeitos que possam causar a falha prematura). [44, 47]

Wang[44] determinou, que para as ligas A356 e A357, se as dendrites de α primário fossem grosseiras com um SDAS (secondary dendrite arm spacing) acima de ≈50 μm , a propagação da fissura dar-se-ia na interface de α_p com a célula eutética, podendo intersetar os braços secundários da dendrite se este fosse o percurso mais curto até à próxima concentração de defeitos. Se as dendrites fossem suficientemente finas (SDAS <35 μm), o fenómeno citado acima acontece de forma semelhante para as fronteiras de grão proeutético.[44]

As propostas existentes da dependência da resistência das características microestruturais têm em conta, além das caraterísticas das partículas de segunda fase previamente mencionadas, o espaçamento entre as dendrites e o tamanho das células dendríticas. Sabe-se que, quanto *menor* for o tamanho das dendrites e da célula eutética, *maior* será a resistência à tração e *maior* será o alongamento. Casos há que estes fatores desempenham um papel mais importante do que (até mesmo) o tamanho de grão da macroestrutura. Outras teorias afirmam que, acima disto tudo, está a distribuição da célula eutética entre as dendrites e a forma como as partículas de Si estão nela distribuídas, pois, se as partículas de Si estiverem muito próximas, a propagação da fissura é mais fácil.[48]

Tendo isto em consideração, foi desenvolvido um parâmetro adicional de integridade estrutural (*φ)*, que é aplicado em alguns casos (na ausência de fases fragilizantes de ferro), da propagação da fissura:

$$\varphi = \frac{MFP}{SDAS} \qquad . 2$$

onde,

MFP (Mean Free Path) – é o percurso médio que existe entre os braços secundários das dendrites.

SDAS (ou λ_2) – é a distância que existe entre os eixos dos braços secundários numa dendrite.

[xiii] - Este fator foi determinado empiricamente para as ligas A356 e A357 que segundo a definição, é o limite para o qual a fratura do material compósito in-situ se dá de forma frágil. Este limite é dependente do histórico de deformação.

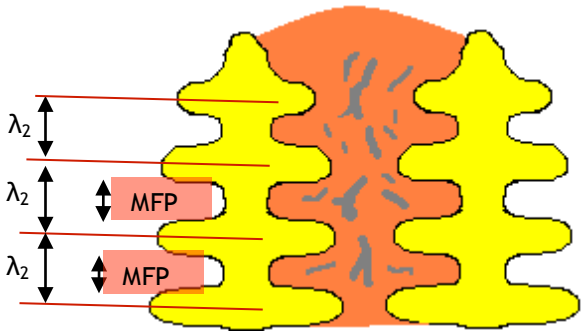


Figura 17 - Esquema descritivo da medição das 2 variáveis para a obtenção de φ.

Foi determinado que, para valores altos de resistência mecânica, o valor de φ aproxima-se de 1 e que, para valores de baixa resistência, tende para 0. Para obtenção de caraterísticas mecânicas elevadas, é necessário que exista um equilíbrio favorável entre estas 2 distâncias. O fundamento desta abordagem prende-se com o facto de muitos relatos apontarem para a evolução da fissura no interior da célula eutética que se inicia nas partículas e Si, nucleando vazios que, com o continuar da tensão, coalescem e se propagam no interior da célula eutética, evitando atravessar as dendrites de α. [48, 49]

1.2.4. Controlo da microestrutura no grupo Al-Si

1.2.4.1 Modificação do Si eutético

Já foi mencionado atrás (Pág. 15) que alguns parâmetros morfológicos das partículas de Si são muito importantes para a obtenção de fundidos com elevada resistência mecânica. Tal como também já foi referido, a solidificação do Si ocorre de forma facetada, isto é, ocorre em planos e direções cristalográficas definidas, assumindo a forma linear ou acicular. Esta forma provoca problemas no tratamento de solubilização[xiv] uma vez que os cristais sob esta configuração são bastante estáveis.[50]

Também é do conhecimento geral que o silício não deve ter um aspeto grosseiro pois leva a falhas prematuras do material. Um dos elementos que contribui para que este apresente um aspeto mais grosseiro é o Mg.[xv] [51]

Existem vários modos de evitar que o silício solidifique sob a forma de cristais grosseiros.

Um consiste na imposição de taxas de solidificação tais que a velocidade necessária à mudança de direção de crescimento do Si é insuficiente, originando a sua interrupção.[52-55]

[xiv] - Este tema será abordado mais à frente (no capitulo de solubilização)
[xv] - Para a liga A413.1 e com um teor em Mg de 0.42%.

Segundo Hosch *et al.*[53, 54] a transição de silício lamelar para silício fibroso é de forma gradual para uma liga Al-Si eutética e acontece para velocidades de crescimento acima de 0,1 $mm.s^{-1}$. O efeito da modificação para velocidades progressivamente mais altas em presença de um gradiente entre 7 a 14 $^{\circ}C.mm^{-1}$ pode ser apreciado na Figura 18.

Outro método de afinação consiste no "envenenamento" da interface de Si por meio de elementos químicos que obrigam ao aparecimento de orientações diferentes de planos cristalográficos – vulgarmente conhecido por silício modificado.[56]

Outra forma consiste na aplicação de ultrassons durante a solidificação que afeta fortemente o tamanho e espessura das lamelas de silício. O fenómeno responsável por este tipo de afinação ainda não está completamente compreendido. Alguns autores suspeitam que se trate de algum efeito de inibição causado ao AlP por arrancamento físico deste substrato às dendrites de alumínio e que, devido à corrente acústica, a frente de solidificação sobrearrefecida possa ser distorcida, originando novas colónias eutéticas.[57]

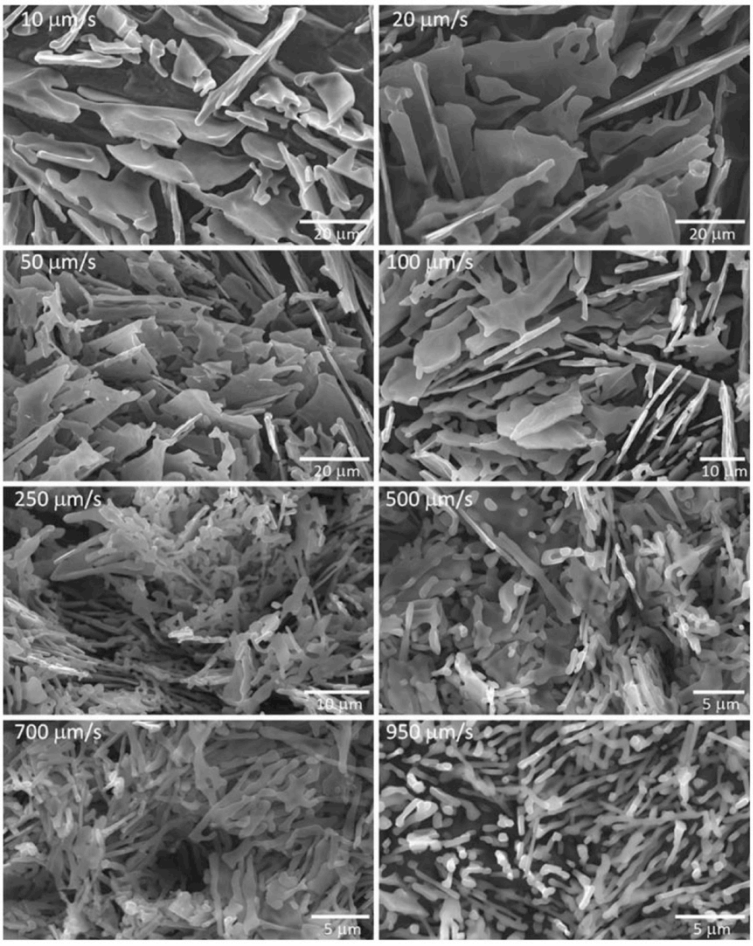


Figura 18 – Efeito da velocidade de crescimento do silício na modificação deste.[54]

Existe ainda outro método de obtenção de estruturas modificadas. O método consiste em sobreaquecer o banho metálico até próximo de 900 °C durante algum tempo, arrefecendo-o de seguida rapidamente até à temperatura de vazamento. Alguns autores atribuem a afinação do Si à dissolução dos agentes nucleantes do Si_{eu} no estágio a alta temperatura. Este método apesar de ser de difícil aplicação, já foi demonstrado por várias vezes que é um método eficaz. [57, 58]

Existem várias propostas complementares para o crescimento dos cristais de silício. A primeira consiste na difusão de átomos de Si presentes no líquido para o cristal em crescimento. A função pela qual a espessura de um cristal de Si evolui foi postulada por Porter *et al.*[59] e é definida por:

$$W = \frac{\Delta C_0 \sqrt{Dt}}{C_{Si} - C_e} \qquad . 3$$

onde ΔC_0 é a sobressaturação em Si, C_{Si} a concentração de Si em soluto, C_e é a concentração de Si em equilíbrio na interface Al/Si, D é a difusividade do Si no líquido, t é o tempo e W a espessura do cristal. Por esta equação é possível observar que a cinética de crescimento segue uma lei que por outros autores foi observada como sendo $\sqrt{t}$ ou seja, segundo a lei de Fick.

Um fenómeno de crescimento do Si que normalmente é observado é o TPRE (Twin Plane Re-entrant Egde). Este tipo de fenómeno foi primeiramente observado por alguns autores no crescimento de cristais de Ge, mas mais tarde foi observada a sua ocorrência noutros tipos de cristais, nomeadamente os de Si. [56, 60]

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 141º e 219º. As faces que formam 141º originam uma depressão no cristal, enquanto as faces que formam um ângulo de 219º originam uma elevação. Supõe-se que as depressões existentes nos cristais são locais mais favoráveis à formação de novas ligações atómicas, pelo que são sítios de mais rápido crescimento cristalino. O crescimento cristalino é abrupto, formando socalcos nas zonas de depressão cristalina. Depois da formação de um novo socalco, algumas extremidades deste têm um ângulo favorável ao crescimento de um outro socalco - Figura 19.

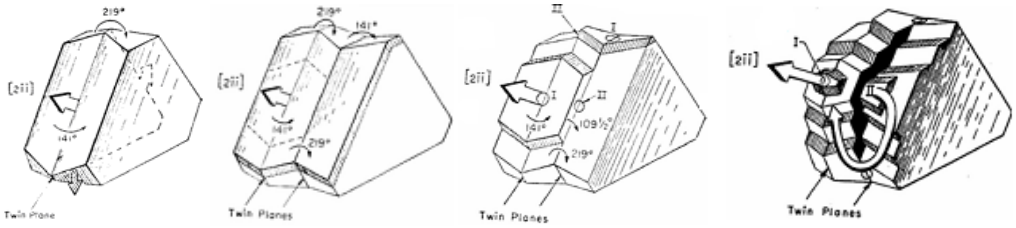


Figura 19 - Esquematização da sequência de crescimento de um cristal de silício. Fonte: [60]

Existe ainda outra possibilidade para o crescimento do silício. Alguns autores propõem que o silício facetado cresce por camadas devido à alta entropia deste elemento. Esta teoria é válida se o cristal de Si possuir alguma saliência; o transporte e fixação de novos átomos passa a ser possível termodinamicamente. No entanto, para este tipo de ocorrência ser possível, é necessário que haja nucleação na superfície de Si. Tal só é possível se existirem socalcos nos cristais de silício que permitam a redução de energia.[xvi]

Se existirem deslocações tipo parafuso e estas interagirem com depressões no cristal é possível a nucleação no Si. Vários autores encontraram a coexistência deste tipo de deslocações com o plano de simetria que origina TPRE.[60]

O crescimento do silício para as ligas hipoeutéticas ocorre na formação das colónias eutéticas.

Como tal, diversos autores concentraram os seus esforços na determinação do início da reação eutética, a localização desta no fundido e a forma como esta ocorre (à medida que a solidificação progride).

A literatura identifica 3 formas possíveis para o início da solidificação eutética (Figura 20):

Frente de solidificação aproximadamente plana que cresce no sentido oposto ao gradiente térmico;

Nucleação heterogénea nas dendrites primárias de α;

Nucleação heterogénea nos espaços interdendríticos.

Esta multiplicidade de início de solidificação da colónia deve-se à adição (da ordem das dezenas às centenas de ppm) de agentes modificadores de reação eutética, vulgarmente designados por modificadores de eutético.

Os elementos que mais vulgarmente são usados na indústria são de longe o Sr[xvii], Na[xviii] e Sb. O Sb é pouco utilizado uma vez que o seu efeito modificador é bem menor do que o Na e Sr, e é nocivo.[27, 61]

[xvi] - Aparentemente, este tipo de crescimento existe de forma ocasional e não é o mecanismo dominante.

[xvii] - O modo de solidificação é do tipo C para este elemento.

[xviii] - O modo de solidificação é do tipo A para este elemento.

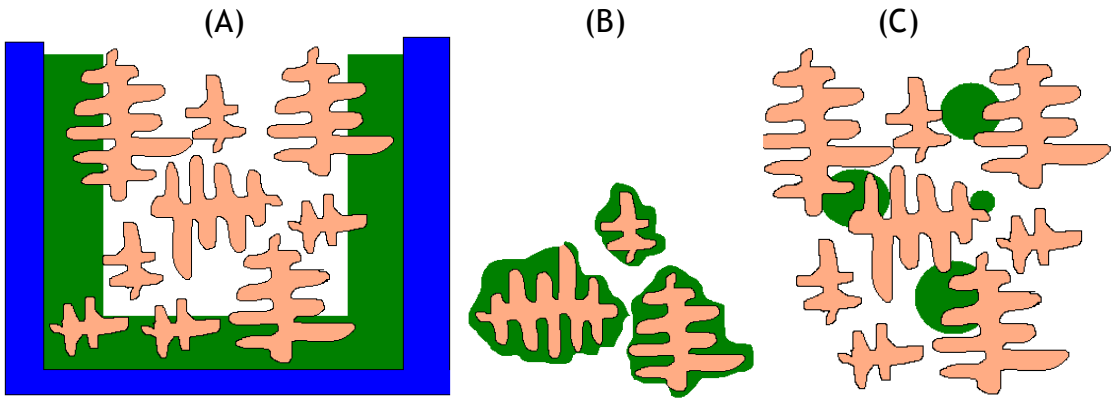


Figura 20 – Esquematização das formas de início de solidificação da colónia eutética. (A) Frente plana que cresce no sentido oposto ao gradiente térmico; (B) - Nucleação heterogénea nas dendrites primárias de α; (c) - Nucleação heterogénea nos espaços interdendríticos.

O Na é usado também em pequena escala devido aos elevados problemas de desvanecimento rápido e também poder formar estruturas irregulares de α, AlSiNa, assim como um aumento de porosidade.[60, 62] O efeito deste elemento na liga é bastante rápido enquanto que, para o Sr, o período de incubação para uma modificação eficiente ocorre entre a primeira e a segunda hora após adição.[63] No entanto o desvanecimento de Sr no interior do banho é bastante pequeno pois são necessárias aproximadamente 15 horas após a sua adição (a aproximadamente 700 °C) para o seu teor baixar para metade do valor inicialmente presente no banho.[55]

Um dos problemas que surge com a adição de elevados teores de Na e Sr é a formação de uma estrutura composta por bandas de alumínio nas colónias eutéticas. Nestas condições, a estrutura diz-se que está sobre-modificada. Esta estrutura ocorre para um teor de Na superior a 0,02% e, para o Sr, com um teor superior a 0,1%.

Alguns autores propõem que podem existir dois tipos de formação de bandas de alumínio eutético. A primeira forma tem aspeto grosseiro e ocorre perpendicularmente à direção de extração de calor. A segunda forma ocorre paralelamente à direção de extração de calor e é caraterizada pela sua baixa espessura.

Pensa-se que o modo de ocorrência dos dois tipos de banda tenha diretamente a ver com alterações abruptas da taxa de crescimento do Si, podendo interromper por completo a formação desta fase cristalina. O abrandamento ao crescimento do Si não se reflete na fase α eutética, pelo que existem condições desta proliferar sem competição.

Atualmente propõe-se que a alteração abrupta do crescimento do silício tenha a ver com a acumulação de elevados teores de elementos modificadores na frente de solidificação. Esta forte segregação poderá inibir o crescimento da fase de silício e, ao mesmo tempo, permitir que exista um sobrearrefecimento elevado sem formação desta. Quando o sobrearrefecimento é suficientemente alto, existem condições para a nucleação e crescimento do Si eutético fino.[60]

É também conhecido que as taxas de arrefecimento desempenham um papel fundamental na formação das bandas grosseiras de sobre-modificação. Quanto mais elevada for a taxa de arrefecimento, menor será a espessura destas e o comprimento das bandas paralelas ao fluxo de calor.[60]

Existe no entanto num estudo recente que refere que, quando é usado Sr como elemento modificador, este não se apresenta acumulado nas frentes de solidificação, mas sim homogeneamente distribuído nas partículas de Si. Fica por saber se existe um limite para o qual as partículas de Si não conseguem reter mais Sr e, no caso de existir, qual o mecanismo responsável por isto. Não existem ainda quaisquer estudos do género para outros elementos modificadores.[64]

Pelas caraterísticas mais aceitáveis a nível de defeitos e de persistência no banho, o Sr é o elemento que normalmente mais se usa na indústria. O Sr é no entanto também sensível a outros elementos que anulam o seu efeito. Um estudo recente[65] sobre a interação entre o Bi e o Sr na liga LM25 (7%Si e 0,5% Mg) mostra que é possível anular por completo o efeito modificador do Sr num rácio Bi/Sr igual a 2,3. Na Figura 21 é mostrado o efeito do rácio na modificação do silício e na temperatura de crescimento eutético (T_G). É possível verificar que, à medida que o rácio Bi/Sr aumenta, T_G também aumenta e algures, a cerca de 570 °C, dá-se a transição para estruturas de Si não modificado.[65]

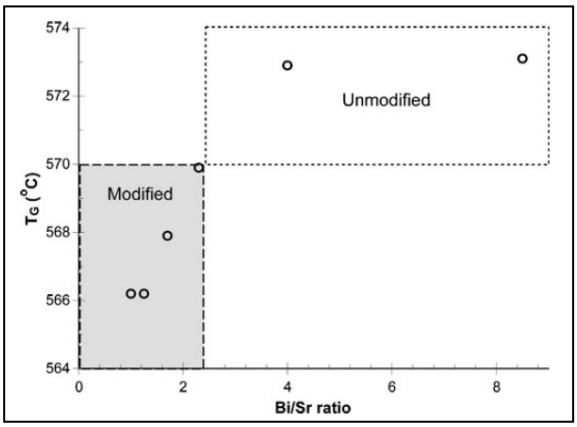


Figura 21 - Efeito do rácio Bi/Sr na modificação e na temperatura de crescimento eutético (T_G).[65]

Outros autores divulgaram ainda que a perda de eficácia de modificação pode ser originada por filtração aquando do enchimento do fundido e ainda que existe um envenenamento mútuo entre as partículas de $TiAl_3$ e o Sr. Não foi adiantada qualquer explicação para a quantidade de Sr presente no interior das partículas de Si ser inferior para os fundidos sujeitos a filtração. Foi encontrado no entanto um facto interessante sobre o efeito da quantidade de Ti na perda de modificação do silício. Até valores próximos de 1%, o Ti está distribuído pela matriz de alumínio e o Sr pelo interior do Si. No entanto, para valores superiores ao mencionado, o Ti começa a aparecer no interior das partículas de Si em detrimento do Sr. Este facto aparece em simultâneo com a perda gradual da modificação do silício. Aparentemente, existe um "envenenamento" (por substituição) do efeito do Sr.[66]

Existem ainda recentemente alguns estudos em elementos modificadores um pouco mais invulgares na indústria do alumínio (Ver modos de solidificação na Figura 20 da página 23):

- Yb – Modo de solidificação C ;
- Y – Modo de solidificação A+ C;
- Eu – Modo de solidificação desconhecido;
- Ca – Modo de solidificação A + C;
- Ba – Modo de solidificação B + C;
- Li – Modo de solidificação desconhecido.

Este último elemento (Li) foi testado recentemente em teores até 0,3%. Apenas se sabe que o silício fica devidamente modificado, mas às custas da sanidade interna. Este conceito que aparenta ter aparecido agora, já tinha sido explorado por *Hanna et al.*[67] em 1984, com teores em Li até 0,1%. Relativamente ao modo de solidificação e ao comportamento da quantidade de fase primária e ao mecanismo que está por detrás desta modificação, nada se conhece. Apenas existe em registo a depressão da reação eutética de alguns graus abaixo da temperatura eutética sem aditivos. Como nota final, existe um dado interessante além da modificação do eutético, que é um aumento significativo da dureza (25%).[68, 69]

O critério para o teste e/ou uso destes e de outros elementos reside no rácio do raio atómico entre um elemento e Si. Se o $\frac{r_{elemento}}{r_{Si}}$ for aproximadamente igual ou superior a 1,65, existe a possibilidade do silício ser modificado.[64, 70] No entanto, num estudo recente realizado, Nogita *et al.*[71] comprovaram que apenas este rácio não é de todo suficiente para o caso do Yb, onde não se verificou a transição de forma do tipo placa para a forma

coralífera. Apenas se verificou a diminuição de tamanho das placas de Si.[71] Este facto já havia sido sugerido por Lu[70] há mais de uma década: é preciso serem considerados outros factores tal como a pressão de vapor, a tendência a formar outros tipos de óxidos e o equilíbrio de fases.[70]

O mecanismo de modificação do silício já há bastante tempo que é explorado e desde muito cedo que foi desejado ser compreendido. Nos dias de hoje os modelos ainda estão a ser aperfeiçoados. A evolução das teorias de modificação de silício tem a ordem cronológica como descreve a Figura 22:

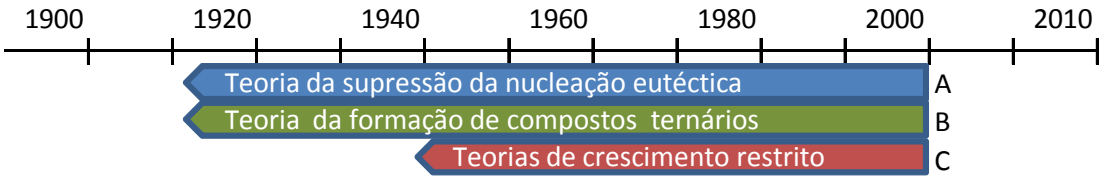


Figura 22 - Cronologia do aparecimento de diferentes filosofias de pensamento sobre a modificação eutética.

A. Alguns estudos da altura levaram a crer que existiria uma contaminação provocada pelos elementos modificadores que causavam uma supressão dos agentes nucleadores responsáveis (alguns óxidos e AlP) pela génese das fases eutéticas. Supunha-se que a inibição destes agentes originava a estrutura modificada.
B. Outros autores enveredaram pela proposta da formação de uma liga ternária entre Al-Si-Na que originava uma temperatura de reação eutética inferior à original. Esta teoria teve por base diversos estudos de análise de curvas de arrefecimento. Após a constatação que as ligas modificadas tinham uma temperatura de reação eutética mais baixa (comparativamente com as ligas não modificadas), os autores decidiram avançar com esta proposta.
C. Fazem parte desta filosofia vários conjuntos de mecanismos:
    I. Alguns autores concentraram os seus esforços na análise teórica do efeito da energia interfacial entre o alumínio e o silício enquanto solidificavam.[60] Os autores propunham que, devido às elevadas diferenças de condutividade térmica e de calor latente entre estes dois elementos, o silício teria forçosamente de solidificar em último lugar. Este tipo de situação leva a que o alumínio cresça mais rápido do que o silício e que desta forma exista a possibilidade de aprisionamento do Si pelo alumínio. Pensava-se que o efeito do Na neste tipo de abordagem seria o aumento

da energia interfacial Al/Si, provocando um encapsulamento e interrupção muito mais prematuro do que sem a adição de qualquer modificador. Esta teoria foi parcialmente derrotada uma vez que foi demonstrado mais tarde que a energia interfacial Al/Si diminuía com a adição de Na.

II. Foi pensado que o efeito da segregação de Na durante a solidificação de ligas Al-Si pudesse de alguma forma impedir que o silício difundisse para o interior da matriz, provocando uma estrutura modificada. No entanto, foi comprovado mais tarde que não existe efeito do Na no abrandamento da difusão.

III. Foram feitos estudos que demonstraram que existe efeito de contaminação dos locais de crescimento do silício pelo sódio. Executaram-se alguns vazamentos em vácuo de alumínio em cima de Si policristalino e demonstrou-se que, se a atmosfera envolvente tivesse sódio, o crescimento do silício tenderia a ser facetado. Esta experimentação demonstrou que somente a contaminação da superfície de crescimento do Si com Na não é a resposta à explicação do mecanismo de modificação.

IV. Um dos modelos que é mais aceite pela comunidade científica é a contaminação do crescimento do Si da forma TPRE. Após alguns estudos em TEM das fibras de Si modificadas, foi descoberto que a reentrância onde o Si poderia desenvolver-se estaria contaminada com Na, obrigando ao surgimento de novas maclas. Assim, o crescimento do Si é forçado a alterar a sua direção, ficando com um aspeto tipo coral. No entanto, para valores específicos de taxas de solidificação e de crescimento, esta teoria perde a sua validade pois não é verificada a modificação do silício apesar de existirem maclas supostamente capazes de causar um desvio na direção de crescimento.[55, 60]

V. A maclagem induzida por contaminação do crescimento do Si por camadas é um dos mecanismos mais recentemente propostos. Os autores propõem que, devido à fixação de um átomo modificador com um raio atómico adequado, numa camada de Si em crescimento, o empilhamento atómico altera-se substancialmente, causando o aparecimento de novas maclas que originam diferenças na orientação de crescimento. Esta teoria tem os seus pontos vulneráveis na apresentação das provas físicas e na quantidade de maclas existentes nos cristais de Si não modificados.[60]

O impacto que os modificadores de eutético têm repercute-se em mais aspetos do que somente a modificação da forma do silício. As alterações microestruturais são sentidas quer na matriz, quer nos outros compostos intermetálicos que estão presentes nas ligas Al-Cu-Mg-Si.

Hengcheng Liao *et al.*[72] verificaram que, com a adição de Sr, a percentagem de α proeutético aumentava. O aumento desta fase não ocorre de forma linear, mas sim com o aspeto de uma função sigmoide. A zona da função onde a evolução da fração de α é mais significativa para ligas eutéticas está compreendida entre 0,01% e 0,02% de Sr. Neste intervalo, a fração de α aumenta cerca de 118%. Este aumento na quantidade de matriz, revelou que o aumento do índice de qualidade (Q) está relacionado de forma direta e linear com a percentagem de matriz. O índice de qualidade Q é definido por:

$$Q = \sigma_b + k \log \delta \qquad . 4$$

onde σ_b é a tensão máxima, δ é a extensão após rotura e k é uma constante empírica.[72]

À medida que a fração de α aumenta, acontece uma redução da fração de Mg_2Si. Pensa-se que este tipo de efeito seja devido ao aumento de fração de α e também à modificação da superfície do silício eutético. Este facto foi divulgado por Hengcheng *et al.*[73] que verificaram que, à medida que a fração de α aumentava devido à modificação por Sr, a fração de Mg_2Si baixava. Estes autores alegam que com o aumento da fração de α também aumenta a solubilidade de Mg em α, não permitindo que a fase Mg_2Si seja formada.[73] Estes autores ainda supõem que, devido à localização do Mg_2Si na estrutura, este possa nuclear na interface do Si eutético. Se, durante a reação eutética binária, o crescimento do Si for influenciado pelos elementos modificadores, este pode não ter planos cristalográficos favoráveis à nucleação de Mg_2Si. Não existem no entanto dados que comprovem esta hipótese.[73]

Outra abordagem ainda, prende-se com o facto que o próprio Mg_2Si modifique de aspeto microestrutural em função do teor de Sr. Alguns estudos de ligas com elevados teores de Mg revelaram que existe modificação comprovada das partículas de Mg_2Si e que estas variam de forma e tamanho, consoante o teor de Sr. Inicialmente a sua dimensão ronda os 200 μm e à medida que o teor de Sr aumenta até 0,15% estas têm apenas 40 μm. A modificação das partículas de Mg_2Si segue o princípio descrito na Figura 23.[74]

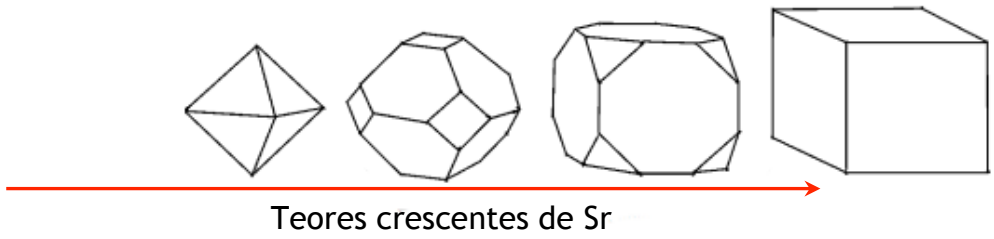


Figura 23 - Evolução da morfologia dos cristais de Mg_2Si. Fonte: [74]

Apesar de ser um facto interessante este tipo de conhecimento, não existe uma associação direta entre a forma do Mg_2Si e o teor de Sr. Nem tão pouco cinéticas de crescimento de cada uma das formas dos cristais.

Existe ainda outro efeito nefasto da adição de Sr para o tratamento térmico de solubilização. Alguns autores reportam que existe segregação severa de θ para os espaços interdendríticos. A maioria de θ que é encontrada é da forma massiva e bastante resistente à dissolução no tratamento térmico. A existência desta segregação é atribuída à nucleação nos compostos de AlP que existem em maior número na situação com Sr. No entanto, não foram encontradas evidências da razão da segregação de θ. [50]

Uma outra implicação do efeito de agentes modificadores, tem que ver com o facto da alteração da forma de alimentação interdendrítica. Se a solidificação eutética ocorrer longe das extremidades das dendrites, o fluxo de metal é afetado e o comportamento de transporte de massa também o é. Este tipo de situações pode originar zonas de constrangimento ao fluxo de líquido, aumentando desta forma as hipóteses de formação de áreas com quedas de pressão tal que são formados poros gasosos e porosidade interdendrítica por má alimentação. [25, 60, 75]

Este tipo de questão é bastante importante a nível de controlo microestrutural; como tal existem alguns (poucos) estudos sobre a afinação do tamanho da colónia eutética. Um destes estudos foi realizado por Hengcheng Liao *et al.*[76] que testaram o uso simultâneo de taxas de arrefecimento, e teores de B para um só teor de Sr. A avaliação de resultados foi obtida por análise quantitativa de imagens por microscopia ótica. A contrastação da célula eutética foi conseguida pelo reagente de Murakami modificado[xix], onde foi possível obter a delineação dos limites da colónia. Os resultados alcançados permitem concluir que o efeito do B é bem menor do que o efeito da taxa de arrefecimento. Com a alteração da taxa de arrefecimento de 2 $K.s^{-1}$ para 10 $K.s^{-1}$, o tamanho da célula eutética diminuiu para cerca de metade. No entanto o efeito do B é também notório, pois a adição de 0,01% de B permite

[xix] 100 ml de água, 10g NaOH, 10g de ferrocianeto de potássio.

uma diminuição do tamanho da célula eutética em cerca de 10%. Aparentemente o efeito combinado de taxas de arrefecimento elevadas e B é tanto mais elevado quanto maior for a taxa de arrefecimento. A afinação de tamanho da colónia eutética pelo B é atribuída a um aumento da temperatura necessária à nucleação, isto é, a uma diminuição do sobrearrefecimento necessário. Apesar da alteração da temperatura de nucleação, o elemento B não intervém na modificação do Si.[76, 77]

Existe no entanto alguma controvérsia no equilíbrio para a afinação do tamanho das células eutéticas. Hengcheng Liao *et al.*[78] tinham descoberto anteriormente que existe um efeito de contaminação mútua entre os dois elementos. Por um lado, o Sr na presença de B não conseguia modificar completamente o Si, e por outro o B na presença de Sr não conseguia afinar o tamanho de grão de α convenientemente. Os autores propõem a formação de um composto entre estes dois elementos com um rácio Sr/B aproximadamente igual a 4:3. Este tipo de problema ainda não foi estudado convenientemente a nível de cinética e concentrações dos elementos.[78]

Uma das modificações à estrutura provocada por agentes modificadores de eutético está relacionada com a forma de nucleação de α eutético. Aparentemente, nas ligas não modificadas, a fase α eutética nucleia na interface da fase α primária. O mesmo já não acontece nas ligas com adição de modificadores. Por análise EBSD, os novos cristais de α já não apresentam a mesma relação cristalográfica do que as dendrites primárias. Isto leva a crer que a nucleação de α eutético é bem diferente nas ligas não modificadas. As razões que levam a uma nucleação diferente ainda não foram identificadas. [25, 27, 76]

Outra das alterações de monta a nível microestrutural tem a ver com a quantidade e tamanho de colónias eutéticas.

Alguns autores verificaram que, quer por contrastação macroestrutural de fundidos, quer por reconstrução tridimensional das microestruturas, existem evidências claras que o tamanho da célula eutética aumenta e a sua quantidade diminui com a adição de modificadores de eutético.[27] Além disto, o tamanho da célula eutética das ligas modificadas aumenta pelo menos uma ordem de grandeza relativamente às ligas não modificadas.[24]

Alguns autores admitem que a diminuição da quantidade de células eutéticas esteja diretamente ligada à inibição de alguns nucleadores do Si eutético, nomeadamente o AlP.[58, 79] Por outro lado, pensa-se que o aumento do tamanho das células eutéticas tenha apenas a ver com condições de restrição de crescimento, que está novamente relacionada com a diminuição da nucleação eutética.[58] Pelos resultados obtidos por McDonald *et al.*[58]

para uma liga Al-Si10 a quantidade de colónias eutéticas diminui de forma logarítmica até ≈150 ppm de Sr e, a partir deste valor, não há qualquer alteração à quantidade destas. Segundo a abordagem teórica destes autores, todos os agentes nucleadores têm uma distribuição bimodal relativamente à sua quantidade e temperatura, sendo o agente nucleador principal (AlP) inibido da sua ação aquando da adição de Sr, e que por algum motivo os agentes nucleadores menos eficientes não são afetados. Tendo isto em conta, a nucleação final será governada apenas pelo efeito dos agentes nucleadores menos eficientes. De notar também no trabalho destes autores é a abordagem à alteração da velocidade de solidificação no interior da colónia eutética e o seu exterior, tal como é mostrado na Figura 24.

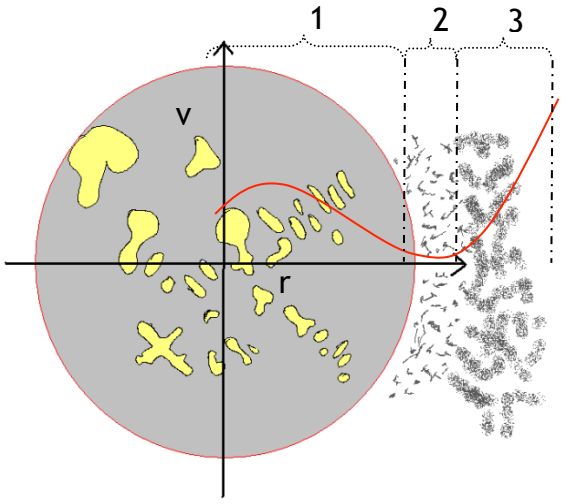


Figura 24 - Esquematização do comportamento da velocidade de solidificação ao longo da colónia eutética e o seu efeito no Si eutético. No eixo YY está representada a velocidade de solidificação e no eixo xx a distância ao núcleo da colónia eutética. Zona 1 – Si eutético fibroso; Zona 2 – Si eutético lamelar; Zona 3 – Si eutético fibroso.[80]

Pelo gráfico apresentado por estes autores, a microestrutura mais grosseira na zona intermédia da colónia eutética é correspondente a uma velocidade de solidificação mais lenta, enquanto no interior da colónia a solidificação é mais veloz.

Após contrastação química foi possível aos autores distinguir 3 áreas distintas pertencentes à colónia eutética. Na primeira área, o Si está completamente modificado e não apresenta qualquer interconetividade entre as fibras individuais deste. Na segunda área, o Si apresenta-se grosseiro e lamelar, caraterístico de estruturas não modificadas. Na terceira área, o Si está também bem modificado, apesar de não ser tão afinado como na primeira área. Foram também encontradas nesta área algumas partículas de β-Al_5FeSi e poros, ao contrário das zonas 1 e 2 que não apresentavam qualquer composto de ferro nem porosidade.

McDonald *et al.*[80] pensam que a formação destas 3 áreas distintas tenha diretamente a ver com a diminuição da quantidade de células eutéticas que, por sua vez, interferem na extensão da área da interface líquido/sólido e assim obrigam a uma velocidade de crescimento mais elevada.

Para uma determinada taxa de arrefecimento, o fator que controla a taxa de crescimento não é a densidade de nucleação, mas sim a área da interface sólido/líquido. Supondo que existe uma taxa de arrefecimento constante, a velocidade de crescimento variará inversamente com a área total da interface sólido/líquido do sistema.[80]

A área total da interface sólido/líquido é uma propriedade dinâmica de um fundido, pois no início da solidificação o seu valor é zero, atinge um máximo durante a solidificação e torna a ser zero no final da solidificação. Desta forma é possível afirmar que a velocidade de crescimento é máxima no início da solidificação, atingindo um mínimo e novamente um máximo (Figura 25).

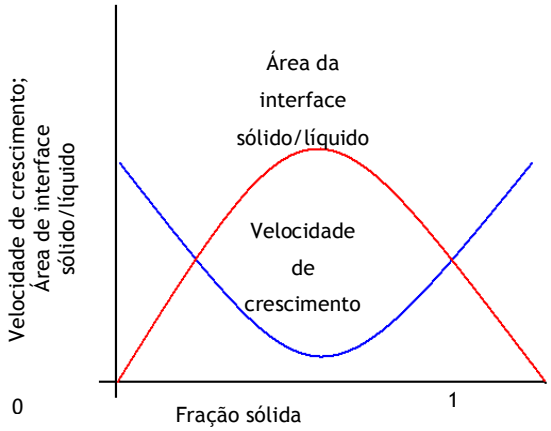


Figura 25 - Esquematização do comportamento típico da área da interface sólido/líquido e da velocidade de crescimento em função da fração sólida.

Tendo por base este pressupostos é possível definir que a velocidade de crescimento de uma colónia eutética de aspeto esférico é definida por:

$$\boldsymbol{V = \frac{dR}{dt} = \mu(\Delta T)^n} \qquad \textbf{. 5}^{[80]}$$

onde μ é uma constante caraterística da liga, ΔT é o sobrearrefecimento relativo à temperatura eutética, n é uma constante (normalmente é igual a 2), R é o raio da colónia eutética e t é o tempo.

Integrando a equação 5, é possível calcular o R da colónia eutética:

$$\boldsymbol{R(t) = \int_{t_n}^{t} \frac{\partial R}{\partial t} dt = \int_{t_n}^{t} \mu(\Delta T)^n dt} \qquad . 6^{[80]}$$

onde t_n é o tempo de início de solidificação, ou seja da ocorrência da nucleação. A curva resultante da velocidade de crescimento em função do raio da colónia eutética está representada na Figura 24.

Pelos resultados calculados por McDonald *et al.*[80], a velocidade máxima obtida no interior da zona 1 da Figura 24 para ligas não modificadas é de aproximadamente 3 $\mu m.s^{-1}$s para um raio de 3 μm e que depois diminui para 0,1 $\mu m.s^{-1}$ na zona 2. Para ligas modificadas com 0,01% de Sr estes valores alteram fortemente. A velocidade para o primeiro máximo é de 30 $\mu m.s^{-1}$ para um raio de 210 μm. Após isto a velocidade abranda para cerca de 8 $\mu m.s^{-1}$ para um raio de 860 μm.[80]

Já foi demonstrado por vários autores que a velocidade de crescimento é fundamental na modificação do Si. Como tal existem alguns valores para ligas Al-Si de composição eutética com diversos teores de Sr em que o silício pode ser (Figura 26):

- Inalterado;
- Parcialmente modificado;
- Totalmente modificado.

Para o caso das ligas solidificadas unidireccionalmente, o cruzamento das variáveis % de Sr e velocidade de crescimento já foram estudadas razoavelmente.[52, 81]

Para os estudos que McDonald *et al.*[80] efetuaram, a velocidade crítica para a qual o Si não ficava totalmente modificado com 0,01% de Sr seria aproximadamente 8 $\mu m.s^{-1}$. Este valor foi coincidente com as análises metalográficas e as equações 5 e 6. [80] Isto leva a supor que o modelo apresentado, apesar de simples, é razoavelmente correto.

As técnicas de estudo aplicadas à modificação do eutético são variadas e complementares. Enunciam-se em seguida algumas das técnicas e quais as possibilidades de análise.

DTA – Análise térmica diferencial – Permite a compreensão da extensão de modificação do eutético pela alteração da curva de arrefecimento observada.[82]

EBSD – Permite o estudo das relações cristalográficas entre as várias fases. É bastante útil para distinguir eventos de nucleação diferentes.

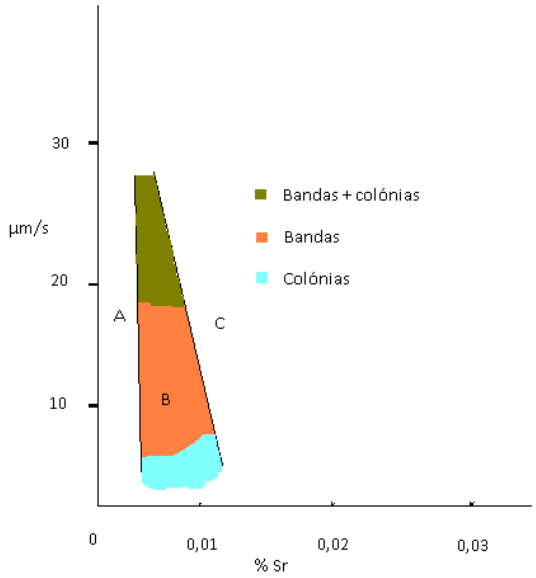


Figura 26 - Efeito do Sr e da velocidade de crescimento no tipo de modificação do Si encontrado. A zona "A" não apresenta qualquer tipo de modificação. A zona "B" apresenta 3 tipos de modificação parcial. A zona "C" apresenta Si completamente modificado.[52, 81]

Microscopia ótica 3D – Apesar de ser uma técnica bastante trabalhosa, do tipo LOM invertida, consegue fornecer alguns dados sobre as ramificações das várias fases.

Macrografia – Após o uso de um reagente contrastante, é possível caracterizar o modo de solidificação que ocorre.

Micrografia e contrastação da célula eutética – É uma técnica bastante útil pois permite a quantificação de colónias eutéticas formadas. As limitações da técnica são sentidas nas ligas que não são modificadas, pois o silício tende a obscurecer os limites da colónia eutética. Normalmente este tipo de problema é contornado pela diminuição brusca de temperatura do fundido momentos antes de terminar a solidificação.

µ-XRF e EDS – São técnicas de microanálise química que permitem a obtenção de mapas de concentração química nas espécies observadas. São muito úteis na avaliação de potenciais segregações e concentrações de impurezas no interior das fases. A grande vantagem da µ-XRF relativamente à EDS é a elevada resolução e os baixos limites de deteção.

TEM – Permite a observação in-situ das maclas que podem causar modificação do Si e interfaces de agentes nucleadores.

FIB – É uma técnica muito poderosa quando aliada à microscopia eletrónica de varrimento, pois permite a remoção de material e estudo em profundidade. Se aliada com técnicas de manipulação micrométricas, permite a dissecação de agentes nucleadores para estudo e possível reconstrução tridimensional.

Claro está que só uma técnica não dá (normalmente) todas as respostas, mas quando aliadas permitem uma compreensão muito mais robusta dos fenómenos em apreço.

A formação da microestrutura do alumínio ligado ao silício ainda não está completamente compreendida para que se possa atuar de forma exata sobre o controlo da mesma. Sabe-se no entanto que grande parte do comportamento de formação das fases metálicas durante a solidificação depende maioritariamente da velocidade de solidificação, dos substratos nucleadores e elementos modificadores do silício eutético.

Segundo a teoria clássica de nucleação, para a solidificação ter início, é necessário que sejam reunidas certas condições termodinâmicas. Existem teorias que apontam para a existência de *clusters* atómicos no líquido com alguma ordenação a curta distância e a solidificação só terá início se for atingido um ponto sem retorno na transferência de massa em alguns *clusters*. Antes deste ponto, os *clusters* são denominados embriões que tendem a dissolver-se e a reaparecer e que, após a condição limite, são locais para a continuação da solidificação.

A transição entre embrião e núcleo não acontece a qualquer temperatura, apenas ocorre na situação em que o tamanho do embrião é tal que o ponto de fusão de equilíbrio do sistema local baixa um certo ΔT_r devido à curvatura da interface do *cluster* e o líquido que o rodeia. A curvatura desta interface origina uma diferença de pressão entre as duas fases (sólido/líquido) na ordem dos 100 MPa, provocando um sobrearrefecimento local. Tendo em consideração que o *cluster* assume uma forma esférica, a sua curvatura Y, é definida por r, onde r é o raio da esfera considerada. Combinando o efeito da diminuição de temperatura devido à curvatura surge:

$$\Delta \boldsymbol{T_r} = \boldsymbol{\Gamma Y} \qquad \textbf{. 7}$$

onde,

Γ é o coeficiente de Gibbs-Thomson e ΔT_r é o sobrearrefecimento causado pela curvatura. Por definição o coeficiente Γ é calculado por:

$$\boldsymbol{\Gamma} = \frac{\boldsymbol{\sigma}}{\boldsymbol{\Delta_{sf}}} \qquad \textbf{. 8}$$

onde,

σ - Energia interfacial sólido/líquido (J/m^2) e,

Δs_f – é a entropia de fusão por unidade de volume ($J/m^3.K$)

Juntado as equações que definem a curvatura e o coeficiente de Gibbs-Thomson vem a definição clássica de raio crítico (r*) que o embrião deve ter para prosseguir crescimento:

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta T_r . \Delta s_f} \quad . 9 \text{ [83, 84]}$$

Por esta relação pode-se deduzir que o r^* do embrião aumenta para sobrearrefecimentos pequenos e para entropias de fusão baixas. Por outro lado, com uma energia interfacial baixa, o r^* baixa. Estes conceitos são os pilares fundamentais do controlo microestrutural e das ações necessárias para obtenção de fundidos com uma estrutura fina.

Foi avançada recentemente uma nova proposta sobre o início da solidificação. Tournier[85] alega que o metal líquido já tem núcleos cristalinos mais pequenos do que os oriundos da teoria clássica. Estes núcleos aparentemente são estáveis a uma temperatura superior à da fusão do metal num intervalo considerável. Nesta nova teoria também foi avançado que a população de núcleos tende a autoestabilizar-se reduzindo a energia global do sistema.[85]

Para a obtenção de uma estrutura fina é necessário que a quantidade de núcleos seja inevitavelmente alta para que o crescimento de um núcleo sofra interferências do crescimento dos núcleos vizinhos.[84] Ou seja, o tamanho final de grão vai ser imposto pela taxa de nucleação.[86] Existem dois caminhos possíveis para que a quantidade de núcleos aumente. Um dos caminhos possíveis é forçar taxas de arrefecimento altas ao fundido. A taxa de formação de núcleos aumenta drasticamente apenas com uma ligeira diminuição da temperatura.

A outra possibilidade passa pela diminuição da energia interfacial entre o sólido e o líquido. A diminuição da energia interfacial pode ser conseguida se forem adicionadas ao banho metálico partículas que permitam uma boa molhabilidade e alguma semelhança epitaxial com o sólido formado.[87, 88] É sabido que a energia interfacial é dependente do ângulo de contacto entre as superfícies e a tensão interfacial por elas formadas. Existem partículas de forma natural com boa molhabilidade. Estas são fragmentos de dendrites destacadas na *"mushy zone"* e que funcionam como partículas nucleadoras.

Existem meios de promover o destacamento de dendrites que atuam como nucleadores.[89, 90] O motivo pelo qual as dendrites de destacam é devido às correntes de convecção que transportam soluto e a temperaturas mais elevadas que conseguem fundir a raiz das dendrites e desta forma libertá-las para o seio do líquido.[90] Um dos casos que mais evidencia este tipo de fenómeno acontece durante a solidificação de uma pá de uma turbina monocristalina de um motor a jato. Na eventualidade de um pedaço de uma dendrite se desprender, este irá nuclear um novo grão algures, arruinando a turbina monocristalina.[91-93] Assim é razoável considerar que nem todas as partículas adicionadas ao banho funcionam como nucleadores. [86]

Pela teoria clássica de nucleação, a energia livre barreira é definida por:

$$\Delta G_n^* = \left(\frac{16\pi}{3}\right) \times \left(\frac{\sigma^3}{\Delta s_f . \Delta T^2}\right) \times f(\theta) \qquad \text{. 10}$$

onde θ é o ângulo formado entre a interface do líquido e do substrato sólido (Figura 27).[94]

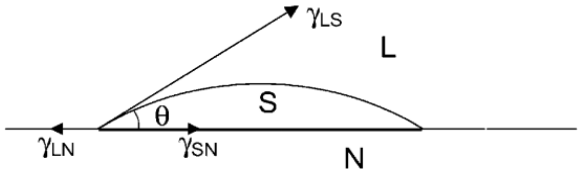


Figura 27 - Esquematização do ângulo formado na interface entre uma gota de líquido e um substrato sólido. [87]

Na literatura existe a referência a várias formas de nucleação:

Direta - ocorre na presença de substratos que permitem o crescimento direto da fase sólida.

Heterogénea - Ocorre na presença de partículas estranhas ao banho que permitem uma diminuição da energia de ativação para a nucleação ocorrer.

Homogénea - Ocorre na ausência de partículas estranhas ao banho. Inicialmente o sistema é totalmente homogéneo para passar a ser heterogéneo (sólido + líquido).[95]

O fator de forma $f(\theta)$[xx] desempenha um papel muito importante na equação 10. O impacto que este representa na redução de energia necessária à nucleação está patente na Tabela 2.[94]

Se o ângulo θ for inferior a 10º, a espessura de líquido é tão fina que o aspeto esférico é perdido, formando-se apenas uma monocamada no substrato nucleador. Esta característica faz com que a energia barreira real seja consideravelmente mais baixa do que com a consideração da capa esférica por cima do substrato.

Alguns autores sugerem que, para estes ângulos pequenos, ocorre um fenómeno de absorção da monocamada pelo substrato a partir do qual o sólido cresce.[86]

A nucleação que existe nas ligas de alumínio (para afinação do tamanho do grão) é um pouco paradoxal uma vez que esta ocorre de duas formas em simultâneo ou separadamente. Uma das formas reside no sobrearrefecimento constitucional causado por alguns elementos que vão sendo segregados para o interior do líquido à medida que o sólido avança; a outra consiste na restrição ao crescimento do grão.[86]

---

xx - $f(\theta) = \left(1/4\right)(2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^2$

Tabela 2 - Valores de $f(\theta)$ e o tipo de nucleação associada[95]

θ (º)	Tipo de nucleação	f(θ)
0	Sem barreira de nucleação	0
10	Heterogénea	0,00017
20		0,0027
30		0,013
40		0,038
50		0,084
70		0,25
90		0,5
110		0,75
130		0,92
150		0,99
170		0,998
180	Homogénea	1

Foram definidos dois parâmetros por Easton e St. John[86] para definir o efeito do soluto na afinação do grão. Os dois parâmetros designam-se por parâmetros *P* e *Q* que se calculam da seguinte forma:

$$P = \frac{m_1 c_0 (k-1)}{k} \qquad \textbf{. 11}$$

e

$$Q = m_1 c_0 (k-1) \qquad \textbf{. 12}$$

Onde m_1 é o gradiente provocado pela inclinação da curva de *liquidus*, c_0 é a concentração do soluto numa liga binária e k é o coeficiente de partição. O fator *P* é designado por parâmetro de sobrearrefecimento constitucional e *Q* por parâmetro de restrição de crescimento.

Se a título comparativo, C_0 for ignorado, *P* e de *Q* assumem os valores patentes na Tabela 3.

Segundo a orientação fornecida pelos dados da Tabela 3 e pela comprovação experimentais dos autores,[86] um dos elementos que tem maior efeito na restrição do crescimento de grão é o titânio[xxi]. Um dos problemas com a abordagem (*P* e *Q*) surge quando na mesma liga existem mais elementos que intervêm no sobrearrefecimento constitucional. Alguns autores mencionam que seria possível prever o comportamento no caso de uma liga multi-componentes se fosse feita a soma dos efeitos de cada um deles.[86] Esta abordagem revelou não ter sucesso uma vez que não tinha em conta a interferência entre cada um

[xxi] - Nos procedimentos normais de produção é usual recorrer a este elemento para afinar o grão.

deles. No entanto foi reportado que esta abordagem era válida em duas situações. A primeira ocorre em ligas muito diluídas; a outra quando existe um elemento fortemente dominante relativamente aos demais.[86]

Tabela 3 - Alguns valores da influência de elementos nas ligas binárias. Fonte: [86]

Elemento	k	m_1	Conc. max. (% em massa)	Q	P
Ti	7,8	33,3	0,15	~220	~30
Ta	2,5	70	0,1	105	42
V	4	10	~0,1	30	7,5
Hf	2,4	8	~0,5	11,2	4,7
Mo	2,5	5	~0,1	7,5	3
Zr	2,5	4,5	0,11	6,8	2,7
Nb	1,5	13,3	~0,15	6,6	4,4
Si	0,11	-6,6	~12,6	5,9	53,7
Cr	2	3,5	~0,4	3,5	1,8
Ni	0,007	-3,3	~6	3,3	4714
Mg	0,51	-6,2	~3,4	3	5,9
Fe	0,02	-3	~1,8	2,9	145
Cu	0,17	-3,4	33,2	2,8	16,5
Mn	0,94	-1,6	1,9	0,1	0,1

O sobrearrefecimento constitucional é um fator muito importante na nucleação das ligas. À medida que o soluto vai sendo segregado na frente de solidificação este permite que haja um sobrearrefecimento suficiente para se formarem novos núcleos de solidificação. Se este não existisse, o sobrearrefecimento provocado por agentes de nucleação (como por exemplo a parede da moldação) iria permitir apenas o aparecimento de estruturas colunares, o que em circunstâncias normais não é benéfico para as propriedades mecânicas. Na fração final de solidificação existiria (mesmo até) o perigo de fissuração a quente. A gama para a qual a fração sólida é crítica para a formação de fissuração a quente é entre 90 a 95%. Abaixo de 90% existe quantidade de líquido intergranular ainda suficiente para colmatar a fissura. Acima de 95%, o material já tem resistência mecânica suficiente para suportar a tensão.[96]

Seria de esperar que o tamanho de grão diminuísse indefinidamente à medida que o teor de um soluto aumentasse. Em experimentação isto não é de todo verdade. O que de facto acontece, é que para teores baixos de soluto (p. ex: Ti), existe uma redução do tamanho do grão, mas com o aumento da adição, este não afina muito mais. Se *Q* for comparado com valores reais onde existem interações com outros elementos, se *Q* duplicasse, o tamanho de grão deveria passar a ser metade. Este tipo de questão pode ser explicado se

se pensar que o tamanho de grão é fortemente dependente das mudanças relativas de *Q* e não das mudanças absolutas.

É bem conhecido que existem pelo menos dois locais de formação de grão numa peça fundida. A primeira forma de aparecimento de grãos surge na interface com a parede do molde, devido ao forte sobrearrefecimento e aos substratos estranhos que normalmente existem nesta área. A outra é no interior do metal devido a sobrearrefecimento constitucional[xxii].

A estrutura de solidificação no interior de uma moldação é normalmente constituída por grãos equiaxiais junto à parede do molde e à medida que esta avança para o interior do fundido, vão surgindo grãos colunares. No centro do fundido surge normalmente uma estrutura equiaxial. Esta transição é explicada (e não só) pelo sobrearrefecimento constitucional e portanto pelo fator *P*.

Uma das razões para a existência de uma estrutura equiaxial no centro do fundido, é que existe soluto que vai sendo segregado para o interior da moldação provocando um sobrearrefecimento constitucional tal que novos cristais surgem na frente da solidificação. [86, 97] A passagem de grãos colunares para grãos equiaxiais é vulgarmente denominada por CET (Columnar to Equiaxed Transition). Segundo Rappaz e Dantzig,[38] a alteração da morfologia dos grãos é resultante da competição entre o crescimento dendrítico de acordo com as isotérmicas locais e com a nucleação de grãos na frente de solidificação. Estes novos grãos que surgem na frente da solidificação, funcionam posteriormente como elementos barreira, que impedem o crescimento dendrítico. O crescimento de grãos equiaxiais dá-se normalmente em condições para as quais o gradiente local é zero ou assume valores negativos. No entanto é também possível que estes cresçam em regimes de gradiente térmico positivo, se este existir no interior do próprio grão e se for mais elevado que o sobrearrefecimento local. Este tipo de crescimento não é tipicamente equiaxial, surgindo perturbações na periferia do grão, fazendo que este se alongue. Pode ser encontrada muito mais informação sobre a transição de grão colunar para equiaxial em [38], que aqui é abordada de uma forma muito simples, uma vez que este não é o âmbito desta dissertação. Surge no entanto a nível industrial a necessidade de obtenção de respostas para o modo de solidificação dos fundidos produzidos. A necessidade crescente de melhorias dos fundidos passa muitas vezes por pequenas modificações da liga ou modos de controlar a solidificação. Será abordada nas páginas seguintes uma parte experimental da

[xxii] O sobrearrefecimento constitucional também evita que haja dissolução de alguns cristais que já estejam formados e inseridos na zona de sobrearrefecimento permitindo que estes promovam a formação sucessiva de novos cristais.

presente dissertação, que tem como tema a caraterização da solidificação da liga A354 em regime de quase uni-direcionalidade.

E.1. Experimentação realizada - Parte 1

Solidificação quase unidirecional

E.1.1. Introdução

Muito do processo de melhoria que um fundido pode sofrer passa pelo conhecimento da sequência de acontecimentos da sua solidificação. No entanto, um dos problemas que surge em peças produzidas por processos de fundição é a identificação clara do histórico térmico durante a solidificação. O histórico térmico durante a solidificação determina em grande parte as propriedades finais de um fundido. Da evolução térmica dependem parâmetros como o tamanho de grão, espaçamento dendrítico, modificação do silício eutético, dimensão de porosidade, transição de grão colunar para equiaxial, segregações, formação de vazios, entre outros. Como resposta à necessidade exploratória deste problema, foi idealizado, projetado, construído e afinado um sistema de fusão e enchimento por baixa pressão que permitisse estudar os parâmetros de solidificação fundamentais. Com este sistema foi possível registar e estudar o avanço das duas principais frentes de solidificação: a do α proeutético e da reação eutética $L \rightarrow \alpha + Si$. A principal vantagem deste sistema é a possibilidade de obtenção em simultâneo de microestruturas representativas de um fundido solidificado com taxas de arrefecimento diferentes e gradientes conhecidos. Para tal ser possível, os fundidos foram solidificados no interior de moldações isolantes, com uma secção principal de extração de calor. A extração de calor foi assegurada por uma placa de cobre arrefecida. Além da possibilidade de estudo da microestrutura e da respetiva história térmica fica também em aberto a futura possibilidade do estudo das propriedades mecânicas. Para tal ser possível o formato dos fundidos produzidos teve em conta esta possibilidade de estudo e foram desenvolvidas e manufaturadas amarras especiais para tração. Não foram realizados ensaios de tração nesta parte experimental devido à incomensurável quantidade de trabalho que isto originaria para haver elevada fiabilidade estatística, mas fica mencionado o potencial para o futuro desenvolvimento de ligas, pois ficam criadas condições para a realização de uma base de dados (para cada composição química e estado de inoculação) onde consta o histórico térmico, microestrutura, macroestrutura e propriedades mecânicas.

A realização deste trabalho experimental permitiu a divulgação de 1 comunicação na SPM 2011 e de dois artigos submetidos em revistas da especialidade e que constam desta tese. Foram explorados os métodos matemáticos necessários para a obtenção de mapas 2D onde foi representada a temperatura em função da distância à placa de arrefecimento e do tempo com a respetiva indicação de zonas de precipitação de fases.

A partir deste mapa e calculando:

1 - a derivada parcial em ordem à distância e,

2 – a derivada parcial em ordem ao tempo,

obteve-se o gradiente térmico e a taxa de arrefecimento em função da distância à placa arrefecedora e do tempo. Além destes mapas foi possível estudar o gradiente térmico e a velocidade de arrefecimento na frente de solidificação do α proeutético e da reação eutética α + Si, o que permitiu a identificação da transição de grão colunar para equiaxial com concordância razoável. Em acréscimo a estes dados, foi possível ainda determinar a velocidade com que as frentes de solidificação avançavam.

E.1.2. Procedimento experimental

A construção, afinação do forno e, respetivos componentes foram de elevada complexidade, pois todo o sistema foi feito de raiz sem garantias que pudesse fornecer os dados desejados (pelo menos de forma simultânea). A realização deste trabalho foi levada a cabo por melhorias iterativas a partir de pequenos sucessos que os componentes em fase de protótipo iam tendo.

Para se obterem tantos resultados em simultâneo foi pensada uma câmara de vazamento dupla que permitisse de um lado o registo de temperaturas, do outro, com o mesmo volume de metal, para estudos metalográficos e/ou mecânicos. Pode ser apreciada uma perspetiva geral do equipamento na Figura 28.

A descrição em detalhe da construção e evolução dos componentes principais segue ao longo das próximas páginas.

Forno de fusão e vazamento

O forno foi desenhado em Solidworks® com o objetivo de conter um cadinho com capacidade de 4 kg de alumínio líquido. Este tipo de filosofia foi adotado devido à vontade de fazer algo com uma relação de escala para o forno existente na Zollern e Comandita que tem 400 kg de capacidade.

Com esta abordagem também foi possível minimizar o espaço entre o cadinho e a zona das resistências, permitindo portanto que o alumínio fosse desgaseificado sem grande redução de temperatura.

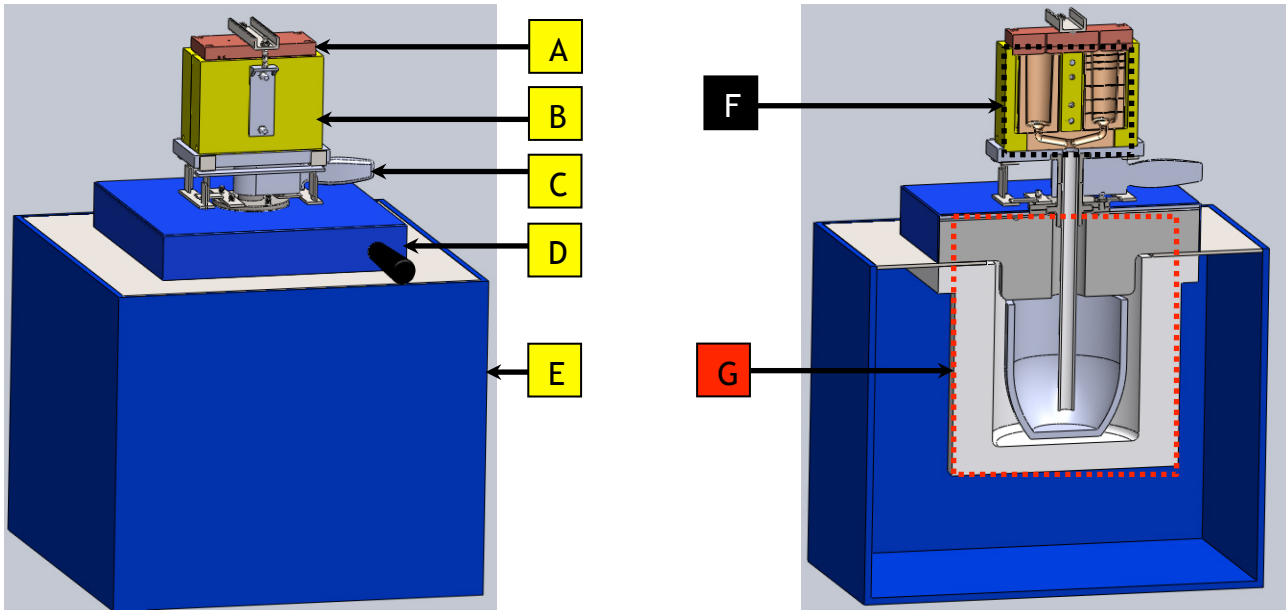


Figura 28 - CAD representativo da distribuição geral dos diferentes componentes do forno para solidificação *quasi*-unidirecional. **A** – Placa de cobre para arrefecimento; **B** – Coquilha de grafite para contenção de fugas de metal; **C** – Aquecimento na zona de saída de metal; **D** – Tampa basculante para acesso ao cadinho; **E** – Corpo do forno; **F** – Zona de solidificação *quasi*-unidirecional; **G** – Câmara vedada para controlo de atmosfera durante a fusão e pressurização para o enchimento.

Após consulta a possíveis fornecedores para este tipo de forno para vazamento em baixa pressão, optou-se pela empresa Aparício e Aparício que demonstrou ser um parceiro competente para os desafios dos problemas técnicos que surgiram durante a montagem e afinação do forno. Este último aspeto demorou alguns meses, muito devido ao problema que os tubos de subida de metal apresentavam. Esta temática será abordada mais à frente.

O forno era elétrico e com 4,5 kW de potência com uma câmara de fusão isolada e vedada, um sistema de controlo de temperatura entre o cadinho e a zona das resistências e um outro sistema de controlo de temperatura para um outro termopar de controlo imersível no banho. Este último controlador era intermutável com um sistema de aquecimento no exterior do forno que permitia o controlo de temperatura no tubo de subida de metal na altura de vazamento.

Após discussão e acerto de *design* inicial, a construção foi acompanhada de perto e modificada por discussão com o construtor. A construção do forno teve início na estrutura e na tampa de acesso ao cadinho (Figura 29 e Figura 30).

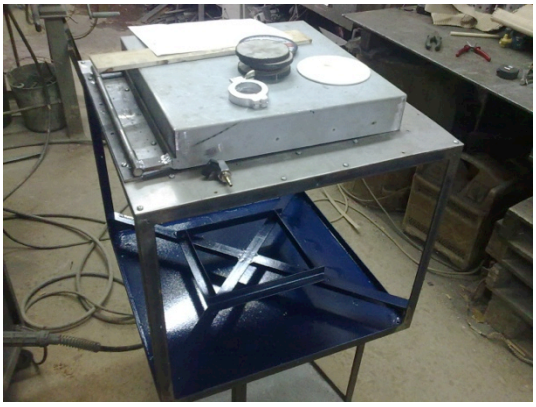


Figura 29 – Estrutura de suporte e tampa do forno.

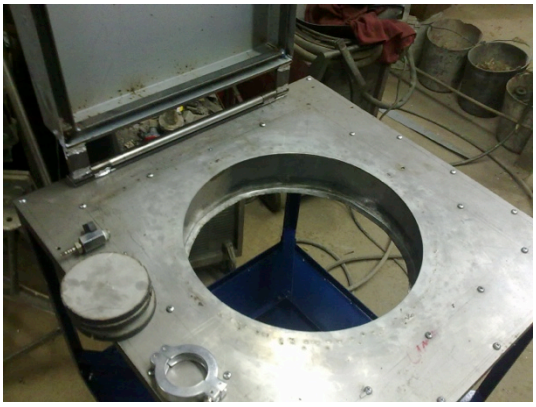


Figura 30 – Pormenor da zona onde estará a boca do cadinho e superfície de vedação.

A vedação da tampa foi assegurada por um vedante resistente a alta temperatura encastrado na tampa e com uma dureza ao toque semelhante ao neopreno, pelo que com o fecho da tampa, o vedante era passível de se deformar e colmatar qualquer imperfeição entre a tampa e parte superior do forno (Figura 31) assegurando assim, a perfeita vedação. Após a tampa estar concluída, a resistência de aquecimento para fusão foi enrolada em espiral e esta enrolada novamente para o diâmetro da parede do cadinho. Para isto, foi utilizado um molde em cartão para dar a configuração cilíndrica necessária (Figura 32).



Figura 31 – Pormenor do encastramento da vedação na tampa do forno.

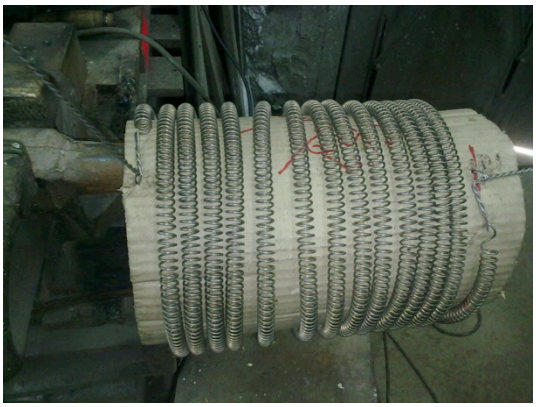


Figura 32 – Enrolamento da resistência previamente enrolada no molde de cartão com o diâmetro desejado.

Após as espirais estarem uniformemente distribuídas e sem pontos de contacto entre passes, foi revestida com uma barbotina espessa de material refratário (Figura 33) que depois foi rapidamente seca com um maçarico (Figura 34). A montagem final do forno pode ser apreciada na Figura 35.



Figura 33 – Revestimento da resistência com a barbotina refratária.



Figura 34 – Secagem da barbotina com recurso a maçarico.



Figura 35 – Forno concluído.

Estanquidade do forno para fusão e vazamento

A estanquidade do forno foi conseguida com a vedação de todos os elementos que apresentavam fuga aquando do aumento da pressão a frio. A deteção dos pontos de fuga foi realizada através introdução de 300 mbar de ar no interior do forno. Em seguida o forno foi pincelado com água e sabão nas zonas de contacto com a câmara interior ao cadinho. Após a deteção dos pontos de fuga, a pressão foi retirada e as zonas circundantes ao ponto de fuga foram devidamente limpas e secas para permitir a adesão eficaz de um silicone resistente a altas temperaturas. Após a vedação ser conseguida a frio, foi realizado o mesmo procedimento com o forno a 900 °C, pois com o aquecimento as pequenas fugas que

pudessem existir tenderiam a aumentar, e os elementos que tivessem fatores de expansão muito diferentes, podiam originar pontos de fugas entre as interfaces. Neste caso, as fugas que apareceram não conseguiam ser vedadas com silicone e foi necessário a repetição da soldadura em determinadas zonas. Após isto, o teste de fuga e vedação foram repetidos.
Os problemas de mais morosa solução surgiram com a tentativa de subida de metal pelo tubo aquando da insuflação, pois, ora o metal solidificava, ora o tubo fissurava. O tubo para o primeiro teste era de grafite e colado com adesivo refratário à flange "A" da Figura 36 tal como é mostrado na Figura 37.

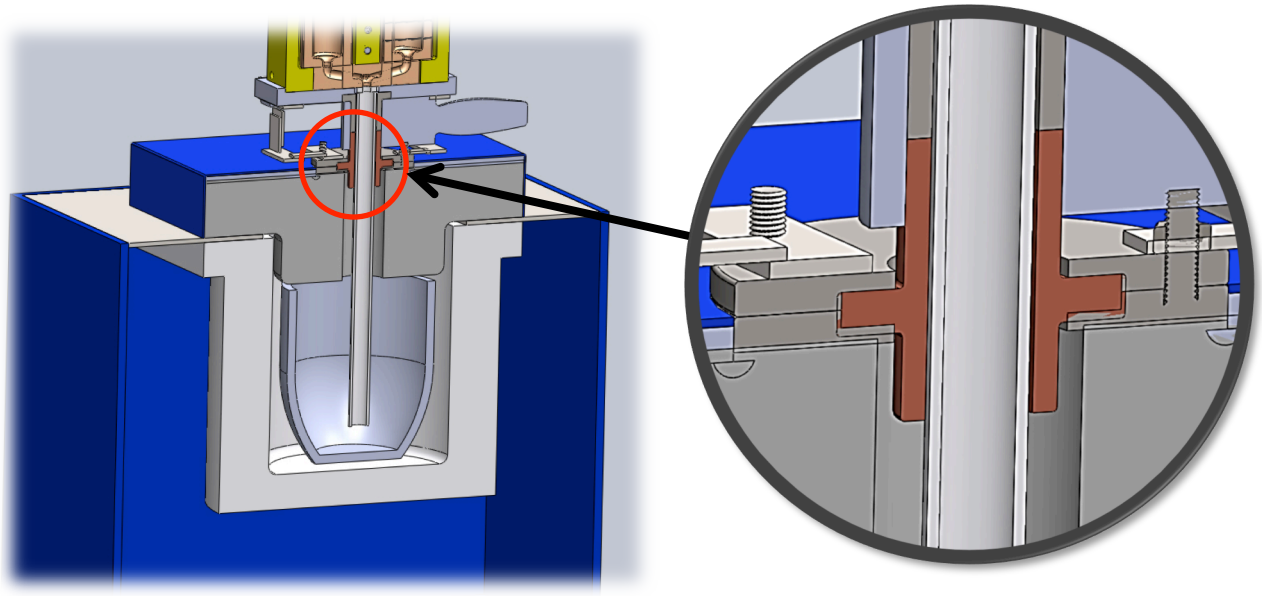


Figura 36 - CAD representativo do forno com pormenor da zona de ligação entre o tubo e as diversas flanges. **A** - flange de suporte do tubo.

Durante a subida do metal, este solidificou devido à elevada condutividade da grafite próximo da saída, tal como é mostrado na Figura 38. Para obviar este problema, foi maquinado um outro tubo de grafite e neste foi enrolada uma resistência ligada a um controlador de temperatura (Figura 39). Neste caso também não houve sucesso pois o metal solidificou próximo da área ilustrada na Figura 38.
Uma vez que a perda térmica não conseguia ser contornada usando tubos de grafite, avançou-se para um tubo cerâmico de elevada alumina e de baixa porosidade, pois de acordo com a Figura 40, seria possível baixar a condutividade uma ordem de grandeza e a resistência ao choque térmico seria razoável (Tabela 4).



Figura 37 – Tubo de grafite com a flange de aço inox.



Figura 38 – Alumínio solidificado no interior do tubo perto da zona de saída.

Apesar da expetativa, neste caso também não houve sucesso, porque assim que o metal percorreu uma pequena porção do tubo, este partiu até à zona de saída. Concluiu-se que o tubo estaria a fissurar devido aos diferentes coeficientes de expansão térmica entre a flange de aço inoxidável e o tubo de alumina. A alumina tem um coeficiente de expansão de $5{,}4.10^{-6}.K^{-1}$ e o aço inoxidável tem um valor que ronda os $15.10^{-6}.K^{-1}$).[98] Esta diferença é suficientemente elevada para gerar forças de tração capazes de fissurar o tubo. Foi encontrada uma fissura que demonstra este problema. A fissura era longitudinal ao tubo e perpendicular às forças de tração causadas pela flange. Tal é possível ser observado na Figura 41.



Figura 39 – Tubo de grafite com aquecimento perto da zona de saída.

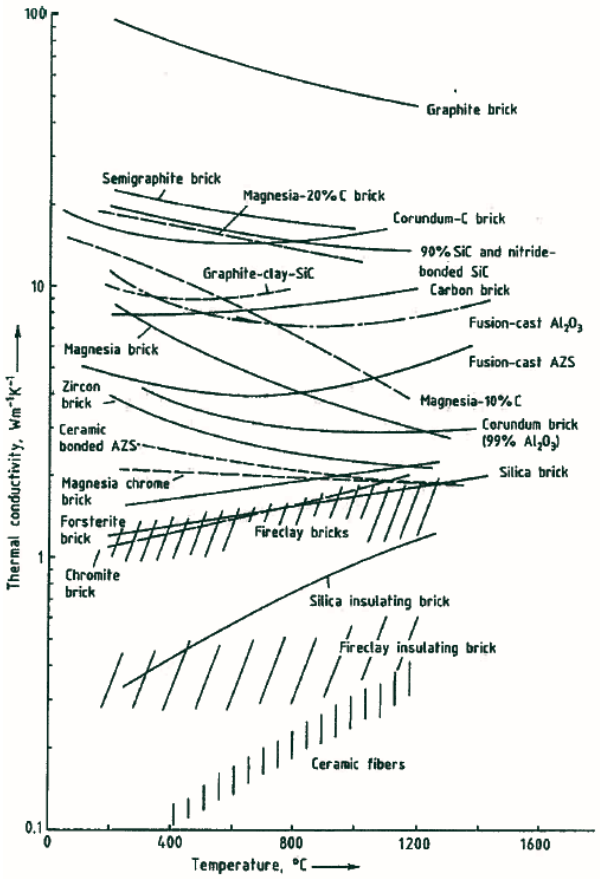


Figura 40 - Condutividade térmica para vários materiais usados na fusão e manutenção de metal líquido.[99]

Tabela 4 - Estabilidade térmica de alguns materiais refratários.[99]

Refractory	Melting temperature [°C]	Bulk density [g/cm^3]	Thermal shock stability
MgO	2800	2,9	~ good
Al_2O_3	1900	3,9	~ good
MgO - spinel	1900	3,8	~ good
Al_2O_3 – spinel	1900	3,7	~ good
ZrO_2	2300	5,4	not good
Graphite	2300	1,5	excellent

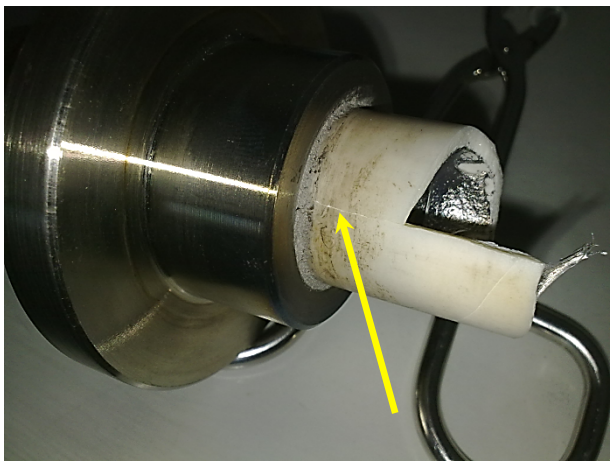


Figura 41 - Detalhe do tubo de alumina partido. É visível a propagação de uma fissura ao longo do comprimento do tubo.

Com este resultado, recorreu-se a um tubo de alumino-silicato com alguma porosidade e de espessura de parede maior. Desta forma seria esperável, tal como descreve a Figura 42, um aumento da resistência ao choque térmico, uma diminuição da condutividade e apesar de uma diminuição de resistência mecânica, que esta fosse contrariada por maior espessura de

material. O resultado foi melhor, embora ainda insatisfatório, pois só durava 3 vazamentos. O problema de fissuração tinha duas causas: o primeiro residia no facto de haver uma união solidária entre a flange e o tubo. Isto não permitia que a flange dilatasse sem fraturar o tubo cerâmico. O segundo era relativo ao forte gradiente térmico do tubo na altura de vazamento. É possível observar um detalhe da fissura até à saída do tubo na Figura 43.

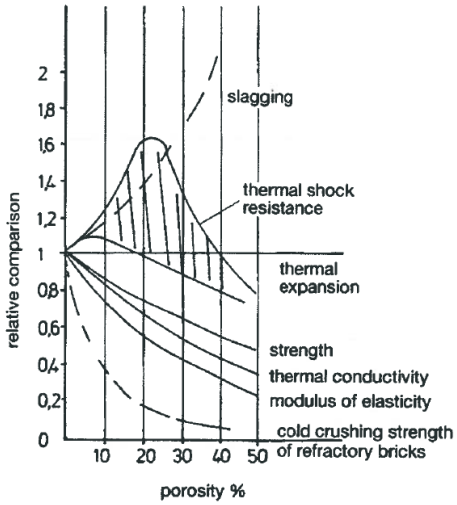


Figura 42 - Efeito da porosidade do refratário nas suas propriedades.



Figura 43 - Detalhe de um tubo de maior parede fissurado.

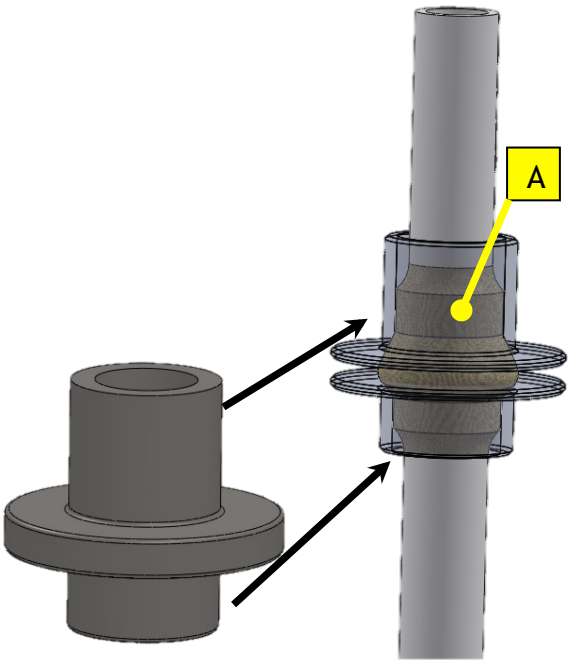


Figura 44 - Conversão da flange em duas meias flanges com chanfreamento interior cónico. Na zona A está representado o enrolamento da fita de fibra refratária.



Figura 45 - Fotografia das duas meias flanges fixas ao tubo.

A questão da colagem entre a flange e o tubo foi resolvida recorrendo à divisão da flange em 2 com um chanfreamento cónico na zona do tubo. Ao tubo era enrolada uma fita de fibra refratária que permitia que este fosse seguro com aperto bicónico (Figura 44 e Figura 45). O aperto entre as duas meias flanges era assegurado pelo aperto destas entre outras duas: uma fixa na tampa do forno e outra móvel. Um detalhe da forma de aperto está disponível na Figura 36.

O problema de aquecimento local do tubo foi contornado com a introdução de uma resistência de maior potência que ficava enrolada no tubo. O controlador de temperatura desta resistência foi ajustado para um *setpoint* mais elevado. As condições finais de temperatura para os vazamentos realizados foram: para o metal 790°C, para o tubo 820°C e para a coquilha de grafite, 200°C. Com estas soluções foi possível que cada tubo durasse entre 7 a 10 vazamentos, o que é razoável, tendo em conta que este equipamento é destinado à pesquisa e desenvolvimento e não à produção. Caso estas soluções finais não aumentassem de monta a longevidade do tubo, estava reservado um tubo de garantida longevidade (mas de preço muito elevado) de SIALON. O SIALON é um material à base de nitretos de silício que durante o seu processo de fabrico incorpora átomos de alumínio dando origem a um produto extremamente estável de formulação SiAlON, daí o nome comercial.[100]

Componentes de vazamento e solidificação

A câmara de vazamento foi uma das que mais desenvolvimento sofreu até ser atingida a versão final com o resultado pretendido. Tal como já foi referido anteriormente, a câmara de vazamento foi composta por duas cavidades simétricas para obtenção de resultados distintos. Os conjuntos de componentes que fazem parte do vazamento foram validados por duas fases distintas:

1ª fase – Teste de conceito;

2ª fase – Elaboração da forma final da câmara de vazamento e vazamentos de experimentação propriamente dita.

Pode ser observada na Figura 46 uma representação CAD dos componentes afetos ao vazamento e solidificação.

Coquilha em grafite – Aloja as duas câmaras de solidificação (Zona 1 da Figura 46);

1ª fase - A construção da coquilha foi realizada nas oficinas do DEMM de modo relativamente artesanal e com baixo rigor dimensional, pois era pretendido avaliar a

estabilidade deste componente após algumas utilizações e em presença de fugas de enchimento entre as camisas de vazamento e as paredes interiores da coquilha. Além disto permitiu ensaiar o aquecimento necessário, a fixação e design da gitagem/camisas de vazamento, assim como o isolamento elétrico dos termopares.

A construção da coquilha foi feita a partir de um *nipple* de grafite (Figura 47) cedido pela siderurgia da Maia.

Para poder ser cortado nas dimensões desejadas na oficina do DEMM foi necessário proceder à remoção das zonas desnecessárias. O corte foi conseguido com uma motosserra e foi necessário cortar primeiro os topos do *nipple* (Figura 48) e em seguida as laterais. No final deste corte grosseiro foi possível converter os dois troncos cónicos numa forma relativamente paralelepipédica (Figura 49). Após esta operação, realizou-se o acerto de paralelismo final com a serra mecânica do DEMM e obtenção das meias coquilhas necessárias (Figura 50).

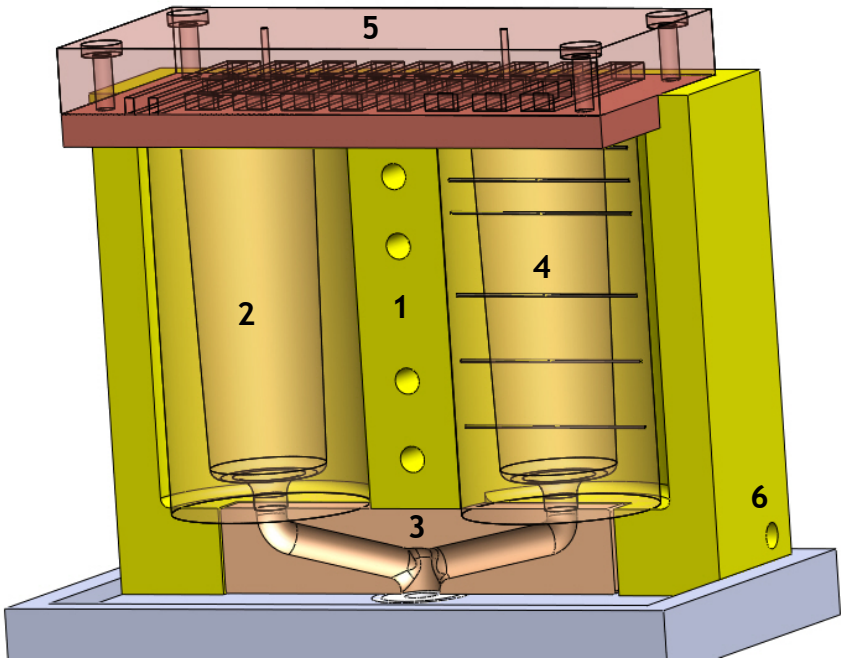


Figura 46 – Seção da câmara de vazamento. **1** – Coquilha em grafite; **2** – Camisa de vazamento para análise metalográfica/ ensaios de tração; **3** – Gitagem; **4** – Camisa de vazamento para análise térmica; **5** – Placa arrefecedora com respetiva serpentina; **6** – Zona de introdução de resistências do tipo cartucho para aquecimento.

As meias coquilhas foram unidas mecanicamente com uns grampos de serralharia civil para se proceder à furação onde as camisas de vazamento seriam colocadas (Figura 51). A furação foi conseguida por uma ferramenta especial, que consistia num cortante rotativo

de comprimento de face de corte variável que podia ser seguro na bucha da coluna de furação.

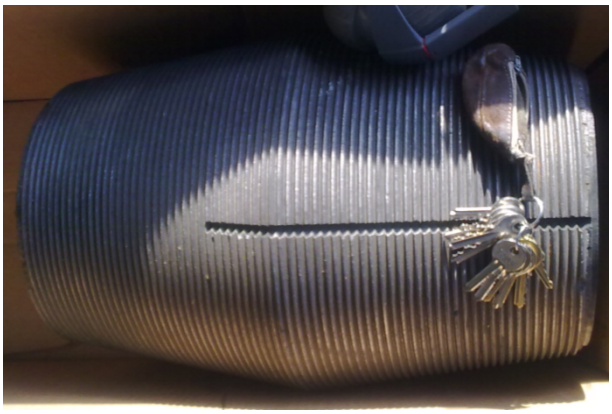


Figura 47 – *Nipple* de grafite no seu estado inicial.



Figura 48 – Corte dos topos do *nipple*. O corte foi realizado com uma motosserra.



Figura 49 – Aspeto final do bloco de grafite.

Esta ferramenta funcionava como uma espécie de pua, mas somente com uma face de corte (Figura 52).

O avanço de corte teve de ser lento e cuidadoso, para evitar que vibrações pudessem comprometer a ferramenta e o furo (Figura 53). Devido à baixa granulometria do pó libertado durante o corte, foi também necessário acoplar um aspirador para minimizar a quantidade de partículas que pudessem causar algum incidente na oficina quer a nível de integridade pessoal, quer a nível elétrico.

A profundidade dos furos foi monitorizada de perto, recorrendo a uma camisa de vazamento como medida padrão. Era pretendido que a face da camisa fosse coincidente com a face superior da coquilha para permitir um contacto mais próximo quanto possível entre a camisa de vazamento e a serpentina. Desta forma, a contenção de fugas de metal seria também mais fácil (Figura 54, Figura 55 e Figura 56).



Figura 50 - Acerto de faces e corte das meias coquilhas.



Figura 51 - Fixação das meias coquilhas.



Figura 52 - Pormenor do cortante e da aspiração.



Figura 53 - Início da furação.

Após a conclusão das cavidades (Figura 57), foi necessário fixar as duas meias moldações de forma a permitir o devido centramento e também a sua abertura. Para isso, foi fixada uma armadura com dobradiça e respetiva furação para um perno de fecho (Figura 58). Além de ser necessário fixar cada meia moldação à sua congénere, foi necessário encontrar uma forma de fixar a placa de arrefecimento de cobre à coquilha.

Isto foi conseguido por uma solução simples que consistia em 2 pernos roscados basculantes; estes por sua vez apertavam uma barra contra a placa de cobre.

A movimentação dos pernos foi conseguida pela soldadura de um eixo cilíndrico a cada um dos pernos, formando uma espécie de "T". Os topos dos eixos cilíndricos eram então abraçados por uma chapa, formando algo que se parecia com uma dobradiça. As bases das "dobradiças" foram então fixas à armadura.

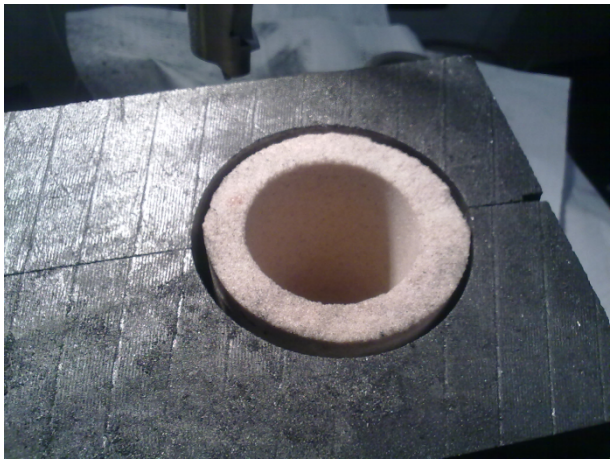


Figura 54 - Pormenor do centramento da camisa de vazamento relativamente ao furo.

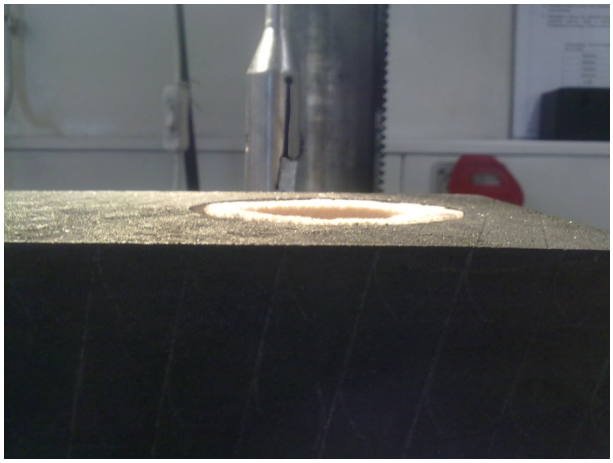


Figura 55 - Pormenor do acerto entre as faces da camisa e a coquilha.

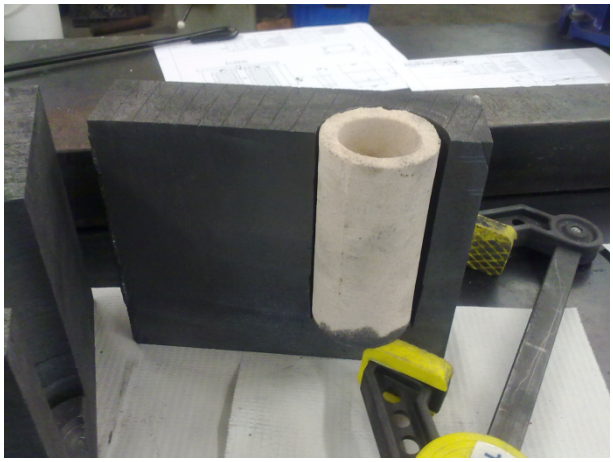


Figura 56 - Pormenor do acerto de profundidade de uma cavidade.

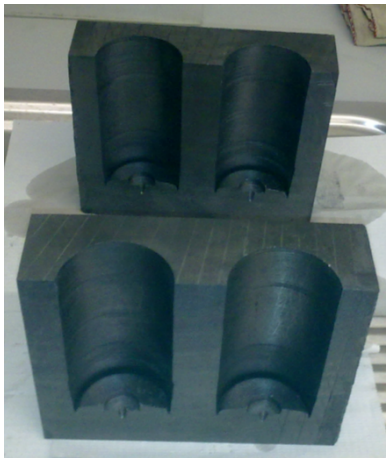


Figura 57 - Pormenor da conclusão da furação das cavidades.

A placa de cobre foi apertada por uma barra que entrava nos pernos roscados. A força de aperto era controlada por uma porca em cada perno. A montagem pode ser observada na Figura 59.

Após a fixação da armadura, procedeu-se a uma nova furação destinada à colocação de resistências do tipo cartucho. No total foram inseridas 4 resistências deste género com 300 Watt cada (Figura 59). Após o teste de aquecimento até 200°C e fecho da coquilha terem sido superados, a zona onde seriam colocados os gitos descartáveis foi fresada. Os gitos refratários foram num primeiro teste colados à coquilha de grafite para avaliação do modo de enchimento e de perdas térmicas (Figura 61). Para este caso foi apenas feito um teste de validação, com sucesso, em que as moldações conseguiram encher e suportar a solidificação (Figura 62).

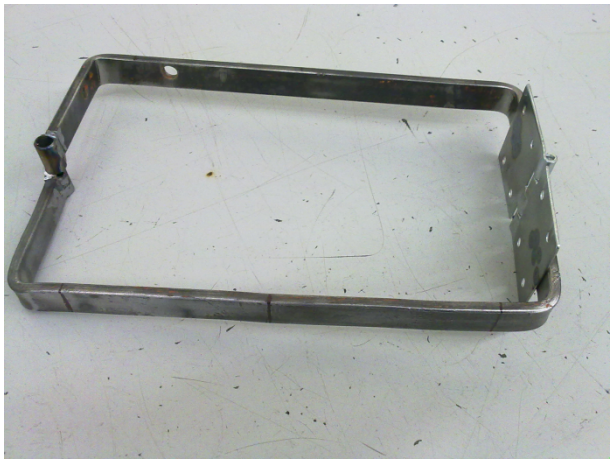


Figura 58 – Armadura com dobradiça e fecho.

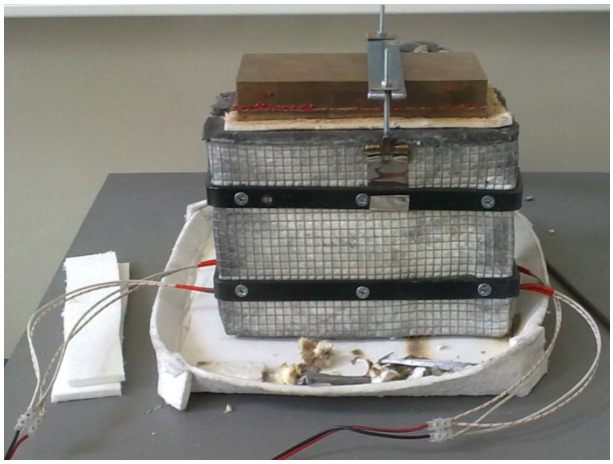


Figura 59 – Coquilha fechada com as respetivas resistências.

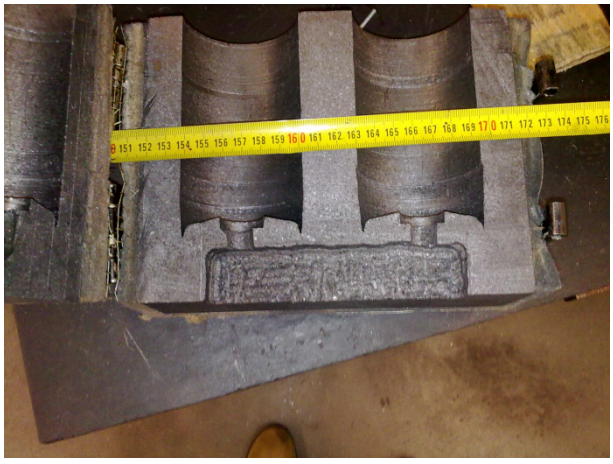


Figura 60 – Zona da coquilha fresada para receber os gitos descartáveis.

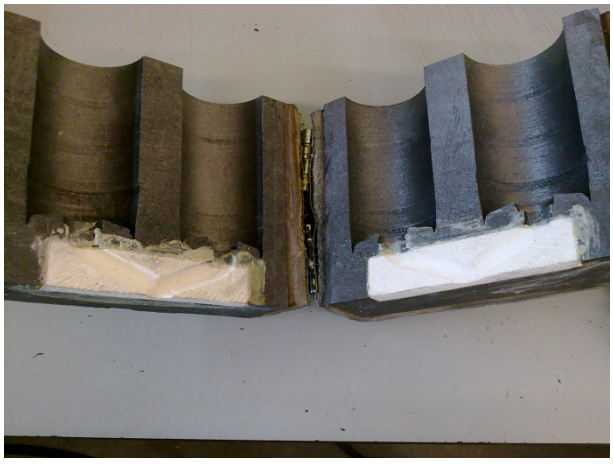


Figura 61 – Pormenor dos gitos descartáveis com os canais abertos e colados na coquilha.

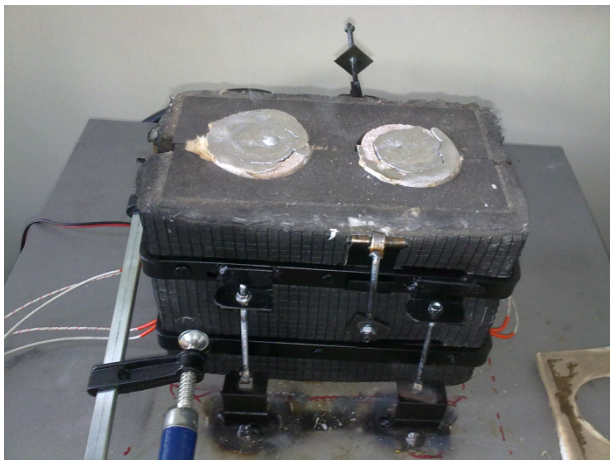


Figura 62 – Validação da coquilha com enchimento e solidificação.

2ª fase - Após validação experimental do conceito, foi possível maquinar a coquilha para a sua forma final. A maquinagem foi gentilmente realizada pelo CINFU. Esta consistiu em 3 peças: 2 meias coquilhas que recebiam as camisas de vazamento/gitagem, 1 base que servia de fixação e também de prevenção de sangramento do fundidos (ou refluxo de metal

para o interior do forno) (Figura 63 e Figura 64). A base da coquilha tinha também um *design* apropriado pela parte inferior, para permitir o encaixe de uma flange de aço inox e também acomodar um vedante em fibra (Figura 65). Este pormenor revelou-se bastante importante na resolução de uma fuga que acontecia pela interface do tubo de subida e a coquilha.

Um pormenor que acabou por se revelar de extrema importância foi a introdução de uma fuga controlada de metal, entre os gitos e a base da coquilha. Esta fuga de metal permitia a formação de uma zona de elevada extração de calor, agindo portanto como elemento arrefecedor.

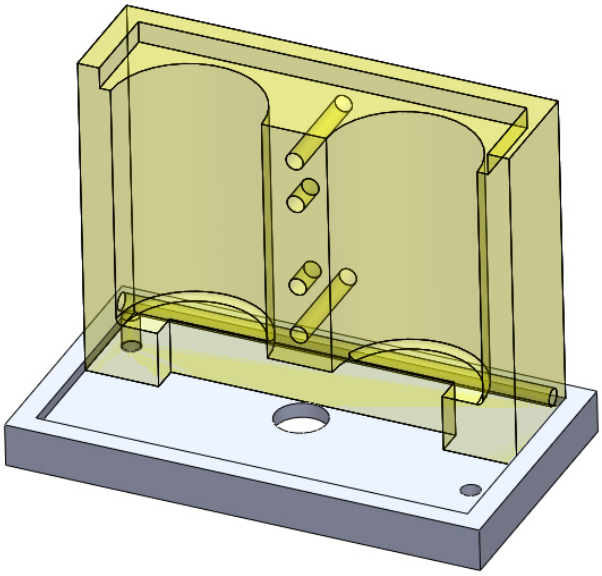


Figura 63 – CAD representativo de meia coquilha em grafite.

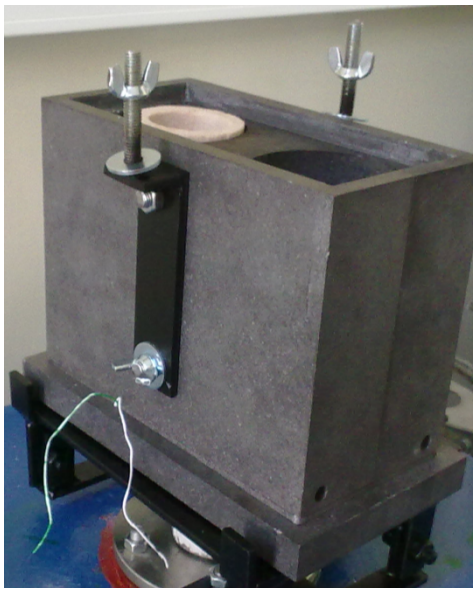


Figura 64 – Coquilha em grafite após maquinagem.

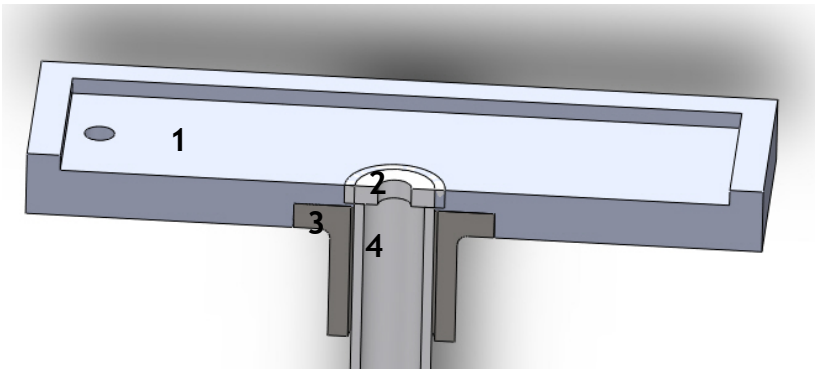


Figura 65 – Pormenor da base da coquilha em corte.**1** – Base da coquilha; **2** – Vedante em fibra refratária; **3** - flange de vedação; **4** – Tubo de subida de metal.

Desta forma era obtido um estrangulamento do refluxo de metal para o interior do forno (Figura 66). Assim era evitável o esvaziamento prematuro da câmara e o ciclo de manutenção de pressão também era menor. Um exemplo de um fundido com este tipo de elemento arrefecedor está na Figura 100 da página 76.

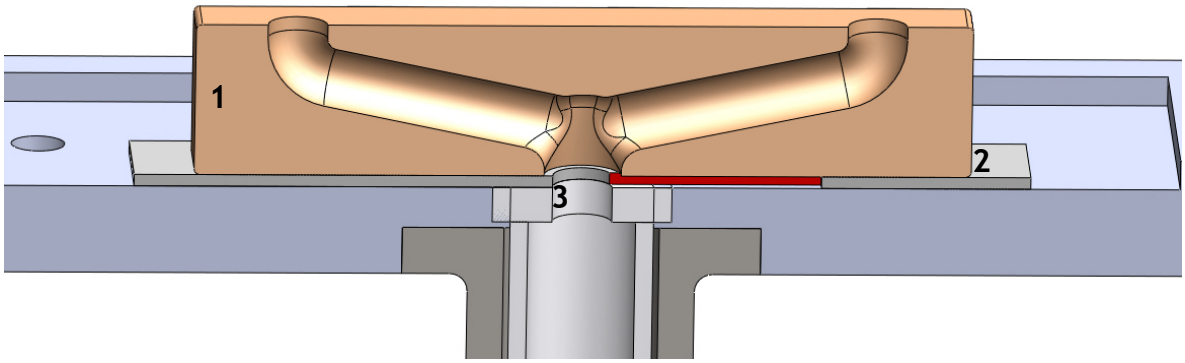


Figura 66 – Pormenor da vedação entre os gitos e a base da coquilha. A porção assinalada a vermelho representa um rasgo no vedante que permitia a formação de um elemento arrefecedor após enchimento; **1** – gito descartável; **2** e **3** – Vedante em fibra refratária.

Camisas de vazamento e gitagem

Evolução das camisas de vazamento e gitagem

A gitagem (Zona 3 da Figura 46) e as camisas de vazamento (Zona 2 e 4 da Figura 46) sofreram alterações no tipo de material e também no molde que lhes dava origem. Ambos foram iniciados em moldes de madeira e executados em areia com silicato de sódio e na versão final os moldes eram de silicone auto-desmoldante e os elementos refratários executados em gesso da SRS[101] (Figura 67).

As caixas moldes das camisas de vazamento e dos gitos também foram feitas nas oficinas do DEMM.

As caixas moldes das camisas de vazamento eram compostas por quatro elementos: uma base, duas meias caixas e 1 cilindro. Após o projeto em Solidworks® (Figura 68), a manufatura destes elementos avançou rapidamente nas oficinas.

Os elementos 1 e 3 da Figura 68 podem ser considerados como um paralelepípedo com um furo central ao longo da maior seção. Sem recorrer a qualquer maquinagem existia um problema óbvio que era a abertura do furo (nesta altura ainda não havia a ferramenta mencionada na página 56).

O problema foi contornado, recorrendo a uma broca craniana com o diâmetro adequado e, à furação de várias tábuas de madeira de 20 mm de espessura e de seção quadrada (Figura

69) que em seguida foram coladas (Figura 70). O conjunto foi então cortado com um serra circular para criar a apartação entre a zona 1 e 3 da Figura 68.



Figura 67 – Evolução dos gitos. Em cima está um exemplar de areia ligada a silicato de sódio e em baixo a versão final em gesso para fundição de precisão.

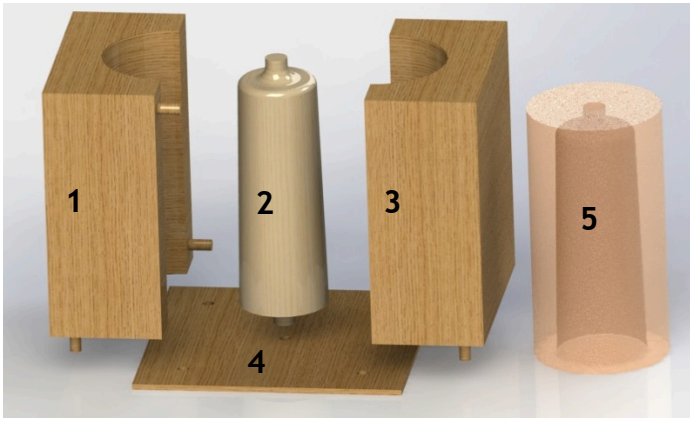


Figura 68 – Renderização do modelo CAD da caixa molde para as camisas de vazamento em silicato de sódio. **1** e **3** – Meia caixa molde; **2** – Macho; **4** – Base; **5** – Camisa de vazamento.

O macho (zona 2 da Figura 68) foi torneado e todas as zonas da moldação que contactariam com a areia foram lixadas com lixa fina para madeira. Em seguida todos os elementos da caixa molde foram envernizados para colmatar a porosidade da madeira e desta forma a desmoldagem ser mais fácil.

O processo de produção da caixa para os gitos seguiu um percurso bem diferente. Primeiro foi esculpido um modelo dos canais de gitagem pretendidos em plasticina. Em seguida, foi vazada resina epóxi que depois de estar curada foi facilmente extraída da plasticina e colada numa pequena caixa de madeira. Os defeitos que existiam entre a madeira e a resina foram colmatadas com betume de cura autocatalítica. O resultado final está exibido na Figura 73.

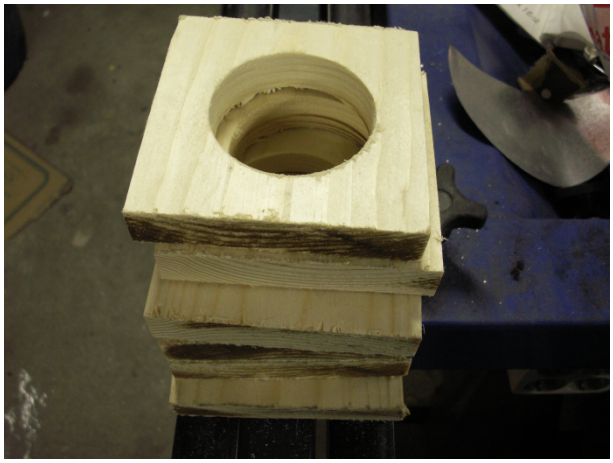


Figura 69 - Furação das tábuas que compunham o conjunto.

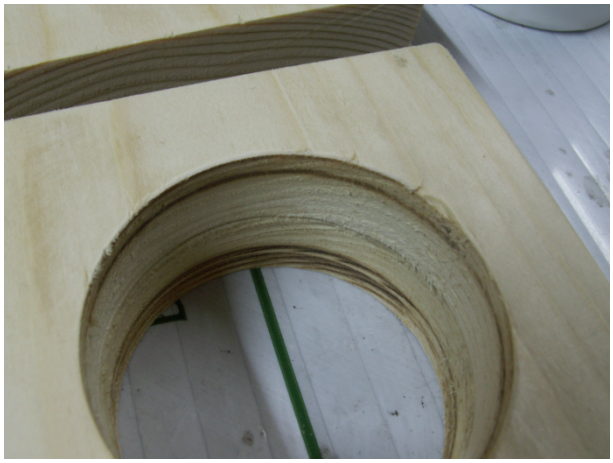


Figura 70 - Pormenor do acerto de furos e colagem.



Figura 71 - Pormenor do conjunto terminado.

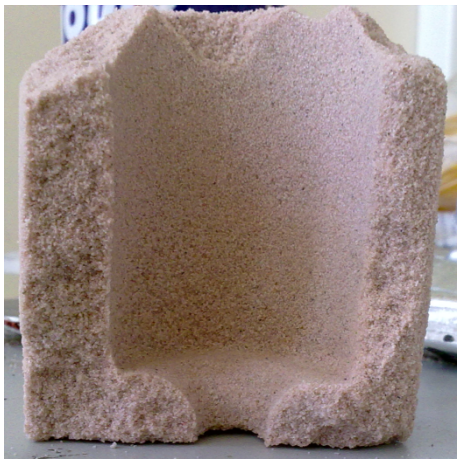


Figura 72 - Porção de uma camisa de vazamento vista em corte.

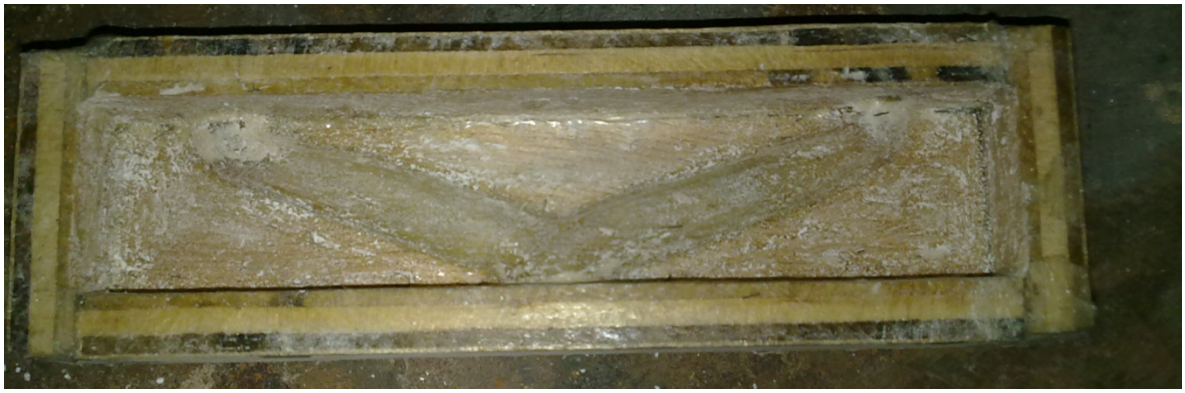


Figura 73 - Caixa molde dos gitos descartáveis para fabrico em areia ligada com silicato de sódio.

As vantagens de se ter utilizada a areia com ligante à base de silicato de sódio foram a facilidade e a rapidez com que se produziram alguns elementos para testes de estanquidade e de unidirecionalidade na solidificação. Abandonou-se este tipo de material por três motivos: o primeiro prendia-se com a elevada friabilidade do material, o segundo com a condutividade térmica que afetava a unidirecionalidade da solidificação dos tarugos

cilíndricos pois começavam a surgir gradientes térmicos radiais importantes que causavam a distorção da frente de solidificação de forma prematura. O terceiro motivo prendia-se com a libertação de água sob a forma de vapor que oxidava o alumínio e o enriquecia com hidrogénio. Apesar da construção de camisas em silicato de sódio ser uma solução prática, o endurecimento do silicato de sódio que reveste as partículas de areia é conseguido através da reação com o dióxido de carbono segundo a seguinte sequência:

1. $SiO_2 + Na_2O + H_2O + CO_2 \rightarrow H_2CO_3 + Na_2O + SiO_2$[102]
2. $H_2CO_3 + Na_2O + SiO_2 \rightarrow SiO_2 + Na_2CO_3.H_2O$[102]

Como é possível de verificar, existe água de composição ligada ao carbonato de sódio. Analisando a Figura 74, acima de 60 °C[103] a resistência mecânica de ligação entre as partículas aumenta até um máximo quando são atingidos 120°C. A partir deste ponto e até à temperatura de vazamento de ligas de alumínio, a resistência mecânica cai para valores próximos de zero, impossibilitando a viabilidade de pressões de enchimento moderadas, aumentando em muito a possibilidade de ocorrência de inclusões provocadas por erosão durante o enchimento.[104] Assim, tornava-se impraticável encher as cavidades, com ou sem pré-secagem sem potenciar em muito os defeitos dos fundidos.

Após validação do conceito pôde-se avançar para a solução definitiva que consistia na produção dos componentes descartáveis (camisas de vazamento e gitos) em gesso.

Para a produção dos componentes descartáveis decorrer sem grandes sobressaltos, foi adotado o processo de produção de moldações em gesso na Zollern & Comandita que consiste em:

I. É produzido um modelo com a forma pretendida;
II. É vazado silicone que entra em contacto com o modelo e polimeriza;
III. É desmoldado o modelo da cavidade de silicone;
IV. É vazado gesso para o interior da cavidade de silicone;
V. Após cura do gesso, este é desmoldado;
VI. Segue um ciclo de secagem e fica pronto a ser utilizado no vazamento.

Os modelos foram desenhados em Solidworks e em seguida convertidos no formato STL e enviados à entidade executante que nestes dois casos foi o CETECOF do INEGI. Os modelos foram produzidos por estereolitografia numa resina de baixo custo que permitiu o fabrico sem qualquer porosidade interna (Figura 75).

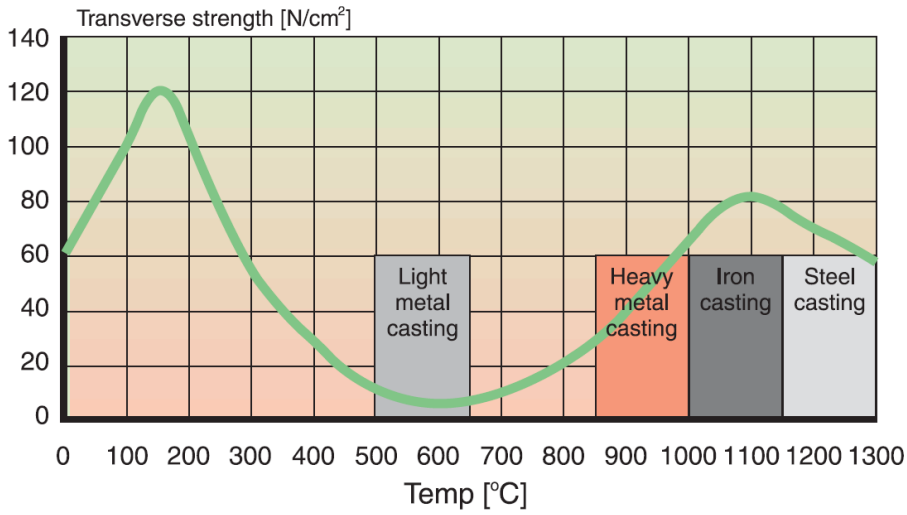


Figura 74 - Resistência mecânica da areia ligada com silicato de sódio em função da temperatura. É notória a baixa resistência para a gama de temperaturas de trabalho em ligas leves.[103]

A ausência de porosidade interna foi desejada para evitar eventuais problemas na desmoldagem do silicone na etapa seguinte. O silicone foi misturado com um agente endurecedor e as bolhas de ar daí resultantes removidas com vácuo. Após a mistura não apresentar bolhas, esta foi vertida para o interior de um molde onde o modelo já se encontrava. Após 24 horas, o silicone já estava curado e podia ser retirado com a ajuda de ar comprimido. Para facilitar a futura remoção do gesso, o molde das camisas de vazamento sofreu alguns cortes em ziguezague, formando uma espécie de apartação (Figura 76 e Figura 77).

O gesso da SRS[101] que foi utilizado na produção das camisas e gitos era misturado com água à temperatura ambiente. A quantidade de água a adicionar ao gesso foi sempre a 120% em peso e misturado manualmente com uma espátula durante +/- 3 minutos. No final da mistura, esta estava suficientemente fluída para encher as cavidades (Figura 78). Este tipo de gesso permitia um tempo de trabalho até aos 10 minutos e a cura total acontecia entre os 18 e os 25 minutos. Esta dispersão de tempos de cura tinha somente a ver com a temperatura da água que era misturada com o gesso; quanto mais elevada a temperatura, menor era o tempo de cura.



Figura 75 – Modelo em estereolitografia da camisa de vazamento.

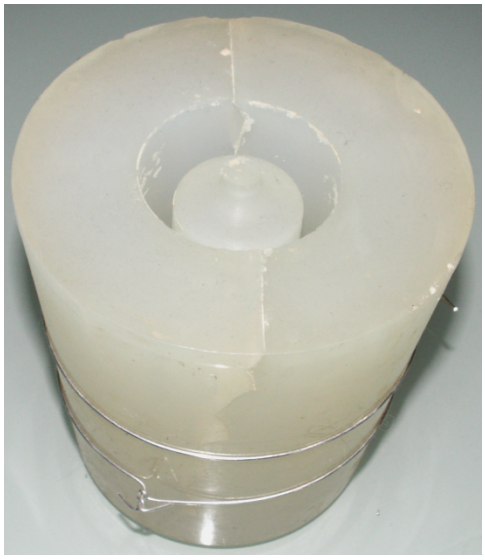


Figura 76 – Molde em silicone para produção de camisas de vazamento.



Figura 77 – Conjunto de moldes para produção de camisas e gitos descartáveis.

Após o gesso estar curado, era removido do molde de silicone com recurso a ar comprimido e as arestas eram removidas numa superfície abrasiva. Os componentes em gesso eram então lavados em água corrente para assegurar uma baixa quantidade de partículas soltas na altura de vazamento (Figura 79).

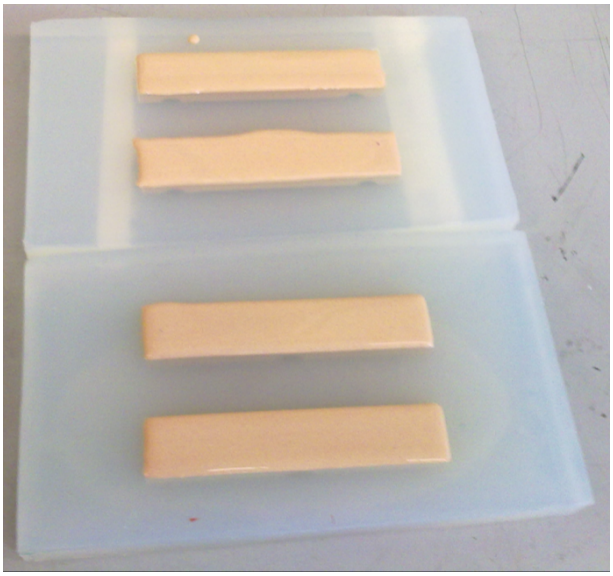


Figura 78 - Enchimento do molde de silicone com gesso.

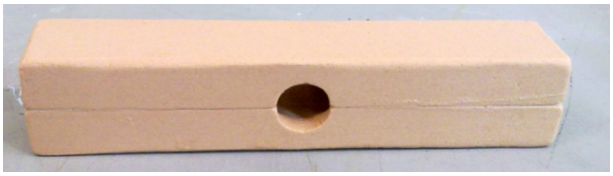


Figura 79 - Conjunto de gitos montados após remoção de arestas e lavagem.

Implementação de termopares nas camisas de vazamento

A uma das camisas em material refratário foram acrescentados 6 termopares tipo K em que a junta quente estava localizada no eixo das camisas (Zona 4 da Figura 46 na pág. 54). Os termopares foram produzidos no DEMM a partir de termoelementos da Goodfellow® com a designação de produto NI095130 e NI105130 (Figura 80). Estes termoelementos eram de diâmetro reduzido (0,125 mm) e que após soldadura por resistência eram inspecionados numa lupa estereoscópica para avaliação da qualidade da soldadura. Como teste (e uma vez que a disposição final dos termoelementos não era convencional), era aplicada manualmente uma ligeira tração que permitia testar a resistência mecânica da soldadura.
Se os termopares passassem estes dois testes, eram inseridos em capilares de vidro laboratorial com 0,8mm para evitar contacto elétrico entre o termoelemento e o metal líquido.
O isolamento elétrico dos termopares foi adaptado para as duas zonas distintas de funcionamento do termopar: no interior da camisa a ser cheia com metal → recurso a capilar de vidro; no exterior da camisa e fora da coquilha em grafite → enrolamento com fita de Teflon ou pintura com tinta de alguma flexibilidade para altas temperaturas.
A incorporação dos termopares no interior das camisas de vazamento foi uma operação de alguma delicadeza, pois devido à introdução de furos na camisa, havia o risco de diminuir as propriedades mecânicas. Da mesma forma também era exigida elevada estanquidade no termopar e entre o termopar e os vários furos da camisa.



Figura 80 – Termopar após soldadura. É possível observar o início de um revestimento com Teflon.

O método encontrado que permitia assegurar simultaneamente estas caraterísticas está descrito a seguir:

As camisas para análise térmica foram enroladas com arame recozido, marcadas com os pontos de furação e os furos executados na coluna de furação (Figura 81). Os termopares foram então introduzidos na camisa e os furos foram selados com gesso misturado com água a 140% (em peso) para permitir boa penetração e aumentar as hipóteses de estanquidade (Figura 82 e Figura 83). Após o gesso estar curado, foi necessário enrolar as zonas de saída dos termopares com Teflon para garantir o isolamento elétrico (Figura 84). A colocação da camisa de vazamento no interior da coquilha também foi uma operação de elevado cuidado, devido à quantidade de fios envolvidos e ao espaço reduzido para disposição dos fios no interior da câmara de vazamento (Figura 85 e Figura 86). Após todos os fios de termopar estarem da parte de fora da coquilha, podiam então ser ligados ao barramento de aquisição de temperaturas (Figura 87).

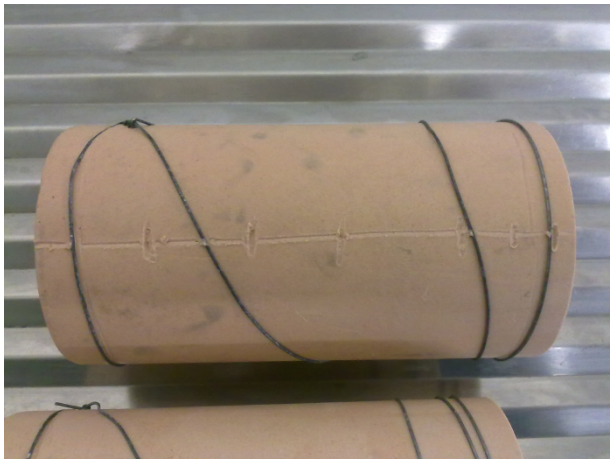


Figura 81 – Enrolamento para contenção de metal e marcação da furação para os termopares.

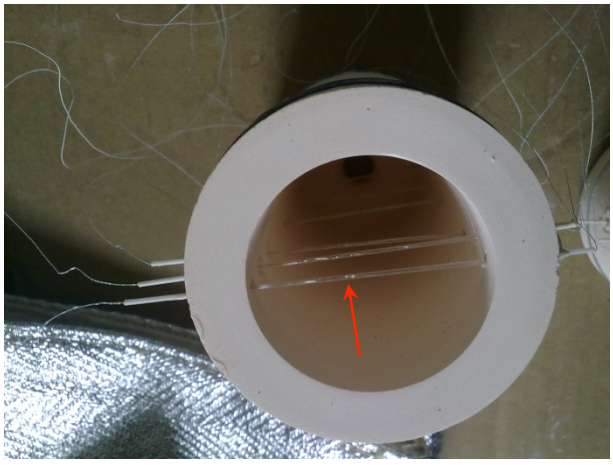


Figura 82 – Pormenor do alinhamento dos termopares. A seta indica a junta quente.



Figura 83 - Pormenor da distribuição dos termopares ao longo da altura da camisa de vazamento.

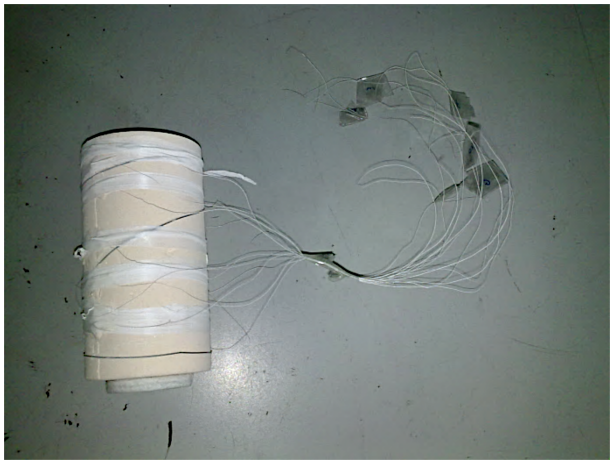


Figura 84 - Aspeto final da cablagem e enrolamento com Teflon nas zonas de saída da camisa.

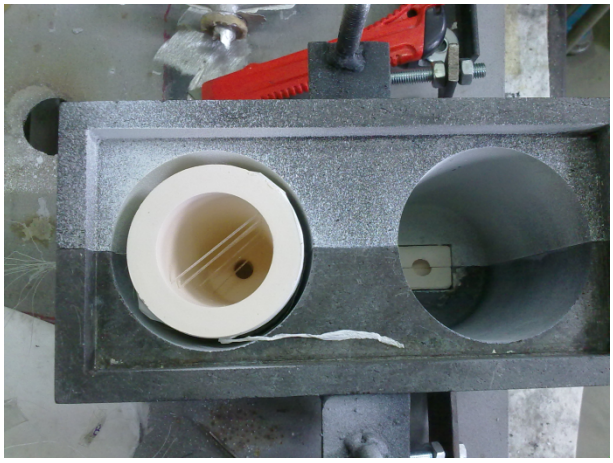


Figura 85 - Colocação da camisa de vazamento no interior da coquilha. É possível observar na segunda câmara, a saída do gito.

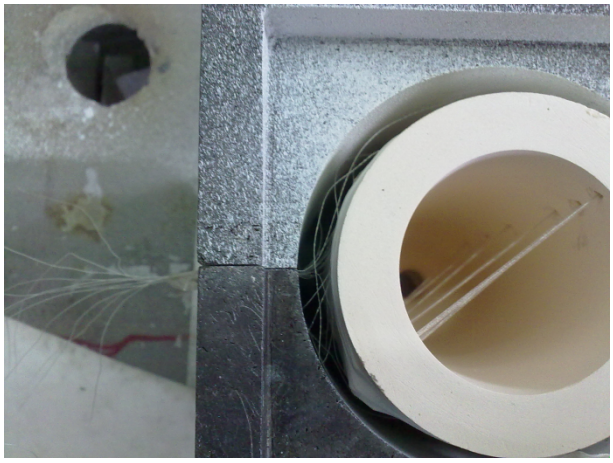


Figura 86 - Pormenor da cablagem dos termopares no interior da câmara de vazamento a saírem da coquilha.

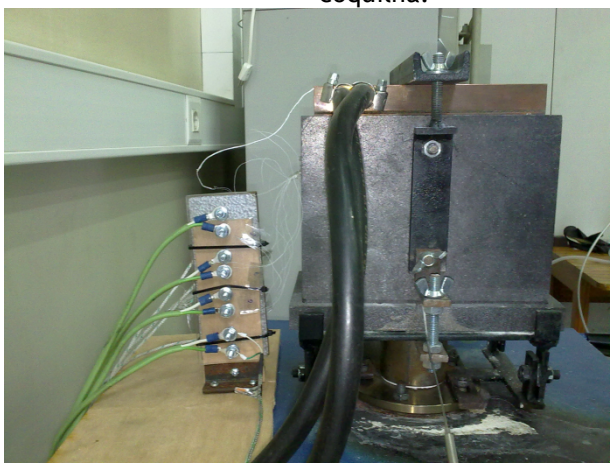


Figura 87 - Ligação da instrumentação ao barramento de aquisição de dados para 8 canais.

Aquisição de temperaturas

O sistema de aquisição de dados também envolveu alguma montagem e criatividade. Duas placas de aquisição (zona B da Figura 88) da Weeder Technologies™ foram acopladas a uma fonte de alimentação de um PC (zona A da Figura 88) e a cabos compensados (zona D da Figura 88) para termopar tipo K que estavam ligados no final a dois barramentos (zona C da Figura 88) para aquisição de sinal vindo da solidificação.

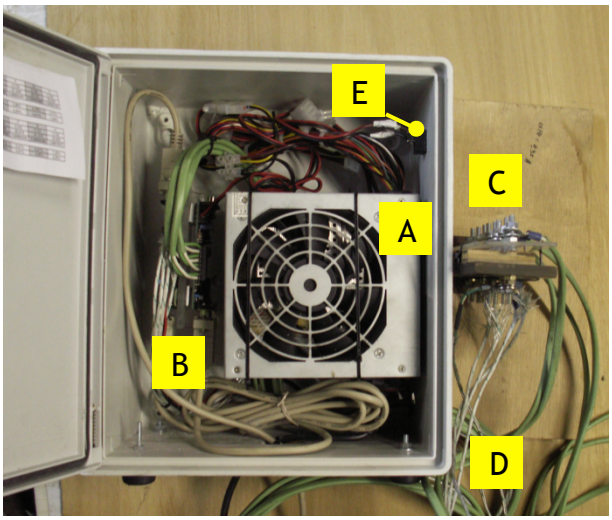


Figura 88 - Sistema de aquisição de temperaturas. **A**- Fonte de alimentação; **B** – Ligação em série das 2 placas de aquisição; **C** – Barramento para ligação dos termopares; **D** – Cablagem compensada tipo K; **E** - Interruptor de ligação do sistema.

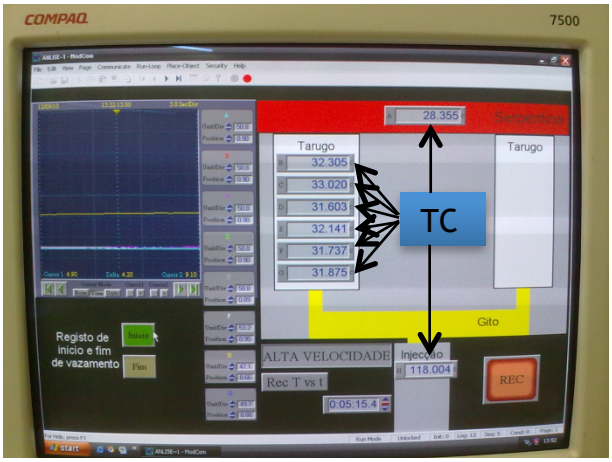


Figura 89 - *Layout* do *software* de aquisição. É possível observar a disposição dos 8 canais de aquisição de temperatura (TC) ao longo do dispositivo de solidificação.

A aquisição foi feita com um PC e pelo *software* fornecido com as placas de aquisição. O *software* permitia a disposição de vários objetos na tela do monitor, conseguindo-se assim uma percepção mais clara dos acontecimentos no equipamento associado à solidificação.

Calibração do sistema de aquisição

Inicialmente foi realizada a calibração ao sistema de aquisição (na altura eram apenas 4 canais) e aos cabos compensados com recurso à fusão de metais puros como o zinco, chumbo e estanho. Após os diversos metais estarem no estado líquido e com um sobreaquecimento razoável, foram vazados num cadinho improvisado de manta refratária que permitia um arrefecimento lento (Figura 90). Durante o arrefecimento, a temperatura foi adquirida para os 4 canais (Figura 91 e Figura 92). Os valores da temperatura de fusão obtidos foram então correlacionados com os valores de fusão reais. Da correlação surgiram

fatores de correção do tipo Y =m x +b (Figura 93) que se usaram diretamente no *software* de aquisição (Tabela 5).

Uma vez que este tipo de calibração, apesar de preciso, é bastante moroso (principalmente quando se começou a usar a placa com 8 canais), foi decidido avançar para uma solução mais expedita através de um multímetro que injeta os milivolts correspondentes a uma determinada temperatura no aparelho a ser calibrado. Um dos modelos comerciais que é capaz de realizar este tipo de operação é o Fluke 724® pois permite a injeção de temperaturas diretamente no sistema de aquisição com a resolução de 0,1°C para diversos tipos de termopares. A ligação entre os dois sistemas (injeção e aquisição de sinal) é bastante simples: consiste em ligar os dois aparelhos por fios de termopar compensados (com a polaridade correta) e selecionar a opção de envio de temperatura no Fluke 724. Existe um cursor onde é possível definir a temperatura a ser injetada. Desta forma o processo de calibração é bastante mais célere e mais imune a eventuais problemas com o método de pontos de fusão. Foram injetadas temperaturas entre 200 e 800 °C e os sinais adquiridos pela placa foram registados, tal como é apresentado na **Tabela 6**.



Figura 90 - Cadinho de manta refratária para solidificação dos metais puros para calibração do par placa de aquisição/cabos compensados.

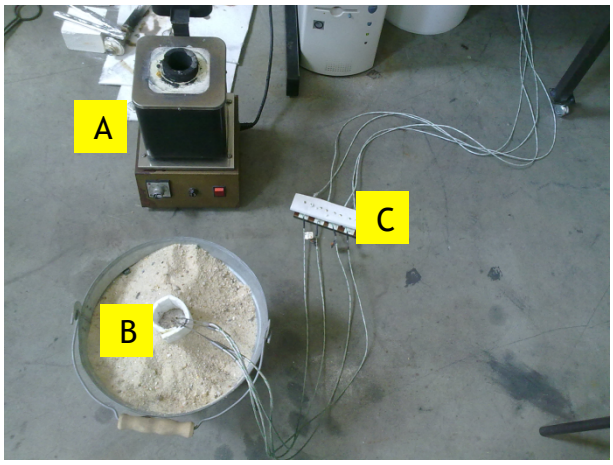


Figura 91 - Experimentação de solidificação de um metal puro para calibração do par placa de aquisição/cabos compensados. A – Forno de ourives para fusão dos metais puros; B – Cadinho para solidificação; C – Barramento de ligação dos termopares aos cabos compensados.

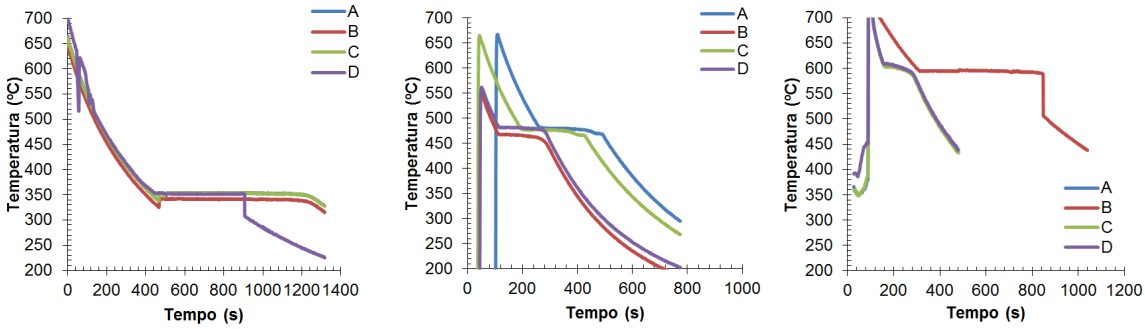


Figura 92 - Curvas de arrefecimento dos diversos metais puros para calibração do sistema de aquisição. A, B, C e D são os diferentes canais de aquisição.

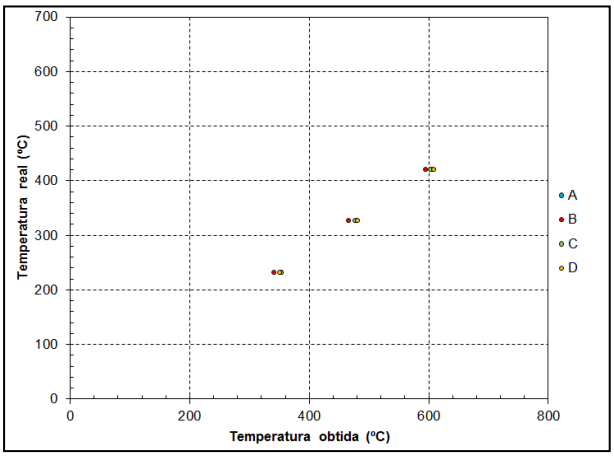


Figura 93 - Temperaturas de fusão obtidas em função das temperaturas reais.

Tabela 5 - Coeficientes de ajuste dos diversos canais do sistema de aquisição.

	Canal A	Canal B	Canal C	Canal D
m	0,744	0,740	0,754	0,729
b	-30,813	-19,944	-33,838	-23,818
R^2	0,99997	0,99985	0,99986	0,99999

Tabela 6 – Temperaturas injetadas nas placas de aquisição e temperaturas obtidas.

	Saída							
Fluke 724 (°C)	**Canal A**	**Canal B**	**Canal C**	**Canal D**	**Canal E**	**Canal F**	**Canal G**	**Canal H**
200	312	310	313	314	315	313	315	315
232	354	353	355	356	357	355	357	357
270	404	402	405	406	408	405	407	407
327	480	478	482	483	484	482	484	484
360	525	523	526	527	529	527	528	529
420	607	605	609	609	612	609	611	611
480	690	688	692	693	694	692	694	694
520	746	744	747	748	750	748	749	750
560	801	800	803	804	806	804	805	806
600	857	855	858	859	861	859	860	861
660	938	938	940	941	943	941	942	943
700	992	991	994	995	997	995	996	996
750	1058	1057	1060	1061	1063	1061	1061	1062
800	1122	1121	1124	1125	1127	1125	1125	1126

Em seguida foram calculados os coeficientes de ajuste da reta de calibração pelo método dos mínimos quadrados e os resultados obtidos foram de correlação perfeita, tal como é mostrado na Tabela 7.

Tabela 7 - Coeficientes de ajuste das placas de aquisição.

	Y=mx+b	A	B	C	D	E	F	G	H
200-800 °C	m	0,735	0,734	0,734	0,734	0,733	0,733	0,734	0,734
	b	-27,5	-25,7	-27,9	-28,6	-29,4	-27,6	-29,8	-29,5
	Correlação	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Após introdução dos fatores de correção nas placas de aquisição, o erro relativo foi avaliado e é possível ver na Figura 94 que o erro é sempre inferior a 1% no intervalo de temperaturas entre 200 e 800°C. O comportamento do erro é sinusoidal para todos os canais de aquisição e é zero para aproximadamente 500°C.

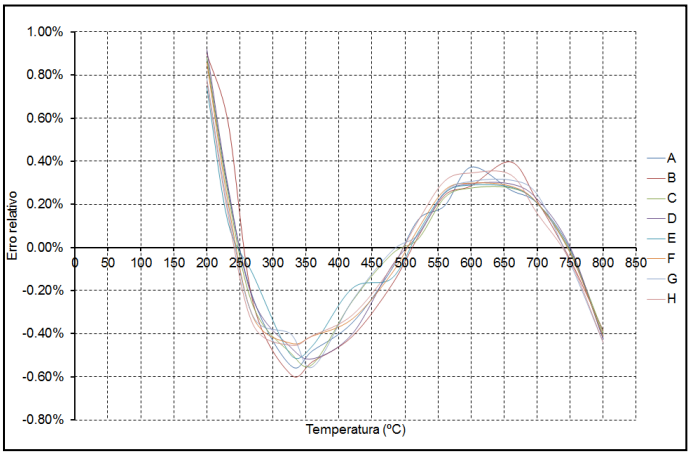


Figura 94 - Distribuição do erro relativo de aquisição em função da temperatura após introdução dos fatores de ajuste presentes na Tabela 7.

Contenção de vazamento e arrefecimento

Fazem parte da contenção de vazamento e arrefecimento três componentes:

I. Placa de cobre para arrefecimento;
II. Circuito fechado de refrigeração;
III. Termopar de controlo entre o tubo de vazamento e a coquilha.

Placa de cobre para arrefecimento

A placa de cobre foi formada por duas meias placas retangulares de cobre. Numa das metades fresaram-se canais para a passagem de água (Figura 95 e zona 5 da Figura 46 na pág. 54).

As duas meias placas foram fixas por 4 parafusos em cada um dos cantos e a junta de vedação foi conseguida com recurso a silicone de alta temperatura e a um material à base de cortiça usado na vedação das juntas de colaça dos motores dos automóveis.

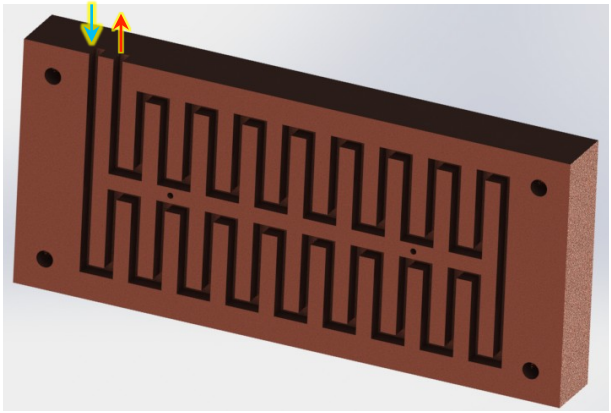


Figura 95 - Meia placa de arrefecimento com os canais fresados para a passagem da água. A indição a azul representa a entrada de água, e a indicação vermelha a saída.

Na admissão e exaustão de água na placa de cobre, foram usados terminais roscados e vedados com fita de Teflon. A fixação da tubagem aos terminais foi assegurada por abraçadeiras de aço. Na superfície da placa foi colado um termopar de curto tempo de resposta, tal como é mostrado na Figura 96 e a face que iria contatar com o metal foi revestida com um aerossol de nitreto de boro (Figura 97).

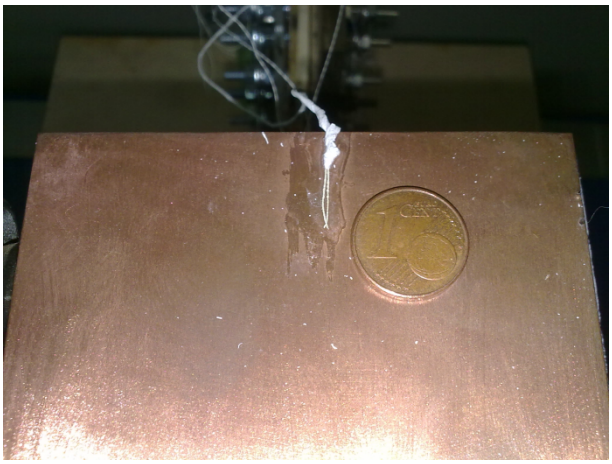


Figura 96 - Pormenor do termopar de superfície revestido e colado na placa de arrefecimento.

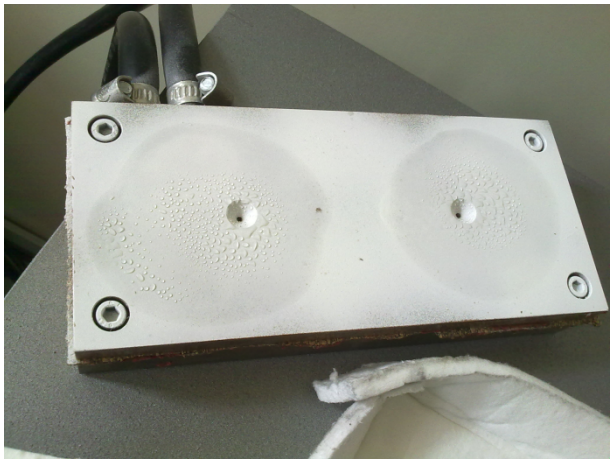


Figura 97 - Placa de arrefecimento montada, onde é possível ver o revestimento (a branco) de nitreto de boro, a junta de vedação e a fixação da tubagem por meio de abraçadeiras de aço.

A eficiência de refrigeração da serpentina revelou ser bastante elevada, pois só foram detetados 6°C de amplitude térmica durante o vazamento e solidificação, tal como se pode observar na Figura 98.

A temperatura máxima foi atingida aproximadamente após a temperatura de *liquidus* da liga A354. Vale a pena mencionar que a temperatura estabilizava para valores 4,5 °C acima do valor inicial, tal facto era devido ao aquecimento da água do circuito de refrigeração fechado.

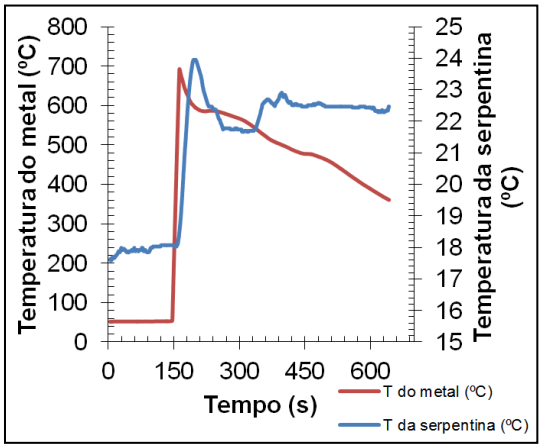


Figura 98 - Amplitude térmica da serpentina de cobre durante a solidificação. A curva de arrefecimento do metal é referente a um termopar localizado no centro da camisa de vazamento.

Circuito fechado de refrigeração

Numa tentativa inicial de funcionamento do circuito de refrigeração surgiu um problema de capacidade da bomba adotada. Esta era usada na circulação de água em lagos artificiais e com uma capacidade de 30 L por minuto mas não era capaz de se sobrepor à queda de pressão causada pelo serpenteado no interior da placa de cobre. A solução encontrada foi

uma bomba de água de uso doméstico para poços. Com esta bomba foi possível assegurar uma elevada renovação de água no interior da placa de cobre. No entanto esta nova bomba tinha também demasiada pressão para o sistema de fixação entre as duas partes da placa de cobre, e foi necessário fazer um bypass regulável (manualmente com uma torneira de esfera) de alívio de pressão. O volume de água dos canais de refrigeração da placa de cobre era renovado 1,7 vezes por segundo. O material da tubagem era de borracha reforçada com malha de *nylon* e adequada a água a alta temperatura e pressão. Este tipo de tubagem é utilizado nos sistemas de refrigeração dos motores de camião pelo que existia alguma segurança na sua utilização sem o risco de rotura.

Termopar de controlo na entrada de metal

Este termopar teve como finalidade a monitorização de temperatura na zona da interface entre a cavidade de vazamento e o tubo de subida de metal (Figura 99). Era deste componente que dependia a decisão de final de ciclo. Este componente teve 4 versões até atingir a forma final e aceitável. A primeira versão consistia num termopar fino e revestido com nitreto de boro. Esta versão tinha várias deficiências, nomeadamente, o isolamento elétrico que não era sempre assegurado e após o vazamento, o termopar ficava destruído. Na segunda versão, tentou-se um encamisamento deste termopar fino com um tubo fino de vidro de laboratório. Apesar deste tipo de vidro aguentar de forma considerável o choque térmico, em algumas das situações, este fissurava e o sinal do termopar era perdido. Na terceira versão optou-se por um termopar convencional com uma espessura de 1,6 mm em diâmetro, revestido com nitreto de boro para evitar a soldadura entre o alumínio e o termopar (Figura 99). Esta versão acabou por ser abandonada, porque em alguns vazamentos o termopar apresentava um pequeno empeno o que dificultava imenso a sua remoção do metal solidificado. A última versão teve como acrescento à terceira versão uma ponteira descartável de aço inoxidável que era justa ao termopar. Desta forma a remoção do termopar nunca esteve comprometida e o sinal de temperatura nunca foi perdido.

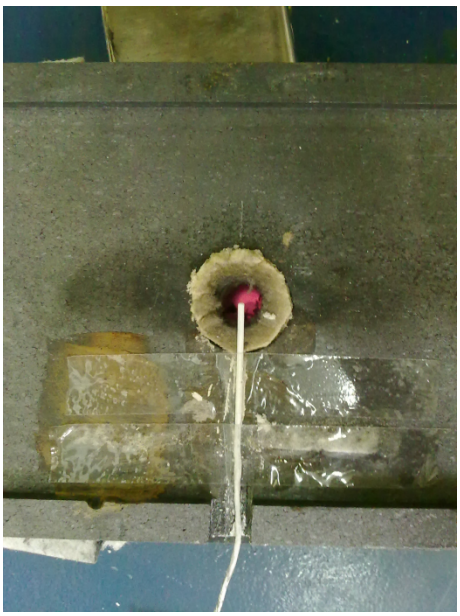


Figura 99 – Pormenor do termopar fixo na interface entre a cavidade e o tubo de subida. Nesta versão de termopar, ainda não havia ponteiras de termopar descartáveis.

Quando a temperatura nesta zona atingia os 570 ± 5 °C o forno podia ser despressurizado sem o perigo de retorno do metal ao forno (Figura 100).

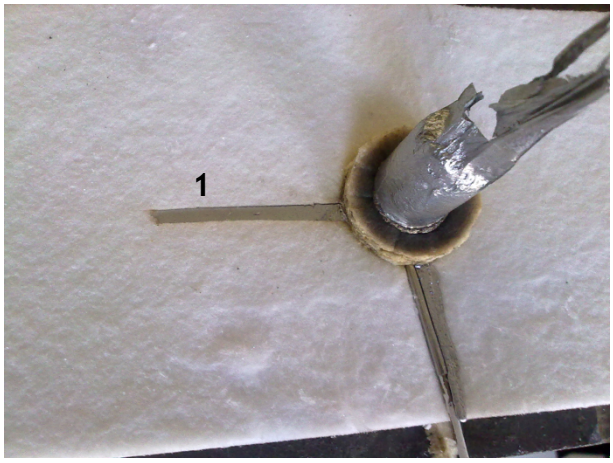


Figura 100 – Exemplo de um vazamento efetuado de forma correta. Apenas uma pequena porção de metal sólido restava no interior do tubo. Na versão final deste termopar já é possível ver a ponteira de aço inoxidável descartável assim como o elemento arrefecedor (1).

Por outro lado, se a temperatura fosse mais baixa do que este limite, o metal solidificaria ao longo do tubo, dificultando imenso a remoção do fundido do interior da câmara de vazamento e podendo até destruir o tubo. Tal é possível de ser observado na Figura 101.



Figura 101 – Exemplo de um vazamento com final de ciclo tardio. É possível ver uma elevada porção de metal que ficou retida no interior do tubo e também um pedaço de tubo que ficou agarrado a esta porção. O tubo de vazamento ficou destruído.

Controlo de enchimento e desgaseificação

Foi executada uma montagem com acessórios para gás que permitisse o controlo de vazamento e também da desgaseificação. Foi idealizado um sistema dividido em 2 grupos: desgaseificação e vazamento, ambos com controlo de caudal. O grupo de vazamento era subdividido em 2 estágios: um para subida de metal até à coquilha de grafite e outro para enchimento das duas cavidades. A montagem foi executada numa placa de acrílico com acessórios da FESTO com uma disposição que permitia a rápida identificação das funções de cada um dos sistemas e componentes tal como é mostrado na Figura 102. Este *design* apresentado na Figura 102 sofreu algumas alterações com os testes de vazamento. A primeira alteração ocorreu na zona 2 da Figura 102, pois o metal solidificava no interior do tubo de subida de metal se o seu movimento de ascensão fosse interrompido. Por este motivo o uso deste segmento foi abandonado, à exceção do barómetro (J).

Após 2 vazamentos, percebeu-se que a localização da monitorização da pressão de enchimento (J) não estaria no local adequado. O barómetro assinalava mais facilmente a pressão que existia na linha do que a que realmente estaria no interior da câmara. A solução para este problema passou por ligar diretamente o barómetro à câmara do cadinho.

Desta forma, foi possível verificar que a resposta obtida pelo barómetro era bem mais fidedigna.

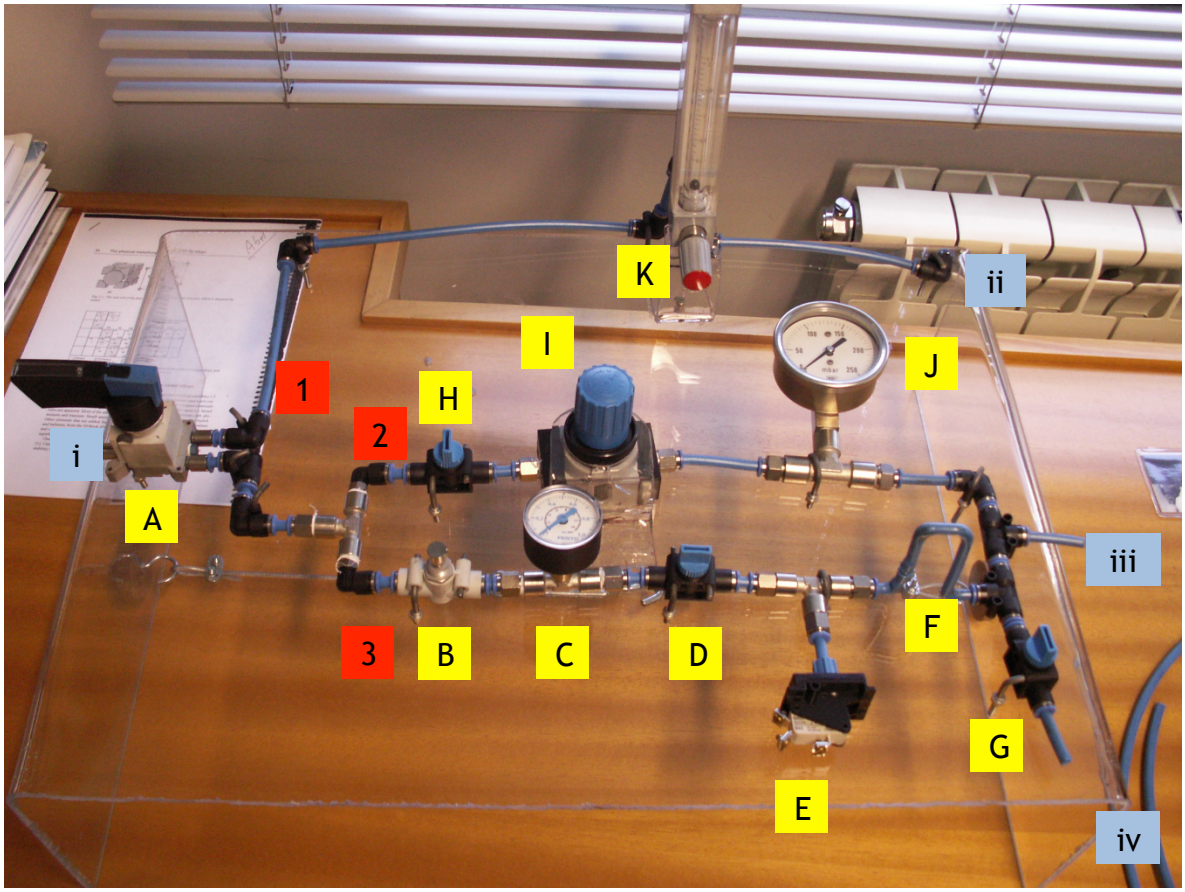


Figura 102 - Montagem do controlo de enchimento e desgaseificação. **A azul** - Admissão e saída de árgon: **i** - Admissão de árgon da linha; **ii** - Saída de gás para desgaseificação; **iii** - Saída de gás para enchimento das moldações; **iv** - Escape de gás para final de vazamento. **A vermelho** - Grupos de funções: **1** - Desgaseificação; **2** - controlo de enchimento de metal até à coquilha de grafite; **3** - controlo de enchimento da moldação. **A amarelo** - acessórios de controlo: **A** - Seleção de grupos de funções; **B** - Regulação de caudal; **C** - Manómetro indicador da pressão de linha; **D** - Válvula de início e final de ciclo de enchimento; **E** - Contactor elétrico de início de ciclo; **F** - Válvula antirretorno; **G** - Válvula de escape de gás para final de ciclo; **H** - Início de ciclo para enchimento do tubo de subida de metal; **I** - Manoredutor de ajuste de pressão; **J** - Barómetro de baixa pressão (0 - 250 mbar); **K** - Caudalímetro com ajuste de caudal (0 -1,5 L/minuto).

No entanto surgiu outro problema em pequenas fugas de gás. Nesta situação, a pressão de trabalho nunca seria atingida e o enchimento das cavidades seria sem sucesso. A resolução deste problema foi conseguida com o recurso a uma pressão de enchimento bem mais alta do que seria necessária e o controlo sobre o excesso de pressão foi feita por uma válvula de escape de sobrepressão (Figura 103). O controlo de pressão para a qual esta abria foi conseguido com o recurso a uma mola que estava aprisionada entre o pistão de vedação da válvula e um outro acessório de fixação que através de um veio roscado permitia o ajuste de maior ou menor pressão. Este tipo de montagem está presente na Figura 104.

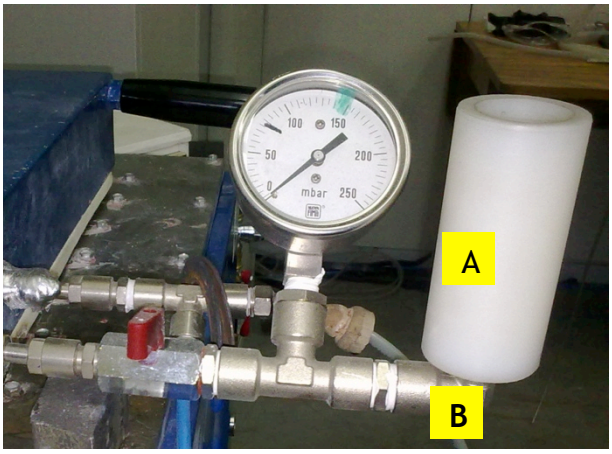


Figura 103 – Ligação do barómetro diretamente à câmara do cadinho e respetiva válvula de escape (**A**).
B – Curva de ligação entre a válvula de escape (**A**) e o acessório de ligação à câmara do cadinho.

Produção do material de fusão para os ensaios

Durante o período de discussão de pormenor do forno e aprovação orçamental, houve a oportunidade de elaborar a liga de trabalho A354 para a solidificação unidirecional. Optou-se por produzir a liga de raiz, porque a empresa fornecedora da Zollern & Comandita, a Aluminium Rheinfelden, fornecia somente esta liga já com inoculantes incorporados. Uma vez que se pretendia obter zonas muito distintas de grão com forte crescimento orientado colunar, a liga foi produzida no CINFU por adição dos diferentes elementos de liga através de matérias-primas adequadas:

1. Alumínio com 99% de pureza;
2. Cobre de pureza eletrolítica;
3. Mg puro;
4. Si com 99% de pureza.

A desgaseificação e desoxigenação da liga foi realizada através de um desgaseificador portátil com um princípio de funcionamento semelhante a um rotor (mais detalhes podem ser encontrados na Figura 171 da página 217). A extremidade de onde eram libertadas as bolhas de árgon tinha 3 saídas. A distribuição e quebra das bolhas gasosas era fomentada por dois aspetos: o primeiro era relacionado com a rotação que era imposta às 3 saídas, o segundo, com o design das saídas. Este permitia que as bolhas fossem quebradas por vórtices gerados pelas arestas das saídas. O conceito de funcionamento do desgaseificador pode ser apreciado na Figura 105, Figura 106 e Figura 107.

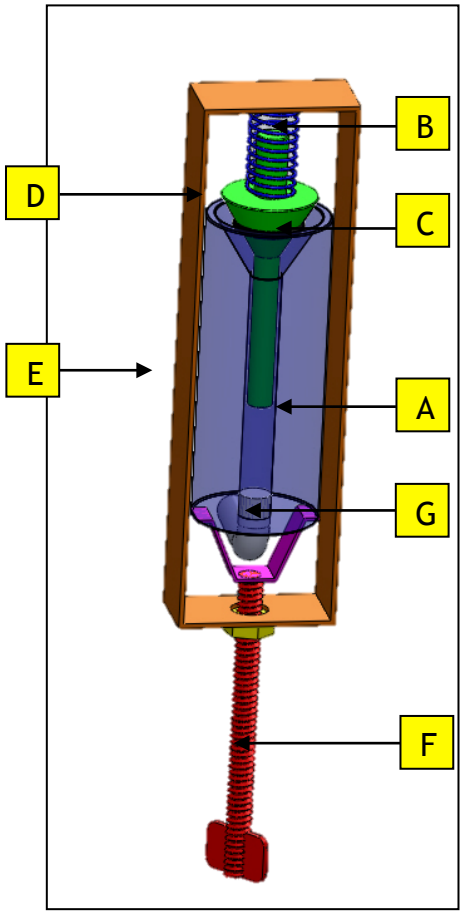


Figura 104 – CAD representativo da montagem para a válvula de escape para o vazamento em baixa pressão. Este dispositivo permitia a afinação da pressão de segurança. **A** – representação do corpo da válvula presente na Figura 103; **B** – Mola de carga; **C** – *O-Ring* de vedação; **D** – Pistão de retenção; **E** – Armadura; **F** – Veio roscado para ajuste de pressão; **G** – Curva de ligação entre a válvula e o forno (Zona B da Figura 103).

A rotação do rotor utilizado pela Zollern & Comandita era de 356 rotações por minuto (RPM), pelo que existia a necessidade de:

1. Impor a velocidade de rotação correta;
2. Avaliar eventuais flutuações de velocidade e corrigir se necessário.

A razão volume de árgon por volume de metal (148 L) usada na empresa era de 0,57 para um período de tempo de 30 minutos a 4 L por minuto de árgon. No CINFU, não se teria a mesma duração da janela de trabalho, pois o aquecimento tinha de ser desligado e restariam apenas 5 minutos para se poder desgaseificar. O volume a ser desgaseificado era de somente 6L pelo que era necessário o recurso a um caudalímetro com regulação de caudal para 0,7 L/minuto (isto mantendo o mesmo rácio volume de árgon por volume de metal).

Após algumas adaptações e modificações do rotor, a velocidade de rotação foi avaliada através de um ciclo computador fixo a este.

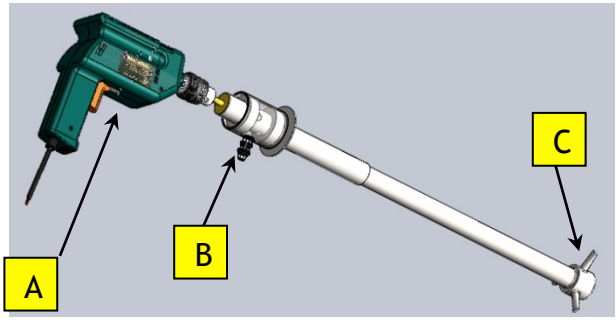


Figura 105 - CAD representativo do desgaseificador portátil. **A** – Berbequim para transmissão de rotação; **B** – Entrada de árgon; **C** – Saída do árgon

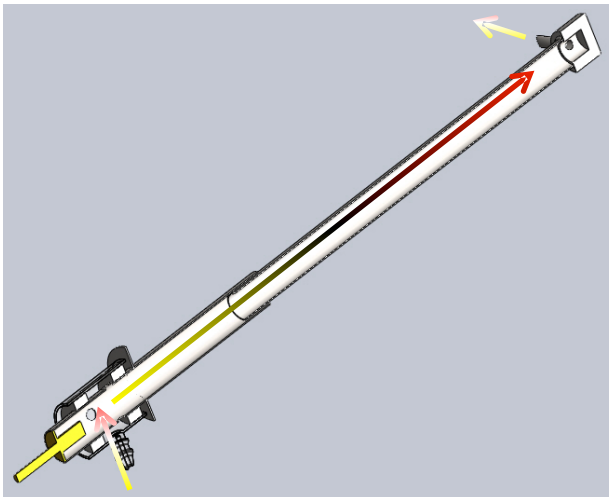


Figura 106 - Vista em corte do desgaseificador. As setas indicam o percurso do árgon ao longo do desgaseificador.



Figura 107 - Desgaseificador concluído. É possível observar a ligação de árgon e o revestimento de nitreto de boro nas zonas que potencialmente contatariam com o alumínio líquido.

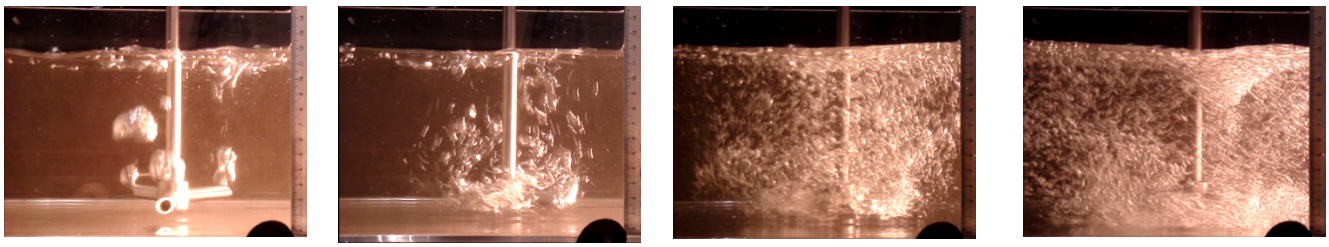
O *display* do ciclo computador estava fixo de forma ao operador poder ver a velocidade efetiva do rotor. Os parâmetros iniciais do ciclo computador foram definidos e, através destes foi possível chegar à seguinte fórmula entre as RPM e a velocidade indicada:

$RPM = 10{,}61V$,

onde V é a velocidade indicada no ciclo computador em km/h. Uma vez que existia o valor de RPM guia da empresa, a velocidade respetiva era de 34,4 km/h.

Este valor de velocidade servia apenas como indicador, pois a eficiência de desgaseificação poderia ser influenciada pela geometria radicalmente diferente do rotor. Realizaram-se testes de insuflação de ar dentro de água a rotações diferentes e a distribuição de bolhas e formação de vórtices na superfície da água foram registados em vídeo. Assim, seria possível

verificar se 356 RPM seria o valor mais indicado para a necessidade de caudal de 0,7 L/minuto. É possível observar na Figura 108a que existe a necessidade inequívoca da rotação do rotor, pois as bolhas de ar têm uma dimensão muito elevada e isso é sabido que baixa drasticamente a eficiência de desgaseificação.[105] Na Figura 108b é possível verificar que as bolhas de ar são fragmentadas em pequenas bolhas à medida que a rotação aumenta. Neste caso, a 100 RPM, as bolhas já assumem um tamanho melhor, mas ainda estão pouco dispersas pela área de observação. A 300 RPM a situação aparenta ser a mais favorável, com uma distribuição razoável de bolhas. Para 400 RPM a rotação já é excessiva pois começa a haver a formação de um vórtice na superfície. Para o caso do alumínio poderá significar a quebra do filme protetor de óxidos e a geração de novos óxidos, com a possibilidade de aumento do teor de hidrogénio. Após estes resultados foi possível acertar a rotação do rotor por utilização de um potenciómetro em regime fixo ligado ao berbequim transmissor de rotação.



a - rotor parado

b - rotor em rotação reduzida - 100 RPM

c - rotor em rotação adequada - 300 RPM

d - rotor em rotação exagerada com formação de vórtices na superfície da água - 400 RPM

Figura 108 - Distribuição de bolhas de ar para diferentes níveis de rotação do rotor.

O alumínio foi vazado em moldações de areia ligada a silicato de sódio e revestidas a tinta de zircónia. Foram elaboradas placas molde com a configuração desejada. O formato de fundido requerido eram cilindros simples com 4 kg. O formato da placa pode ser apreciado na Figura 109 e a secagem da tinta de zircónia na Figura 110.

A elaboração da liga teve início com o revestimento do cadinho com nitreto de boro tal como pode ser visto na Figura 111. Em seguida o cadinho foi carregado com varetas de alumínio (Figura 112) e após existir pé de banho, adicionou-se o silício. Depois da aparente dissolução do silício, foi adicionado o cobre e no final, o magnésio. Durante o processo de adição das diferentes matérias-primas, o banho foi agitado com uma ferramenta perfurada parecida com uma escumadeira.



Figura 109 – Placa molde do fundidos a obter.



Figura 110 – Secagem da tinta de zircónia por meio de um maçarico.



Figura 111 – Pormenor do cadinho revestido com nitreto de boro.



Figura 112 – Carga inicial do forno composta por varetas de alumínio.



Figura 113 – Agitação do banho com a escumadeira.



Figura 114 – Desgaseificação com o desgaseificador portátil.



Figura 115 – Vazamento da amostra espetrométrica.

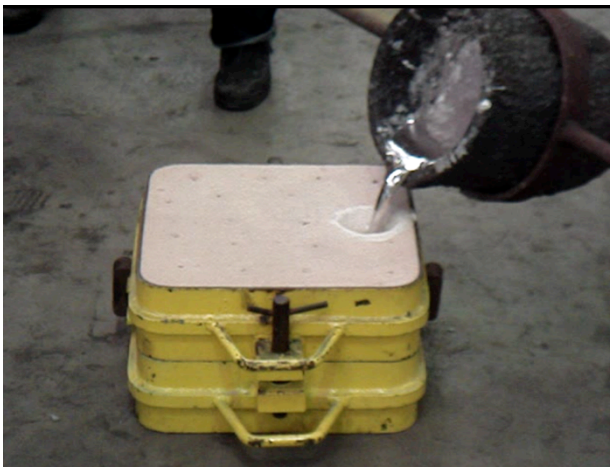


Figura 116 – Vazamento das moldações.

A ferramenta pode ser observada na Figura 113. A desgaseificação foi realizada durante 5 minutos tal como é mostrado na Figura 114. Após esta operação, seguiu-se a escorificação para permitir a colheita de uma amostra espetrométrica viável (Figura 115) e após validação química procedeu-se ao vazamento das moldações tal como se pode ver na Figura 116.

E.1.3. Publicações

Tal como já foi referido na página 44, a conjugação desta ação experimental deu origem a 2 artigos submetidos a revistas da especialidade.

Experimental and mathematical procedure for characterization of the thermal profile in a quasi-unidirectional solidification aluminium alloy AA354 casting

Publicado em: Metallurgical and Materials Transactions A
DOI: 10.1007/s11661-013-1715-x

Thermal data processing to characterise the quasi-unidirectional solidification of cast aluminium alloy AA354

Publicado em: International Journal of Cast Metals Research
DOI 10.1179/1743133612Y.0000000022

E.1.3.1. Experimental and mathematical procedure for characterization of the thermal profile in a quasi-unidirectional solidification aluminium alloy AA354 casting

Experimental and mathematical procedure for characterization of the thermal profile in a quasi-unidirectional solidification aluminum alloy AA354 casting

B. Fragoso[1,a]; H. Santos[1,b]

[1,]Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, PORTUGAL
[a]bruno.fragoso@fe.up.pt, [b]hsantos@fe.up.pt

Keywords: thermal analysis; aluminum alloy AA 354; quasi-unidirectional solidification; low-pressure casting.

Abstract
In this work the authors show how to build a semi-industrial scale macro-thermal analysis experimental apparatus for low pressure aluminum casting AA354 with quasi-unidirectional solidification. Several thermocouples were connected to a multichannel electronic device allowing a sampling rate up to 10 Hz; the thermocouples were installed in the mould at different locations to acquire the discontinuous cooling curves at those same locations.
With this type of experiment and appropriate mathematical procedures it was possible to build a reasonable response surface $T = f(x,t)$ and the respective derivatives: $\partial T/\partial t$ and $\partial T/\partial x$. Exponential polynomials were applied for modeling the curves and linear interpolation to relate the several cooling curves. Mathematical tools applied to the modeled curves allowed the authors to identify different solidification events and correlate them with the specific thermal gradient and cooling conditions.

Introduction

It is well established that shrinkage, followed by gas porosity are very detrimental to mechanical properties and product life.[1-4] For higher performances aluminum cast parts, is common industrial practice to use adequate feeders and/or coolers to insure low shrinkage in areas of the cast favorable to develop shrinkage porosity. In investment casting products this problem is intense because the products are near net-shape and in most of the cases there is not the opportunity to place feeders[5] due to design and/or parts with high quantity/price ratio. However, sometimes it is possible to adopt different materials for the cavity mould that can superimpose kinetics and direction for solidification. This can be achieved by choosing materials with appropriate thermal conduction and specific heat.[5] Whenever possible it is desirable that the components with higher heat conduction would be water cooled for controlled and reproducible results, especially if the production imposes high cadence rates.[5]
Castings cannot achieve the desired effect if there is not deep knowledge of solidification events within the part. This will determine in a great degree of extent the best performance of a part.[6] If there is the chance to gather thermal information such as thermal gradient and cooling rate with macro and micro-structural features it would be possible to collect important information for a given aluminum alloy.[7]
This would be possible if there is enough information to define the temperature while cooling as a function of time (t) and space (x). A possible way to do this in a simple fashion is to have unidirectional solidification with thermal assessment at different distances from the cooling element.[8] In this work, the authors will show how to build such type of experiment and explain the mathematical modeling to make understandable response surfaces which can be later employed together with the micro and macrostructures to control and optimize casting quality.

Materials and methods

An electrical semi-industrial low pressure furnace (Figure 1) with 4.5 kW 4 kg capacity of AA 354 aluminum alloy (Table 1) that could ensure low turbulence and low oxide content while filling was developed .This alloy was used because of its high strength and fairly good description of solidification events in the literature.[9] In this furnace it is possible to adjust the flow rate to proper fill a twin chamber casting with a water cooled copper chill plate in direct contact with the upper part of the mould.

Table 1 – Chemical composition in wt. % of the cast alloy – AA 354

Cu	Mg	Si	Al
1.62	0.43	9.21	Rest

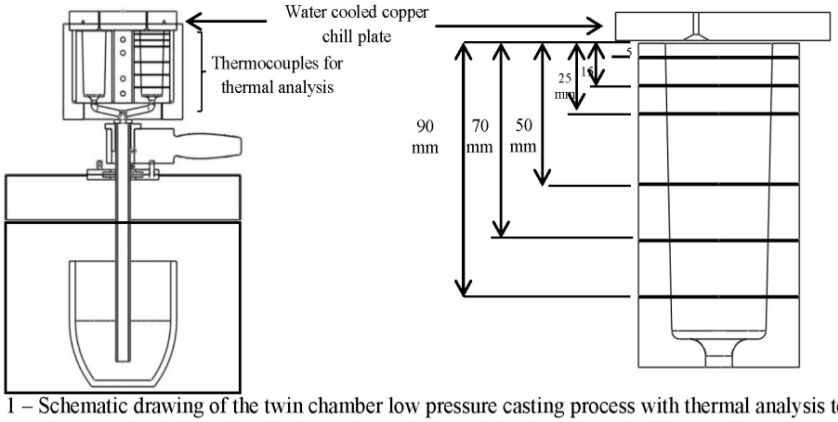


Figure 1 – Schematic drawing of the twin chamber low pressure casting process with thermal analysis technology in quasi-unidirectional solidification. On the right are indicated the thermocouple distances from the cooling plate.

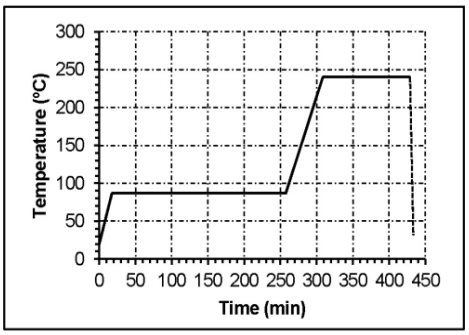


Figure 2 – Thermal cycle for the gypsum drying: The 1st step has a ramp of 5°C/min and a dwell time of 240 min; the 2nd step has a ramp of 3°C/min and a dwell time of 120 min.

The casting was cooled down in such way that the main heat is extracted through the water cooled copper plate. This was done in a pre-dried (Figure 2) cylindrical gypsum mould with a thermal conductivity of 0.18 ± 0.03 $W.m^{-1}.K^{-1}$.

The temperature evaluation was ensured with 8 K-type thermocouples, 6 of which at a distance to the cooling plate as indicated in Figure 1; the remaining 2 thermocouples were placed at the copper chill plate and at the rising system.

The thermocouple wires were 0.12 mm from Goodfellow®; its electrical insulation from the liquid metal was ensured by quartz capillary tubes with inner and outer diameter 0.56 and 0.8 mm respectively, from Marienfeld Superior® Laboratory Glassware.

While the casting was cooling down, the temperature was acquired for each of the 8 channels with a rate up to 10Hz with 2 calibrated (Figure 3) thermocouple input modules from Weeder Technologies®. Calibration of all K type channels was performed by a device Fluke® 724 Temperature Calibrator within a range of 200-800 °C.

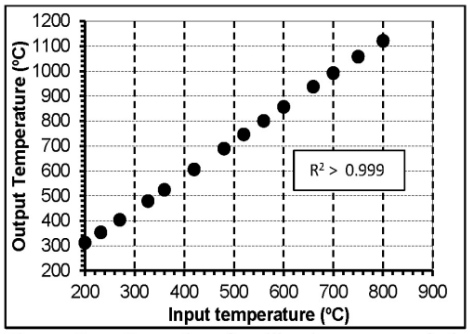


Figure 3 – Example of calibration curve of the temperature measurement system (for 1 channel in 8).

The data from the cooling curves suffered several mathematical calculations in order to suppress noise and to be properly analyzed. The aim for this was to have at the end a rectangular matrix that could have different colors attributed to each different value of temperature. The first step consisted in compressing the data to a low noise form, and this was done by applying a non-moving window averaging. The chosen intervals to do this vary to each curve, because the noise increased with higher cooling rates. After this calculation, the compressed curves were modeled by an adequate exponential function whose parameters were calculated for small intervals of time. At the end of this step, the quantity of available data would not provide a rectangular matrix because the quantity of data for each curve varied from 350 to 550 points. It was necessary to (linear) interpolate the data in order to normalize its quantity to 1000 points for each curve. For each of these curves a first derivative and a Fast Fourier Transform filter were applied to reduce the frequency noise to values lower than 0.1 Hz. Finally it was possible to determine the solidification points of interest for each different position: beginning of precipitation of α (α_s), end of precipitation of α, beginning of the eutectic reaction (Eu_s) and the end of eutectic reaction (Eu_f). Afterwards the filtered dT/dt was integrated to provide the 6 main profiles for the matrix. The missing data for different cooling distances was calculated by linear interpolation and in this way the matrix was built from the guiding cooling curves contours.

Built this matrix, it was possible to calculate the temperature partial derivatives: one in order to time (cooling rate, $\dot{T}$ - ºC.s^{-1}), and another in order to distance to cooling plate (Gradient, G - ºC.mm^{-1}).

With these matrices, it was possible to calculate (by linear interpolation) the curve profiles for αs, Eu_s and Eu_f.

Longitudinal sections of the cast parts were prepared for metallographic analysis; Keller's etching solution was used to reveal the orientated α Al.

Results and discussion

Figure 4 shows the cooling curves obtained during the quasi-unidirectional solidified cast. It displays that areas up to 50 mm apart from the water cooled plate apparently do not show any holding point during the solidification events.

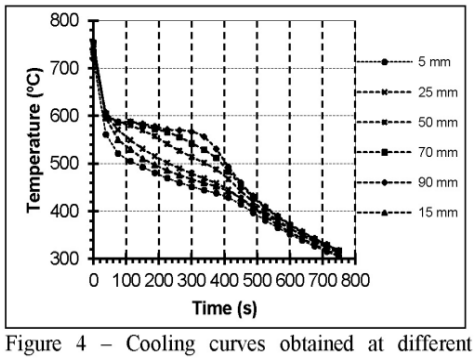


Figure 4 – Cooling curves obtained at different distances from the cooling plate.

With these data it was possible to plot 3 matrices in a comprehensive 2D projection plot using x (distance to cooling plate in mm) and t (time in seconds) as xx and yy respectively. The third dimension (T, $\dot{T}$ or G) is represented by a color scale. Together with these projections, the curves representing the main solidification events α_s, Eu_s and Eu_f were added. They can be found as dashed white curves on the projections. The liquid phase alone exists in the domain inferior to αs; in the domain limited by αs and Eus, α is formed; from Eus to Euf the eutectic forms and above Euf solidification is finished. Isometrical curves for T, $\dot{T}$ and G are also superimposed as black lines. It is possible to see in Figure 5 that T (x, t) has significant changes at isothermal contours, that is, they have a significant slope between 450 ºC and

550ºC for a cooling plate distance up to 60 mm. The distance where the minimum time for eutectic reaction duration is around 70 mm.
The rate of α and eutectic formation varies with the distance to the cooling plate.
The α and eutectic domains decrease with the distance to the cooling plate. There is a necking effect at 70 mm for both of the solidification events. The beginning of α precipitation suffers a delay at 15 mm distance. It is also visible a slope change on the contour curves of 400 ºC and 450 ºC for this same distance. Apparently α_s is almost independent of the cooling plate distance.

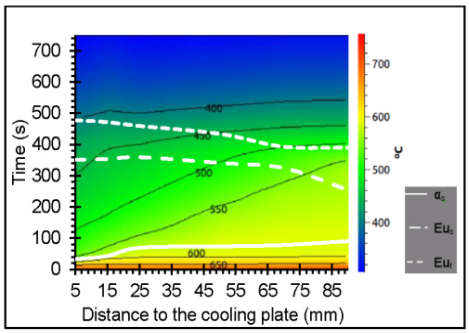


Figure 5 – Projection of $T(x,t)$, where x is distance in mm and t is time in seconds.

This thermal event is clear at projection $\partial T/\partial x$ in Figure 6. It is possible to establish that the higher thermal gradient occurs immediately after the formation of α close to the cooling plate. After this intense area of gradient (>1.8 ºC.mm^{-1}), it behaves like if it is fading in order to time and distance. In fully liquid state there are no noticeable gradients. In fully solidified domain an unexpected thermal event happens. The gradient is negative in the area between 15 and 25mm. At the moment the authors are considering possible reasons for this.
There is a moderate gradient at the eutectic reaction for distances above 70 mm. This is probably associated with the necking effect. There is also a moderate gradient while α is formed up to 70 mm. Above this distance the gradient for α formation is very close to zero.
On the other hand, in Figure 7, applying partial derivative in order to time $\left(\frac{\partial T}{\partial t}(x,t)\right)$, it is possible to distinguish a region of recalescence due to precipitation of α which occur for distances larger than 45 mm.
There are three domains for high values of cooling rate ($\partial T/\partial t$): one happens prior to the formation of any solid, other up to 30mm during the formation of α, and the third occur after the eutectic reaction in the areas farther from the cooling plate.
There is also a depression of cooling rate linking the first and third region similar to the hump of $\partial T/\partial x$. Both have coordinates (12, 80) and (80, 350).

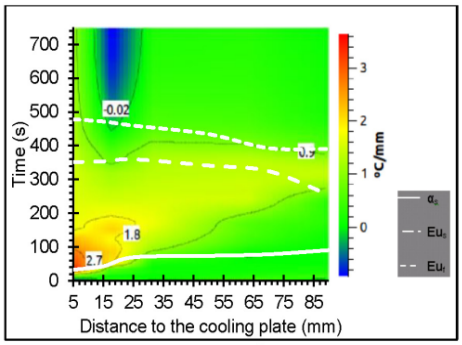


Figure 6 – Projection of $\frac{\partial T}{\partial x}(x,t)$ with the same overlaps described in Figure 5. There are two opposite regions of gradient value. One denotes cooling, and other heating.

If one considers Eu_s and Eu_f as the boundaries of the eutectic field, the middle of the field of eutectic reaction has a semi-boundary of medium cooling rate and high cooling rate. The lowest cooling rate is located at Eu_s and the highest is at Eu_f for this eutectic field.
With these data it is possible to determine the solid fraction according to space and time, $f_s(x, t)$ and with α and eutectic domains added to the projection. The calculation of solid fraction was performed using the Newtonian assumption [10-14]. The result is stated in Figure 8. which reveals some distortion in the isofraction contours at 15 mm. There is an extended period of time for $f_s \leq 0.3$ to areas very close to the cooling plate.

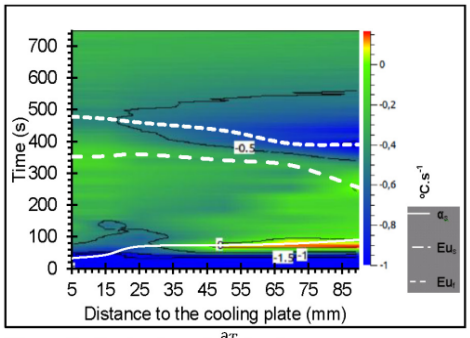


Figure 7 - Projection of $\frac{\partial T}{\partial t}(x,t)$.

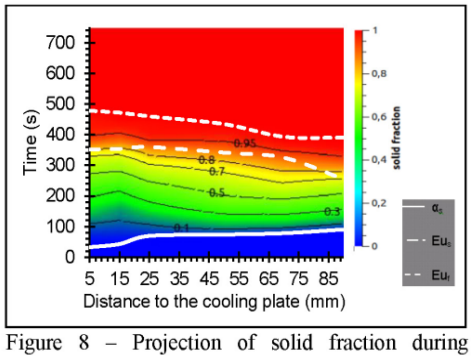


Figure 8 – Projection of solid fraction during the solidification.

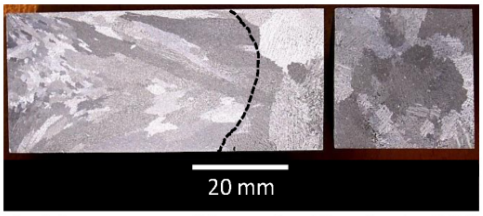


Figure 9 – Macrostructure of the quasi-unidirectional solidification.

This indicates that the solidification was delayed near the cooling plate, probably because its undercooling was decreased by the heat released from hotter regions far away from the cooling plate. The beginning of eutectic reaction has a stable solid fraction of about 0.9 between 25 and 50 mm and is lower for regions outside this range.

The macrostructure is illustrated in Figure 9. It is possible to distinguish very fine equiaxed grains near the cooling plate that readily develop to very large columnar grains and then to coarse equiaxed grains. Columnar to equiaxed transition (CET) occurs at approximately 50 mm from the water cooled plate. The CET boundary is not flat, but parabolic.

Conclusions

It was possible to thermally characterize a cylinder of AA 354 aluminum while solidifying with the detection of beginning and ending of solidification events and correlate them in space and time. It was possible to obtain different microstructures in distance with associated thermal and kinetics history.

Acknowledgements

The authors acknowledge the help of Prof. Manuel Oliveira (professor of numerical methods at FEUP) in the development of the spread sheet for the polynomial modelling of the recorded data and to Prof. João Carvalho (professor of calculus at FEUP) for the help in the data interpolation.

This work was supported by Fundação para a Ciência e Tecnologia (Portuguese Foundation for Science and Technology) and Zollern & Comandita through SFRH/BDE/33673/2009 PhD grant (financed by QREN - POPH - type 4.1).

References

[1] - McDonald, S. D.; Nogita, K.; Dahle, A. K.- Eutectic grain size and strontium concentration in hypoeutectic aluminium-silicon alloys. Journal of Alloys and Compounds. Vol. 422, n.º 1-2 (2006), p.184-91.
[2] - Lampman, S.- Casting design and performance. ASM International, 2009. P. 44
[3] - Kliauga, A. M.; Vieira, E. A.; Ferrante, M.- The influence of impurity level and tin addition on the ageing heat treatment of the 356 class alloy. Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing. Vol. 480, n.º 1-2 (2008), p.5-16.
[4] - Cantor, B.; O'Reilly, R.- Solidification and Casting: Materials Science and Engineering. Oxford: Institute of Physics Bristol and Philadelphia, 2003. P. 121
[5] - Casting 0008: ASM Handbook 15 0012. [S.l.]:: ASM International, 1998. ISBN 0-87170-021-2. P. 553, 586, 1658
[6] - Kaufman, J. Gilbert; Rooy, Elwin L.- Aluminum alloy castings - Properties, processes and applications. ASM International, 2004. P. 26
[7] - Stefanescu, Doru Michael- Science and Engineering of Casting Solidification. In Springer-, 2009. ISBN 978-0-387-74609-8. p. 68.
[8] - Clapham, L.; Smith, R. W.- Partial modification in unidirectionally solidified Al-Si eutectic alloys. Acta Metallurgica. n.º 1 (1989), p.303.
[9] - Zolotorevsky, Vadim S.; Belov, Nikolai A.; Glazoff, Michael V.- Casting Aluminum Alloys. Elsevier, 2007. P. 66-68
[10] - Dioszegi, Attila; Svensson, Ingvar L.- On the problems of thermal analysis of solidification. Materials Science & Engineering: A. ISSN 09215093. (2005), p.474-479.
[11] - Emadi, D., *[et al.]*- Applications of thermal analysis in quality control of solidification processes. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry. ISSN 13886150. Vol. 81, n.º 1 (2005), p.235-241.
[12] - Robles Hernández, F. C.; Sokolowski, J. H.- Thermal analysis and microscopical characterization of Al-Si hypereutectic alloys. Journal of Alloys and Compounds. ISSN 0925-8388. Vol. 419, n.º 1-2 (2006), p.180-190.
[13] - Bakhtiyarov, Sayavur I.; Overfelt, Ruel A.; Teodorescu, Sorin G.- Fraction Solid Measurements on Solidifying Melt. Journal of Fluids Engineering. Vol. 126, n.º 2 (2004), p.193-197.
[14] - Stefanescu, Doru; Upadhya, G.; Bandyopadhyay, D.- Heat transfer-solidification kinetics modeling of solidification of castings. Metallurgical and Materials Transactions A. ISSN 1073-5623. Vol. 21, n.º 3 (1990), p.997-1005.

E.1.3.2. Thermal data processing to characterise the quasi-unidirectional solidification of cast aluminium alloy AA354

Thermal data processing to characterise the quasi-unidirectional solidification of cast aluminium alloy AA354

B. Fragoso[1,a]; H. Santos[1,b]

[1]Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, PORTUGAL

[a]bruno.fragoso@fe.up.pt, [b]hsantos@fe.up.pt

Keywords: thermal analysis; aluminium alloy AA354; quasi-unidirectional solidification; low-pressure casting; solidification front; macrostructure.

Abstract

In this work the authors show how to build a semi-industrial scale macro-thermal analysis experimental apparatus for low pressure aluminium casting AA354 with quasi-unidirectional solidification. Several thermocouples were connected to a multichannel electronic device allowing a sampling rate up to 10 Hz; the thermocouples were installed in the mould at different locations to acquire the discontinuous cooling curves at those same locations.

With this type of experiment and appropriate mathematical procedures it was possible to build a reasonable response surface $T = f(x,t)$ and the respective derivatives: $\partial T/\partial t$ and $\partial T/\partial x$. Exponential polynomials were applied for modelling the curves and linear interpolation to relate the several cooling curves. Mathematical tools applied to the modelled curves allowed the authors to identify different solidification events and correlate them with the specific thermal gradient, cooling conditions and solidification fronts phenomena such as columnar to equiaxed transition of α aluminium grains. Growth velocity of proeutectic aluminium (α) and eutectic fronts were also determined.

Introduction

It is well established that both shrinkage and gas porosity are very detrimental to mechanical properties and product life.[1-4] For performance aluminium cast part, it is a common industrial practice to use feeders and/or coolers to insure low shrinkage problems. In investment casting products this problem is intense because the products are near net-shape and in most of the cases there is not the opportunity to place feeders[5] due to design and/or parts with quantity/price high ratio. However, sometimes it is possible to adopt different materials for the cavity mould that can superimpose kinetics and direction for solidification. This may be achieved by choosing materials with appropriate thermal conduction and specific heat.[5] Whenever possible it is desirable that the components with higher heat conduction are water cooled for controlled and reproducible results, especially if the production imposes high manufacturing quantities.[5]

Castings cannot achieve the expected performance if there is not deep knowledge of solidification events. This will determine in a great degree of extent the best performance of a part.[6] The gathering of thermal information such as thermal gradient, cooling rate and solidification front properties (such as speed and supercooling) with macro and micro-structural features will enable the power to understand and manipulate the casting quality.[7]

This may be possible if there is enough information to define the temperature while cooling as a function of time (t) and space (x). A possible way to do this in a simple fashion is to have unidirectional solidification with thermal assessment at different distances from the cooling element with enough acquisition rate.[8] In this work, the authors will show how to build such type of experiment and explain the mathematical modelling to calculate response surfaces which can be later employed together with the micro and macrostructures to control and optimize casting quality.

Materials and methods

An electrical semi-industrial low pressure furnace was developed to ensure low turbulence and low oxide content while filling moulds with the melt. The unit had 4.5 kW electrical power and 4 kg capacity of aluminium alloy. The furnace is represented in Fig. 1. Adjusting the flow rate of argon gas into the furnace, one can properly fill a twin chamber mould which is covered by a water cooled chilled plate; this will create the quasi-unidirectional solidification conditions.

The temperature inside the twin chambers during solidification and cooling of melt is assessed by 8 thermocouples at fixed distances from the cooling plate.

AA354 aluminium alloy was used in the experiment because of its high mechanical strength and fairly good description of solidification events in the literature.[9] Its chemical composition is depicted in Table 1.

Table 1 – Chemical composition in wt. % of the cast alloy AA354

Cu	Mg	Si	Al
1.62	0.43	9.21	Rest

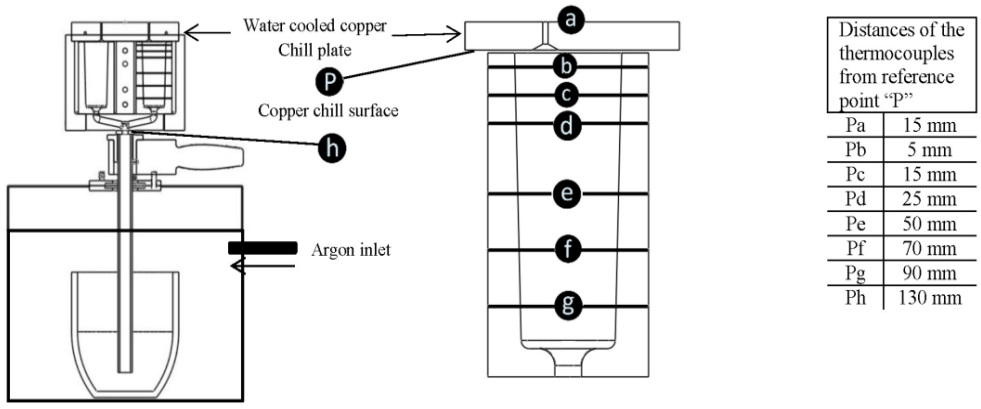


Fig. 1 – Schematic representation of the twin chamber low pressure furnace with thermal analysis technology (on the left). A detail of one of the two twin chambers is represented at the centre and the thermocouples distances to the low surface of the cooling plate (P) are indicated on the right.

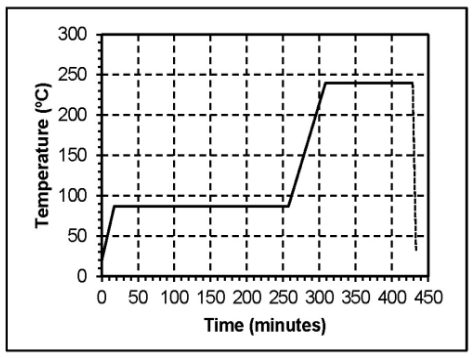


Fig. 2 – Thermal cycle for the gypsum drying: The 1st step has a rate of 5ºC/minute and a dwell time of 240 minutes; the 2nd step has a rate of 3ºC/minute and a dwell time of 120 minutes.

The casting was poured and cooled down in such a way that the main heat is extracted through the water cooled copper plate. To guarantee the quasi-unidirectional solidification conditions, the twin chambers were manufactured with a pre-dried gypsum mould with a thermal conductivity of 0.18 ± 0.03 $W.m^{-1}.K^{-1}$. The gypsum was dried under the cycle presented in Fig. 2.

The temperature evaluation was ensured with eight K-type thermocouples, at a distance to the cooling plate as indicated in Fig 1;

The thermocouple wires from Goodfellow® were 0.12 mm in diameter; its electrical insulation from the liquid metal was ensured by quartz capillary tubes with inner and outer diameter 0.56 and 0.80 mm respectively, from Marienfeld Superior® Laboratory Glassware.

While the casting was cooling down, the temperature was acquired for each of the eight channels with a rate up to 10Hz with two calibrated thermocouple input modules from Weeder Technologies®. At Fig. 3 is an example of a calibration curve. Calibration of all K type channels was performed by a device Fluke® 724 Temperature Calibrator within a range of 200-800 ºC.

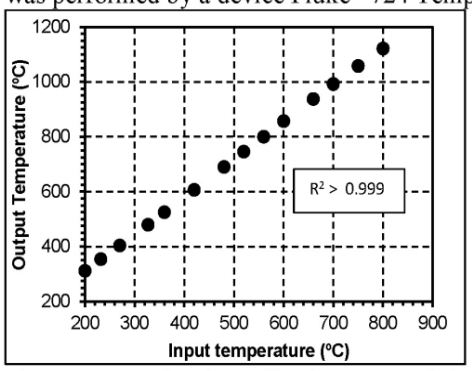


Fig. 3 – Example of a calibration curve of the temperature measurement system (for 1 channel in 8).

The data from the cooling curves suffered several mathematical calculations in order to suppress noise and to be properly analysed. The aim for this was to build a rectangular matrix; then gradation colours for different temperature values were attributed.

The first step consisted in compressing the data to a low noise form, and this was done by averaging the data in a discrete manner, i.e., by applying a non-moving window average as shown in Fig. 4. The chosen intervals to do this vary for each curve, because the noise increased with higher cooling rates. After this calculation, the compressed curves were modelled by an adequate exponential function of the type $T = a_1.e^{a_2 t}$ whose parameters a_1 and a_2 were calculated for small intervals of time t (5 to 15 seconds) and temperature T as shown in Fig. 5. The parameters were calculated by applying a natural logarithm at each point of the chosen interval giving linear function $lnT = lna_1 + a_2 t$. The coefficients a_1 and a_2 were calculated by the least square method. At the end of this step, each curve was modelled by 350 to 550 points and this would not provide a rectangular matrix. It was necessary to (linear) interpolate the data in order to normalize its quantity to fixed number points (we choose 1000) for each modelled curve as shown in Fig. 6. For each of these curves a first derivative was applied and calculating a Fast Fourier Transform (FFT) was possible to discern which parasite frequencies were present for each dT/dt curve, as shown in Fig. 7. The parasite frequencies were always below 0.1 Hz for all the cooling curves. Applying the proper high-pass band FFT filter it was possible to reduce the frequency noise to more acceptable values as presented in Fig. 8. Finally, with the low noise dT/dt curves, the solidification points of interest for each different position were determined: beginning of precipitation of α (α_s), beginning of the eutectic reaction (Eu_s) and the end of eutectic reaction (Eu_f), as shown in Fig. 8. The data (time and temperature) for each reaction and position were used to calculate the equivalent spline function that passed through these points and for different distances to the cooling plate. Later these splines would be used at the different projections of T and partial derivatives in order to limit the reactions domains. Afterwards the filtered dT/dt was integrated to provide the six main profiles for the matrix. This is shown at Fig. 9. The missing data for different cooling distances were calculated by linear interpolation and in this way the matrix was built from the guiding cooling curves contours, as depicted in Fig. 10. With these matrix data it was possible to calculate the temperature partial derivatives: one in order to time (cooling rate, $\dot{T}$ - ºC.s^{-1}), and another in order to distance to cooling plate (thermal gradient, G - ºC.mm^{-1}). Finally it was possible to join together the spline curves from the solidification events with the thermal history matrices: T(x, t), $\partial T/\partial x$ and $\partial T/\partial t$ as functions of time and temperature. Longitudinal sections of the cast pieces were prepared for metallographic analysis; fine polishing and Keller's etching solution was used to reveal the orientated α Al structure.

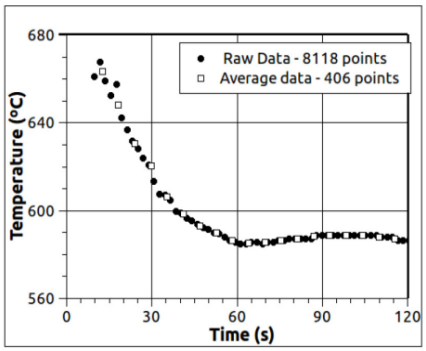


Fig. 4 – Raw data and non-moving averaging.

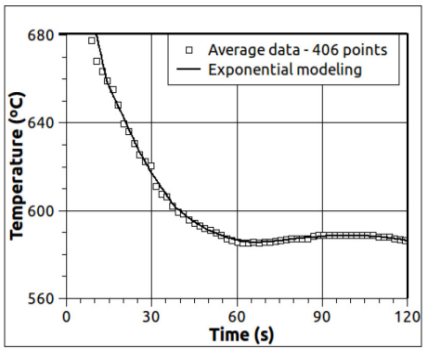


Fig. 5 – Exponential modeling.

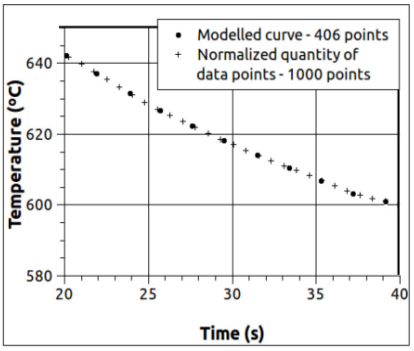


Fig. 6 – Normalization of points quantities.

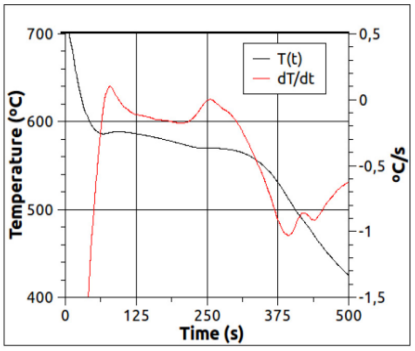


Fig. 7 – First derivative calculation of a cooling curve.

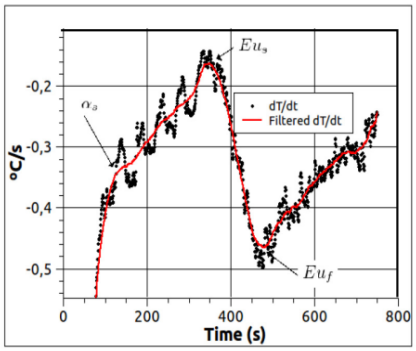


Fig. 8 – Fast Fourier transform filtering of $\frac{dT}{dt}$ and solidification events determination.

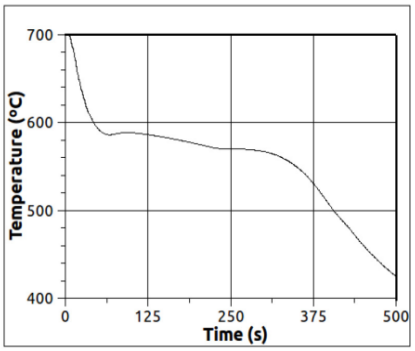


Fig. 9 – Resulting integration of the filtered cooling curve.

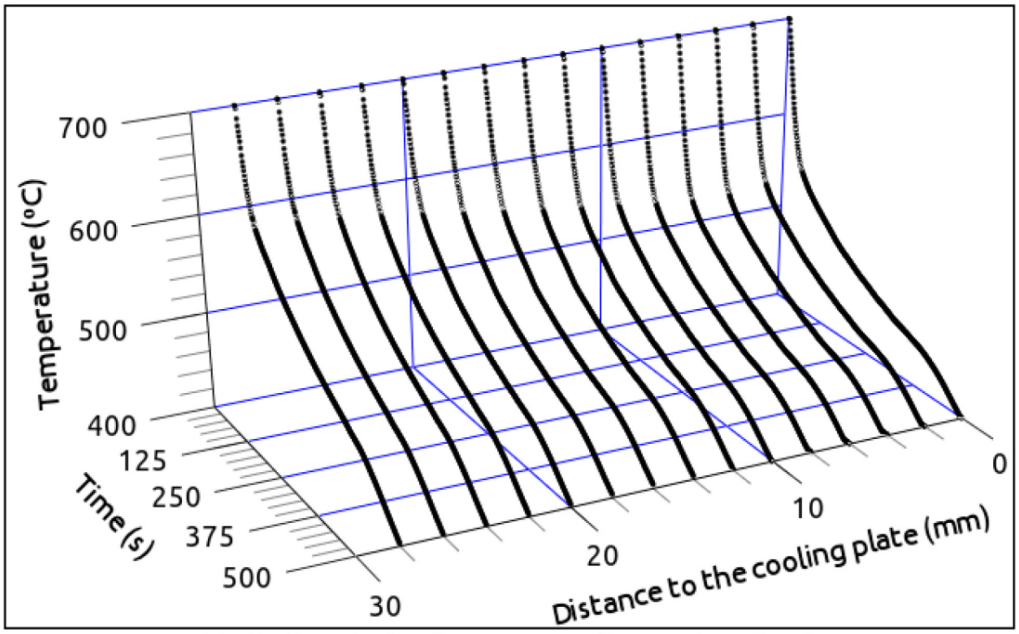


Fig. 10 – Interpolated cooling curves versus distance to the cooling plate.

From the temperature and reaction data at different locations of the test piece, the solidification fronts were characterized. The characterization of the fronts was focused on their position, speed, undercooling and thermal gradient.

Results and discussion

Fig. 11 shows the cooling curves obtained during the quasi-unidirectional solidified cast. It displays that areas up to 50 mm apart from the water cooled plate do not show any holding point during the solidification events.

However this type of data is insufficient to describe properly what happened on a continuous cooled cylinder. From these data it was possible to plot three matrices in a comprehensive 2D projection plot using x (distance to cooling plate in mm) and t (time in seconds) as xx and yy respectively. The third dimension (T, $\dot{T}$ or G) was represented by a colour scale. Together with these projections, the curves representing the main solidification events α_s, Eu_s and Eu_f were added. They can be found as white curves on the projections. The liquid phase alone exists in the domain inferior to α_s; α is formed in the domain limited by α_s and Eu_s; the eutectic is formed between Eu_s to Eu_f and the solidification is finished above Eu_f. Isometrical curves for T, $\dot{T}$ and G are also superimposed as black lines. It is possible to see in Fig. 12 that T (x, t) presents significant changes between 450 and 550 °C for a distance range to the cooling plate up to 60 mm.

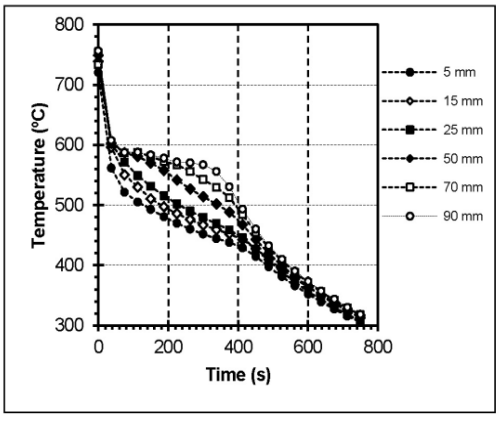


Fig. 11 – Cooling curves obtained at different distances from the cooling plate.

It is possible to appreciate in Fig. 12 that:

i) The eutectic reaction is faster for the cooling conditions occurring at a distance of 70 mm to the cooling plate;
ii) The rate of α and eutectic formation varies with the distance to the cooling plate;
iii) The α and eutectic domains decrease with the distance to the cooling plate;
iv) There is a necking effect at 70 mm for both solidification events;
v) The beginning of α precipitation suffers a delay at 15 mm distance;
vi) There is a slope change on the contour curves of 400 ºC and 450 ºC for this same distance;
vii) Apparently α_s is almost independent of the cooling plate distance.

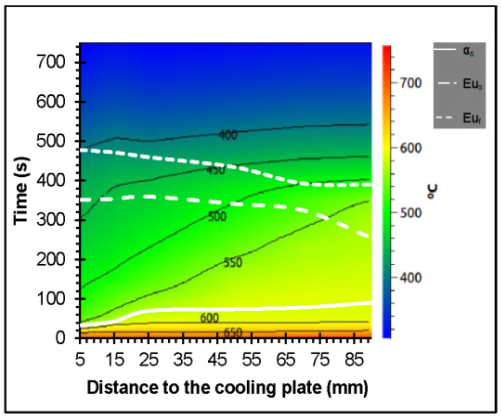


Fig. 12 – Projection of $T(x,t)$, where x is distance in mm to the cooling plate and t is time in seconds.

This last thermal event is clear at projection $\partial T/\partial x$ in Fig. 13. It is possible to establish that the higher thermal gradient occurs immediately after the formation of α close to the cooling plate. After this intense area of gradient (>1.8 ºC.mm^{-1}), it behaves like if it is fading in order to time and distance. In fully liquid state there are no noticeable gradients. In fully solidified domain an unexpected thermal event happens. The gradient is negative for distances to the cooling plate between 15 and 25 mm. At the moment the authors are considering possible reasons for this.
There is a moderate gradient at the eutectic reaction for distances to the cooling plate above 70 mm. This is coincident with the necking effect. There is also a moderate gradient while α is formed up to a 70 mm distance to the cooling plate. Above this distance the gradient for α formation is very close to zero.
On the other hand, in Fig. 14, applying partial derivative in order to time $\left(\frac{\partial T}{\partial t}(x,t)\right)$, it is possible to distinguish a region of recalescence due to the precipitation of α which occurs for distances to the cooling plate larger than 45 mm. There are three domains for high values of cooling rate ($\partial T/\partial t$): one happens prior to the formation of any solid, other up to 30 mm distance to the cooling plate during the formation of α, and the third occurs after the eutectic reaction in the areas farther from the cooling plate.
There is also a depression of cooling rate linking the first and third region similar to the hump of $\partial T/\partial x$. Both have coordinates (12, 80) and (80, 350).

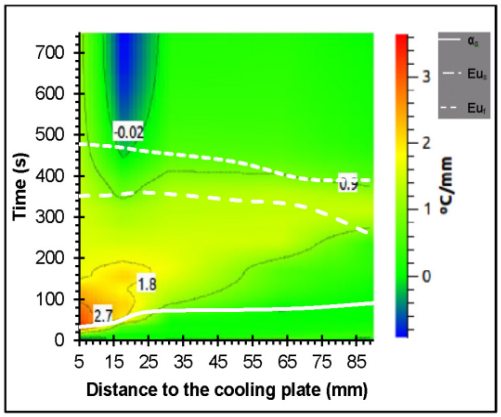


Fig. 13 – Projection of $\frac{\partial T}{\partial x}(x,t)$. There are two opposite regions of gradient value: one denotes cooling (G>0), and the other heating (G<0).

If one considers Eu_s and Eu_f as the boundaries of the eutectic field, there are two areas of distinct cooling rates delimited by the isothermal contour of -0.5 ºC.s^{-1}.
With these $\partial T/\partial t$ data it is possible to determine the solid fraction versus distance and time, f_s(x, t) and with α and eutectic domains added to the projection. The calculation of the solid fraction was performed using the Newtonian assumption. [10-14] The result is stated in Fig. 15, which reveals a loss of monotonicity at the isofraction contours at a distance of 15 mm from the cooling plate and time greater than 100 seconds. There is an extended period of time for $f_s \leq 0.2$ to areas up to 15 mm to the cooling plate.

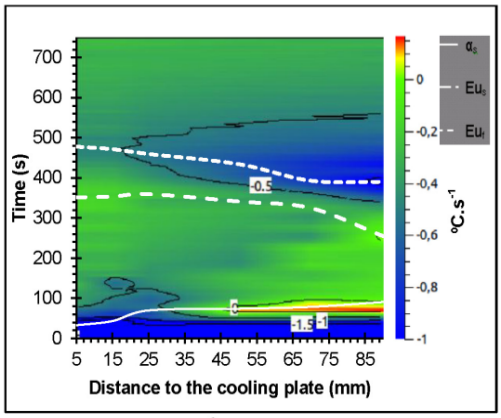


Fig. 14 - Projection of $\frac{\partial T}{\partial t}(x,t)$ during the solidification.

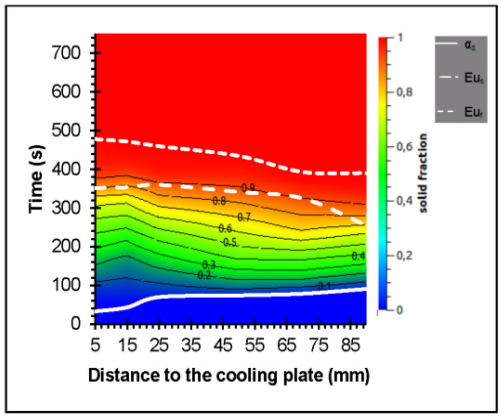


Fig. 15 – Projection of solid fraction during the solidification.

This indicates that the solidification rate was delayed near the cooling plate, probably because the local undercooling was decreased by the heat released from hotter regions, far away from the cooling plate, where the α formation had recalescence and the beginning of α formation is almost independent of the cooling plate distance. The eutectic reaction is also delayed near the cooling plate due to intense cooling and starts at the regions farther away from the cooling plate. This last fact is due by the conjunction of two heat losses: some heat escapes through the ingate system and some is conducted to the cooling plate.

This is exposed in Fig. 14. The beginning of eutectic reaction has a stable solid fraction of about 0.9 between a distance to the cooling plate of 25 and 50 mm. The solid fraction is lower for regions outside this distance range.

If one only considers the events on the solidification fronts, some facts deserve to be enhanced. At Fig. 16 is shown that the α reaction suffers a more noticeable undercooling at the area close to the cooling plate. The undercooling is about 22ºC lower than the expected liquidus temperature for this alloy (597 ºC).[15] The α reaction occurs at a fairly stable temperature between distances to the cooling plate between 25 and 60 mm. Beyond this distance, the reaction temperature increases to a maximum that is 7ºC lower than expected for this chemical composition. At this temperature and according to the literature,[15] the local composition should be approximately 10%.

The temperature at which the eutectic begins to precipitate follows a roughly linear law. The minimum precipitation temperature is detected close to the cooling plate and is about 175 ºC lower than the temperature noticed at the region farther away. At distant locations the detected eutectic temperature is closer to the one referred in the literature.[15]

The velocity of growth for the two (primary α and eutectic colony) considered solid/liquid interfaces was calculated by simply applying a first derivative to the resulting curve x = f(t), where x is the position of the interfaces using the cooling plate as a reference point, and t is the time. Fig. 17 shows that the velocity of the growth front of α is quite steady for distances to the cooling plate lower than 25 mm, but beyond this point becomes very fast, reaching the maximum of 6 $mm.s^{-1}$ at approximately 50 mm to the cooling plate. On the other hand, the velocity of eutectic growth reaches a maximum of 5 $mm.s^{-1}$ at 15 mm to the cooling plate, and then rapidly decreases to 1.5 $mm.s^{-1}$ between distances to the cooling plate of 25 mm and 75 mm. The slowest growth speed is detected at 90 mm with a value of 0.3 $mm.s^{-1}$. This means that the eutectic near the cooling plate was formed at very high velocity when 400ºC was reached.

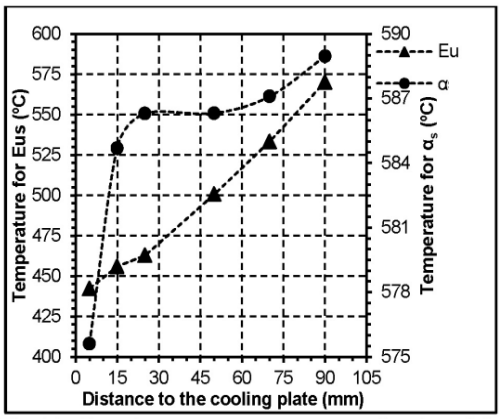


Fig. 16 – Reactions start temperatures as a function of the distance to the cooling plate.

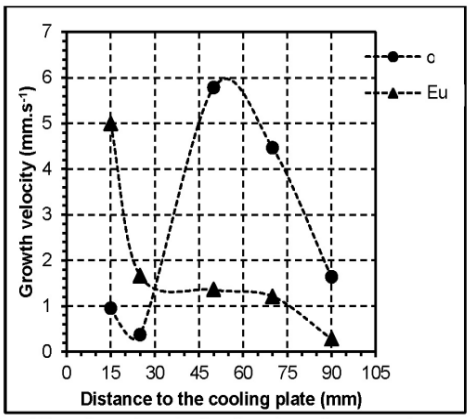


Fig. 17 – Growth velocity for the primary and eutectic phase.

In Fig. 18 it is possible to see that the cooling rate detected at the α solidification front has its minimum at the surface of the cooling plate and it is progressively positive with the increasing of distance to cooling plate. It is slightly positive at 50 mm and beyond.

The solidification front presents a fairly stable cooling rate. It has its minimum at 50 mm to the cooling plate and reaches nearly 0 ºC.s^{-1} at 90 mm.

As shown in Fig. 19, the α gradient has its maximum near the cooling plate and is zero at 50 mm. This means that this curve is the reverse of the one observed for the undercooling stated at Fig. 18 and this is in agreement with the literature.[16] The gradient for the eutectic is relatively constant and almost independent from the cooling plate distance. The gradient changes only at 15 mm. This is the same location where an abnormal gradient was detected in Fig. 13.

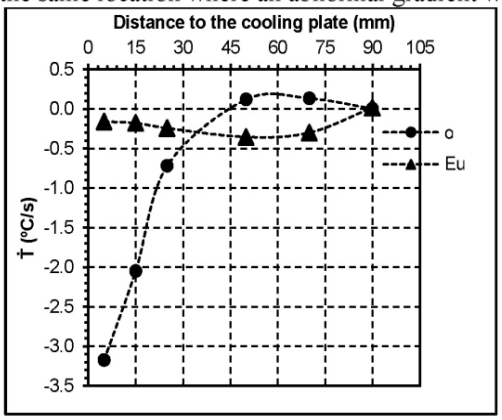


Fig. 18 – Cooling rate at the solidification fronts.

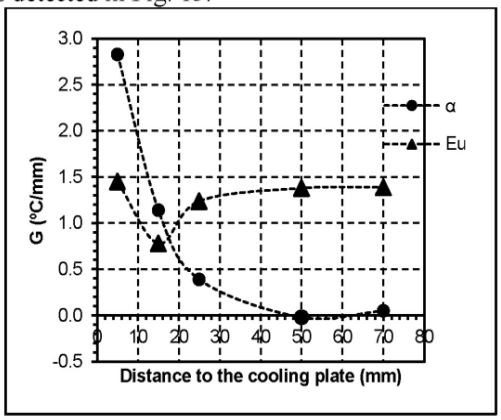


Fig. 19 – Gradient at the solidification fronts.

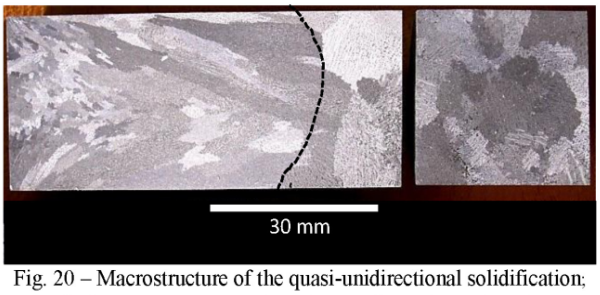


Fig. 20 – Macrostructure of the quasi-unidirectional solidification; dashed curves represents the columnar to equiaxed transition interface.

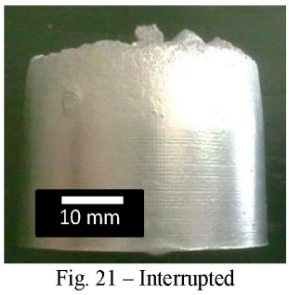


Fig. 21 – Interrupted solidification cast.

The macrostructure is illustrated in Fig. 20. It is possible to distinguish very fine columnar grains near the cooling plate that readily develop to very large columnar grains and then to coarse equiaxed grains. Columnar to equiaxed transition (CET) occurs at approximately 50 mm to the water cooled plate. This CET transition is detected at the gradient curve on Fig. 19 where the α curve reaches zero. This result is in accordance with the literature,[17] that states that when the solidification temperature is reached under no thermal gradient, the grains become equiaxed. By interrupting the solidification of the cast cylinders, it was possible to in-situ observe that initially the solidification front is slightly curved – Fig. 21. According to some authors, [17] this is due to some small radial gradient that in turn leads to convection. The curvature is confirmed at the macrostructure, showing a CET boundary which is not flat, but parabolic.

Conclusions

The development of an experimental low pressure furnace with a high insulation mould allied with a copper chilled plate enabled the possibility to explore the physical and thermal events during a quasi-unidirectional solidification.
The acquired data from the six cooling curves needed iteratively improvement in order to suppress the noise associated with this type of experiment and equipment. The optimized data were then used with success as guided contours to build a 3D plot that could be easily interpreted.
In this study the authors may conclude that:

i. The liquid does not present any thermal gradient prior to solidification despite its high cooling rate;
ii. Proeutectic α begins to precipitate near the cooling plate at a temperature 20 ºC lower than the equilibrium temperature for this alloy;
iii. When α starts to be formed, high cooling rate and thermal gradient are achieved and the velocity of α growth along the cast piece increases progressively to a maximum of 6 $mm.s^{-1}$ at 50 mm to the cooling plate;
iv. Up to 50mm to the cooling plate, the α grains are columnar because there is still some thermal gradient;
v. Beyond 50mm to the cooling plate, the grains are coarse and equiaxed because there is no thermal gradient and the cooling rate is low.

Acknowledgements

The authors acknowledge the help of Prof. Manuel Oliveira (professor of numerical methods at FEUP) in the development of the spread sheet for the polynomial modelling of the recorded data and to Prof. João Carvalho (professor of calculus at FEUP) for the help in the data interpolation.
This work was supported by Fundação para a Ciência e Tecnologia (Portuguese Foundation for Science and Technology) and Zollern & Comandita through SFRH/BDE/33673/2009 PhD grant (financed by QREN - POPH - type 4.1).

References

1. S. D. McDonald, K. Nogita, and A. K. Dahle: 'Eutectic grain size and strontium concentration in hypoeutectic aluminium-silicon alloys', *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, **422**(1-2), 184-191.
2. S. Lampman: 'Casting design and performance', 44; 2009, ASM International.
3. A. M. Kliauga, E. A. Vieira, and M. Ferrante: 'The influence of impurity level and tin addition on the ageing heat treatment of the 356 class alloy', *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 2008, **480**(1-2), 5-16.
4. B. Cantor and R. O'Reilly: 'Solidification and Casting'; 2003, Oxford, Institute of Physics Bristol and Philadelphia.
5. Anon: 'Casting 0008', 553, 586, 1658; 1998, [S.l.]:, ASM International.
6. J. G. Kaufman and E. L. Rooy: 'Aluminum alloy castings - Properties, processes and applications', 26; 2004, ASM International.
7. D. M. Stefanescu: 'Science and Engineering of Casting Solidification', in (ed. Springer), 68; 2009.
8. L. Clapham and R. W. Smith: 'Partial modification in unidirectionally solidified Al-Si eutectic alloys', *Acta Metallurgica*, 1989(1), 303.
9. V. S. Zolotorevsky, N. A. Belov, and M. V. Glazoff: 'Casting Aluminum Alloys', 66-68; 2007, Elsevier.
10. A. Dioszegi and I. L. Svensson: 'On the problems of thermal analysis of solidification', *Materials Science & Engineering: A*, 2005, 474-479.
11. D. Emadi, L. V. Whiting, S. Nafisi, and R. Ghomashchi: 'Applications of thermal analysis in quality control of solidification processes', *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2005, **81**(1), 235-241.
12. F. C. Robles Hernández and J. H. Sokolowski: 'Thermal analysis and microscopical characterization of Al-Si hypereutectic alloys', *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, **419**(1-2), 180-190.
13. S. I. Bakhtiyarov, R. A. Overfelt, and S. G. Teodorescu: 'Fraction Solid Measurements on Solidifying Melt', *Journal of Fluids Engineering*, 2004, **126**(2), 193-197.
14. D. Stefanescu, G. Upadhya, and D. Bandyopadhyay: 'Heat transfer-solidification kinetics modeling of solidification of castings', *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1990, **21**(3), 997-1005.
15. J. Murray and A. McAlister: 'The Al-Si (Aluminum-Silicon) system', *Journal of Phase Equilibria*, 1984, **5**(1), 74-84.
16. W. Kurz and D. J. Fisher: 'Fundamentals of Solidification 0008', 83; 1998, Aedermannsdorf, Trans Tech:.
17. J. A. Dantzig and M. Rappaz: 'Solidification'; 2009, Lausanne, Taylor and Francis Group, LLC.

1.2.5. A adição de nucleantes ao banho metálico para afinação de grão α proeutético

Quando a solidificação é do tipo CET (Columnar to Equiaxial Transition) ou originando uma macroestrutura colunar ou ainda equiaxial grosseira, é necessário adicionar ao banho, partículas suficientemente potentes para reduzir ou até mesmo eliminar a estrutura grosseira, permitindo que o CET seja anulado e que os grãos equiaxiais não sejam de dimensão elevada pois é sabido que é necessário que a estrutura do proeutético seja fina e equiaxial para o aumento dos valores de tração.[106, 107]

Visto a previsão do tamanho de grão ser algo de difícil trato, surgiu uma teoria que agrega, o fator *Q* e *P* que a seguir se recordam, sendo definidos por:

$$P = \frac{m_1 c_0 (k-1)}{k} \qquad .11$$

e

$$Q = m_1 c_0 (k-1) \qquad .12$$

Onde m_1 é o gradiente provocado pela inclinação da curva de *liquidus* e c_0 é a concentração do soluto numa liga binária e k é o coeficiente de partição. O fator *P* é designado por parâmetro de sobrearrefecimento constitucional e *Q* por parâmetro de restrição de crescimento.

Esta teoria tem a designação de RGS (Relative Grain Size), que pode ser usada para comparar os vários elementos que podem causar sobrearrefecimento constitucional. Segundo os autores,[86] para produzir sobrearrefecimento constitucional equivalente ao (sobrearrefecimento) necessário à nucleação de um outro grão num substrato nucleador suficientemente próximo, um grão terá de crescer até um determinado tamanho. Assim, existe uma relação entre o sobrearrefecimento constitucional e a fração sólida. Esta última, quando atinge o valor máximo da taxa de nucleação, é denominada por (f_{sn}) e definida por:

$$RGS = f_{sn} = 1 - \left(\frac{m_1 c_0}{m_1 c_0 - \Delta T_n} \right)^{\frac{1}{1-k}} \qquad .13$$

onde,

ΔT_n – Sobrearrefecimento necessário à nucleação.

O RGS permite que a evolução do tamanho de grão seja prevista teoricamente, mas apenas a nível qualitativo, isto é, não permite prever que uma dada liga com uma certa composição em soluto irá ter um tamanho de grão de determinados milímetros.

Permite no entanto deduzir que, para ligas com um *Q* baixo, seja necessário adicionar partículas nucleadoras e soluto suficiente para afinar o grão. Para um *Q* alto, basta adicionar partículas nucleadoras.[86] Para mais pormenores sobre estes tipos de balanceamentos entre P, Q e a conjunção destes dando origem ao RGS deve ser seguida a bibliografia [86].

Este modelo não tem em conta os efeitos do calor latente de solidificação que diminui a potência do sobrearrefecimento constitucional, nem gradientes térmicos que possam afetar a solidificação. Este modelo também não pode ser aplicado nos sistemas peritéticos[xxiii] em ligas binárias porque $m_1 c_0$ é menor do que ΔT_n.[86]

Já foi mencionado anteriormente que a adição de partículas nucleadoras ao banho metálico pode beneficiar em muito a afinação de grão.

As partículas potenciais para a nucleação podem fazer parte da liga como impurezas de ferro e/ou manganês,[108, 109] mas, são no entanto nucleadores fracos pois necessitam de 3 a 4 graus de sobrearrefecimento para serem ativados. A potência de nucleação que um agente nucleador oferece é inversamente proporcional ao sobrearrefecimento necessário para aquela acontecer. Isto implica que partículas nucleadoras de muito elevada eficiência provoca um início de solidificação com ΔT_n próximo de zero. [86]

Alguns estudos recentes apontam para a possibilidade de utilização de partículas nucleadoras potentes como os *Metal Matrix Nano Composites* (MMNC). Esta possibilidade poderá ser interessante num futuro imediato, pois tem uma eficácia elevada. Os MMNC encontrados na bibliografia, e com utilidade para inoculação, são: TiC, SiCβ, $Al_2O_3\gamma$ e $Al_2O_3\alpha$ com dimensões que oscilam entre os 10 e 100 nm.[110]

No entanto, para a produção industrial, as adições mais correntes para as ligas hipoeutéticas de pureza comercial são feitas através de ligas mãe que quando adicionadas libertam soluto e/ou várias espécies de partículas nucleadoras:

a) Al-Ti – Liberta Ti em solução e Al_3Ti;

[xxiii] Tipicamente, nestes sistemas, os grãos observados têm uma estrutura colunar.

b) Al-Ti-B – Dependendo do rácio Ti/B, poderá libertar Ti ou B, mas liberta sempre TiB_2 e eventualmente algum Al_3Ti;
c) Al-B – Segundo uma reação eutética, a adição de B forma $\alpha_{sólido}$ e AlB_2 ;
d) Al-Ti-C – Liberta o composto TiC de baixa estabilidade.

A potência para estes grupos nas ligas hipoeutéticas é crescente[xxiv] segundo a ordem a, b e c. Sobre a potência comparativa de TiC relativamente aos demais, não é possível estabelecer uma ordem. O efeito de cada um deles (a, b e c) tem a seguinte relação: 2 x (Al-Ti) ≈ (Al-Ti-B)[xxv] e 4 x (Al-Ti) ≈ (Al-B). A redução do tamanho de grão depende bastante do teor em Si. Para as mesmas condições de solidificação, sabe-se que, quanto maior for o teor em Si, maior será a quantidade de inoculação necessária para se poder atingir um mesmo tamanho de grão. A quantidade habitual deste tipo de aditivos é geralmente inferior a 0,15% em peso, podendo no entanto, para a mesma liga, coexistirem vários tipos de aditivos em quantidades diferentes.[111] Para o caso da adição de TiB_2, o valor óptimo acontece a partir de 0,03% em peso destas partículas.[86]

1.2.5.1. O grupo Al-Ti-B

O mecanismo de funcionamento dos aditivos Al-Ti-B na afinação de grão ainda não é completamente entendido, embora se pense que o efeito de afinação de grão seja provocado pelas partículas de TiB_2 e que algum Ti que se encontra livre na liga de adição provoque um aumento de P e de Q. Atualmente é pacífico afirmar que, para este grupo de aditivos, as ligas mãe quando são adicionadas ao banho, o alumínio dissolve-se e liberta as partículas de TiB_2 $TiAl_3$ ou $(Al,Ti)B_2$ e algum Ti em solução. O balanço da proporção destas partículas no banho pode ser feito com o recurso a diferentes teores de Ti, B e alumínio no momento de produção das ligas-mãe. Alguns relatos apontam que o afinador de grão é mais eficaz com teores de B mais elevados.[xxvi] Aparentemente, este grupo de ligas de adição é usado mais frequentemente em produção por ser o mais estável, com resultados reprodutíveis e com um efeito de permanência no banho bastante elevado.[94]

[xxiv] - O silício tem um papel muito importante no efeito do tamanho de grão, pois quando a liga não tem praticamente silício nenhum, a ordem de afinação é exatamente a contrária. Nestas situações o impato na afinação por sobrearrefecimento constitucional é maior do que o efeito dos substratos.
[xxv] - As proporções da liga-mãe são: Ti - 5% e B - 1%
[xxvi] - Os testes foram realizados em ligas com 7% de Si.

1.2.5.1.1. Características das partículas de TiB_2

A relação de proporção de titânio e de boro já foi alvo de estudo em vários artigos e, em alguns casos, demonstrou-se que, se o teor de boro for superior ao estequiometricamente necessário à formação de TiB_2,[xxvii,xxviii] a afinação obtida é semelhante ou superior ao efeito do grupo Al-B. Aparentemente, existe um limite de funcionamento do teor de Ti aliado ao B. Se o valor de titânio for bastante baixo (≈ 50ppm), o fundido adquire um tamanho de grão inferior ao que é obtido com a adição de somente Al-B. No entanto, quando este valor ultrapassa os 0,022%, o grão continua a diminuir, mas em menor extensão do que para o grupo Al-B.[94] Alguns autores propõem que a perda do efeito de afinação no grupo Al-Si se deverá à afinidade entre o Si e o Ti, formando silicatos de titânio e, diminuindo desta forma o teor de Ti teoricamente disponível para causar um sobrearrefecimento constitucional. [63, 107]

Por outro lado, a presença de partículas de TiB_2 no banho metálico não garante por si só que a nucleação seja efetiva.[94, 112, 113] P. S. Mohanty *et al*. [94] testaram o uso de microcristais sintéticos de TiB_2 nas ligas Al-Si e verificaram que estes não nucleavam a fase α, e apenas eram segregados para as zonas interdendríticas.

Aparentemente as partículas de TiB_2 só conseguem ser agentes nucleadores eficientes se estiverem na presença de Ti e Si sob a forma de soluto. Com estes dois elementos forma-se um composto ternário de $Ti(Al_x - Si_x)$[xxix], que se crê que nucleie de forma heterogénea na superfície do TiB_2, gerando desta forma uma superfície onde é possível nuclear a fase α. Existe no entanto a proposta de outros autores que alegam que a formação do revestimento em causa é de $TiAl_3$.[113] A sequência proposta relativamente à fase $Ti(Al_x - Si_x)$ é a que se apresenta na Figura 117.[94]

A qualidade da superfície nucleadora pode ser fortemente influenciada se nesta for formada uma fase que impeça a formação do composto ternário $Ti(Al_x - Si_x)$. Alguns elementos que afetam fortemente o desempenho da fase TiB_2 são o Zr, o Cr e o Li.[114] A título de exemplo, o Zr forma a fase ZrB_2 na superfície do TiB_2, não permitindo a formação do composto ternário.[108] Por este motivo é indesejável que estes elementos estejam presentes no banho na altura da adição.

[xxvii] - Ti/B = 2,22

[xxviii] - A estrutura cristalina do TiB_2 é hexagonal, com a = 0,30311 e c = 0,3229 nm e o aspeto em microscopia ótica é irregular.

[xxix] - Com x < 0,15%

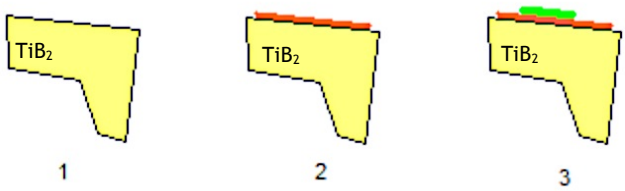


Figura 117 – Esquema representativo da sequência de formação da fase α. A laranja está representada a fase $Ti(Al_x - Si_x)$ e a verde a fase α.

Além dos benefícios da redução de tamanho de grão, existem alguns relatos que demonstraram o benefício do uso dos aditivos do grupo Al-Ti-B na redução da segregação da fase $CuAl_2$[xxx].[115]

1.2.5.2. O grupo Al-Ti

1.2.5.2.1. Características das partículas de $TiAl_3$

As partículas de $TiAl_3$ desempenham um papel semelhante às de TiB_2. Contudo, o mecanismo de nucleação da fase α aparenta ser ligeiramente diferente do que ocorre na presença de TiB_2. Aparentemente é imune ao efeito que a forma do $TiAl_3$ possa ter na eficiência de nucleação.[116] Para o caso das partículas de TiB_2 foi apontada a existência de um composto ternário que serve como ponto de nucleação de α. Aparentemente para as partículas de $TiAl_3$, existe um enriquecimento destas em Si, formando um composto ternário Al-Ti-Si capaz de nuclear a fase α. Segundo alguns estudos cristalográficos que foram efetuados nestas partículas com teores diferentes de Si, os parâmetros de malha que favorecem a relação epitaxial com α não se alteram grandemente com o teor de Si (Tabela 8). [94]

Assim, pensa-se que o aumento da eficiência de nucleação do $TiAl_3$ tenha diretamente a ver com o desvio da composição peritética no sistema ternário Al-Ti-Si (Figura 118).

Isto acontece para valores crescentes de Si que provocam um aumento do teor de Ti livre em solução que poderá potenciar o efeito de sobrearrefecimento constitucional. O desvio da composição peritética provoca inevitavelmente um desvio na temperatura da reação peritética:[94]

$$L + TiAl_3 \rightarrow \alpha \text{ em solução sólida} \qquad 13.\ [117]$$

[xxx] - O estudo desta fase será abordado em pormenor mais à frente aquando da adição de Cu ao sistema Al-Si.

Tabela 8 - Parâmetros de malha e alterações no volume de célula unitária com adições crescentes de Si.[94]

Liga (% atómica)	a_0(Å)	c_0(Å)	$a_0^2c_0$(Å)^3
$TiAl_3$	3,849	8,610	127,56
Al-19,8Ti-2,0Si	3,844	8,601	127,09
Al-19,8Ti-5,0Si	3,831	8,582	125,95
Al-19,8Ti-10,1Si	3,818	8,561	124,79
Al-19,8Ti-14,6Si	3,805	8,534	123,56
Al-19,8Ti-20,0Si	3,806	8,528	123,53

No entanto, a eficiência de nucleação decresce com o aumento do intervalo de solidificação.[94] Para valores muito altos de Si, este não é o fator mais importante uma vez que o início da reação peritética acontece muito abaixo do início de solidificação do alumínio puro.

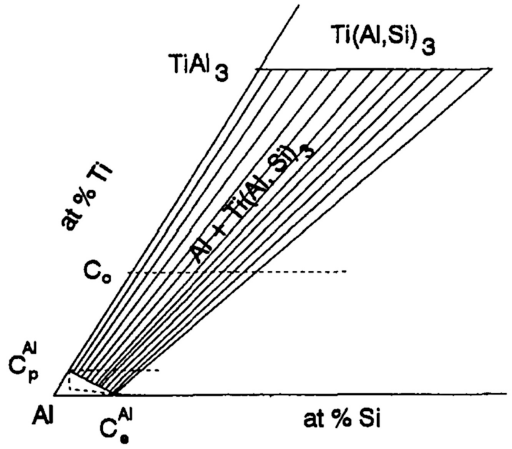


Figura 118- Parte do diagrama de equilíbrio Al-Ti-Si na zona mais rica em Al.[94]

Há registos que apontam para decréscimos abruptos da temperatura de solidificação da reação peritética. Existe portanto um valor crítico do teor de Si que permite que:

1. O início da reação peritética ocorra a temperaturas mais altas;
2. O intervalo de solidificação peritética seja maior.

Sabe-se também que o aumento da quantidade de partículas do composto ternário Ti(Alx – Six) está diretamente ligado com o aumento do teor de Si e que estas são mais insensíveis à dissolução no banho do que apenas o composto $TiAl_3$.[94]

Alguns autores propuseram que o efeito do Si na redução da eficiência de nucleação está também ligado à formação de compostos entre o Ti e Si. Na Tabela 9 são enunciadas algumas propriedades cristalográficas dos compostos formados entre Ti, Al e Si.[118]

Tabela 9 – Propriedades cristalográficas dos compostos intermetálicos potencialmente responsáveis pela diminuição da eficácia da inoculação.[118]

Fase	Estrutura	Grupo	Parâmetros de malha	Posição atómica						Direções de máxima compatação atómica	d_{uvw}(nm)	Planos de máxima compatação atómica	d_{hkl}(nm)
				Átomo	Variedade	Letra de Wyckoff	x	y	z				
Ti_5Si_3	Hexagonal	*$P6_3/mcm$*	a=0,7451 c=0,51508	Ti	4	*d*	0,333	0,667	0	<0001>	0,2575	$\{03\bar{3}0\}$	0,2154
				Ti	6	*g*	0,236	0	0,25				
				Si	6	*g*	0,599	0	0,25				
$TiSi_2$ (C49)	Ortorrombica	*Cmcm*	a=0,361 b=1,377 c=0,365	Ti	4	*c*	0	0,102	0,25	<310> <101>	0,2920 0,2567	{131}	0,2240
				Si	4	*c*	0	0,752	0,25				
				Si	4	*c*	0	0,446	0,25				
$TiSi_2$(C54)	Ortorrombica	*Fddd*	a=0,8267 b=0,4800 c=0,8551	Ti	8	*a*	0	0	0	<100> <130>	0,2756 0,2767	{004}	0,2138
				Si	16	*e*	0,333	0	0				
				Ti	2	*a*	0	0	0				
$Al_{12}Si_3Ti_5$	Tetragonal	*I4/mmm*	a=0,348 c=0,852	75% Al 25% Si	2	*b*	0	0	0,5	<110> <201>	0,2673 0,2848	{112}	0,2264
				75% Al 25% Si	6	*b*	0	0,5	0,25				
				25% Al 75% Si	4	*a*	0	0	0				
$Al_5Si_{12}Ti_7$	Tetragonal	*$I4_1/amd$*	a=0,3576 c=2,715	25% Al 75% Si	4	*b*	0	0	0,5	<601> <110>	0,2884 0,2529	{116}	0,2207
				25% Al 75% Si	8	*e*	0	0	0,339				
				13% Al 87% Ti	8	*e*	0	0	0,174				

Alguns destes compostos têm afinidade com as partículas nucleadoras, podendo funcionar como agentes nucleadores mais fracos. No entanto, também são formadas partículas que aparentam não ter utilidade, consumindo apenas Ti livre. Por este motivo alguns autores pensam que, para o caso do composto Ti_5Si_3, este envolva as partículas de $TiAl_3$ causando uma inibição do contacto direto destas com o líquido. Assim surge a necessidade de por vezes adicionar mais Ti do que inicialmente estava previsto.[118]

1.2.5.3. O grupo Al-B

1.2.5.3.1. Características das partículas de AlB_2

No caso das partículas de AlB_2, ainda não existe acordo se estas funcionam ou não como agentes de nucleação da fase α. Alguns autores suspeitam que o efeito de nucleação das ligas de adição Al-B advenha de uma reação eutética entre o Al e o B - Figura 119.[63, 94]

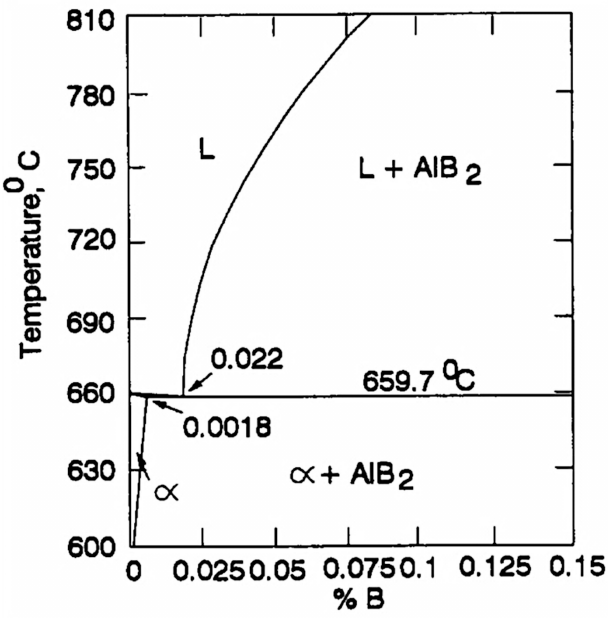


Figura 119 – Diagrama de equilíbrio Al-B. A composição eutética é de 0,022% de B a 659,7 °C.[94]

Para o caso da liga 356, a temperatura de *liquidus* é de 614 °C e a reação L → α(Al) + AlB_2 ocorre a 659,7°C, permitindo que a fase α se forme a uma temperatura mais alta e que esta funcione como substrato de crescimento da fase α subsequente[xxxi]. Esta teoria está reforçada pelo facto que as partículas de AlB_2 não funcionam como afinadores de grão α no alumínio puro, uma vez que a temperatura de fusão deste é de 660,32 °C. Obviamente a esta temperatura não é possível ocorrer a reação eutética entre o alumínio e o boro.[94] Aparentemente, não existe outro papel relevante do boro nas ligas de alumínio, se não a de afinação de grão pela reação eutética[xxxii].[94, 111] As partículas de AlB_2 são isomorfas com as de TiB_2 e têm uma estrutura cristalina hexagonal e com a = 0,3009 nm e c = 0,3262 nm.[114] No entanto, trabalhos mais recentes[107] contrariam Mohanty *et al.*[94] sobre o papel desempenhado pelas partículas de AlB_2. Neste trabalho foi sintetizado AlB_2 e adicionado ao banho metálico de alumínio puro a temperaturas e tempos de incubação diferentes. Os autores demonstraram que existe uma ligação direta entre a quantidade de partículas e a quantidade de grãos de alumínio que se formam. Estes autores ainda acrescentam que o grão tende a ser mais fino para amostras que são vazadas a mais altas temperaturas, pois existe a decomposição de um composto AlB_{12} em AlB_2, permitindo que o efeito de desvanecimento de potência de nucleação seja anulado. Para tempos de permanência mais longos no interior do banho, o efeito afinador é ainda mais elevado. A existência do

[xxxi] - Esta situação é válida também para o caso em que a relação Ti/B é inferior a 2,22.
[xxxii] - Existem relatos que o boro pode ter um papel benéfico nas aplicações nucleares, pois este absorve uma quantidade razoável de neutrões.

composto AlB_{12} está diretamente relacionada com a temperatura em que a liga de adição foi produzida (850 - 900°C). A explicação perante teorias tão diferentes sobre o papel das partículas de AlB_2 poderá estar na forma como a liga mãe inoculante é elaborada. Estranhamente, segundo estes autores[107], a agitação que vulgarmente é usada na elaboração da liga mãe é responsável pela aglomeração das partículas de AlB_2 e consequente sedimentação, originando portanto a ausência destas no papel de nucleação. Além deste facto, é importante haver um certo nível de impurezas no alumínio puro a ser afinado (Si => 0,2% e Fe 0,4%), implicando portanto que o fator *Q* (pág. 38) tenha de ser suficientemente elevado para haver sobrearrefecimento constitucional satisfatório.[107]

1.2.5.4. O grupo Al-Ti-C

1.2.5.4.1. Características das partículas de TiC

A solidificação sobre as partículas de TiC é aparentemente direta, isto é, não é necessário haver qualquer tipo de revestimento por uma terceira fase ou qualquer reação eutética ou peritética. A nucleação nestas partículas obedece aparentemente apenas a um tamanho crítico de partícula que está compreendido entre ≈1,0 e ≈ 1,7 μm. Todas as partículas com outras dimensões fora desta gama tendem a ser segregadas para as fronteiras de grão.[119] As partículas de TiC têm uma estrutura cristalina cúbica de faces centradas. Existem dois parâmetros de malha possíveis com a = 0,43282 nm e a = 0,46 nm.[114] Estas partículas foram estudadas em tempos por alguns autores que pensavam que seria uma das formas do futuro de inoculantes. No entanto, esta expectativa revelou-se infrutífera a nível industrial uma vez que estas partículas se decompunham num período de tempo próximo da meia hora, formando Al_4C_3 que eventualmente acabava por revestir um outro composto ternário, o $Ti(Al_x - Si_x)$, inibindo desta forma o efeito deste. Segundo López *et al.*[120] a decomposição de TiC é função da temperatura e também da quantidade de Si presente na liga. A decomposição do TiC foi avaliada pelo aquecimento progressivo dos banhos com colheita de amostras para avaliação da quantidade de TiC ainda presente no banho. Os resultados obtidos permitiram observar uma gama de temperaturas em que a decomposição de TiC é máxima. Esta gama de temperatura está compreendida entre 725 e 800°C.[120] O efeito de afinação de grão após a decomposição de TiC é em tudo semelhante ao efeito obtido com ligas-mãe Al-Ti.[94, 114] A utilização deste inoculante poderá ter sucesso apenas nos casos em que poderá ser aplicado de imediato no banho antes da solidificação. Existem exemplos em

que o TiC consegue ser aplicado com sucesso se for usado no sistema de gitagem ou moldação[xxxiii] de um fundido.[121]

1.2.5.5 Alterações à qualidade dos aditivos no banho

Tal como já foi mencionado, algumas partículas tendem a decompor-se no banho, a combinarem-se com alguns elementos ou até mesmo podem ser revestidas com um composto inibidor de nucleação. Existe ainda um outro problema que acontece quando algumas destas partículas, ao dissolverem-se alteram o ângulo de contacto do metal e diminuem o efeito de nucleação heterogénea.[122]

O caso mais comum de perda de eficiência dos agentes nucleadores prende-se com a sua sedimentação no banho metálico. Este problema já foi estudado por alguns autores que conseguiram detetar teores entre 4 a 7% em TiB_2 no fundo do fundido para tempos próximos dos 10 minutos de solidificação.[123, 124]

Este problema de sedimentação tem como consequência óbvia um enriquecimento (quer em soluto quer em nucleadores) do fundo dos fundidos e um empobrecimento do topo destes.

Este fenómeno tende a ser refletido na distribuição do tamanho de grão, que normalmente fica com um aspeto de gradiente. Isto é, os grãos finos existem no fundo do fundido e tendem a ser maiores à medida que se aproximam do topo deste.[124] Infelizmente, a resolução deste problema nem sempre é simples pois a solução passa pela manutenção das partículas em suspensão, ou/e forçando a solidificação a partir do fundo do fundido.

1.2.5.5.1 Influência do estado dos aditivos na eficiência de afinação de grão α proeutético

Apesar de tudo o que já foi dito, a eficiência de afinação de grão α depende (aparentemente) também do estado que as ligas mãe têm na altura da adição ao banho.[113] Venkateswarlu *et al.*[125] estudaram o efeito que o processamento termomecânico das varetas das ligas de adição Al-Ti-B tem na afinação do tamanho de grão. Estes autores revelaram que o processamento termomecânico tem um efeito bastante marcado na potência de nucleação.

[xxxiii] - Existem relatos que reportam com sucesso que se a moldação for feita em TiC, são conseguidos tamanhos de grão extremamente pequenos.

O efeito é bastante positivo no caso da deformação mecânica. Pensa-se que este efeito estará relacionado com a fratura das partículas de $TiAl_3$, aumentando desta forma a área de contacto das partículas com o líquido e aumentando também a população destas.[125] Por outro lado, o tempo necessário para ativação dos substratos diminui à medida que o tamanho das partículas de $TiAl_3$ diminui.[122]

Estes estudos permitiram compreender o efeito da deformação mecânica no tamanho médio das partículas nucleadoras e, por fim, destas sobre o tamanho de grão obtido – Figura 120 e Figura 121.[125] Fica no entanto por abordar o efeito da deformação dos aditivos no aumento da quantidade de partículas nucleadoras, assim como a distribuição granulométrica destas na afinação de grão.

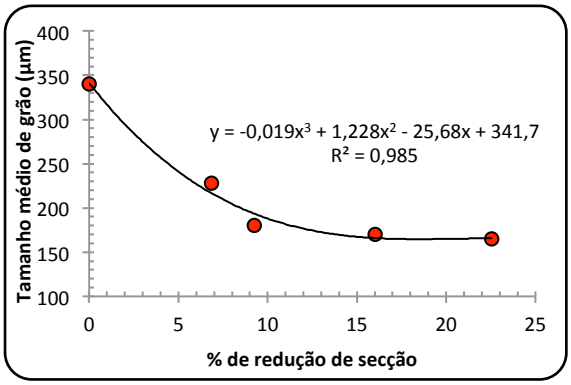


Figura 120 – Efeito da deformação da liga-mãe no tamanho de grão. É possível verificar um forte efeito no tamanho de grão nas fases iniciais de deformação.[125]

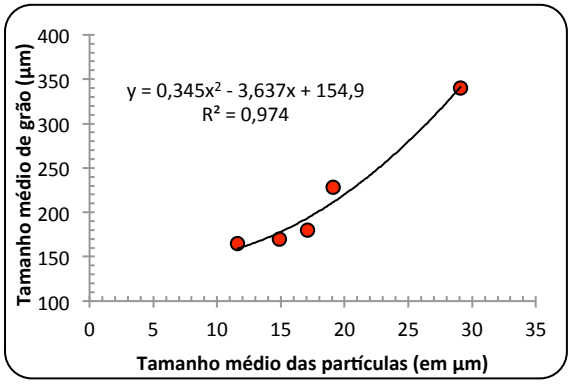


Figura 121 – Efeito do tamanho médio das partículas no tamanho de grão. É possível verificar que atualmente não há conhecimento sobre o desvio encontrado neste trabalho.[125]

Os autores verificaram também uma intensificação da sedimentação das partículas nucleadoras no banho metálico inoculado com aditivos deformados e tratados termicamente. Os autores não apresentaram explicações para tal facto. O efeito de sedimentação tende a ser tanto maior quanto maior for a taxa de redução e maior for a temperatura de tratamento térmico. Aparentemente o tratamento térmico é apenas

benéfico em situações de baixa deformação e com pouco tempo de ciclo térmico.[125] No entanto, quando a deformação é feita a quente, seguida de tratamento térmico, existe a possibilidade de formar igualmente $TiAl_3$ em quantidades suficientes e permitir ainda a presumível existência de fases *duplex* ((Ti, Al)B_2) que potenciam ainda mais a nucleação. Nesta situação, presume-se que a reação das matérias-primas tenha sido incompleta na altura da fusão das ligas-mãe. Pensa-se ainda que, devido à difusão na deformação a quente e durante o tratamento térmico, sejam formadas novas partículas finas de $TiAl_3$.[122] Outros autores[113] testaram a hipótese de aumentar a eficiência dos afinadores de grão aplicando altas frequências de ultrassom na altura de fabricação destes. Sabia-se que era possível modificar a morfologia e o tamanho de algumas fases ao solidificar por meio de ultrassom de alta frequência.

Aparentemente as partículas de TiB_2 tendem a aglomerar-se durante a solidificação das ligas-mãe[xxxiv], o que é mau quando se procura que cada partícula nucleie um grão. Na tentativa de obviar a aglomeração das partículas, pode ser usado tratamento ultrassónico de forma a ser conseguida uma distribuição mais uniforme de $TiAl_3$ e das colónias de TiB_2.[xxxv]

Estes autores realizaram vários ensaios que permitiram compreender o efeito dos ultrassons pulsados ou contínuos na dispersão das partículas. De acordo com os testes realizados, o tratamento ultrassónico pulsado pouco diferia do tratamento contínuo, a nível da qualidade macroestrutural; no entanto, os melhores resultados de processamento das ligas-mãe Al-Ti-B foram obtidos na aplicação dos ultrassons na altura da adição das matérias-primas e na solidificação das ligas-mãe. Aparentemente a reação das matérias-primas foi optimizada por alegada melhoria da molhabilidade dos reagentes, rápido transporte das fases formadas e distribuição uniforme de fases.

As diferenças fundamentais que este tipo de tratamento impõe às partículas é a alteração da morfologia e tamanho das partículas disponíveis para nucleação, além de possibilitarem partículas mais isentas de óxidos e impurezas. Aparentemente as partículas de $TiAl_3$ tendem a ser de menor dimensão e transitam de uma forma acicular para uma forma mais arredondada, podendo haver uma redução da sua eficácia uma vez que a área específica tende a baixar. As partículas de TiB_2 tendem também a ser mais pequenas e não se interligam, ficando apenas juntas.

[xxxiv] - O aspeto em SEM dos glomérulos de $TiAl_3$ é o de um cacho de uvas.

[xxxv] - A formação das colónias de TiB_2 prende-se com o facto das partículas de TiB_2 serem empurradas na frente de solidificação da fase α nas ligas-mãe

Este tipo de estruturas formadas por TiB_2 é altamente favorável à eficiência de adição uma vez que as partículas se conseguem libertar umas das outras, potenciando um aumento da quantidade de locais possíveis de solidificação.[113]

1.2.6. Outros métodos de afinação do tamanho de grão α proeutético

Alguns autores afirmam que o uso de algumas tecnologias que recorrem ao uso das propriedades físicas das ligas no estado líquido e semilíquido permitem a afinação de grão.[88] Entre estas tecnologias estão a agitação/vibração eletromagnética e a vibração ultrassónica.

1.2.6.1 O uso de ultrassons durante a solidificação

O uso de ultrassons na solidificação tem merecido alguns estudos. Até ao momento, existem provas inequívocas que o uso de ultrassons promove a afinação de grão. Pensa-se que o princípio de funcionamento desta técnica tenha a ver com alguns fatores intrínsecos ao banho e que o principal fator é o aumento da molhabilidade de algumas partículas estranhas pela liga, o que aumenta a probabilidade de nucleação nestas. [113, 126, 127]

Por outro lado, sabe-se também que existe a formação de algumas bolhas gasosas durante a aplicação de ultrassons. A formação destas bolhas gasosas está diretamente ligada com a existência de gás no interior da liga que consegue nuclear em impurezas mais facilmente que a fase sólida α. A formação das bolhas gasosas e cavidades é acompanhada por uma redução de temperatura em redor da bolha que pode causar um sobrearrefecimento suficiente que origine a precipitação de algum α.

Como acréscimo, ainda existe a hipótese que, após a formação das bolhas gasosas, estas tendem a implodir violentamente, gerando temperaturas (10^4 K) e diferenças de pressão locais altíssimas (100 MPa) que conseguem fragmentar os braços dendríticos de α.[113, 126, 128] Alguns relatos apontam que a fragmentação nos braços secundários das dendrites ocorre devido à dissolução parcial das raízes dos braços secundários. Tais condições só conseguem ser atingidas se forem usadas frequências inferiores a 20KHz e correntes acústicas que permitam a renovação do metal líquido [xxxvi].[128]

[xxxvi] - A descrição em detalhe da fenomenologia de formação da corrente acústica está presente em: [129] - Choi, M. J., *[et al.]*- Visualization of acoustic streaming produced by lithotripsy field using a PIN method. **AMUM 2004: ADVANCED METROLOGY FOR ULTRASOUND IN MEDICINE 2004**. Vol. 1 (2004), p.217-223.

Tal como já foi referido anteriormente, estes fragmentos poderão funcionar como locais de nucleação heterogénea, formando desta forma novos grãos. Alguns registos apontam para uma redução do tamanho de grão α em 75% com tratamento relativamente ao α sem tratamento ultrassónico.[126] O transporte de soluto e destes fragmentos dendríticos para outras zonas do fundido é efetuado pela corrente acústica que se forma com os ultrassons e que é 10 a 1000 vezes mais forte do que a conveção natural.[113, 128, 129]

Um dos efeitos que advém do uso desta técnica é a forte redução de segregações que normalmente existem nas fronteiras de grão.[128] No trabalho realizado por Li Xin-tao *et al*.[126] foi detetado que o rácio existente entre a concentração de Si na matriz e na fronteira de grão decresce de 83, para aproximadamente 1, o que demonstra a elevada homogeneização química que a técnica de ultrassons oferece. [126]

Uma das consequências que surge na microestrutura devido a esta técnica é o aparecimento de estruturas de aspecto globular que também aparecem nas ligas tratadas com campos eletromagnéticos. Existem indicações que este tipo de estrutura aparece nas situações em que a nucleação acontece devido ao arrefecimento na interface das cavidades em expansão (devido à vibração acústica) e não por nucleação devido à libertação de braços secundários. Aparentemente esta técnica consegue oferecer boa reprodutibilidade de resultados.[127, 128]

1.2.6.2. Afinação de grão α proeutético com campos magnéticos

Qualquer metal no estado líquido dispõe de cargas elétricas livres que podem ser movimentadas através de campos magnéticos ou correntes elétricas. A imposição de um campo magnético sobre o metal pode ainda induzir mais cargas livres. Quando existe movimentação do campo magnético ou das próprias cargas, surge uma força que é o produto vetorial entre o campo elétrico e o campo magnético. Esta é a força de Lorentz que é definida por:

$$F = qE + qv \times B \,,$$

onde F é a força Lorentz, q é a carga elétrica, E é a intensidade do campo elétrico, v é a velocidade da partícula e B é a intensidade do campo magnético. A força gerada é normal ao plano formado pelo campo elétrico e magnético, sendo capaz de induzir movimento ao metal líquido.

A afinação de grão causada por vibração eletromagnética segue o princípio físico de que, devido ao caráter ondulatório da corrente eletromagnética, são geradas diferenças de pressão no banho metálico a uma determinada profundidade de penetração do campo. Já foi reportado por alguns autores que o método de afinação por cavitação causada por oscilação eletromagnética é bem mais intenso do que a simples agitação eletromagnética (com baixa intensidade).[88, 130] A diferença principal é que, para a vibração electromagnética, são geradas ondas no interior do metal que originam diferenças de pressão local que conseguem refinar fortemente o grão.[131] A relação encontrada entre a frequência usada na cavitação e o tamanho de grão é inversa. Isto é, à medida que a frequência aumenta o tamanho de grão diminui.[132] Contudo existe um limite para o qual o tamanho de grão tende novamente a ficar grosseiro. Isto significa que, para o caso do uso de campos magnéticos pulsados, a frequência tem de ser cuidadosamente estudada.[133] Yuansheng Yang *et al.*[133] estudaram a ocorrência da afinação de grão em campos magnéticos pulsados; no entanto não existe referência à intensidade do campo, apenas existe a voltagem aplicada em cada impulso.

Existem pelo menos dois níveis de temperatura onde pode ser aplicada a vibração eletromagnética. A primeira zona é acima da temperatura de *liquidus* que origina a precipitação antecipada de α seguida de crescimento de forma globular e aglomeração. A segunda zona é abaixo da temperatura de liquidus que origina a fragmentação das dendrites já formadas seguida de crescimento de forma globular e aglomeração.[130, 134]

Aparentemente, quando um campo elétrico ou magnético é aplicado a um metal em solidificação, o sobrearrefecimento aumenta devido a dois fatores que competem entre si:

1. Libertação de enormes quantidades de calor latente de fusão devido ao crescimento rápido dos grãos, inibindo portanto a possibilidade de nucleação de novos grãos nas imediações dos grãos de crescimento rápido;[130]
2. Extração rápida de calor na frente de solidificação devido ao transporte de massa que possibilita a nucleação e crescimento de novos grãos.

A explicação da interferência do campo magnético em vibração como promotor de nucleação tem como base a hipótese da existência de ordenamento atómico a curtas distâncias no líquido, formando aglomerados de átomos. A interferência magnética nestes *clusters* origina um sobrearrefecimento definido por:[130]

$$\Delta T_2 = \frac{\mu H^2 . \left(v_l x_l - v_s x_s \right) . T_m}{2 \Delta H_m} \qquad . 14$$

Onde:

ΔT_2 – Sobrearrefecimento originado pelo campo magnético;

μ – Permeabilidade ao campo magnético;

H – Intensidade magnética;

v_l – Volume de líquido que circunda o *cluster*;

x_l – Susceptibilidade magnética do líquido;

v_S – Volume do *cluster* atómico;

x_S – Susceptibilidade magnética do sólido;

ΔH_m – Calor latente de fusão;

T_m – Temperatura de fusão.

Da equação 14 é possível verificar que a intensidade magnética e a permeabilidade magnética desempenham um papel bastante forte no sobrearrefecimento do líquido.

Do fenómeno do sobrearrefecimento local também surge transporte de matéria ao longo de todo o fundido. Por isso, pensa-se que a matéria mais quente, que é transportada desde o interior do fundido até às paredes da moldação, seja arrefecida e assim haja nucleação nestas. Devido à convecção forçada, é possível o regresso destes novos núcleos até ao interior do fundido. [130]

Além deste aspeto de transporte de massa, o aspeto químico nestes fenómenos também é importante pois, com o fomento do transporte de soluto, é possível aumentar o sobrearrefecimento constitucional e desta forma nuclear novos grãos equiaxiais na frente de solidificação.[90, 135]

Por outro lado, ocorre também outro fenómeno importante quando existe a agitação eletromagnética. Este fenómeno reside no facto de que é possível desprender algumas dendrites da frente de solidificação quando se inicia o processo natural de seleção de dendrites. Assim, é possível que estas se desprendam e sejam transportadas para o seio do líquido e que estas funcionem como agentes nucleadores de um outro grão.[136, 137]

Com esta técnica de agitação eletromagnética é possível promover uma melhor distribuição de soluto, evitando portanto fenómenos de forte segregação.[88] No entanto, avanços

recentes numa liga de AlSiCu em RMF (*Rotating Magnetic Field*) demonstraram que existe a tendência à forte segregação central do Si e do Cu. Tal é devido a transporte de soluto que existe entre os braços secundários para o seio do metal. Aparentemente, o modo de solidificação do fundido permitiu que tal acontecesse. O RMF utilizado era da ordem das unidades de mT e de forma contínua.[138] Por outro lado, outros autores comprovaram a atenuação do efeito de segregação com o recurso a RMF pulsado a baixa frequência.

Trabalhos realizados recentemente por Ratke *et al.*[134] demonstraram que o uso de RMF contínuo no estado semissólido permite que o aspeto dendrítico seja de certa forma perdido quando é aplicado um campo da ordem das unidades de mT. As dendrites tendem a transformar-se em rosetas e a área específica tende a baixar. A perda de aspeto dendrítico é tanto maior quanto maior for o gradiente inicial de solidificação. A alteração morfológica está atribuída ao movimento do soluto pela malha interdendrítica em regime de conveção.[134]

Em testes realizados por Robles Hernández *et al.*[88], foram usadas 2 bobines de indução sobrepostas. A que estava localizada no topo da amostra era AC (corrente alternada) e a do fundo era DC (corrente contínua). Segundo estes autores, é possível exercer maior controlo sobre a bobine de indução AC promovendo a agitação necessária. O principal *handicap* desta técnica de afinação de grão é o compromisso agitação/aquecimento. Isto é, com o aumento da frequência, a agitação aumenta, as correntes de Eddy à superfície do material também aumentam, elevando a temperatura da liga, podendo inibir o poder de nucleação.[88] A afinação do TMG (tamanho médio de grão) com o uso de campos magnéticos também permite a manipulação da orientação das dendrites. Foi demonstrado por alguns autores que o uso de campos magnéticos rotativos e/ou alternantes permite que haja orientação das dendrites. A orientação da ponta do braço primário da dendrite é determinada pela chegada de fluxo metálico. Na eventualidade da direção do fluxo metálico ser muito diferente da direção do braço primário, os braços secundários assumem o papel de braços principais. Aliado a isto, existem indícios de que a intensidade dos campos magnéticos a serem aplicados é fortemente dependente da taxa de solidificação.[139, 140]

Existe ainda outro método de afinação de TMG reportado por alguns autores.[131] O método utilizado baseia-se na passagem de correntes alternas pelo meio do líquido quando este inicia a sua solidificação. Iwai *et al.*[141] relatam que é possível a afinação de TMG numa liga Sn-Pb apenas com a utilização de correntes alternadas na ordem dos 60A. Estes autores determinaram não só a possibilidade de afinação de liga, mas também que esta é

dependente da frequência aplicada. A influência da frequência aplicada na afinação de grão está representada na Figura 122.

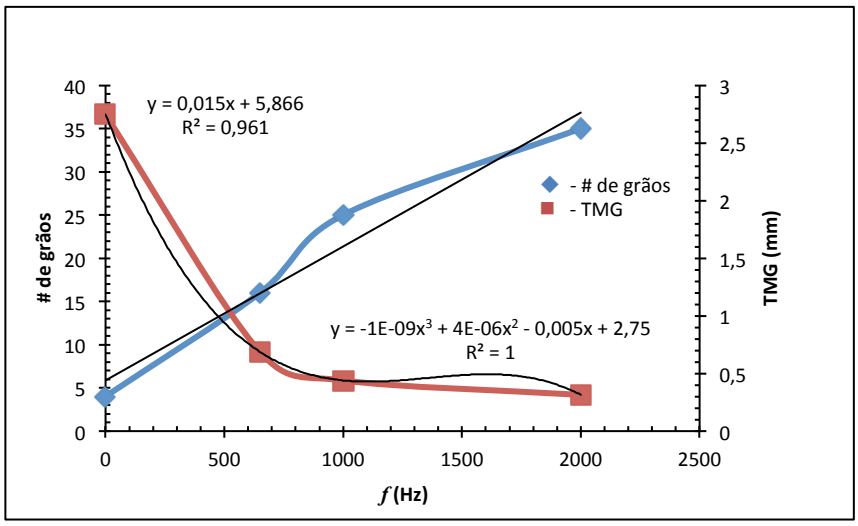


Figura 122 - Evolução do tamanho de grão numa corrente presente numa secção de 11 mm. Fonte: [141]

A afinação do grão por este processo nesta liga segue aproximadamente a seguinte lei:

$$TMG = \frac{L}{k.f + TMG_0} \quad . 15$$

onde,

TMG = Tamanho Médio de Grão;

L = distância entre elétrodos (mm);

k = constante da liga;

TMG_0 = Tamanho Médio de Grão sem aplicação da corrente alternada;

f – frequência da corrente alternada.

É também sabido num outro trabalho[137] que, para o mesmo sistema de liga binária, na presença de um campo estático de 10T existe uma corrente barreira para a qual a afinação de grão se começa a verificar. Para este caso em concreto, foi algures nos 20A. A distância entre elétrodos também aparenta desempenhar um papel importante pois a afinação de grão é mais pronunciada junto do elétrodo. É de esperar portanto que haja um efeito de gradiente no tamanho de grão à medida este se aproxima do elétrodo. Deste trabalho surgiu um conceito importante: o momento e a duração da aplicação da corrente tem um efeito preponderante. O melhor período de aplicação da corrente foi no início da solidificação até ao valor mínimo da recalescência.[137]

As possibilidades de manipulação do material metálico por imposição em simultâneo de um campo magnético estático e de uma corrente alterna vão além da possibilidade da afinação

do TMG pois é possível também manipular a orientação cristalográfica. Isto é de particular interesse se o material tiver propriedades anisotrópicas. É possível modificar as propriedades mecânicas se à partida se souber o esforço para o qual o fundido irá estar destinado.[131, 142] Casos há em que o momento de aplicação do campo magnético e da corrente são fundamentais para o sucesso da orientação cristalográfica. Segundo Manabu *et al*.[143] a corrente e o campo magnético só devem ser aplicados no início da solidificação. O campo magnético deverá permanecer ligado durante o período de solidificação, enquanto a corrente deverá permanecer desligada.[143] Isto faz algum sentido pois, enquanto o campo elétrico e o campo magnético estão ligados, são geradas forças de Lorentz capazes de impor um fluxo de líquido relativamente aleatório superior ao momento magnético das fases formadas. Desta forma as partículas não são capazes de se alinharem com o campo magnético em causa.

Existem também trabalhos efetuados por alguns autores onde foi realizada uma experiência do mesmo tipo, mas com corrente contínua. Os resultados obtidos não mostraram que exista afinação de tamanho de grão, qualquer que seja a variação do campo magnético estático e/ou da corrente imposta. Os níveis de intensidade magnética para os quais a afinação de grão começa a ser notória são demasiado elevados para uma fácil aplicação a nível industrial, pois é necessário recorrer a ímanes supercondutores.[144] Por outro lado, não existe consenso relativamente ao que foi dito anteriormente, pois num outro ensaio realizado com 0,1T (Static Magnetic Field – SMF) e 80A DC encontrou-se uma afinação de grão muito grande. A razão para isto não foi devidamente descortinada pelos autores.[145]

Como foi possível observar ao longo dos últimos parágrafos, ultimamente existe o esforço de conhecer a forma de manipulação de microestruturas durante a solidificação com aplicação de campos magnéticos. Da presença efetuada em 2009 na conferência dedicada exclusivamente à manipulação de materiais por efeitos eletromagnéticos (EPM Dresden 2009), ficou claro que a comunidade científica está ultimamente dedicada à modelação do efeito de campos magnéticos em fluídos condutores e a toda a ciência envolvida à volta da disciplina de hidrodinâmica magnética. Foi possível observar também que existem trabalhos que explicam alguns fenómenos isolados de afinação de grão, recorrendo principalmente a técnicas de observação *in-situ* ou a conjugação desta com análises TAC. Este tipo de abordagem permite identificar inequivocamente a fragmentação dendrítica[133, 134, 140] (os fragmentos funcionam como nucleadores de grão), alterações morfológicas ou alterações de segregação . Este tipo de técnicas não descreve no entanto as influências que acontecem nas reações de solidificação e como estas estão relacionadas com os parâmetros

metalúrgicos de interesse: microestrutura e resistência mecânica. A parte experimental seguinte visa trazer algum conhecimento sobre estes aspetos, principalmente do modo de afinação de grão e efeitos na microestrutura.

Como foi possível constatar ao longo desta última seção, existe já algum conhecimento relativamente aos fenómenos de afinação de grão devido à agitação eletromagnética. Existem no entanto questões que se encontram por responder quanto à aplicabilidade e limitações dos campos magnéticos na indústria. A próxima parte experimental visou a exploração dos fenómenos de afinação de grão com diversas técnicas de análise que permitiram o conhecimento a par e passo dos efeitos nos momentos de solidificação de ligas de alumínio AlCuSiMg para valores de agitação eletromagnética progressivamente mais elevados. Foram encontrados diversos limites de trabalho, assim como algumas zonas úteis para uso industrial em fundidos funcionais.

A influência de campos magnéticos rotativos na solidificação da liga A354

E.2.1. Introdução

Atualmente existe interesse industrial em desenvolvimento de tecnologias de afinação de grão que permitam a rotura com as técnicas tradicionais. Tradicionalmente a afinação de grão em fundição por cera perdida passa muito por aditivos à liga, ou por inoculantes presentes na moldação, mais concretamente na *face coating*. Existem no entanto algumas restrições no uso prático destas formas de manipulação da microestrutura. A seguir mencionam-se apenas algumas dessas restrições:

I. Para o caso de aditivos à liga

Alguns clientes especificam explicitamente valores máximos admissíveis dos elementos responsáveis pela afinação de grão. Como tal, existe também um limite de afinação de grão para este teor máximo e para a tecnologia de solidificação associada.

II. Retornos enriquecidos, mas ineficazes

No caso das ligas de alumínio do grupo AlSiCuMg, os retornos tendem a ficar progressivamente mais ricos em titânio devido às adições de Ti e B para afinação de grão. No entanto, o enriquecimento ao longo dos vários ciclos de fusão dos retornos não se traduz diretamente em tamanhos de grão menores, sendo o resultado muitas das vezes inverso do esperado. Isto acontece devido à diminuição da eficácia das partículas de $TiAL_3$ e TiB_2. Este tipo de situação traz um inconveniente óbvio: os valores admissíveis de residuais como o Ti facilmente ultrapassam a barreira estabelecida e assim é necessário sucatar os retornos.

III. Nucleadores na carapaça insuficientes

Por vezes, em algumas peças e ligas, os nucleadores estão disponíveis para a liga sob a forma de modificações na carapaça que permitem elevada germinação de grão na superfície do fundido. Este procedimento funciona razoavelmente bem se os fundidos não são de elevada massividade e se a liga não tende a solidificar com grão de forma colunar. No primeiro caso, aparecem duas zonas de grão distintas: a pele do fundido tem grão extremamente fino para no seu interior ser grosseiro. No segundo caso existe a possibilidade de haver canais de microrrechupe que se estendem até à superfície da peça, comprometendo o seu aspeto visual e funcional.

Existe portanto a necessidade de optar por tecnologias alternativas que consigam responder a algumas destas deficiências.

Uma das formas possíveis é a utilização de campos magnéticos rotativos (RMF) para afinação de grão e redistribuição de soluto durante a solidificação.

Neste trabalho experimental foram adaptados vários dispositivos para a necessidade experimental em questão. Para isso foi usada uma bobine indutora controlada e com potência suficiente para agitar o metal líquido. Caraterizou-se a distribuição das linhas de campo magnético e realizaram-se vários ensaios em que durante a solidificação eram impostas diferentes intensidades magnéticas e frequências com aquisição de temperatura em alta resolução. A aquisição de temperatura do fundido veio a revelar-se de extrema importância na compreensão dos mecanismos de afinação de grão pois a análise térmica mostrou padrões perfeitamente correlacionáveis com a dimensão de grãos obtidos. O trabalho de caraterização dos fundidos foi relativamente extenso, tendo-se utilizado técnicas metalográficas, microscopia eletrónica com EBSD, mapas de RX, análise térmica e ensaios de tração.

Esta parte experimental culminou com a produção de três artigos que foram submetidos às revistas da especialidade com os seguintes temas:

I. Afinação de grão – mecanismos de afinação e controlo;
II. Alterações microestruturais e segregação – análise quantitativa e apreciação qualitativa da segregação em fundidos sob a influência de RMF;
III. Efeito do RMF nas propriedades de tração.

E.2.2. Procedimento experimental

Nesta parte experimental era grande objetivo usar tecnologia simples e disponível sem comprometer o estudo aprofundado dos mecanismos de afinação de grão e alterações microestruturais.

Foram usados dois dispositivos em simultâneo na altura da solidificação:

I. Bobine indutora;
II. Dispositivo de aquisição de temperaturas em alta resolução.

A bobine indutora que se utilizou era proveniente de um pequeno motor trifásico da Zollern & Comandita. Para ser possível avaliar a sua eventual utilidade foi necessário abrir o motor e separar o veio induzido da carcaça do motor. Uma das primeiras características a determinar foi saber se a cavidade disponível da carcaça era suficiente para abarcar uma

camisa de vazamento (vide Figura 75 na pág. 65) convertida em cadinho pela simples obstrução do furo de menor diâmetro. Após confirmação que a camisa de vazamento era à justa em altura e diâmetro da bobine, foi necessário testar o funcionamento desta sem qualquer induzido. Este teste foi necessário na medida em que a bobine trifásica estava construída para funcionar em esforço com um induzido devidamente dimensionado, o que não era o caso. A bobine não iria funcionar com um induzido com entreferro mas sim com alumínio no estado líquido. Para o teste de funcionamento sem induzido foi necessário usar resistências AC para limitar a corrente que pudesse passar na bobine que para esta fase de teste era de 1,7 A. Neste teste, foi demonstrado que a bobine conseguia funcionar sem o rotor induzido.

A seguir, o interior da cavidade da bobine foi envernizado com um verniz para equipamentos elétricos resistente a alta temperatura de forma a diminuir a probabilidade de falha do enrolamento presente na bobine, enquanto o metal solidificava.

Após o verniz estar curado, algo que demorou 48 horas, procedeu-se à ligação da bobine a um controlador/inversor de frequência para motores elétricos da Siemens nas instalações de manutenção elétrica da Zollern & Comandita. Devido à baixa potência necessária (450 W), optou-se pelo modelo Micromaster 420. Após o acerto inicial do Micromaster para a bobine em causa, o funcionamento desta já era possível. Este modelo de inversor de frequência permitia o controlo desta e da corrente da bobine de forma muito simples. Seguidamente, aproveitou-se para avaliar se a bobine teria potência suficiente para induzir um material diamagnético como o alumínio. Para isso, recorreu-se a uma porção de varão de alumínio com aproximadamente 30 mm (semelhante em diâmetro à cavidade disponível no interior do cadinho de vazamento em gesso) e com um furo passante ao centro; introduziu-se no interior da bobine e verificou-se que o varão rodava sem qualquer problema sobre um eixo. Daqui assumiu-se que se era possível transmitir movimento a um corpo sólido de alumínio também seria possível transmitir movimento ao alumínio no estado líquido, ou a uma mistura dos dois estados. A disposição dos diversos elementos que fizeram parte deste teste podem ser observados na Figura 123.

Como é possível observar pela Figura 123, foi usado um termopar de monitorização de temperatura da bobine para se poder atuar na eventualidade de sobreaquecimento desta. Esta questão de monitorização e controlo de temperatura neste momento veio a revelar-se de extraordinária importância pois a passagem de corrente pela bobine rapidamente aumentava a temperatura desta para valores quase proibitivos e, devido ao aumento de resistência interna, a corrente imposta à bobine baixava.

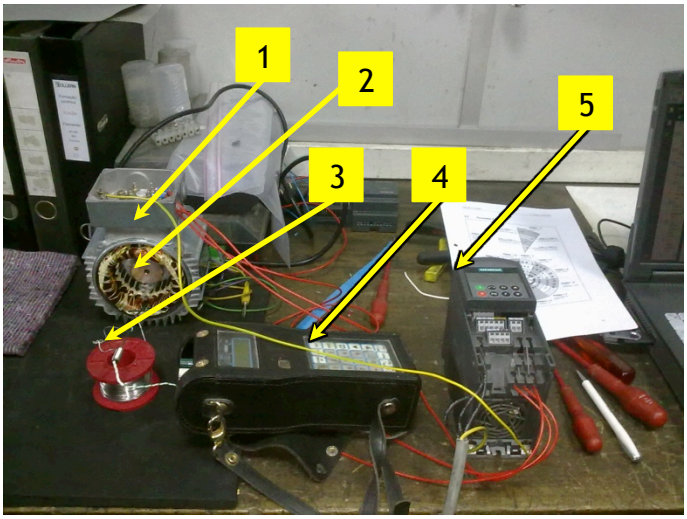


Figura 123 - Disposição experimental para teste de funcionamento da bobine indutora. **1** – Bobine indutora; **2** – Varão de teste em alumínio; **3** – Termopar de monitorização do entreferro; **4** – Multímetro para medição de temperatura; **5** – Inversor de frequência (Micromaster 420).

É possível ver na Figura 124 o comportamento de aquecimento da bobine em vazio com a corrente mínima de trabalho (0,25A).

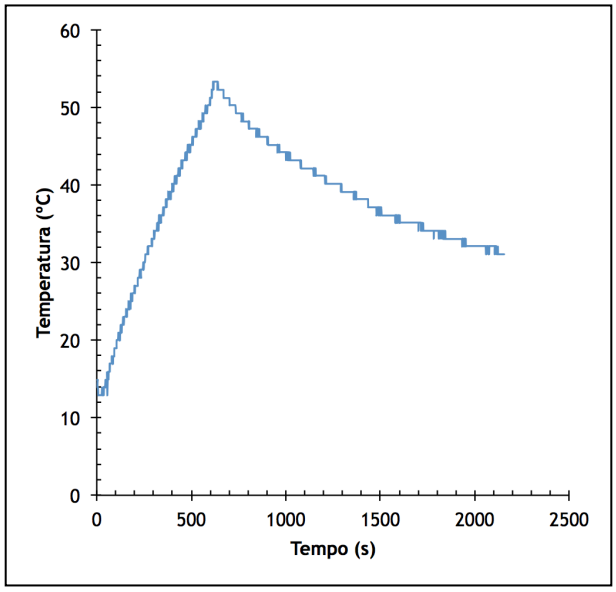


Figura 124 - Evolução da temperatura da bobine em corrente mínima em vazio.

Foi tido em conta que o problema de temperatura excessiva só podia aumentar uma vez que o cadinho que ia ser colocado no seu interior estaria a aproximadamente 200°C e, apesar de o gesso ser pouco condutor, havia sempre algum calor que poderia escapar pela parede da moldação e aquecer a bobine a níveis que pudessem comprometer o revestimento dielétrico do enrolamento. Desta forma foi pensado um revestimento interno à bobine com manta refratária e assim ensaiar uma solidificação com campo magnético a 1,41 A de corrente máxima e a 50 Hz. A montagem deste tipo teve de ser feita com

interferência mecânica devido à pouca folga existente entre a moldação e a bobine que pode ser observada na Figura 125.

Este tipo de montagem tinha algumas falhas, sendo uma delas a dificuldade que existia em inserir a moldação que comprimia a fibra isoladora e desta forma, o aquecimento por condução passava a ter um papel importante, sendo este o principal motivo de abandono desta abordagem de solidificação em RMF. Como é possível ver pela Figura 126, a bobine era aquecida pelo simples facto da moldação estar quente, e a temperatura daquela subia rapidamente com a ação do RMF e vazamento.

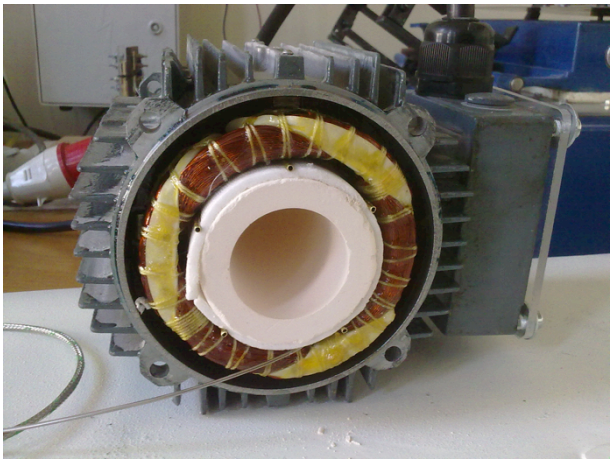


Figura 125 - Pormenor do encaixe entre a moldação e a bobine indutora. É possível observar a manta refratária a envolver a camisa. Este tipo de montagem implicava que a manta refratária fosse comprimida entre a moldação e a bobine.

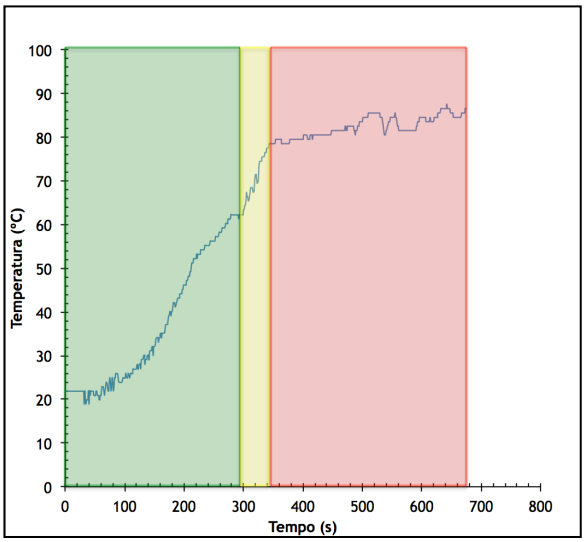


Figura 126 - Evolução da temperatura da bobine em serviço a 1,41A e 50 Hz. A verde está representado o aquecimento proveniente da moldação quente. A amarelo está representado o período de vazamento e acionamento do RMF. A vermelho está representado o período em que o metal foi removido do interior da moldação.

A solução para este problema foi elegante e consistiu na simples redução do diâmetro externo da moldação de gesso. Isto foi conseguido pela execução de um novo molde em silicone para produção de camisas de vazamento (vide Figura 77 na pág. 65) a partir do modelo em estereolitografia que foi torneado para um diâmetro menor. A redução do diâmetro externo foi adequada a permitir não só a fácil colocação da moldação no interior do cadinho, mas também a existência de uma pequena bolsa de ar em redor da moldação, agindo como sistema de isolamento extra. Uma vez que a espessura de parede do cadinho era consideravelmente menor, foi necessário reforçá-la com um enrolamento de fio de cobre para prevenir qualquer rotura que pudesse existir aquando da aplicação do RMF ao metal líquido.

Além do combate ao calor excessivo oriundo da moldação em período de solidificação, a própria carcaça da bobine sofreu alterações para permitir maior refrigeração desta. O aumento da refrigeração foi obtido por duas vias; a primeira através do aumento da área específica de refrigeração da carcaça pela introdução de rasgos adicionais e perpendiculares aos existentes (Figura 127); a segunda via foi através do acoplamento à bobine de 6 ventoinhas de refrigeração de elevado caudal (Figura 128).

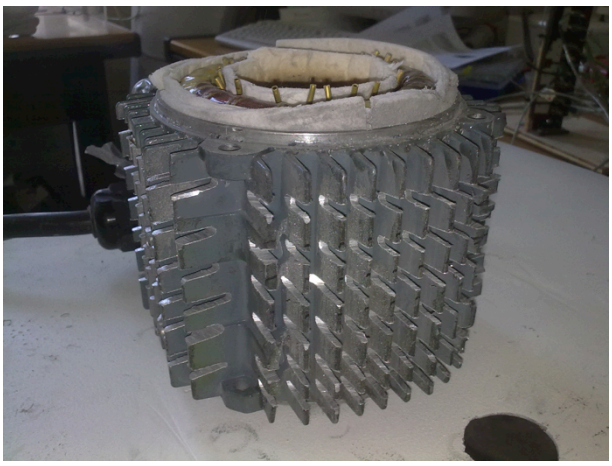


Figura 127 - Pormenor da abertura de rasgos nas lamelas de forma a aumentar a área específica para dissipação de calor.

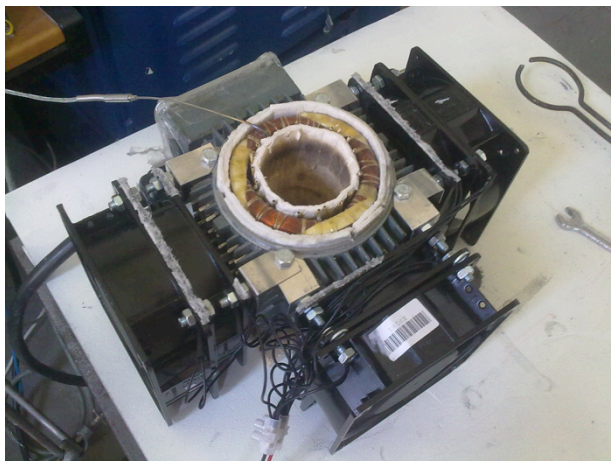


Figura 128 - Acoplamento das ventoinhas de elevado caudal. Foram instaladas seis ventoinhas no total.

Após as devidas modificações, foram realizados novos testes para averiguar se estas surtiram efeito. O primeiro teste a ser realizado foi com a bobine em vazio com a refrigeração auxiliar ligada e com passagem de corrente máxima de trabalho. É possível observar na Figura 129 que, ao contrário do que acontecia anteriormente, a temperatura da bobine não aumentava indefinidamente e tendia a estabilizar nos 60 °C em corrente máxima. Após este teste satisfatório realizou-se um ensaio em que já existia no interior da bobine uma moldação cheia com alumínio líquido para solidificação na presença de campos magnéticos rotativos com a máxima intensidade permitida pela bobine. Como é possível observar pela Figura 130, a temperatura tendia a estabilizar até valores próximos de 90 °C com o ciclo completo de solidificação sob influência do campo magnético. Com este último ensaio, ficou comprovado que seria possível realizar a experimentação desejada em toda a gama de corrente permitida pela bobine.

Um dos primeiros aspetos que ficou claro foi a inequívoca agitação do líquido após ativação do campo magnético. O aspeto da agitação era circular e com uma espiral bem pronunciada, tal como é possível observar na Figura 131 e na Figura 132.

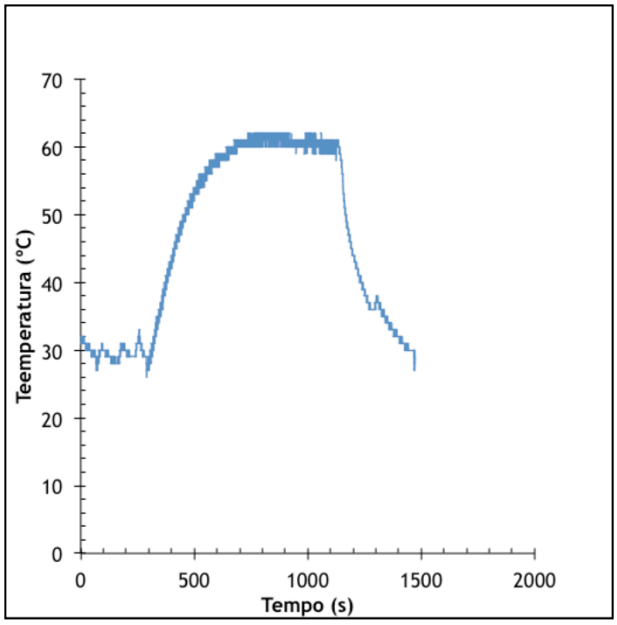


Figura 129 - Evolução da temperatura da bobine em vazio com corrente máxima após alterações na moldação e no aumento de refrigeração da carcaça da bobine.

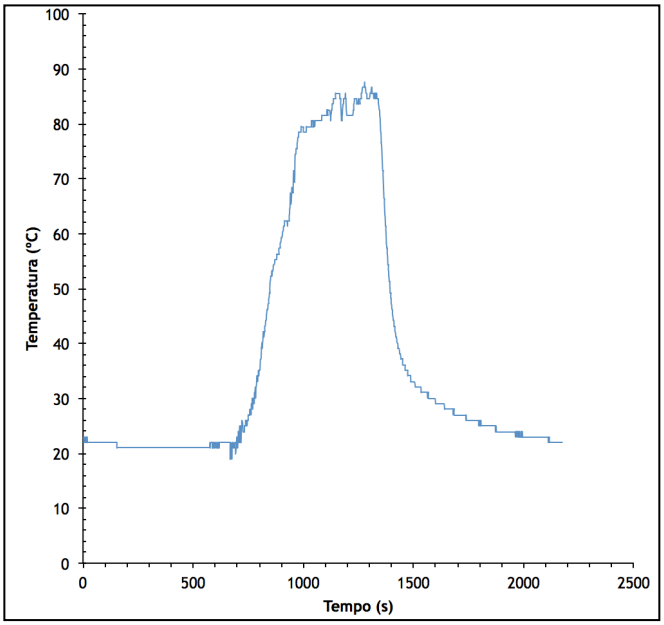


Figura 130 - Evolução da temperatura da bobine com vazamento e solidificação completa em corrente máxima após alterações na moldação e no aumento de refrigeração da carcaça da bobine.

Associado a este equipamento capaz de induzir agitação eletromagnética, estava também um aparelho de aquisição de sinal (DAQ) de elevada resolução e que iria permitir estudar com bastante detalhe as alterações ao modo de solidificação da liga A354 na presença de campos magnéticos rotativos. O equipamento escolhido para este efeito era da Superlogics do modelo 8018R.



Figura 131 - RMF em funcionamento. É possível verificar o aparecimento da agitação na superfície do alumínio líquido. Nesta figura também é visível um termopar imerso no metal em solidificação.



Figura 132 - Tarugo de alumínio solidificado na presença de RMF. Na superfície do fundido é possível observar um padrão associado ao movimento do alumínio durante a sua solidificação.

Tal como se pode ver pela Figura 133, este equipamento também era multicanal mas, para os estudos que se realizaram, apenas se usou o primeiro canal (canal 0) representado na figura por $Vv0^{+}$ e $Vv0^{-}$.



Figura 133 - Módulo de aquisição de temperaturas de alta resolução.

Este modelo permitia fazer a recolha de até 10 leituras por segundo em milivolts, que possibilitava estender a resolução de leitura até 0,01 °C.

Aliado a este dispositivo estava o software DASYLab V11 que permitia estabelecer comunicação com o DAQ, processar o sinal recebido e traduzi-lo em temperatura. Para isto ser possível, foi elaborado um algoritmo que permitia a leitura da sonda de temperatura da junta fria; a leitura do termopar era adquirida em mV, convertida em temperatura e processada de forma a compensar a junta fria. Os fatores polinomiais de conversão estão tabelados pelo NIST[146].

Calibrou-se o dispositivo de aquisição com o multímetro Fluke 724 da maneira descrita na página 71 para dois canais (aqui denominados de canal 0 e canal 1). Este dispositivo revelou-se bem mais preciso que o utilizado na solidificação unidirecional, obtendo-se valores de temperatura muito próximos dos que estavam a ser injetados no aparelho, como é possível observar na Tabela 10. Após a análise dos dados obtidos, calcularam-se os fatores de ajuste que estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 10 - Temperaturas injetadas no DAQ Superlogics e temperaturas obtidas.

Input (°C)	Output canal 0 (°C)	Output canal 1 (°C)
400	399,845	399,814
450	449,935	449,900
480	479,899	479,879
490	489,905	489,892
505	504,904	504,897
525	524,880	524,876
565	564,807	564,802
592	591,716	591,711
610	609,632	609,625
650	649,381	649,369

Tabela 11 - Coeficientes de ajuste do DAQ Superlogics.

	Canal 0	Canal 1
m	0,998	0,998
b	0,749	0,680
R^2	0,999	0,999

Após a introdução dos fatores de correção no algoritmo do software DASYLab, realizou-se novo ensaio para aferir o erro relativo associado a esta calibração. Verificou-se que o erro era inferior a 0,1 % e que este aumentava com a temperatura tal como se pode apreciar na Figura 134.

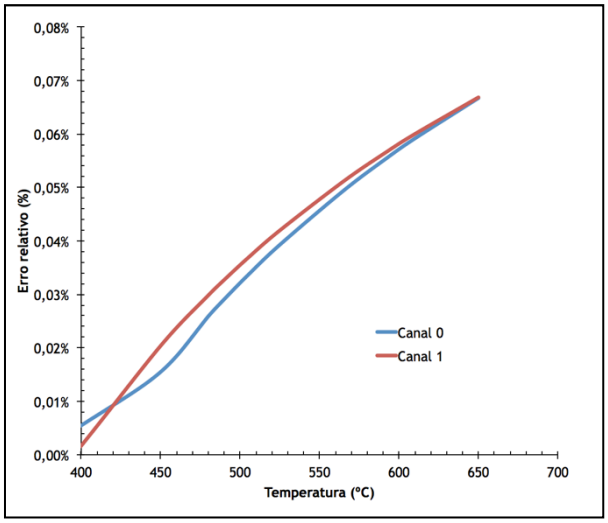


Figura 134 – Comportamento do erro relativo para os dois canais após introdução dos fatores de ajuste.

A fusão da liga A354 ocorreu num forno de ourives e cada carga de 270g correspondeu a um único vazamento. Os ensaios realizados contaram sempre com um conjunto de 3 vazamentos e solidificação na presença de RMF, por uma questão de reprodutibilidade e fiabilidade de correlação entre a análise térmica, macroestrutura e microestrutura. Os parâmetros da bobine foram definidos de forma a que a intensidade do campo magnético fosse máxima para 50 Hz e mínima para 5 Hz com uma relação quadrática. O valor mínimo de frequência deveu-se a limitações do inversor de frequência e o valor máximo foi recolhido de diversas referências bibliográficas.

A caraterização do campo magnético no interior da bobine revelou-se uma tarefa um pouco difícil devido à intensidade do campo e ao seu comportamento alternado. Em território nacional não foram encontrados fornecedores deste serviço, pelo menos de forma completa. Foi encontrada uma possibilidade de caraterização do campo magnético alternado longitudinal no Departamento de Física da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. A medição foi realizada com a sonda fixa num suporte para provetas (Figura 135) em diversos pontos para diferentes frequências e intensidades de forma sistemática como é mostrado na Figura 136.



Figura 135- Medição do campo longitudinal na FCUP.

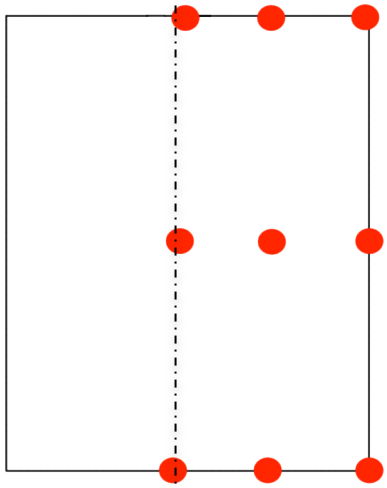


Figura 136 - Representação das posições medidas no interior da bobine. As posições estão a vermelho e a figura retangular representa a cavidade da bobine.

Após a medição do campo magnético longitudinal, ainda ficava por resolver o problema da medição do campo magnético transversal que seria esperável ser o mais intenso tendo em conta a função de construção da bobine que era a de impor rotação sobre um eixo induzido.

A solução para este problema passou pela própria montagem do sensor de campos magnéticos na secção de manutenção elétrica da Zollern & Comandita (Figura 137) e pela aplicação direta dos conceitos elétricos subjacentes ao funcionamento de um sensor de Hall.

O sensor que se adquiriu era da Allegro Microsystems com o modelo A1302KUA-T. Mais informações sobre este sensor podem ser encontradas em.[147]

Este tipo de sensores usa como princípio a alteração de voltagem que lhe é fornecida para um outro valor de forma proporcional ao campo aplicado. Esta alteração de potencial pode ser medida por dois terminais de saída: um positivo e outro negativo.

Este sensor tem um potencial de equilíbrio na ausência de campo magnético que é metade do potencial fornecido (5V). A relação de variação de voltagem com a intensidade magnética para este modelo de sensor varia entre 1 a 1,6mV/G, sendo o valor típico de calibração à saída da fábrica de 1,3 mV/G. Assim, um polo magnético sul de 100G, que atravessasse o sensor na sua direção de medição provocaria uma variação de 130 mV ao potencial de saída de 2,5 V. O resultado lido num voltímetro seria portanto 2,630 V. Por outro lado, se fosse um polo magnético norte, o potencial seria 2,370V.

Como a sonda estaria fixa no interior da bobine e o campo rotativo atravessaria a sonda de forma alternada, uma vez polo sul e logo em seguida polo norte, a variação de potencial

seria sinusoidal em função do tempo. Para se poder medir este tipo de comportamento, usou-se um osciloscópio e mediu-se a amplitude das ondas geradas (Figura 138). Daqui calculou-se a semi-amplitude e em seguida aplicou-se a constante raciométrica de 1,3mV/G e obteve-se a intensidade magnética em Gauss. Por fim estes valores foram convertidos em mT. A estabilidade do potencial de entrada no sensor era muito importante e para isso foi usado um díodo montado numa placa PCB e alguns condensadores para filtrarem qualquer ruído eletrónico.

Após a obtenção dos resultados em cada um dos locais do interior da bobine (Figura 136), os valores intermédios de distribuição do campo foram interpolados de forma a ser obtido um mapa bidimensional com a representação dos domínios isomagnéticos em duas direções principais do RMF: a longitudinal e a transversal. Tal pode ser observado nos artigos redigidos sobre este tema e incluídos nesta tese.

Para a avaliação das propriedades mecânicas à tração foi necessário mudar um pouco a estratégia de solidificação na presença de RMF para garantir a sanidade interna dos provetes.

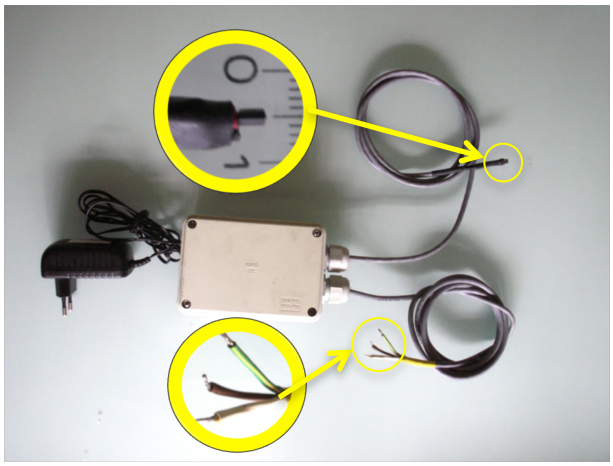


Figura 137 - Pormenor da construção do sensor de campos magnéticos. Em cima está em detalhe o minúsculo sensor de Hall; em baixo, estão os terminais de ligação ao aparelho de medida.

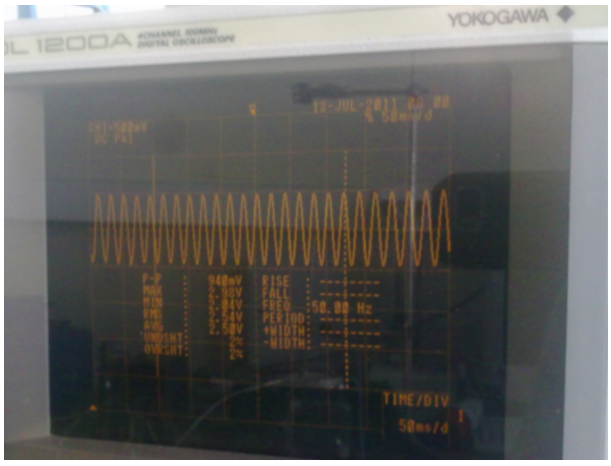


Figura 138 - Medição do campo magnético rotativo. É possível ver o comportamento sinusoidal do potencial medido devido à passagem alternada de polos magnéticos opostos.

Assim, recorreu-se a um método de direcionar a solidificação para garantir a alimentação dos fundidos. Para isto, usou-se um tarugo em cobre revestido a nitreto de boro que podia ser usado no topo da moldação (Figura 139 e Figura 140) e desta forma direcionar a solidificação. O resultado desta experimentação foi positivo e pode ser observado na Figura 141.



Figura 139 - Solidificação dirigida por meio de um tarugo de cobre arrefecedor.



Figura 140 - Detalhe da superfície formada pelo arrefecedor em contacto com o metal que estava presente na moldação.

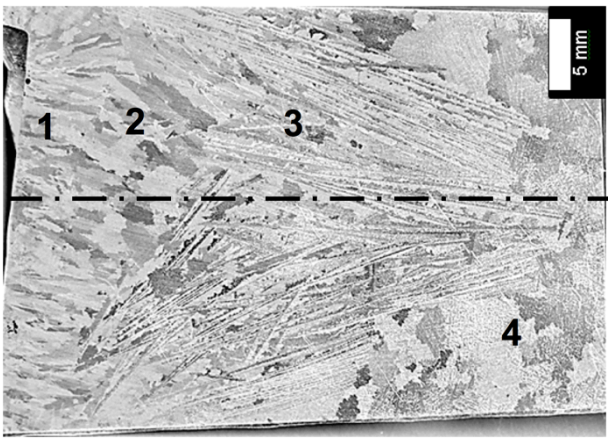


Figura 141 - Macrografia obtida do vazamento realizado na **Figura 139** e **Figura 140**. É possível distinguir 4 zonas de aspeto de grão diferente: **1** – Grão colunar com fator de aspeto pequeno; **2** – Grão colunar com fator de aspeto médio; **3** – Grão colunar com fator de aspeto elevado; **4** – Grão equiaxial grosseiro.

Os provetes foram retirados do tarugo de forma a que a sua secção longitudinal fosse perpendicular à direção longitudinal do fundido. Uma representação CAD mais esclarecedora pode ser apreciada na Figura 142.

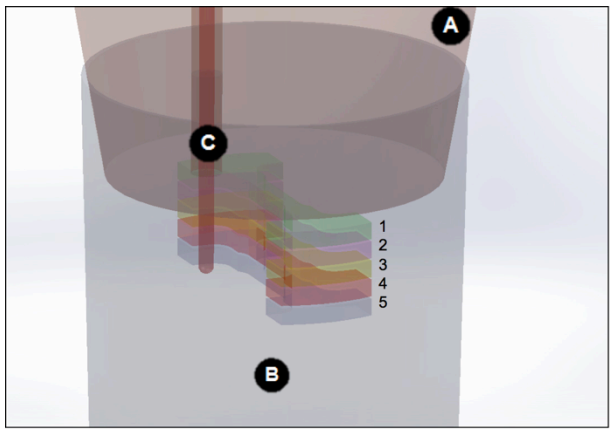


Figura 142 - Representação CAD da localização da remoção dos provetes e da sua direção relativa ao fundido. **A** – Tarugo de cobre arrefecedor; **B** – Fundido; **C** –Termopar.

O *design* dos provetes teve em conta o comprimento do provete que era dado pelo diâmetro do fundido, e como tal a sua dimensão seria reduzida pois o diâmetro disponível do fundido não excederia os 30 mm. Assim, o design foi baseado nas normas EN ISO 377 e ASTM E 8M– 04, surgindo destas o *design* final que está representado na Figura 143. Para se chegar ao design final, foi necessário fazer algumas simulações em Cosmos Express® para garantir que a deformação fosse localizada na zona útil do provete e que a zona de contacto com as amarras não encruasse a zona útil do provete e desta forma deturpasse os resultados.

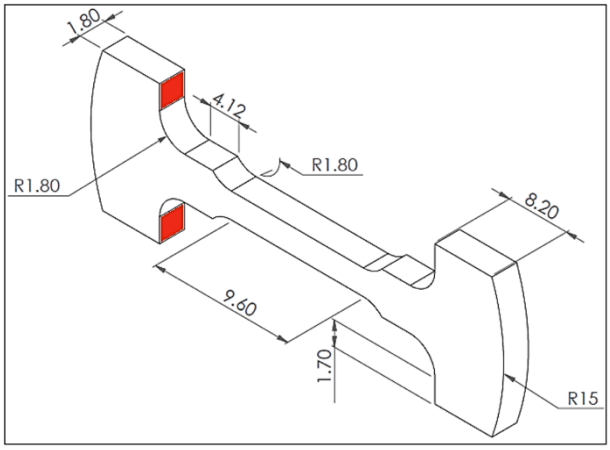


Figura 143 – Representação do modelo CAD do provete de tração. A representação a vermelho na figura é a área de contacto com as amarras. As dimensões estão em milímetros.

As amarras também tiveram de ser projetadas e construídas para ser possível lidar com estes provetes de relativa delicadeza e para poderem ser usadas numa máquina de tração Tiratest de baixa tonelagem presente no laboratório do DEM na FEUP. Um dos problemas que podia surgir com este tipo de provetes, e uma vez que têm uma forma híbrida entre perfil e chapa, era o encruamento na zona de fixação com as amarras. O problema foi contornado, adotando uma espécie de encravamento entre duas porções afastadas e salientes do provete, com dois dentes presentes em cada uma das amarras. Outro aspeto que foi tido em conta foi o facto de as duas amarras serem solidárias até ao início do ensaio. Isto permitia que usos inadvertidos da máquina ou ajustes não danificassem o provete. As amarras eram libertas uma da outra através de dois parafusos e no momento anterior ao afastamento das amarras no ensaio de tração propriamente dito. O material usado para o fabrico destas amarras era um aço 42CrMo5 temperado e revenido, que oferecia uma tensão de cedência bem mais elevada do que a resistência à tração dos provetes de alumínio. O projeto das amarras pode ser apreciado na Figura 144 e Figura 145 e o seu aspeto final após maquinagem na Figura 146.

Antes de ser feito qualquer ensaio de tração em provetes oriundos de fundidos, foram feitos provetes a partir de perfis de alumínio da série 6xxx, para comprovar se a fratura se dava na zona correta e também como ensaio geral de funcionamento das amarras solidárias e da validade do tipo de curva de tração obtida.

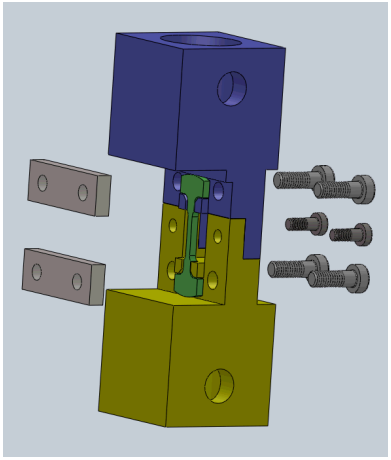


Figura 144 - CAD representativo das amarras com o provete. Vista traseira.

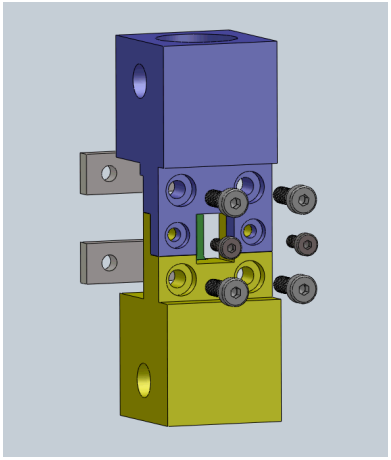


Figura 145 - CAD representativo das amarras com o provete. Vista frontal.

Pode ser observada na Figura 147 uma fotografia do primeiro ensaio com a estrição bem visível e no local desejado. Ao lado direito está a curva de tração que foi obtida deste primeiro ensaio. Os resultados de tração obtidos estavam dentro do esperado para esta liga. Ficou assim validado o conceito de amarra e design do provete.



Figura 146 - Amarras de tração após maquinagem. Nesta figura é possível observar os 2 parafusos centrais para fixação de uma amarra à outra até início do ensaio.



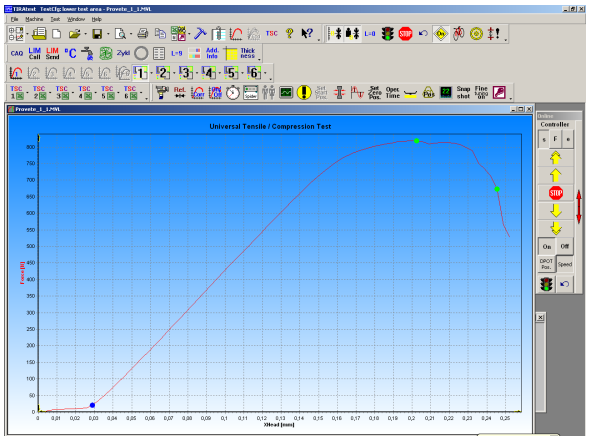


Figura 147 - Primeiro ensaio de tração num provete de alumínio da série 6xxx e respetiva curva de tração. É possível observar o afastamento entre amarras e a estrição do provete no centro da zona útil. A curva de tração foi considerada válida devido ao aspeto que apresentava e a resistência do provete estava dentro do esperado.

Para a manufatura dos provetes era desejado que esta satisfizesse os seguintes critérios:

- Bom rigor dimensional;
- Maquinagem barata;
- Reprodutibilidade ;
- Fácil execução.

Isto foi conseguido usando um pantógrafo da empresa. A ideia geral em usar um pantógrafo consistia na possibilidade de rasgar o contorno do provete num disco de espessura controlada vindo do fundido. Para este caso também foi projetada a pista necessária para o pantógrafo percorrer e o resultado real pode ser observado na Figura 148. Para o pantógrafo em apreço foi necessário fazer uma pista duas vezes maior do que o tamanho real do provete, isto porque o pantógrafo só fazia rasgos menores do que a pista lhe impunha. O rasgo no disco que iria dar origem ao provete foi conseguido em 2½ dimensões, isto é: o plano de contorno era garantido pela pista que o pantógrafo teria de seguir e a profundidade de corte da fresa no disco era dada por ajustes manuais de 0,2 mm a cada 2 passagens pelo percurso da pista.

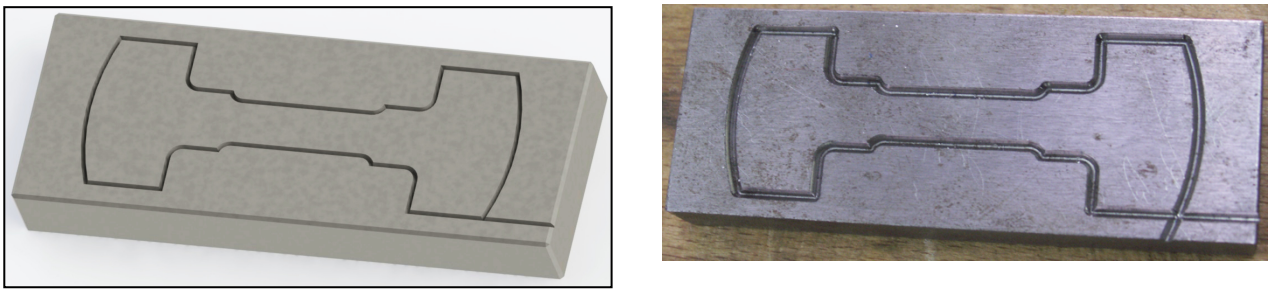


Figura 148 - Representação CAD da pista de trabalho para o pantógrafo e respetivo resultado no bloco de aço.

A obtenção de provetes de tração dos fundidos solidificados direccionalmente foi realizada em várias etapas que a seguir se enunciam:

i. Tratamento térmico T6 aos provetes (520 °C durante 12 horas seguido de arrefecimento rápido em água e envelhecimento a 180°C durante 2 horas);
ii. Maquinagem dos tarugos para obtenção de cilindros com 30 mm de diâmetro;
iii. Corte dos cilindros em discos com a espessura do provete (1,8 mm) por meio de um disco diamantado de precisão;
iv. Colagem dos discos em blocos para posterior fixação no pantógrafo;
v. Recorte dos provetes no pantógrafo;
vi. Descolagem dos provetes já recortados.

E.2.3. Publicações

Tal como já foi referido na página 131, a conjugação desta ação experimental deu origem em 3 artigos submetidos nas revistas da especialidade.

1. ***Aluminium α grain refinement in A354 by a rotating magnetic field (RMF)***

   Publicado em: International Journal of Cast Metals Research
   DOI 10.1179/1743133613Y.0000000052

2. ***Effect of a rotating magnetic field at the microstructure of an A354***

   Publicado em: Journal of Materials Research and Technology
   http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2012.12.001

3. ***Effect of a rotating magnetic field (RMF) on the tensile properties of an A354 aluminium alloy***

   Submetido em: Journal of Materials Research and Technology

E.2.3.1. Aluminium α grain refinement in A354 by a rotating magnetic field (RMF)

Aluminium α grain refinement in A354 by a rotating magnetic field (RMF)

B. Fragoso[1,a]; H. Santos[1,b]

[1,]Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, PORTUGAL

[a]bruno.fragoso@fe.up.pt, [b]hsantos@fe.up.pt

Keywords: Electromagnetic stirring, grain refinement, thermal analysis, aluminium A354.

Abstract

In this study the authors show how to build an experiment that can impose rotating magnetic stirring (RMF) during the solidification of a cylindrical cast with thermal data acquisition. Several experiments with increasing frequency and magnetic intensity were conducted. The discontinuous solidification curves of the castings were acquired by means of a thermocouple connected to a high resolution data recording system. It was found that the grain refinement is obtained by resorting to higher and higher frequencies and intensities of the magnetic field. The dispersion of the grain size decreases in line with magnetic intensity and frequency. The thermal analysis revealed that important solidification events are conditioned by the magnetic field. Several proposals for grain refinement justification are advanced.

Introduction

Grain refinement in aluminium alloys is a very important factor to take into account, because it provides better feeding and porosity distribution and ultimately, improved mechanical properties.[1] There are several means, which, when combined, can achieve a finer proeutectic α grain during solidification:

i. Higher cooling rates;
ii. Inoculating prior to pouring;
iii. External influences, such as vibration or stirring.

The use of magnetic fields falls into the latter category and has been widely used in continuous castings with success for grain refinement, solute redistribution and surface quality improvement. [2]
One domain of interest is the use of magnetic fields in solidification of functional castings because there are no contaminants added, and sometimes, due to productive constraints, it is not possible to impose adequate cooling rates in order to achieve a desired grain size. Besides this, if the mould material is brittle and other techniques are applied, rather than electromagnetic stirring, the vibrations can be destructive for the mould.
The interaction of a rotating magnetic field with liquid metal can be explained by the induction of some Eddy currents and interference with the free electrical charges in the metal, which result in a Lorentz force capable of moving the liquid mass. The Lorentz force is given by:
$F = qE + qv \times B$, where F is the Lorentz force, q is a charged particle, E is an electrical field, v is the velocity of the particle and B is the magnetic field.
The magnetic hydrodynamic field of knowledge can be consulted elsewhere. [3-6]
The mechanisms of grain refinement due to magnetic fields applied during solidification are not yet well understood, but some authors state that they are due to fragmentation of the dendrites primary arms that act as nuclei.[7, 8] Others state that they are due to pressure differences caused by the oscillation of liquid that causes cavitation and consequently some nucleation of embryos.[1, 9, 10] Yet others claim that there is an undercooling effect due to the magnetic intensity. There is some general agreement that the mass transportation of the cooler liquid from the mould surface to the hotter regions increases the solidification rate.[9] With mass transportation there is also a chance of experiencing solute undercooling. [7, 8]

Materials and methods

An electrical three-phase motor inductor from SEW® with 0.5 kW and with phase angle (φ) of 120º was adapted in such a way as to supply different frequencies and magnetic intensities.
The inductor was controlled by a low-voltage frequency inverter MICROMASTER® from Siemens®. Six high-flow electrical fans were used to cool the inductor. The magnetic field inside the inductor was characterized vertically and horizontally in several frequencies and magnetic intensities for different locations with a Hall sensor from Allegro Technologies®. Due to the linear and ratiometric characteristics (with high response speed) of the Hall sensor, the magnetic field was determined using an oscilloscope which measured the peak amplitude in millivolts. Afterwards, the millivolts were converted to Gauss and finally to millitesla.
A high resolution low-voltage data acquisition system 8018R from Superlogics® was used, together with DASYLab® v11 to acquire the temperature during cast solidification at a rate of 2Hz. The assembly of the experiment is shown in figure 1.

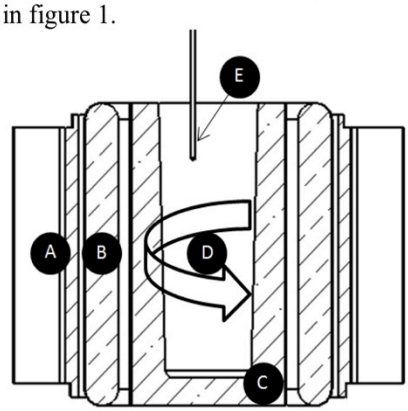


Figure 1 – RMF experimental assembly. A – Cooling case; B – Inductor coil; C – Gypsum mould; D – Casting location; E – Thermocouple for thermal analysis.

The cast specimens had a slight conical shape with 32mm and 36mm for the narrower and wider diameter and 90mm in height and were cooled down in such a way that the main heat was lost through the top. This was done in a pre-dried cylindrical gypsum mould according to the cycle as described in figure 2. Its thermal conductivity was 0.18 ± 0.03 $W.m^{-1}.K^{-1}$ at 60 ºC. and was supplied from SRS Foundry Plaster ™.

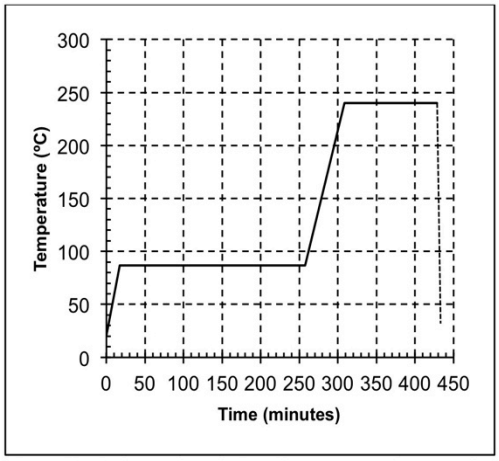


Figure 2 – Thermal cycle for the gypsum drying: The 1st step has a ramp of 5ºC per minute and a dwell time of 240 minutes; the 2nd step has a ramp of 3ºC per minute and a dwell time of 120 minutes.

Four different levels of frequency with proportional magnetic intensity were tested. Each of these batches had 3 samples for reproducibility assessment. From here on in the text, "frequency" will mean the imposed frequency with a corresponding magnetic intensity. According to Grants *et al.*[11] it was possible to calculate the Taylor number (Ta) and Reynolds magnetic number (Re_ω) using formulae 1 and 2. For calculation the thermophysical parameters stated in table1 were used.
Ta, Re_ω, frequency and magnetic intensity are displayed in Table 2.

$$Ta = \frac{\omega \sigma B^2 H_0^4}{2\nu^2 \rho} \qquad (1)$$

$$\mathrm{Re}_w = \frac{\omega H_0^2}{\nu} \qquad (2)$$

Table 1 – Thermophysical parameters adopted for liquid aluminium alloy A319 at 600ºC.[12, 13]

Entity	Designation	Unit / Value
ω	Angular velocity	$Rad.s^{-1}$
σ	Electrical conductivity	$6.02 \times 10^6\ \Omega.m^{-1}$
B	Magnetic intensity	mT
H_0	Height of the cast	9.00×10^{-2} m
ν	Kinematic viscosity	$1.18 \times 10^0\ m^2.s^{-1}$
ρ	Density	$2.58 \times 10^3\ Kg.m^{-3}$

Table 2 – Correlation between frequency and magnetic intensity for the experiments.

Batch	Frequency (Hz)	B max (mT)		Ta	Re_w
		coil wall	cavity wall		
1	0	0	0	--	--
2	5	7	5	5.01×10^{1}	2.16×10^{-1}
3	25	24	19	3.20×10^{3}	1.08×10^{0}
4	50	39	30	1.56×10^{4}	2.16×10^{0}

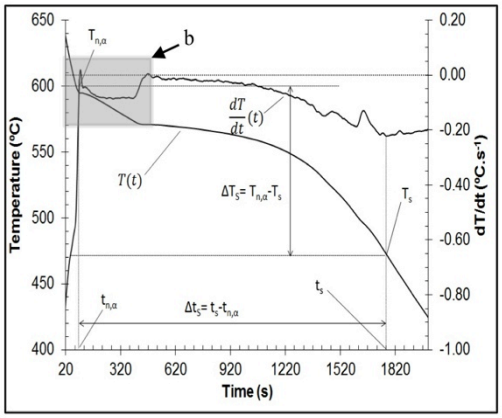
The chosen position for the thermocouple (K-type) was at Ø/4 and 25 mm in depth. This was to avoid mechanical vibrations interfering with the detected temperature because the thermocouple was 1.6 mm in diameter. The shielding was done with double stainless steel sheath. The tip of the thermocouple was no more than 1.8 mm in diameter.

With the thermocouple already in position, the alloy A354 (composition in Table 3) was poured in an open atmosphere at 670 +/- 5ºC and the magnetic field was activated immediately after filling. The magnetic field was deactivated when the sample reached 400ºC.

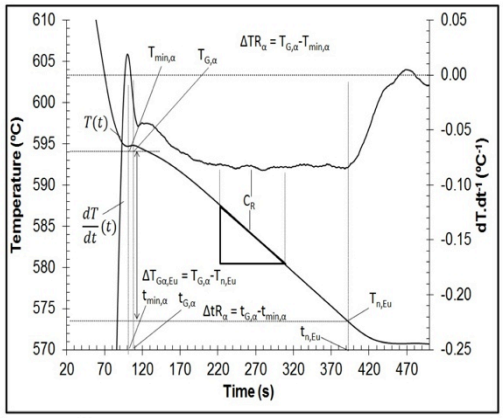
Table 3 – Chemical composition in wt. % of the cast alloy A354.

Cu	Mg	Si	Ti	Al
1.62	0.43	9.21	0.07	Rest

The cooling curves were then processed with an algorithm that could reduce the data noise and also calculate the first derivative $\frac{dT}{dt}$ (T is the temperature in ºC and t is the time in seconds) enabling identification of the main solidification events.[14] The events chosen for identification are presented in figure 3 a; and b, where b is detail of the shadowed area of a:



a – Global cooling curve and respective derivative



b – Detail of the shaded area at figure a

Figure 3 – Cooling curves and respective derivatives with solidification events identification for batch #1.

- $T_{n,\alpha}$ – nucleation temperature of primary aluminium α;
- $t_{n,\alpha}$ – time at which primary aluminium α nucleates;
- T_s – Solidus temperature;
- $\Delta T_s = T_{n,\alpha} - T_s$ – solidification temperature range;
- t_s – time at which solidification ends;
- $\Delta t_s = t_s - t_{n,\alpha}$ – Local solidification time;
- $T_{min,\alpha}$ – minimum temperature of primary aluminium α;
- $t_{min,\alpha}$ – time at which $T_{min,\alpha}$ is reached;
- $T_{U,\alpha} = T_{n,\alpha} - T_{min,\alpha}$ – undercooling temperature after primary α nucleation;
- $T_{G,\alpha}$ – temperature of primary aluminium α growth;
- $t_{G,\alpha}$ – time at which $T_{G,\alpha}$ is reached;
- $T_{n,Eu}$ – nucleation temperature of eutectic;
- $t_{n,Eu}$ – time at which $T_{n,Eu}$ is reached;
- $\Delta T_{R\alpha} = T_{G,\alpha} - T_{min,\alpha}$ – recalescence temperature range;

- $\Delta t_{R\alpha} = t_{G,\alpha} - t_{min,\alpha}$ – recalescence time range;
- $\Delta T_{G\alpha,EU} = T_{G,\alpha} - T_{n,Eu}$ – temperature range between α growth and the eutectic nucleation;
- C_R – average cooling rate at the mushy zone.

The samples were cut longitudinally and prepared with fine polishing before Keller's etching for grain size contrast. The average grain size was determined by the linear mean intercept method for linear segments along three diameters.

Results and discussion

1. *Magnetic field characterization*

As can be seen in figure 4, the vertical magnetic intensity is mainly concentrated on the inductor edge. In the geometrical centre the intensity is null. On the other hand, as should be expected from a coil designed for a rotational motor, the main magnetic intensity was located at the middle of the height and near the inside surface of the stator core for the horizontal field. It was also found that the intensity of the horizontal field is much greater than the vertical one, although both fields are zero at the rotation axis.
From these results it is possible to infer that the magnetic field that is imposed on the casting represented by a shadowed area is mainly horizontal.
This is supported by the fact that the liquid metal does not occupy the whole area left by the rotor. In fact, due to practical design considerations, the liquid metal is located some way away from the stator core and also from the top and bottom. The justification for this is that this type of assembly may overheat the inductor and so the heat must be properly isolated. In this case, the authors decided to use a very low thermal conductivity material such as gypsum and an air pocket between the mould and the stator core.
It is possible to assume that the metal flow was axially stable because according to Grants *et al.*,[11] the relation between the radius R and the height h of the casting must obey the criterion $0.4 \geq R/h > 1$, $Re_\omega > 1100$ and Ta must be higher than 1.635×10^5 to be non-stable. All of these conditions were fulfilled as can be seen in table1.

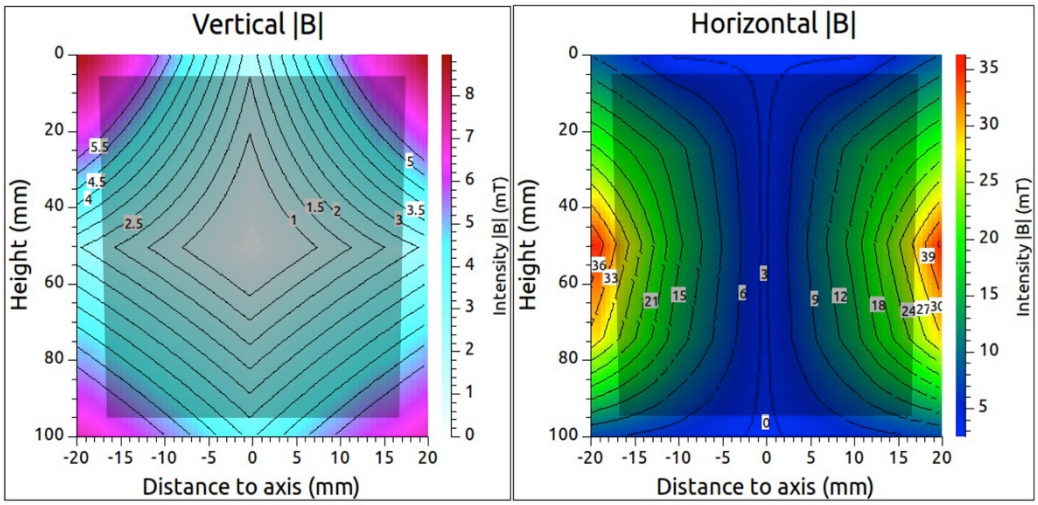


Figure 4 – Isomagnetic intensity distribution of the vertical and horizontal axis for a frequency of 50 Hz. The iso-lines are interpolated stems from Hall measurements. The shaded area represents the cast specimen.

2. *Effects of the magnetic field on the grain size*

In figure 5 it can be seen that the grain size shape was equiaxed in all experiments, even in the experiment without RMF. From a rough visual analysis, one can say that the grain size appears to be no different for no RMF and with RMF at 5Hz. However, there is an apparent grain refinement for RMF at 25Hz and 50Hz.
The grain size (GS) distribution is represented in figure 6. It can be seen that as the frequency and

magnetic intensity increase, the grain size decreases in a fairly exponential fashion. Without magnetic field the average grain size (AGS) is 2.0 mm and even with a small amount of frequency intensity such as 5Hz, the AGS decreases to 1.9 mm. Larger effects of grain refinement are felt at 25Hz and 50Hz. For these last two, AGS drops to 1.2 and 0.9 mm respectively. This means that a 2:1 grain size reduction can be achieved by a 50Hz RMF

The GS variation is fairly constant (±7.5%) for the instances of no RMF, 5 and 50Hz; in the case of 25 Hz the GS variation is doubled (±12%); the authors could not explain this behaviour.

3. Thermal analysis

The thermal analysis results are stated in table 4. These reveal important differences resulting from the RMF.

The nucleation of proeutectic aluminium α without RMF occurs at 601.50 ºC. With low frequency, $Tn_{,\alpha}$ increases to 7.00 ºC, but for higher frequencies $T_{n,\alpha}$ decreases in a linear fashion down to 1.30 ºC. $T_{Min,\alpha}$ increases in proportion to the frequency. In the end the balance between these two ($T_{U,\alpha}$) reveals that the maximum undercooling temperature is reached at 25Hz.

At 50Hz $T_{U,\alpha}$ is lower than without RMF. This fact led the authors to assume that heterogeneous nucleation is favoured. At 25Hz this does not happen probably because the magnetic intensity is still too low to favour heterogeneous nucleation. Please note that this alloy A354 already has some titanium to assist grain refinement. This is stated in table 3.

$T_{G,\alpha}$ increases in line with the frequency and approximates to $T_{min,\alpha}$ causing $\Delta T_{r,\alpha}$ to decrease from 1.10 ºC to 0.41ºC and $t_{r,\alpha}$ to drop from 10 seconds to 5 seconds. Once again it seems that the RMF helps to decrease the nucleation energy barrier.

The cooling rate in the mushy zone (C_R) increases in relation to (the increased) frequency.

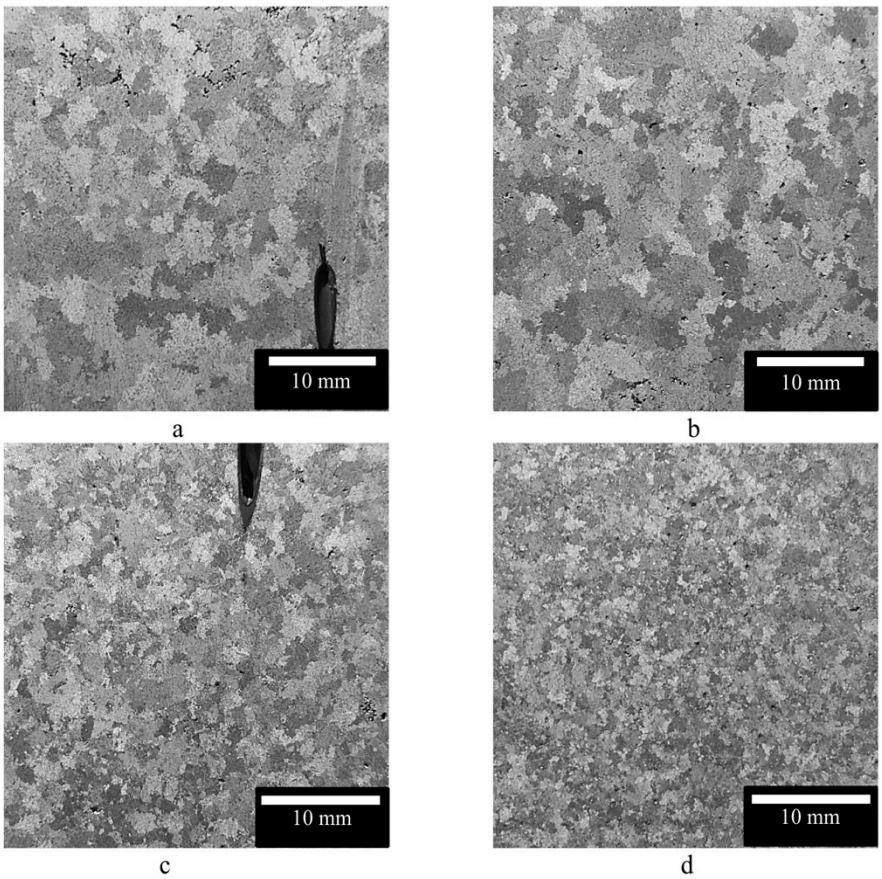


Figure 5 – Macrostructure of the cast specimens (portion at the thermocouple surroundings); a – without RMF;
b – RMF at 5Hz; c – RMF at 25Hz; d – RMF at 50Hz.

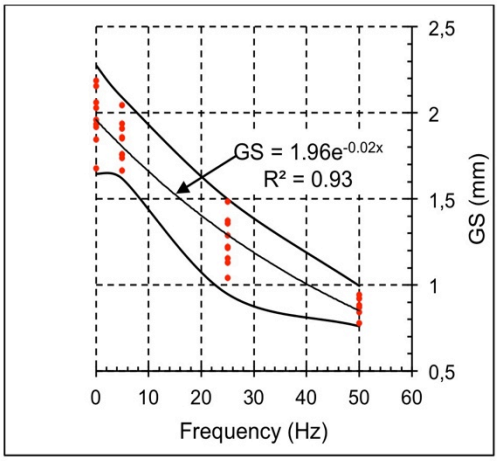


Figure 6 – Grain size distribution (GS) as a function of frequency in the inductor. The points represent the measurement and the curves the limits of 95% confidence. Between the confidence limits the exponential trendline is stated, correlating grain size and RMF frequency.

The highest cooling rate is achieved with 50Hz leading to a cooling rate 43 % higher than without RMF. $T_{n,Eu}$ increases about 3 ºC immediately at 5Hz and stabilizes throughout the remaining frequencies.

Table 4 – Characteristic values for the different frequencies.

	0Hz	5Hz	25Hz	50Hz
$T_{n,\alpha}$ (ºC)	601.50	608.50	605.00	602.80
T_S (ºC)	480.10	478.96	478.70	478.00
ΔT_S (ºC)	122.20	129.64	126.10	125.70
C_R (ºC/s)	7.50×10^{-2}	8.00×10^{-2}	9.50×10^{-2}	1.10×10^{-2}
$T_{min,\alpha}$ (ºC)	594.00	NA	595.84	596.73
$T_{U,\alpha}$ (ºC)	7.50	NA	9.16	6.07
$T_{G,\alpha}$ (ºC)	595.30	NA	596.75	597.15
$\Delta T_{R,\alpha}$ (ºC)	1.10	NA	0.91	0.41
$t_{R,\alpha}$ (s)	10.00	NA	7.00	5.00
$T_{n,Eu}$ (ºC)	573.60	576.30	575.50	576.30
$\Delta T_{G\alpha,Eu}$ (ºC)	21.70	NA	21.25	20.85
Δt_s (s)	1737.00	1593.00	1362.00	1266.00

Note: NA – Not Available.

This fact in turn leads to a proeutectic α temperature solidification range ($T_{G\alpha,Eu}$) decreasing from 21.70 ºC to 20.85 ºC. T_s drops 2 ºC in all RMF experiments. Despite this fact, the solidification range temperature ΔT_s increases through all frequencies. It is 7.44 ºC at 5Hz, 3.9ºC at 25Hz and 3.5ºC at 50Hz. Despite this apparent increase in ΔT_s, Δt_s decreases with imposition of RMF.

One remarkable aspect of the 5Hz experiments is that there is no recalescence to point out. In fact, the peak caused by α formation is much broader and smaller than in the other situations. The authors suppose that the this low frequency is enough to reduce the wettability of new nucleants leading to the appearance of embryos, but due to the stirring these are remelted. This statement is supported by the behaviour of solid fraction shown at figure 13. This topic is further discussed at "*5. Solid fraction evolution*".

This means that there is no chance of determining a minimum temperature for α to grow using $dT.dt^{-1} = 0$ as a guideline.

4. Solidification instabilities

One interesting fact revealed by the thermal analysis is the appearance of new peaks during α grain formation. This is stated in figure 7. Two new peaks are perceptible at 25 and 50Hz and these appear at constant temperatures of 593.5 ºC (point 1) and 589.9 ºC (point 2). Moreover, if one normalizes dT/dt and t, both peaks have the same area for 25Hz, but for 50Hz the first peak is weaker, as illustrated in figure 8.

For further analysis of these facts, experiments at 50Hz consisted in stopping the RMF before, during and after the occurrence of the peaks, and the resultant grain distribution was evaluated.

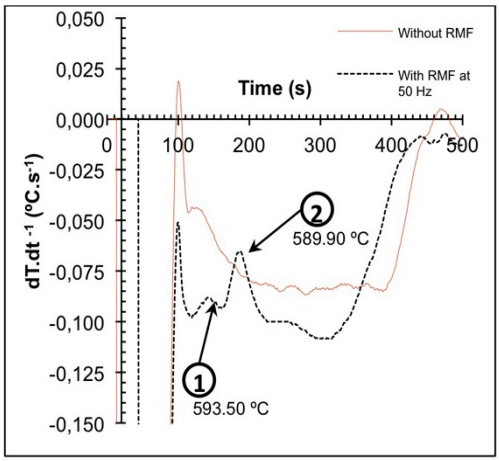


Figure 7 – Thermal analysis of a cooling curve without RMF and another with RMF at 50Hz.

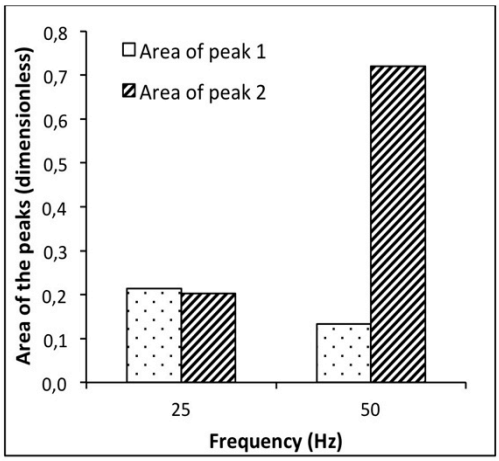


Figure 8 – Normalized area of the peaks occurring during α formation as a function of the frequency.

In figure 9a with RMF before the peaks it is possible to see that the grain has achieved some refinement although there are still some large columnar grains. The boundary of the columnar

region is concave and the edge is relatively centred. This fact is probably related to centrifugation and settlement of the grains formed in the early stage of solidification. The average grain size outside this columnar region is approximately 0.8 mm. The corresponding macrostructure of shutting the magnetic field off between the two new peaks is shown in figure 9b. It is possible to see that most of the grains are equiaxed but that there are still some columnar ones. However, the grains are not located in a particular region. The average grain size is approximately 0.9 mm. In the case of the magnetic field being stopped after the two peaks, no columnar grains were found, and the average grain size is approximately 0.7 mm. Similar results have been published by Robles *et al.*[15] for hypereutectic alloys.

This means that two grain populations might have formed and the columnar grain population might have been annihilated with the RMF duration.

The thermal analysis curves of the situations a, b and c from figure 9 are in figure 10, where halting the RMF before peak 1 leads to strong variations in dT/dt. Some seconds after having stopped, there is an increase in the cooling rate followed by a decrease, increasing again and finally decreasing for a second time. These last two seem to be replicates of the first ones, but much more intense. This phenomenon is progressively weaker as solidification progresses. This can be observed in situation b and c. Apparently this system instability response suffers a delay which is larger as the solidification progresses.

The instability response by the system does not happen after the same amount of time for the three different RMF stops. In fact, according to figure 11, the response of the system follows a logarithm law with time. Some authors attributed a similar peak to peak 1 and peak 2 in figure 7 to the dendrite coherency point (DCP), however this fact was not detailed and no work was done explaining how this conclusion could be deduced. In that work the dendrite coherency point tended to lower temperatures as the electromagnetic stirring increased.[16] This was not the case for peak 1 and peak 2 at figure 7. Moreover, recently Djurdjevic *et al.*[17] invented a new method for DCP determination with only one thermocouple (which was the case of the thermal analysis on this paper). Applying the principle that these authors invoke, plotting dT.dt-1 vs T the DCP happen at higher temperatures than the ones detected for peak 1 and peak 2 in figure 7. According to these results, the peaks are from other reason than the dendrite coherency. The authors suppose that peak 1 and 2 in figure 7 are associated with the high mass/heat transfer during the RMF stirring that may melt some dendrites and when the bulk reaches a certain temperature, there is an abrupt nucleation of α, leading to new peaks of recalescence. Dendrite fragmentation has already been reported by others in electromagnetic stirring.[18]

5. Solid fraction evolution

The results of solid fraction evolution (*fs*) (between zero and one) were calculated in order to time using the Newtonian assumption[19-21], which adopts the fact that there is an absence of thermal gradients within the melt. The calculation was made by creating an exponential based zero baseline between the portions of dT/dt where there is only liquid and only solid and then calculating the differences (ΔdT/dT) between dT/dt and the zero baseline for each time instant (t_i) . The solid fraction was then calculated using the expression:

$$fs = \frac{\sum_{t_{n,\alpha}}^{t_i} \Delta \frac{dT}{dt}(t_i)}{\sum_{t_{n,\alpha}}^{t_s} \Delta \frac{dT}{dt}} \qquad (3)$$

At figure 12 it is possible to observe that a given solid fraction occurs sooner for higher frequencies. This is tantamount to saying that as the magnetic field increases, the solidification increases.

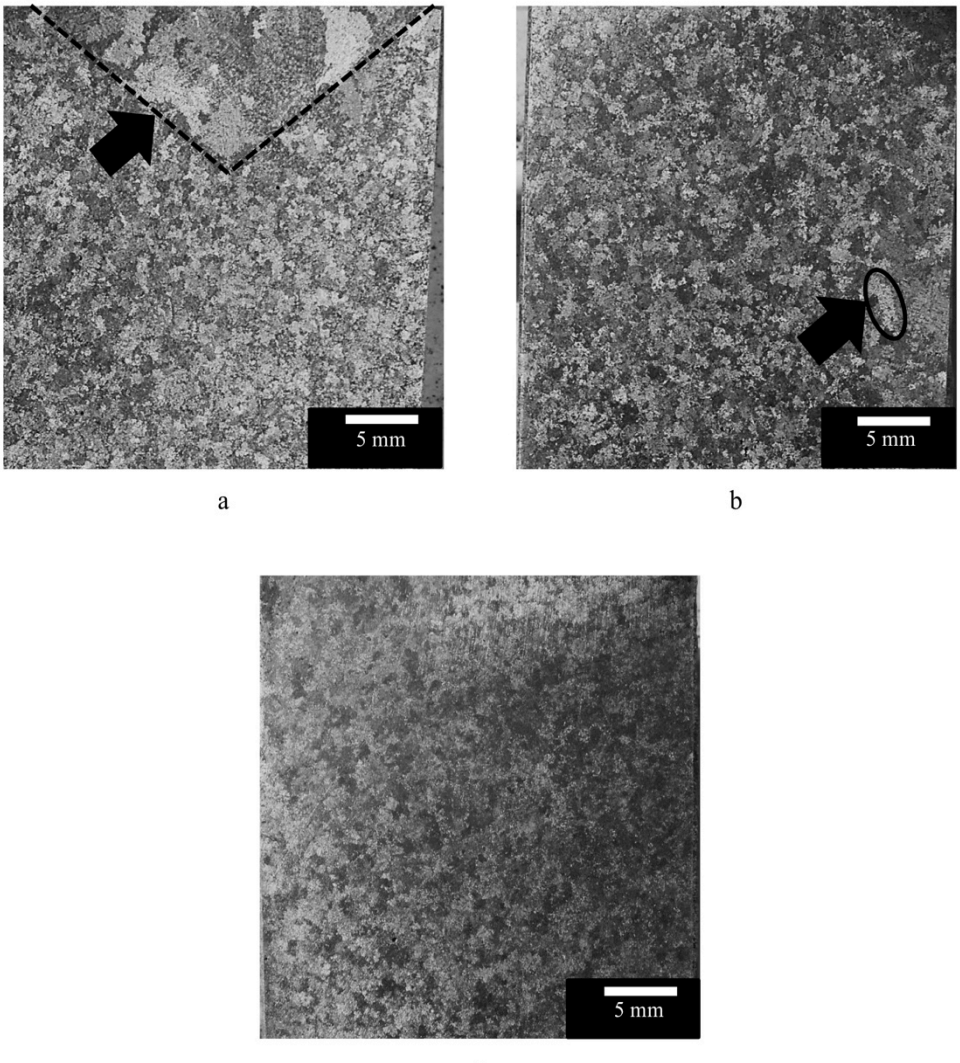
However if one normalizes the time for the several *fs* and then subtracts the solid fractions from the magnetic experiments (fs_{mi}) together with the one that does not have RMF (fs_0), the behavior is much more complex than just a faster solidification. The normalization of time was calculated between $t_{n,\alpha}$ and t_s using the following expression:

$$Normalized_time = \frac{t_i - t_{n,\alpha}}{t_s - t_{n,\alpha}} \quad (4)$$

In Figure 13 it is possible to observe that the difference between *fs* of 5Hz and without RMF is negative during the formation of α (shaded region).

This means that for half of this period of time there is less solid formed with 5Hz than without any RMF. After this slow solid formation the rate of solidification increases substantially. This means that although the nucleation temperature increases, there might be very few nuclei to grow. The authors suppose that these few nuclei only thicken through solidification until about ¼ of the period of primary α formation. At this point new nuclei are formed and *fs* increases rapidly.

For 25 and 50Hz more solid is formed in the very outset of the solidification process; that is to say, for the corresponding period of time in which α is formed, this one is formed much faster than without RMF.



a b c

Figure 9 – Macrostructures at different magnetic field durations (portion at the thermocouple surroundings); a) RMF off before peak 1; b) RMF off between peak 1 and 2; c) RMF off immediately after peak 2. Please note that all macrostructures were taken at the same locations.

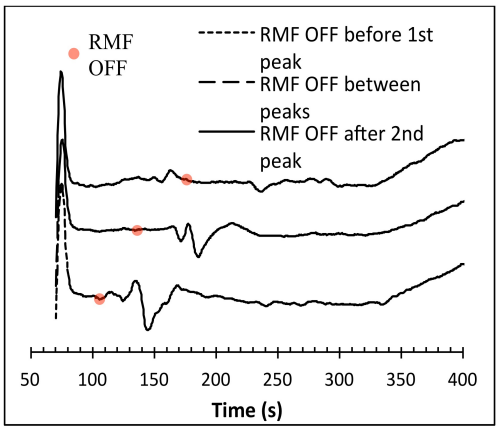


Figure 10 – Thermal analysis for the experiments with RMF stopping.

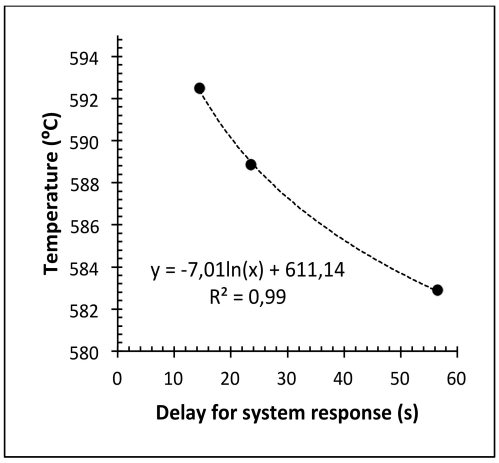


Figure 11 – Trend representation of the delay between the RMF stopping and instability of the system.

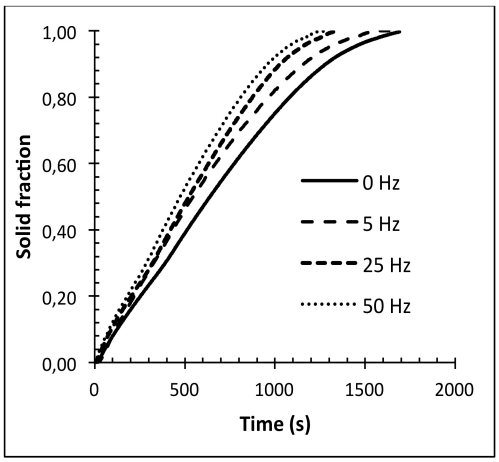


Figure 12 – Solid fraction as a function of time for several frequencies.

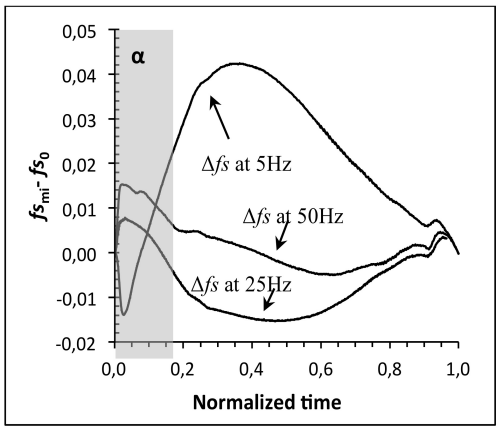


Figure 13 – Representation of $\Delta fs = fs_{mi} - fs_0$, where fs_{mi} are the solid fractions from the several magnetic intensities and fs_0 is the solid fraction without RMF. In the shaded area is the correspondent region of primary α formation.

Conclusions

- RMF stirring while A354 alloy solidifies is an efficient way to refine grain size leading in this case to a AGS 55% smaller than without RMF;
- RMF affects the nucleation of primary α;
- Unstable nuclei are formed and these are only stable while RMF is active;
- The energetic barrier for nucleation decreases probably due to the decreasing of $T_{U,\alpha}$;
- The grain refinement is achieved probably because of the following three variables:
  1. New sites to nucleation are activated at higher temperatures;
  2. During the mushy zone unstable dendrites are melted and new ones are formed;
  3. During the mushy zone the cooling rate is higher due to the transport of matter from colder areas such as the mould walls.

Acknowledgements

This work was supported by Fundação para a Ciência e Tecnologia (Portuguese Foundation for Science and Technology) and Zollern & Comandita through SFRH/BDE/33673/2009 PhD grant (financed by QREN - POPH - type 4.1).

References

1. H. Yasuda, T. Toh, K. Iwai, and K. Morita: 'Recent Progress of EPM in Steelmaking, Casting, and Solidification Processing', *ISIJ International*, 2007, 47(4), 619-626.
2. P. A. Davidson: 'Magnetohydrodynamics in materials processing', 1999.
3. S. Boden, S. Eckert, and G. Gerbeth: 'X-ray visualisation of solidifying GaIn-alloys in the presence of melt convection', EPM 2009, 6th International Conference on Electromagnetic Processing of Materials, Dresden, Germany, 2009.
4. K. Iwai, J.Wan, and T.Kohama: 'Solidified Structure Control of Metallic Alloy using Electromagnetic Field ', EPM 2009, 6th International Conference on Electromagnetic Processing of Materials, Dresden, Germany, 2009, EPM.
5. S. Steinbach, A. Wille, T. Fleischer, and L. Ratke: 'The effect of fluid flow on the dendritic microstructure in two AlSiCu alloys ', EPM 2009, 6th International Conference on Electromagnetic Processing of Materials, Dresden, Germany, 2009.
6. Y. Yang, B. Wang, Xiaoping Ma, W. Tong, Y. Li, T. Luo, and X. Feng: 'Crystal growth and grain refinement by pulsed magnetic field ', EPM 2009, 6th International Conference on Electromagnetic Processing of Materials, Dresden, Germany, 2009.
7. H. Yasuda, N. Nakatsuka, T. Nagira, A. Sugiyama, M.Yoshiya, K.Uesugi, and K.Umetani: 'X-ray imaging study on grain refinement due to dendrite fragmentation ', EPM 2009, 6th International Conference on Electromagnetic Processing of Materials, Dresden, Germany, 2009.
8. K. Sugiura and K. Iwai: 'Refining Mechanism of Solidified Structure of Alloy by Electromagnetic Refining Process', *ISIJ International*, 2005, 45(7), 962-966.
9. D. Jie, 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), 179-187.
10. F. C. Robles Hernandez and J. H. 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), 205-212.
11. I. Grants and G. Gerbeth: 'Stability of axially symmetric flow driven by a rotating magnetic field in a cylindrical cavity', *Journal of Fluid Mechanics*, 2001, 431, 407-426.
12. S. I. Bakhtiyarov, R. A. Overfelt, and S. G. Teodorescu: 'Electrical and thermal conductivity of A319 and A356 aluminum alloys', *Journal of Materials Science*, 2001, 36(19), 4643-4648.
13. D. Wang and R. A. Overfelt: 'Oscillating Cup Viscosity Measurements of Aluminum Alloys: A201, A319 and A356', *International Journal of Thermophysics*, 2002, 23(4), 1063-1076.
14. M. Malekan 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), 453-458.
15. F. C. Robles Hernández and J. H. 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), 205-212.
16. F. C. Robles Hernández and J. H. Sokolowski: 'Effects and on-line prediction of electromagnetic stirring on microstructure refinement of the 319 Al–Si hypoeutectic alloy', *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 480(2), 416-421.
17. M. B. Djurdjevic, J. H. Sokolowski, and Z. Odanovic: 'Determination of dendrite coherency point characteristics using first derivative curve versus temperature', *JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY*, 2012, 109(2), 875-882.
18. T. Campanella, C. Charbon, and M. Rappaz: 'Grain refinement induced by electromagnetic stirring: A dendrite fragmentation criterion', *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2004, 35(10), 3201-3210.
19. A. Diószegi and I. L. Svensson: 'On the problems of thermal analysis of solidification', *Materials Science and Engineering: A*, 2005, 413–414(0), 474-479.
20. D. Emadi: 'Comparison of Newtonian and Fourier thermal analysis techniques for calculation of latent heat and solid fraction of aluminum alloys', *Metalurgija*, 2004, 10(2), 91.
21. H. Cruz, C. Gonzalez, A. Juárez, M. Herrera, and J. Juarez: 'Quantification of the microconstituents formed during solidification by the Newton thermal analysis method', *JOURNAL OF MATERIALS PROCESSING TECHNOLOGY*, 2006, 178(1–3), 128-134.

E.2.3.2. Effect of a rotating magnetic field at the microstructure of an A354

Effect of a rotating magnetic field at the microstructure of an A354

B. Fragoso[1,a]; H. Santos[1,b]

[1,]Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, PORTUGAL

[a]bruno.fragoso@fe.up.pt, [b]hsantos@fe.up.pt

Abstract

In this piece of research the authors show how to build an experiment that can impose rotating magnetic stirring (RMF) during the solidification of a cylindrical casting with thermal data acquisition. Several tests were carried out at increasing frequency and magnetic intensity. The discontinuous solidification curves of the test pieces were acquired by a thermocouple connected to a high-resolution data recording system.
Thermal analysis, EBSD, quantitative metallography and DSC were used to characterize the influence of RMF on solidification. Important changes were found in the microstructure, namely the quantity and size of eutectic phases, grain size within the eutectic cell, remarkable differences in crystallographic disorientations and clustering of eutectic phases.

Keywords: Electromagnetic stirring, grain refinement, thermal analysis, aluminium A354, EBSD, DSC.

A Introduction

The use of magnetic fields during solidification has been widely used in continuous castings with success for grain refinement, solute redistribution and surface quality improvement.[1]
A domain of interest is the usage of magnetic fields in solidification of functional castings because there are no contaminants added and sometimes, due to productive constraints, it is not possible to impose adequate cooling rates in order to achieve a desired grain size. Besides this, if the mould material is brittle and other techniques are applied, rather than electromagnetic stirring, the vibrations could be destructive for the mould.
The interaction of a rotating magnetic field with liquid metal can be explained by the induction of Eddy currents and interference with the free electrical charges in the metal, resulting in a Lorentz force capable of moving the liquid mass. Details of this field of knowledge can be consulted elsewhere. [2-5]
The mechanisms of grain refinement due to magnetic fields applied during solidification are not yet well understood, but some authors state that they are due to fragmentation of the dendrites' primary arms that act as nuclei.[6, 7] Others state that they are due to pressure differences caused by the oscillation of liquid that causes cavitation and consequently some nucleation of embryos.[8-10] Yet others claim that there is an undercooling effect due to the magnetic intensity.[8] There is some general agreement that the mass transportation of the cooler liquid from the mould surface to the hotter regions increases the solidification rate.[8] Mass transportation provides an opportunity to solute undercooling. [7, 11]

Another effect is the appearance of segregation areas as the magnetic stirring is intensified.[12-16] In cases of RMF stirring, the segregation is located in the core of the vortex, even with higher density solutes. This has a particular effect on aluminium alloys with higher silicon and copper content, which is the case in this experimental study.[4, 15]
Besides effect on grain size and segregation disturbances, porosity may arise due to high central shrinkage. This feature is associated with severe macrosegregation.[17, 18]

B Materials and methods

B1. Materials

An electrical three-phase motor inductor from SEW® with 0.5 kW and with phase angle (φ) of 120º was adapted in such a way as to supply different frequencies and magnetic intensities.
The inductor was controlled by a low-voltage frequency inverter MICROMASTER® from Siemens®. Six high-flow electrical fans were used to cool the inductor. The magnetic field inside the inductor was characterized vertically and horizontally in several frequencies and magnetic intensities for different locations with a Hall sensor from Allegro Technologies®. Due to the Hall's sensor's linear and ratiometric characteristics, which have a high response speed , the magnetic field was determined using an oscilloscope to measure the peak amplitude in millivolts, the latter being later converted to Gauss and finally to millitesla.
A high resolution low-voltage data acquisition system 8018R from Superlogics® was used together with DASYLab® v11 to acquire the temperature during the test piece solidification at a rate of 2Hz. The assembly of the experiment is shown in Figure 1.

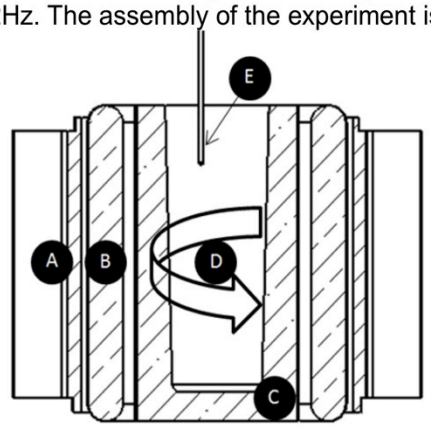


Figure 1 – RMF experimental assembly. A – Cooling case; B – Inductor coil; C – Gypsum mould; D – Test piece location; E – Thermocouple for thermal analysis.

The cast specimens were 30mm in diameter (Ø)and 110mm in height and were cooled down in such a way that the main heat was lost through the top. This was done in a pre-dried cylindrical gypsum mould according to a cycle described in Figure 2. The gypsum thermal conductivity was 0.18 ± 0.03 $W.m^{-1}.K^{-1}$.

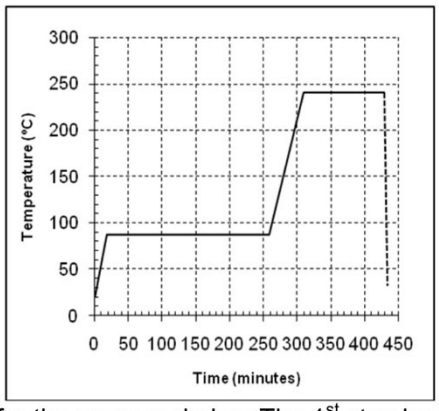


Figure 2– Thermal cycle for the gypsum drying: The 1st step has a ramp of 5ºC per minute and a dwell time of 240 minutes; the 2nd step has a ramp of 3ºC per minute and a dwell time of 120 minutes.

Four different levels of frequency with proportional magnetic intensity were tested. Each of these batches contained 3 samples for reproducibility assessment. From here on in the text, "frequency" will mean the imposed frequency with a correspondent magnetic intensity. The correlation between frequency and magnetic intensity as well as the corresponding Taylor number (Ta) and Reynolds magnetic number (Re_w) are displayed in Table 1.

Table 1– Correlation between frequency and magnetic intensity (B) for the experiments.

Batch	Frequency (Hz)	B max (mT)		Ta	Re_w
		coil wall	cavity wall		
1	0	0	0	--	--
2	5	7	5	5.01×10^{1}	2.16×10^{-1}
3	25	24	19	3.20×10^{3}	1.08×10^{0}
4	50	39	30	1.56×10^{4}	2.16×10^{0}

The chosen position for the thermocouple was at Ø/4 and 25 mm in depth. This was to avoid mechanical vibrations interfering with the detected temperature because the thermocouple was 1.6 mm in diameter. With the thermocouple already in position, the alloy A354 (composition inTable 2) was poured in an open atmosphere at 670 +/- 5ºC and the magnetic field was activated immediately after filling. The magnetic field was deactivated when the sample reached 400ºC.The samples were cut longitudinally and prepared with fine polishing. In the final step of polishing a colloidal silica suspension from Buehler® and an aqueous solution of NaOH at 8% were used to remove the deformed aluminium matrix. Please note that all the analyses were undertaken without homogenization heat treatment.

Table 2– Chemical composition in wt. % of the cast alloy A354.

Cu	Mg	Si	Ti	Al
1.62	0.43	9.21	0.07	Rest

B2. Characterization techniques

B2.1. EBSD

One portion with 100 mm^2 from one trial without RMF and another with RMF at 50 Hz were removed by a hand saw from the cast samples.
The EBSD analysis was carried out in a FEI Quanta 400FEG ESEM / EDAX Genesis X4M.
Two different observation fields were analysed per each sample. The first observation field was analysed at low magnification for a global view of crystallographic orientation and grain size of primary α. The second field was scrutinized at higher magnification and located inside an eutectic envelope. The intention was to evaluate the crystallographic orientation and thus analyse the epitaxial growth of eutectic α (α_{eu}).
Aluminium and silicon crystallographic disorientations and grain sizes were determined by means of an OIM™ Analysis System.

B 2.2. Thermal and DSC analysis

The cooling curves were processed by means of an algorithm that was able to reduce the data noise and also calculate the first derivative $\frac{dT}{dt}$ (T is the temperature in ºC and t is the time in seconds). These data, associated with the studies performed by other authors,[19] enabled the identification of the main solidification events.
Cylindrical samples with a diameter of 3.7 mm were machined from the cast. The samples were cut and ground to 1000 mesh in water -cooled sand paper in order to provide a good surface contact between the sample and the bottom of the pan. The samples were 70 ± 5 mg and the DSC equipment used was a Labsys TG/DTA from Setaram.
The thermal cycle for DSC analysis is shown in Figure 3. The region of interest in DSC was determined to be between 450 and 540 ºC with the scan rate of 3 ºC.min^{-1}.
The DSC cycle was adaptive with the following goals in mind: avoid diffusion of the studied phases during heating cycle and aptitude to differentiate each peak during the respective phase melting. These goals are apparently in conflict because non-diffusion requires a high heating rate and peak separation requires a slow heating rate. So the authors have decided to impose a DSC cycle with an intermediate/high-heating rate prior to the expected incipient melting temperatures that occurred above 480ºC. The authors decided to impose a 20 ºC.min-1 heating rate before the incipient melting and to reduce the heating rate to 3ºC.min-1 at 480ºC, temperature where incipient melting occurred. But the heating rate change from 20 to 3 ºC.min-1 caused a 30ºC thermal instability; as the authors are studying transformations occurring above 480 ºC, the temperature for the heating rate change has been decreased to 450ºC, allowing a clean DSC curve above 480ºC.
The upper limit of the region of interest has to do with the eutectic reaction Al(eutectic)+ Si (eutectic) → L . This endothermic reaction begins to bend the heat flow curve at 535 ºC and no other endothermic peaks are detected.
The enthalpy of the liquid phase was calculated by the integration of the endothermic peaks in the software provided by Setaram (Data Processing Module v1.53e).

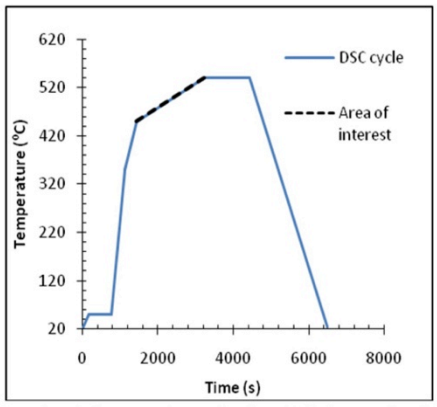


Figure 3 – Thermal cycle for DSC analysis.

B2.3. Quantitative metallography

Micro structural pictures were captured with a total of ≈ 30 mm^2 at 100x magnification.
The quantitative analysis was carried out using ImageJ and statistical analysis was performed in MS Excel®. Two types of particle population were characterised: silicon particles and copper/magnesium rich interdendritic colonies. The features analysed were: area fraction, shape factor, specific perimeter and quantity of particles per mm^2 and average size.

B2.4 Solute segregation analysis

The samples were etched with Weck's tint etching, which creates microstructural contrast due to crystal orientation and solute segregation. Within a certain field of view, where the crystal orientation is constant, contrast differences may be interpreted as a consequence of solute microsegregation.

C Results and discussion

C1. Magnetic field characterization

As can be seen in Figure 4, the vertical magnetic intensity is mainly concentrated on the inductor edge. In the geometrical centre the intensity is null. On the other hand, as should be expected from a coil designed for a rotational motor, the main magnetic intensity was located in the middle of the height and near the inside surface of the stator core for the horizontal field. It was also found that the intensity of the horizontal field is much greater intensity than the vertical one, although both fields are zero at the rotation axis.
From these results it is possible to infer that the magnetic field that is imposed on the casting represented by a shaded area is mainly horizontal.
This is supported by the fact that the liquid metal does not occupy the whole area left by the rotor. In fact, due to practical design considerations, the liquid metal is located a little way away from the stator core and also from the top and bottom. The justification for this is that this type of assembly may overheat the inductor and so the heat must be properly

isolated. This being the case, the authors decided to use a very low thermal conductivity material (gypsum) and an air pocket between the mould and the stator core.
It is possible to assume that the metal flow was axially stable because, according to Grants *et al.*,[20] the relation between the radius R and the height h of the casting must obey the criterion $0.4 \geq R/h > 1$, $Re_{\omega} > 1100$ and Ta must be higher than 1.635×10^5 to be non-stable. All these conditions were fulfilled, as can be seen in Table 1.

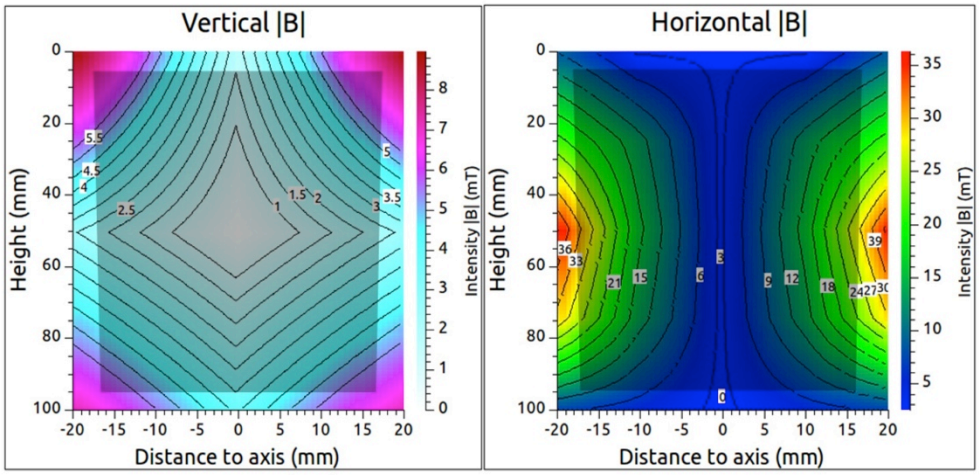


Figure 4 – Isomagnetic intensity distribution of the vertical and horizontal axes for a frequency of 50 Hz. The shaded area represents the cast specimen.

C2. EBSD

The EBSD mapping is shown in Figure 5. The picture ordering is such that the main crystallographic differences between the sample without RMF and the one with RMF are easy to follow. The rows are ordered in the following way:

1st row - SEM IMAGE;
2nd row - EBSD mapping for alfa phase;
3rd row - EBSD mapping for Si phase.

On the other hand, the columns represent the two RMF situations at two different locations and magnifications:
Column one and two are from the sample without RMF and column three and four are from the sample with RMF.
As stated in Figure 5, if one compares EBSD maps “e” with “g”, two main aspects must be enhanced: the grain size reduction of the primary phase with RMF; the grain orientation with RMF is more diversified. A quantitative analysis of the grain size distribution of primary α is shown in Figure 6, revealing that at in the situation of RMF at 50 Hz the grain size is smaller than without RMF. In fact the largest grain size with RMF at 50 Hz is about 440 µm, while without (RMF) it is about 650 µm. In addition to this fact, with RMF at 50 Hz a larger fraction of smaller grains appear at about200 µm. The cumulative sum of the grain fraction for the different grain diameters shows that the main difference occurs at 200 µm, and from this point on RMF achieves the complete area fraction for smaller grain sizes.
Further investigations in the eutectic areas show that the eutectic alfa (α_{eu}) at 50 Hz is approximately 50% smaller than without the magnetic field. Here the crystal orientations

with RMF are more diverse than those without RMF. These large orientation differences suggest that with RMF at 50 Hz the α_{eu} grains do not have an epitaxial growth as most of the α_{eu} grains without RMF seem to have. This statement is also valid for the eutectic silicon.

The eutectic silicon also exhibits some changes when we compare the cases without RMF and those with RMF at 50 Hz. As shown in Figure 5“j” and “l”, the main difference between some higher crystal disorientation and the grain size at Figure 5“d” is finer than the one shown in Figure 5“b”. No evidence was found to support the loss of epitaxy when RMF is applied.

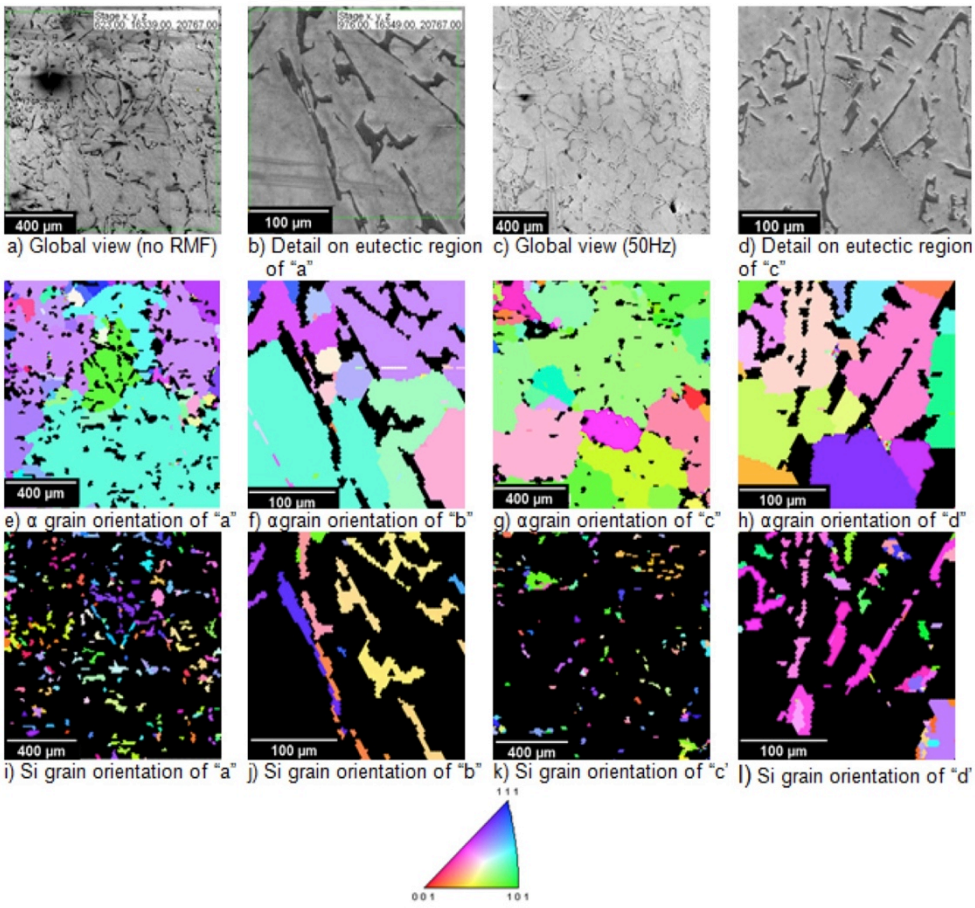


Figure 5 – a, d – SEM micrographs at several magnifications; e, l – EBSD crystal orientation maps.

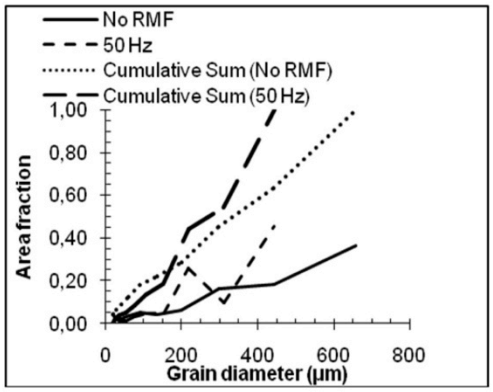


Figure 6 – Primary α grain diameter distribution.

C3. Thermal analysis

There are significant changes in the first derivatives of the thermal analysis between batches.
This is particularly evident in Figure 7 if one compares the experiment without RMF with the one with 50Hz.

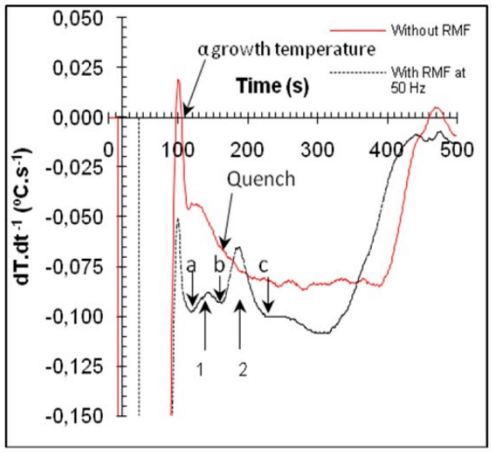


Figure 7– first derivative of the cooling curves for the experiments without RMF and with RMF at 50Hz.

Without RMF there is a formation of a phase while α grows. This event appears after α growth temperature. The authors undertook two more tests without RMF but with interrupted solidification at the point “Quench” inFigure 7. The interruption was performed by quenching the casting in cold water while it was monitored with the same device for thermal analysis. The metallographic results revealed that the precipitant phase is primary silicon on the castings without RMF. The microstructure on the castings with RMF did not show any primary silicon.
The primary silicon is shown in Figure 8.

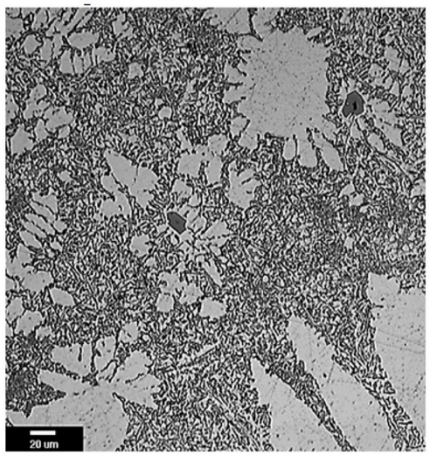


Figure 8– Primary silicon surrounded by primary α in the quenched sample casting without RMF.

The precipitation of primary silicon in hypoeutectic Al-Si alloys has already been reported by Wang *et al*.[21], who attribute this fact to local concentrations of Si higher than the eutectic concentration. High local concentrations are due to the silicon maximum solubility of 1.5±0.1 at% at 577.6 ºC leading to the rejection of solute by the primary aluminium at the solid/liquid interface. The authors suppose that the inhibition of primary silicon precipitation is due to the intense mass transportation at the solid front, avoiding the build-up of solute. Some authors have already reported the intense solute transportation from the solid front.[22, 23]

Besides the precipitation inhibition of primary silicon, the experiments with RMF at 50Hz revealed a very interesting fact, i.e. the occurrence of two new peaks while α is growing.

For further analysis of these facts, experiments at 50Hz consisted in stopping the RMF at “a”, “b” and “c” (detail in Figure 7), and the resultant thermal analyses were undertaken and evaluated.

The thermal analysis curves of the situations a, b and c from Figure 7 are shown in Figure 9, where stopping of the RMF before peak 1 leads to strong variations in dT/dt.

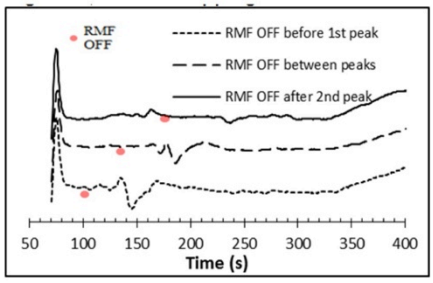


Figure 9– Thermal analysis for the experiments with RMF stopping.

Some seconds after the RMF has been stopped, there is an increase in the cooling rate followed by a decrease, increasing again and finally decreasing. These last two seem to be replicates of the first ones, but much more intense.

This phenomenon becomes progressively weaker as the solidification takes place.

The authors suppose that peaks 1 and 2 in Figure 7 are associated with the high mass/heat transfer during the RMF stirring that may melt some dendrites, and that when the bulk reaches a certain temperature there is an abrupt nucleation of α, leading to new peaks of recalescence. Dendrite fragmentation has already been reported by others in electromagnetic stirring.[24]

C4. DSC analysis

Two curve examples of distinct experiment pieces are depicted in Figure 10. One feature that immediately stands out is the loss of peak 1 for the case with RMF. The other aspect for this case is the drift to higher temperatures and the “cleaner” overall appearance of the curve.

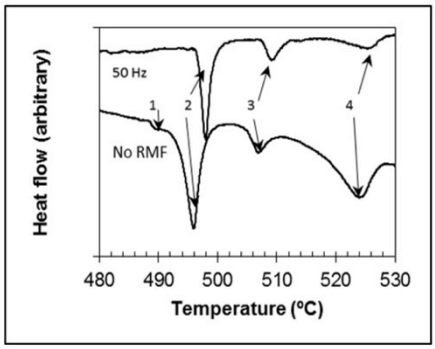


Figure 10 – DSC curves from the experiments without RMF and with RMF at 50 Hz. The peaks found are numbered.

This can be further clarified in Table 3. Peak 1 has been detected at 491.2 ºC without RMF. It seems that the phase that is formed at this temperature is supressed with RMF. Another point is that the enthalpies remain more or less the same with the RMF imposition, except for peak 3, where the amounts of this phase more than doubles. For peak 4 there is a slight decrease of 14%. It seems, then, that while the solidification occurs, the growth of some phases is promoted and at the end of the solidification there is not enough solute for other phases to form. The peak temperatures for RMF are very close to those without RMF, albeit being shifted to values approximately 2ºC higher. The only exception for this is peak 4. The authors suppose that the particles with RMF have a slightly different stoichiometry.
If one analyses the data dispersion for the tests conducted (3 for each case), it is clear that with RMF the dispersion is lower for most of the data.

Table 3– 95% confidence DSC peak temperatures and enthalpies.

	Without RMF		50 Hz	
	Peak top (ºC)	Enthalpy ($J.g^{-1}$)	Peak top (ºC)	Enthalpy ($J.g^{-1}$)
Peak 1	491.2 ± 0.3	0.25 ± 0.1	n.a.	n.a.
Peak 2	495.6 ± 0.6	3.746 ± 1.9	497.6 ± 0.2	3.731 ± 1.3
Peak 3	506.6 ± 0.5	0.746 ± 0.3	508.8 ± 0.3	1.624 ± 0.4
Peak 4	523.7 ± 0.7	2.927 ± 1.6	524.5 ± 0.7	2.523 ± 0.4

C5. Quantitative metallography

The quantitative metallography analysis focused on two main groups of particles, one group being the Si particles and the other consisting of all the others, except for the iron rich particles.

Figure 11 shows that the quantity of silicon particles increases linearly in line with the root of the RMF frequency. Without RMF the number of particles is approximately 245 per mm^2 while at 50 Hz it is about 320 per mm^2, representing an increase of 30%. On the other hand, the average size of particles also decreases with the square root of the RMF frequency. Both of these attributes have a reasonable correlation coefficient.

Another interesting feature is the average specific perimeter (ASP) of the silicon particles. ASP was calculated by dividing the perimeter by the area of each particle. As stated in Figure 12, ASP and its dispersion grow linearly with the root of the frequency. Without any RMF, ASP is about 0.43 μm^{-1} while at 50 Hz it is 0.52 μm^{-1}, representing an increase of 20%. This phenomenon might be interesting with regard to the solution heat treatment, since the rate of dissolution depends strongly on the specific area of particles to be solutionized.

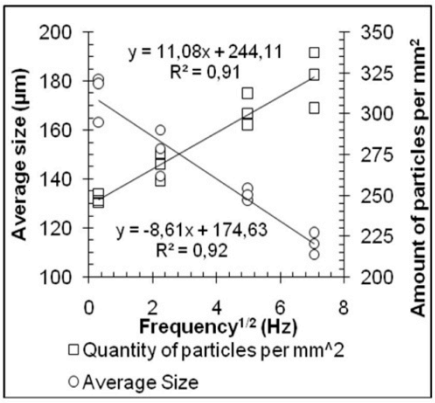


Figure 11– Amount of Si particles per $mm^2$and average size distribution as a function of RMF frequency.

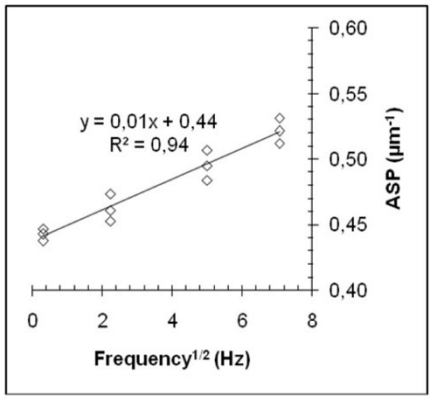


Figure 12–Average specific perimeter (ASP) of the silicon particles as a function of RMF.

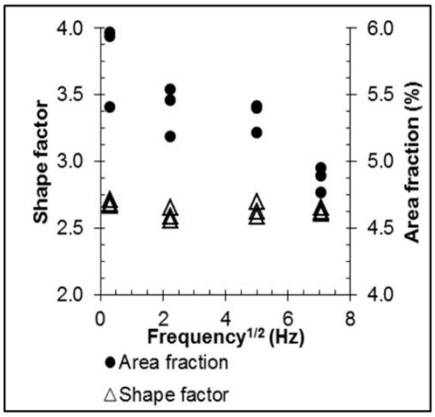


Figure 13– Area fraction and shape factor of silicon particles as function of RMF frequency.

The behaviour of the area fraction occupied by the silicon particles is demonstrated in Figure 13 and is shown to be more complex than the previous features mentioned. When an RMF of 5 Hz is applied, there is an instant reduction of area fraction that is stable up to 25 Hz, but for 50 Hz this apparent plateau is broken, so as to further area fraction diminishment. The area fraction without RMF is about 5.7%, while with an RMF at 50 Hz this drops to 4.9%, representing a fall of about 15% of the area fraction occupied by the silicon particles. The shape factor (SF) of silicon particles was calculated by the division of the largest by the smallest length of each silicon particle. SF remains unaltered throughout the RMF frequency and with very small dispersion.

From all the previous data it is possible to conclude that as RMF increases, the quantity and ASP of silicon particles increase. On the other hand, as RMF increases the size and area fraction occupied by the Si particles decreases. The aspect of note is that SF remains the same despite all these changes.

The procedure for quantitatively analysing the remaining particles required that they were etched with an aqueous solution of NaOH at 10% by 70ºC. This etching darkened the particles enriched in copper and magnesium, thus enabling a more accurate quantitative determination of these secondary particles. These same particles appeared as agglomerates and were considered to be colonies. Owing to the highly complex geometry of these colonies, only their silhouette was taken into account. The analyses that followed only focused on the area fraction and shape factor.

The area fraction and shape factor from the colonies are shown in Figure 14.

The area fraction of the colonies decreases remarkably in a linear manner as the RMF frequency increases. The data dispersion tends to increase in line with the increasing frequency. The area fraction occupied by these colonies begins at about 1.5 % in the absence of RMF, while at 50 Hz it is about 0.5%. This represents a reduction of approximately 65%. Once again the shape factor seems to be unaffected by the RMF and shows the same magnitude as that of the silicon particles. In sum, there are strong evidences that more solute elements dissolve. In the matrix with magnetic field and the undissolved particles have a more suitable size and surface area for solution heat treatment. It is thus expectable that heat treatments may be shortened leading to energetic savings. More work must be done on this field to check these expectations.

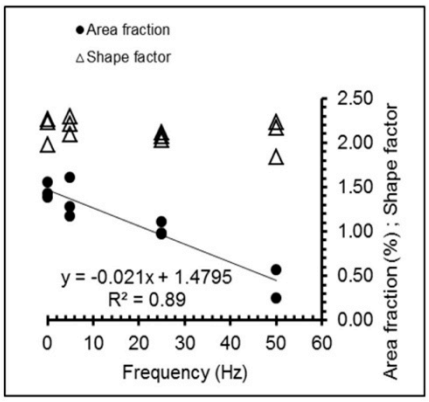


Figure 14- Area fraction and shape factor of colonies as a function of RMF frequency.

C6. Solute segregation analysis

After etching one sample per RMF situation with Weck's etchant, it had become clear that substantial differences are imposed by the RMF. This is supported by Figure 15. In Figure 15"a" (no RMF) the interdendritic spaces show a severe segregation effect resembling a halo. This halo effect is only perceived in the particles rich in copper and magnesium. On the other hand, the silicon particles reveal a shallow halo and are somewhat uniformly distributed. Figure 15"b" shows that the RMF begins to affect the segregation level and the distribution of silicon particles. The segregation halo around copper/magnesium-rich particles begins to be more discrete and also narrower. However, the silicon particles show a slightly broader halo and begin to appear in clusters. At Figure 15"c" the clustering effect of the silicon particles begins to be more evident and the parallelism between secondary dendrites begins to be less evident. At 25 Hz (Figure 15"c") the halo thickness at the silicon particles is broadly the same as it is at 5Hz, but the clustering of silicon particles evolves to wider diameters. At this frequency the dendritic structure is almost annihilated to give place to a globular primary α. At Figure 15"d" a very large area of clustered silicon is shown. Besides this feature, the halo around the silicon particles has grown to values that reveal that in some cases the halo is broader than the silicon particle width. The primary α has now lost the dendritic structure to assume a shape of somewhat irregular globules. The Si cluster evolution with the increase in RMF frequency also displays interesting behaviour at the RMF stopping cases demonstrated in Figure 7 and Figure 9.

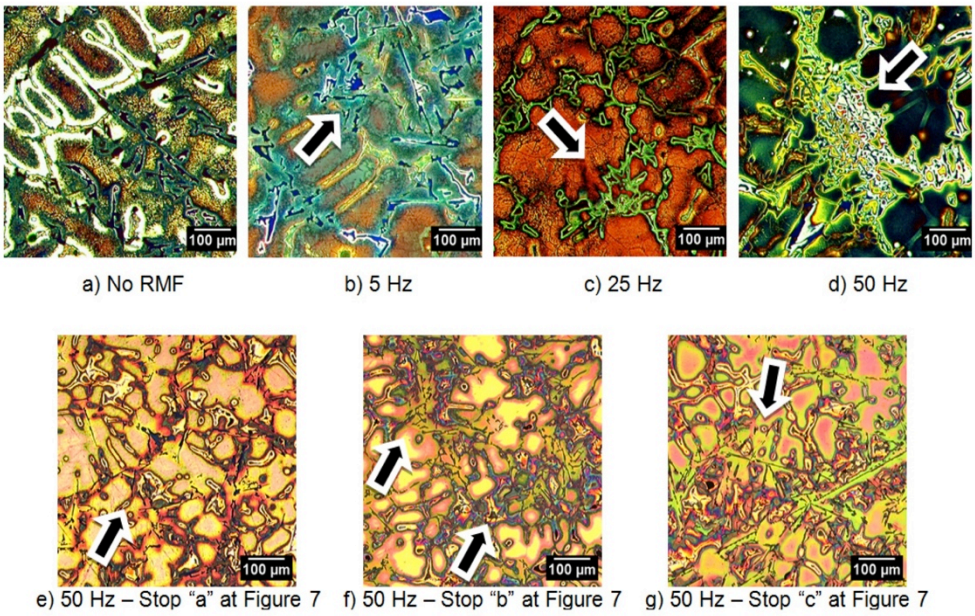


Figure 15 – Sensitive segregation tint etching micrographs at several RMF frequencies. The arrows highlight eutectic colonies.

In Figure 15"e" one can observe some cluster formation and preservation of the dendritic structure as well as noting that segregation in the interdendritic spaces prevails. After the first secondary recalescence peak there is an abrupt formation of larger Si clusters that are agglomerated between them, separated by a small amount of primary α.

Interesting to note is the diminution of the segregation halos amongst the copper/magnesium particles. These features can be observed at Figure 15 "f". After the second secondary peak the clusters are fully agglomerated. The apparent main difference between the agglomerates of Figure 15 "d" and "g" is their size and the slightly larger segregation halos around the copper/magnesium rich particles.

The authors suppose that the RMF can only affect the size of the silicon particles when it is activated at the nucleation and growth of the eutectic phases.

D Conclusions

- There is grain refinement with the appliance of RMF, both in the primary α and in the eutectic α and Si;
- The growth of eutectic α is affected by the magnetic field, losing its epitaxial growth with primary α and becoming finer;
- With the use of RMF there are phases which are suppressed and in which segregation in the solid front is diminished, for instance primary Si;
- The aluminium matrix has higher content in alloying elements because the precipitation of silicon and other intermetallic phases is less intense;
- The size of the eutectic colonies is highly dependent on the RMF power and on the solidification stage moment when RMF is switched off;
- At higher RMF frequencies, the liquid pockets where the eutectic reaction occurs appear to be bigger;
- The interdendritic segregation appears to be lower at higher RMF frequencies;
- The interlamellae silicon segregation increases as RMF frequency increases.

Acknowledgements

This work was supported by Fundação para a Ciência e Tecnologia (Portuguese Foundation for Science and Technology) and Zollern & Comandita through SFRH/BDE/33673/2009 PhD grant (financed by QREN - POPH - type 4.1).

References

[1] - Davidson, P. A.- Magnetohydrodynamics in materials processing. ISSN 00664189. (1999).
[2] - Boden, S.; Eckert, S.; Gerbeth, G.- X-ray visualisation of solidifying GaIn-alloys in the presence of melt convection: EPM 2009, 6th International Conference on Electromagnetic Processing of Materials. Dresden, Germany, 2009.
[3] - Iwai, K.; J.Wan; T.Kohama- Solidified Structure Control of Metallic Alloy using Electromagnetic Field EPM 2009, 6th International Conference on Electromagnetic Processing of Materials. Dresden, Germany: EPM, 2009.
[4] - Steinbach, Sonja, *[et al.]*- The effect of fluid flow on the dendritic microstructure in two AlSiCu alloys EPM 2009, 6th International Conference on Electromagnetic Processing of Materials. Dresden, Germany, 2009.
[5] - Yang, Yuansheng, *[et al.]*- Crystal growth and grain refinement by pulsed magnetic field EPM 2009, 6th International Conference on Electromagnetic Processing of Materials. Dresden, Germany, 2009.
[6] - Yasuda, H., *[et al.]*- X-ray imaging study on grain refinement due to dendrite fragmentation EPM 2009, 6th International Conference on Electromagnetic Processing of Materials. Dresden, Germany, 2009.
[7] - Sugiura, Kento; Iwai, Kazuhiko- Refining Mechanism of Solidified Structure of Alloy by Electromagnetic Refining Process. ISIJ International. Vol. 45, n.º 7 (2005), p.962-966.
[8] - Jie, Dong; Jianzhong, Cui; Wenjiang, Ding- 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. Vol. 295, n.º 2 (2006), p.179-187.
[9] - Yasuda, Hideyuki, *[et al.]*- Recent Progress of EPM in Steelmaking, Casting, and Solidification Processing. ISIJ International. Vol. 47, n.º 4 (2007), p.619-626.
[10] - Robles Hernandez, F. C.; Sokolowski, J. H.- Comparison among chemical and electromagnetic stirring and vibration melt treatments for Al-Si hypereutectic alloys. Journal of Alloys and Compounds. Vol. 426, n.º 1-2 (2006), p.205-212.
[11] - Yasuda, H., *[et al.]*- X-ray imaging study on grain refinement due to dendrite fragmentation: EPM 2009, 6th International Conference on Electromagnetic Processing of Materials. Dresden, Germany, 2009.

[12] - Zhang, W.*, [et al.]*- Structural transition and macrosegregation of Al-Cu eutectic alloy solidified in the electromagnetic centrifugal casting process. Metallurgical and Materials Transactions A. ISSN 1073-5623. Vol. 29, n.º 1 (1998), p.404-408.
[13] - Metan, V.*, [et al.]*- Grain size control in Al–Si alloys by grain refinement and electromagnetic stirring. Journal of Alloys and Compounds. ISSN 0925-8388. Vol. 487, n.º 1–2 (2009), p.163-172.
[14] - Steinbach, S.; Ratke, L.- The Influence of Fluid Flow on the Microstructure of Directionally Solidified AlSi-Base Alloys. Metallurgical and Materials Transactions A. ISSN 1073-5623. Vol. 38, n.º 7 (2007), p.1388-1394.
[15] - Ratke, Lorenz; Genau, Amber; Steinbach, Sonja- Flow effects on the dendritic microstructure of AlSi-base alloys. Transactions of the Indian Institute of Metals. ISSN 0972-2815. Vol. 62, n.º 4 (2009), p.337-341.
[16] - Yasuda, H.*, [et al.]*- In situ observation of nucleation, fragmentation and microstructure evolution in SnBi and AlCu alloys. International Journal of cast metals research. Vol. 21, n.º 1-2 (2008), p.125-128.
[17] - Kapusta, A.; Tilman, B.- Experimental Study of Spatial Distribution of the Amplitude of Pressure Waves Excited by Pinch-Effect in Long Conical Vessels of Circular and Square Cross-Sections: EPM 2009. Dresden, 2009.
[18] - Dardik, I.; Kapusta, A.- Method of axial porosity elimination and refinement of the crystalline structure of continuous ingots and castings. United States of America, 2008. ISBN/ISSN 20080316782.
[19] - Malekan, M.; Shabestari, S. G.- Computer-aided cooling curve thermal analysis used to predict the quality of aluminum alloys. JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY. ISSN 13886150 (ISSN). Vol. 103, n.º 2 (2011), p.453-458.
[20] - Grants, I.; Gerbeth, G.- Stability of axially symmetric flow driven by a rotating magnetic field in a cylindrical cavity. Journal of Fluid Mechanics. ISSN 00221120 (ISSN). Vol. 431 (2001), p.407-426.
[21] - Wang, Shou Ren*, [et al.]*- Solute Redistribution Resulting in Growth of Primary Silicon in Cast Hypoeutectic Al-Si Alloys. Applied Mechanics and Materials. Vol. 121-126 (2011), p.5.
[22] - Boden, S.; Eckert, S.; Gerbeth, G.- Visualization of freckle formation induced by forced melt convection in solidifying GaIn alloys. Materials Letters. ISSN 0167-577X. Vol. 64, n.º 12 (2010), p.1340-1343.
[23] - Derebail, R.; Koster, J. N.- Visualization study of melting and solidification in convecting hypoeutectic Ga-In alloy. International Journal of Heat and Mass Transfer. ISSN 0017-9310. Vol. 41, n.º 16 (1998), p.2537-2548.
[24] - Campanella, T.; Charbon, C.; Rappaz, M.- Grain refinement induced by electromagnetic stirring: A dendrite fragmentation criterion. Metallurgical and Materials Transactions A. ISSN 1073-5623. Vol. 35, n.º 10 (2004), p.3201-3210.

E.2.3.3. Effect of a rotating magnetic field (RMF) on the tensile properties of an A354 aluminium alloy

Effect of a rotating magnetic field (RMF) on the tensile properties of an A354 aluminium alloy

B. Fragoso[1,a]; H. Santos[1,b]

[1,]Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, PORTUGAL
[a]bruno.fragoso@fe.up.pt, [b]hsantos@fe.up.pt

Keywords: Electromagnetic stirring, ductility, mechanical properties, aluminium A354, quality index.

Abstract

In this study a set of experiments was conducted which imposed a rotating magnetic field while an aluminium alloy A354 was solidifying. Two types of solidification conditions were tested: unidirectional solidification and non-directional solidification. On the unidirectional solidification sufficient soundness of the castings was achieved and tensile tests were run and the fractured surfaces observed under SEM microscopy. The ductility from the samples with RMF was found to be affected by two variables. These in turn showed opposite behaviour as the RMF increased. On one hand, the oxides were smaller, leading to a smaller notch effect. On the other hand, the eutectic areas tended to be larger. A quality index was evaluated and was found to assume a lower and less dispersive value at 50 Hz when compared with values obtained for samples solidified without RMF.
No obvious increase of the tensile properties was measured in this work as a result of RMF. However there is a positive trend that may lead to future optimization of the tensile properties.

Introduction

The use of magnetic fields during solidification has been widely used in continuous castings with success for grain refinement, solute redistribution and surface quality improvement.[1]
A domain of interest is the use of magnetic fields in solidification of functional castings because there are no contaminants added, and sometimes, due to productive constraints, it is not possible to impose adequate cooling rates in order to achieve a desired grain size. Besides this, if the mould material is brittle and other techniques are applied, rather than electromagnetic stirring, the vibrations might be destructive for the mould.
The interaction of a rotating magnetic field with liquid metal can be explained by the induction of Eddy currents and interference with the free electrical charges in the metal, resulting in a Lorentz force able to move the liquid mass. Details of this field of knowledge can be consulted elsewhere. [2-5]
There are few investigations concerning the study of the effects of an RMF on mechanical properties. Yan and Yao[6, 7] did some research on this subject, on two nonferrous materials, and they found that there are substantial gains in ductility and mechanical resistance. Another very interesting feature is the ability of the inclusions transportation, which can increase the ductility even further.[8]
An effect that arises from the electromagnetic stirring is the appearance of segregation areas as the magnetic stirring is intensified.[9-13] In cases of RMF stirring, the segregation is located in the core of the vortex, even with higher density solutes. This has a particular effect on aluminium alloys with higher silicon and copper content, as in the case of this experimental study.[4, 12]
Besides interference in grain size and segregation disturbances, porosity may arise due to high central shrinkage. This fact is associated with severe macro segregation. The objective of this study is to clarify the effect of the magnetic field on the extent of segregation of brittle particles, and to ascertain whether these are sufficient to overcome the benefits of grain reduction and solute distribution.

Materials and methods

An electrical three-phase motor inductor from SEW® with 0.5 kW and with phase angle (φ) of 120º was adapted in such a way as to supply different frequencies and magnetic intensities.
The inductor was controlled by a low-voltage frequency inverter MICROMASTER® from Siemens®. Six high-flow electric fans were used to cool the inductor. The magnetic field inside the inductor was characterized vertically and horizontally in several frequencies and magnetic intensities for different locations with a Hall sensor from Allegro Technologies®. Due to the Hall sensor's linear and ratiometric characteristics, which have a high response speed, the magnetic field was determined using an oscilloscope to measure the peak amplitude in millivolts, the latter being later converted to Gauss and finally to millitesla.
A high resolution low-voltage data acquisition system 8018R from Superlogics® was used together with DASYLab® v11 to acquire the temperature during the cast solidification at a rate of 2Hz. The assembly of the experiment is shown in Figure 1. The apparatus was able to operate with unidirectional and non-unidirectional solidification.

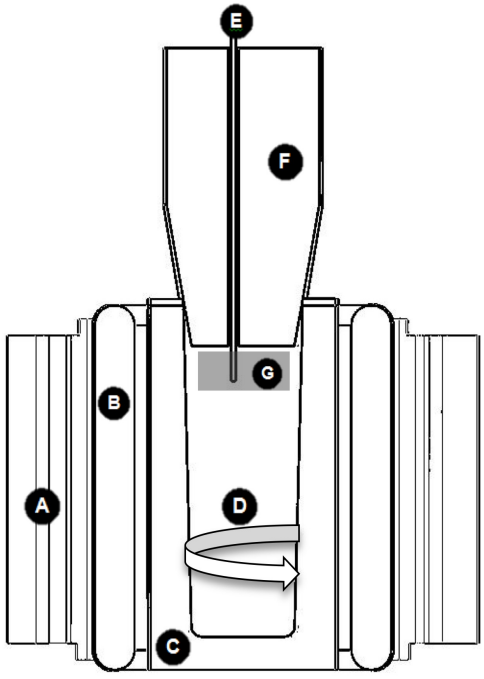


Figure 1 – RMF experimental assembly. A – Cooling case; B – Inductor coil; C – Gypsum mould; D – Casting location; E – Thermocouple for thermal analysis; F – Copper cooling rod; G – Tensile samples location.

The cast specimens were 30mm in diameter (Ø)and 110mm in height and were cooled down in such a way that the main heat was lost through the top. This was done in a pre-dried cylindrical gypsum mould. The gypsum thermal conductivity was 0.18 ± 0.03 $W.m^{-1}.K^{-1}$.To ensure that the heat escaped mainly through the top a copper rod was used at room temperature.
Four different levels of frequency with proportional magnetic intensity were tested. Each of these batches contained 1 sample. From here on in the text "frequency" will mean the imposed frequency with a corresponding magnetic intensity. The correlation between frequency and magnetic intensity as well as the corresponding Taylor number (Ta) and Reynolds magnetic number (Re_w) are displayed inTable 1.

Table 1– Correlation between frequency and magnetic intensity (B) for the experiments.

Batch	Frequency (Hz)	B max (mT)		Ta	Re_w
		coil wall	cavity wall		
1	0	0	0	--	--
2	5	7	5	5.01×10^{1}	2.16×10^{-1}
3	25	24	19	3.20×10^{3}	1.08×10^{0}
4	50	39	30	1.56×10^{4}	2.16×10^{0}

The alloy A354 (composition in Table 2) was poured in an open atmosphere at 670 +/- 5ºC. The castings were cooled in two different ways: one with directional cooling using a copper rod at the casting top and the other without cooling aids, leading to a non-directional solidification.

1. Pouring without the copper cooling rod

Table 1 describes the tested variables. The purpose for the pouring without the copper cooling rod was to evaluate the evolution of secondary particles and the segregation in the as-cast condition at a low solidification rate. The segregation study was divided in an experiment where three castings solidified under the action of the RMF up to a certain amount of proeutectic α. This allowed the possibility of observation of the growth of the eutectic colonies..
The soundness of these castings was very poor, due to the high amount of microshrinkage, thus invalidating the manufacture of tensile specimens.
The samples were cut longitudinally and prepared with fine polishing. In the final step of polishing, a colloidal silica suspension from Buehler®was used and the samples were etched with Weck's tint

etching, which creates microstructural contrast due to crystal orientation and solute segregation. Within a certain field of view, where the crystal orientation is constant, contrast differences may be interpreted as a consequence of solute microsegregation.

2. Pouring with the copper cooling rod

The castings from this experiment were poured in such a way that when the copper rod was put in place, the surface of the cast entirely involved the tip of the rod enabling a perfect contact between the cast and the cooling aid. Immediately after this contact the magnetic field was activated. This was then deactivated when the sample reached 300ºC. With this type of cooling it was possible to impose a directional solidification with high soundness while at the same time evaluating the effect of an RMF.

Table 2– Chemical composition in wt. % of the cast alloy A354.

Cu	Mg	Si	Ti	Al
1.62	0.43	9.21	0.07	Rest

The castings were then heat treated with a T6 temper. The solution heat treatment was carried out at 520 ºC for 12 hours. The quenching was done in water at room temperature and the artificial aging lasted for 2 hours at 180 ºC. The tensile samples were removed from the region illustrated in Figure 2. It was possible to withdraw five tensile samples.

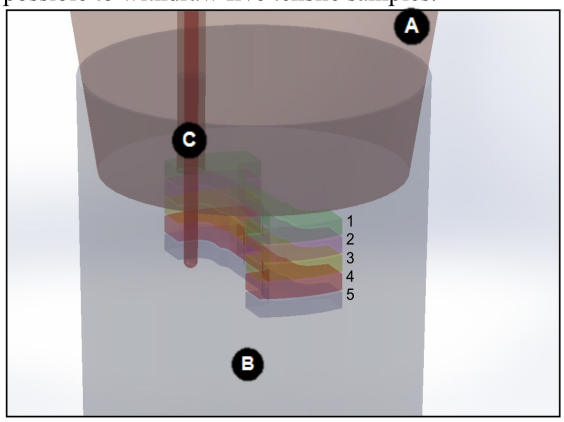


Figure 2 – Schematic location of the five tensile specimens; A – Copper cooling rod; B – Cast; C – Thermocouple.

Due to the size available for tensile samples, it was necessary to prepare their shape with care and to ensure dequate grips for reliable results.
The developing shape was based on EN ISO 377 and ASTM E 8M– 04 as shown in Figure 3.

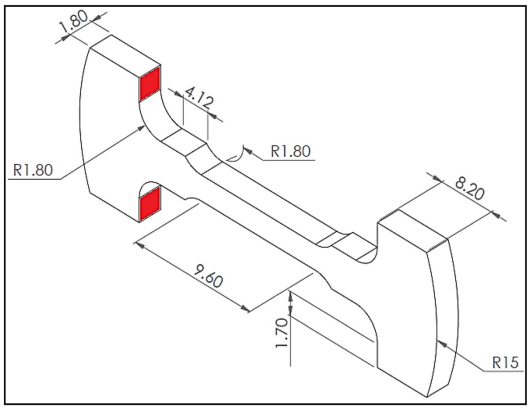


Figure 3 – Drawing of the tensile sample. The filled areas are the contact points for the tensile grips. The dimensions are in mm.

Due to its being an adapted shape, a simulation was held at Solidworks Cosmos Express® to predict whether the design would provide a valid rupture of the tensile sample; that is, whether the main stress would be located at the centre. The optimization procedure of the design was carried out on the tangent radius and also on the size of the contact points for the tensile grips. After 3 simulations, a satisfactory result was achieved. Finally, a pantographic track with the profile of the tensile specimen was machined in a steel block. The track would later be used for machining all the tensile specimens.
The manufacturing of the tensile samples consisted of the following steps:

I. The casts were lathe turned to provide a cylinder with a constant diameter of 30 mm.
II. Five discs of 1.8 mm were cut at the location illustrated in Figure 2.
III. Each disc was glued in a wooden block.
IV. The machining process was run on a pantograph.
V. The tensile specimens were detached with an organic solvent, the width and thickness were measured, and the respective stressed area calculated.

To increase the chances of success, one very important aspect that could not be ruled out was the grips, which had to obey the following criteria:

a) They could not strain harden the reduced area of the specimen.
b) They had to apply the force on a surface perpendicular to the longitudinal length of the specimen (red areas in Figure 3).
c) The handling of the tensile specimens was minimal, to avoid strain hardening due to bending.

d) The specimens had to self-centre to avoid bending;
e) The yield strength of the grips had to be considerably higher than the Rm of the sample.

All the above requirements were checked and fulfilled. The chosen material for this type of application was GS42CrMo4 quenched and tempered steel.

The tensile tests were made in a Tiratest machine with a crosshead speed of 1 mm per minute. The elongation was determined after rupture and the fracture was observed under a SEM microscope. At some regions of interest X-ray maps were performed to assess the type of brittle particles found.

Results and discussion

Magnetic field characterization

As can be seen in Figure 4, the vertical magnetic intensity is mainly concentrated on the inductor edge. In the geometrical centre the intensity is null. On the other hand, as should be expected from a coil designed for a rotational motor, the main magnetic intensity was located in the middle of the height and near the inside surface of the stator core for the horizontal field. It was also found that the intensity of the horizontal field is much greater than the vertical one, although both fields are zero at the rotation axis. From these results it is possible to infer that the magnetic field that is imposed on the casting represented by a shaded area is mainly horizontal.

This is supported by the fact that the liquid metal does not occupy the whole area left by the rotor. In fact, due to practical design considerations, the liquid metal is located a little way away from the stator core and also from the top and bottom. The justification for this is that this type of assembly may overheat the inductor and so the heat must be properly isolated. This being the case, the authors decided to use a very low thermal conductivity material (gypsum) and an air pocket between the mould and the stator core.

It is possible to assume that the metal flow was axially stable because, according to Grants *et al.*,[14] the relation between the radius R and the height h of the casting must obey the criterion $0.4 \geq R/h < 1$, $Re_{\omega} > 1100$ and Ta must be higher than 1.635×10^5 to be non-stable. All these conditions were fulfilled, as can be seen in Table 1.

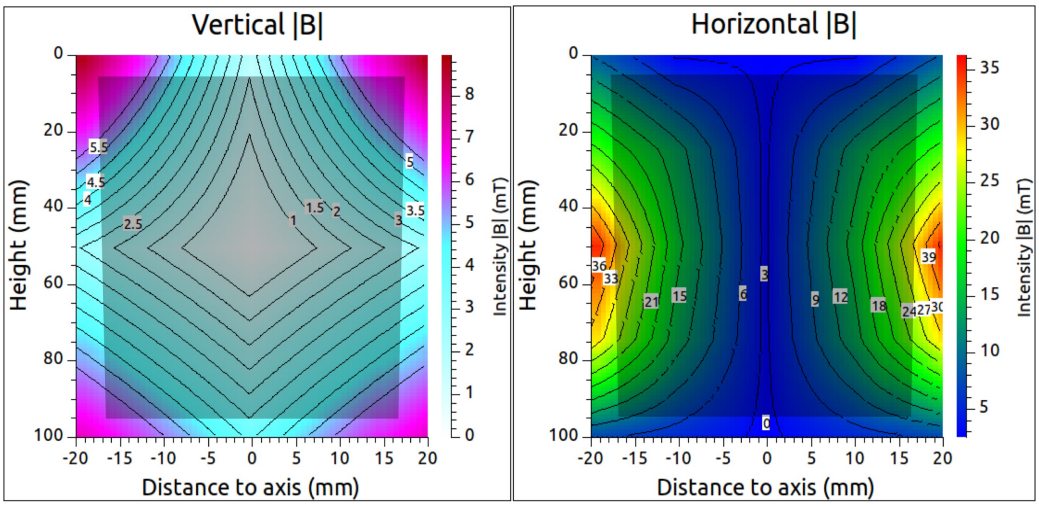


Figure 4– Isomagnetic intensity distribution of the vertical and horizontal axes for a frequency of 50 Hz. The shaded area represents the cast specimen.

Quantitative metallography

The quantitative metallography analysis focused on two main groups of particles, one group being the Si particles and the other consisting of all the others, except for the iron rich particles.
In Figure 5 it is shown that the quantity of silicon particles increases linearly with the root of the RMF frequency.

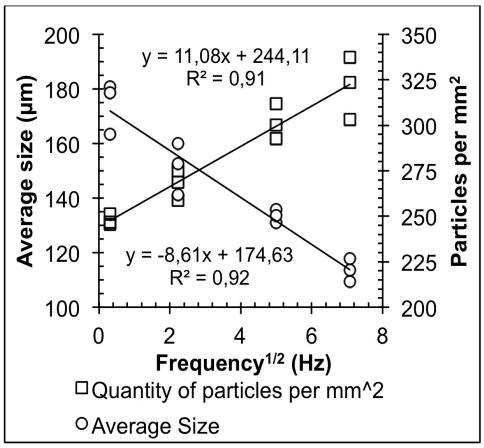


Figure 5– Amount of Si particles per $mm^2$and average size distribution as a function of RMF frequency.

Without RMF the number of particles is approximately 245 per mm^2, while at 50 Hz it is about 320 per mm^2, representing an increase of 30%. The average size of particles also decreases in line with the square root of the RMF frequency. Both of these attributes have a reasonable correlation coefficient.

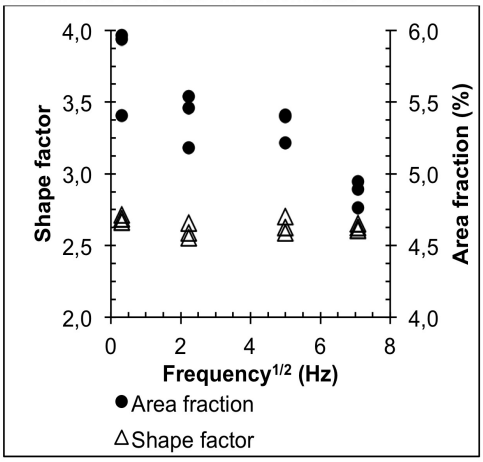


Figure 6– Area fraction and shape factor of silicon particles as a function of RMF frequency.

The behaviour of the area fraction occupied by the silicon particles is demonstrated in Figure 6 and is shown to be more complex than the previous features mentioned. When an RMF of 5 Hz is applied, there is an instant reduction of area fraction that is stable up to 25 Hz, but for 50 Hz this apparent plateau is broken, to further area fraction diminishment.The area fraction without RMF is about 5.7%, while with an RMF at 50 Hz this drops to 4.9%, representing a fall of about 15% of the area fraction occupied by the silicon particles. The shape factor (SF) of silicon particles was calculated by the division of the largest by the smallest length of each silicon particle. SF remains unaltered throughout the RMF frequency, with very small dispersion.
From all the previous data it is possible to conclude that as RMF increases, the quantity and ASP of silicon particles increase. On the other hand, as RMF increases, the size and area fraction occupied by the Si particles decreases. The aspect of interest is that SF remains the same despite all these changes.
The procedure for quantitatively analysing the remaining particles required that they were etched with an aqueous solution of NaOH at 10% by 70ºC. This etching darkened the particles enriched in copper and magnesium, thus enabling a more accurate quantitative determination of these secondary particles. These same particles appeared as agglomerates and were considered to be colonies. Owing to the highly complex geometry of these colonies, only their silhouette was taken into account. The analyses that followed only focused on the area fraction and shape factor. The area fraction and shape factor from the colonies are shown in Figure 7. The area fraction of the colonies decreases remarkably in a linear manner as the RMF frequency increases. The area fraction occupied by these colonies is about 1.5 % in the absence of RMF, while at 50 Hz it is about 0.5%. This represents a reduction of approximately 65%. Once again the shape factor seems to be unaffected by the RMF and shows the same magnitude as that of the silicon particles.

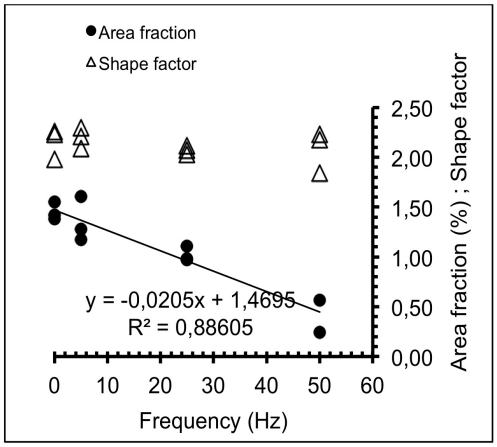


Figure 7- Area fraction and shape factor of colonies as a function of RMF frequency.

As a summary of the quantitative metallography, one can say that it should be expected that the samples with RMF have greater ultimate and yield strength, given that the elements responsible for the precipitation hardening may be dissolved in the aluminium matrix or at very small particles easier to dissolve in the solution heat treatment. However, this expectation was not met and suggested reasons are given in this paper.

Solute segregation analysis

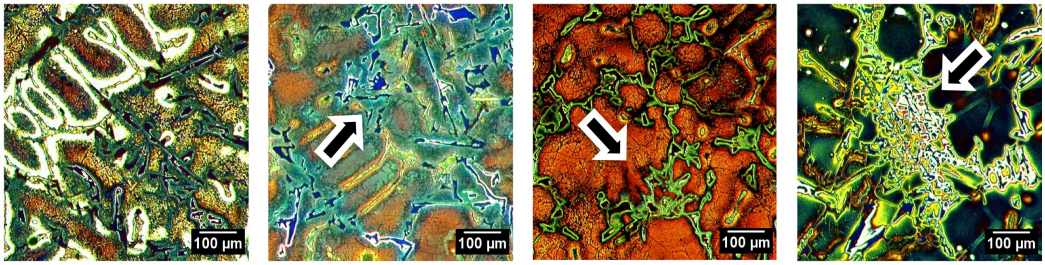
After etching one sample per RMF situation with Weck's etchant, it had become clear that substantial differences are imposed by the RMF. All the samples were qualitatively similar, and one can assume that the following illustrations are representative of all the samples. The differences between each experimental situation are shown in Figure 8. In Figure 8 "a"(no RMF) the interdendritic spaces show a severe segregation effect resembling a halo. This halo effect is only perceived in the particles rich in copper and magnesium. On the other hand, the silicon particles reveal a shallow halo and are somewhat uniformly distributed. Figure 8(b) shows that the RMF begins to affect the segregation level and the distribution of silicon particles. The segregation halos around copper/magnesium-rich particles begin to be more discrete and also narrower. However, the silicon particles show a slightly broader halo and begin to appear in clusters. At Figure 8(c) the clustering effect of the silicon particles begins to be more evident and the parallelism between secondary dendrites begins to be less evident. At 25 Hz (Figure 8(c)) the halo thickness at the silicon particles is broadly the same as it is at 5Hz, but the clustering of silicon particles evolves to wider diameters. At this frequency the dendritic structure is almost annihilated to give place to a globular primary α. At Figure 8(d) a very large area of clustered silicon is shown. Besides this feature, the halo around the silicon particles has grown to values that in some cases reveal themselves to be broader than the silicon particle width. The primary α has now lost the dendritic structure to assume a shape of somewhat irregular globules. With the increase in RMF frequency, the Si cluster also displays interesting behaviour, as the RMF stopping cases , demonstrated in Figure 8(e-g).

In Figure 8(e) one can observe some cluster formation and preservation of the dendritic structure as well as noting that segregation in the interdendritic spaces prevails.

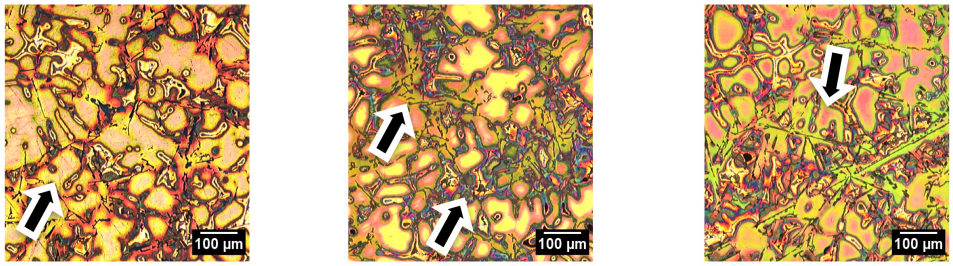
Interesting to note is the diminution of the segregation halos amongst the copper/magnesium particles. These features can be observed at Figure 8 (f). The apparent main difference between the agglomerates of Figure 8 (d) and (g) is their size and the slightly larger segregation halos around the copper/magnesium rich particles.

The authors suppose that the RMF can only affect the size of the silicon particles when it is activated at the nucleation and growth of the eutectic phases.

As a result of the cluster formation, it is expected that the tensile properties may be affected, despite the promising results with regard to the quantitative metallography.



a) No RMF b) 5 Hz c) 25 Hz d) 50 Hz



e) 50 Hz – Stop 1 – Beginning of α growth

f) 50 Hz – Stop 2 – Middle of α growth

g) 50 Hz – Stop 3 – Prior to eutectic nucleation

Figure 8 – Sensitive segregation tint etching micrographs at several RMF frequencies. The arrows highlight eutectic colonies.

Mechanical properties

The directional solidification was achieved as shown in Figure 9.

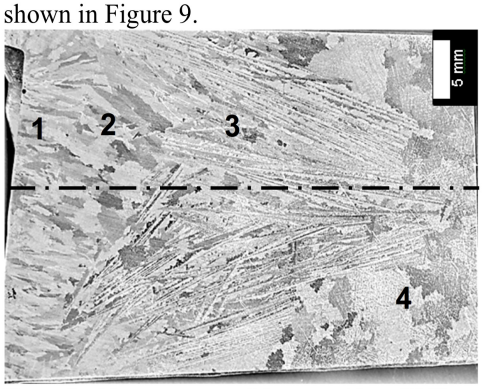


Figure 9 – Macrostructure of the cast without RMF.

One can observe distinct areas of grain types. On the left hand side (zone 1) was the copper cooling rod surface, showing very fine grains. Moving slightly to the right (zone 2) fine columnar grains appear. Even further to the right (zone 3), these grains give place to very large feathery columnar grains. On the right hand side of Figure 9 (zone 4) large equiaxed grains were found.

At the left hand side of the macrostructure was the copper cooling rod.

In Figure 10 one can observe a very interesting effect of the RMF on the values of yield strength ($R_{0.2}$). Without RMF, $R_{0.2}$ is 219 MPa, with a standard deviation (σ) of 18 MPa. These values change markedly as RMF is applied to the cast. With 5 Hz, $R_{0.2}$ decreases to only 163 MPa and σ increases to 37 MPa. With 25 Hz, $R_{0.2}$ increases to 195 MPa and σ remains at the same amount as with 5Hz. At 50 Hz, $R_{0.2}$ is 232 MPa with a σ of 23 MPa. It seems that $R_{0.2}$ can be increased by a small amount with RMF, but only from a certain magnetic intensity magnitude.

The increase in $R_{0.2}$ may be related to the decrease in grain size (shown in Figure 11) as predicted by the Hall-Petch relationship.

In fact a very good correlation is observed between R0,2 and grain size when Hall-Petch equation is applied as described in Figure 12. However this relation is only valid for the experiments with RMF, because as it can be seen in the same figure, it fails on the case without RMF. This is abnormal because it is

expected an increase in RMF as the grain size decreases. For a possible understanding of this anomaly, several aspects of the microstructure were analysed. According to the literature[15-20] there are several aspects that influence the behaviour of the tensile characteristics such as the proeutectic grain size, secondary dendrite arm spacing (SDAS), interlamellar spacing, heterogeneity in the distribution of Cu, Mg and Si particles, and size of the Si particles. The cases studied for immediate comparison of the microstructural parameters were "without RMF" and 5 Hz. The grain size as seen in Figure 11, is approximately the same for both cases. This is also the case for the SDAS (33 ± 3μm) and interlamellar spacing. Despite the average size of Si particles tends to decrease as the RMF is applied, some very large particles are formed, and this is also true for the Cu/Mg intermetallic phases. It is shown in Figure 13 that the population of Cu/Mg phases changes markedly as the RMF applied. Without RMF, about 50 % of particles had an area bellow 6 μm, however this is not the case for experiments with RMF. When an RMF is applied there is an immediate drift to broader populations, and the population bellow 6 μm disappears. In fact 50 % of the population is between 6 and 24 μm.

This suggests that the amount of Cu/Mg phases is in clustered form, because its area fraction is fairly the same (Figure 7). If this is the case, then the solution heat treatment and aging should be adjusted to allow a good dispersion of hardening precipitates.

On the other hand, increasing the RMF does not result in any effect on the Cu/Mg distribution and the grain size decreases, as well the area fraction. This in return may lead to better homogeneity during the solution and aging heat treatment.

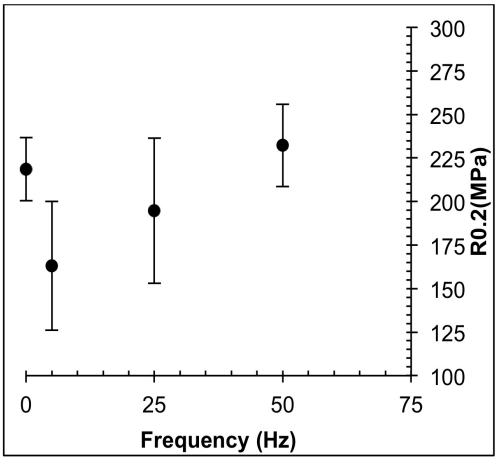


Figure 10 – Yield strength for different levels of RMF.The error bars represent the standard deviation.

With the increase in magnetic intensity, the solute distribution increases and the proeutectic phase and secondary particle size decreases, leading to an overall $R_{0.2}$ rise. However, despite the reduction in the grain size, this is not sufficient to oppose the effect caused by the large silicon particles (Figure 8d), which decreases the elongation, and also to the possible increase in aging response. Several combined effects exist: some decrease the elongation while others increase it. One is the grain refinement that leads to an overall rise in tensile properties, while the other is the aging response that increases $R_{0.2}$ and Rm at the expense of elongation. Contributing to lowering the elongation is the growth of the large Si particles that may cause a larger notch effect. The outcome of the $R_{0.2}$ and A% is an equilibrium between effects which are competitors and which oppose each other.

In Figure 14 it is also possible to observe that the elongation dispersion decreases with the rise in the magnetic field. The authors suppose that this is caused by the vigorous stirring, leading to the breakage of oxide films, which in turn causes a lower defect specific area (Figure 17 and Figure 18).

The ultimate strength values are depicted in Figure 15. The ultimate strength follows the same behavior as the yield strength. In other words, there is a substantial reduction at low

RMF, which increases linearly in line with the increase in the RMF. In this case again, the dispersion of results diminishes in line with the magnetic intensity.

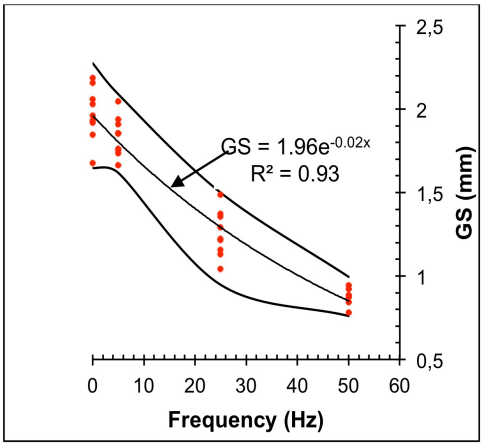


Figure 11 – Grain size distribution (GS) as a function of frequency in the inductor. The points represent the measurements and the curves represent a 95% confidence limit. Between the confidence limits the exponential trendline is stated, correlating grain size and RMF frequency.

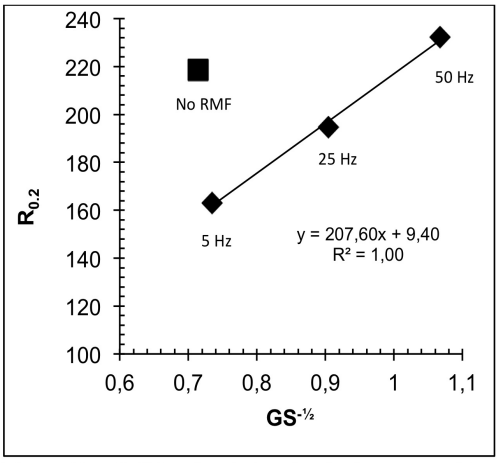


Figure 12 – Hall-Petch relation for the instances with RMF.

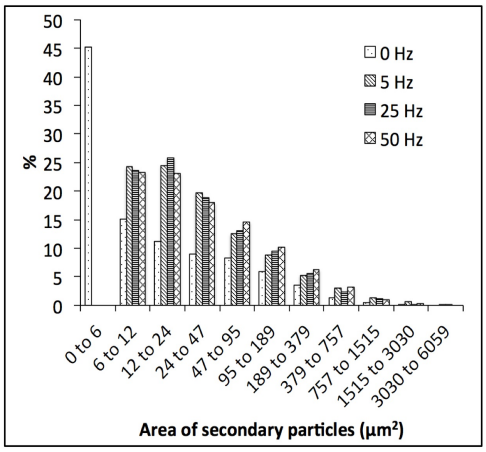


Figure 13 – Histogram of the relative percentage of the distribution of areas enriched in Cu/Mg.

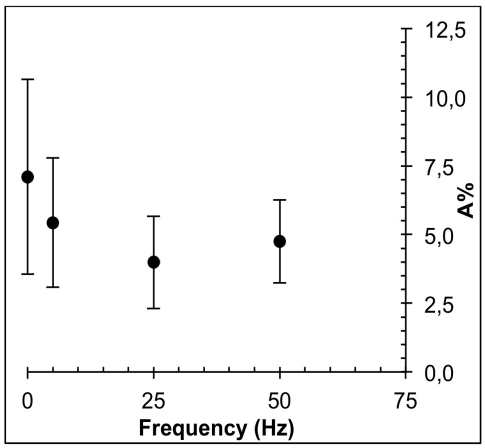


Figure 14 – Elongation (A%) for different levels of RMF. The error bars represent the standard deviation.

One important aspect is how the magnetic field affects the quality index. Some authors[21, 22] have done extensive work using the quality index proposed by Drouzy[23] defined as:

$$Qi = Rm + d.\log_{10}(A\%) \qquad (1)$$

where"*d*" is an empirical value that is normally 150MPa[21-25].

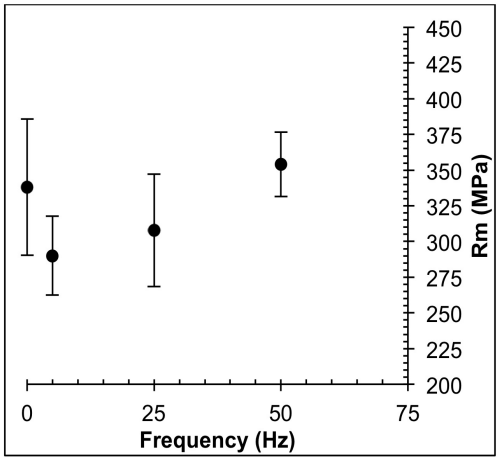


Figure 15 – Ultimate tensile strength (Rm) for different levels of RMF. The error bars represent the standard deviation..

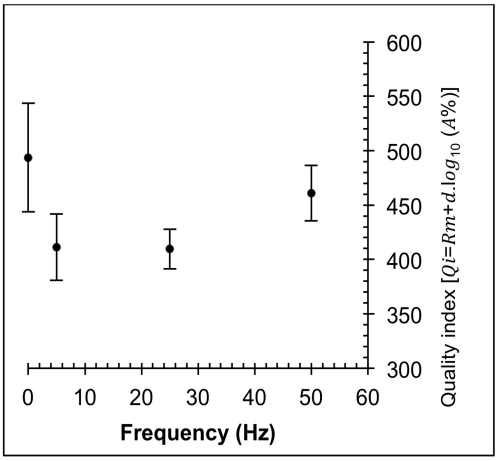


Figure 16 – Quality indices (Q) for different levels of RMF. The error bars represent the standard deviation.

The behaviour of the quality index with magnetic fields is shown in Figure 16. There is a clear reduction in the quality index for the cases with 5 and 25Hz with no clear evolution between them. However, at 50 Hz the quality index is closer and less dispersive than in the experiment without RMF.

Fracture observations

The fractured tensile specimens were observed under the SEM microscope in the secondary electron mode. In this paper only the extreme experimental situations (without RMF vs. 50 Hz) will be discussed, for practical reasons. In general both fractographs exhibit a mixture of fibrous dimples and brittle fractured particles mostly by cleavage mode. With RMF the particles are larger, giving an apparent greater area of cleavage fracture. Moreover, the large particles present resemble large plates. Several skin-like oxides exogenous inclusions were found in the experiment without RMF these types of defects could be very large, as shown in Figure 17.

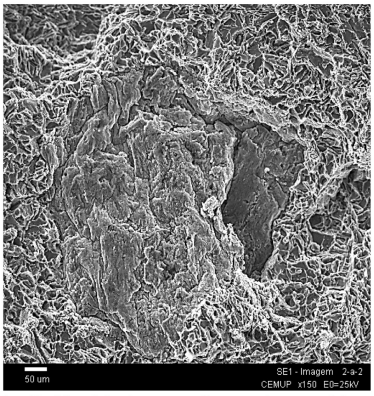


Figure 17 – Oxide skin in a tensile specimen without RMF.

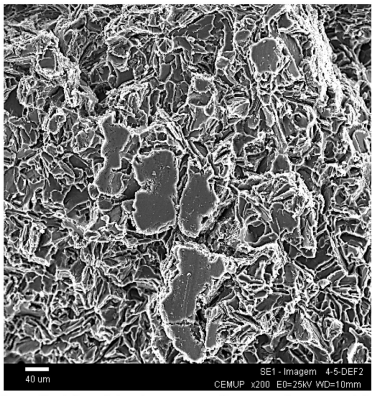


Figure 18 – Oxide skinsin a tensile specimen with RMF at 50 Hz.

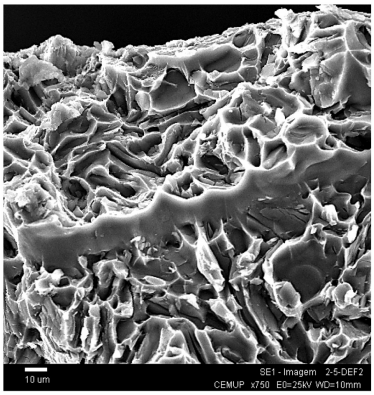


Figure 19 – Serrated dimple in a tensile specimen without RMF.

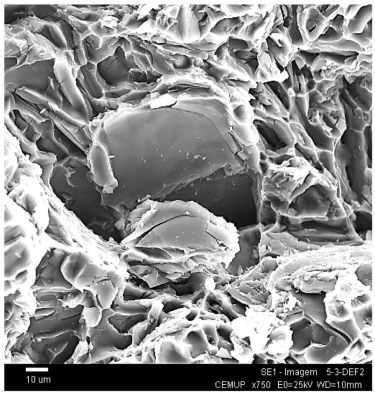


Figure 20 – Large fractured brittle particle.

On the other hand, with RMF at 50 Hz, small oxide skins were found. In Figure 18 it is possible to observe at least six oxide skins in the same plane, some with similar shapes to each other. This suggests that these fragments came from the same skin-like oxide and the magnetic stirring was able to break it. Large microstructural instances were also found in both cases. In the situation without RMF (Figure 19) the largest feature is ductile and was probably a proeutectic aluminium dendrite. At the case with RMF at 50 Hz (Figure 20) it is possible to observe a pile of large and brittle plate-like particles. Further investigations were conducted to clarify which type of particles were in the castings with RMF at 50 Hz. The authors opted to do some electron probe micro analysis (EPMA) and where possible x-ray maps.

Figure 21 represents an X-Ray map with false contours, superimposed on a SEM background.

One can observe that the brittle particle is composed of silicon and the surrounding ductile matrix by aluminium. Four different elements in different regions were detected. Copper, silicon and magnesium enriched areas reveal a brittle fracture mode and aluminium areas display pronounced dimples. From these results one can state that the fracture mode in this alloy is a combination of ductile and brittle fractures.

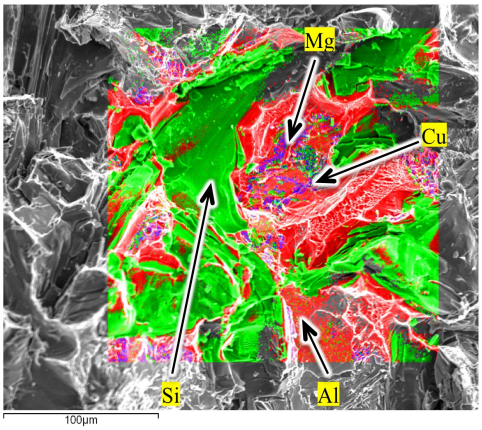


Figure 21 – X-ray map at an enriched area. The main element is arrowed.

In the absence of defects the ratios of brittle and ductile fractures are responsible for the elongation behavior. Following the fractography study, we can state that larger areas were found with cleavage fracture mode at 50 Hz. In these brittle areas, (some) silicon particles and some copper/magnesium enriched particles were found.

Conclusions

- A method for evaluating the effect of the RMF on mechanical properties was developed.
- There is an apparent threshold for the RMF to increase the quality index. This was only obtained at 50 Hz.
- In general, the mechanical properties obtained with RMF have less dispersion than without any RMF. This is caused by oxide fragmentation and dispersion throughout the cast.

- It is proposed that tensile properties might be improved if higher frequencies are applied.
- The increase in the magnetic field has the following effects:
    a. It reduces the grain size but the mechanical properties do not change according to the Hall-Petch law. However Hall-Petch relationship is clearly obeyed for RMF cases.
    b. There is a change in the distribution of the Cu and Mg particles.
    c. Large eutectic colonies and Si particles are developed, which can compromise the elongation. These can be avoided if the RMF imposition does not last so long.

Acknowledgements

This study was supported by Fundação para a Ciência e Tecnologia (Portuguese Foundation for Science and Technology) and Zollern & Comandita through SFRH/BDE/33673/2009 PhD grant (financed by QREN - POPH - type 4.1). The SEM study was undertaken at CEMUP.
http://www.cemup.up.pt/index_e.html

References

1. P. A. Davidson: 'Magnetohydrodynamics in materials processing', 1999.
2. S. Boden, S. Eckert, and G. Gerbeth: 'X-ray visualisation of solidifying GaIn-alloys in the presence of melt convection', EPM 2009, 6th International Conference on Electromagnetic Processing of Materials, Dresden, Germany, 2009.
3. K. Iwai, J.Wan, and T.Kohama: 'Solidified Structure Control of Metallic Alloy using Electromagnetic Field ', EPM 2009, 6th International Conference on Electromagnetic Processing of Materials, Dresden, Germany, 2009, EPM.
4. S. Steinbach, A. Wille, T. Fleischer, and L. Ratke: 'The effect of fluid flow on the dendritic microstructure in two AlSiCu alloys ', EPM 2009, 6th International Conference on Electromagnetic Processing of Materials, Dresden, Germany, 2009.
5. Y. Yang, B. Wang, Xiaoping Ma, W. Tong, Y. Li, T. Luo, and X. Feng: 'Crystal growth and grain refinement by pulsed magnetic field ', EPM 2009, 6th International Conference on Electromagnetic Processing of Materials, Dresden, Germany, 2009.
6. Z. Yan, X. Li, Z. Cao, X. Zhang, and T. Li: 'Grain refinement of horizontal continuous casting of the CuNi10Fe1Mn alloy hollow billets by rotating magnetic field (RMF)', *Materials Letters*, 2008, **62**(28), 4389-4392.
7. L. Yao, H. Hao, S.-w. Gu, H.-w. Dong, and X.-g. Zhang: 'Effects of electromagnetic stirring on microstructure and mechanical properties of super light Mg-Li-Al-Zn alloy', *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, **20, Supplement 2**(0), s388-s392.
8. Y. He, Q. Li, and W. Liu: 'Effect of combined magnetic field on the eliminating inclusions from liquid aluminum alloy', *Materials Letters*, 2011, **65**(8), 1226-1228.
9. W. Zhang, Y. Yang, Q. Liu, Y. Zhu, and Z. Hu: 'Structural transition and macrosegregation of Al-Cu eutectic alloy solidified in the electromagnetic centrifugal casting process', *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1998, **29**(1), 404-408.
10. V. Metan, K. Eigenfeld, D. Räbiger, M. Leonhardt, and S. Eckert: 'Grain size control in Al–Si alloys by grain refinement and electromagnetic stirring', *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **487**(1–2), 163-172.
11. S. Steinbach and L. Ratke: 'The Influence of Fluid Flow on the Microstructure of Directionally Solidified AlSi-Base Alloys', *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2007, **38**(7), 1388-1394.
12. L. Ratke, A. Genau, and S. Steinbach: 'Flow effects on the dendritic microstructure of AlSi-base alloys', *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2009, **62**(4), 337-341.
13. H. Yasuda, Y. Yamamoto, N. Nakatsuka, T. Nagira, M. Yoshiya, A. Sugiyama, I. Ohnaka, K. Umetani, and K. Uesugi: 'In situ observation of nucleation, fragmentation and microstructure evolution in SnBi and AlCu alloys', *International Journal of cast metals research*, 2008, **21**(1-2), 125-128.
14. I. Grants and G. Gerbeth: 'Stability of axially symmetric flow driven by a rotating magnetic field in a cylindrical cavity', *Journal of Fluid Mechanics*, 2001, **431**, 407-426.
15. D. Wilkinson, E. Maire, and J. Embury: 'The role of heterogeneity on the flow and fracture of two-phase materials', *Materials Science and Engineering: A*, 1997, **233**(1), 145-154.
16. J. Olofsson: 'Simulation of mechanical behaviour of cast aluminium components', *International Journal of Cast Metals Research*, 2012.
17. N. Yang, J. Boselli, and I. Sinclair: 'Simulation and quantitative assessment of homogeneous and inhomogeneous particle distributions in particulate metal matrix composites', *Journal of microscopy*, 2001, **201**(2), 189-200.
18. F. Yilmaz and R. Elliott: 'The microstructure and mechanical properties of unidirectionally solidified Al− Si alloys', *Journal of materials science*, 1989, **24**(6), 2065-2070.
19. C. Caceres, I. L. Svensson, and J. Taylor: 'Strength-ductility behaviour of Al-Si-Cu-Mg casting alloys in T6 temper', *International Journal of Cast Metals Research*, 2003, **15**(5), 531-544.
20. Warmuzek: 'Introduction to Aluminum-Silicon Casting Alloys ', *ASM*, 2004, 5.
21. A. M. A. Mohamed, A. M. Samuel, F. H. Samuel, and H. W. Doty: 'Influence of additives on the microstructure and

tensile properties of near-eutectic Al-10.8%Si cast alloy', *Materials and Design*, 2009, **30**(10), 3943-3957.

22. N. Alexopoulos and S. Pantelakis: 'Quality assessment of artificially aged A357 aluminum alloy cast ingots by introducing approximate expressions of the quality index <i>Q</i> <sub> <i>D</i> </sub&gt', *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2004, **35**(10), 3079-3089.
23. M. Drouzy, S. Jacob, and M. Richard: 'Interpretation of Tensile Results by Means of Quality Index and Probable Yield Strength - Application to Al-Si7 Mg Foundry Alloys - France', *Int Cast Met J*, 1980, **5**(2), 43-50.
24. C. H. Cáceres, T. Din, A. K. M. B. Rashid, and J. Campbell: 'Effect of aging on quality index of an Al-Cu casting alloy', *MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY*, 1999, **15**(6), 711-716.
25. C. H. Cáceres, M. Makhlouf, D. Apelian, and L. Wang: 'Quality index chart for different alloys and temperatures: a case study on aluminium die-casting alloys', *Journal of Light Metals*, 2001, **1**(1), 51-59.

1.3. A adição de cobre ao alumínio

O cobre tem como função na liga o aumento da resistência mecânica com o envelhecimento, formando precipitados metaestáveis na solução sobressaturada de α, bloqueando desta forma o movimento das deslocações. [148, 149]

A adição deste elemento de liga ao sistema Al-Si leva a um ligeiro aumento da fluidez e a um decréscimo da temperatura eutética (L→ Al + Si) em cerca de 1,8 °C por cada 1% de adição.[50]

A solidificação de uma liga Al-Cu hipoeutética inicia-se com a precipitação de α e esta fase enriquece em Cu até ser atingido o ponto de *solvus* com 5,65% em Cu. O líquido enriquece em Cu rapidamente até ser atingida a temperatura eutética. À medida que o arrefecimento no estado sólido ocorre, o cobre vai sendo segregado pela fase α, enriquecendo a fase eutética rica em cobre - a fase θ. A microestrutura final é então composta por $\alpha_{primário}$ e $\alpha_{eutético}$ + θ - Figura 149.[150]

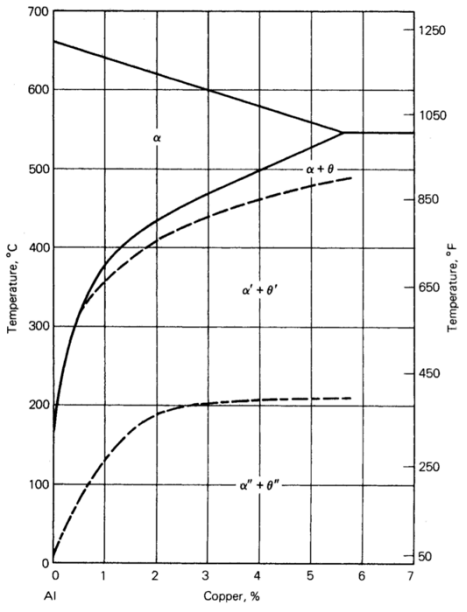


Figura 149 – Diagrama de equilíbrio Al-Cu.[151]

A fase θ tem uma estrutura tetragonal e um parâmetro de malha a = 0,6053 e c = 0,4870 nm.[152] Alguns relatos indicam, que na presença de alguns substratos, tais como partículas ricas em Fe e partículas de TiB_2, esta fase tem tendência a nuclear. Existem também indicações que apontam como partículas nucleadoras da fase θ o óxido $(Al,P)O_2$.[50, 115, 153, 154]

O efeito das partículas de TiB_2 foi razoavelmente estudado na precipitação destas fases. Aparentemente, a fase θ é capaz de precipitar nas interfaces laterais dos prismas de TiB_2 segundo os planos $\{012\}Al_2Cu||\{11\bar{2}0\}TiB_2$ e $\{200\}Al_2Cu||\{10\bar{1}0\}TiB_2$.[154]

Devido a esta capacidade de nucleação por parte de TiB_2, alguns autores apontam para uma diminuição significativa da segregação interdendrítica da fase θ porque esta precipita de forma fina e homogénea na matriz quando existe inoculação.[115]

Outro caso razoavelmente documentado (à excepção do estudo epitaxial) foi o da precipitação da fase θ nas faces de β-Al_5FeSi, que sugere que estas partículas servem como agentes nucleadores, mas sem alteração da temperatura para a qual a fase θ precipita.[50]

Retomando a solidificação do grupo Al-Si, a adição de Cu ao sistema binário complica um pouco mais a questão.

Partindo do princípio que o teor de Si oscila entre 4,5 a 9,4% e o de Cu entre 1 a 2 %, como ocorrem nas ligas 355 e 354 respetivamente, pode analisar-se o diagrama AlCuSi para esta gama de composição química, como se esquematiza na Figura 150.

Usando esta figura como ponto de partida, a solidificação inicia-se com a precipitação de α e, à medida que esta ocorre, enriquece em Si até a ocorrência da reação eutética, L → α + Si entre 577 e 525 °C. Enquanto ocorre enriquecimento em Si, o líquido também vai ficando intensamente valorizado em cobre até a ocorrência da possível reação eutética L → α + θ entre 547 e 525 °C, para em seguida acontecer a última reação L → α + Si + θ a 525 °C.[155]

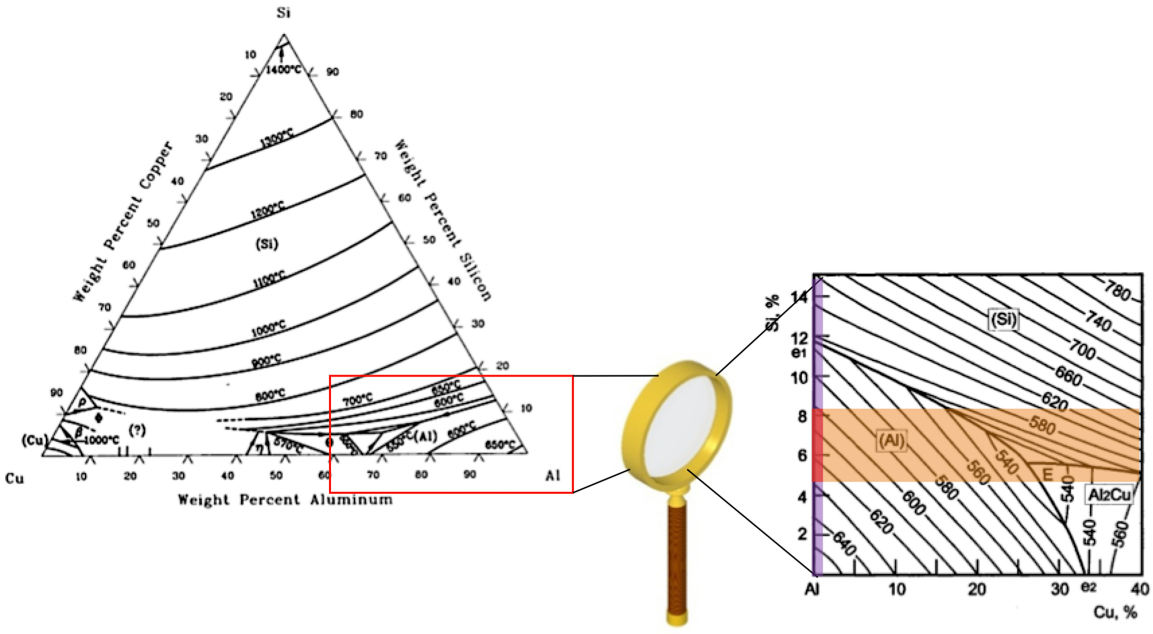


Figura 150 - Pormenor do diagrama de equilíbrio Al-Cu-Si que representa a projeção de *liquidus*. O intervalo de composição química das ligas 354.0 e 355.0 está representado a cor vermelha.[155, 156]

Se a Figura 150 for observada mais detalhadamente, poderá haver uma subtil alteração à sequência de solidificação que reside na eliminação da reação eutética binária entre o cobre e o alumínio, surgindo desta forma, logo à partida, duas hipóteses de percurso de solidificação.

Primeira hipótese

1. α
2. $L \rightarrow \alpha + Si$
3. $L \rightarrow \alpha + \theta$
4. $L \rightarrow \alpha + Si + \theta$

Segunda hipótese

1. α
2. $L \rightarrow \alpha + Si$
3. $L \rightarrow \alpha + Si + \theta$

Obviamente, estes dois tipos de solidificação irão traduzir-se em diferentes tipos de microestrutura.

Para a primeira hipótese, a microestrutura será constituída por uma matriz de α assim como por silício eutético oriundo de 2 momentos de solidificação, por θ e por colónias constituídas por $\alpha + \theta$.

Pelo trabalho realizado no decorrer desta tese de doutoramento em tratamentos térmicos de solubilização, foi possível detetar que quer a reação 4 da primeira hipótese de solidificação, quer a reação 3 da segunda hipótese, originam um aglomerado de fases que apresenta uma estrutura fina e muito complexa (Figura 152) e que o silício se encontra distribuído no interior deste aglomerado sob a forma de pequenas partículas (Figura 151 e Figura 153) que crescem à medida que o tempo de solubilização progride.

Para a segunda hipótese, a microestrutura será semelhante à primeira, mas com a supressão de θ eutético. Alguns autores designam a fase θ, que é encontrada na segunda hipótese, como θ massivo ou em bloco (Figura 154). [50, 157]

Até ao momento, não existe explicação fundamentada relativamente à formação das colónias de θ. Aparecem no entanto algumas abordagens que referem que a formação deste tipo de colónias se deve ao encapsulamento de bolsas de líquido devido ao avanço das dendrites.

Alguns autores atribuem o nome de formação de rosetas ao formato das bolsas de θ. Aparentemente estas têm apenas um local de nucleação. Esta dedução advém do facto de que os planos cristalográficos de alumínio do interior da roseta são os mesmos da matriz

que a rodeia, além de que, após contrastação química profunda, as lamelas aparentam provir do mesmo núcleo.[158]

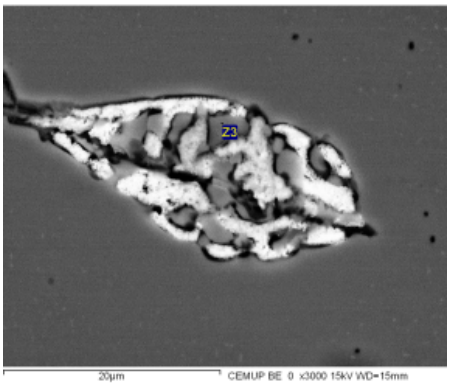


Figura 151 – Bolsa da fase θ após aquecimento até 490 °C e arrefecida rapidamente em água.

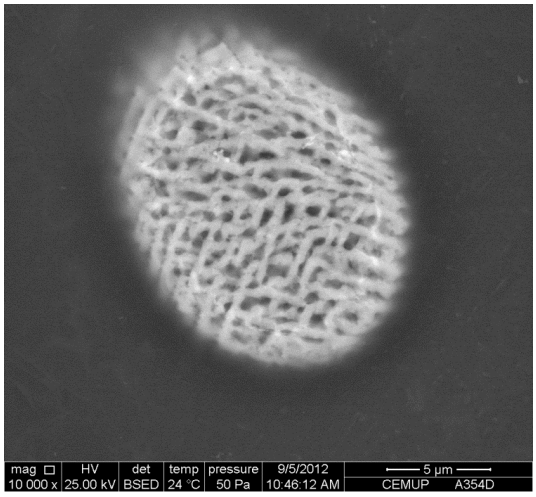


Figura 152 – Bolsa da fase θ em bruto de vazamento na liga 354.

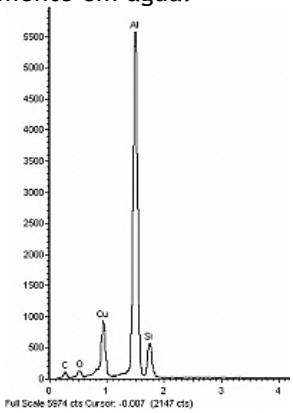


Figura 153 – Espetro químico presente numa das partículas da bolsa da fase θ demonstrando a presença de Si.

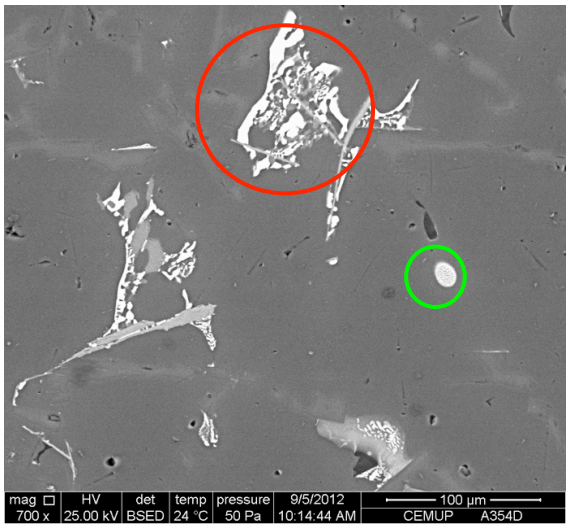


Figura 154 - Micrografia exemplificativa do θ massivo e do θ eutético de uma microestrutura 354.0. No interior do círculo vermelho está uma colónia de θ massivo. No interior da elipse verde está uma colónia de θ eutético. Na **Figura 152** é possível observar a estrutura intricada desta bolsa.

Aparentemente, a nucleação de θ no interior destas bolsas dá-se de forma heterogénea na interface de α e cresce de forma simultânea com o α da célula, dando origem a um eutético degenerado.[159, 160] O efeito de degeneração do eutético é tanto maior quanto mais lenta for a velocidade de solidificação.[160] Apesar da forma do eutético ser irregular (cada lamela pode ter disjunções (Figura 155)), este obedece à relação de Jackson e Hunt que postula que o espaçamento entre lamelas (λ) obedece a:

$$C = \lambda^2 . v \qquad \textbf{. 16}$$

onde v é a velocidade de solidificação e C é uma constante. Perante esta condição, a equação só é válida se, quando a velocidade aumenta, o espaçamento interlamelar diminuir.[160]



Figura 155 - Esquematização do eutético degenerado onde é possível ver as descontinuidades que ocorrem no seu interior.

As descontinuidades observadas no interior destas células poderão ser atribuídas à presença de Si, Ag ou outras impurezas.[153, 160] Para o esclarecimento destas questões poderia ser tentada a experimentação de μ-XRF (Micro X-ray Fluorescence) que, até ao momento, não aparenta ter sido efetuada neste tema.

Existem indicações de que o crescimento destas colónias se dá de forma extremamente rápida. Alguns autores apontam para uma velocidade de crescimento de 2,4 $cm.s^{-1}$ após a nucleação que acontece para sobrearrecefecimentos da ordem dos 25 K. Algumas abordagens teóricas apontam para um ângulo de contacto com a superfície nucleadora de α de 24,6 º. Até ao momento ainda não foi possível determinar qual é a distribuição estatística de nucleadores no interior da célula eutética primária (Al + Si).[159]

Existe ainda no entanto a possibilidade de formação de θ massivo se a taxa de arrefecimento for demasiado lenta, permitindo que o cobre difunda das pseudo-lamelas e se agregue. Numa demonstração teórica, Kim *et al.*[159] mostrou que para uma célula (ou roseta) de 2 μm, se esta permanecesse durante 2 minutos a 500 °C, o cobre no interior da

célula conseguiria difundir 3 μm, permitindo o coalescimento total de θ lamelar, assumindo uma forma final de partícula facetada e alongada.[159] Estranho é o facto de que a espécie massiva possa co-existir com a espécie lamelar. Relativamente a este facto, não foram encontradas quaisquer explicações.

Posto isto, se de facto estas bolsas são formadas devido ao encapsulamento das dendrites, é de esperar que a dimensão das rosetas seja menor e a distribuição destas seja mais homogénea, mantendo ainda o aspeto de eutético degenerado se forem impostas taxas de arrefecimento mais elevadas. Como resultado, ter-se-á uma maior quantidade de braços dendríticos secundários capazes de encapsular gotas de líquido mais pequenas e de estrutura fina.[158, 159, 161]

Em súmula, pode-se afirmar que a adição de cobre ao sistema binário Al-Si envolve duas consequências imediatas:

1. Cobre em solução sólida;
2. Formação de um composto Al_2Cu – θ.

A formação da fase θ pode ter dois aspetos: lamelares ou massivos, que podem coexistir na mesma microestrutura. O ideal desejado numa microestrutura seria a ausência da fase θ. Uma vez que muito dificilmente este tipo de situação acontece, o melhor seria obter sempre a estrutura lamelar pois permite uma melhor dissolução no tratamento térmico de solubilização.

É conhecido que um dos fatores mais importantes no controlo do espaçamento lamelar é a taxa de arrefecimento. No entanto, não existe explicação até ao momento de qual a razão da coexistência das duas fases (massivo e lamelar), se aparentemente estas sofrem a mesma imposição térmica.

1.4. A adição de Mg ao grupo AlSiCu

A adição deste elemento às ligas AlCuSi justifica-se porque o Mg oferece caraterísticas interessantes no aumento da resistência mecânica. A fase responsável pela elevada resistência é a fase Mg_2Si que apresenta 0,7% de solubilidade na matriz de alumínio.[16]

A compreensão da solidificação com o uso do Mg é bastante complexa e pouca informação existe sobre o que realmente acontece numa determinada liga. O problema reside no facto de que são formadas diferentes fases mediante o balanceamento de Cu, Si e Mg. Alguns autores apontam como principal dificuldade, na descrição teórica da curva de arrefecimento de uma liga quaternária AlCuMgSi, a formação de uma fase quaternária,

vulgarmente denominada por fase Q ($Al_5Cu_2Mg_8Si_6$)[xxxvii] que existe praticamente em todos os domínios de fases (Figura 156 e Figura 157).[162] A formação desta fase dificulta e muito a descrição teórica de uma curva de solidificação para uma determinada composição que poderá apenas ser feita com recurso a simuladores termodinâmicos que calculam a curva de solidificação, por exemplo, o ThermoCalc®.

Existe, no entanto, a possibilidade de analisar a formação de cada uma das fases em DSC (*Differential Scanning Calorimetry*).

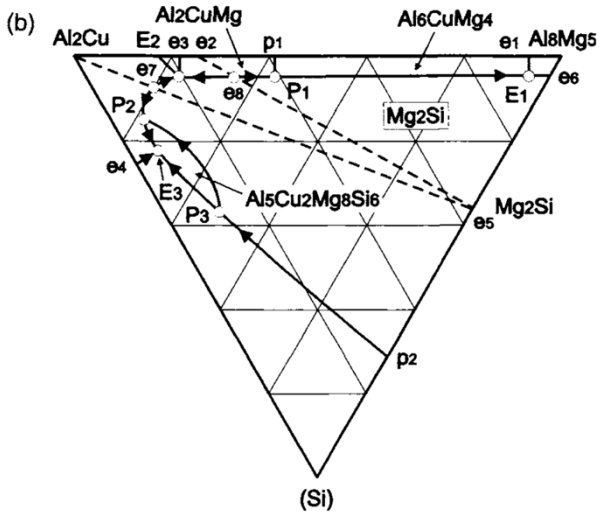


Figura 156 – Diagrama de fases do sistema Al_2Cu-Si-Al_8Mg_5 na zona mais rica em alumínio. [163]

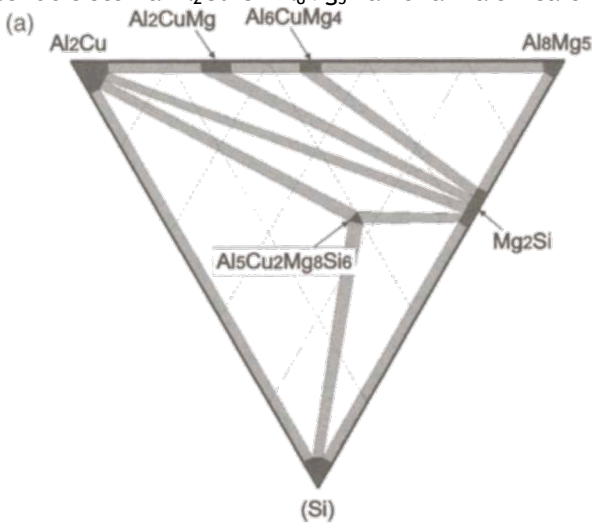


Figura 157 – Domínios de fases presentes no estado sólido do sistema Al_2Cu-Si-Al_8Mg_5 em zonas mais ricas em alumínio.[164]

A descrição completa da Figura 156 só é possível se a esta estiver associada uma tabela de reações invariantes, bivariantes e monovariantes como se segue:

[xxxvii] - A estrutura desta fase é HC com a = 1,032 nm, c = 0,405 nm e densidade igual a 2,79g/cm^3

Tabela 12 - Reações invariantes do sistema AlCuMgSi.[165]

Reação	Ponto na Figura 156	Concentração na fase líquida			T (°C)
		% Cu	% Mg	% Si	
L ⇨ (Al) + Mg_5Al_8 + Mg_2Si + $CuMg_4Al_6$	E_1	1,5	32,9-33	0,3	444-448
L + $CuMgAl_2$ ⇨ (Al) + Mg_2Si + $CuMg_4Al_6$	P_1	10	25,5	0,3	467
L⇨(Al) + Mg_2Si + $CuMgAl_2$ (*quasi*-ternária)	e_8	23	10,5	0,3	516
L ⇨ (Al) + $CuAl_2$ + $CuMgAl_2$ + Mg_2Si	E_2	30-33	6,1-7,1	0,3-0,4	500
L ⇨ (Al) + $CuAl_2$ + Mg_2Si (*quasi*-ternária)	e_7	31,5	3,9	2,3	515
L + Mg_2Si ⇨ (Al) + $CuAl_2$ + $Cu_2Mg_8Si_6Al_5$	P_2	31	3,3	3,3	512
L ⇨ (Al) + $CuAl_2$ + $Cu_2Mg_8Si_6Al_5$ + (Si)	E_3	28	2,2	6	507
L + Mg_2Si + (Si) ⇨ (Al) + $Cu_2Mg_8Si_6Al$	P_3	13,8	3,3	9,6	529

Tabela 13 - Reações bivariantes e monovariantes do sistema AlCuMgSi.[166]

Reação bivariante ✷	Área na Figura 156	T (°C)	Reação monovariante	Curva na Figura 156	T(°C)
L ⇨ (Al) + Al_8Mg_5	e_1-E_1-e_6- Al_8Mg_5	450-444	L ⇨ (Al) + Mg_5Al_8 + Mg_2Si	e_6-E_1	450-444
L ⇨(Al)+T	e_1-E_1-P_1-p_1	467-444	L ⇨(Al) + Mg_5Al_8 + Mg_2Si +T	e_1-E_1	449-444
L ⇨(Al)+S	p_1-P_1-E_2-e_3	518-467	L ⇨(Al) + Mg_2Si + T	P_1-E_1	467-444
L ⇨(Al)+Al_2Cu	Al_2Cu-e_4-E_3-P_2-E_2-e_3	448-500	L ⇨(Al) + Mg_2Si + S	e_8-E_1 e_8-P_1	516-467
L ⇨(Al)+(Si)	(Si)-e_4-E_3-P_3-p_2	577-507	L ⇨(Al) + $CuAl_2$ + Mg_2Si	e_3-E_1	515-500
L ⇨(Al)+Q	P_3-E_3-P_2	529-507	L + (Al) + Mg_2Si ⇨ (Al) + Q	P_3-P_2	529-512
L ⇨(Al)+Mg_2Si	p_2-P_3-P_2-E_2-P_1-E_1-e_6	595-444	L ⇨ (Al) + Mg_2Si + (Si)	p_2-P_3	555-529
			L ⇨ (Al) + (Si) + Q	P_3-E_3	529-507
			L ⇨(Al) + $CuAl_2$ + (Si)	e_4-E_3	525-507
			L ⇨ (Al) + $CuAl_2$ + Q	P_2-E_3	512-507
✷S- Al_2CuMg, T - Al_6CuMg_4, Q - $Al_5Cu_2Mg_8Si_6$					

A combinação dos vários elementos tem um efeito preponderante nas propriedades mecânicas e nas temperaturas a que os tratamentos térmicos devem ser realizados (Figura 158, Figura 159 e Figura 160).

A partir da Figura 158 e da Tabela 14, alguns autores conseguiram subdividir o grande conjunto de reações em dois grupos de sistemas *quasi*-ternários - : Al-Al_2Cu-Mg_2Si e Al-Al_2CuMg-Mg_2Si, permitindo a seleção de algumas fases de interesse. Existem no entanto alguns desvios relativamente ao diagrama de equilíbrio de fases.

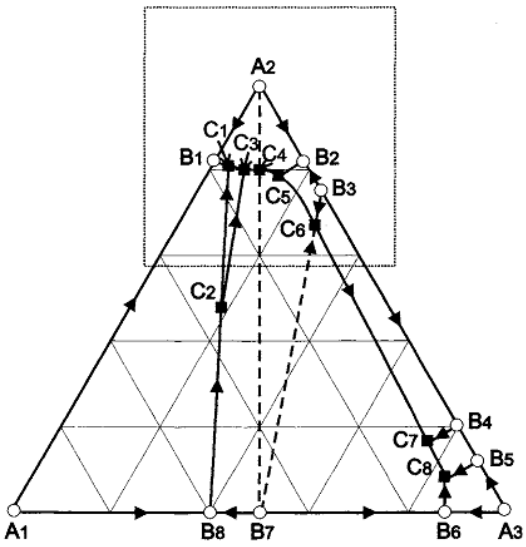


Figura 158 - Diagrama de fases onde está representada a solubilidade máxima no estado sólido dos vários elementos.[165]

Tabela 14 - Limites de solubilidade no estado sólido para o sistema AlCuMgSi.[167]

Ponto na Figura 158	% Si	% Cu	% Mg	T(°C)	Fases em equilíbrio com (Al) ✷
A_1	1,65	-	-	577	(Si)
A_2	-	5,7	-	547	Al_2Cu
A_3	-	-	17,4	450	Al_8Mg_5
B_1	1,1	4,9	-	525	(Si)+Al_2Cu
B_2	-	3,9	1,5	507	Al_2Cu+S
B_3	-	3	2	518	S
B_4	-	0,7	9,8	467	S + T
B_5	-	0,2	12	449	T + Al_8Mg_5
B_6	0,1	-	15,3	449	Mg_2Si + Al_8Mg_5
B_7	0,68	-	1,17	595	Mg_2Si
B_8	1,1	-	0,85	555	Mg_2Si + (Si)
C_1	0,77	4	0,3	507	(Si) + Al_2Cu + Q
C_2	0,77	1,05	0,4	529	Mg_2Si + (Si) + Q
C_3	0,35	3,85	0,6	512	Mg_2Si + Al_2Cu + Q
C_4	Nd	Nd	Nd	515	Mg_2Si + Al_2Cu
C_5	0,05	3,7	1,4	500	Al_2Cu+ S + Mg_2Si
C_6	>0,1	Nd	Nd	516	S + Mg_2Si
C_7	>0,1	0,7	9,8	Nd	S + T + Mg_2Si
C_8	>0,1	0,2	12	Nd	T + Mg_2Si + Al_8Mg_5
✷S- Al_2CuMg, T - Al_6CuMg_4, Q - $Al_5Cu_2Mg_8Si_6$					

Os autores afirmam que estas diferenças se devem a reações peritéticas incompletas e a questões de difusão dos vários elementos durante a solidificação.[167]

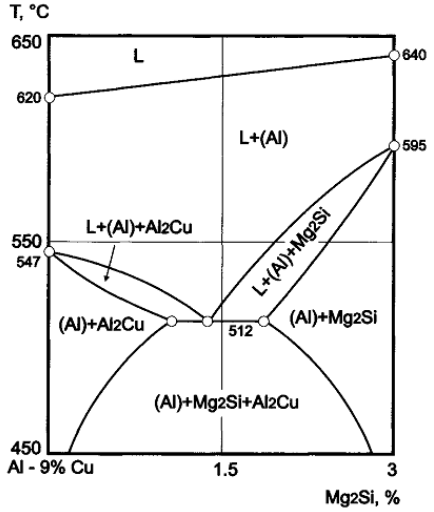


Figura 159 – Seção do diagrama *quasi*-ternário (Al)-Al_2Cu-Mg_2Si.[168]

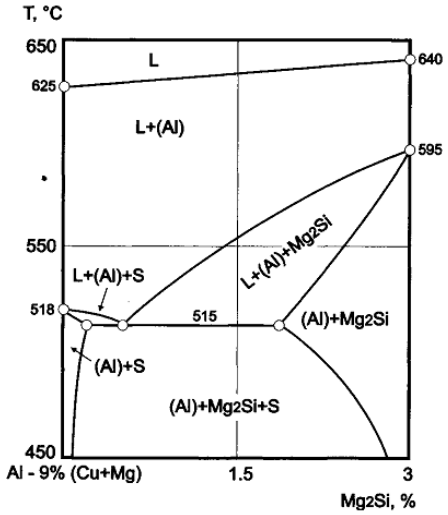


Figura 160 – Seção do diagrama *quasi*-ternário (Al)-Al_2CuMg-Mg_2Si.[168]

Após o que foi apresentado, facilmente se compreende a dificuldade da caraterização deste sistema quaternário. No entanto, é possível fazer uma análise cuidada das características de uma determinada liga (por exemplo, relativamente às temperaturas máximas de solubilização) recorrendo a estes dados termodinâmicos.

A nucleação de muitos destes constituintes é difícil de explicar uma vez que quando estes são abordados por estudos de alguns autores, apenas são referidos no envelhecimento e não na solidificação. Ou seja, existe pouquíssima informação sobre a formação destas fases durante a solidificação. Existem no entanto algumas pistas relativamente à nucleação de Mg_2Si que é a fase mais vulgarmente encontrada. Alguns autores suspeitam que esta fase nucleie nas partículas de Si eutético. Teoricamente o Si não modificado por aditivos

químicos possui semelhanças epitaxiais[xxxviii] suficientes para poder nuclear o Mg_2Si. No entanto este facto ainda não foi comprovado em TEM.[73] Fica por comprovar no entanto se para o caso do silício modificado existe algum efeito de nucleação ou não.

1.5. O efeito do hidrogénio nas ligas de alumínio

O hidrogénio é uma das impurezas que inevitavelmente fazem parte das ligas de alumínio. Este elemento tem como consequência na liga a formação de porosidade se o limite de solubilidade for ultrapassado, podendo ter efeitos catastróficos no desempenho da peça fundida.[169, 170]

O hidrogénio tem uma solubilidade bem maior no alumínio líquido do que no sólido, o que faz com que, durante a solidificação, o sólido rejeite o hidrogénio para o interior do líquido. Perto do final da solidificação, o limite de solubilidade do hidrogénio no líquido poderá ser ultrapassado, causando a formação de bolhas gasosas.[171]

Há autores que apontam para 2 tipos de formações de porosidade causada pelo hidrogénio:

1. Porosidade interdendrítica de elevada dimensão (da ordem das dezenas às centenas de micra) que se forma durante a solidificação[xxxix] originando no interior dos poros pressões superiores à pressão atmosférica;
2. Porosidade de tamanho da ordem do mícron e que normalmente não tem relevância. [172]

Segundo alguns autores, o hidrogénio não tem qualquer efeito na fluidez da liga, nem quando são feitas adições de afinadores de grão. [173]

Caso há em que é benéfica a presença de porosidade nas peças fundidas. A presença destas porosidades permite que o efeito de concentração de tensões diminua bastante comparativamente com o efeito provocado por microrechupes. Dentro destes casos estão algumas espumas de alumínio que são fabricadas para aplicações insonorizantes no ramo automóvel. Devido ao aparecimento destas tecnologias de fabrico de peças, alguns autores estudaram o efeito de variáveis externas manipuláveis para o controlo efetivo da porosidade. Dentro destas variáveis surge o controlo da pressão externa do fundido. Segundo a equação 17, este é um dos parâmetros possíveis de ser trabalhado. Normalmente, a pressão externa resulta da aplicação de Árgon sobre o fundido e moldação.

[xxxviii] - Pode-se encontrar mais detalhes na pag. 56
[xxxix] - A porosidade pode-se formar antes ou após o aparecimento de microrechupes

Aparentemente o sistema é bastante sensível à aplicação de pressões externas durante a solidificação.[174] Como já foi referido, existem alguns elementos químicos que favorecem a formação de porosidade. Sobre este tópico alguns autores conseguiram correlacionar a forma de ocorrência do eutético Al-Si provocado por alguns elementos químicos e o tipo de porosidade que surge. Aparentemente, a forma de ocorrência da porosidade está diretamente ligada com as várias formas de solidificação eutética tal como estão representadas na Figura 20 da página 23.

Evidentemente, para efeitos de porosidade semelhante, o teor necessário de cada um dos elementos modificadores é diferente. Desta forma, os elementos mais nefastos à formação de porosidade são o Ca e Ba e o menos severo é o Y. De forma bastante curiosa, o aumento de porosidade está inversamente ligado ao teor destes elementos. Pensa-se que tenha a ver com a modificação da malha do fluxo de líquido que altera a permeabilidade do emaranhado sólido provocado pela modificação da ocorrência do eutético. [175]

Alguns autores suportam a ideia de que o efeito labiríntico e a permeabilidade da malha sólida que se vai formando no líquido são determinantes na formação dos poros uma vez que são estes que determinam a queda de pressão que existe nas zonas interdendritícas. Se a queda de pressão for suficiente, não existe barreira de nucleação de poros sendo possível que estes se formem de forma imediata. [176]

Apesar de alguns avanços importantes na previsão de formação da porosidade, ainda não foi encontrada a equação matemática ideal que defina na totalidade a formação e concentração de poros.

Os elementos de liga presentes representam um papel importante na formação de porosidade. A título de exemplo, é conhecido que, para valores superiores a 0,005% de Ca, e acima de 0,5% de Mg, existe um aumento da captação de hidrogénio levando à formação de porosidade.[177, 178] Por outro lado, alguns elementos como o Cu e o Si tendem a diminuir a solubilidade do hidrogénio na liga.[171]

Admitindo à partida que existe hidrogénio dissolvido no banho em quantidade suficiente (≥ 10 ml/100g), a porosidade forma-se em pelo menos 3 situações ao mesmo tempo ou de forma separada:

1. Nucleação num substrato favorável;
2. Saturação do líquido e formação da fase gasosa;
3. Diminuição de pressão na zona interdendrítica e formação do poro. [179, 180]

Alguns autores estudaram o efeito da alumina e do óxido de Sr na propensão à formação de poros. Os resultados encontrados, demonstram que, na presença de Al_2SrO_3, se formavam poros, mas que os poros de maior dimensão tinham sido nucleados na alumina presente no banho. Este facto, segundo os autores, prende-se com a ocorrência de minúsculas bolsas de metal que ficam aprisionadas no interior da película de alumina que não permitem a difusão do hidrogénio para outras zonas.[xl] Estas películas de alumina foram encontradas principalmente junto à periferia do fundido e pensa-se que esta localização tenha a ver com a forma de enchimento do fundido. Estes autores também deduziram que a forma do poro está diretamente ligada com a forma da partícula que serve de substrato nucleador. Tendo isto como base, os poros que foram encontrados, devido às inclusões de Al_2SrO_3 e de alumina, têm um aspeto esferoidal e provêm de inclusões relativamente globulares. Os poros formados por inclusões do tipo bifilme têm um aspeto mais alongado. [180] Relativamente à temática de nucleação em bifilmes de óxido, Campbell *et al*. [181] realizaram experimentação extensiva e conseguiram identificar formas possíveis de nucleação e crescimento de poros entre a interface das duas membranas do bifilme. Aliás o trabalho desenvolvido por este autor é tão extenso que aqui será apenas mencionada uma pequena fração. Para mais informações sobre este tema, deverá ser consultado a fonte [181]. Segundo este autor, a descoberta dos bifilmes surgiu aquando da realização do ensaio de pressão reduzida para banhos metálicos com um teor de hidrogénio bastante baixo. As amostras oriundas destes banhos apresentavam uns defeitos internos que se assemelhavam a fissuras que muitas das vezes se propagam em toda a extensão do fundido. À medida que o teor de hidrogénio aumentava nos banhos, os defeitos passavam a ter o aspeto de lentes biconvexas e, para teores ainda mais altos, tinham o aspeto de esferas. Na Figura 161 é possível ver o aspeto tubular dos bifilmes. Alguns desenvolvem-se até ficarem com a forma de esferas, outros há que mantém um aspeto de membrana e ainda outros que tem uma forma intermédia semi-tubular.[181] Segundo este autor, os bifilmes estão sempre presentes no banho metálico e durante o enchimento são sempre formados novos filmes. Alguns por turbulência, outros por reação com o meio exterior e ainda outros devido à movimentação de bolhas gasosas no meio líquido que deixam para trás no seu rasto membranas enroladas com a forma de tubos. Existe no entanto a hipótese de diminuir a quantidade de bifilmes no enchimento com o recurso a filtros. Este facto levou (e ainda leva) em erro alguns

[xl] - A maioria dos autores designa este fenómeno por “double film” ou “bifilm”.

fundidores que pensam ser possível filtrar as bolhas gasosas, quando de facto o que acontece é a remoção de substratos nucleadores de poros.[181]

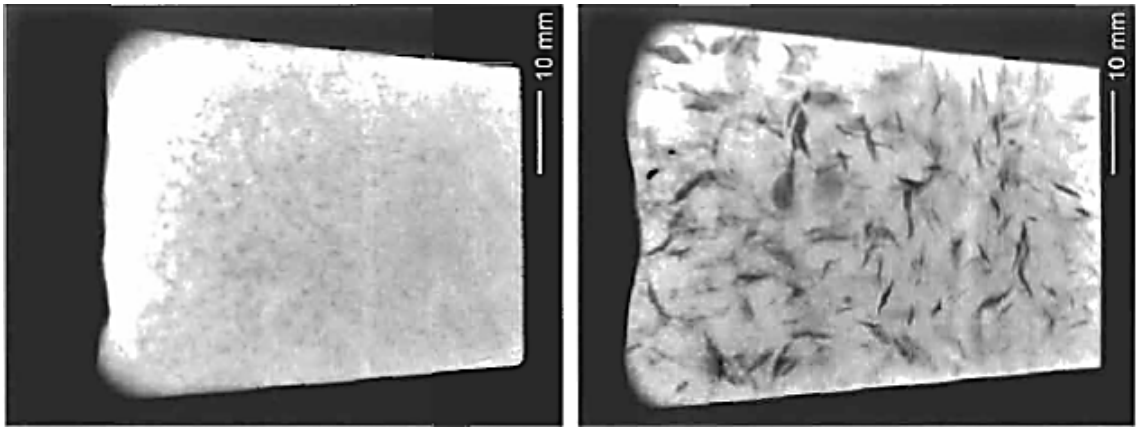


Figura 161 – Amostras radiografadas com teor baixo de hidrogénio. À esquerda está uma amostra solidificada a 1 atm; à direita está uma amostra solidificada a 0,01 atm.[181]

Campbell *et al*. [181] ainda propõem vários modelos de crescimento dos poros a partir de vários tipos de bifilmes. O mais simples consiste num desdobramento de um bifilme planar que tende a crescer para uma forma biconvexa que, no seu estado final, forma uma esfera gasosa - Figura 162. Para filmes circinais, Campbell propõe um desenrolamento devido a pequenos inchamentos locais, dando origem a um desenrolamento total. Uma sequência tipo é proposta na Figura 163. Este tipo de mecanismo assemelha-se ao desenrolamento de um bote salva-vidas com enchimento automático.

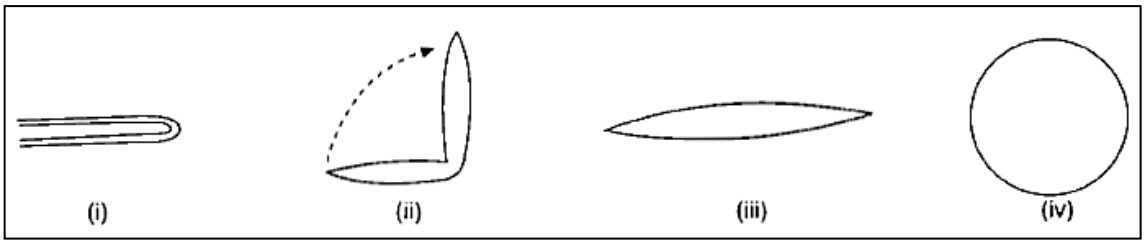


Figura 162 –Desdobramento simples e inflação do bifilme.[181]

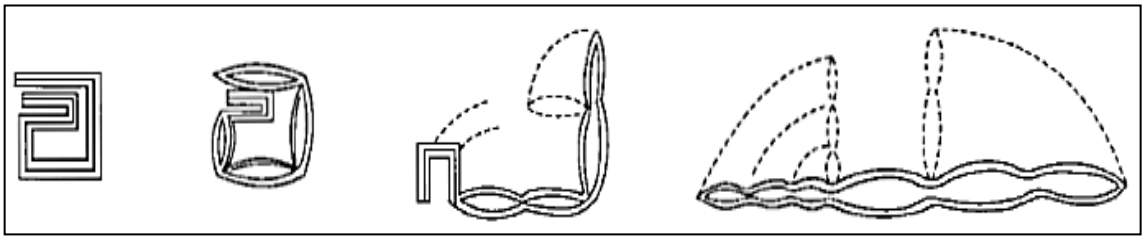


Figura 163 – Desdobramento de um bifilme circinal.[181]

Se o teor de hidrogénio no banho for suficientemente alto ou caso exista tempo de difusão de hidrogénio muito alto, o bifilme pode até abrir e o crescimento do poro dá-se no

exterior deste. Este mecanismo está patente na Figura 164. Caso a precipitação de hidrogénio aconteça já numa fase muito avançada da solidificação, a inflação do bifilme é acompanhada pela diminuição local da pressão. A forma final do poro nestes casos é de aspeto irregular (Figura 165). [181]

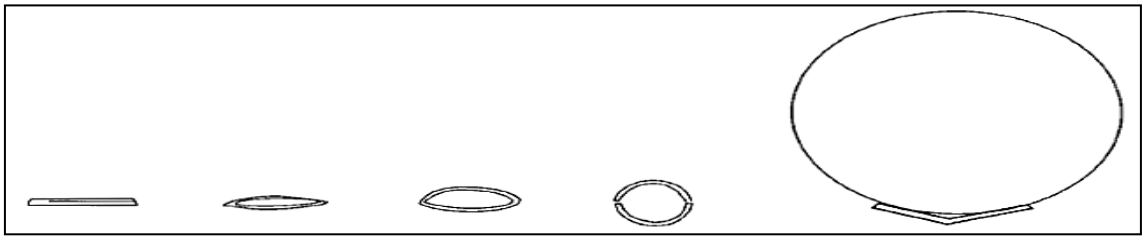


Figura 164 – Inflação do bifilme para valores tão elevados de pressão que este rompe e o crescimento do poro dá-se no exterior da membrana.[181]

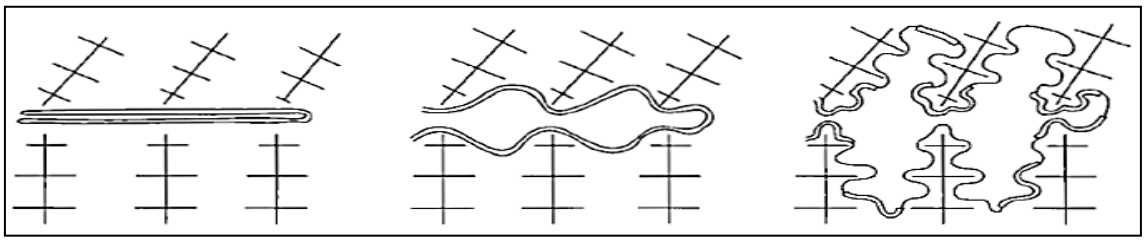


Figura 165 – Inflação do bifilme num estado avançado da solidificação. A forma final do poro é irregular.[181]

Alguns autores sugerem que a formação de poros de hidrogénio se dá na zona de coerência entre duas dendrites onde a fração de fase sólida é mais elevada ou junto à interface de 2 ou mais grãos. A fração sólida para a qual o teor de hidrogénio é mais favorável à segregação de H_2 é normalmente da ordem de 0,7.[179] No entanto, segundo outros autores, o valor de fração sólida para o qual a fase gasosa se forma é fortemente dependente do teor inicial em H_2. Quanto maior for o teor inicial em hidrogénio menor é a fração sólida necessária à formação da fase gasosa (Figura 166).

Pensa-se que a formação do poro e do crescimento deste não depende somente da segregação de H_2 e da redução de pressão local provocada pela contração metálica, mas que também depende da contração metálica que tende a gerar pressões que permitem de forma estável (do ponto de vista termodinâmico) a formação de uma bolha gasosa (Figura 167). [179, 182]

É facilmente visível na Figura 168 que a solubilidade do hidrogénio é muito pequena, mesmo quando a liga se encontra no estado líquido.

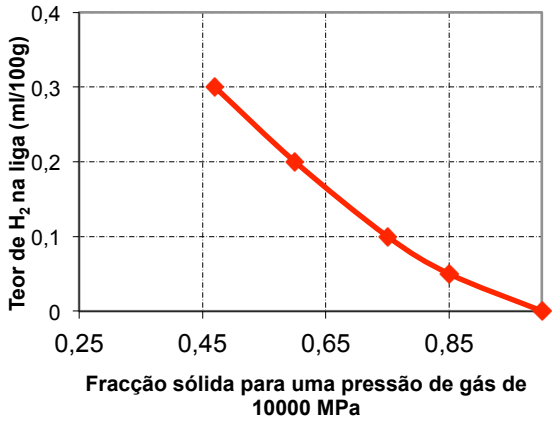


Figura 166 - Evolução da fração sólida para diferentes teores de hidrogénio. A pressão parcial de H_2 de referência escolhida foi de 10000 MPa. Os dados foram obtidos diretamente a partir de modelos matemáticos presentes em [183] assim como a pressão parcial em causa.



Figura 167 - Esquematização da progressão da solidificação e da redução de pressão no seio interdendrítico. Nota: a curva não está à escala da figura das dendrites.[183]

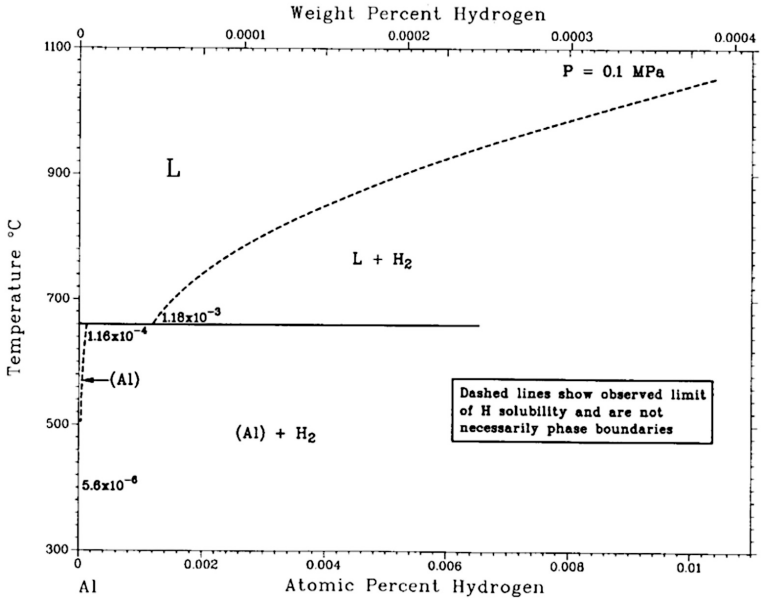


Figura 168- Diagrama de equilíbrio Al-H.[184]

A melhor compreensão da segregação de H_2 durante a solidificação pode ser obtida através da Figura 169 onde está representada a solubilidade do hidrogénio à medida que a solidificação ocorre.

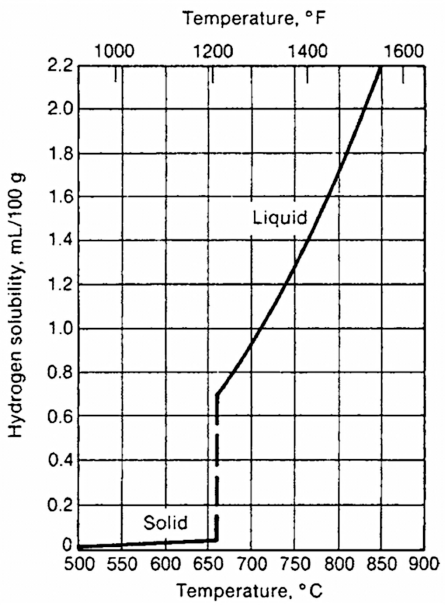


Figura 169 – Solubilidade do hidrogénio durante a solidificação do alumínio. Fonte: [185]

Depreende-se imediatamente que existe uma abrupta redução da solubilidade do hidrogénio na mudança de fase líquido/sólido.

Outros autores postularam ainda o balanço entre pressões para a formação de um poro.

A condição para a qual a formação de um poro é possível é representada por:

$$P_g \geq P_0 + \rho_L gh + P_S + P_\sigma \qquad \textbf{. 17}$$

onde P_g 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. Quando a pressão do gás presente na liga é suficiente para superar o conjunto das outras pressões é gerado um poro.

Também é conhecido que a dimensão e distribuição dos poros é bastante influenciada pela taxa de arrefecimento imposta durante a solidificação, pelo teor de hidrogénio inicial e pela difusão do gás (Figura 170). [62, 176, 183]

A dimensão dos poros diminui à medida que a taxa de arrefecimento aumenta. Existem duas explicações possíveis para este tipo de relação.

A primeira parte do princípio que, devido à elevada taxa de arrefecimento, são formados novos grãos, permitindo um aumento da interface disponível para a nucleação dos poros.

Por outro lado, com taxas de arrefecimento mais altas, o DAS e SDAS também diminuem, restringindo desta forma o tamanho máximo admissível que o poro pode tomar.

A segunda assume que, devido à diminuição do tempo de solidificação, o hidrogénio não tem tempo para difundir para o interior do líquido, inibindo assim o seu crescimento.[62]

De uma forma geral, é possível afirmar que a fração volúmica de poros e a dimensão destes aumenta com o teor inicial de hidrogénio e para taxas de arrefecimento pequenas. [183, 186]

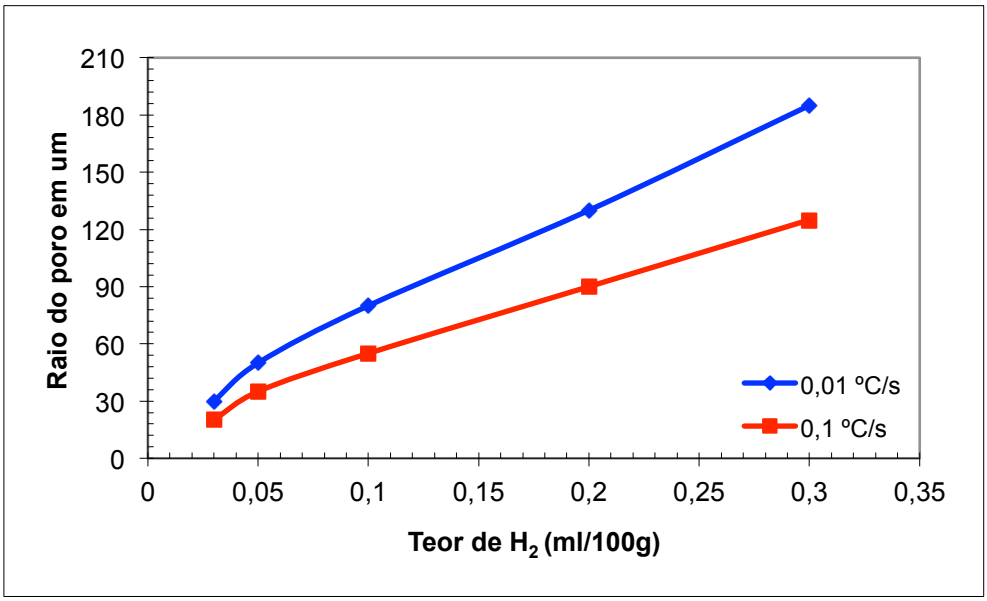


Figura 170 – Efeito do teor de hidrogénio na dimensão do poro para duas taxas de arrefecimento.[183]

1.5.1. Métodos de avaliação do teor de hidrogénio

A avaliação do teor de hidrogénio é um parâmetro muito importante, pelo menos para os produtores de componentes exigentes. Existem várias técnicas de avaliação do teor de hidrogénio que variam desde resultados qualitativos, a semi-quantitativos e até quantitativos. Devido à evolução necessária na produção de componentes em alumínio, a tendência ao longo do tempo é que cada vez mais os resultados desejados sejam quantitativos, pois um simples "teor alto" ou "teor baixo" não bastam e esbarram na evolução industrial necessária.

Dentro das técnicas está uma que aos dias de hoje já consegue funcionar como técnica quantitativa: O teste Straube-Pfeiffer ou de pressão reduzida (Reduced Pressure Test ou RPT). Este teste tem como princípio a solidificação de uma amostra de alumínio em vácuo. Inicialmente o teste era levado a cabo pela simples observação da superfície de onde emergiriam bolhas de hidrogénio. Em acréscimo a esta observação, se a amostra tivesse um teor em hidrogénio elevado, era possível observar um inchamento da mesma, provocando um efeito semelhante a um qualquer produto de padaria levedado. Em acréscimo a isto, as amostras poderiam ser cortadas longitudinalmente e observar as bolhas gasosas formadas no seu interior. Este tipo de resultados eram qualitativos, pois não era possível aferir um

resultado aproximado de hidrogénio por estas variáveis subjetivas. A nível industrial, atualmente é prática corrente usar esta técnica, mas de uma forma um pouco mais evoluída que permite obter resultados semi-quantitativos. A técnica consiste na obtenção de duas amostras: uma solidificada em vácuo e a outra à pressão ambiente. Após a observação visual dos parâmetros referidos anteriormente (à exeção do corte), a densidade das amostras é medida, e pelo cálculo da razão entre as duas densidades é possível atingir um valor denominado de índice de densidade. A avaliação é feita pelo afastamento da razão obtida relativamente à razão obtida se as duas amostras fossem solidificadas da mesma forma. Existe ainda outra forma de evolução relativamente a esta técnica que permite a obtenção de valores quantitativos, mas que podem ser afetados pela quantidade de óxidos presentes nas amostras. Esta forma consiste em usar a diferença de densidades obtidas e corrigir o volume de gás presente na amostra para a temperatura de solidificação da liga e para a pressão de teste. O volume de gás pode ser calculado por:

$$\boldsymbol{V_{PTN} = \left(\frac{Pe}{760}\right) \cdot \left(\frac{273}{273+T}\right) \cdot \left(\frac{1}{D} - \frac{1}{D_0}\right)} \qquad \textbf{. 18}$$

onde V_{PTN} é o volume de gás corrigido para pressões e temperaturas *standard*, P_e é a pressão de ensaio, T é a temperatura de solidificação da liga, D é densidade aparente da amostra solidificada em vácuo e D_0 a densidade da amostra solidificada à pressão ambiente.

Ainda é possível ir mais longe com esta técnica RPT, que passa pela solidificação de amostra de 100g em vácuo, mas sem ação da bomba de vácuo durante a solidificação. A diminuição do vácuo no interior da câmara está associada à libertação de hidrogénio (na ausência de fugas) que pode ser medida por um dispositivo de Pirani associado à câmara de vácuo. Por leitura da diferença de vácuo, é possível calcular o volume de hidrogénio que estaria no interior do alumínio. A precisão associada a este método é da ordem dos 95%.[187, 188]

Existem diversas técnicas de medição direta do teor de hidrogénio no interior do banho de alumínio líquido. Uma das mais populares era a solução da Telegas que consistia na medição da condutividade eléctrica da mistura de azoto que escapava do metal líquido e que tinha hidrogénio misturado oriundo do metal. Este aparelho era previamente calibrado em misturas de azoto e hidrogénio conhecidas, permitindo desta forma a leitura fiável do hidrogénio no interior do banho.[189]

Após esta técnica, outras surgiram para a medição contínua do teor de hidrogénio no interior do banho. Um dos aparelhos comercializados pela Foseco é o Alspek H ou o Alscan

que funciona por princípios eletroquímicos. Tem a vantagem de ser portátil e de precisão razoável. Por experiência profissional na empresa, este método é bom até valores da ordem de 0,15ml/100g, mas tem a desvantagem de ser muito dispendioso e fortemente influenciado pelo processamento de metal, podendo ser necessária uma estabilização do banho durante 1 hora até o aparelho conseguir produzir resultados fiáveis.[189] Têm sido feitos esforços para melhorar o desempenho das sondas submersas, incluindo a alteração de materiais e até mesmo do método de avaliação da interferência elétrica do hidrogénio nas células eletroquímicas.[190-192] Por este ser um tema um pouco fora do âmbito desta tese, não será aprofundado.

1.5.2. Remoção do hidrogénio do interior do banho metálico

Após o que foi dito atrás é natural que se deseje um nível de hidrogénio no banho metálico suficientemente baixo. Na impossibilidade de serem obtidas matérias-primas que tenham um teor de H_2 praticamente nulo, surge a necessidade de fazer alguns tratamentos ao banho que permitam a remoção deste. Alguns dos tratamentos possíveis passam por submeter o banho a uma pressão de vácuo, por fazer passar pequenas bolhas de gás inerte pelo interior do banho, pelo uso de ultra-sons e também por atomizar o banho numa atmosfera inerte.[105, 193] Mais recentemente ainda, segundo alguns autores, é possível fazer alguma manipulação ao movimento ascendente de bolhas de árgon na desgaseificação. Wang *et al*.[194] demonstrou que o desfasamento do posicionamento da entrada de árgon em 75% do raio do cadinho, e a aplicação de um campo eletromagnético de 12 mT, atrasava a subida das bolhas de árgon em 1,54 vezes.

Segundo alguns autores, o atraso que se verifica na subida das bolhas de gás é devido à necessidade da conservação da continuidade do fluxo metálico. Pondo isto noutras palavras, significa que, quando as bolhas fazem o percurso ascendente no interior do metal, este é forçado a subir também junto do fluxo principal de ascenção de gás. Se o fluxo metálico é obrigado a subir no centro da carga metálica, verifica-se que nas paredes laterais este é obrigado a descer para manter a continuidade do fluxo metálico. Nestas condições, se for aplicado um campo magnético contínuo vertical, a velocidade de ascensão das bolhas de gás é abrandada porque o fluxo descendente metálico também o é. Estamos portanto perante um efeito de travão magnético no líquido metálico. Por outro lado, também se verifica que a turbulência de uma forma geral, é abrandada. Na eventualidade da aplicação de um campo magnético contínuo horizontal, o efeito é

exatamente o oposto. Existe o reforço da velocidade vertical quer ascendente quer descente. Isto significa que nestas condições em vez de existir um travão, existe um acelerador magnético. [195]

Avanços mais recentes na área do eletromagnetismo permitiram a conceção de campos magnéticos com percurso dinâmico (TMF – *Travelling Magnetic Field*). Este tipo de tecnologia permite que a força magnética seja aplicada de forma dinâmica a diferentes alturas do banho metálico. Isto significa que o percurso da intensidade máxima magnética pode ser ascendente ou descendente. As principais vantagens deste tipo de aplicação magnética surgem do aumento da agitação metálica que promove uma melhor homogeneidade química e térmica.

Se por um lado é bom que a velocidade ascendente de uma bolha de árgon seja abrandada na presença de um campo magnético contínuo vertical, por outro, não existe a maximização do contacto desta com o banho metálico. É justamente aqui que surge a vantagem do TMF aplicada à desgaseificação pois, se aplicado na forma ascendente, este consegue de certa forma abrandar a velocidade de ascensão da bolha gasosa e provoca a formação de vórtices com altas velocidades radiais de forma a permitir a renovação mais intensa do metal na interface da bolha e inibição de zonas "mortas" na base do cadinho. Com isto é de prever que o rendimento de extração aumente. No entanto, e para o caso do alumínio, não foi reportado ainda qualquer trabalho sobre o rendimento deste tipo de procedimento, assim como os níveis de H_2 atingíveis.[195, 196]

Geralmente, a metodologia adoptada passa pelo tratamento do alumínio com árgon ou azoto que é difundido pelo fundo do banho. Para o tratamento se tornar mais eficiente há ainda o recurso a rotores que permitem uma difusão mais eficiente das bolhas de gás inerte. Neste domínio existem diversos estudos que avaliam o efeito da velocidade de agitação, da profundidade do *impeller* e da dimensão do rotor e da porosidade da ponta difusora do rotor (Figura 171). Alguns relatos reportam a uma eficiência de remoção de hidrogénio que não consegue ser superior a 76% por este método. O motivo principal de tão baixo rendimento prende-se com a dificuldade de obtenção de bolhas inferiores a 10 mm e que o método de remoção do H_2 é limitado pela barreira limite que existe na superfície da bolha. A eficiência da desgaseificação aumenta com o aumento de área de contacto entre o gás inerte e o banho e esta área de contacto aumenta com a diminuição do tamanho das bolhas que passam pelo banho.[105]

É no entanto bastante difícil obter bolhas gasosas de pequena dimensão pelo simples aumento de velocidade de rotação do rotor, uma vez que estas tendem a coalescer devido

à diminuição de pressão local causada pelo forte gradiente de velocidade tangencial do líquido. Além disto surge também o problema da possibilidade de reabsorção de hidrogénio oriundo da humidade atmosférica.[197] O teor inicial de H_2 presente no banho não é uma constante mas sim uma variável que oscila devido a diversos fatores, sejam eles o tipo de matéria-prima e as condições climatéricas. No entanto, alguns valores de referência rondam os 0,3 ml/100g de H_2. Por experiência obtida na Zollern & Comandita, a porosidade presente nos fundidos existe para valores acima de 0,1 ml/100g.

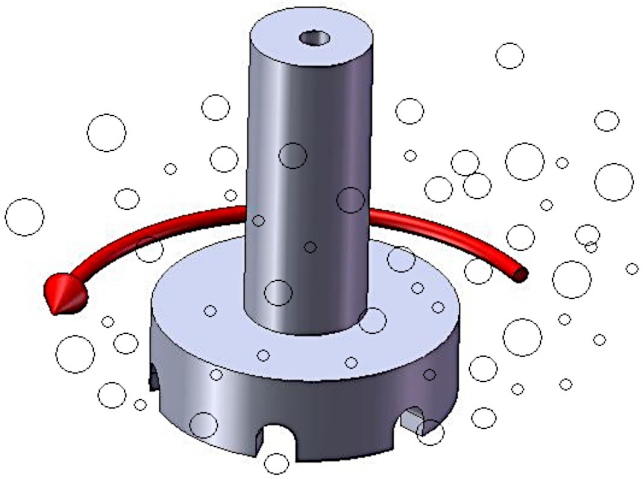


Figura 171 - Esquematização de funcionamento do rotor de desgaseificação e distribuição das bolhas gasosas.

Aparentemente, o método de tratamento por pulverização metálica é de longe mais eficiente do que o método por rotor. Este método tem por base a atomização do banho metálico que passa por uma contra corrente de gás inerte (Figura 172). Isto permite que as pequenas gotículas contatem com uma grande quantidade de gás inerte. Desta forma, existe uma inversão do rácio de gás por unidade de metal. Ruizhi Wu *et al.*[105] demonstrou matematicamente que a cinética de reação para esta situação é muito mais elevada.
Segundo estes autores, a desgaseificação ocorre em três etapas:

1. Transporte do hidrogénio ao longo da gotícula de metal até à interface com o gás inerte;
2. Adsorção do H_2 pelo gás inerte;
3. Transporte do H_2 pelo gás inerte.

A etapa limitativa da remoção do hidrogénio é a primeira, pelo que a difusividade do hidrogénio no alumínio tem um papel preponderante e consequentemente o tamanho das

partículas. Deste facto advém que, segundo a lei de Fick, para partículas mais pequenas, o livre percurso médio é menor e o H_2 tende a sair do alumínio com maior rapidez. Por este motivo é de todo interesse que as partículas sejam do menor tamanho possível e que estas contactem com o árgon o tempo suficiente, ou seja, que tenham um tempo de queda suficientemente elevado.

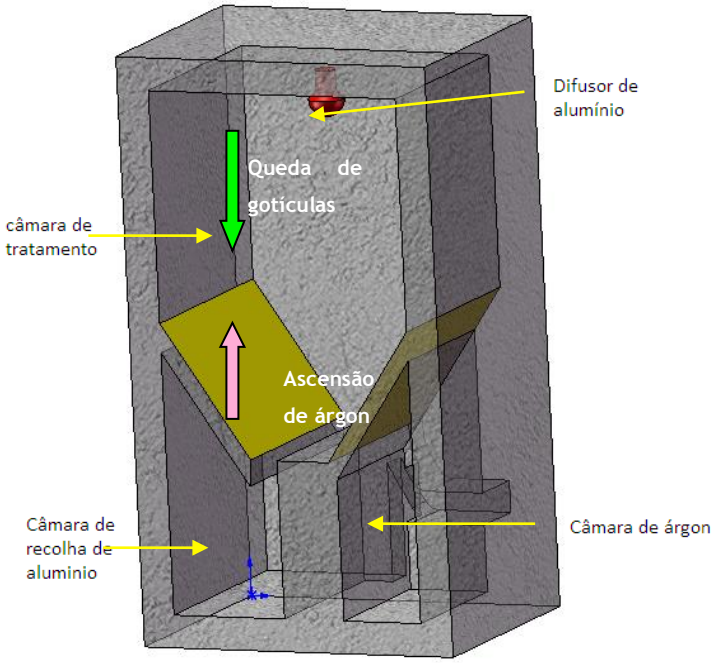


Figura 172 - Esquematização do tratamento de alumínio por atomização e árgon em contra corrente.

Pelos resultados obtidos pelos autores, a eficiência deste processo é elevada e com tempos de tratamento muito curtos, atingindo níveis de H_2 abaixo dos 0,1 ml/100g. O comportamento da cinética deste tratamento é do tipo linear, enquanto que para o tratamento com rotor, é do tipo logarítmico, tendendo para uma assíntota de H_2 afastada de 0 ml/100g. Tendo isto em conta, é possível (teoricamente) para o método de contracorrente atingir níveis de hidrogénio próximos de zero. [105]

Paradoxalmente, o aumento do caudal de gás inerte não tem influência na quantidade de hidrogénio que consegue ser removido, pelo que é pacífico deduzir que a remoção do hidrogénio apenas depende do tempo de contacto com o gás inerte e não da taxa de renovação deste.

Não foi encontrado nenhum relato relativamente ao teor de óxidos que é possível atingir com este tipo de tratamento pois, com o aumento da quantidade de óxidos, estes podem aumentar a incidência da porosidade.

1.6. O efeito do Fe no grupo AlCuMgSi

O ferro neste grupo de ligas é normalmente uma impureza, sendo considerados teores aceitáveis até 0,15%; por ter efeitos nefastos na resistência mecânica (principalmente à fadiga) convém dedicar-lhe alguma atenção. [49, 198, 199]

Existem relatos que apontam para um aumento do teor de Fe nas ligas de alumínio devido à reciclagem que normalmente acontece num processo de fundição – vulgo, retornos.

O aumento do teor em Fe leva normalmente à formação de estruturas ricas em Fe e que geralmente assumem a forma de placas/fibras grosseiras de elevada dureza. O teor para o qual as estruturas existem em grande número é da ordem dos 0,2%.[200] Estas, por sua vez, funcionam como locais de concentração de tensões e o fundido cede prematuramente.[201]

São encontrados normalmente dois tipos de estruturas ricas em ferro. No entanto, existe bibliografia relativamente a outras espécies que podem ser encontradas .[202]

As duas formas mais vulgarmente encontradas são:

1. De forma massiva e com aspeto de símbolo gráfico (denominado ao longo deste levantamento bibliográfico por carater) - α–Fe ($Al_8Mg_3FeSi_6$) (Figura 173).
2. De aspeto placa/fibra – β-Al_5FeSi (a nucleação da fase β, é em alguns casos, atribuída à nucleação nas partículas de SrO) - Figura 174.[51]

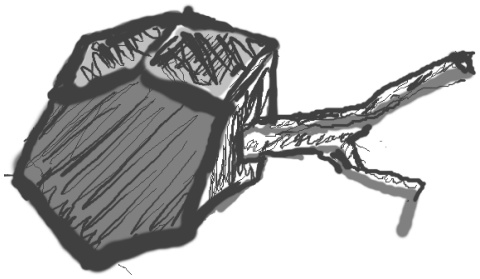


Figura 173 – Ilustração do aspeto tipo de um partícula massiva de α.

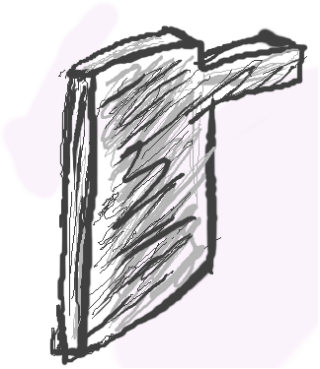


Figura 174 – Ilustração do aspeto tipo de uma lamela de β.

Segundo alguns autores, a forma das partículas de ferro tem a ver diretamente com o tipo de estrutura cristalina. Para o caso da fase β, esta apresenta uma célula monoclínica, podendo crescer apenas de forma lateral. Pelo contrário, a fase α tem uma estrutura hexagonal com um rácio c/a próximo de 1, assumindo valores muito próximos de uma estrutura cúbica, permitindo que esta fase cresça com facilidade em qualquer direção.[203]

A formação de uma ou outra forma tem diretamente a ver com interações com outros elementos e/ou taxas de arrefecimento. Contudo é possível a coexistência das duas fases de ferro $\alpha + \beta$. A formação da fase β já foi reportada que pode ocorrer a 550 °C, o que significa que possivelmente esta fase se forma durante o final da reação eutética.[202]

Aparentemente, a morfologia lamelar pode ser alterada para uma forma mais favorável do tipo carater com um teor compreendido entre 0,07 – 0,3% de Mn ou 0,2 % de Be, Cr, Mo ou mesmo ainda com taxas de arrefecimento rápidas.[199, 200, 203, 204] Por reconstrução tridimensional das duas fases, Cameron *et al.*[204] conseguiram distinguir a forma de crescimento destas. Aparentemente a fase β forma uma rede interligada de placas, que contorna os vários obstáculos ao crescimento desta. Por sua vez a fase α aparenta crescer em duas etapas. Na primeira etapa é formado um cristal de α poliédrico e na segunda etapa crescem ramificações deste cristal com uma forma mais do tipo carater e que tende a assumir a forma das fases circundantes.[204]

Por outro lado também se conhece que o Sr desempenha um papel importante na forma e distribuição da fase α-Fe, podendo os óxidos de SrO funcionar como nucleadores desta fase. [51]

Um dos casos da modificação das partículas de ferro prende-se com a aplicação de sais ricos em potássio. Aparentemente, a temperatura eutética de formação da fase β é diminuída pela adição de K, conseguindo desta forma que esta seja forçada a crescer mais rapidamente para um sobrearrefecimento mais elevado e consequentemente surja de

forma mais afinada. Em última instância, a fase ß poderá desaparecer. A fase α-Fe é também afetada pela adição de K, ficando com um aspeto mais grosseiro. Os teores de K para os quais as modificações acontecem no ferro, são de 1,5 a 3%. Além do efeito na temperatura eutética, também são atribuídas responsabilidades à presença de partículas nucleadoras destas fases, nomeadamente óxidos de potássio. Este poderá ser um problema no que diz respeito às porosidades, mas que os autores não referem. Na presença de K, existe também um efeito de modificação do silício um pouco nefasto uma vez que este tende a assumir uma forma mais grosseira. [203]

Um dos problemas que surge com estes tipos de estruturas (α ou/e β) é que funcionam como elementos constrangedores de alimentação no final da solidificação. Não é portanto invulgar encontrar porosidade associada a este tipo de constituintes intermetálicos.[49]

Outro dos problemas que existe nas estruturas que têm a fase α ou/e β é a persistência destas mesmo com tratamentos térmicos longos. Se para o caso da fase α, a dissolução é totalmente inviável, surgindo até novas partículas de α-Fe, o mesmo já não se passa com a estrutura β pois esta consegue dissolver-se parcialmente ao fim de bastante tempo (24h a 500°C), difundindo Si para a matriz de Al α.[51]

2. TRATAMENTOS TÉRMICOS

As ligas *premium* que têm sido abordadas (354 e 355) de pouco servem sem um tratamento térmico que, se bem efetuado, permite uma melhoria das propriedades mecânicas. O aumento da resistência mecânica é devido à precipitação controlada de compostos de cobre e de magnésio que permitem a ancoragem das deslocações. Por outro lado, a ductilidade destas ligas é melhorada com a esferoidização do Si.[205]

Existe a nível internacional (Aluminum Association) um sistema de classificação de alteração de propriedades mecânicas que incluem o processamento mecânico e térmico das ligas. A identificação de qual o tipo de processamento a que uma liga foi sujeita é descrita por um sufixo (letra) separado por um hífen na designação da própria liga. Em complemento à letra que classifica o processo, existem também índices numéricos que descrevem o estado do produto em causa.

As designações existentes a nível alfabético são as seguintes:

- F - Estado de fabricação – é aplicada em produtos conformados a quente, a frio ou por vazamento, que não têm cuidados especiais de condições térmicas ou deformação. Não têm também quaisquer limites de propriedades mecânicas.
- O – Estado recozido – é aplicada em produtos que são recozidos após vazamento ou deformação. O recozimento permite o aumento da ductilidade e da estabilidade dimensional. O "O" pode ser seguido de um índice numérico diferente de zero.
- H – Estado encruado – é aplicado nas situações de endurecimento por deformação mecânica com ou sem tratamento de amaciamento posterior. A letra "H" é sempre seguida de dois ou mais dígitos.[206]
- W- Estado solubilizado – é aplicada em ligas em que o endurecimento por precipitação é instável de tal forma que permite o endurecimento à temperatura ambiente que ocorre durante meses/anos após o tratamento térmico de solubilização.
- T – Estado solubilizado – é aplicada em ligas em que, após o tratamento de solubilização, a sua resistência é estável durante semanas. A letra "T" é sempre seguida de um ou mais dígitos. [207]

O sistema adoptado para ligas aptas a serem tratadas termicamente segue um sistema sequencial de 1 a 10 como se passa a explicar:

- T1 – Estado obtido para produtos arrefecidos após deformação a alta temperatura e envelhecidos naturalmente até um estado considerado estável – é aplicável a produtos que são processados a alta temperatura (por exemplo por vazamento ou extrusão) e cujas propriedades mecânicas são adquiridas naturalmente à temperatura ambiente;
- T2 – Estado obtido para produtos arrefecidos após deformação a alta temperatura, trabalhados a frio e envelhecidos naturalmente até um estado considerado estável – é aplicável a produtos nos quais se pretenda especificamente um aumento de resistência à tração devido ao encruamento e depois devido ao envelhecimento natural dos produtos. Para este tipo de produtos é tido em conta o efeito acumulado de deformação e envelhecimento na obtenção de propriedades mecânicas para uma determinada especificação;
- T3 – Estado obtido após solubilização, deformação a frio e envelhecimento natural até um estado considerado estável – é aplicável em produtos nos quais se pretende um aumento específico de resistência mecânica após deformação a frio depois do tratamento de solubilização. Este tipo de produtos é capaz de atingir as propriedades mecânicas finais à temperatura ambiente até um limite estável. Para este tipo de produtos é tido em conta o efeito acumulado de deformação e envelhecimento na obtenção de propriedades mecânicas para uma determinada especificação;
- T4 – Estado obtido após solubilização e envelhecidos naturalmente até um estado estável – é aplicável a produtos que não são deformados a frio após o tratamento de solubilização e que atingem as propriedades mecânicas finais à temperatura ambiente. Se eventualmente estes produtos forem sujeitos a encruamento, este não é tido em conta nas propriedades mecânicas para uma determinada especificação;[208, 209]
- T5 – Estado obtido em produtos que são arrefecidos após processamento a quente e envelhecidos artificialmente – é aplicável a produtos que não são processados a frio (excepto endireitamento e/ou acerto de planeza) e cujas propriedades são substancialmente alteradas pelo tratamento de

envelhecimento. Caso estes produtos sejam sujeitos a encruamento, este não é tido em conta nas propriedades mecânicas no seio de uma determinada especificação;

- T6 – Estado obtido em produtos que sofreram o tratamento térmico de solubilização seguido de envelhecimento artificial - é aplicável em produtos que não sofrem endurecimento por processamento a frio, mas cujas propriedades mecânicas são substancialmente alteradas pelo tratamento de envelhecimento. Caso estes produtos sejam sujeitos a encruamento, este não é tido em conta nas propriedades mecânicas no seio de uma determinada especificação;
- T7 – Estado obtido após tratamento de solubilização e sobreenvelhecimento – é aplicável nos produtos que se pretendam sobreenvelhecidos. Este tipo de tratamento é usado na obtenção de caraterísticas especiais, tal como o aumento da resistência à corrosão sobre tensão ou corrosão por esfoliação[xli];
- T8 – Estado obtido em produtos que são solubilizados, processados a frio e envelhecidos artificialmente – é aplicável a produtos que são especificamente processados a frio para obtenção de resistência mecânica superior à obtida no estado solubilizado e que ainda pode ser substancialmente melhorada pelo tratamento de envelhecimento artificial. Caso estes produtos sejam
- sujeitos a encruamento, este é tido em conta nas propriedades mecânicas para uma determinada especificação;
- T9 – Estado obtido em produtos que são solubilizados, envelhecidos artificialmente e processados a frio – é aplicável a produtos em que o envelhecimento artificial por si só não basta e é necessário o recurso ao encruamento para aumento da resistência à tração;
- T10 – Estado obtido em produtos que são processados a alta temperatura, arrefecidos, processados a frio e envelhecidos artificialmente – é aplicável a produtos que são conformados a alta temperatura, depois à temperatura ambiente e em seguida as suas propriedades mecânicas são maximizadas com um envelhecimento artificial. Se eventualmente estes produtos são sujeitos a encruamento, este é tido em conta nas propriedades mecânicas de uma determinada especificação. [208, 209]

[xli] - É um tipo de corrosão intergranular que acontece nos produtos de alumínio que são laminados e que têm portanto os grãos alongados.

Existem ainda variações complementares ao estado T que refletem por exemplo alívio de tensões, tratamentos térmicos efetuados a produtos tipo F ou O, ligeiras modificações ao tratamento de solubilização/envelhecimento e ainda relativamente ao encruamento após solubilização. [209-211]

A liga 354, segundo a ASM, pode ser produzida nas condições T6, T61 e T62. [212-214] Para o caso da liga 355, existe aparentemente uma maior polivalência de condições. Esta liga pode ser produzida nas condições T6, T61, T51, T7 e T71.[213, 215, 216]

A explicação de cada um destes estados está presente na Tabela 15.

Tabela 15 - Designação do tratamento e da respetiva descrição.[211]

Designação	Descrição
T6	Produto solubilizado e envelhecido artificialmente
T61	Produto solubilizado e envelhecido artificialmente até um determinado nível de subenvelhecimento para facilitar posterior conformação
T62	Produto solubilizado a partir de um estado recozido ou F e envelhecido artificialmente até à obtenção de um estado praticamente estável
T51	Produto solubilizado e envelhecido artificialmente até um determinado nível de subenvelhecimento
T7	Produto solubilizado e sobreenvelhecido/estabilizado
T71	Produto solubilizado e sobreenvelhecido com maior aptência à conformação

A listagem completa de todas as variações de designações e reconhecidas pela Aluminum Association pode ser consultada em [217].

As duas ligas (354 e 355) têm os ciclos térmicos semelhantes, isto é: são solubilizadas, forçadas a manter o soluto em solução sólida por arrefecimento rápido (que doravante neste trabalho será denominado de têmpera) e em seguida são novamente tratadas termicamente de forma a promover precipitação controlada.

Em seguida, tratam-se os temas de solubilização, têmpera e envelhecimento em pormenor.

A solubilização é um tratamento térmico que é efetuado a uma temperatura e tempo tal, que aproveita o aumento de solubilidade de alguns elementos de liga, permitindo que estes difundam para o interior de α.

Segue-se o arrefecimento brusco do fundido no estado solubilizado de tal forma que não permita que haja difusão dos elementos de liga e fiquem em solução sólida.

O envelhecimento consiste num tratamento térmico a uma determinada temperatura e tempo que permita a precipitação de fases finas que ancoram as deslocações, aumentando a resistência à tração e diminuindo a ductilidade.

2.1. Tratamento de solubilização

O tratamento térmico de solubilização/homogeneização pode originar a ocorrência de vários fenómenos em simultâneo ou de forma separada:

1. Dissolução de fases em não equilíbrio;
2. Eliminação/atenuação das heterogeneidades químicas oriundas da solidificação;
3. Modificação da composição química e morfologia de algumas fases;
4. Modificação do tamanho de grão e na concentração das deslocações presentes na microestrutura;
5. Esferoidização do Si;
6. Formação de porosidade "secundária". [218]

Normalmente, qualquer fundido sofre durante a solidificação efeitos de segregação uma vez que a solidificação não se dá em condições de equilíbrio. Este facto é designado de zonamento ou de *coring*. O zonamento é tanto mais severo quanto mais rápida for a taxa de solidificação, pois pode acontecer histerese térmica na solidificação e o percurso desta ter um comportamento bem diferente do previsto pelo diagrama de equilíbrio. [219, 220]
Uma outra ocorrência que surge durante a solidificação é a formação de algumas fases, quer na matriz quer interdendríticamente. Fazem parte das fases interdendríticas os compostos à base de Mg e de Cu. Dentro da colónia eutética, existe obviamente o Si sob a forma cristalina (Figura 175).
Já foi referido anteriormente que a resistência mecânica está diretamente relacionada com a microestrutura obtida após vazamento. A eficiência dos dois tratamentos térmicos subsequentes é também dependente do tipo de microestrutura. Se a microestrutura for grosseira, o tratamento térmico terá sérias dificuldades em ser completamente eficaz.[50]

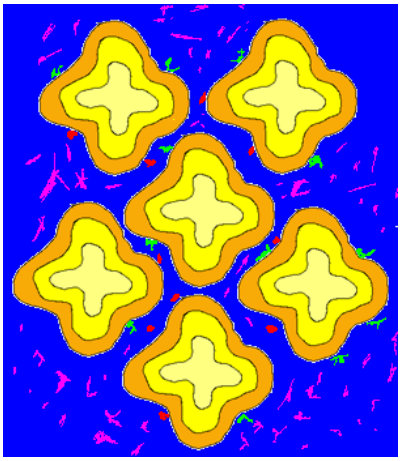


Figura 175 – Esquematização de uma estrutura em bruto de vazamento. As dendrites estão representadas com a respetiva segregação; a azul está representada a zona eutética; a rosa está representado o Si; a vermelho está representada a fase θ; a verde estão representados os compostos de Mg.

Os parâmetros de qualquer tratamento térmico são evidentemente a temperatura e o tempo a que a microestrutura está sujeita. As alterações microestruturais que se registam nas ligas estão diretamente ligadas à frequência de mudanças de posições atómicas na malha.[221]

A difusão é um tema já muito explorado, pelo que aqui será abordado de uma forma adequada ao âmbito da presente tese.

A difusão de qualquer elemento no interior da matriz metálica depende do próprio elemento, da natureza da matriz, da temperatura/tempo e também dos defeitos presentes na malha cristalina que permitem uma maior ou menor mobilidade dos elementos.

A temperatura tem um papel fundamental na velocidade de migração de átomos de uma posição para outra. A temperatura provoca duas situações: a primeira, um aumento da concentração de lacunas, e a segunda, um aumento da vibração atómica, permitindo uma mobilidade mais elevada. A equação que contempla o efeito da temperatura na difusividade é dada por:

$$\boldsymbol{D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}}} \qquad \textbf{. 19}$$

onde, D é o coeficiente de difusão, D_0 é a difusividade, R é a constante dos gases perfeitos, Q é a energia de ativação necessária para que um átomo vença a barreira de mudança de posição e T é a temperatura absoluta em K. [222]

Existem na bibliografia valores abundantes tabelados para D0 e Q. Alguns destes valores estão presentes na Tabela 16.

Tabela 16 - Exemplos de alguns coeficientes de difusividade e de energias de ativação.[223, 224]

Soluto	Solvente	D_0 (cm^2/s)	Q (kcal/mol)
Difusão substitucional			
Cu 0 - 0,2%at. ; 500-640°C 0 - 0,85 %at.; 457-565°C 0-3 %at.; 500°C	Al	 0,29 0,084 $1,3x10^9$	 31,12 32,6 37
Mg 0 - 5 % at.; 395 - 577°C	Al	0,12	28,6
Si 0-0,5 %at. ; 465 - 600 °C	Al	0,9	30,55
Na 0,002%at.; 550°C	Al	-	32
Al 4% at. ; 700 - 900°C	Cu	$\approx 4,5 \times 10^{-2}$	39,5
Difusão intersticial			
H	Cu	0,01	10,00
O	Cu	0,001	46,00
C	Ti	0,00302	20,00
O	Ti	1	40,00
H	Ta	...	6,00
C	Ta	0,0061	38,52
N	Ta	0,0056	37,84
O	Ta	0,0044	25,45
H 350-600 °C 400-700 °C	Al	 0,11 $1,2 \times 10^5$	 9,78 33,5

De um modo geral, a difusão será tanto mais rápida quanto mais e maiores defeitos existirem na estrutura cristalina. Isto significa que por exemplo a difusão nas fronteiras de grão de um qualquer elemento é sempre mais rápida do que no núcleo deste.[223]

Com o aumento da temperatura, a solubilidade dos elementos aumenta. É sobre dois grandes tópicos que o tratamento de solubilização trata:

1. Tornar solúveis as espécies a mais alta temperatura que a ambiente;
2. Criar uma solução sólida de um ou vários elementos em simultâneo, atingindo o limite de solubilidade de forma uniforme na matriz metálica.

2.1.1. O tratamento de solubilização à luz dos diagramas de equilíbrio

Uma das primeiras abordagens no estabelecimento de um tratamento térmico de solubilização das ligas 354 e 355 consiste na observação das várias zonas dos 3 diagramas de equilíbrio principais: Al-Si, Al-Cu e Al-Mg. O objetivo destas constatações é prever qual a temperatura para a qual a solubilidade dos elementos de endurecimento é máxima. Isto é o mesmo que dizer que idealmente o tratamento térmico deveria ser feito junto à temperatura de *solvus* de cada um dos elementos, o que na prática não acontece devido ao que já foi exposto na secção "A adição de Mg ao grupo AlSiCu". Em seguida são mostrados os limites de *solvus* no alumínio de cada um dos elementos intervenientes no endurecimento.

Os dois elementos que são responsáveis pelo aumento da resistência à tração têm mais baixa solubilidade à temperatura ambiente. Para o caso do Cu a solubilidade máxima que a matriz de alumínio permite é da ordem dos 5,65% a 548°C (Figura 176) e para o Mg é de 17% a 450°C (Figura 177) para os sistemas binários. Claro está que a solubilidade destes dois elementos é menor na presença do Si.

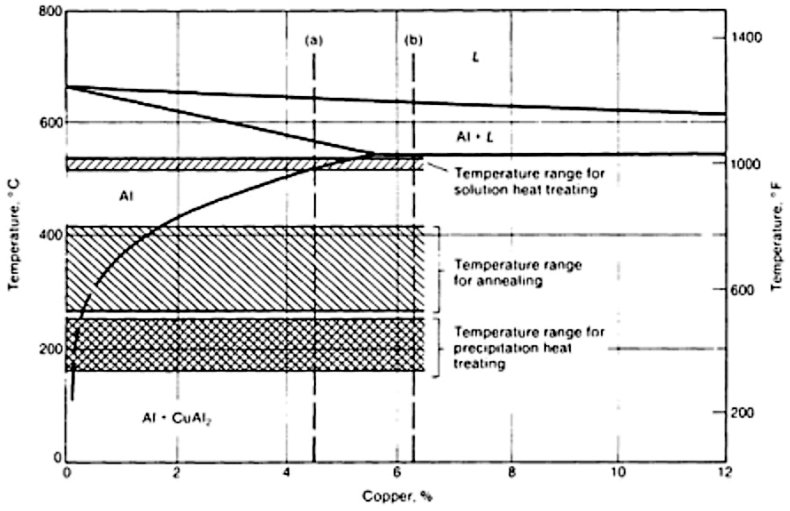


Figura 176 – Pormenor do diagrama de equilíbrio Al-Cu e as diversas zonas propostas de tratamento térmico. É possível ver que a gama de temperaturas para a solubilização ronda os 500°C. O ponto de solvus tem como coordenadas 548 °C e 5,7% de cobre.[225, 226]

O problema de estabelecimento de temperaturas corretas de solubilização reside no facto de (como já foi referido anteriormente) que para o sistema quaternário AlCuMgSi, existem fases intermetálicas que são formadas na solidificação que precisam de ser dissolvidas na matriz pois consomem elementos endurecedores. A localização das fases de baixo ponto de fusão é normalmente interdendrítica e/ou intergranular. [227]

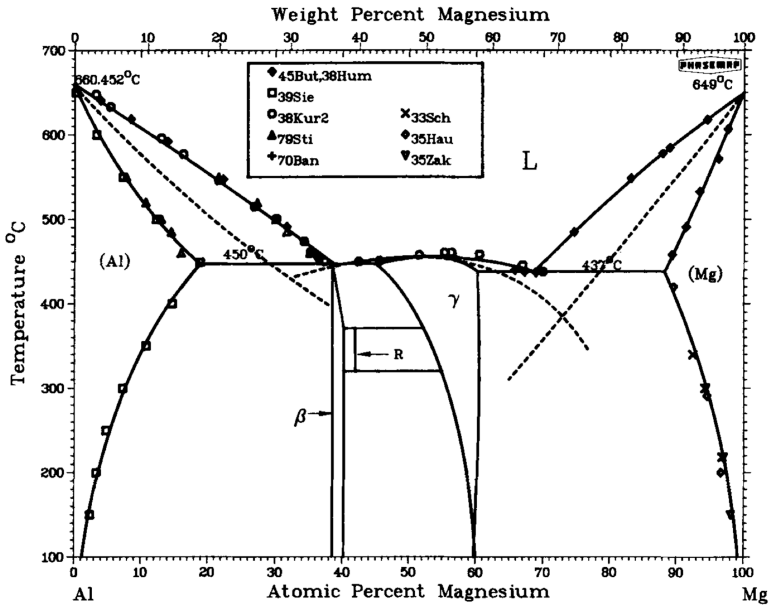


Figura 177- Diagrama de equilíbrio do sistema Al-Mg.[228]

Algumas destas fases têm pontos de fusão inferiores ao da própria liga. Isto significa que estas fases tendem a fundir, formando pequenas bolsas de líquido no seio da matriz metálica, se o tratamento térmico for realizado com pouco cuidado. Este fenómeno é vulgarmente conhecido por fusão incipiente ou liquação. A fusão incipiente é bastante nefasta nas propriedades mecânicas e no aumento à propensão à fissura durante o recozimento e a têmpera. [51, 227, 229, 230] Aparentemente, quando existe fusão incipiente, os elementos de liga que fazem parte da fase tendem a difundir-se para o seio da matriz mais rápidamente do que os átomos existentes nesta. Este tipo de movimentação atómica unidirecional tende a formar um espaço vazio que é deixado para trás pelos átomos da fase. Contudo, não foram encontradas evidências experimentais deste comportamento. [50, 51, 230, 231]

O efeito nas propriedades mecânicas faz-se sentir pelo aumento de concentração de tensões na periferia da cavidade deixada pela liquação que, em alguns casos, leva a falhas catastróficas do produto.

Uma vez que a presença de algumas destas fases é inevitável devido à composição química da liga e condições de arrefecimento do fundido, é importante saber quais são os limites de trabalho para o tratamento térmico conseguir dissolver a maioria dos compostos sem originar zonas de fusão incipiente. [229]

Os compostos a referir já foram anteriormente mencionados e estão presentes na Tabela 12, Tabela 13 e Tabela 14 da página 203 e 204 do presente trabalho.

Como foco principal de preocupação relativamente à existência destes compostos, alguns autores estudaram as formas da sua ocorrência e quais os tratamento térmicos adequados. Entre os compostos mais comuns e perigosos na altura do tratamento térmico estão:

1. Fase θ massiva – que se forma a 525 °C;
2. Fase θ eutética - que se forma a 505 °C;
3. Fase $Al_5Mg_8Cu_2Si_6$ - que se forma a 495 °C. [xlii] [232]

Contudo, a temperatura de formação e a morfologia destes compostos depende diretamente do balanceamento dos 3 elementos de liga, dos respetivos aditivos e da taxa de solidificação aplicada.[51] Por exemplo, é mencionado acima que a temperatura de formação das fases θ oscila entre 505 e 525 °C; no entanto existem relatos que apontam 495°C como temperatura de formação destas. [51]

Como se pode constatar este não é um assunto de uma única solução, isto é, cada liga tem a sua gama de fusão. Felizmente, existem métodos de análise que permitem identificar não só a temperatura de formação do composto, mas também a quantidade em causa (calorimetria diferencial); para a análise química dos diversos compostos é usual recorrer-se a técnicas de microanálise.

As variantes mais comuns de calorimetria diferencial podem assumir algumas formas distintas:

1. Manutenção isotérmica da amostra;
2. Aquecimento da amostra a taxas de aquecimento constantes;
3. Aquecimento da amostra adaptativo às reações detetadas.

Dentro destas variantes, a que mais vulgarmente é utilizada é a segunda, por razões práticas e maior abrangência à maioria dos temas estudados. Apesar de ser uma variante bastante expedita, existem alguns problemas em termos da fiabilidade dos resultados, como por exemplo atingir a homogeneidade térmica da máquina e/ou da amostra e o estudo das reações em causa, uma vez que o aumento da temperatura também influencia a cinética das reações, podendo tornar o estudo bastante complexo. A complexidade de análise de resultados deriva diretamente da determinação de uma taxa de reação diferente a cada instante.[233]

[xlii] - Para o caso da liga 319.

As amostras que normalmente são inseridas em aparelhos de DSC são cilindros pequenos (≤ 20mm de diâmetro) e podem ser pequenos discos empilhados afastados por espaçadores (os discos podem ser mais ou menos espessos podendo variar entre 0,5 e 2 mm de espessura). A pilha de discos é usada nas situações em que é necessária elevada homogeneidade de temperatura na amostra durante o aquecimento ou arrefecimento.

A preparação das amostras deve merecer algum cuidado uma vez que estas podem encruar e afetar significativamente as curvas obtidas. A alteração nas curvas pode ser sentida aquando da recristalização ou para as situações de estudo de envelhecimento. Aparentemente as deslocações causadas pelas operações mecânicas de preparação de amostras podem por um lado suprimir as lacunas disponíveis para a precipitação de compostos nas zonas GP e, por outro, promover a precipitação da fase S (Al_2CuMg) nas deslocações. Isto faz com que as temperaturas de início de precipitação sejam alteradas.[233]

Existe um problema sério na aplicação deste tipo de técnica aquando do estudo de precipitação em fundidos provenientes de produção fabril. O problema reside nas taxas de arrefecimento diferentes nas várias secções da peça. Cada zona da peça, devido às diferentes espessuras, tem naturalmente taxas de arrefecimento caraterísticas. Como tal, é compreensível que ocorra alguma precipitação em taxas de arrefecimento menos favoráveis. Se eventualmente for extraído um provete para DSC desta zona, este, além de encruado, poderá já estar previamente envelhecido, podendo induzir em erro o estudo de cinética e quantificação das reações de precipitação.

Além destes tipos de questões, existe também o problema da aceleração térmica sofrida pela máquina de análise DSC e pela amostra nos momentos iniciais, até ser atingida a rampa térmica desejada. Este tipo de problema é sentido nos primeiros minutos e é tanto mais severo quanto maior for o provete em causa. Isto pode ser atenuado com um pré-aquecimento e estágio.

Um aspeto que não pode ser descurado, é o estado intrínseco da própria máquina. Alguns autores já fizeram pesquisa exaustiva sobre o comportamento ao longo de alguns meses e concluíram que não importava qual fosse o aparelho de ensaio, estes apresentavam flutuações experimentais ao longo do tempo. A forma deste problema ser contornado consiste em aquecer/arrefecer a máquina sem qualquer provete e adquirir desta forma um ensaio branco "atual". Isto vai permitir que à curva do ensaio propriamente dita seja possível subtrair a curva do ensaio em branco, obtendo desta forma a curva relativa ao provete. Este tipo de correção experimental é praticamente obrigatório para reações no

estado sólido, pois estas libertam pouca quantidade de calor. As alterações térmicas são tão pequenas que o próprio calor específico (C_p) da liga pode interferir na determinação correta das variações térmicas. Existem alguns materiais metálicos cujo C_p no estado sólido varia tanto ou mais do que as próprias reações em estudo, pelo que se torna necessário saber a variação do C_p da liga em causa dentro da gama de temperaturas em estudo. Após o conhecimento do comportamento do equipamento no ensaio em branco e o do C_p da liga é possível subtrair estes efeitos ao estudo térmico. Para o caso de estudo de mudanças de estado do provete, as alterações térmicas já são de tal forma significativas que este tipo de correção (ensaio em branco e C_p da liga) pode ser negligenciado.

O C_p do provete metálico em causa pode ser determinado por DSC de forma bastante prática se no aparelho de DSC for colocado o provete e uma amostra com C_p conhecido. O C_p da amostra é então dado por:

$$C_{p,provete}(T) = q\beta + C_{p,referência}(T) \qquad \text{. 20}$$

onde T é a temperatura, β é a taxa de aquecimento e q é o fluxo de calor (W/g).

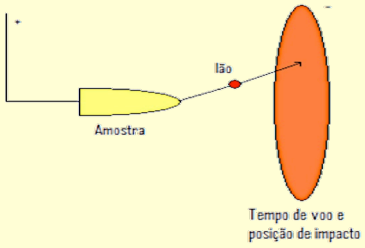
Com a técnica DSC é também possível avaliar o efeito do tamanho das partículas precipitadas, pois o efeito da dimensão da sua interface afeta diretamente o comportamento térmico da amostra.[233]

Existem duas estratégias distintas no estudo do envelhecimento por DSC pois o envelhecimento ocorre antes, durante, e após a experimentação e facilmente podem ser adquiridos dados incorretos. A primeira técnica de análise consiste em solubilizar a amostra, arrefecê-la e logo em seguida correr o teste de avaliação de envelhecimento. Desta forma é possível avaliar todo o processo de envelhecimento.

A segunda técnica parte de uma estrutura previamente envelhecida para depois estudar as reações subsequentes.

O DSC não consegue caraterizar qual a reação em causa, nem tão pouco as fases que se vão formando. Para a caraterização ser feita, é necessário recorrer a outras técnicas de análises auxiliares como por exemplo HRTEM, EDS, 3DAP, etc.

3DAP – 3D Atom Probe. É uma técnica de análise química e espacial que permite a reconstrução tridimensional das espécies químicas presentes num volume pequeno de amostra (20 x 20 x 100nm). A técnica consiste no arrancamento de átomos da amostra por meio de uma diferença de potencial elevado numa atmosfera de ultra alto vácuo. Do arrancamento até ao embate dos iões, existe um tempo de voo destes. Cada elemento químico, sob um potencial conhecido, tem um tempo de voo específico, permitindo que desta forma o elemento químico seja conhecido. No embate de um ião no elétrodo que está em frente à amostra, é conhecida a origem XY na amostra. A posição XY é conhecida pelo simples facto de que os iões viajam sem troca de posições durante o voo. A dimensão Z é conhecida pela perda de massa que ocorre na extremidade da amostra. A resolução em Z é da ordem da escala atómica e a resolução lateral é inferior a 1nm, pelo que é uma ferramenta excelente para exploração tridimensional dos fenómenos que ocorrem na difusão.



Apesar de ser impossível a deteção de quais as reações em causa, é possível descrevê-las matematicamente com o recurso a técnicas calorimétricas de iso-temperatura. O uso desta técnica para a modelação matemática de uma determinada reação é mais simples de ser feita com o uso de apenas uma temperatura. Isto porque, com o uso da técnica de varrimento calorimétrico, as cinéticas de reação são afetadas pelas diferentes temperaturas, tornando a análise e compreensão da cinética bem mais complexa. [233] Existem para este tipo de análise 3 tipos de modelação possíveis:

1. Modelos de análise simples que contêm apenas a fração de fase transformada em função do tempo;
2. Modelos físicos que têm em consideração alguns fatores físicos da própria liga e fatores químicos de reação.
3. Simulação das reações que tem em conta grande parte dos fenómenos físicos e químicos da reação. Normalmente as técnicas calorimétricas são usadas neste caso para a validação de um modelo. [233]

Foi encontrada bibliografia que explica passo a passo como a modelação de reações é feita com recurso a análises calorimétricas. Por ser um tema fora do âmbito da presente tese, este não será abordado.

Além da dissolução de elementos de liga na matriz, o tratamento térmico de solubilização tem outros efeitos a nível microestrutural. Os elementos de liga são naturalmente dissolvidos na matriz por decomposição de algumas fases ou por simples migração de elementos de partículas de segunda fase (por exemplo o Si).

Existem algumas fases que não desaparecem por completo, assumindo uma forma mais globular e tendem a coalescer com o tempo.[115, 230, 234]

Fazem parte do primeiro caso os compostos à base de Mg, como por exemplo a fase Q, S e Mg_2Si.

Para o segundo caso servem como exemplo a fase θ e o silício eutético. Para o caso do Si_{eu} é conhecido que cada um dos cristais de Si será dividido em múltiplos cristais de pequena dimensão e que cada um destes assume uma forma relativamente esférica durante o tratamento térmico.[234] A intensidade de fragmentação e globulização depende diretamente da afinação da microestrutura em bruto de fundido e também da curvatura da superfície das partículas (facetada *vs* não facetada). Quanto mais fina a microestrutura (seja por imposição de taxas de arrefecimento elevadas, seja por agentes modificadores), maior a área disponível para difusão e mais rápido é o processo de divisão e esferoidização. [234]

Um dos aspetos que condiciona a fragmentação de algumas partículas aciculares – caso do Si_{eu} e a fase β do ferro) – é a sua superfície plana, permitindo que estas sejam estáveis a temperaturas mais elevadas. No entanto se existir algum tipo de curvatura na superfície do cristal, a estabilidade térmica diminui bastante, podendo desta forma fragmentar e globulizar.[235] A curvatura que alguns cristais podem sofrer está explicada no capítulo de mecanismos de modificação do Si.

Como é sabido, qualquer tratamento térmico tem duas variáveis fundamentais: a temperatura e o tempo. Se para o caso da determinação da temperatura ideal, a técnica de DSC oferece as respostas corretas para que a liquação não ocorra, a determinação do tempo óptimo de tratamento térmico já não é uma questão de tão fácil acesso, pois é determinada de forma empírica por tentativa e erro.

2.1.2. Efeito da microestrutura de partida

A microestrutura de partida tem um papel fundamental no tempo necessário à dissolução dos compostos intermetálicos necessários ao aumento da resistência mecânica e à globulização de compostos com formas desfavoráveis à solicitação mecânica. Isto significa

que o tempo e a temperatura de tratamento térmico de solubilização deve ser feito (idealmente) à medida da microestrutura apresentada.

É sabido que, para fases que estejam finamente distribuídas, o tempo necessário para a dissolução destas é bem menor do que para situações com fases grosseiras. Este tipo de questão foi abordado por Lasa *et. al*[236] que demonstrou, para dois fundidos com a mesma composição química, se estes apresentassem microestruturas diferentes (em tamanho) estas apresentavam taxas de dissolução dispares. A diferença no tempo de tratamento térmico necessário para que a fase θ fique em equilíbrio é de 0,5h (para a estrutura fina) e 2 horas para a estrutura grosseira. [236] Estes resultados derivam certamente da lei $X \approx K\sqrt{t}$, sendo x o livre percurso médio das partículas a dissolver.

Este tipo de questão é bastante importante no que respeita ao tratamento de fundidos com seções que sofreram taxas de arrefecimento distintas durante a solidificação. Deste modo será de esperar que um tratamento térmico a este tipo de componentes apresente algumas dificuldades, concretamente:

1. Identificar as zonas com microestrutura mais grosseira e mais fina;
2. Adoptar um tratamento térmico de solubilização que ofereça boa resposta no envelhecimento;
3. Encontrar um compromisso entre o aparecimento de defeitos (devido ao tratamento térmico) e uma boa solubilização.

A maior ou menor intensidade de segregação de algumas fases intermetálicas é fortemente influenciada pela presença de alguns elementos vestigiais e de fases proeutéticas. [115]

Anteriormente, já foi referido que a presença de Sr tem um efeito bastante nefasto na segregação de fases ricas em Cu e Mg, muito provavelmente pela elevada dimensão das colónias eutéticas que provocam que as últimas fases a serem formadas na solidificação (θ, Q, S e T) sejam grosseiras (tópico discutido no capítulo de modificação do Si). Existem também problemas na redução da acicularidade das partículas de Si quando o teor de Mg é mais alto. As partículas de Si tendem a ser ligeiramente mais grosseiras com uma relação A/V menor, sendo portanto mais difíceis de se dissolverem. O ideal será que estas fases (à base de Cu, Mg e Si) sejam formadas nos espaços interdendríticos e que apresentem elevada área superficial e baixo volume. [115]

A dissolução de alguns compostos segue uma ordem um pouco mais elaborada do que simplesmente sofrer a difusão do composto para o seio da matriz metálica. A fase θ, quando aglomerada à fase β do ferro, segue 3 fases perfeitamente distintas que foram

documentadas por Li *et al.*[50], sendo a sequência de dissolução da fase θ quando agregada à fase β-Al_5FeSi a seguinte:

1. Separação da fase θ das partículas de β;
2. Divisão das partículas de θ e sua esferoidização;
3. Difusão do cobre das partículas de θ para o seio da matriz metálica de forma radial. [50]

Aparentemente a dissolução da fase θ eutética é feita pela rotura das pseudo-lamelas e dissolução das partículas que resultam desta rotura. A fase eutética massiva tende a ser muito mais resistente à dissolução, mesmo a altas temperaturas, por longos períodos de tempo. Se para a fase θ eutética existem períodos definidos anteriores à dissolução, o mesmo não aparenta acontecer na fase θ massiva. [237]

2.1.3. Outros métodos de efetuar o patamar isotérmico do tratamento de solubilização

Normalmente a forma de transmissão de energia térmica às peças de alumínio passa pelo uso de fornos de resistências de radiação de calor, mas existem alguns casos documentados em que o meio de transmissão de calor é feito por leitos fluidizados, por meio líquido ou então por indução. Aparentemente o uso do leito fluidizado e do meio líquido são bastante recentes, e têm como grande vantagem a rápida taxa de aquecimento que as peças sofrem. Para o caso do leito fluidizado, a taxa de aquecimento é tão violenta que muitas das partículas de Si_{eu} fissuram, permitindo uma velocidade muito rápida de esferoidização. Isto permite que o tratamento térmico seja efetuado em muito menos tempo, o que pode ser interessante a nível de aumento de capacidade fabril.[238] No entanto, são desconhecidos os efeitos de distorção geométrica, velocidade de homogeneização e praticabilidade em meio industrial desta técnica em tratamentos térmicos multi-patamares.

Outro método ainda (raro e com pouquíssima informação) consiste na aplicação de um campo eletromagnético de baixa frequência nas peças, no interior de um forno de radiação normal.

Aparentemente o efeito de transporte de matéria no tratamento térmico com esta *nuance* é intensificado, permitindo que as fases precipitadas na solidificação sejam facilmente dissolvidas, elevando a dureza final para valores mais altos do que sem a aplicação do campo eletromagnético. Não foram encontradas as causas do aumento de dureza. No

entanto os autores supõem que o ténue campo elétrico que existe dentro da malha metálica é afetado pelo campo elétrico externo. É alegado que a força motriz para o transporte mais rápido é devido às forças de Lorentz que orientam o movimento dos átomos. [239]

2.1.3.1 EFEITOS NO TAMANHO DE GRÃO α

Aparentemente existem várias possibilidades à progressão do tamanho de grão α no TT de solubilização. Este pode diminuir, aumentar ao manter o seu tamanho. O percurso que o tamanho de grão pode ter é definido pela composição química da liga, densidade das deslocações presentes, condições de arrefecimento e taxa de nucleação. Apesar de estes fatores serem importantes para a evolução do tamanho de grão, estes não são significativos se existir uma elevada fração de fases eutéticas presentes nas fronteiras de grão. Este tipo de situação está presente nas ligas 354 e 355 que fazem parte deste estudo. É por isso de prever que não haja alterações de tamanho de grão nestas ligas, apesar de não terem sido encontrados trabalhos sobre estas. Além do problema da fração eutética, algumas impurezas e alguns dispersóides evitam a movimentação das fronteiras de grão.[240]

2.1.3.2. FORMAÇÃO DE POROSIDADE NO TRATAMENTO TÉRMICO

Um dos problemas que pode aparecer durante o tratamento térmico de solubilização consiste na formação de porosidade secundária. A denominação "secundária" deve-se ao facto de esta se formar após solidificação total do fundido. Aparentemente existem três caminhos possíveis à formação de porosidade:

1. Diferenças de volume entre fases/matriz e efeito de Kirkendall[xliii];
2. Fusão incipiente seguida por preenchimento por hidrogénio;
3. Difusão do hidrogénio para as zonas de maior concentração de defeitos. [241]

Para o primeiro caso, é assumido que uma fase que tem uma densidade menor que a matriz, ao dissolver-se pode deixar para trás um espaço em vazio que pode ser agravado

[xliii] - O efeito de Kirkendall foi verificado no movimento atómico que existe na interface no cobre e no zinco. Foi demonstrado que o zinco se movimenta mais rapidamente para o interior do cobre do que o cobre para o interior do zinco. Tal difusão só é possível se existirem lacunas suficientes. Em última análise, se a acumulação de lacunas for elevada, existirá o que alguns autores denominam por poço/bacia de lacunas.

pelo efeito de Kirkendall. Isto significa que o alumínio presente na matriz não consegue difundir-se tão rapidamente como os átomos de soluto para os espaços deixados em vazio pelos átomos de soluto presentes num volume maior. Posteriormente, estes espaços deixados em vazio poderão ser locais de acumulação preferencial de hidrogénio.

No segundo caso, as fases que têm pontos de fusão mais baixos que o resto da matriz, ao serem tratadas a temperaturas inadequadas, tenderão a fundir e o hidrogénio tenderá a acumular-se nestas bolsas de líquido. Após a difusão do soluto, os espaços que a este pertenciam ficam totalmente preenchidos por hidrogénio sob alta pressão. [241, 242]

Para o terceiro caso é conhecido que as zonas de maiores defeitos permitem uma difusão mais rápida de elementos intersticiais (caso do hidrogénio). Os defeitos que podem causar este tipo de problemas são geralmente:

1. Pontos triplos de fronteiras de grão;
2. Fronteiras de grão;
3. Deslocações.

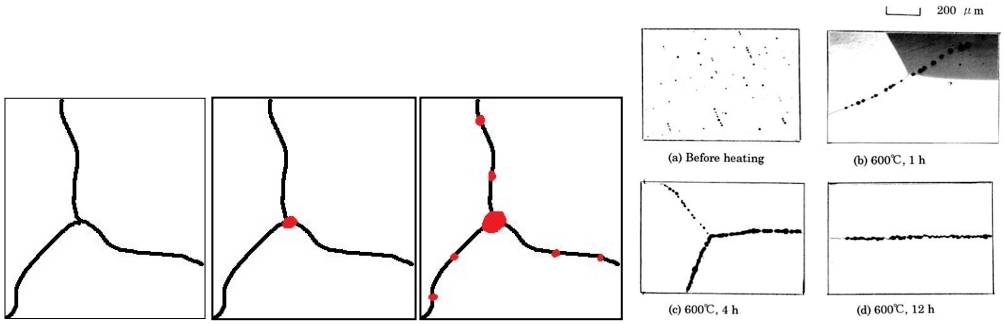


Figura 178 - Esquematização da formação de porosidade num ponto triplo durante o tratamento térmico de solubilização e respetiva comprovação fotográfica.[243]

No meio industrial é vulgar denominar a formação de poros intergranulares (Figura 178) como "*crazing*" e/ou HTO (High-Temperature Oxidation) que tem efeitos catastróficos no funcionamento do componente em serviço. [244]

A porosidade que é encontrada no interior do fundido é devida ao hidrogénio presente na liga aquando da solidificação, mas outra existe na superfície da peça que também é formada durante o tratamento de solubilização. O tipo de porosidade que é formada à superfície é vulgarmente denominado de "*blistering*" (Figura 179). O termo *blistering* tem a ver com o aspeto que a porosidade forma na superfície da peça. A porosidade superficial da peça encontra-se imediatamente abaixo da interface e por não haver restrições físicas suficientes, os poros crescem na direção da superfície, deformando o material junto desta.

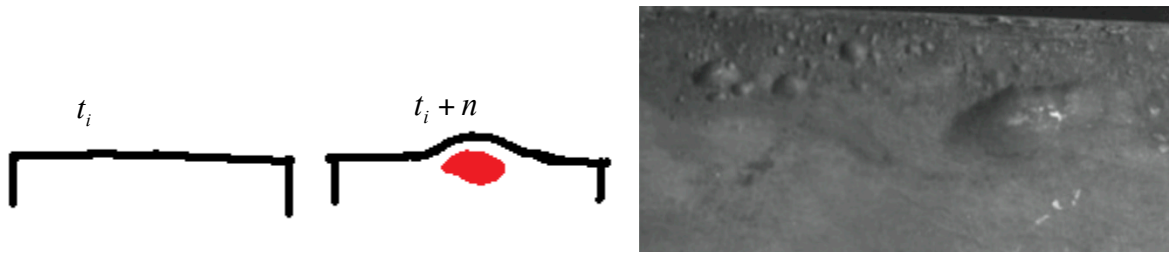


Figura 179 – Esquematização da formação do *blistering* na superfície de um componente de alumínio e respetiva comprovação fotográfica.[245]

A formação deste tipo de porosidade é normalmente atribuída a contaminantes que se encontram no exterior dos componentes na altura do tratamento térmico. O contaminante em causa é o vapor de água que pode estar na interface do componente em qualquer substrato ou então dentro do próprio forno. Este tipo de problema pode ser obviado se for adicionado à carga algum fluoborato de amónio. Este composto forma uma camada protetora na peça que impede que o hidrogénio que está no exterior da peça migre para o interior da mesma. Os inconvenientes do uso deste composto são a toxicidade e o aspeto superficial da peça mais oxidado.[244]

Aparentemente, quer a formação de *blisters* quer a de *crazing* ainda não está devidamente estudada na determinação das variáveis atenuantes: composição química, teores críticos de hidrogénio, direção de solidificação, etc.

2.2. Arrefecimento rápido ou têmpera

Após a solubilização, homogeneização e esferoidização do silício estar completa, é fundamental imobilizar a estrutura até ao próximo estágio de tratamento térmico que é a precipitação controlada de compostos finos metaestáveis capazes de ancorar as deslocações, aumentado assim a resistência à tração.

A formação destes compostos finos só é possível se houver mobilidade suficiente dos átomos de soluto. A forma possível de abrandar a difusão dos átomos durante o arrefecimento é recorrendo a taxas de arrefecimento suficientemente altas que consigam suprimir a difusão de Si, Mg, e Cu. Disto surge a necessidade da adoção de métodos de arrefecimento suficientemente bruscos para impedir a difusão por um lado, e por outro, suficientemente brandos que evitem a distorção geométrica das peças, ou em última estância, a fissuração destas. [246]

Para uma têmpera ser eficiente, as peças devem ser transportadas o mais depressa possível até ao meio arrefecedor. A necessidade da rapidez de transporte reside na formação de

compostos (ricos em Cu, Si e Mg) a alta temperatura que diminuem o potencial de obtenção de resistência máxima. O tempo de transporte máximo admitido depende de vários fatores:

- Emissividade das peças;
- Temperatura ambiente;
- Velocidade de renovação da atmosfera envolvente (convecção);
- Massa das peças;
- Geometria das peças.

Para algumas ligas de alta resistência, o tempo máximo admitido para o transporte do cesto de peças é de 5s para seções < 1 mm e 15s para uma seção de 2mm. [247]

Da necessidade de classificação de métodos de arrefecimento e da previsão de propriedades mecânicas, aparece um novo conceito neste trabalho que é o fator de têmpera.

O fator de têmpera é explicado pela fração de compostos formados em função da temperatura e do tempo. [246, 248]

Este tipo de comportamento é explicado pelas curvas C ou TTT (Temperatura, Tempo, Transformação). [246] Estas curvas têm por base o estudo da fração de composto formado para uma determinada composição química, tempo e temperatura.

Alguns dos meios utilizados para a têmpera contemplam o arrefecimento em meio aquoso, seja por imersão, seja por *spray*. Uma das ligas de alta resistência que tem o nariz da curva C para instantes de tempo muito pequenos é a 7075. Como tal é normal esta liga ser usada como referência para todas as outras. A título de exemplo, nesta liga a temperatura para a qual as peças devem ser mergulhadas no meio de têmpera é sempre superior a 415°C.

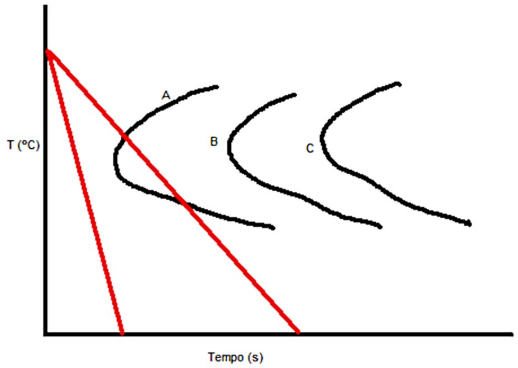


Figura 180 - Esquematização de curvas TTT para 3 ligas diferentes (A, B, C). A vermelho estão representadas 2 taxas de arrefecimento. A taxa com maior declive representa uma situação sem qualquer transformação. A taxa com o menor declive representa uma situação com transformação para a liga "A".

Um dos métodos que é normalmente usado é o de imersão em meio aquoso. É muito importante o meio de têmpera contactar com todas as zonas da peça pois se existirem zonas onde este não contacte, estas podem não adquirir as propriedades desejadas. Como tal é normal usar meios de agitação do meio de têmpera para permitir quer a homogeneidade de temperatura, quer o acesso do meio de têmpera a todas as áreas a tratar de forma a serem evitadas as bolsas de vapor. [249]

Outro método utilizado é a têmpera em *spray*. Este método consiste em pulverizar a peça com um jato de gotículas do meio de têmpera durante um determinado tempo. É importante lembrar que, no arrefecimento da peça, existe a possibilidade do seu exterior já estar bem mais frio que o seu núcleo e, se o jato de gotículas parar, o calor que está no núcleo pode avançar para a superfície, reaquecendo a peça durante tempos e temperaturas nefastos.[250]

Na tentativa de escolha de meios de têmpera e velocidade de agitação, surge um fator de classificação da eficiência de extração de calor. Esse fator é denominado de severidade de têmpera ou fator de Grossmann (H). O fator H é definido pela condutividade térmica da peça (k) e o coeficiente de transferência de calor entre a peça e o meio arrefecedor (h). A expressão que define H é:

$$\boldsymbol{H = \frac{h}{2k}} \qquad \textbf{. 21}$$

Desta expressão é possível deduzir que, quanto mais intensa é a condução térmica entre o meio e a peça, maior será o valor de H. Por isso, valores mais elevados de H significam uma severidade de têmpera e taxa de arrefecimento maiores.

Segundo alguns dados tabelados, é possível verificar que o meio de agitação e a temperatura inicial do meio de têmpera têm um efeito considerável na severidade de têmpera. A severidade de têmpera aumenta com o aumento da agitação e com a diminuição da temperatura inicial do meio.

Os meios escolhidos de arrefecimento são por norma:

- Água com uma temperatura que ronda os 60°C;
- Soluções de polímeros com concentrações aproximadas até 25%;
- Ar; [251]
- Leito fluidizado.

No leito fluidizado são utilizadas partículas (normalmente areia) onde se faz passar um gás para permitir o acesso das partículas a todo lado. O senão desta técnica é o risco de obter

algumas zonas sem qualquer contacto com o leito devido a efeitos de pressão em cavidades.

As taxas de arrefecimento obtidas por este último são bem menores do que a água, atingindo apenas 14°C/s para seções finas.[252]

Existem ainda outros mais recentes como o uso de gases inertes (com preços mais elevados) a baixas temperaturas:

- Azoto (com taxas de arrefecimento máximas de 40 °C/s);
- Hélio (com taxas de arrefecimento máximas de 110 °C/s).

Estes últimos, apesar de não possuírem taxas de arrefecimento tão severas como a água, são preferíveis em casos onde se pretende uma elevada estabilidade dimensional em seções muito diferentes contíguas da mesma peça. O senão deste tipo de arrefecimento é o elevado custo do equipamento e dos gases. [253]

A severidade dos 3 primeiros meios está representada na Figura 181. Como seria de esperar, o meio com menor severidade é o ar, e com maior, a água à temperatura ambiente.

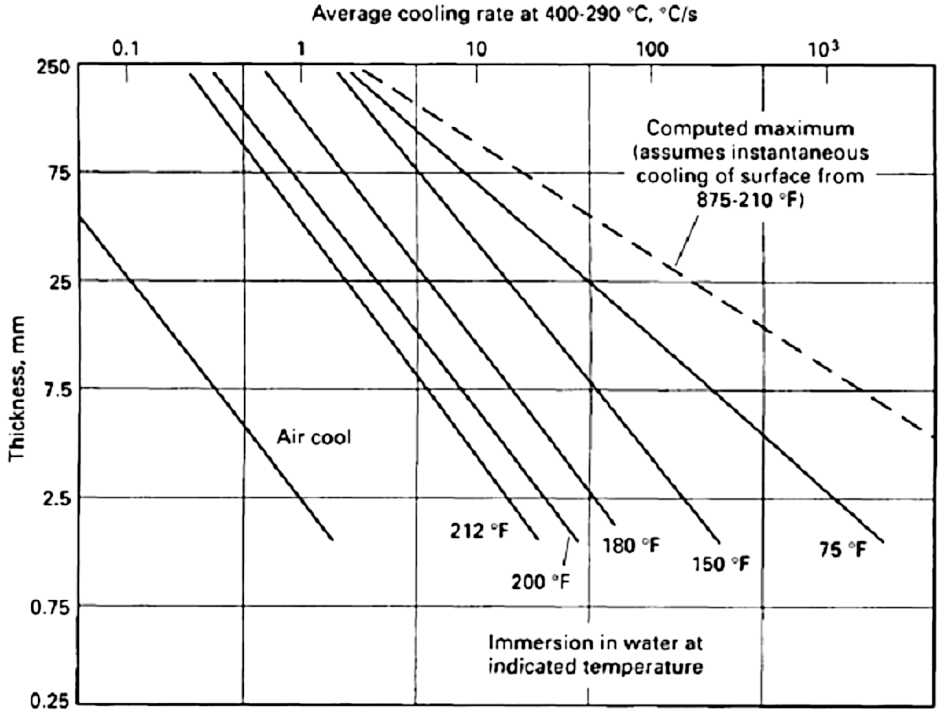


Figura 181- Representação da variação das taxas de arrefecimento para diferentes espessuras e meios de arrefecimento. É possível verificar que o meio que oferece taxas de arrefecimento mais baixas é o ar. A água, à temperatura ambiente, é a que impõe taxas mais elevadas.[254]

2.3. Tratamento de envelhecimento

O tratamento de envelhecimento nas ligas AlSiCuMg consiste na alteração de propriedades mecânicas por meio de tratamentos térmicos ambientais ou ligeiramente mais altas (até 200 °C). A alteração das propriedades mecânicas é causada pela precipitação controlada de fases finas que, até um certo limite de envelhecimento, causam um aumento simultâneo de $R_{0.2}$ e R_m e, um abaixamento de A%.

O envelhecimento foi casualmente descoberto em ligas que tinham a tendência a endurecer com o passar do tempo.

O autor desta descoberta foi Alfred Wilm, que em 1906, produziu uma liga solubilizada e temperada do grupo AlCu. Alfred deixou a sua amostra de alumínio à temperatura ambiente durante algum tempo e apercebeu-se que quer a dureza, quer a resistência mecânica da liga aumentavam com o passar do tempo. A esta liga foi atribuído o nome de "Duralumin".[255]

O envelhecimento de uma liga ocorre devido a fenómenos de difusão dos vários elementos capazes de causarem o aumento da resistência mecânica (Cu, Si, Mg) seguido de formação de precipitados finos a temperaturas geralmente inferiores a 200°C. A estas temperaturas a difusão dos elementos baixa várias ordens de grandeza comparativamente com as temperaturas praticadas no tratamento de solubilização, tal como está descrito na Figura 182.

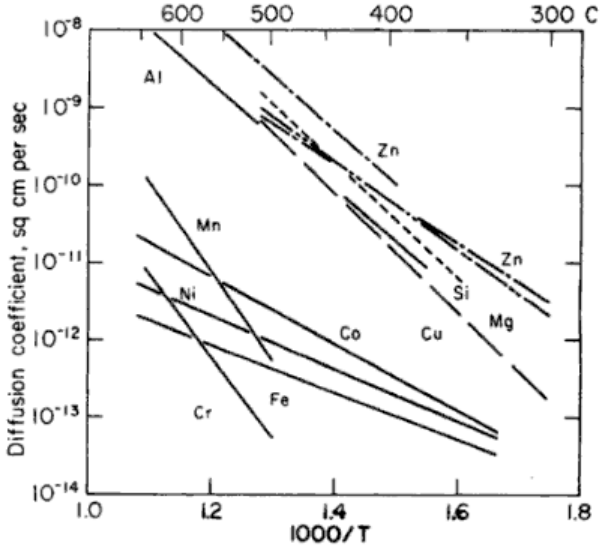


Figura 182 – Evolução dos coeficientes de difusão de alguns elementos na matriz de alumínio.[256]

O aumento da resistência mecânica é causado pela formação de pequenos precipitados intermetálicos de pequena dimensão e finamente distribuídos. A ocorrência destes precipitados intermetálicos é realizada de forma controlada durante um tempo e temperatura bem definidos. À medida que a precipitação ocorre, a concentração em soluto diminui em redor da partícula (Figura 183).

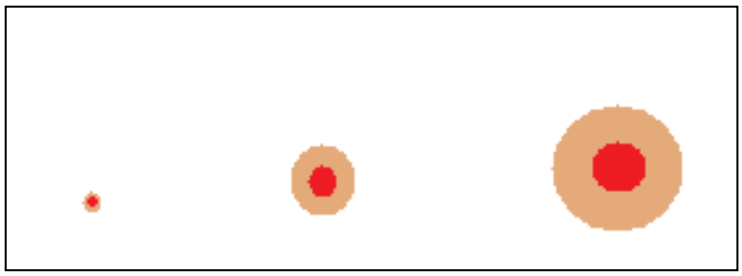


Figura 183 – Evolução do tamanho da partícula (vermelho) e representação da zona empobrecida (bege).

O empobrecimento local em soluto afeta igualmente algumas características de alguns produtos, principalmente em alguns componentes estruturais que estão sujeitos à vibração mecânica, podendo daí surgir alguns efeitos indesejáveis tal como fadiga ou ruído. Dentro desta situação estão os impulsores de alumínio presentes no interior de um turbocompressor.

Um estudo realizado por Song *et al.*[257] debruçou-se sobre estas questões em concreto e estudou o efeito do envelhecimento numa liga Al-Mg-Si sobre a capacidade de absorção da vibração. Por estudos conduzidos anteriormente é conhecido que a ressonância de um corpo é dependente do módulo de elasticidade, densidade e dimensão do componente em análise.

Também é conhecido que a capacidade de absorção da vibração diminui com a evolução do envelhecimento e que esta diminui drasticamente para os casos de sobreenvelhecimento. Nestes casos existe um forte empobrecimento local que causa uma diminuição da apetência na formação de novos precipitados. Este tipo de empobrecimento local é denominado (segundo a bibliografia) como PFZ (Precipitate Free Zones). [257] Neste estudo demonstrou-se que nas PFZ existem elevadas concentrações de deslocações após a ressonância ter sido sofrida e que a concentração era mais intensa nas fronteiras de grão por serem locais de privilegiada mobilidade atómica.

Para os casos em que o envelhecimento é inferior à dureza máxima atingível, existem evidências que as deslocações cortam os precipitados e passam a deslocar-se nos planos {111}, formando planos de deslizamento. Já quando o envelhecimento provoca o

endurecimento máximo, as deslocações ultrapassam os precipitados segundo o mecanismo de Orowan.

Continuando o envelhecimento além do máximo de dureza, as zonas PFZ são suficientemente grandes para acomodar elevadas quantidades de deslocações, formando bandas de deslizamento.

Aparentemente a absorção e dissipação da energia proveniente da vibração é feita pela movimentação de deslocações. Isto equivale a afirmar que a movimentação mais fácil das deslocações leva portanto a uma elevada absorção de vibração e a deformações heterogéneas locais. [257]

Tal como se sabe, para uma liga de alumínio ser endurecível por precipitação é obrigatório que a quantidade em elementos de liga dissolvidos na matriz seja superior ao limite de solubilidade existente à temperatura de envelhecimento. [258]

O aumento da resistência à passagem das deslocações é devido à interação elástica existente entre os precipitados e estas.

As partículas presentes na matriz apresentam um papel fundamental no aumento da resistência mecânica tendo em consideração o afastamento destas, a sua dimensão, proximidade de arranjo atómico e a sua aptidão à deformação. Existe um máximo de resistência para o qual a dimensão das partículas deformáveis e indeformáveis representa um papel importante. Para o caso das partículas deformáveis e coerentes, a resistência global à tração é fortemente dependente das propriedades mecânicas da própria partícula, e pouco sensível à sua dimensão e distribuição. No entanto, para o caso das partículas serem indeformáveis e incoerentes, o tamanho destas já assume um papel preponderante, tal como está descrito na Figura 184.

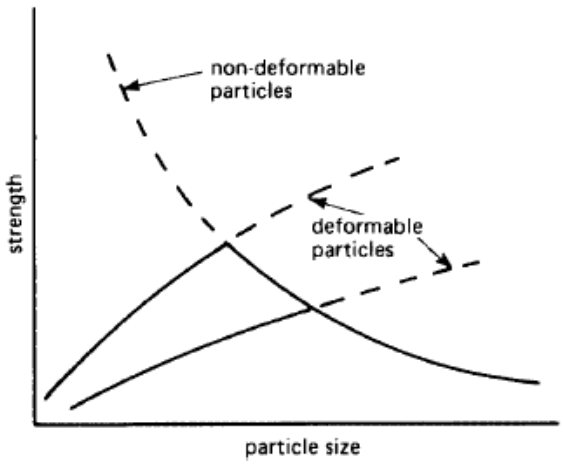


Figura 184 – Variação da tensão em função da dimensão das partículas tendo em consideração se estas são deformáveis ou não. [259]

Aparentemente, o aumento de dureza advém de 3 situações e períodos distintos:

1. Endurecimento devido à tensão exercida pela coerência da partícula e a malha metálica em seu redor;
2. A deslocação é forçada a cortar o precipitado;
3. Endurecimento por dispersão das partículas grosseiras que forçam as deslocações ou a curvarem-se até um determinado valor crítico e a unirem-se ou simplesmente a contorná-las. [259]

À medida que a precipitação ocorre, as propriedades mecânicas variam em função da dimensão dos precipitados e da sua coerência com a matriz metálica. É possível verificar que a resistência mecânica e o $R_{0,2}$ tendem a subir e a extensão após rotura tende a descer até um certo ponto. A partir de um certo limite de envelhecimento, começa-se a observar uma inversão deste comportamento. [260] É de salientar que, apesar de haver um retrocesso nos valores das propriedades mecânicas, estas não evoluem para os valores iniciais. Ou seja é um processo irreversível nas condições normais de tratamento térmico de envelhecimento.
A título de exemplo, apresenta-se na Figura 185 (recordada da página 8) a variação do alongamento e da tensão de rotura à medida que o envelhecimento ocorre.

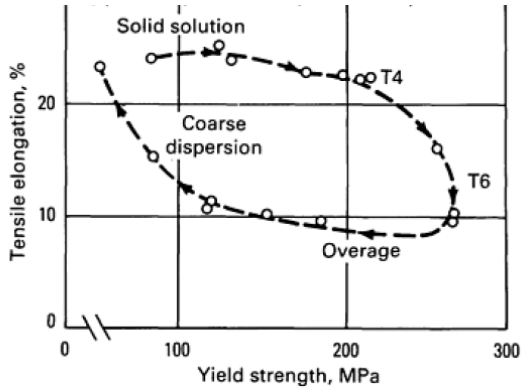


Figura 185 – Variação da extensão após rotura e da resistência à tração em estados de envelhecimento diferentes para a liga 2036.[14]

O envelhecimento do grupo de ligas Al-Cu já está suficientemente estudado, e servirá como ponto de partida para a exposição sobre o envelhecimento nas ligas AlSiCuMg. As fases metaestáveis responsáveis pelo endurecimento que se vão formando no grupo de ligas Al-Cu, evoluem segundo a seguinte ordem:

1. Solução sólida sobressaturada (SSS) em Cu;
2. Zonas GP;
3. θ'';
4. θ';
5. θ;

Cada uma destas situações conduz a propriedades mecânicas diferentes devido à sua natureza distinta. É possível verificar que na Figura 186 existem zonas de aumento de resistência mecânica e outras em que existem patamares bem definidos. Quando a resistência é máxima, logo a seguir a esta acontece o sobreenvelhecimento e imediatamente antes, acontece o subenvelhecimento. As zonas Guinier-Preston (GP) são constituídas por precipitados muito finos que se desenvolvem no primeiro estágio de envelhecimento e têm nucleação homogénea na matriz.[261] As zonas GP são de difícil observação pois têm apenas alguns Å de diâmetro (cerca de 10nm). A sua forma, dimensão e localização são dependentes da liga, e histórico térmico/mecânico. No caso particular deste grupo de ligas, o formato das zonas GP assemelha-se com discos e paralelos aos planos atómicos de baixo índice da matriz – {1 0 0}. [262-264]

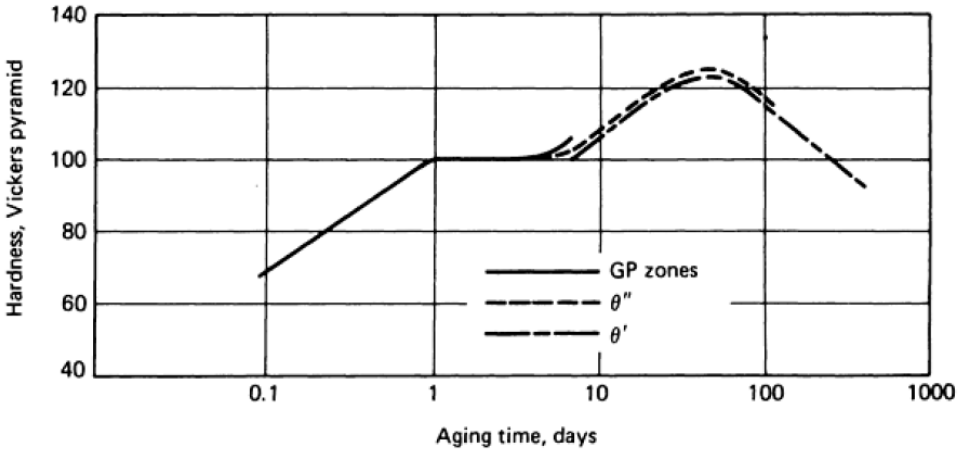


Figura 186 – Curva típica do aumento do endurecimento que ocorre no envelhecimento e a formação de várias fases em função do tempo de tratamento. É possível verificar que existem domínios sobreponíveis das diversas fases metaestáveis. Fonte: [265]

À medida que o envelhecimento ocorre, as zonas GP dão lugar à formação de uma outra fase semi-coerente, θ'', que tem uma forte interferência no campo elástico da matriz e pela existência de deslocações na sua interface. A energia interfacial é mais elevada do que as zonas GP, variando entre 0,2 e 0,5 J/m^2.

A nucleação destes precipitados ocorre normalmente nas deslocações e a sua formação origina habitualmente o aparecimento de novas deslocações devido à necessidade da redução da tensão do campo elástico circundante, permitindo a manutenção da coerência entre a matriz e o precipitado.

A fase θ'' tem uma forma do tipo disco e geralmente como dimensões máximas 10nm de espessura por 150nm de diâmetro. A estrutura cristalina é tetragonal cúbica, com dimensões de malha exatamente iguais nas direções *a* e *b*, com dimensão do parâmetro de malha do alumínio. A única direção que não corresponde à dimensão do parâmetro de malha cristalina do alumínio é a *c*, pois tem 0,78nm e o do alumínio 0,404nm. Esta diferença é a causadora do aumento da tensão elástica entre o precipitado e a matriz. A estrutura que é proposta para este precipitado tem no seu centro apenas átomos de cobre; os 2 planos seguintes têm cobre e alumínio, no último plano apenas alumínio. A fórmula química deste balanceamento é $CuAl_2$. [266]

Continuando o envelhecimento, a estrutura que surge em seguida é a θ', que também é tetragonal com *a* = 0,404nm e *c* = 0,58nm, com os eixos paralelos a $\langle 1\ 0\ 0 \rangle_{Al}$. Esta fase é incoerente com a matriz mas, devido à necessidade da redução da tensão em redor destas partículas, forma-se uma deslocação estável em forma de anel. Isto causa uma redução drástica da tensão necessária para uma deslocação ultrapassar o precipitado e a dureza naturalmente baixa. Segundo alguns estudos, esta fase é passível de aparecer com o aspeto de uma estrutura de Widmanstätten e o crescimento destas partículas é fortemente influenciado pelo seu tamanho inicial. Purdy *et al.*[267] descobriram que duas partículas com tamanhos iniciais distintos (1,2 nm e 2,0 nm) crescem a ritmos bem diferentes, sendo a partícula que tem crescimento mais rápido a de maior dimensão. Este facto está atribuído ao forte desajuste entre malhas cristalinas existente na interface da partícula mais pequena, permitindo que estas sejam instáveis e possam ser dissolvidas. Aparentemente o empobrecimento local em redor das partículas precipitadas não está na origem da diferença das taxas de crescimento. [266, 267]

A última fase é a θ. Esta fase é tetragonal e incoerente com a matriz. Tem parâmetros de malha *a* = 0,606nm e *c* = 0,487. [266]

O aspeto da célula unitária reportada a $CuAl_2$ é o que está presente na Figura 187. Não foi encontrada informação que descreva as alterações que ocorrem na célula unitária, nem há certezas se a célula presente na Figura 187 será a mais adequada aos precipitados de $CuAl_2$ que se formam no envelhecimento.

Não foi encontrada também qualquer ilustração de zonas GP, θ'' e θ'.

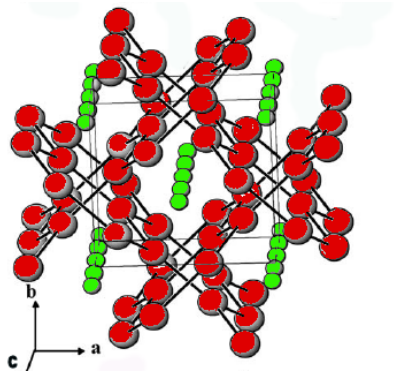


Figura 187 – Esquematização de uma célula unitária de $CuAl_2$. A verde estão representados os átomos de Cu e a vermelho os de Al. Não existem certezas se esta representação é válida para os precipitados θ que se formam no envelhecimento.[268]

Nas ligas de alumínio-magnésio-silício existe um apreciável endurecimento à temperatura ambiente que está atribuído à formação de zonas GP. A sequência proposta de formação dos precipitados nas ligas Al-Mg-Si é a seguinte:

1. SSS de Mg e Si;
2. GP1;
3. β'' ou GP2 ;
4. β';
5. β.

Com um envelhecimento artificial na ordem dos 200°C, são detetadas zonas GP com a forma esférica ou do tipo lamelar (Figura 189) ou ainda acicular nos planos ⟨001⟩ da matriz.[269, 270] A dimensão aproximada destas zonas é de 6 nm em diâmetro e 20 a 100 nm em comprimento. Aparentemente a formação das zonas em forma de agulha tem lugar em precipitados de forma esférica que tendem a crescer no momento anterior ao da obtenção de resistência máxima. [270]

A fase β'' é normalmente caracterizada por uma forma acicular que cresce ao longo da direção ⟨1 0 0⟩ de α, com uma estrutura monoclínica. [269]

Com o aumento do envelhecimento, as agulhas tendem a crescer e tomam uma forma tridimensional de bastonetes de seção cilíndrica com uma estrutura altamente ordenada de Mg_2Si (β'). A estrutura cristalina desta fase é hexagonal com a = 0,705 nm e c = 0,405 nm.

[xliv] O alinhamento cristalino relativamente à matriz continua a ser o mesmo da fase ß''. [269, 270]

Aparentemente, com o aumento da temperatura, esta fase transforma-se em Mg_2Si sem a ocorrência de difusão. Esta última tem uma célula cristalina cfc com a = 0,639 nm.
Os primeiros precipitados são formados na fronteira de grão nos casos em que existe um forte excedente de Si em relação à fração de Mg_2Si. [270]
Aparentemente a fase ß'' forma-se a partir da fase ß', funcionando esta última como nucleadora. Esta fase vista ao microscópio eletrónico de transmissão, é descrita na literatura como tendo o aspeto lamelar (Figura 189). Por outro lado, o aspeto da fase que provém desta tem o aspeto acicular (Figura 188).[269, 271]



Figura 188 - Aspeto de uma microestrutura acicular.[272]

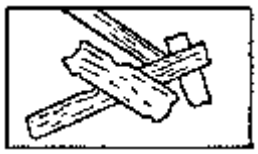


Figura 189 – Aspeto de uma microestrutura do tipo *lath-like* ou bastonete. [272]

Uma vez que a evolução de uma fase é por vezes proveniente de uma outra antecessora, é de prever que haja algum tipo de fenómeno de competição na formação das duas fases.
Foi feito algum trabalho por Tsao *et al.*[271] que demonstraram a evolução de cada uma destas fases em envelhecimentos isotérmicos para a liga 6022 a 260 °C (Figura 190). Segundo este trabalho, a fração de ß' é aproximadamente 40% logo nos primeiros 50 minutos e nota-se um declínio na fração de ß''. Existem alguns pontos não explorados deste trabalho e outros ainda por explicar:

1. Não existem dados que contemplem o início da precipitação, isto é, abaixo dos 30 minutos de tratamento térmico.
2. Fica por explicar também o balanceamento de fases pois se a fase ß' deriva da ß'', é estranho que a fase ß' atinja o máximo de fração ainda com 60% de fase ß''.

[xliv] - Existem relatos que afirmam a existência de outros parâmetros de malha.

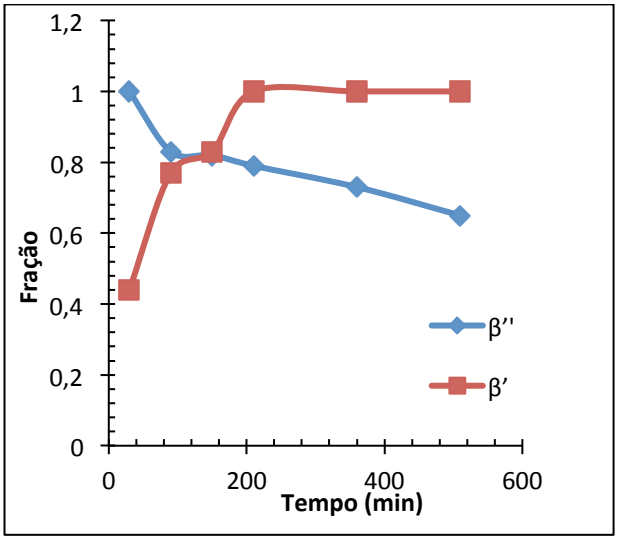


Figura 190 – Curvas representativas da evolução da fase ß'' e ß' 260 °C. [271]

Um dos parâmetros que varia além da fração das fases presentes é o comprimento e a espessura de cada uma. Relativamente à evolução do comprimento da fase ß', não foram divulgados quaisquer dados evolutivos. A direção de crescimento das fases é bem definida, sendo a direção do diâmetro a que tem um crescimento menor. [271]

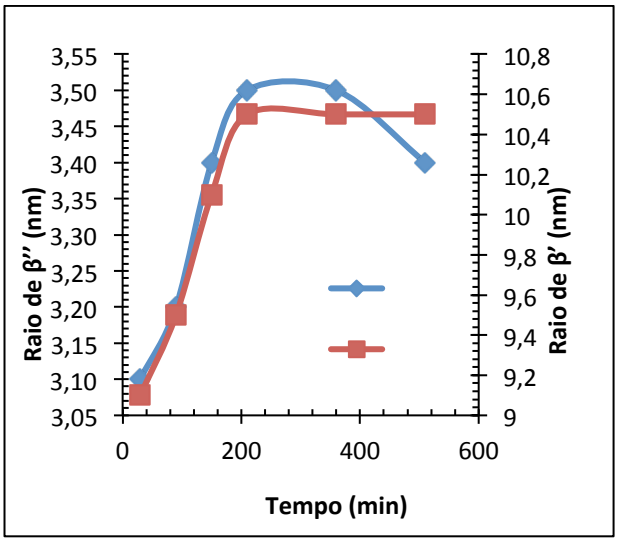


Figura 191 – Gráfico representativo da evolução do raio das partículas de ß' e ß'' a 260 °C. [271]

Aparentemente a evolução do crescimento dos dois tipos de precipitados (ß' e ß'') segue leis bastante semelhantes, sendo a maior taxa de crescimento registada entre os 90 e 180 minutos.

Segundo estes autores a taxa de crescimento da fase ß'' é de 3,33 x 10^{-3} nm/min, e para a fase ß' 1,00 x 10^{-2} nm/min. Isto significa que a maior taxa de crescimento para ß' é 300% maior do que a fase ß''. [271]

Segundo outros autores, a fase ß'' tem a composição química Mg_5Si_6 que tem uma estrutura monoclínica com a = 1,516 nm, b = 0,405 nm e c = 0,674 nm e γ = 105,3º. Aparentemente, a fase ß'' pode formar-se prontamente nas amostras temperadas. Alguns autores supõem que tal facto se deva às elevadas concentrações de lacunas e que, desta forma, é mais fácil que o Si e o Mg possam ser segregados sob a forma de compostos com mais facilidade para o interior destas. A partir destes compostos é possível que a fase ß'' e as zonas GP possam nuclear. [273]

Foram também encontradas evidências de uma fase intermédia de ß', com a composição química Al_3Mg_2, que tem uma célula unitária cúbica com um parâmetro de malha a = 2,824 nm.

O estudo da evolução das várias espécies metaestáveis que ocorrem entre o Al, Mg e Si podem ser estudadas por XRD (X-Ray Diffraction) e o comportamento destas para vários teores de Si pode ser descrito como está presente na Tabela 17 e Tabela 18.[274]

Tabela 17 - Efeito do teor de Si nas fases que se formam durante o envelhecimento de uma liga com 1 %at. Mg. [274]

%At. Si	Fases						
	Matriz Al	$Al_{12}Mg_{17}$	Mg_2Si	Mg_5Si_6	$Al_{3,21}Si_{0,47}$	Al_3Mg_2	AlMg
0,0	Cúbica; a,b,c=0,404nm	Cúbica; a,b,c=1,056 nm	-	-	-	Cúbica; a,b, c = 2,824 nm	Existe
0,2	Cúbica; a,b,c=0,404nm	Existe	-	Monoclínica; a=1,516, b=0,405,c = 0,674 nm, γ = 105,3º	-	Cúbica; a,b, c = 2,824 nm	-
0,4	Cúbica; a,b,c=0,404nm	Existe	-	Monoclínica; a=1,516, b=0,405,c = 0,674 nm, γ = 105,3º	Existe	Existe	-
0,6	Cúbica; a,b,c=0,404nm	Cúbica; a,b,c=1,056 nm	-	Monoclínica; a=1,516, b=0,405,c = 0,674 nm, γ = 105,3º	-	Cúbica; a,b, c = 2,824 nm	-
0,8	Cúbica; a,b,c=0,404nm	Cúbica; a,b,c=1,056 nm	-	Monoclínica; a=1,516, b=0,405,c = 0,674 nm, γ = 105,3º	-	Cúbica; a,b, c = 2,824 nm	-
1	Cúbica; a,b,c=0,404nm	Existe	Existe	Monoclínica; a=1,516, b=0,405,c = 0,674 nm, γ = 105,3º	-	Cúbica; a,b, c = 2,824 nm	-
1,2	Cúbica; a,b,c=0,404nm	Existe	Existe	Monoclínica; a=1,516, b=0,405,c = 0,674 nm, γ = 105,3º	Existe	Cúbica; a,b, c = 2,824 nm	-
1,4	Cúbica; a,b,c=0,404nm	Cúbica; a,b,c=1,056 nm	Existe	Monoclínica; a=1,516, b=0,405,c = 0,674 nm, γ = 105,3º	Estrutura desconhecida	Cúbica; a,b, c = 2,824 nm	-
1,6	Cúbica; a,b,c=0,404nm	Existe	Cúbica; a,b, c = 0,639 nm	Monoclínica; a=1,516, b=0,405,c = 0,674 nm, γ = 105,3º	Estrutura desconhecida	Cúbica; a,b, c = 2,824 nm	-

Tabela 18 - Evolução do tamanho de partícula das várias fases. [274]

%At. Si	Tamanho das partículas (nm)						
	Matriz Al	$Al_{12}Mg_{17}$	Mg_2Si	Mg_5Si_6	$Al_{3,21}Si_{0,47}$	Al_3Mg_2	AlMg
0,0	70,40 ± 3,80	125,37 ± 6,03	-	-	-	93,73 ± 2,03	15,48*
0,2	72,70 ± 6,81	112,69*	-	17,22 ± 0,81	-	83,44 ± 5,49	-
0,4	80,91 ± 3,13	67,07*	-	9,29 ± 0,11	794,70*	104,90*	-
0,6	99,18 ± 53,40	104,07 ± 72,40	-	13,64 ± 0,91	-	149,38 ± 15,80	-
0,8	35,96 ± 6,62	101,73 ± 4,86	-	9,24 ± 0,23	-	81,97 ± 3,87	-
1	84,26 ± 4,58	117,09*	42,25*	12,80 ± 0,82	-	91,39 ± 4,72	-
1,2	100,57 ± 7,05	101,03*	47,01*	12,10 ± 0,11	98,03*	110,06 ± 4,81	-
1,4	79,23 ± 6,83	108,98 ± 3,05	25,07*	16,92 ± 0,49	30,76 ± 2,67	109,44 ± 2,89	-
1,6	74,92 ± 2,17	103,76*	28,61 ± 1,4	25,78 ± 0,93	35,30 ± 3,02	78,49 ± 2,41	-

* - Dados provenientes de apenas um pico de XRD

A partir destes dados, alguns autores estabeleceram uma nova possível sequência de precipitação, sendo esta a seguinte:

1. SSS
2. Formação de agregados Mg-Si-Lacunas;
3. Formação das zonas GP;
4. Formação de β'' (Mg_5Si_6) + partículas β' (Al_3Mg_2) + Si;
5. β' em forma de bastonete;
6. β (Mg_2Si + Si).

Aparentemente para qualquer um dos teores de Si, a energia de ativação para a formação das zonas GP sugere que o mecanismo de precipitação é controlado pela migração de Mg e Si na matriz de alumínio. [274]

Foi sugerido por alguns autores que o aumento da %Si não altera a sequência de precipitação, nem a estrutura ou os parâmetros de malha das várias espécies metaestáveis.[274]

Já por outro lado, a presença de Mg na liga tende a retardar a formação de zonas GP à base de cobre. Pensa-se que tal esteja relacionado com a forte apetência que o Mg tem na captura de lacunas. Aparentemente as lacunas tendem a ser libertadas com o subida da temperatura, aumentando desta forma a taxa de movimentação atómica do Cu. [275]

2.3.1. Envelhecimento no grupo AlCuMgSi

Este grupo é dos mais complexos e difíceis de descrever, além de existir pouca informação bibliográfica concordante sobre o envelhecimento deste grupo. O comportamento das várias fases é fortemente dependente do rácio entre elementos de liga e a existência de algumas pode, também, causar a supressão de outras.
Existem várias tentativas para a explicação das fases estáveis e metaestáveis existentes no domínio AlCuMgSi, mas sem concordância total. [276]
As hipóteses são dependentes do teor de Cu. Se o teor for superior a 2,5% (em massa) podem ocorrer 4 sequências possíveis:

SSS → GP → θ''→ θ' → θ (Al_2Cu);
SSS → GPBZ → S'' → S (Al_2CuMg);
SSS → GP → β'' → β' → β (Mg_2Si);
SSS → QP → QC → Q (h-AlCuMgSi).

Existem alguns autores que propõem que as fases Q e S não podem coexistir porque a fase Q surge no sistema quaternário Al-Cu-Mg-Si e subsitui a fase S no precipitado de equilíbrio.
Não existem evidências que exista tensão por coerência nas diversas etapas da evolução da fase S. O aumento de resistência mecânica está atribuído à quebra das partículas de precipitado e não por interações das deslocações com o campo elástico em redor da coerência.
A estequiometria da fase Q não é bem definida, embora haja algumas propostas: $Al_5Cu_2Mg_8Si_6$, $Al_4Cu_2Mg_8Si_7$, $Al_4CuMg_5Si_4$, $Al_3Cu_2Mg_9Si_7$.[277]
As fases Q' e Q são coerentes com a matriz e pensa-se que esta última seja formada pelas fases metaestáveis predecessoras, QP e QC. Esta fase tem como ponto de fusão 783 K. [278]
Segundo Wang *et al.*[279], a precipitação de compostos onde participa o cobre existe quer no início da precipitação quer numa fase bem adiantada de envelhecimento. Além disso, segundo o estudo[279], foi possível demonstrar que a fase Q sofre alterações morfológicas e cristalográficas importantes durante o envelhecimento – Tabela 19.
Trabalhos mais recentes adiantam ainda 2 novas fases que podem precipitar se o rácio Cu/Mg for suficientemente alto: a fase Ω e a fase σ.[280]. Aparentemente a fase Ω tem uma composição química semelhante a Al_2Cu e não consegue ser formada na presença de Si. Já por outro lado, a fase σ tem uma composição ternária definida por $Al_5Cu_6Mg_2$.[280]

Tabela 19 - Alterações cristalográficas e morfológicas da fase Q em vários tratamentos de envelhecimento.[279]

Envelhecimento	60 dias a 180 °C	7 dias a 250 °C	21 dias a 300°C
Precipitado	Q''	Q'	Q
Morfologia	Seção retangular com faces regulares	Seção retangular com faces irregulares	Seção retangular com faces irregulares
Plano cristalográfico de ligação	$\{100\}_{\alpha}$	$\{510\}_{\alpha}$	$\{510\}_{\alpha}$
Aspeto de forma	Elevado	Pequeno	Pequeno
Coerência com a matriz no eixo c	Sim	Sim	Não
Composição	Al, Mg, Si, Cu	Al, Mg, Si, Cu	Al, Mg, Si, Cu

Assim, no final do envelhecimento de uma determinada liga AlSiCuMg, podem ser esperadas diversas espécies responsáveis pelo endurecimento, implicando que a sequência de precipitação tem vários desdobramentos possíveis, que só consegue ser deslindada com experimentação e observação em TEM.

O comportamento das curvas de envelhecimento para a liga 354 eram desconhecidas até há bem pouco tempo. Ammar *et al.*[281] realizaram ensaios extensivos que descrevem o comportamento das propriedades mecânicas para diversas temperaturas e tempos. É possível observar na Figura 192 que a resistência à tração é máxima para a temperatura de 155°C, mas a temperatura que é mais interessante em termos de tensão de cedência é a de 170°C, sem grande prejuízo do R_m. Por outro lado, o alongamento atinge valores mínimos para temperaturas entre 170 e 245 °C.

Uma observação direta dos valores de $R_{0.2}$, R_m e A% pode gerar alguma confusão na escolha da melhor temperatura e tempo. Nesta situação, Ammar[281] traduziu estes valores no índice de qualidade (Q). É possível observar na Figura 193 que o índice de qualidade (linhas oblíquas descendentes) é maior para a temperatura de 155°C e que, para 24 horas de tratamento térmico, é atingido simultaneamente o maior R_m e um índice de qualidade de 475 MPa.

Por outro lado, a 170°C, a partir das 12 horas, o índice de qualidade baixa apesar de aparentemente não existir sobreenvelhecimento. Aumentando a temperatura de envelhecimento para 245°C, o índice de qualidade baixa abruptamente a partir dos 15 minutos devido ao sobreenvelhecimento.[281] Este trabalho realizado por Ammar é bastante relevante a nível industrial pois permite alguma flexibilidade operacional consoante as especificações do cliente.

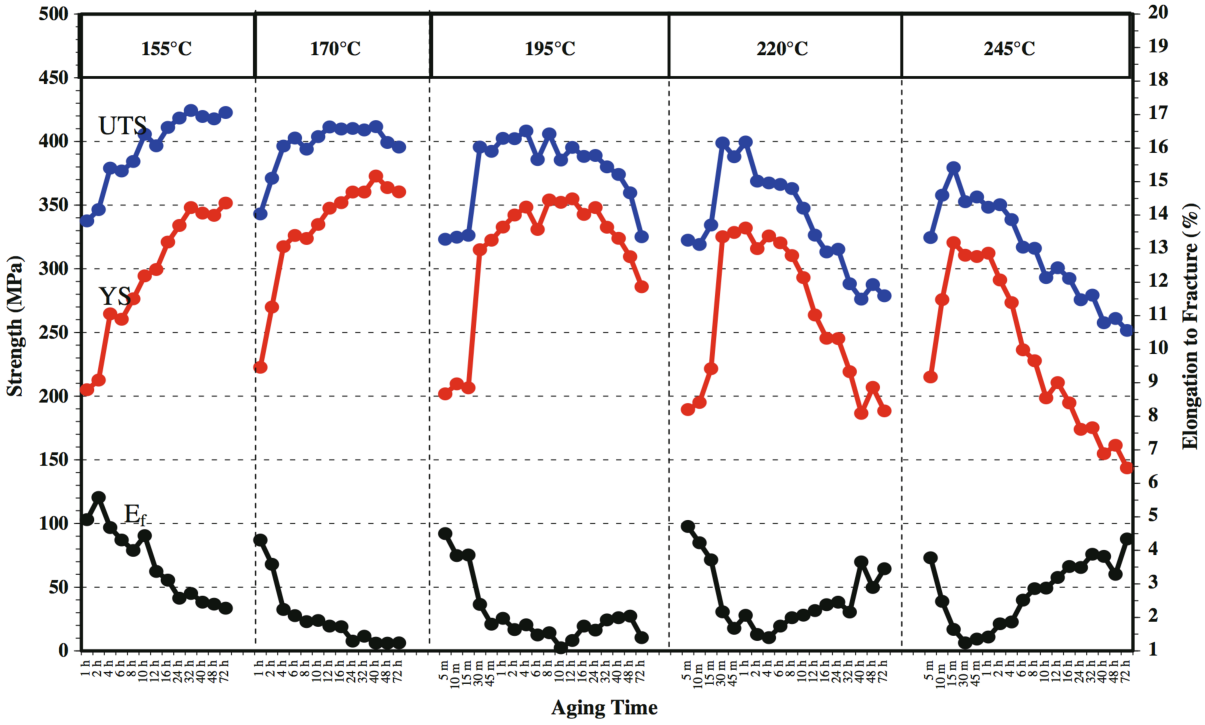


Figura 192 - Propriedades de tração da liga 354 sujeita a diferentes tempos e temperaturas de envelhecimento. Os índices m e h significam "minutos" e "horas" respetivamente.[281]

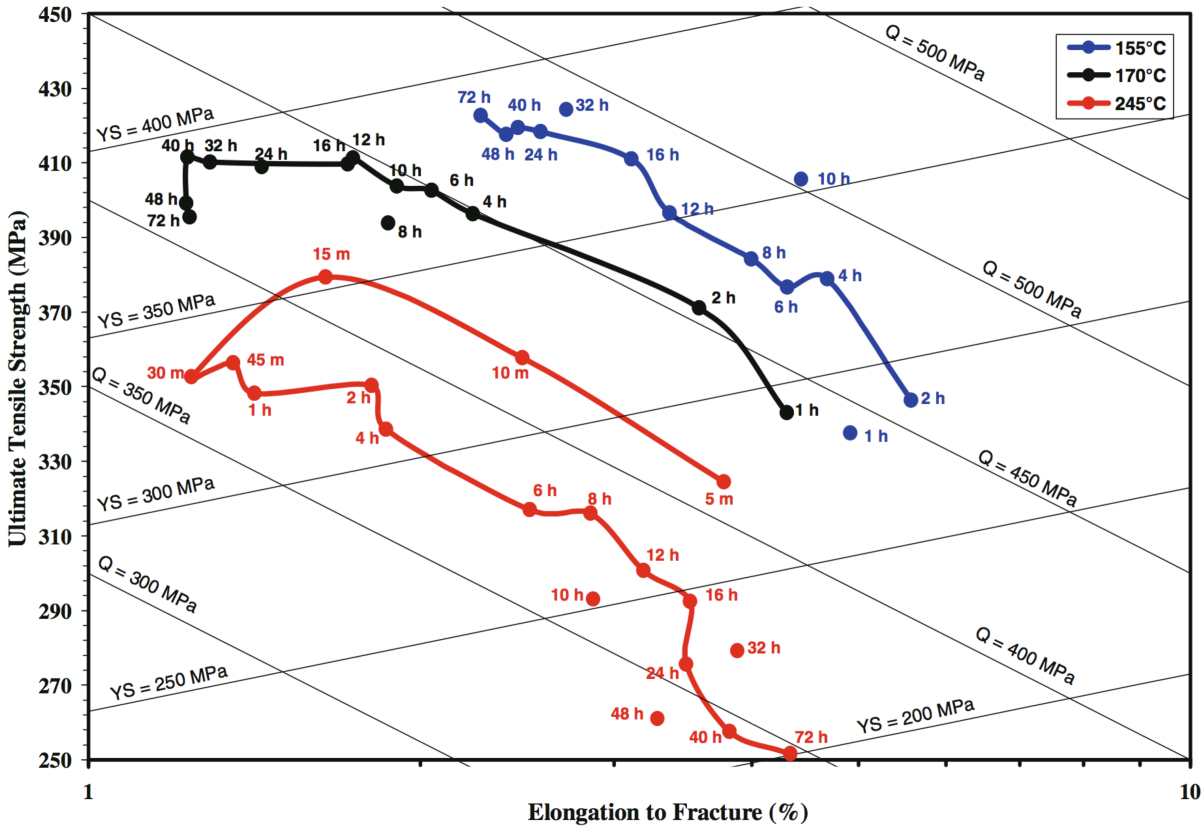


Figura 193 - Índice de qualidade para 3 das temperaturas ensaiadas.[281]

2.3.1.1. Efeito da temperatura na omissão de algumas fases metaestáveis

É conhecido que o aumento da temperatura de envelhecimento tem um forte papel nas propriedades mecânicas finais.
Aparentemente, nem sempre uma fase resulta de uma anterior pois o uso de temperaturas mais elevadas consegue omitir algumas fases metaestáveis. Um exemplo disso está patente na Figura 194 onde é possível ver que, com um tratamento térmico com temperatura mais elevada, a fase θ'' é omissa. Desta forma não é possível atingir a resistência mecânica máxima.

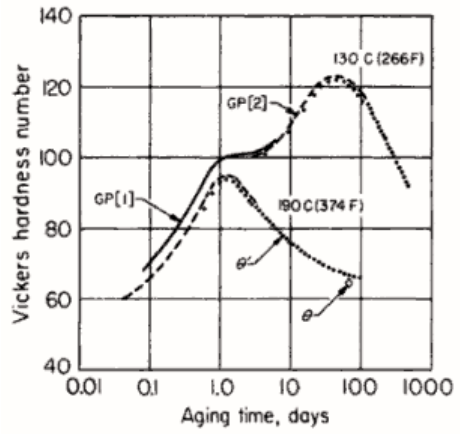


Figura 194 – Gráfico representativo do efeito da temperatura na supressão da formação de algumas fases.[277]

Não foi encontrada informação suficiente sobre este tópico, nem tão pouco foram encontrados autores que avançam com a explicação de tais factos. Existem apenas alguns relatos que indiciam que haja dissolução completa de alguns precipitados, surgindo de imediato a fase seguinte mais estável.

2.3.1.2. Efeito de alguns elementos de liga no tratamento de envelhecimento

Existem alguns trabalhos publicados que demonstram como alguns elementos são adjuvantes no tratamento térmico de envelhecimento. Estes conseguem influenciar a dispersão, forma e estrutura cristalina dos precipitados responsáveis pelo endurecimento.
Há 2 formas possíveis de decomposição da solução sólida, sendo cada uma um modelo de nucleação heterogénea. A primeira é referente às situações em que alguns agregados atómicos se formam rapidamente e funcionam como nucleadores de precipitados. Nesta situação, o leque de espécies químicas do precipitado final é igual ao inicial.

Na segunda situação, existem tensões e/ou diferenças químicas que favorecem a nucleação de fases com espécies químicas diferentes das que constituíam o agregado inicial.

Este último caso em particular foi verificado na precipitação da fase θ' que aparentemente era controlada pela difusão dos elementos vestigiais (por ex. o Ge). [282]

Alguns dos elementos que são normalmente usados para este tipo de nucleação assistida são a Ag e o Ge.

Este último tem uma forte aptência para se ligar quimicamente com o Mg e formar agregados de Mg-Ge. Os testes efetuados por Ringer *et al*.[282] numa liga Al-1,7Cu-0,3Mg-0,1Ge (% at.) demonstraram que existe uma forte influência do Ge nas partículas precipitadas de θ.

Os primeiros produtos de decomposição da solução sólida sobressaturada foram precipitados com estequiometria do tipo Mg_2Ge. Estes precipitados do tipo *lath-like* estariam ligados às faces {1 0 0} de α, e com direções predefinidas em $\langle 0\ 0\ 1 \rangle$ de α.

Existem provas do aparecimento de uma nova fase associada à fase θ', que tem uma estrutura cristalina hexagonal com a = 0,405 nm e c = 0,670 nm. Esta fase aparece misturada com a fase θ' aumentando-lhe a espessura. Os autores adoptaram a designação de fase K e esta surge com a seguinte relação de orientação em $(1\ 0\ 1)_{\theta'}//(0\ 0\ 0\ 1)_K$ e $[1\ 0\ 0]_{\theta'}//[2\ \overline{1}\ \overline{1}\ 0]_K$.[282]

Aparentemente esta fase é estável até 200 h a 200 °C. A partir deste instante esta fase começa a transformar-se numa fase ainda mais estável Mg_2Ge do tipo cfc.[282]

Não foram encontradas no entanto evidências do funcionamento do Ge nas ligas quaternárias AlSiCuMg e qual o papel deste nas propriedades mecânicas.

A prata é um dos aditivos que desempenha um papel semelhante ao germânio, isto é, permite a formação de agregados promotores da nucleação de uma fase distorcida da fase θ. Esta nova fase é denominada de fase Ω e existe em ligas em que o rácio Cu/Mg é superior a 5 (%at.). [282] Existem também indícios que a presença de prata tende a diminuir a mobilidade do Cu para formar as zonas GP. Isto estará relacionado com a forte afinidade que este elemento (tal como o Mg) tem com a fixação de lacunas. Zahra *et. al* [275] demonstraram que a presença de prata não bastava para o aparecimento da fase Ω. Era necessária a presença de Mg em quantidades aproximadas de 0,5% (em massa). [275]

Aparentemente a prata consegue aumentar as propriedades mecânicas de forma mais considerável do que apenas o Si. No entanto, os autores não avançaram com a explicação deste tipo de fenómeno. [282]

Outro elemento que é usado no aumento da eficiência do tratamento térmico de envelhecimento é o estanho. Os relatos existentes apontam para a eficiência deste para valores da ordem dos 0,05%. Com a progressão do tratamento de envelhecimento, existe uma fração maior de β'' que permite um aumento da resistência mecânica. Este efeito está atribuído à forte interação que o Sn tem com as lacunas, ou ao facto das partículas de Sn servirem como pontos de nucleação. [283]

2.3.1.3. Efeito do pré-envelhecimento

Segundo Reif *et. al*[284] o pré-envelhecimento à temperatura ambiente não influencia grandemente as propriedades finais no grupo AlSiCuMg. O único aumento de dureza no pré-envelhecimento acontece para valores de Mg superiores a 0,5% conseguindo elevar a dureza em mais 50HV. Isto talvez se deva à propensão ao endurecimento que já se regista nas ligas AlMgSi que formam a fase β''. [285-287] Não existem no entanto evidências de quais as fases que são responsáveis pelo aumento de dureza; apenas se sabe que as suas dimensões são de 0,4nm a 1,2nm. [284] Por outro lado Zahra *et al*. [275] registaram que o pré-envelhecimento à temperatura ambiente causava a supressão da fase S' em favor da fase θ'. No entanto, a fase S' tende a aparecer para tempos prolongados de tratamento térmico. [275]
Aparentemente o efeito do pré-envelhecimento é bem mais sentido em produtos que são solubilizados, deformados e deixados em repouso à temperatura ambiente.
Outros autores referem que o uso do pré-envelhecimento é benéfico devido à formação de agregados que tendem a dissolver-se aquando do tratamento de envelhecimento, aumentando a concentração de lacunas disponíveis para assistirem na difusão. Isto é especialmente interessante no fabrico de peças que irão ser sujeitas a ciclos de envelhecimento curtos, tal como acontece para o caso dos painéis de carros que são pintados e depois sofrem uma cura acima de 100°C.[288]
Por outro lado, para a liga 6063, se o pré-envelhecimento for efetuado a -10°C, existe uma redução na eficiência do tratamento térmico de envelhecimento. Não foi encontrada qualquer explicação para este tipo de problema. Tendo isto em conta, faz sentido analisar se no grupo AlCuMgSi é possível armazenar peças durante períodos longos a temperaturas baixas (após solubilização) sem perda de caraterísticas mecânicas. [289]

2.3.2. Efeito de fatores externos aplicados no tratamento térmico de envelhecimento

É conhecido que um campo elétrico e/ou magnético influencia bastante a difusão no estado sólido. São afetadas fases nas ligas de ferro, assim como nas ligas não ferrosas e até mesmo em não metálicos. É desta forma natural que surjam alguns trabalhos que explorem o efeito de campos magnéticos e elétricos na difusão. Até ao momento existe pouca informação disponível que aborde este tipo de tecnologia aplicada nos fundidos AlCuMgSi. [290]

Existem alguns trabalhos que abordam a questão da decomposição da SSS com o efeito de um campo eletromagnético. Cui *et al.*[291] conseguiram detetar que o envelhecimento num campo eletromagnético de 10T é mais rápido, provocando uma diminuição da estabilidade das zonas GP, acelerando a precipitação da fase θ''. Como resultado final, a dureza das peças tratadas na presença de um campo magnético é superior relativamente às que não sofreram a ação do campo magnético. [291]

Existem também relatos de que a presença de um campo elétrico durante o envelhecimento de ligas Al-Li provoca alterações neste e que o alongamento aumenta sem penalização do $R_{0.2}$ e do R_m. Existem também indícios de que as faces de fratura são alteradas, ficando com um aspeto mais fibroso. As fronteiras de grão por sua vez ficam também mais resistentes. [290, 292] Mais recentemente Wang *et al.*[89] verificou que a precipitação é mais rápida e mais fina na presença de uma corrente contínua que passa no elemento a endurecer. Para o caso em concreto, tratava-se de uma liga CuCrZn. Além das alterações morfológicas, o autor encontrou também propriedades mecânicas superiores quando o fundido a tratar sofre a passagem de uma corrente elétrica. Alegadamente, isto é conseguido porque a energia de ativação tende a baixar na presença de uma corrente, permitindo portanto que a difusão seja acelerada.[89]

2.3.3. Técnicas de análise do tratamento de envelhecimento.

Existem várias técnicas de análise que permitem o estudo do envelhecimento em ligas de alumínio. Algumas das técnicas permitem a observação direta dos produtos de decomposição, outras há que permitem a investigação de forma indireta. Das primeiras técnicas fazem parte a TEM BF/DF, HRTEM, 3DAP e a FIBM. Como métodos indiretos de

inspeção existe a técnica DSC, TEP, varrimento calorimétrico e resistividade elétrica, XRD, dilatometria e determinação de microdurezas.
A seguir são descritas com brevidade duas das técnicas interessantes para o estudo do envelhecimento: TEP e XRD.

2.3.3.1. TEP

A técnica TEP tem como princípio de funcionamento a sujeição de um material a uma temperatura que provoca uma alteração de potencial elétrico. A afetação do potencial elétrico é dependente da composição química do material em causa.
A ligação da amostra com o aparelho em causa está descrita na Figura 195

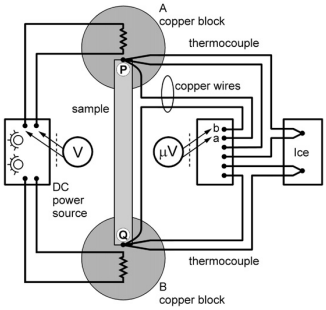


Figura 195 – Diagrama da ligação elétrica e dispositivos.[293]

O princípio de análise é em tudo semelhante ao que acontece num termopar por efeito de Seebeck. As ligações P e Q da Figura 195 têm uma ligeira diferença de temperatura conhecida e a diferença de potencial em μV é lida num voltímetro. A potência termoelétrica caraterística da amostra é então dada por $\Delta S = \frac{\Delta V}{\Delta T}$, onde ΔV é a diferença de potencial e ΔT a diferença de temperatura entre cada uma das uniões. Já foi demonstrado para a liga AA 6013 que este tipo de técnica é muito sensível à deteção das várias espécies que vão precipitando, e o comportamento da ΔS é muitas das vezes inverso ao da dureza, ou seja, para durezas elevadas, ΔS é baixo. Existe um momento em que as duas técnicas (microdurezas e TEP) são concordantes e isto acontece na substituição da fase ß'' pela ß'. [293]

2.3.3.2. XRD e suas análises espetrais

Quando é efetuada uma difração de raios-X surge um espetro com picos caraterísticos das estruturas cristalinas em causa. A análise óbvia é a associação de cada pico à fase

correspondente; no entanto tal abordagem não permite a avaliação quantitativa da cinética de transformação de fases. Para tal ser possível existem análises estatísticas da largura dos picos caraterísticos. A abordagem matemática não será feita aqui, mas adianta-se que é possível medir por esta técnica a tensão elástica existente em redor dos vários precipitados (Figura 196).

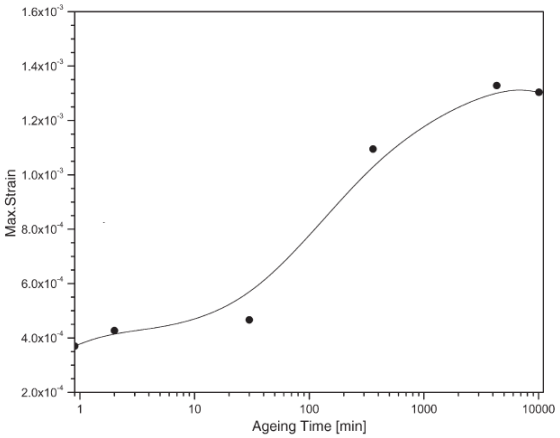


Figura 196 - Tensão máxima da malha cristalina em função do tempo de envelhecimento.[273]

Segundo os autores que usaram esta técnica para análise do comportamento do envelhecimento, a distorção da malha no inicio da precipitação é negligenciável. À medida que o envelhecimento ocorre, os picos vão ficando com maior largura e assimétricos devido à distorção da malha em redor dos precipitados. Aparentemente o aumento de dureza nos instantes iniciais do tratamento térmico de envelhecimento é provavelmente devido ao endurecimento provocado por solução sólida e/ou por agregados de vários elementos que interferem na passagem das deslocações. [273]

E.3. Experimentação realizada - Parte 3

Estudo da fusão incipiente por técnicas de observação *in-situ* e calorimetria diferencial

E.3.1 Introdução

Atualmente existe interesse industrial no estabelecimento dos tratamentos térmicos de forma mais personalizada a produtos de elevado desempenho, muito por causa da modificação a que normalmente as ligas estão sujeitas. É prática corrente o uso de modificadores de silício eutético que causam um aumento de segregação de algumas classes de fases com baixo ponto de fusão. Se, por um lado, a quantidade de fases segregadas é motivo de preocupação, também existe a preocupação relativamente ao seu tamanho que pode condicionar em muito a duração do(s) estágio(s) de solubilização.

Desta forma é necessário ter o conhecimento claro das espécies que podem ser formadas em diferentes condições de solidificação para, no processo, se poder atuar em conformidade, seja nos tratamentos térmicos seja na própria solidificação. Assim, nesta parte experimental foram abordadas duas técnicas complementares relativas ao estudo da fusão incipiente.

A primeira consistiu no uso da técnica de DSC com o equipamento existente no DEMM para poder, a partir da diminuição da área dos picos endotérmicos registados durante o aquecimento das amostras com tempos de solubilização diferentes, determinar o momento de dissolução total para o pico em estudo. Claro está que a dissolução teve início nos picos de mais baixa temperatura. Isto permitiu estabelecer patamares isotérmicos de temperatura crescente, dando origem a um tratamento térmico multi-patamar. O avanço para o patamar seguinte só era realizado após dissolução total das fases responsáveis pela existência do patamar em estudo. Caraterizou-se a evolução da dissolução das fases com metalografia quantitativa, SEM, e, claro está, com DSC. Foram determinadas as propriedades mecânicas, comparando o tratamento térmico tradicional *versus* multi-patamar. Deste trabalho experimental será realizado um artigo para publicação em revista. O resumo deste artigo está presente nesta parte experimental.

A segunda técnica consistiu na observação *in-situ* da fusão incipiente, adaptando o ESEM do CEMUP com a possibilidade de ensaio em *hot-stage* com aquisição de temperaturas e imagem SEM num intervalo de tempo curto. Isto permitiu a junção destes dois dados em vídeo e assim foi possível compreender um dos mecanismos de formação de porosidade. Desta experimentação surgiu um artigo submetido à JMEP da ASM. Após este sucesso, realizou-se um outro ensaio mais completo, com caraterização química por microssonda e dois termopares ligados ao sistema em locais estratégicos. O objetivo principal era averiguar da exequibilidade de análise diferencial com observação *in-situ*. Este ensaio revelou que é possível a análise simultânea de SEM com uma espécie de DSC, surgindo

assim uma técnica de caraterização híbrida e com elevado potencial para pesquisa. Deste trabalho experimental será realizado um artigo para publicação em revista. O resumo deste artigo está presente nesta parte experimental.
Em suma, desta parte experimental surgiu um artigo submetido a uma revista da especialidade e irão surgir outros dois no decorrer de 2013.

E.3.2. Procedimento experimental

A produção dos fundidos foi relativamente expedita. Aproveitando a existência de moldações disponíveis da experimentação com campos magnéticos, foram realizados 4 vazamentos que permitiram testar 2 taxas de arrefecimento distintas. A taxa de arrefecimento lenta foi conseguida apenas com o vazamento da liga 354 para o interior da moldação, tendo-se conseguido uma taxa média de 23 °C/minuto. A taxa de arrefecimento rápida foi conseguida com um elemento arrefecedor no fundo da moldação, tendo-se conseguido uma taxa média de 70 °C/minuto. Em seguida, os tarugos obtidos foram cortados em quadrantes ao longo da dimensão longitudinal, para permitir o torneamento de quatro cilindros de diâmetro controlado por cada tarugo. O cadinho utilizado no DSC tinha apenas 4 mm de diâmetro interno disponível pelo que a seção dos cilindros foi torneada a 3,7 mm para permitir um bom contacto com o interior do cadinho. Em seguida, os cilindros foram seccionados transversalmente e uma face perpendicular ao eixo de revolução foi polida em lixa de 1000#. A fixação destes espécimes de dimensão reduzida durante o polimento foi conseguida por meio de um alicate de pontas finas. O polimento permitia dois objetivos em simultâneo: maximizar o contacto entre a superfície da amostra e o cadinho e ajustar a massa da amostra pela remoção de material. Foram criados diversos lotes de 2 amostras cada, com massas diferentes, para se poder afinar o processo de análise em DSC. Esta sofreu várias melhorias de forma iterativa até serem obtidos os melhores resultados, tendo sido as principais variáveis testadas as seguintes:

i. Taxas de aquecimento;
ii. Massa da amostra;
iii. Uso ou não de tampa nos cadinhos;
iv. Uso de lastro térmico no cadinho de referência.

A taxa de aquecimento foi inicialmente definida a 10°C/minuto e o ensaio realizado sob atmosfera de árgon de acordo com algumas referências bibliográficas[231, 237, 283, 288]. Esta taxa revelou alguns picos; no entanto, não era possível a separação dos mesmos dado as

temperaturas serem demasiado próximas. Segundo a literatura revista[294-297], seria necessário intervir na taxa de aquecimento, diminuindo-a, para se conseguirem separar os diferentes picos. O recurso a esta bibliografia tornou-se valioso nas melhorias sucessivas que o processo teve. Após a realização de um ensaio a 5°C/minuto, constatou-se que dimensão dos picos tinha diminuído bastante, pelo que seria necessário aumentar a massa da amostra, que até aqui era de 30 mg. A massa escolhida, após um aumento para 120 mg sem sucesso, foi de 65 ± 5 mg onde os picos já tinham uma dimensão razoável. Após o aumento de massa, foi constatado que as reações eram pouco discerníveis, devido aos gradientes térmicos no interior da própria amostra. A resolução deste problema passou pela introdução de uma tampa nos cadinhos e pela diminuição da taxa de aquecimento. Esta última resolveu os problemas de resolução dos picos mas a dimensão destes não era ainda a desejada. Neste caso supôs-se que a difusão ocorrida durante o aquecimento à taxa de 5 °C/minuto seria responsável pela diminuição de quantidades de fases. Assim, foi implementada uma taxa de aquecimento de 30 °C/minuto antes da taxa de 3°C/minuto para o primeiro pico detetado. Esta solução não passou de uma tentativa pois a curva de fluxo de calor sofria inflexões demasiado fortes enquanto as fases fundiam. Tentou-se ainda que a taxa de 30°C/minuto terminasse para temperaturas mais baixas, mas tal continuava a impor tempos de ensaio muito elevados. A solução passou pela introdução de uma taxa de 20°C/minuto antes da ocorrência de qualquer pico. A introdução desta taxa mostrou ser capaz de responder às expetativas, tendo sido ajustado o seu término para 30°C abaixo do primeiro pico detetado. Assim, o ciclo de DSC final era o apresentado na Figura 197, que permitia a rápida elevação de temperatura até à zona de análise, seguido de uma taxa de análise com elevada resolução. Desta forma foram detetados 4 picos endotérmicos antes da fusão do eutético Al+Si. Ainda houve uma tentativa da introdução de um lastro de alumínio puro no interior do cadinho de referência para redução de ruído, mas o amortecimento de toda a curva de fluxo de calor era demasiado elevado e os picos de mais baixa energia eram suprimidos. Por isso, o modo de trabalho adotado para todas as determinações de DSC foi o seguinte:

- Ciclo de aquecimento segundo a Figura 197;
- Ensaio sem lastro e com tampa;
- Ensaio com árgon a partir do 350 °C e até ao final do último patamar isotérmico;
- Massa da amostra igual a 65 ± 5 mg;
- Superfície de contacto da amostra com o cadinho polida a 1000#.

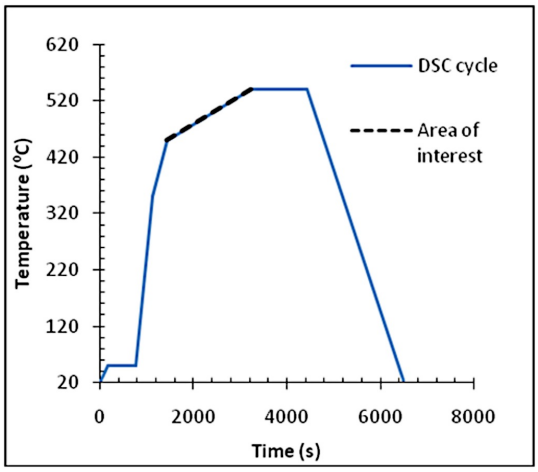


Figura 197 - Ciclo de DSC ajustado aos condicionalismos experimentais.

Para o estudo da evolução da dissolução e desenvolvimento do tratamento térmico multipatamar foi necessário definir as temperaturas de cada um dos patamares. Para isso foi usada a temperatura do primeiro pico menos 5°C para o primeiro patamar (T1). Foi aplicada a mesma metodologia para os restantes picos. O princípio de determinação da duração de cada um dos patamares foi relativamente simples, mas trabalhoso. Em resumo, as amostras eram sujeitas a tempos de solubilização progressivamente crescentes à temperatura T1 e avaliadas em DSC. Quando o pico em causa tivesse desaparecido, este seria o tempo que o patamar deveria durar idealmente.

O método integral de determinação consistia na remoção de conjuntos de 5 amostras do interior do forno diretamente para água à temperatura ambiente, e logo em seguida eram preservadas a -20°C para evitar precipitações. Os conjuntos de amostras eram retirados do interior do forno ao fim de tempos crescentes em progressão geométrica de razão 3. Um exemplo do trabalho relativamente à determinação do primeiro patamar pode ser observado na Figura 198.

Após o tratamento térmico, cada uma das amostras era novamente pesada e o ciclo de análise em DSC era executado. Quando o tempo de dissolução total da fase que estava a suster o patamar era determinado, avançava-se para o pico seguinte que ainda tivesse alguma quantidade de fase. No final desta tarefa surgiu um tratamento térmico que consistia em 3 patamares com temperaturas e durações progressivamente crescentes. A duração do primeiro patamar rondou os 90 minutos, o segundo as 20 horas, e o terceiro 30 horas. O resultado pode ser apreciado na Figura 199.

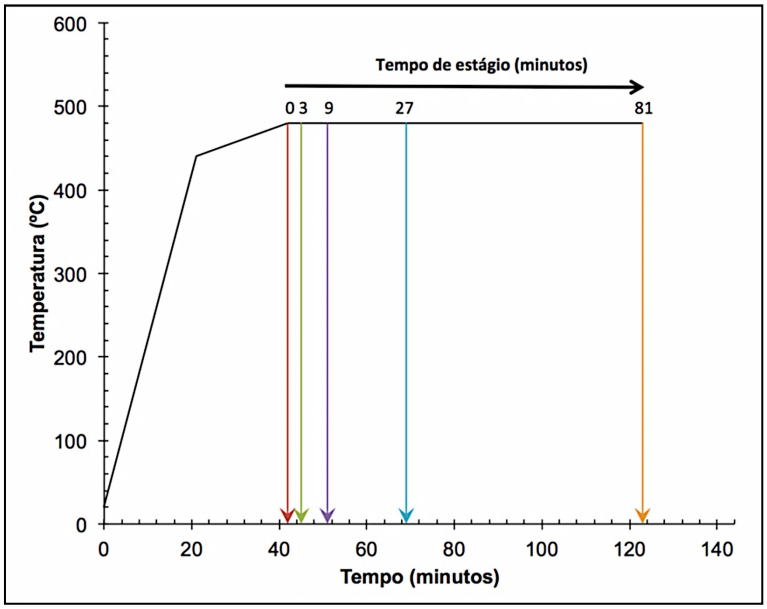


Figura 198 – Ciclo térmico para determinação da duração do primeiro patamar.

O tratamento térmico multipatamar e o tradicional foram testados em provetes vazados em coquilha. O vazamento do provetes foi executado de forma sequencial numa coquilha de uma só cavidade pelo que, após o vazamento e solidificação de cada um dos exemplares, a coquilha estava mais quente, originando condições de solidificação diferentes. Já foi referido anteriormente que o SDAS é fortemente dependente da taxa de arrefecimento durante a solidificação e que desta depende grande parte da resistência mecânica. Tendo isto em mente, registaram-se as temperaturas da coquilha para cada um dos provetes. Para cada um dos tratamentos térmicos de solubilização, escolheram-se amostras que representassem o espectro de temperaturas da coquilha. Assim, e representando a temperatura da coquilha nos eixo das abcissas, foi possível comparar os tratamentos térmicos e a influência da temperatura da coquilha nas propriedades mecânicas (Figura 200 e Figura 201).

Os tratamentos térmicos só foram executados após validação termométrica do forno onde os provetes iriam ser tratados termicamente. Após alguns ciclos e respetivas correções no forno, os provetes foram solubilizados, temperados e envelhecidos (185 °C, 2 horas). Foram feitos dois lotes de sete provetes que diferiam fundamentalmente no tratamento térmico de solubilização. Os ensaios foram efetuados no CINFU.

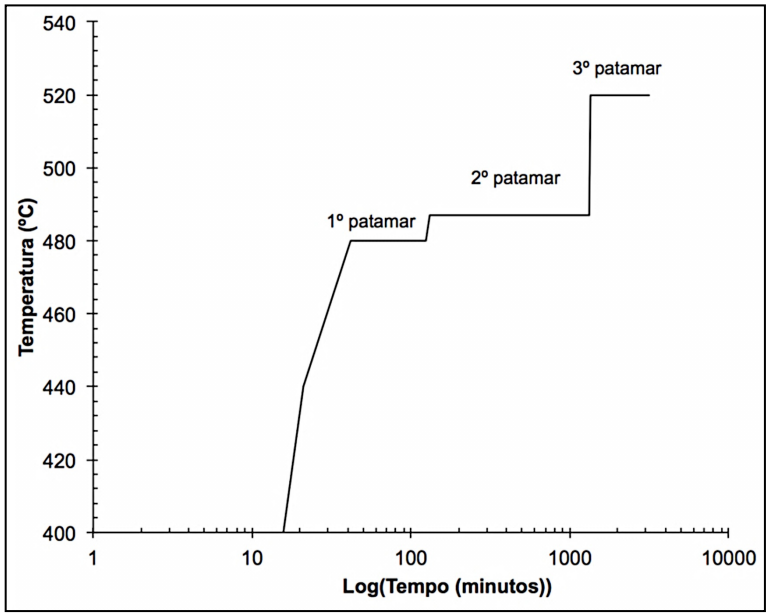


Figura 199 – Tratamento térmico multi-patamar obtido.

Os resultados obtidos são apresentados nas Figura 200 e Figura 201. Tal como previsto, é possível observar que as propriedades mecânicas decaem com o aumento da temperatura da coquilha mas, devido à forma de escolha dos provetes relativamente à temperatura da coquilha, é possível retirar ilações entre o tratamento térmico tradicional (TTT) e o multipatamar (TTMP). A primeira é que o alongamento aumenta, para o caso do TTMP, 14 % em média. O máximo de alongamento neste caso é 18% mais elevado do que para o caso do TTT. O índice de qualidade também aumenta, mas de forma mais discreta, sendo 7% mais elevado do que o do TTT.

Através desta metodologia foi possível definir um tratamento térmico que permite a solubilização de diversas fases na ausência de liquação. Paralelamente a isto pretendeu-se conhecer o mecanismo de liquação desta liga para o caso de acontecerem problemas no tratamento térmico. Optou-se por criar uma técnica de raiz que permitisse de facto conhecer os mecanismos de aparecimento de porosidade devido a fusão incipiente.

Para isso, e após indagações no CEMUP, foi possível perceber que existia a possibilidade de fazer a observação de amostras montadas numa platina de aquecimento no interior do microscópio eletrónico ambiental. A platina em causa permitia aquecimentos até 900°C, pelo que era possível fazer ensaios com o ciclo térmico do DSC sem qualquer problema.

Apesar de existir a possibilidade de realizar a observação em microscopia eletrónica com a amostra em aquecimento em modo controlado, não era de todo óbvio que fosse um ensaio fácil. Havia informações de que já tinham sido realizados ensaios em materiais metálicos nesta montagem experimental e que os problemas experimentais prendiam-se

fundamentalmente com a movimentação da amostra durante o aquecimento, e com a dificuldade de preparação da mesma.

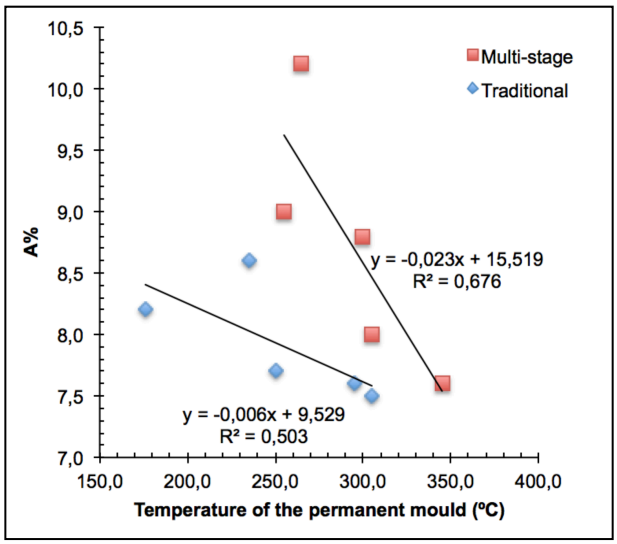


Figura 200 – Gráfico comparativo do alongamento obtido com o tratamento térmico tradicional e o multipatamar.

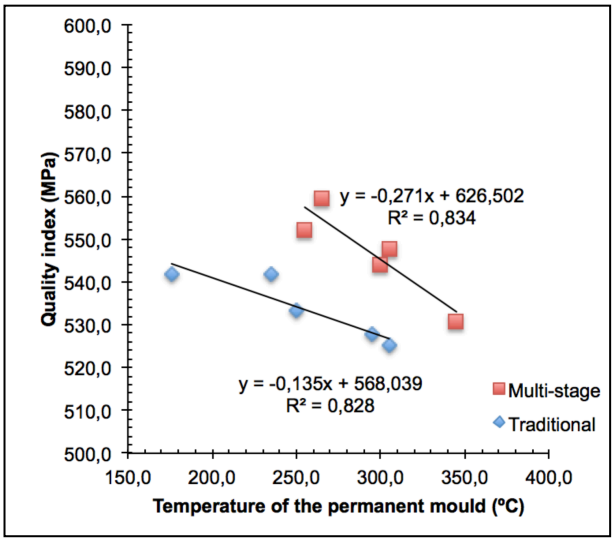


Figura 201 – Gráfico comparativo do índice de qualidade com o tratamento térmico tradicional e o multipatamar.

A amostra para observação tinha de ter no máximo 5 mm de diâmetro e cerca de 1 mm de altura e com elevada qualidade de preparação metalográfica, de preferência com alguma topografia entre as partículas e a matriz.

Para o problema da eventual movimentação da amostra aquando do aquecimento, a solução passou pela conversão da amostra num disco delgado que, após colagem de uma das suas bases no cadinho com cola de grafite, não possibilitaria qualquer movimento.

Para a preparação das amostras, a estratégia teve de ter em conta a dificuldade de manuseio de amostras de pequena dimensão, assim como a limpeza necessária no final do polimento. Uma forma simples de usar um diâmetro adequado de amostras e haver correspondência possível entre resultados de DSC e de observação *in-situ*, foi recorrer a porções dos cilindros de onde foram retiradas as amostras de DSC. Para cortar os cilindros em pequenas porções cilíndricas, recorreu-se a um alicate de corte. Em seguida, usando um alicate de pontas, poliu-se um dos lados das amostras. Após isto, colaram-se as superfícies polidas com cianoacrilato numa amostra de baquelite com 20 mm de diâmetro, que serviu como suporte. A forma encontrada de preservação das arestas das amostras foi por meio de um anel de aço-inox do mesmo diâmetro que a amostra suporte, também colado (Figura 202).

O desbaste foi realizado a húmido em lixas de SiC e o acabamento em panos de 6 e 1 µm. A parte final do polimento foi realizada com suspensão coloidal de sílica que permitiu a

remoção total de quaisquer riscos. Pelas caraterísticas alcalinas da solução coloidal de sílica, foi possível introduzir também alguma topografia nas amostras, pois a matriz de alumínio foi dissolvida em alguma quantidade, permitindo a criação de relevo com alguns micra.

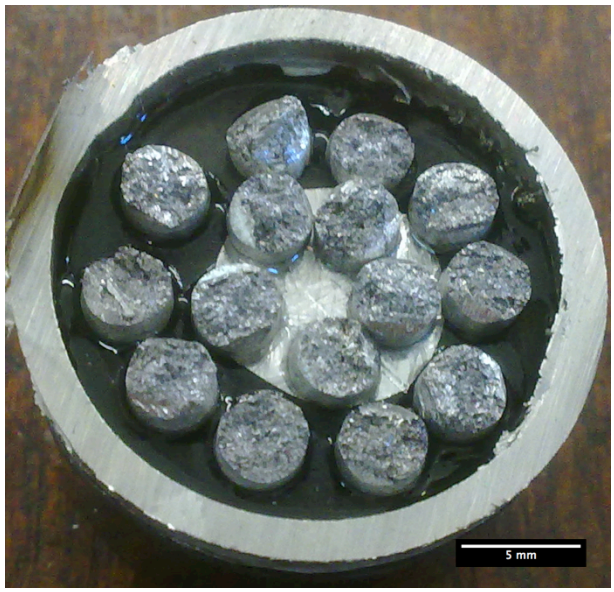


Figura 202 – Montagem das amostras para polimento. Ao centro estão as amostras onde é possível ver em algumas cola extravasada. Na periferia está o anel de aço inoxidável também colado.

A limpeza final do conjunto de amostras foi específica para o caso porque não era possível usar os meios habituais de limpeza de amostra (vulgo algodão embebido em álcool) devido às arestas vivas que ficavam envolvidas em pêlos e outro tipo de contaminações. Para garantir a ausência de partículas de abrasivo coladas nas amostras, estas foram mergulhadas em água destilada em 6 recipientes consecutivos. Assim era garantida a diluição das partículas pelas diversas mudas de água. Após este enxaguamento intenso, as amostras foram borrifadas com álcool e em seguida com acetona.

A limpeza final de acetona foi feita por vários ciclos compostos por borrifamento com acetona e em seguida com ar comprimido. Após o terceiro ciclo foi necessário recorrer ao uso de secador com ar quente pois as amostras estavam demasiado frias e iniciavam condensação de água. Foram feitos tantos ciclos quantos os necessários até as amostras não apresentarem sujidade. Após a etapa final da limpeza, foi possível ver cada uma das amostras em microscópio ótico, tendo sido selecionadas as melhores candidatas, isto é, as que tinham melhor acabamento e zonas centrais mais interessantes.

A colagem da amostra ao cadinho foi realizada com tinta de grafite. Após 24 horas foi realizada a observação no ESEM e verificou-se que surgia um outro problema, que se prendia com a colocação de um escudo térmico em cima da platina aquecida que ocultava

o cadinho e aí verificou-se que a amostra estava descentrada relativamente ao furo que o escudo térmico tinha. Como consequência não era possível observar a zona que tinha maior interesse. Assim, e uma vez que os técnicos do CEMUP tinham colado uma outra amostra a outro cadinho, retirou-se o primeiro cadinho e inseriu-se o segundo. Este já tinha um centramento bem melhor e permitiu que a experimentação fosse realizada. O controlo do aquecimento da platina era assegurado pelo *software* já implementado no microscópio da Quanta FEI e que permitia a manipulação do aquecimento e manutenção sem qualquer problema e comparável ao existente para controlo do DSC do DEMM. O ciclo de temperaturas escolhido foi o seguinte:

i. 30°C/minuto até 100°C e manutenção durante um minuto;
ii. 20°C/minuto até 450°C;
iii. 5°C/minuto até 600°C.

Para este ensaio e seguintes foi necessário usar uma atmosfera protetora de árgon, e o controlo de brilho e contraste teve de ser constante e de forma manual. A aquisição de imagens foi realizada de 20 em 20 segundos, com um varrimento que demorava cerca de 15 segundos por imagem.

Neste ensaio foi possível verificar a viabilidade da observação da liquação *in-situ* pois alguns compostos fundiram e houve porosidade que apareceu no local destes. Surgiu no entanto um problema: a zona de interesse sofreu alterações drásticas demasiadamente rápidas, onde não foi possível fazer o registo fotográfico de forma conveniente porque aparentemente ainda se estava na rampa de 20°C/minuto quando este evento ocorreu. Além deste problema, a temperatura indicada pela platina aquecida registava um valor completamente desajustado dos ensaios realizados em DSC e dos divulgados pela bibliografia[237, 298-300] para o caso da reação ternária Al+Si+$CuAl_2$ → L. O valor anunciado pela bibliografia e detetado pelo DSC era da ordem dos 525°C, mas o valor detetado pela platina de aquecimento era de 422°C. Com estes valores, e tendo como pontos de referência a mudança de condução elétrica do Si (o aspeto deste mudava dramaticamente de cinza claro para cinza escuro a 427°C) e a fusão da fase θ, era possível calibrar a temperatura obtida. Ainda durante a mesma sessão de SEM, foi possível corrigir a temperatura para a qual a taxa de aquecimento mudava para valores mais baixos e assim realizar outra observação. A segunda observação correu bem melhor pois o registo fotográfico permitiu a observação mais detalhada da evolução da fusão incipiente e formação da porosidade. Existia ainda, no entanto, o problema de registo da temperatura que desta vez apresentava um valor que oscilava entre os 70 e os 100°C de diferença.

Para resolver este problema, pensou-se em medir a temperatura na zona da amostra com um outro termopar. Assim, e utilizando a experiência da construção de termopares durante a atividade experimental relativa à solidificação unidirecional, construiu-se um termopar delgado entre a amostra e o cadinho de forma a que a maior parte do calor fosse conduzido primeiro pelo cadinho, depois pelo termopar e, por último, pela amostra. Na construção do termopar foram usados dois discos de cobre e estes colados ao termopar por uma cola refratária. O uso dos dois discos prendia-se com a necessidade da existência de superfícies suficientemente planas para o termopar poder ser colado ao cadinho e a amostra ao termopar. Antes do uso do termopar e colagem na amostra ou cadinho foi necessário fazer um pré-aquecimento até 200 °C do termopar para evitar que houvesse qualquer água residual entre os discos, pois isto teria efeitos desastrosos durante a observação *in-situ*. Um CAD ilustrativo pode ser observado na Figura 203 e o aspeto da montagem final na platina aquecida na Figura 204. O isolamento elétrico do termopar foi assegurado com a cola refratária até uma distância de 20 mm da junta quente; a partir desta distância foi assegurado com enrolamento de fita de Teflon de alta densidade. É possível observar este sistema na Figura 204.

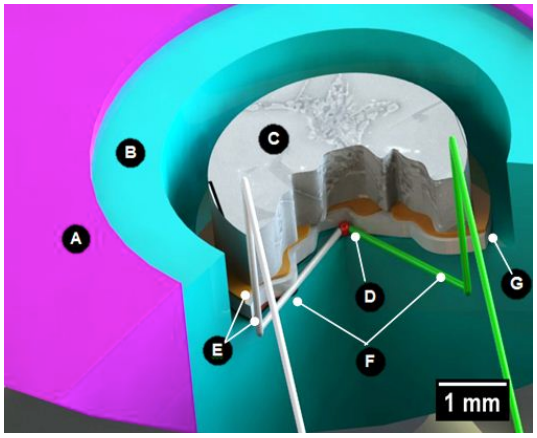


Figura 203 - CAD representativo da montagem da amostra com o termopar no cadinho da platina aquecida. A – Zona de aquecimento; B – Cadinho de grafite; C – Amostra da liga A354; D – Junção de medição; E – Discos de cobre; F – Termoelementos tipo K; G – Cola refratária.

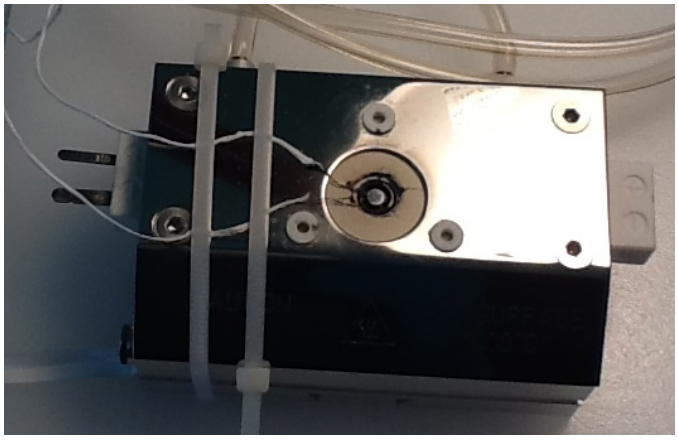


Figura 204 - Aspeto da montagem da platina aquecida com o termopar auxiliar.

Para esta experimentação ser possível, foi necessário modificar uma das portas de acesso eletrónico do ESEM. Foi necessário também adquirir uma ficha de ligação de alto desempenho que foi adaptada para receber o sinal vindo do termopar e comunicar com o aparelho da Superlogics usado na experimentação com o RMF.

Após as ligações estarem concluídas no interior do SEM (uma tarefa que se revelou ser exigente), realizou-se uma *check-list* técnica para assegurar que o ensaio fosse decorrer sem sobressaltos. A lista consistia em:

i. Aquisição de imagem;
ii. Centramento da amostra relativamente ao escudo térmico;
iii. Aquisição de sinal do termopar auxiliar;
iv. Teste ao sistema de aquecimento;
v. Teste ao sistema de refrigeração
vi. Teste de estabilidade de pressão em baixo vácuo.

Um dos pontos que falhou imediatamente foi a aquisição de imagem pois apareciam bandas de interferência que impossibilitavam qualquer observação viável. Este ponto foi prontamente resolvido pela ligação de um dos pontos de entrada do termopar no sistema de aquisição ao potencial de massa do ESEM. Este tipo de problema estava associado ao facto que existia ruído eletromagnético no sistema exterior ao ESEM que fluía até à zona da amostra e que afetava o feixe de eletrões.

Após a resolução deste ponto, os outros pontos da lista não tiveram qualquer problema na altura de teste, e este decorreu com sucesso.

Neste ensaio, a introdução do termopar na zona da amostra revelou ser de grande valor pois veio a verificar-se que o erro de temperaturas da platina aquecida não era linear e que dependia da inércia térmica associada e da taxa de aquecimento. Melhor do que isto, uma vez que a maior parte do calor que chegava à amostra teria de passar primeiro pelo termopar auxiliar, verificou-se que a fusão dos compostos era comprovada quer pela visualização, quer pela leitura realizada, que estava de acordo com a bibliografia e com os ensaios realizados em DSC.

Deste ensaio foi possível produzir um vídeo com a fusão das diferentes espécies, estudar os mecanismos de formação de porosidade e a velocidade de dissolução do silício eutético com a temperatura obtida pelo termopar auxiliar. Os resultados experimentais deste ensaio permitiram a produção de um artigo submetido à *Journal of Materials Engineering and Performance* da ASM.

Uma vez que desta experimentação surgiram resultados muito interessantes, quer a nível científico quer industrial, colocou-se a hipótese de elevar a fasquia de análise e obter o cruzamento de dados entre a análise calorimétrica e a observação da fusão. Para isso, era necessário obter de alguma forma um sinal diferencial de temperatura relativamente às fases que estariam a fundir. A solução para esta hipótese passou pela adição de um outro

termopar ao auxiliar, mas que ficaria a medir a temperatura do bordo do cadinho (Figura 205 e Figura 206). A ideia por detrás disto era a supressão de ruído do controlo de potência da platina de aquecimento e assim conseguir o registo de dois sinais de temperatura que, após subtração entre os dois, ilustrariam apenas a diferença de temperatura registada entre o bordo do cadinho e a própria amostra. Caso houvesse variações abruptas, estariam relacionadas com flutuações de calor específico e/ou reações de fusão.

A montagem da experimentação seguiu o mesmo princípio descrito na observação *in-situ* com o termopar auxiliar, tendo havido apenas uma ligeira alteração na ligação dos termopares. A alteração consistiu na ligação do polo negativo dos termopares entre si e também à massa.

Neste ensaio houve o cuidado de se observar uma amostra mais rica em fases distintas para o panorama de liquação ser ainda mais geral. Além disso, o ensaio no SEM demorou mais tempo porque foram construídos mapas de RX dos elementos de liga e alguns residuais. Isto implicava que o detetor de eletrões utilizado só fosse mudado para o arranque da experimentação. Esta tarefa é normalmente delicada de se levar a cabo mas, para a situação em causa, ainda foi mais devido ao condicionamento físico que toda a montagem no interior do microscópio causou (Figura 207). Ao algoritmo presente na aquisição de temperaturas foi necessário acrescentar um outro canal de aquisição e o cálculo do sinal diferencial entre os dois. A montagem do sistema de aquisição no exterior do ESEM pode ser observada na Figura 208.

O ciclo térmico imposto à amostra seguiu desta vez as mesmas taxas do ciclo de DSC, com as respetivas correções no software de controlo.

O resultado desta experimentação foi um pleno sucesso pois permitiu observar várias espécies: Q, θ, β, Si e Mg_2Si; verificou-se também que a fase θ estava presente sob duas formas: a massiva e a lamelar que mostraram comportamentos distintos.

Além da contrastação das várias espécies, foi possível constatar que, pelo campo observado, o tratamento térmico anteriormente delineado poderá ser excessivo, pois algumas espécies apesar de fundirem, não aparentam a formação de porosidade, e que apenas duas são capazes de formar porosidade.

No entanto, os resultados de tração denunciam que existe de facto alguma liquação presente que afecta o alongamento. Daqui se pode concluir que este tema ainda não está completamente fechado pois mais experimentação precisa de ser realizada. Da experimentação *in-situ* com sinal diferencial foi também possível observar a solubilização de algumas espécies, e a formação de porosidade secundária pela precipitação de H_2.

Destes resultados experimentais irá surgir a elaboração de um artigo após defesa desta tese.

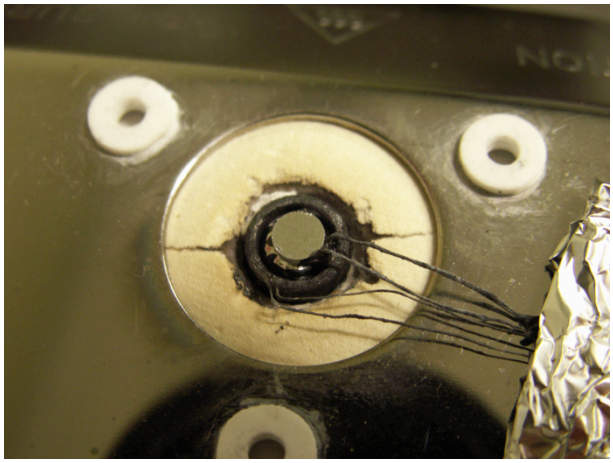


Figura 205 - Fotografia de pormenor da montagem com o uso dos dois termopares.

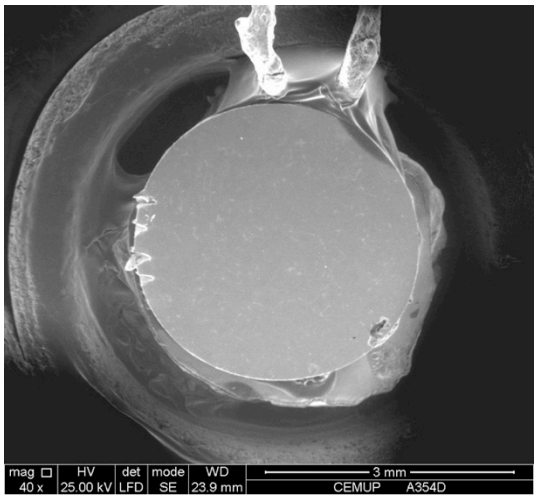


Figura 206 - Imagem SEM da amostra colada no cadinho. É possível observar a colagem dos termoelementos e da amostra pela cola de grafite.

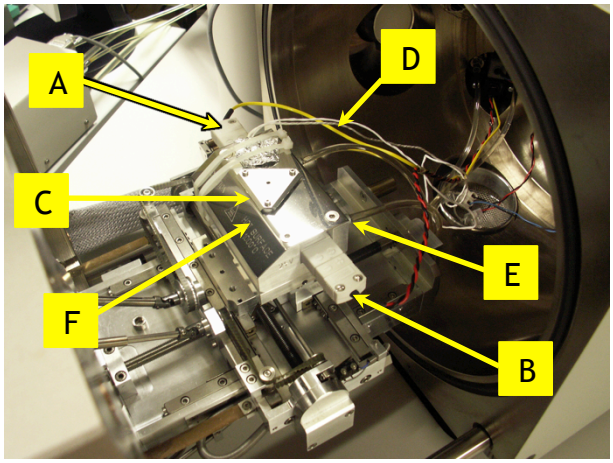


Figura 207 - Montagem experimental no interior do ESEM onde é possível ver todo o tipo de ligações que esta experiência teve. **A** - Ligação do termopar de controlo da platina de aquecimento; **B** - Ligação da potência da platina de aquecimento; **C** - Escudo térmico; **D** - Termopares para sinal diferencial; **E** - Ligação da refrigeração da platina de aquecimento; **F** -Platina de aquecimento.

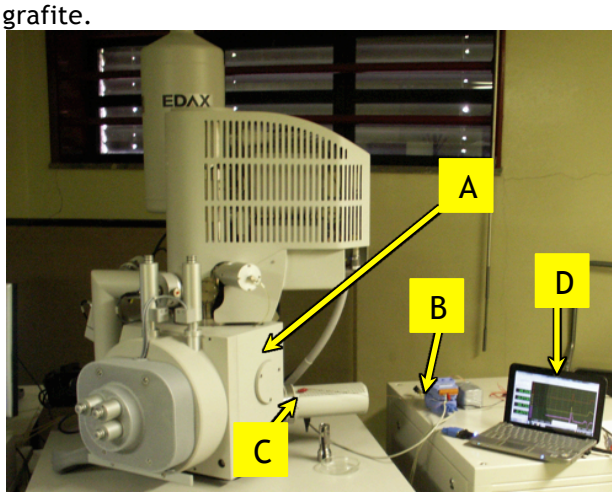


Figura 208 - Montagem no exterior do ESEM. É possível ver o equipamento de aquisição, respetivo PC para guardar os dados e algumas das ligações. **A** - Câmara do ESEM; **B** - DAQ Superlogics; **C** - Ligação à massa do microscópio; **D** - PC para registo.

E.3.3. Publicações

Tal como já foi referido anteriormente, este trabalho experimental deu origem a um artigo para publicação em revista e outros dois se seguirão, dos quais aqui constam os *abstracts*.

1. ***In situ observation of incipient melting of an aluminium alloy A354***

   Submetido em: Journal of Materials Engineering and Performance

2. ***On the exploration of multi-stage heat treatment for an A354 aluminium alloy***

   A ser concluído e submetido

3. ***Simultaneous in situ observation of incipiente melting and differential termal analysis of an aluminium alloy A354***

   A ser concluído e submetido

E.3.3.1. In situ observation of incipient melting of an aluminium alloy A354

In situ observation of incipient melting of an aluminium alloy A354

B. Fragoso[1,a]; H. Santos[1,b]

[1,]Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, PORTUGAL
[a]bruno.fragoso@fe.up.pt, [b]hsantos@fe.up.pt

Keywords: thermal analysis, aluminium A354, differential scanning calorimetry, SEM, in situ.

Abstract

In this work a complementary exploration analysis technique is proposed, and the authors show how to build an experiment for in situ observation of incipient melt of an A354 aluminium alloy with temperature acquisition. The sample was subjected to a heating cycle up to the point when full melting was reached. This enabled the video recording of the microstructure evolution in one observation field and respective temperature. The experiment was conducted inside a SEM microscope with a built-in hot-stage. The preparation of the sample and its assembly is explained in detail. For incipient melting detection, DSC analyses were carried out and it was found that the peaks for the incipient melting phases were only a few degrees apart. A relation was established between most of the peaks and the observed microstructure. The main melting event occurred at approximately 525 ºC on Al_2Cu blocky phase. It was also possible to evaluate the porosity evolution along with the temperature. A likely mechanism for porosity formation was proposed. The dissolution rate of silicon particles as a function of temperature was also determined.

Introduction

Heat treatable casting aluminium alloys increase their market quote in a sustained manner for lower emission goals. One particular segment of this group of alloys is the premium alloys from the AlSiCuMg group. These alloys offer the capacity to achieve high strength and reasonable ductility, as well as the possibility of casting high complex shapes due to their Si content. The products from these alloys can be manufactured in wide casting processes such as die casting, permanent mould casting, sand casting and investment casting.[1] The castings made from these alloys are normally delivered in the heat treated condition. The process for heat treatment usually follows three steps:

1. Solution heat treatment (for solute and vacancies maximum concentration);
2. Fast cooling (formation of a supersaturated solid solution (SSS));
3. Artificial aging (controlled precipitation of hardening phases).

The solution heat treatment for these alloys is very sensitive because of the possibility of localized formation of liquid pockets owing to low temperature melting phases. This condition is reported to cause deleterious voids, which in turn affect the mechanical properties.[2, 3]This group of alloys follows several possible phase precipitation paths on solidification.[4-6] The last phase of precipitation during solidification determines the initial soaking solution heat treatment temperature.[7] Some authors report that one of the possible ways to determine the solution heat treatment temperature and duration can be by the use of differential scanning calorimetry (DSC) analysis.[8, 9] In this study, the authors propose the in situ observation as a complementary analysis method for the incipient melt evaluation. This technique, per se, is not able to determine the reaction occurrence temperature, but it is able to uncover some of the proposed mechanisms for porosity formation arising from the incipient melt. Another interesting feature is the ability to determine whether different breeds of low melting temperature phases affect the quantity of voids. The results can relate the influences on the microstructure by temperature, and can be

correlated to with the DSC data in in the form of a video recording.

Materials and methods

The specimens were cast vertically, 30 mm in diameter (Ø) and 110 mm in height, and cooled down in such a way that the main heat was lost through the top. This was done in a pre-dried cylindrical gypsum mould under a cycle described in
Figure 1. The gypsum thermal conductivity was 0.18 ± 0.03 $W.m^{-1}.K^{-1}$.

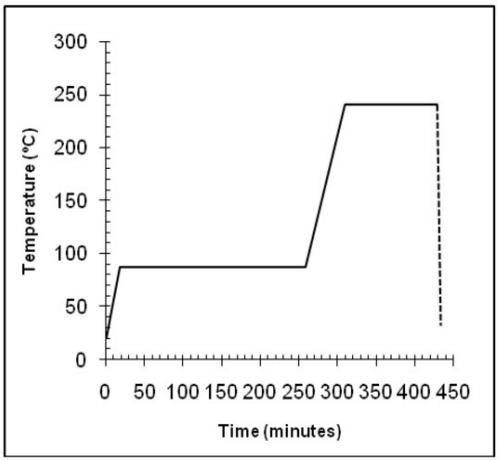


Figure 1– Thermal cycle for the gypsum drying: The 1st step has a ramp of 5ºC per minute and a dwell time of 240 minutes; the 2nd step has a ramp of 3ºC per minute and a dwell time of 120 minutes.

The alloy A354 (composition in Table 1) was poured in an open atmosphere at 670 +/- 5ºC.

Table 1– Chemical composition in wt. % of the cast alloy A354.

Cu	Mg	Si	Ti	Al
1.62	0.43	9.21	0.07	Rest

A thermocouple was placed inside the cast while it was still liquid. The chosen position for the thermocouple was at Ø/4 and 25 mm in depth. The average cooling rate within the range liquid plus solid was 23 ºC.min^{-1}. The cast was then cut longitudinally into quarters and each quarter was lathe-turned to 3.7 mm in diameter. Some samples from the vicinity of the thermocouple of these rods were cut with pliers to form cylinders of approximately 5 mm.
One base of the cylinders was ground in SiC paper up to 1000 mesh.
From this stage on the samples were divided into two groups. The first group consisted of 3 samples for DSC analysis. The samples' weight was 70 ± 5 mg and the DSC equipment used was a Labsys TG/DTA from Setaram. The thermal cycle for DSC analysis is stated in

Figure 2. The area of interest in DSC was determined to be between 450 and 620 ºC with the scan rate of 3 ºC.min^{-1}.

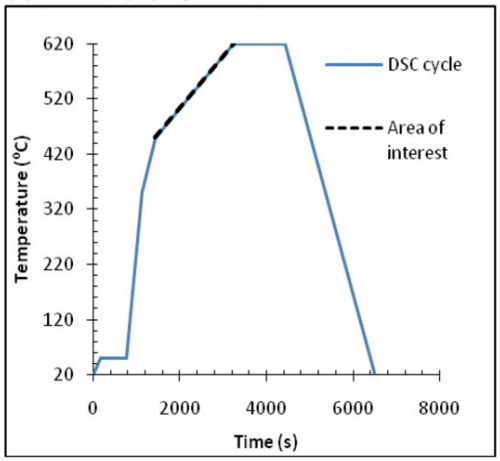


Figure 2– Thermal cycle for DSC analysis.

The second group contained 4 samples for fine metallographic polishing. For the polishing to be successful, the flatter surfaces of the samples were glued with cyanoacrylatein to an epoxy mount. A stainless steel ring was also glued at the polishing side to avoid loss of the sample' edges and to ensure that the polishing was finished with parallel surfaces. The metallographic polishing was done in SiC papers up to 1000 mesh and then fine polished with diamond water based suspension of 6 and 1 µm. The last step of metallographic preparation was completed with a colloidal silica suspension (0.05 µm) which, besides the polishing, also provided a slight etch, giving a slight topography of the complex particles embedded in the aluminium matrix of the samples. At the end of the metallographic process, the samples were 1 mm thick.

For the in-situ observation with real temperature acquisition at the sample, it was necessary to fabricate a delicate K-Type thermocouple. The thermocouple fabrication

consisted of several steps, the first one involving spot-welding the two thermoelements from Goodfellow® with 0.1 mm and trimming the excess wire. The hot junction and its vicinity were coated with refractory glue. A copper sheet with a thickness of 0.07 mm was cut into two discs 4 mm in diameter and glued at the thermocouple hot junction with the refractory glue.

In Figure 3 it is possible to observe the layered disposition of the sample and its vicinity.

The reason for making every effort to set the sample in this way was to maximize the accuracy of the temperature evaluation as closely as possible to the real value. The thermocouple sensor was glued to the crucible and to the sample with graphite paint. The electrical continuity of the sample was assured with some graphite paint along the side wall of the sample down to the crucible.

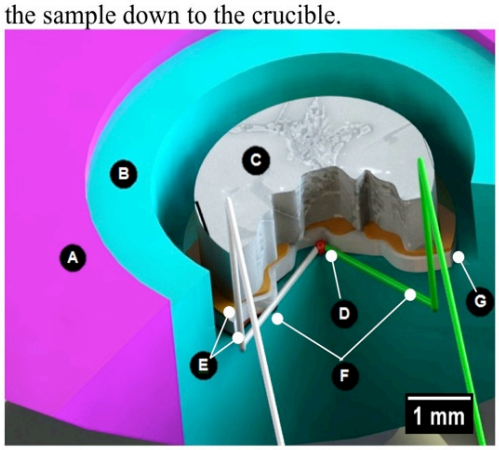


Figure 3 – Detail of location "F" at Figure 4 with a section view of the sample assembly: A – heating lining; B – graphite crucible; C – A354 sample; D – measuring junction; E – copper plates; F – K-type thermocouple elements; G – refractory glue.

Furthermore, the electrical insulation of the thermocouple wire was assured with a dielectric refractory plaster. The coating was applied to a 15 mm length starting from the hot-junction. Outside this range, the electrical insulation was effected with Teflon tape. An outer view inside the SEM chamber is provided at Figure 4.

This assembly boasts some particular aspects, such as a stainless steel protection shield "D" for the electron detector. Due to the concealed configuration of the sample, the electron detector "C" is different, designed to withstand higher temperatures at short-working distances. The SEM chamber had to operate at 300 Pa pressure because of the water cooling system "E", which is not compatible for high vacuum, and the atmosphere was replaced by argon to minimise oxidation of the sample.

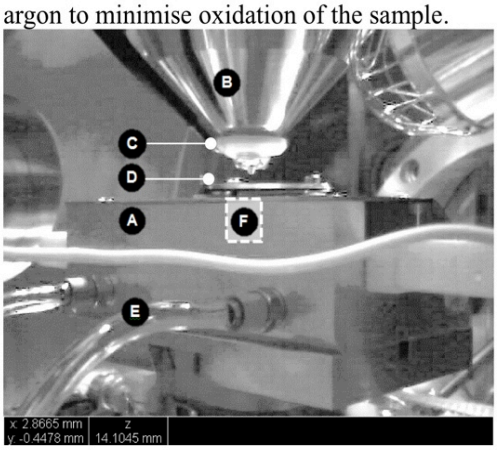


Figure 4 – SEM assembly: A – Hot stage; B – SEM condenser lens; C – electrons detector; D – Over heating protection shield; E – Hot stage cooling system; F – Sample location.

The whole assembly for the SEM in-situ incipient melt observation is at

Figure 5. The hot-stage temperature was controlled by the SEM computer using PID controlled software. The loop feedback controlling was assured with a thermocouple in the heater region of the hot stage.

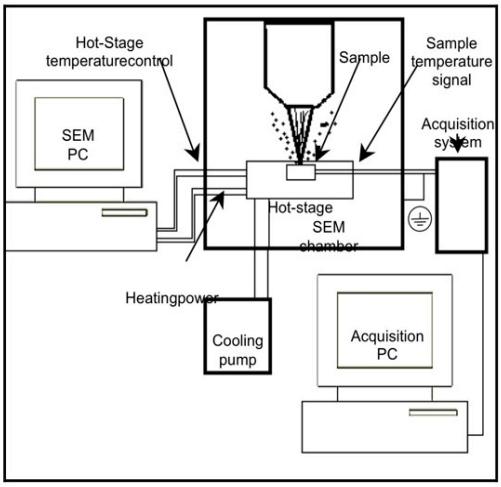


Figure 5 – Experimental assembly for the in situ observation.

The sample temperature reading was assured by a data acquisition system from Superlogics with a rate of 1 Hz. This system was connected to a laptop with an acquisition algorithm in DASYlab® v11. To reduce the noise while acquiring the reading, a digital filter in this software was applied to cut-off frequencies above the acquisition rate.

To avoid interferences from the acquisition system to the SEM imaging system, one of the thermocouple poles had to be grounded to the SEM. While the temperature was acquired by means of a laptop, the SEM images were recorded at intervals of 20 seconds. The operating conditions were 25 kV and 10mm of working distance. The brightness and contrast had to be continuously adjusted because the signal emitted by the sample changed with the (difference in) temperature. The brightness and contrast were adjusted manually.

Results and discussion

An example of the heat flow curve from the DSC analysis is presented in

Figure 6. In this figure, six endothermic peaks are stated, corresponding to the incipient melting of some phases. From the available data in the literature, the authors can suppose that these peaks correspond to the following reactions:

$$A - \alpha\,(Al) + S \rightarrow Liquid^{4} \quad (1)$$

$$B - \alpha(Al) + Mg_2Si + S \rightarrow Liquid^{4} \quad (2)$$

$$C - \alpha(Al) + \theta + Si + Q \rightarrow Liquid^{2} \quad (3)$$

$$D - \alpha + \theta + Si \rightarrow Liquid^{2, 5, 10, 11} \quad (4)$$

$$E - \alpha\,(Al) + Si \rightarrow Liquid^{4, 12, 13} \quad (5)$$

$$F - \alpha \rightarrow Liquid^{12, 13} \quad (6)$$

Note: θ – Al_2Cu; Q – $Al_5Cu_2Mg_8Si_6$; S –Al_2CuMg

Reaction A is somewhat unexpected because it normally occurs in low silicon AlSiCuMg alloys. According to Gupta[6] and Lasa[8], the S phase can be present in small amounts due to compositional heterogeneities. According to this sequence we expect to find the following phases in the microstructure: α (Al), Si, θ, Mg_2Si, Q and S.

The temperatures found for these reactions are shown in Table 2. The lowest temperature detected for the incipient melting phases is 491ºC and the highest is 524ºC. In this narrow window of temperature range 4 different reactions were detected, which are challenging to reproduce in the context of an in situ observation, because the degree of detail required to distinguish all the phases demands higher magnifications, which in turn can be less representative in terms of phase volume. One very interesting fact is the amount of heat involved in the first 4 peaks. They have only some $J.g^{-1}$ if one compares them to the energy required to melt the main eutectic reaction (5) and the melting of the primary phase. In fact, the sum of the heats involved at (1) to (4) is less than 4% of the total amount of heat required to melt the entire sample.

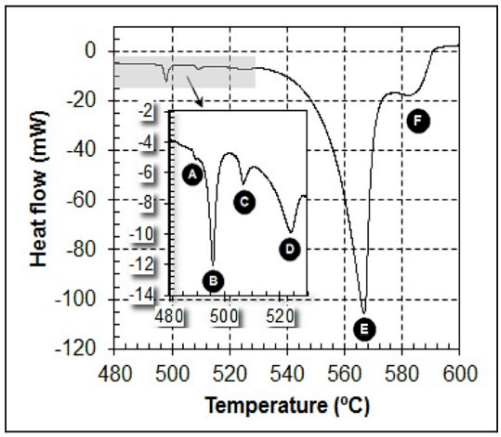


Figure 6–Overall aspect of the heat flow curve and a detailed area of small energy peaks corresponding to the incipient melting reactions: A - α (Al) + S → Liquid [4]; B - α (Al) + Mg_2Si + S →Liquid [4]; C - α (Al) + θ + Si +Q → Liquid [2]; D - α + θ + Si →Liquid[2, 5, 10, 11]; E - α (Al) + Si →Liquid[4, 12, 13]; F - α→ Liquid [12, 13].

Table 2 – 95% confidence DSC peak temperatures and their respective enthalpies.

	Peak top (ºC)	Enthalpy ($J.g^{-1}$)
A	491.2 ± 0.3	0.250 ± 0.1
B	495.6 ± 0.6	3.746 ± 1.9
C	506.6 ± 0.5	0.746 ± 0.3
D	523.7 ± 0.7	2.927 ± 1.6
E	566.8 ± 0.6	160.3 ± 30.4
F	585.2 ± 0.6	16.54 ± 2.7

The heating cycle imposed on the SEM sample was slightly different from that of the DSC analysis for practical reasons. The acquired thermal cycle imposed on the SEM sample is shown in Figure 7.

The region of incipient melt was scanned at 4.5 ºC per minute instead of 3ºC per minute as occurred with the DSC. This slight change did not constrain the observation of the incipient melt because the SEM images were acquired at a rate of three per minute and the scanning of an image lasted approximately 15 seconds.

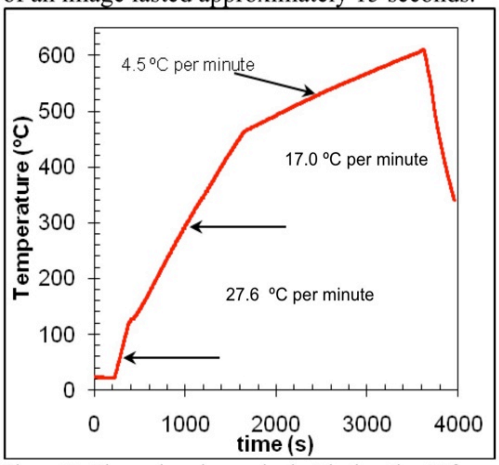


Figure 7 –Thermal cycle acquired at the location D from Figure 3.

The field for the in-situ observation is shown in Figure 8.

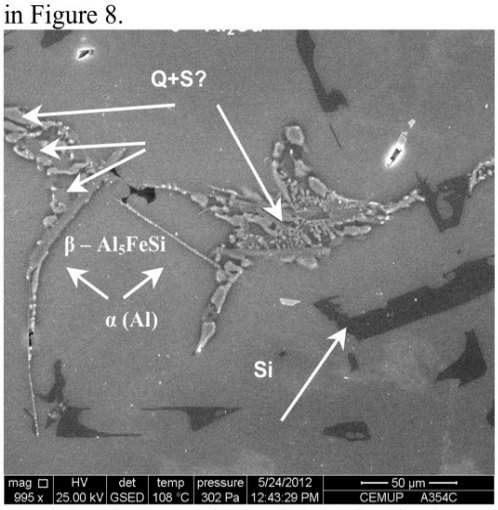


Figure 8 – Observation field and phase identification.

The main species of low melting point is the blocky Al_2Cu. Part of this phase appears associated with β-Al_5FeSi. Inside this area of Al_2Cu + β-Al_5FeSi other phases appear, which did not present any topography and only revealed slight changes of contrast. The authors suppose that these phases are Q and/or S. As expected, the silicon is present and is coarse and faceted.

Figure 10 shows the evolution of the microstructure as the temperature changes. At 400.0 ºC (Figure 10a) there is an increase in contrast inside some Al_2Cu colonies. These areas were imperceptible at lower temperatures. Due to its location, the authors believe that this region corresponds to complex mixtures, probably of Q, S and θ.

Between 400.0 and 487.3ºC more differences in contrast appear. At Figure 10b a region is arrowed where it is nearly impossible to distinguish the θ particles that previously showed some topography. In this same region, the areas thought to be Q+S now display considerable brightness. Another interesting fact is the formation of what appears to be a dark halo around the colonies of θ and β. This event is not seen around the silicon particles. The authors have not yet found an explanation for this feature. At Figure 10c it is possible to observe the topography loss of θ particles. In addition to that event, the shape has also changed significantly. These observations indicate the melting of this phase and these results are in agreement with reaction D at Table 2 from the DSC analyses. A very interesting feature to point out is the formation of wrinkles at the surface of the sample. This is observed to a greater extent at arrow "A" in Figure 10c between the β and where the previously mentioned θ regions were. Even at greater distances the wrinkling effect is noticed. In this case it is at a vertex of a silicon particle (arrow "B"). Only about 2 ºC higher than this event, the first porosity viewed is formed approximately at the middle of the θ phase (arrow "C") and now the wrinkling effect is more noticeable at farther distances from the molten areas. These points can be appreciated at Figure 10d. As the temperature increases, more dramatic events occur. At Figure 10e (536 ºC) arrow "E" shows a crumpled shape where the θ phase was located. At arrow "F" there is an apparent liquid pool and at arrow "G" a newer and larger porosity has formed at the tip of the β phase. The wrinkling effect noticed at the lower temperature continues to prevail with

approximately the same intensity (arrow "H"). The microstructure continues to evolve at 548.6ºC (Figure 10f) with newer features. The wrinkling effect has disappeared (arrow "I"), giving place to a new cavity. Once again the new cavity appears at the interface of phase β. Owing to the evolution of the wrinkling effect, one can say that this effect is caused by localized stresses brought about by the localized melting of phase θ. If one considers that the aluminium surface acts like an elastic membrane and the edges of the silicon particles as holding pins that pinch the membrane locally when local stresses are applied, one can say that as the stresses accrue these are revealed as wrinkles, until the energy is released in the form of open cavities.

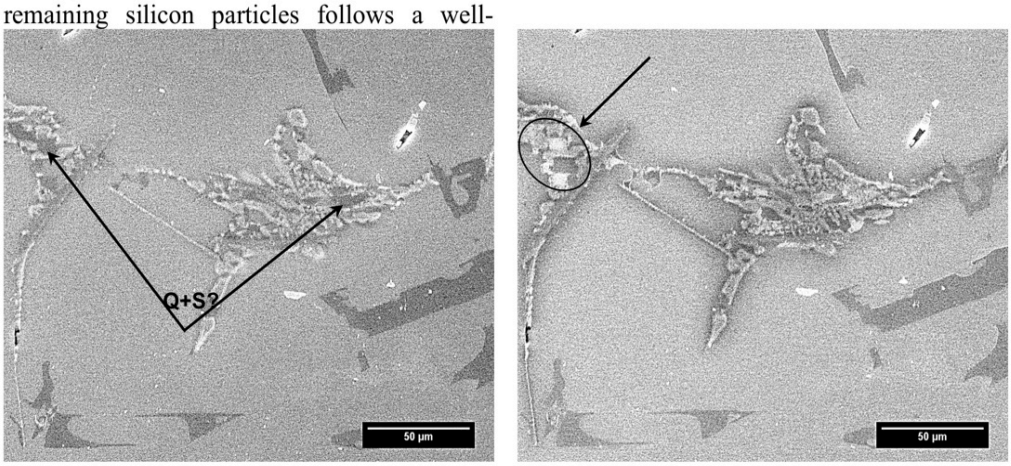
Given these facts, it is possible to say that one reason for porosity formation during the solution heat treatment is the thermal expansion differences between the liquid and the surrounding solid phase. This phase can withstand up to a certain amount of energy in the form of local stresses. When this amount is exceeded, a cavity is formed, allowing the structure to reach an energetic equilibrium.

In Figure 10f it is possible to observe that the edges of some silicon particles begin to dissolve and the thin layer of oxide is broken (arrow "K"). At Figure 10g and Figure 10h a liquid pocket is visible with the interdendritic shape propagating towards the dendritic areas (arrow "L"). At this stage the eutectic envelope is molten.The dissolution of the remaining silicon particles follows a well-defined direction marked in Figure 10h with a double arrow.

Other features worth pointing out are that the size of porosity has stabilized since its final appearance at about 548.6 ºC and at 594.8 ºC the primary aluminium seems to be molten.

Another type of information that can be extracted from this experiment is the correlation between the dissolution of silicon particles and the temperature. One way to appreciate this type of feature is to observe the advance of the interface of Si/α with the change in temperature. If one uses a steady reference point at the interface just before it begins to dissolve and marks each of the subsequent positions of the interface, it is possible to establish a path, together with its kinetic as a function of temperature.

At Figure 11 is represented, the resultant cumulative distance that the interface covers as it moves away is shown at Figure 10f (arrow "SP"). Please note that due to the configuration and dissolving pattern of this particle, only this one was used to determine the dissolving characteristics. The movement of the interface seemed to be at a steady pace up to 590 ºC. Its velocity began to be 0.3 $\mu m.s^{-1}$ at 566.6 ºC and went up to about 1.1 $\mu m.s^{-1}$ at 590 ºC. From this temperature on, the velocity increased, rapidly reaching 6 $\mu m.s^{-1}$ at 603 ºC. This fact is in agreement with the melting point of the alloy that was determined by the DSC to be about 586.1 ºC.

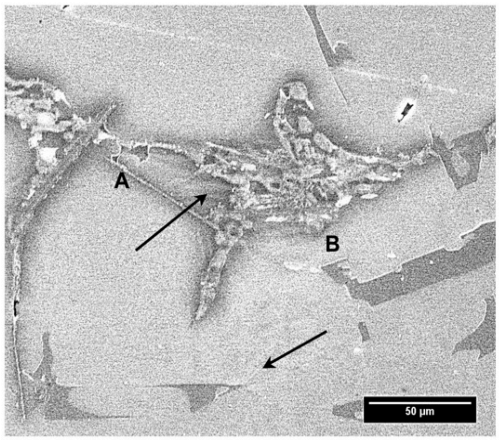


a) T = 400.0 ºC; Contrast differences of embedded phases (Q + S). These are now revealed as darker areas.

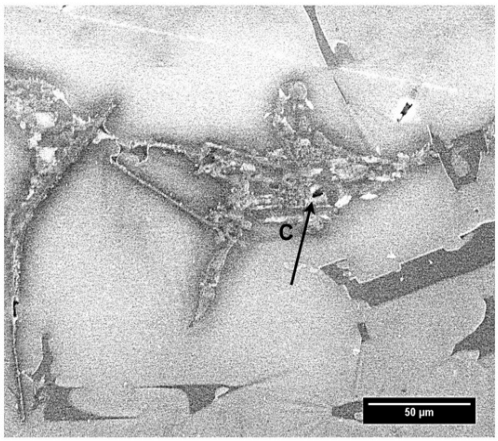
b) T =487.3 ºC; Conversion of some phases (Q + S) that were dark into very bright areas.

Figure 9 – SEM micrographs representing the microstructure evolution and respective temperatures (to be

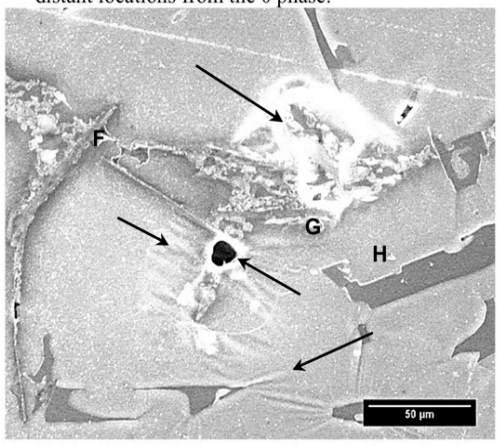
continued).



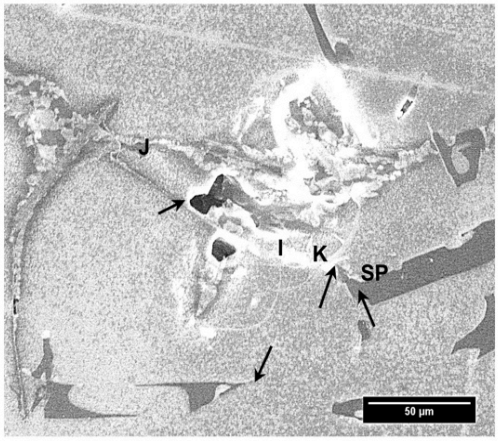
c) T =526.0 ºC; A –strong wrinkling effect in the vicinity of θ phase; B – small wrinkling effect at distant locations from the θ phase.



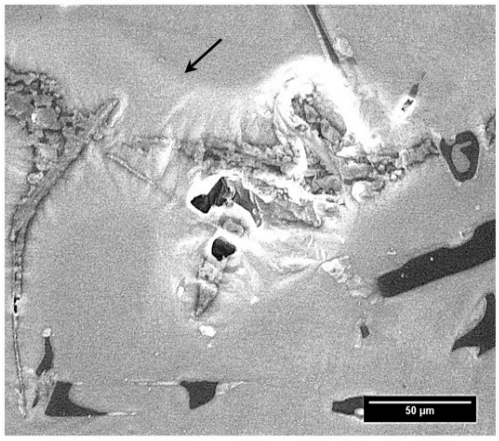
d) T =527.8 ºC; C – first porosity appearance.



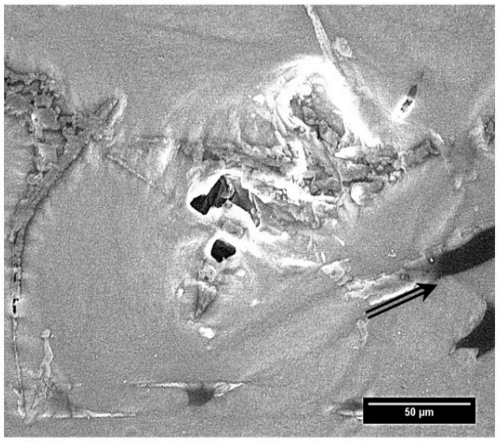
e) T =536.5 ºC; E – crumpling of where the θ phase was; F – liquid pool; G – New porosity formation; H – increasing of the long distance wrinkle effect.



f) T =548.6 ºC; I – disappearance of the wrinkle effect; J – New porosity formation; K – dissolution of Si particles; SP – Point to assess the interface movement.



g) T =576.0 ºC; L – melting of the interdendritic envelope.



h) T =594.8 ºC; Melting of the aluminium primary phase and dissolution direction ofone Si particle.

Figure 10–SEM micrographs representing the microstructure evolution and respective temperatures.

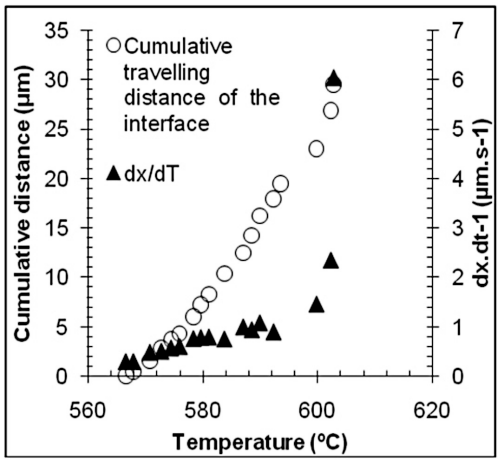


Figure 11 – Travelling distance and velocity of the interface Si/αmarked by the arrow "SP" at Figure 10f.

Conclusions

DSC analysis proved to be a good tool for tracing progressive melting of an A354 Al alloy. Several incipient melting peaks were detected by means of DSC analysis. The entire melting of the samples inside the DSC pan had 6 distinct endothermic peaks for the A354 alloy. The usage of a thermocouple inside the SEM hot-stage was proved to be very helpful, enabling the syncing of the viewed melting events with the temperature and thus allowing the association of a certain breed of particle with a melting temperature, and ultimately relating it to the DSC data. The porosity formation due to incipient melt was related to local strains due to very distinct thermal expansion values. With this technique it is possible to assess the precise movement of the particle interfaces during dissolution. The in-situ observation for the incipient melt evaluation is a very powerful tool, but limited to the intrinsic particle species statistics in a certain field of view.

Acknowledgements

This work was supported by Fundação para a Ciência e Tecnologia (Portuguese Foundation for Science and Technology) and Zollern & Comandita through SFRH/BDE/33673/2009 PhD grant (financed by QREN - POPH - type 4.1). The observation in SEM microscopy was done at CEMUP facilities: (http://www.cemup.up.pt/index_e.html).

References

1. J. G. Kaufman and E. L. Rooy: 'Aluminum alloy castings properties, processes, and applications 0008'; 2004, Schaumburg, American Foundry Society:.
2. F. H. Samuel: 'Incipient melting of Al5Mg8Si6Cu2 and Al2Cu intermetallics in unmodified and strontium-modified Al-Si-Cu-Mg (319) alloys during solution heat treatment', *Journal of Materials Science*, 1998, 33(9), 2283-2297.
3. A. M. A. Mohamed, A. M. Samuel, F. H. Samuel, and H. W. Doty: 'Influence of additives on the microstructure and tensile properties of near-eutectic Al-10.8%Si cast alloy', *Materials and Design*, 2009, 30(10), 3943-3957.
4. N. A. Belov, D. G. Eskin, and A. A. Aksenov: 'MULTICOMPONENT PHASE DIAGRAMS: APPLICATIONS FOR COMMERCIAL ALUMINUM ALLOYS'; 2005, Elsevier.
5. V. S. Zolotorevsky, N. A. Belov, and M. V. Glazoff: 'Casting Aluminum Alloys'; 2007, Elsevier.
6. A. K. Gupta, M. C. Chaturvedi, and A. K. Jena: 'Effects of silicon additions on aging behaviour of Al-1.52Cu-0.75Mg alloy', *MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY*, 1989, 5(1), 52-55.
7. J. H. Sokolowski, X. C. Sun, G. Byczynski, D. O. Northwood, D. E. Penrod, R. Thomas, and A. Esseltine: 'The removal of copper-phase segregation and the subsequent improvement in mechanical properties of cast 319 aluminum alloys by a 2 stage solution heat treatment.', *JOURNAL OF MATERIALS PROCESSING TECHNOLOGY*, 1995, 53(1-2), 385-392.
8. L. Lasa and J. M. Rodriguez-Ibabe: 'Characterization of the dissolution of the Al2Cu phase in two Al-Si-Cu-Mg casting alloys using calorimetry', *Materials Characterization*, 2002, 48(5), 371-378.
9. G. Wang, J. Zhang, X. Bian, and W. Wang: 'Influence of Cu and minor elements on solution treatment of Al-Si-Cu-Mg cast alloys', *24-25*, 2003.
10. L. Lasa and J. M. 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), 1343-1355.
11. A. M. Samuel, J. Gauthier, and F. H. Samuel: 'Microstructural aspects of the dissolution and melting of Al2Cu phase in Al-Si alloys during solution heat treatment', *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A-PHYSICAL METALLURGY AND MATERIALS SCIENCE*, 1996, 27(7), 1785-1798.
12. Anon: 'Properties and selection Nonferrous alloys and special-purpose materials 0008'; 1992, Materials Park, OH:, ASM.
13. Anon: 'Alloys and phase diagrams'; 1992, Materials Park, OH:, ASM.

E.3.3.2. Abstracts

On the exploration of multi-stage heat treatment for an A354 aluminium alloy

B. Fragoso[1,a]; H. Santos[1,b]

[1,]Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, PORTUGAL

[a]bruno.fragoso@fe.up.pt, [b]hsantos@fe.up.pt

Keywords: thermal analysis, aluminium A354, differential scanning calorimetry, SEM, in situ.

Abstract

In this work an experimental procedure is proposed to determine the temperature and soaking time taking into account the low melting temperature phases of an A354 aluminum alloy during the solution heat treatment. The preparation of the samples and procedure is explained in detail. For incipient melting detection, DSC analyses were carried out and it was found that the peaks for the incipient melting phases were only a few degrees apart. Due to increasing soaking times, it was possible to measure the dissolution rate of the species detected. Three stages were found for complete dissolution of the melting phases and soaking time increased as the temperature increased. It was found that the most resistant specie to the heat treatment was the blocky theta phase. The analysis of the results are discussed together with SEM and EDS analysis. After the determination of the appropriate multi-stage heat treatment, tensile specimens were tested up to compare the traditional heat treatment with multi-stage heat treatment.

Simultaneous in situ observation of incipient melting and differential thermal analysis of an aluminium alloy A354

B. Fragoso[1,a]; H. Santos[1,b]

[1,]Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, PORTUGAL

[a]bruno.fragoso@fe.up.pt, [b]hsantos@fe.up.pt

Keywords: thermal analysis, aluminium A354, differential scanning calorimetry, SEM, in situ.

Abstract

In this work a novel exploration analysis technique is proposed, and the authors show how to build an experiment for in situ observation of incipient melt of an A354 aluminium alloy with temperature acquisition and reaction temperature detection. Both the observation and the reaction occurrence were acquired simultaneously. The sample was subjected to a heating cycle up to the point when full melting was reached. This enabled the video recording of the microstructure evolution in one observation field and respective temperature. The experiment was conducted inside a SEM microscope with a built-in hot-stage. The preparation of the sample and its assembly is explained in detail. For incipient melting detection, an additional thermocouple was placed inside the experimental apparatus enabling the acquisition of a differential signal. A relation was established between most of the peaks and the observed microstructure. It was possible to observe the dissolution of some of the features as well some melting. The main melting event occurred at approximately 525 °C on Al_2Cu blocky phase. It was also possible to evaluate the porosity evolution along with the temperature. Three events of porosity formation were detected: after theta phase melting, after eutectic silicon melting, and inflation of a gas bubble. A likely mechanism for porosity formation was proposed. The dissolution rate of silicon particles and some theta phase as a function of temperature was also determined.

3. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram aprofundados experimentalmente dois temas obrigatórios para a obtenção de fundidos AlSiCuMg de excelência: a solidificação e o tratamento térmico. A experimentação foi diversificada e consistiu no estudo de fundidos solidificados quase unidirecionalmente, nos efeitos causados por campos magnéticos rotativos durante a solidificação, e na determinação de um tratamento térmico de solubilização para a A354 com garantia de ausência de fusão incipiente.

Na solidificação quase unidirecional foi possível produzir macroestruturas com tamanhos de grão diferenciados. Constatou-se que a fronteira da transição de grão colunar para equiaxial era de aspeto parabólico devido a algumas perdas térmicas radiais pela moldação. Um dos objectivos principais deste trabalho foi o acompanhamento da solidificação que se realizou com sucesso. Recorrendo a processos de solidificação interrompidos e a termopares de elevada rapidez de resposta, conseguiu-se quantificar a velocidade de avanço das frentes de solidificação assim como os gradientes e taxas de arrefecimento locais.

Destes parâmetros salientam-se a elevada velocidade de crescimento da frente eutética junto à placa arrefecedora e o comportamento oposto no alfa proeutéctico – o mesmo apresenta uma velocidade mais elevada na zona de transição de grão colunar para equiaxial. Concluiu-se que as fases eutéticas Al + Si precipitam 175 °C abaixo da temperatura de equilíbrio da reação eutética L → Al + Si para a zona do fundido com elevadas taxas de arrefecimento. Para esta mesma zona a fase proeutética precipita 13 °C abaixo da temperatura de equilíbrio L → alfa proeutético.

Nesta parte experimental, foram também elaborados mapas térmicos que permitiram uma detalhada caracterização dos eventos de solidificação, no espaço e no tempo, de um cilindro de alumínio solidificado a partir de um dos topos. A caracterização da progressão da solidificação foi conseguida através de análise térmica e de métodos apropriados de cálculo para redução de ruído das curvas de arrefecimento adquiridas. O domínio desta técnica e a experiência adquirida permitiram o estudo com elevado detalhe dos efeitos de um campo magnético rotativo (RMF) durante a solidificação (sem arrefecedores) na afinação de grão.

Com o uso do campo magnético rotativo obteve-se um grão 55% mais fino do que para o caso sem RMF, bastando para isso a agitação controlada do metal durante a solidificação. De salientar que esta afinação de grão de alfa foi conseguida tanto no alfa proeutético como no alfa eutético.

Tal como já foi referido, utilizou-se a análise térmica com elevada resolução para caracterizar os mecanismos de afinação de grão. Esta técnica diferiu das divulgadas na literatura pois normalmente são usadas técnicas *in-situ* que permitem a observação de pequenos instantes da solidificação e a distinção de um ou outro mecanismo de afinação de grão. A análise térmica permitiu pela primeira vez a unificação dos mecanismos propostos pela literatura em momentos distintos da solidificação. Esta técnica permitiu observar que a agitação provocada pelo campo magnético ativa núcleos de solidificação para temperaturas mais elevadas que, em situações normais, não estão ativos. Demonstrou-se que as temperaturas mais elevadas de início de precipitação de alfa proeutético foram conseguidas para 5Hz (608,5 °C) e baixas intensidades magnéticas (5 mT) e que a partir desta frequência e intensidade, a temperatura de nucleação de alfa proeutéctico tende a aproximar-se da temperatura habitual na ausência de campos magnéticos (601,5 °C). Através da análise térmica foi possível identificar a fusão e a reprecipitação de alfa proeutético como um dos mecanismos responsáveis pela afinação de grão. Foi observado que durante o crescimento dendrítico apareciam dois novos picos de libertação de calor que não existiam na ausência de campos magnéticos. Assim, interrompeu-se o campo magnético antes, durante e após os novos picos e observou-se que, após a interrupção dos campos magnéticos, surgiam variações de calor importantes que sugeriam a fusão e a reprecipitação de alfa proeutético. Além de variações importantes da taxa de arrefecimento, cada uma destas situações de imposição de campos magnéticos rotativos com interrupção durante o crescimento dendrítico ofereceu tamanhos e distribuição de grão distintos. A situação mais semelhante (em termos de dimensão e homogeneidade de tamanho de grão) de aplicação de RMF interrompido com a aplicação durante toda a solidificação foi obtida para o caso de interrupção de RMF após o segundo novo pico. Além do início de precipitação para temperaturas mais elevadas, e da fusão e reprecipitação como mecanismos de afinação de grão, a taxa de arrefecimento é também mais elevada durante o crescimento dendrítico devido ao transporte de calor e de massa do seio do líquido para as paredes da moldação e desta o metal arrefecido era transportado de volta para o interior do fundido.

Um dos problemas macroestruturais encontrados, quando é aplicado um campo magnético durante toda a solidificação, é a presença de colónias eutéticas grosseiras entre os grãos proeutéticos. Este é um facto curioso, pois com a aplicação dos campos magnéticos, existe a diminuição de segregação a nível microestrutural, acompanhada pelo aumento da segregação macroestrutural. No entanto, foi encontrada uma possível solução para este facto através da interrupção do campo magnético imediatamente após o último pico de recalescência secundária durante o crescimento dendrítico para que a afinação de grão não seja comprometida e assim seja evitada a formação de colónias grosseiras.

Além das consequências imediatas na redução de dimensão das fases secundárias, foi demonstrado que, na eventualidade do campo magnético ser aplicado durante toda a solidificação, a fração do silício eutético diminui em 20% e a fração dos outros compostos ricos em Cu e Mg diminui 70%. Este é um caso um pouco contraditório pois, se a temperatura de precipitação aumenta, seria esperável uma maior fração destas fases. Isto leva a crer que, apesar da nucleação ser favorecida, o crescimento destas fases é inibido muito provavelmente devido à forte movimentação dos átomos de soluto e solvente na proximidade da interface da fase que está em crescimento. A saturação da matriz em soluto é portanto elevada e é um facto notável que poderá ter consequências positivas na duração do tratamento térmico.

A caracterização das temperaturas de formação dos compostos ricos em Cu e Mg através da técnica de DSC permitiu verificar que algumas fases foram suprimidas, outras reforçadas com o uso de RMF, e que a sua temperatura de precipitação também é ligeiramente mais elevada. Isto leva a supor que a redistribuição do soluto pelo RMF e saturação da matriz afeta também a composição química das fases secundárias.

No tratamento térmico, o esforço experimental centrou-se:

i. no estudo das reações de liquação;

ii. na elaboração de um tratamento térmico com etapas capazes de as evitar e;

iii. na averiguação do seu efeito nas propriedades mecânicas quando comparado com o tratamento térmico tradicional.

Do tratamento térmico multi-etapas surgiu um aumento relativo em média de 14% do alongamento, tendo-se registado um máximo relativo de 18%. Analogamente, o índice de qualidade também aumentou em média 7%.

Foi também estudado o mecanismo da liquação recorrendo-se a uma técnica inovadora de observação *in-situ*. Esta permitiu observar que a liquação acontecia para a fase θ massiva e

que o mecanismo principal de aparecimento de porosidade é devido a fortes diferenças volumétricas entre as fases fundidas e as fases sólidas.

Esta listagem de conclusões experimentais não seria possível sem o forte envolvimento pessoal na construção de inúmeros equipamentos capazes de produzir (e reproduzir) as condições experimentais necessárias.

Para o caso da solidificação unidirecional, foi construído um forno de baixa pressão e, recorrendo à montagem de equipamentos de controlo, foi cumprido o objectivo de obtenção de fundidos com solidificação quase unidirecional com o devido registo histórico térmico. Este foi um processo complexo e moroso devido à elevada quantidade de equipamentos que deveriam funcionar em simultâneo. O desenvolvimento deste forno permitirá no futuro estudar, afinar ligas e desenvolver rapidamente soluções adaptadas a novas necessidades dos utentes.

Para o estudo da influência dos campos magnéticos, foi adaptado com sucesso um motor trifásico que atuava como bobine indutora de campos magnéticos. A este equipamento esteve ainda associado um outro capaz de registar as curvas de arrefecimento com elevada resolução, permitindo pela primeira vez o estudo dos fenómenos de afinação de grão que ocorrem em diferentes momentos da solidificação.

O estudo do mecanismo de formação de porosidade devido a liquação foi conseguido com sucesso pela experiência adquirida dos blocos experimentais anteriores relativos à construção de termopares e aquisição de temperaturas. Assim, produziram-se condições experimentais no interior de um SEM que permitiram pela primeira vez o registo dos momentos de formação de porosidade com a respectiva temperatura da amostra e ainda com a possibilidade de identificação de reações acompanhadas por variações de calor. De referir que esta técnica estará de futuro disponível para a comunidade científica no CEMUP.

4. BIBLIOGRAFIA

[1] - History Of Aluminum FACTS AND INFORMATION ON ALUMINUM, 2006. Disponível em WWW: <http://www.historyofaluminum.com/timeline.php%3E.

[2] - IAI- PRIMARY ALUMINIUM PRODUCTION, 2012. Disponível em WWW: <http://www.world-aluminium.org/statistics/primary-aluminium-production/ -linegraph>.

[3] - Alueurope- Primary aluminium consumption by world regions, 2010. Disponível em WWW: <http://www.alueurope.eu/consumption-primary-aluminium-consumption-in-world-regions/%3E.

[4] - IAI- THE ALUMINIUM STORY: THE POSITIVE CONTRIBUTION OF THE INDUSTRY AND ITS PRODUCTS TO SUSTAINABLE DEVELOPMENT. 2012. Disponível em WWW: <http://www.world-aluminium.org/media/filer/2012/07/10/iai_incal_2011_doc.pdf%3E.

[5] - Institute, International Aluminium- Aluminium Measuring & Benchmarking 2010. (2011). Disponível em WWW: <http://www.world-aluminium.org/media/filer/2012/06/22/final_app_benchmarking_and_measurement_project_2010_data_10-11-2011.pdf%3E.

[6] - Metal.Com.Ru- Consumption of aluminum production – Part II: state of aluminum consuming sectors, 2005. Disponível em WWW: <http://metal.com.ru/analytics/color.php?id=100%3E.

[7] - Kaufman, J. Gilbert; Rooy, Elwin L.- Aluminum alloy castings properties, processes, and applications 0008. Schaumburg: American Foundry Society:, 2004. ISBN 0-87170-803-5, 31,

[8] - Systems, Borgwarner Turbo- Turbo cutaway, 2010. Disponível em WWW: <http://www.3k-warner.de/%3E.

[9] - PARKER, DAVID- Vulcain engine designed for Ariane 5 launcher. SCIENCE PHOTO LIBRARY SCIENCE PHOTO LIBRARY. Disponível em WWW: <http://www.sciencephoto.com/media/334647/enlarge%3E.

[10] - Alloys and phase diagrams: ASM Handbook 3 Materials Park, OH:: ASM, 1992.

[11] - Campbell, John; Harding, Richard A.- The Fluidity of Molten Metals. (1994).

[12] - Winter, Mark- WebElements™, the periodic table on the WWW, 2007. Disponível em WWW: <http://www.webelements.com/%3E.

[13] - Dwivedi, D.K.; Sharma, R.; Kumar, A.- Influence of silicon content and heat treatment parameters on mechanical properties of cast Al-Si-Mg alloys. International Journal of cast metals research. Vol. 19, n.º 5 (2006), p.8.

[14] - Warmuzek- Introduction to Aluminum-Silicon Casting Alloys ASM. (2004), p.10.

[15] - Properties and selection Nonferrous alloys and special-purpose materials 0008: ASM Handbook 2 0012. Materials Park, OH:: ASM, 1992. ISBN 0-87170-378-5, 157.

[16] - Casting 0008: ASM Handbook 15 0012. [S.l.]:: ASM International, 1998. ISBN 0-87170-021-2, 1633.

[17] - Graeme Marshall, Alcan International Ltd , *[et al.]*- Alumatter - Solute hardening, 2001-2007. Disponível em WWW: <http://aluminium.matter.org.uk/content/html/eng/default.asp?catid=63&pageid=-1246944849%3E.

[18] - Askeland, D.R.; Fulay, P.P.; Bhattacharya, DK- Essentials of materials science and engineering. Thomson Engineering, 2009. ISBN 0495438502, 302,

[19] - Warmuzek- Introduction to Aluminum-Silicon Casting Alloys ASM. 2004. 2.

[20] - Hatch, John E.- Aluminium properties and physical metallurgy 0007. Ohio:: American Society for metals, 1984.

[21] - Murray, J.; McAlister, A.- The Al-Si (Aluminum-Silicon) system. Journal of Phase Equilibria. ISSN 1054-9714. Vol. 5, n.º 1 (1984), p.74-84.

[22] - Wang, Shou-ren, *[et al.]*- Growth mechanism of primary silicon in cast hypoeutectic Al-Si alloys. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. ISSN 1003-6326. Vol. 22, n.º 6 (2012), p.1264-1269.

[23] - Wang, Shou Ren, *[et al.]*- Solute Redistribution Resulting in Growth of Primary Silicon in Cast Hypoeutectic Al-Si Alloys. Applied Mechanics and Materials. Vol. 121-126 (2011), p.5.

[24] - Dinnis, C. M.; Dahle, A. K.; Taylor, J. A.- Three-dimensional analysis of eutectic grains in hypoeutectic Al-Si alloys. MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A-STRUCTURAL MATERIALS PROPERTIES MICROSTRUCTURE AND PROCESSING. Vol. 392, n.º 1-2 (2005), p.440-448.

[25] - Nogita, K.; Dahle, A. K.- Eutectic solidification in hypoeutectic Al-Si alloys: electron backscatter diffraction analysis. Elsevier Science Inc. (2001), p.6.

[26] - Sá, Carlos- Formação em microscopia electrónica de varrimento 2006. Acessível em CEMUP.
[27] - Dahle, A. K., *[et al.]*- Eutectic modification and microstructure development in Al-Si Alloys. Materials Science & Engineering A (Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing). Vol. 413-414 (2005), p.243-8.
[28] - Ahrweiler, S.; Ratke, L.; Lacaze, J.- Microsegregation and microstructural features of directionally solidified AlSi and AlSiMg alloys. ADVANCED ENGINEERING MATERIALS. Vol. 5, n.º 1-2 (2003), p.17-23.
[29] - Dons, A. L.; Pedersen, L.; Arnberg, L.- The origin of 'anomalous' microsegregation in Al-Si foundry alloys - Modelling and experimental verification. Materials Science and Engineering A. Vol. 271, n.º 1-2 (1999), p.91-94.
[30] - Pedersen, L.; Arnberg, L.- Anomalous microsegregation in Al-Si foundry alloys. Materials Science and Engineering A. Vol. 241, n.º 1-2 (1998), p.285-289.
[31] - Nogita, K., *[et al.]*- Aluminium phosphide as a eutectic grain nucleus in hypoeutectic Al-Si alloys. Journal of Electron Microscopy. Vol. 53, n.º 4 (2004), p.361-9.
[32] - Nishido, S., *[et al.]*- Role of Si particle damage on fatigue characteristics of cast Al-Si alloys. INTERNATIONAL JOURNAL OF CAST METALS RESEARCH. Vol. 17, n.º 6 (2004), p.345-350.
[33] - Nafisi, S.; Ghomashchi, R.; Vali, H.- Eutectic nucleation in hypoeutectic Al-Si alloys. Materials Characterization. ISSN 1044-5803. Vol. 59, n.º 10 (2008), p.1466-1473.
[34] - Sun, Y., *[et al.]*- Nucleation and growth of eutectic cell in hypoeutectic Al-Si alloy. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. ISSN 1003-6326. Vol. 21, n.º 10 (2011), p.2186-2191.
[35] - Metallography and microstructures 0008: ASM Handbook 9 0011. Materials Park, OH:: ASM, ISBN 0-87170-015-8, 356.
[36] - Kurz, W.; Fisher, D. J.- Fundamentals of Solidification 0008. Aedermannsdorf: Trans Tech:, ISBN 0-87849-522-3, 105.
[37] - Lu, S.Z.; Hellawell, A.- Modification of Al-Si alloys: Microstructure, thermal analysis, and mechanisms. JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society. ISSN 1047-4838. Vol. 47, n.º 2 (1995), p.38-40.
[38] - Dantzig, J.; Rappaz, M.- Solidification: Methods, Microstructure and Modeling. EFPL Press, 2009. ISBN 0849382386, 363, 364,
[39] - Osorio, W. R., *[et al.]*- Effect of dendritic arm spacing on mechanical properties and corrosion resistance of Al 9 wt pct Si and Zn 27 wt pct Al alloys. Metallurgical and

Materials Transactions A (Physical Metallurgy and Materials Science). Vol. 37A, n.º 8 (2006), p.2525-38.
[40] - Kurz, W.; Fisher, D. J.- Fundamentals of Solidification 0008. Aedermannsdorf: Trans Tech:, ISBN 0-87849-522-3,
[41] - Xiangfa, Liu; Yuying, Wu; Xiufang, Bian- The nucleation sites of primary Si in Al-Si alloys after addition of boron and phosphorous. Journal of Materials Processing Technology, Elsevier Science. Vol. 391 (2005), p.5.
[42] - Gall, K., *[et al.]*- Atomistic simulations on the tensile debonding of an aluminum-silicon interface. JOURNAL OF THE MECHANICS AND PHYSICS OF SOLIDS. Vol. 48, n.º 10 (2000), p.2183-2212.
[43] - Guiglionda, G.; Poole, W. J.- The role of damage on the deformation and fracture of Al-Si eutectic alloys. Materials Science and Engineering A. Vol. 336, n.º 1-2 (2002), p.159-169.
[44] - Wang, Q. G.- Microstructural effects on the tensile and fracture behavior of aluminum casting alloys A356/357. Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science. Vol. 34, n.º 12 (2003), p.2887.
[45] - Wang, Qiang, *[et al.]*- Control of solidification behavior and in-situ fabrication of metal matrix composites by high magnetic fields: EPM 2009, 6th International Conference on Electromagnetic Processing of Materials. Dresden, Germany, 2009.
[46] - Wang, Kai, *[et al.]*- Aligned microstructures in Fe-0.25mass%C alloy under a high magnetic field gradient EPM 2009, 6th International Conference on Electromagnetic Processing of Materials. Dresden Germany: EPM, 2009.
[47] - Teirlinck, D., *[et al.]*- Fracture mechanism maps in stress space. Acta Metallurgica. Vol. 36, n.º 5 (1988), p.1213-1228.
[48] - Hafiz, M. F.; Kobayashi, T.- A study of the microstructure-fracture behavior relations in Al-Si casting alloys. Scripta Metallurgica et Materialia. Vol. 30, n.º 4 (1994), p.475-80.
[49] - Kobayashi, T.- Strength and fracture of aluminum alloys. Materials Science and Engineering A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing. Vol. 280, n.º 1 (2000), p.8-16.
[50] - Li, Z., *[et al.]*- Effect of alloying elements on the segregation and dissolution of $CuAl_2$ phase in Al-SiCu 319 alloys. Journal of Materials Science. (2003), p.1203-1218.
[51] - Moustafa, M. A.; Samuel, F. H.; Doty, H. W.- Effect of solution heat treatment and additives on the microstructure of Al-Si (A413.1) automotive alloys. 22. (2003).

[52] - Clapham, L.; Smith, R. W.- The mechanism of the partial modification of Al-Si eutectic alloys. 1-3. (1986).
[53] - Hosch, T.; Napolitano, R. E.- The effect of the flake to fiber transition in silicon morphology on the tensile properties of Al–Si eutectic alloys. Materials Science and Engineering: A. ISSN 0921-5093. Vol. 528, n.º 1 (2010), p.226-232.
[54] - Hosch, T.; England, L. G.; Napolitano, R. E.- Analysis of the high growth-rate transition in Al–Si eutectic solidification. Journal of Materials Science. ISSN 0022-2461. Vol. 44, n.º 18 (2009), p.4892-4899.
[55] - Hegde, S.; Prabhu, K. N.- Modification of eutectic silicon in Al-Si alloys. Journal of Materials Science. Vol. 43, n.º 9 (2008), p.3009-3027.
[56] - Makhlouf, M.- On the mechanism of modification of the aluminum-silicon eutectic by strontium: The role of nucleation. International Journal of Metalcasting. ISSN 19395981 (ISSN). Vol. 4, n.º 1 (2010), p.47-50.
[57] - Jian, X.; Meek, T. T.; Han, Q.- Refinement of eutectic silicon phase of aluminum A356 alloy using high-intensity ultrasonic vibration. Scripta Materialia. Vol. 54, n.º 5 (2006), p.893.
[58] - McDonald, S. D.; Nogita, K.; Dahle, A. K.- Eutectic nucleation in Al-Si alloys. ACTA MATERIALIA. Vol. 52, n.º 14 (2004), p.4273-4280.
[59] - Porter, D. A.; Easterling, K. E.- Phase transformations in metals and alloys. New York: Van Nostrand Reinhold Co., 1981. 281.
[60] - Guthy, Hema V.- Evolution of the Eutectic Microstructure in Chemically Modified and Unmodified Aluminum Silicon Alloys WORCESTER POLYTECHNIC INSTITUTE 2002.
[61] - Campbell, John; Harding, Richard A.- The Freezing of Castings, 1994. Disponível em WWW: <http://www.eaa.net/eaa/education/TALAT/lectures/1201.pdf%3E.
[62] - Conley, James G., *[et al.]*- Modeling the effects of cooling rate, hydrogen content, grain refiner and modifier on microporosity formation in Al A356 alloys. 1. (2000).
[63] - Kori, S. A.; Murty, B. S.; Chakraborty, M.- Development of an efficient grain refiner for Al-7Si alloy. Materials Science and Engineering A. Vol. 280, n.º 1 (2000), p.58-61.
[64] - Nogita, K., *[et al.]*- Determination of strontium segregation in modified hypoeutectic Al-Si alloy by micro X-ray fluorescence analysis. Scripta Materialia. Vol. 55, n.º 9 (2006), p.787-90.

[65] - Farahany, S., *[et al.]*- Poisoning effect of bismuth on modification behaviour of strontium in LM25 alloy. Bulletin of Materials Science. ISSN 02504707 (ISSN). Vol. 34, n.º 6 (2011), p.1223-1231.

[66] - Faraji, M.; Katgerman, L.- Distribution of trace elements in a modified and grain refined aluminium–silicon hypoeutectic alloy. Micron. ISSN 0968-4328. Vol. 41, n.º 6 (2010), p.554-559.

[67] - Hanna, M.; Lu, Shu-Zu; Hellawell, A.- Modification in the aluminum silicon system. Metallurgical and Materials Transactions A. ISSN 1073-5623. Vol. 15, n.º 3 (1984), p.459-469.

[68] - Chen, Zhong-wei; Ma, Cui-ying; Chen, Pei- Eutectic modification of A356 alloy with Li addition through DSC and Miedema model. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. ISSN 1003-6326. Vol. 22, n.º 1 (2012), p.42-46.

[69] - Dahle, A.K., *[et al.]*- Aluminium casting alloy. Google Patents, 2012.

[70] - Lu, Shu-Zu; Hellawell, A.- The mechanism of silicon modification in aluminum-silicon alloys: Impurity induced twinning. Metallurgical and Materials Transactions A. ISSN 1073-5623. Vol. 18, n.º 10 (1987), p.1721-1733.

[71] - Nogita, K., *[et al.]*- The role of trace element segregation in the eutectic modification of hypoeutectic Al–Si alloys. Journal of Alloys and Compounds. ISSN 0925-8388. Vol. 489, n.º 2 (2010), p.415-420.

[72] - Hengcheng, Liao; Yu, Sun; Guoxiong, Sun- Correlation between mechanical properties and amount of dendritic alfa-Al phase in as-cast near-eutectic Al-11,6% Si alloys modified with strontium. (2002).

[73] - Liao, H. C.; Sun, Y.; Sun, G. X.- Restraining effect of strontium on the crystallization of Mg2Si phase during solidification in Al-Si-Mg casting alloys and mechanisms. MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A-STRUCTURAL MATERIALS PROPERTIES MICROSTRUCTURE AND PROCESSING. Vol. 358, n.º 1-2 (2003), p.164-170.

[74] - Qin, Q. D., *[et al.]*- Strontium modification and formation of cubic primary Mg2Si crystals in Mg2Si/Al composite. Journal of Alloys and Compounds. Vol. 454, n.º 1-2 (2008), p.142-146.

[75] - Dons, Anne Lise, *[et al.]*- On the effect of additions of Cu and Mg on the ductility of AlSi foundry alloys cast with a cooling rate of approximately 3 K/s. Materials and Science Engineering. Vol. A 413 - 414 (2005), p.7.

[76] - Liao, H., *[et al.]*- Refinement of eutectic grains by combined addition of strontium and boron in near-eutectic Al-Si alloys. Scripta Materialia. Vol. 57, n.º 12 (2007), p.1121.
[77] - Nogita, K.; Dahle, A. K.- Effects of boron on eutectic modification of hypoeutectic Al-Si alloys. Scripta Materialia. Vol. 48, n.º 3 (2003), p.307-13.
[78] - Liao, Hengcheng; Sun, Guoxiong- Mutual poisoning effect between Sr and B in Al-Si casting alloys. Scripta Materialia. Vol. 48, n.º 8 (2003), p.1035-1039.
[79] - McDonald, S. D.; Nogita, K.; Dahle, A. K.- Eutectic grain size and strontium concentration in hypoeutectic aluminium-silicon alloys. Journal of Alloys and Compounds. Vol. 422, n.º 1-2 (2006), p.184-91.
[80] - McDonald, Stuart D., *[et al.]*- Eutectic grains in unmodified and strontium-modified hypoeutectic aluminum-silicon alloys. 6. (2004).
[81] - Clapham, L.; Smith, R. W.- Partial modification in unidirectionally solidified Al-Si eutectic alloys. Acta Metallurgica. n.º 1 (1989), p.303.
[82] - Malekan, M.; Shabestari, S. G.- Computer-aided cooling curve thermal analysis used to predict the quality of aluminum alloys. JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY. ISSN 13886150 (ISSN). Vol. 103, n.º 2 (2011), p.453-458.
[83] - Kurz, W.; Fisher, D. J.- Fundamentals of Solidification 0008. Aedermannsdorf: Trans Tech:, ISBN 0-87849-522-3, 204-207.
[84] - Kurz, W.; Fisher, D. J.- Fundamentals of Solidification 0008. Aedermannsdorf: Trans Tech:, ISBN 0-87849-522-3, 20-25.
[85] - Tournier, R.F.- Expected properties of gold melt containing intrinsic nuclei: EPM 2009, 6th International Conference on Electromagnetic Processing of Materials. Dresden, Germany: EPM, 2009.
[86] - Easton, M. A.; StJohn, D. H.- A model of grain refinement incorporating alloy constitution and potency of heterogeneous nucleant particles. Acta Materialia. Vol. 49, n.º 10 (2001), p.1867-1878.
[87] - Quested, T. E.; Greer, A. L.- Athermal heterogeneous nucleation of solidification. Acta Materialia. Vol. 53, n.º 9 (2005), p.2683-2692.
[88] - Robles Hernandez, F. C.; Sokolowski, J. H.- Comparison among chemical and electromagnetic stirring and vibration melt treatments for Al-Si hypereutectic alloys. Journal of Alloys and Compounds. Vol. 426, n.º 1-2 (2006), p.205-212.

[89] - Wang, Zhiqiang; Zhong, Yunbo; Ren, Zhongming- Microstructure and properties of Cu-Cr-Zr alloy aged with dc electric current: EPM 2009, 6th International Conference on Electromagnetic Processing of Materials. Dresden, Germany: EPM, 2009.

[90] - Yasuda, H., *[et al.]*- X-ray imaging study on grain refinement due to dendrite fragmentation: EPM 2009, 6th International Conference on Electromagnetic Processing of Materials. Dresden, Germany, 2009.

[91] - Kurz, W.; Fisher, D. J.- Fundamentals of Solidification 0008. Aedermannsdorf: Trans Tech:, ISBN 0-87849-522-3, 28.

[92] - Abu-Dheir, Numan, *[et al.]*- Silicon morphology modification in the eutectic Al-Si alloy using mechanical mold vibration. Materials Science and Engineering A. Vol. 393, n.º 1-2 (2005), p.109-117.

[93] -: Solidification Course 2007. Les Diablerets, Switzerland, 2007.

[94] - Mohanty, P. S.; Gruzleski, J. E.- Grain refinement mechanisms of hypoeutectic Al--Si alloys. Acta Materialia. Vol. 44, n.º 9 (1996), p.3749-3760.

[95] - Kurz, W.; Fisher, D. J.- Fundamentals of Solidification 0008. Aedermannsdorf: Trans Tech:, ISBN 0-87849-522-3, 27.

[96] - Dantzig, J. A.; Rappaz, M.- Solidification: Materials. Lausanne: Taylor and Francis Group, LLC, 2009. ISBN 978-0-8493-8238-3, 535,

[97] - Easton, Mark; St. John, David- Grain refinement of aluminum alloys: Part II. Confirmation of, and a mechanism for, the solute paradigm. Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science. Vol. 30A, n.º 6 (1999), p.1625-1633.

[98] - Engineering_toolbox-, 2012. [Consult. 16.11.2012]. Disponível em WWW: <http://www.engineeringtoolbox.com/linear-expansion-coefficients-d_95.html%3E.

[99] - Poetschke, *[et al.]*-: Seminar - Refractory linings for high performance alloys. Ilmenau, 2005.

[100] - International, Syalons- What are Sialon Ceramics? , 2012. Disponível em WWW: <http://www.syalons.com/resources/guides/sialons.php%3E.

[101] - SRS Foundry plaster, 2012. Disponível em WWW: <http://www.srs-ltd.co.uk/products_services/srs_foundry_plaster.html%3E.

[102] - Hussain, Azhar- Core Making Processes. Disponível em WWW: <http://pt.scribd.com/doc/36572238/Core-Making-Processes%3E.

[103] - Concepts, CQ-. Disponível em WWW: <http://www.cqconcepts.com/chem_sodiumbicarbonate.php%3E.

[104] - Foseco-. Disponível em WWW: <http://www.foseco.com.tr/tr/downloads/FoundryPractice/242_01_Silicate_bonded_moulding_sand.pdf%3E.

[105] - Wu, Ruizhi, *[et al.]*- Theoretical analysis and experimental study of spray degassing method. 1-2. (2005).

[106] - Shabani, M. J.; Emamy, M.; Nemati, N.- Effect of grain refinement on the microstructure and tensile properties of thin 319 Al castings. Materials & Design. ISSN 0261-3069. Vol. 32, n.º 3 (2011), p.1542-1547.

[107] - Wang, Tongmin, *[et al.]*- Grain refining potency of Al–B master alloy on pure aluminum. Scripta Materialia. ISSN 1359-6462. Vol. 64, n.º 12 (2011), p.1121-1124.

[108] - StJohn, D. H., *[et al.]*- A new analytical approach to reveal the mechanisms of grain refinement. ADVANCED ENGINEERING MATERIALS. Vol. 9, n.º 9 (2007), p.739-746.

[109] - Yijie, Zhang, *[et al.]*- Effect of Fe on grain refinement of commercial purity aluminum. Materials & Design. Vol. 27, n.º 9 (2006), p.794-8.

[110] - De Cicco, Michael, *[et al.]*- Nucleation Catalysis in Aluminum Alloy A356 Using Nanoscale Inoculants. Metallurgical and Materials Transactions A. ISSN 1073-5623. Vol. 42, n.º 8 (2011), p.2323-2330.

[111] - Properties and selection Nonferrous alloys and special-purpose materials 0008: ASM Handbook 2 0012. Materials Park, OH:: ASM, 1992. ISBN 0-87170-378-5, 166.

[112] - Iqbal, N., *[et al.]*- The role of solute titanium and TiB2 particles in the liquid-solid phase transformation of aluminum alloys. MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A-STRUCTURAL MATERIALS PROPERTIES MICROSTRUCTURE AND PROCESSING. Vol. 386, n.º 1-2 (2004), p.20-26.

[113] - Han, Y. F., *[et al.]*- Influence of high-intensity ultrasound on grain refining performance of Al-5Ti-1B master alloy on aluminium. MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A-STRUCTURAL MATERIALS PROPERTIES MICROSTRUCTURE AND PROCESSING. Vol. CCCS CCCT, n.º 1-2 (2005), p.306-312.

[114] - Zhang, M. X., *[et al.]*- Crystallographic study of grain refinement in aluminum alloys using the edge-to-edge matching model. ACTA MATERIALIA. Vol. 53, n.º 5 (2005), p.1427-1438.

[115] - Tash, M., *[et al.]*- Effect of metallurgical parameters on the hardness and microstructural characterization of as-cast and heat-treated 356 and 319 aluminum alloys. Materials Science and Engineering. Vol. A 433 (2006), p.17.

[116] - Liu, X. F., *[et al.]*- The relationship between microstructures and refining performances of Al-Ti-C master alloys. MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A-STRUCTURAL MATERIALS PROPERTIES MICROSTRUCTURE AND PROCESSING. Vol. 332, n.º 1-2 (2002), p.70-74.

[117] - Jacobs, M H- Introduction to aluminium as an engineering material, 1999. Disponível em WWW: <http://www.eaa.net/eaa/education/TALAT/lectures/1201.pdf%3E.

[118] - Qiu, D., *[et al.]*- A mechanism for the poisoning effect of silicon on the grain refinement of Al-Si alloys. ACTA MATERIALIA. Vol. 55, n.º 4 (2007), p.1447-1456.

[119] - Tronche, A.; Greer, A. L.- Electron back-scatter diffraction study of inoculation of Al. Philosophical Magazine Letters. Vol. 81, n.º 5 (2001), p.321-328.

[120] - López, V. H., *[et al.]*- Effect of Si on the thermal stability of TiC in molten aluminium. Efecto del Si en la estabilidad térmica del TiC en aluminio fundido. Vol. 32, n.º 1 (2012), p.2-11.

[121] - Liu, X. F., *[et al.]*- A new technique to refine pure aluminum by Al-Ti-C mold. MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A-STRUCTURAL MATERIALS PROPERTIES MICROSTRUCTURE AND PROCESSING. Vol. 399, n.º 1-2 (2005), p.267-270.

[122] - Venkateswarlu, K.; Murty, B. S.; Chakraborty, M.- Effect of hot rolling and heat treatment of Al-5Ti-1B master alloy on the grain refining efficiency of aluminium. Materials Science and Engineering A. Vol. 301, n.º 2 (2001), p.180-186.

[123] - Limmaneevichitr, C.; Eidhed, W.- Fading mechanism of grain refinement of aluminum-silicon alloy with Al-Ti-B grain refiners. Materials Science and Engineering A. Vol. 349, n.º 1-2 (2003), p.197-206.

[124] - Glenn, A. M.; Russo, S. P.; Paterson, P. J. K.- The effect of grain refining on macrosegregation and dendrite arm spacing of direct chill cast AA5182. Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science. Vol. 34 A, n.º 7 (2003), p.1513-1523.

[125] - Venkateswarlu, K.; Chakraborty, M.; Murty, B. S.- Influence of thermo-mechanical processing of Al-5Ti-1B master alloy on its grain refining efficiency. MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A-STRUCTURAL MATERIALS PROPERTIES MICROSTRUCTURE AND PROCESSING. Vol. 364, n.º 1-2 (2004), p.75-83.

[126] - Li, Xin-tao, *[et al.]*- Study of ultrasonic melt treatment on the quality of horizontal continuously cast Al-1%Si alloy. Ultrasonics Sonochemistry. Vol. 13, n.º 2 (2006), p.121-125.

[127] - Puga, H., *[et al.]*- Influence of ultrasonic melt treatment on microstructure and mechanical properties of AlSi9Cu3 alloy. Journal of Materials Processing Technology. ISSN 0924-0136. Vol. 211, n.º 11 (2011), p.1729-1735.
[128] - Jian, X., *[et al.]*- Effect of power ultrasound on solidification of aluminum A356 alloy. Materials Letters. Vol. 59, n.º 2-3 (2005), p.190-193.
[129] - Choi, M. J., *[et al.]*- Visualization of acoustic streaming produced by lithotripsy field using a PIN method. AMUM 2004: ADVANCED METROLOGY FOR ULTRASOUND IN MEDICINE 2004. Vol. 1 (2004), p.217-223.
[130] - Jie, Dong; Jianzhong, Cui; Wenjiang, Ding- 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. Vol. 295, n.º 2 (2006), p.179-187.
[131] - Yasuda, Hideyuki, *[et al.]*- Recent Progress of EPM in Steelmaking, Casting, and Solidification Processing. ISIJ International. Vol. 47, n.º 4 (2007), p.619-626.
[132] - Mizutani, Y.; Tamura, T.; Miwa, K.- Effect of electromagnetic vibration frequency and temperature gradient on grain refinement of pure aluminum. Materials Transactions. Vol. 48, n.º 3 (2007), p.538.
[133] - Yang, Yuansheng, *[et al.]*- Crystal growth and grain refinement by pulsed magnetic field EPM 2009, 6th International Conference on Electromagnetic Processing of Materials. Dresden, Germany, 2009.
[134] - G. Kasperovich; Genau, A.; Ratke, L.- Coarsening of the mushy zone in an AlCu30 alloy accelerated by a rotating magnetic field EPM 2009, 6th International Conference on Electromagnetic Processing of Materials. Dresden, Germany, 2009.
[135] - Ruvalcaba, D., *[et al.]*- In situ observations of dendritic fragmentation due to local solute-enrichment during directional solidification of an aluminum alloy. Acta materialia. ISSN 1359-6454. Vol. 55, n.º 13 (2007), p.4287-4292.
[136] - Yasuda, H., *[et al.]*- X-ray imaging study on grain refinement due to dendrite fragmentation EPM 2009, 6th International Conference on Electromagnetic Processing of Materials. Dresden, Germany, 2009.
[137] - Sugiura, Kento; Iwai, Kazuhiko- Refining Mechanism of Solidified Structure of Alloy by Electromagnetic Refining Process. ISIJ International. Vol. 45, n.º 7 (2005), p.962-966.
[138] - Steinbach, Sonja, *[et al.]*- The effect of fluid flow on the dendritic microstructure in two AlSiCu alloys EPM 2009, 6th International Conference on Electromagnetic Processing of Materials. Dresden, Germany, 2009.

[139] - Zimmermann, G.; Sturz, L.- Grain Orientation during Directional Solidification of AlSi7-Alloy in a Rotating Magnetic Field EPM 2009, 6th International Conference on Electromagnetic Processing of Materials. Dresden, Germany, 2009.
[140] - Boden, S.; Eckert, S.; Gerbeth, G.- X-ray visualisation of solidifying GaIn-alloys in the presence of melt convection: EPM 2009, 6th International Conference on Electromagnetic Processing of Materials. Dresden, Germany, 2009.
[141] - Iwai, K.; J.Wan; T.Kohama- Solidified Structure Control of Metallic Alloy using Electromagnetic Field EPM 2009, 6th International Conference on Electromagnetic Processing of Materials. Dresden, Germany: EPM, 2009.
[142] - Usui, Manabu; Iwai, Kazuhiko; Asai, Shigeo- Crystal Alignment of Sn-Pb Alloy by Controlled Imposition of a Static Magnetic Field and an Alternating Electric Current during Solidification. ISIJ International. Vol. 46, n.º 6 (2006), p.859-863.
[143] - Usui, Manabu; Iwai, Kazuhiko; Asai, Shigeo- Optimization of Alternating Current Imposing Period on Crystal Alignment of Sn–Pb Alloy Subjected to a Static Magnetic Field during Solidification. ISIJ International. Vol. 47, n.º 11 (2007), p.1613-1617.
[144] - Usui, Manabu; Asai, Shigeo; Iwai, Kazuhiko- Refinement of Solidified Structure using DC Electromagnetic Field. ISIJ International. Vol. 48, n.º 3 (2008), p.330-333.
[145] - Usui, Manabu; Iwai, Kazuhiko; Asai, Shigeo- Solidified Structure Comparison under Imposition of Oscillating Electromagnetic Force and DC Electromagnetic Force. ISIJ International. Vol. 47, n.º 11 (2007), p.1571-1574.
[146] - NIST- ITS-90 Table for type K thermocouple: NIST. Disponível em WWW: <http://srdata.nist.gov/its90/download/type_k.tab%3E.
[147] - Microsystems, Allegro- A1301 and A1302: Continuous-Time Ratiometric Linear Hall Effect Sensor ICs, 2011. Disponível em WWW: <http://www.allegromicro.com/Products/Magnetic-Linear-And-Angular-Position-Sensor-ICs/Linear-Position-Sensor-ICs/A1301-2.aspx%3E.
[148] - Wang, Guiqing; Bian, Xiufang; Zhang, Junyan- Gradual solution heat treatment of AlSiCuMg cast alloys. Vol. 22, n.º 4 (2003), p.304.
[149] - Zeren, Muzaffer- Effect of copper and silicon content on mechanical properties in Al-Cu-Si-Mg alloys. 2. (2005).
[150] - Alloys and phase diagrams: ASM Handbook 3 Materials Park, OH:: ASM, 1992. 291.
[151] - Hatch, J.E.- Aluminum: properties and physical metallurgy. Asm International, 1984. ISBN 0871701766, 46,

[152] - Belov, Nikolay A.; Eskin, Dmitry G.; Aksenov, Andrey A.- MULTICOMPONENT PHASE DIAGRAMS: APPLICATIONS FOR COMMERCIAL ALUMINUM ALLOYS. Elsevier, 2005. 83.

[153] - Cooper, K. P.; Jones, H. N.- Microstructural evolution in rapidly solidified Al-Cu-Si ternary alloys. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE. Vol. 36, n.º 22 (2001), p.5315-5323.

[154] - Schumacher, P.; McKay, B. J.- TEM investigation of heterogeneous nucleation mechanisms in Al-Si alloys. JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS. Vol. 317, n.º 1-2 (2003), p.123-128.

[155] - Belov, Nikolay A.; Eskin, Dmitry G.; Aksenov, Andrey A.- MULTICOMPONENT PHASE DIAGRAMS: APPLICATIONS FOR COMMERCIAL ALUMINUM ALLOYS. Elsevier, 2005. 84.

[156] - Alloys and phase diagrams: ASM Handbook 3 Materials Park, OH:: ASM, 1992. 1519.

[157] - Ganesan, M., *[et al.]*- Quantification of Microsegregation in Cast Al-Si-Cu Alloys Metallurgical and Materials Transactions B. n.º Volume 38, Number 4 / August, 2007 (2007), p.557-566.

[158] - Alexander, D. T. L.; Greer, A. L.- Formation of eutectic intermetallic rosettes by entrapment of liquid droplets during cellular columnar growth. Acta Materialia. Vol. 52, n.º 20 (2004), p.5853-5861.

[159] - Kim, W. T.; Cantor, B.- HETEROGENEOUS NUCLEATION OF AL_2CU IN AL-CU EUTECTIC LIQUID DROPLETS EMBEDDED IN AN AL MATRIX. ACTA METALLURGICA ET MATERIALIA. Vol. 42, n.º 9 (1994), p.3045-3053.

[160] - De Wilde, Jimmy; Froyen, Ludo; Rex, Stephan- Coupled two-phase [[alpha](Al) + [theta](Al2Cu)] planar growth and destabilisation along the univariant eutectic reaction in Al-Cu-Ag alloys. Scripta Materialia. Vol. 51, n.º 6 (2004), p.533-538.

[161] - Kurz, W.; Fisher, D. J.- Fundamentals of Solidification 0008. Aedermannsdorf: Trans Tech:, ISBN 0-87849-522-3, 85-88.

[162] - Belov, Nikolay A.; Eskin, Dimitry G.; Aksenov, Andrey A.- Multicomponent phase diagrams. Elsevier, 2005. 91.

[163] - Belov, Nikolay A.; Eskin, Dimitry G.; Aksenov, Andrey A.- Multicomponent phase diagrams. Elsevier, 2005. 92.

[164] - Zolotorevsky, Vadim S.; Belov, Nikolai A.; Glazoff, Michael V.- Casting Aluminum Alloys. Elsevier, 2007. 67.

[165] - Belov, Nikolay A.; Eskin, Dimitry G.; Aksenov, Andrey A.- Multicomponent phase diagrams. Elsevier, 2005. 93.
[166] - Belov, Nikolay A.; Eskin, Dimitry G.; Aksenov, Andrey A.- Multicomponent phase diagrams. Elsevier, 2005. 94.
[167] - Belov, Nikolay A.; Eskin, Dimitry G.; Aksenov, Andrey A.- Multicomponent phase diagrams. Elsevier, 2005. 95.
[168] - Belov, Nikolay A.; Eskin, Dimitry G.; Aksenov, Andrey A.- Multicomponent phase diagrams. Elsevier, 2005. 96.
[169] - Casting: ASM Handbook 2 0012. Materials Park, OH:: ASM, 1992. ISBN 0-87170-021-2, 167.
[170] - Properties and selection Nonferrous alloys and special-purpose materials 0008: ASM Handbook 2 0012. Materials Park, OH:: ASM, 1992. ISBN 0-87170-378-5, 520.
[171] - Casting: ASM Handbook 2 0012. Materials Park, OH:: ASM, 1992. ISBN 0-87170-021-2, 184.
[172] - Properties and selection Nonferrous alloys and special-purpose materials 0008: ASM Handbook 2 0012. Materials Park, OH:: ASM, 1992. ISBN 0-87170-378-5, 519.
[173] - Sabatino, M. Di; Arnberg, L.- Effect of grain refinement and dissolved hydrogen on the fluidity of A356 alloy. International Journal of cast metals research. Vol. 18, n.º 3 (2005).
[174] - Drenchev, L., *[et al.]*- Mathematical model for simultaneous growth of gas and solid phases in gas-eutectic reaction. 9-10. (2005).
[175] - Knuutinen, A., *[et al.]*- Porosity formation in aluminium alloy A356 modified with Ba, Ca, Y and Yb. Journal of Light Metals. Vol. 1, n.º 4 (2001), p.241-249.
[176] - Rappaz, Michel- Microporosity: Solidification Course 2007. Les Diablerets, Switzerland, 2007.
[177] - Properties and selection Nonferrous alloys and special-purpose materials 0008: ASM Handbook 2 0012. Materials Park, OH:: ASM, 1992. ISBN 0-87170-378-5, 512.
[178] - Lin, R. Y.; Hoch, M.- The solubility of hydrogen in molten aluminum alloys. Metallurgical Transactions A. ISSN 0360-2133. Vol. 20, n.º 9 (1989), p.1785-1791.
[179] - Li, Kun-Dar; Chang, Edward- Mechanism of nucleation and growth of hydrogen porosity in solidifying A356 aluminum alloy: An analytical solution. 1. (2004).
[180] - Liu, L., *[et al.]*- Influence of oxides on porosity formation in Sr-treated Al-Si casting alloys. 6. (2003).
[181] - Campbell, J.- Castings. Butterworth-Heinemann, 2003. ISBN 0750647906, 45-70,

[182] - Kaufman, J. Gilbert; Rooy, Elwin L.- Aluminum alloy castings properties, processes, and applications 0008. Schaumburg: American Foundry Society:, 2004. ISBN 0-87170-803-5, 47-54.

[183] - Melo, Mlnm; Rizzo, E. M. S.; Santos, R. G.- Numerical model to predict the position, amount and size of microporosity formation in Al-Cu alloys by dissolved gas and solidification shrinkage. MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A-STRUCTURAL MATERIALS PROPERTIES MICROSTRUCTURE AND PROCESSING. Vol. 374, n.º 1-2 (2004), p.351-361.

[184] - Alloys and phase diagrams: ASM Handbook 3 Materials Park, OH:: ASM, 1992. 299.

[185] - Kaufman, J.G.; Rooy, E.L.- Aluminum Alloy Castings. Properties Processes and Applications, ASM International, Materials Park. (2004), p.47-54.

[186] - Felicelli, S. D.; de Obaldia, E. E.- Quantitative prediction of microporosity in aluminum alloys. 1-3. (2007).

[187] - Casting 0008: ASM Handbook 15 0012. [S.l.]:: ASM International, 1998. ISBN 0-87170-021-2, 995,

[188] - Puga, H., *[et al.]*- Recycling of aluminium swarf by direct incorporation in aluminium melts. Journal of Materials Processing Technology. ISSN 0924-0136. Vol. 209, n.º 11 (2009), p.5195-5203.

[189] - Badowski, M.; Droste, W.- HYDROGEN MEASUREMENT PRACTICES IN LIQUID ALUMINIUM AT LOW HYDROGEN LEVELS.

[190] - Hills, M.P., *[et al.]*- Accurate measurement of hydrogen in molten aluminium using current reversal mode. Light Metals. (2009), p.707-712.

[191] - Gansemer, T.M., *[et al.]*- Improvement in Hydrogen Measurement Technique for Molten Aluminum. Light Metals. (2007), p.685-689.

[192] - Schwandt, C., *[et al.]*- A Novel Electrochemical Analyser for Hydrogen Determination in Aluminium Melts. Foundry Practice. Vol. 236 (2001), p.12.

[193] - Puga, H., *[et al.]*- Evaluation of ultrasonic aluminium degassing by piezoelectric sensor. Journal of Materials Processing Technology. ISSN 0924-0136. Vol. 211, n.º 6 (2011), p.1026-1033.

[194] - Wang, Fang; Li, Baokuan- Behavior of Two – Phase Flow of Argon/Steel in Metallurgical Reactor with the Rotating Magnetic Field EPM 2009, 6th International Conference on Electromagnetic Processing of Materials. Dresden, Germany, 2009.

[195] - Zhang, C.; S., Eckert; Gerbeth, G.- BUBBLE-DRIVEN LIQUID METAL FLOWS INFLUENCED BY MISCELLANEOUS MAGNETIC FIELDS 7th PAMIR International Conference on Fundamental and Applied MHD. Presqu´île de Giens, France, 2008.

[196] - Zhang, C.; Eckert, S.; Gerbeth, G. - The impact of a vertically travelling magnetic field on the flow in a cylindrical liquid metal bubble plume. Metallurgical and Materials Transactions A (Physical Metallurgy and Materials Science). (2009), p.11.

[197] - Ruizhi, Wu, *[et al.]*- Effects of spray degassing parameters on hydrogen content and properties of commercial purity aluminum. 1-2. (2007).

[198] - Liang, Y., *[et al.]*- Effect of hydrogen trapping on void growth and coalescence in metals and alloys. Mechanics of Materials. Vol. 40, n.º 3 (2008), p.115-132.

[199] - Sreeja Kumari, S. S., *[et al.]*- Effects of individual and combined additions of Be, Mn, Ca and Sr on the solidification behaviour, structure and mechanical properties of Al-7Si-0.3Mg-0.8Fe alloy. Materials Science and Engineering: A. Vol. 460-461 (2007), p.561-573.

[200] - Kim, Hyun You, *[et al.]*- Effects of Mn on the crystal structure of [alpha]-Al(Mn,Fe)Si particles in A356 alloys. Journal of Crystal Growth. Vol. 291, n.º 1 (2006), p.207-211.

[201] - Yi, J. Z., *[et al.]*- Effect of Fe-content on fatigue crack initiation and propagation in a cast aluminum-silicon alloy (A356-T6). Materials Science & Engineering: A. Vol. 386, n.º 1/2 (2004), p.396.

[202] - Raghavan, V.- Al-Fe-Si (aluminum-iron-silicon). Journal of phase equilibria. ISSN 1054-9714. Vol. 23, n.º 4 (2002), p.362-366.

[203] - Ashtari, P.; Tezuka, H.; Sato, T.- Modification of Fe-containing intermetallic compounds by K addition to Fe-rich AA319 aluminum alloys. Scripta Materialia. Vol. 53, n.º 8 (2005), p.937-942.

[204] - Dinnis, Cameron M.; Taylor, John A.; Dahle, Arne K.- As-cast morphology of iron-intermetallics in Al-Si foundry alloys. Scripta Materialia. Vol. 53, n.º 8 (2005), p.955-958.

[205] - Properties and selection Nonferrous alloys and special-purpose materials 0008: ASM Handbook 2 0012. Materials Park, OH:: ASM, 1992. ISBN 0-87170-378-5, 508.

[206] - Properties and selection Nonferrous alloys and special-purpose materials 0008: ASM Handbook 2 0012. Materials Park, OH:: ASM, 1992. ISBN 0-87170-378-5, 112.

[207] - Properties and selection Nonferrous alloys and special-purpose materials 0008: ASM Handbook 2 0012. Materials Park, OH:: ASM, 1992. ISBN 0-87170-378-5, 113.

[208] - Properties and selection Nonferrous alloys and special-purpose materials 0008: ASM Handbook 2 0012. Materials Park, OH:: ASM, 1992. ISBN 0-87170-378-5, 115.
[209] - Kissell, J. Randolph; Ferry, Robert L.- ALUMINUM STRUCTURES: A Guide to Their Specifications and Design. Second Edition. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2002. 31-37.
[210] - Properties and selection Nonferrous alloys and special-purpose materials 0008: ASM Handbook 2 0012. Materials Park, OH:: ASM, 1992. ISBN 0-87170-378-5, 116-117.
[211] - Alumínio e ligas de alumínio produtos trabalhados designação dos estados metalúrgicos NP EN 515 1994 0007. Lisboa: IPQ, 1994.
[212] - Properties and selection Nonferrous alloys and special-purpose materials 0008: ASM Handbook 2 0012. Materials Park, OH:: ASM, 1992. ISBN 0-87170-378-5, 561, 565.
[213] - Properties and selection Nonferrous alloys and special-purpose materials 0008: ASM Handbook 2 0012. Materials Park, OH:: ASM, 1992. ISBN 0-87170-378-5, 548.
[214] - Properties and selection Nonferrous alloys and special-purpose materials 0008: ASM Handbook 2 0012. Materials Park, OH:: ASM, 1992. ISBN 0-87170-378-5, 607.
[215] - Properties and selection Nonferrous alloys and special-purpose materials 0008: ASM Handbook 2 0012. Materials Park, OH:: ASM, 1992. ISBN 0-87170-378-5, 523.
[216] - Properties and selection Nonferrous alloys and special-purpose materials 0008: ASM Handbook 2 0012. Materials Park, OH:: ASM, 1992. ISBN 0-87170-378-5, 553.
[217] - Association, Aluminum- Yellow Sheets - Tempers for Aluminum and Aluminum Alloy Products, 2011. Disponível em WWW: <http://www.aluminum.org/source/Orders/index.cfm?section=BookStore&task=3&CATEGORY=&PRODUCT_TYPE=SALES&SKU=YL-1-516108&DESCRIPTION=&FindSpec=&continue=1&SEARCH_TYPE=find&StartRow=1&PageNum%3E.
[218] - Zolotorevsky, Vadim S.; Belov, Nikolai A.; Glazoff, Michael V.- Casting Aluminum Alloys. Elsevier, 2007. 184.
[219] - Heat treating 0004: ASM Handbook 2 0012. Materials Park, OH:: ASM, 1992. 1845-1846.
[220] - Zolotorevsky, Vadim S.; Belov, Nikolai A.; Glazoff, Michael V.- Casting Aluminum Alloys. Elsevier, 2007. 202.
[221] - Heat treating 0004: ASM Handbook 2 0012. Materials Park, OH:: ASM, 1992. 1826.
[222] - Heat treating 0004: ASM Handbook 2 0012. Materials Park, OH:: ASM, 1992. 1831.
[223] - Heat treating 0004: ASM Handbook 2 0012. Materials Park, OH:: ASM, 1992. 1832.

[224] - Adda, Y.; Philibert, J.- La diffusion dans les solides 0007. Saclay: Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires, 1149, 1150, 1151, 1161.
[225] - Brandes, E. A.; Brook, G. B.- Smithells Metals Reference Book 0008. Oxford: Butterworth, 1992. ISBN 0-7506-1020-4, 432.
[226] - Heat treating 0004: ASM Handbook 2 0012. Materials Park, OH:: ASM, 1992. 1862.
[227] - Properties and selection Nonferrous alloys and special-purpose materials 0008: ASM Handbook 2 0012. Materials Park, OH:: ASM, 1992. ISBN 0-87170-378-5, 153.
[228] - Murray, JoanneL- The Al−Mg (Aluminum−Magnesium) system. Bulletin of Alloy Phase Diagrams. ISSN 0197-0216. Vol. 3, n.º 1 (1982), p.60-74.
[229] - Jerry, H. Sokolowski, *[et al.]*- Improvement of 319 aluminum alloy casting durability by high temperature solution treatment. Journal of Materials Processing Technology, Elsevier Science. Vol. 109 (2001), p.7.
[230] - Ouellet, P.; Samuel, F. H.- Effect of Mg on the ageing behaviour of Al-Si-Cu 319 type aluminium casting alloys. Journal of Materials Science. Vol. 34 (1999), p.27.
[231] - Wang, Guiqing, *[et al.]*- Influence of Cu and minor elements on solution treatment of Al-Si-Cu-Mg cast alloys. 24-25. (2003).
[232] - Sokolowski, J. H., *[et al.]*- The removal of copper-phase segregation and the subsequent improvement in mechanical properties of cast 319 aluminum alloys by a 2 stage solution heat treatment. JOURNAL OF MATERIALS PROCESSING TECHNOLOGY. Vol. 53, n.º 1-2 (1995), p.385-392.
[233] - Starink, M. J.- Analysis of aluminium based alloys by calorimetry: Quantitative analysis of reactions and reaction kinetics. International Materials Reviews. Vol. 49, n.º 3-4 (2004), p.191.
[234] - Zolotorevsky, Vadim S.; Belov, Nikolai A.; Glazoff, Michael V.- Casting Aluminum Alloys. Elsevier, 2007. 214.
[235] - Zolotorevsky, Vadim S.; Belov, Nikolai A.; Glazoff, Michael V.- Casting Aluminum Alloys. Elsevier, 2007. 215.
[236] - Lasa, L.; Rodriguez-Ibabe, J. M.- Characterization of the dissolution of the Al2Cu phase in two Al-Si-Cu-Mg casting alloys using calorimetry. Materials Characterization. Vol. 48, n.º 5 (2002), p.371-378.
[237] - Samuel, A. M.; Gauthier, J.; Samuel, F. H.- Microstructural aspects of the dissolution and melting of Al2Cu phase in Al-Si alloys during solution heat treatment. METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A-PHYSICAL METALLURGY AND MATERIALS SCIENCE. Vol. 27, n.º 7 (1996), p.1785-1798.

[238] - Chaudhury, S. K.; Apelian, D.- Effects of rapid heating on solutionizing characteristics of Al-Si-Mg alloys using a fluidized bed. 3. (2006).
[239] - Liu, Xiaotao, *[et al.]*- Influence of a low-frequency electromagnetic field on precipitation behavior of a high strength aluminum alloy. Materials Science and Engineering: A. Vol. 402, n.º 1-2 (2005), p.1-4.
[240] - Zolotorevsky, Vadim S.; Belov, Nikolai A.; Glazoff, Michael V.- Casting Aluminum Alloys. Elsevier, 2007. 229.
[241] - Zolotorevsky, Vadim S.; Belov, Nikolai A.; Glazoff, Michael V.- Casting Aluminum Alloys. Elsevier, 2007. 240.
[242] - Smallman, R. E.; Bishop, R. J.- Modern physical metallurgy and materials engineering science, process, applications. 0006. Oxford: Butterworth Heinemann, 1999. ISBN 0750645644, 175.
[243] - Totten, G.E.; MacKenzie, D.S.- Handbook of Aluminum: Volume 1; Physical Metallurgy and Processes. Marcel Dekker, New York/Basel, 2003.
[244] - Heat treating 0004: ASM Handbook 2 0012. Materials Park, OH:: ASM, 1992. 1890-1891.
[245] - Jolly, M.- Prof. John Campbell's ten rules for making reliable castings. JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society. ISSN 1047-4838. Vol. 57, n.º 5 (2005), p.19-28.
[246] - Bernardin, John D.; Mudawar, Issam- Validation of the quench factor technique in predicting hardness in heat treatable aluminum alloys. 5. (1995).
[247] - Heat treating 0004: ASM Handbook 2 0012. Materials Park, OH:: ASM, 1992. 1895-1897.
[248] - Heat treating 0004: ASM Handbook 2 0012. Materials Park, OH:: ASM, 1992. 1891-1892.
[249] - Heat treating 0004: ASM Handbook 2 0012. Materials Park, OH:: ASM, 1992. 1897.
[250] - Heat treating 0004: ASM Handbook 2 0012. Materials Park, OH:: ASM, 1992. 1898.
[251] - Heat treating 0004: ASM Handbook 2 0012. Materials Park, OH:: ASM, 1992. 1900-1901.
[252] - Chaudhury, S. K.; Apelian, D.- Effects of fluidised bed quenching on heat treating characteristics of cast Al-Si-Mg and Al-Si-Mg-Cu alloys. INTERNATIONAL JOURNAL OF CAST METALS RESEARCH. Vol. 19, n.º 6 (2006), p.361-369.

[253] - Rose, A., *[et al.]*- Quenching distortion of aluminium castings - Improvement by gas cooling. MATERIALWISSENSCHAFT UND WERKSTOFFTECHNIK. Vol. 37, n.º 1 (2006), p.116-121.
[254] - Heat treating 0004: ASM Handbook 2 0012. Materials Park, OH:: ASM, 1992. 1902.
[255] - Budd, Geoff- Resources and Production of Aluminium: Basic Level, 1999. Disponível em WWW: <http://www.eaa.net/eaa/education/TALAT/lectures/1101.pdf >.
[256] - Hatch, John E.- Aluminium properties and physical metallurgy 0007. Ohio:: American Society for metals, 1984. 140.
[257] - Song, J. M., *[et al.]*- Vibration behavior of a precipitation-hardening aluminum alloy under resonance. 12. (2004).
[258] - R, Cobden- Aluminium: Physical Properties, Characteristics and Alloys.: TALAT - EAA, 1994.
[259] - Smallman, R. E.; Bishop, R. J.- Modern physical metallurgy and materials engineering science, process, applications. 0006. Oxford: Butterworth Heinemann, 1999. ISBN 0750645644, 265.
[260] - Properties and selection Nonferrous alloys and special-purpose materials 0008: ASM Handbook 2 0012. Materials Park, OH:: ASM, 1992. ISBN 0-87170-378-5, 160.
[261] - Metallography and microstructures 0008: ASM Handbook 9 0011. Materials Park, OH:: ASM, ISBN 0-87170-015-8, 335.
[262] - Heat treating 0004: ASM Handbook 2 0012. Materials Park, OH:: ASM, 1992. 1864.
[263] - Smallman, R. E.; Bishop, R. J.- Modern physical metallurgy and materials engineering science, process, applications. 0006. Oxford: Butterworth Heinemann, 1999. ISBN 0750645644, 261.
[264] - Smallman, R. E.; Bishop, R. J.- Modern physical metallurgy and materials engineering science, process, applications. 0006. Oxford: Butterworth Heinemann, 1999. ISBN 0750645644, 262.
[265] - Heat treating 0004: ASM Handbook 2 0012. Materials Park, OH:: ASM, 1992. 1852.
[266] - Smallman, R. E.; Bishop, R. J.- Modern physical metallurgy and materials engineering science, process, applications. 0006. Oxford: Butterworth Heinemann, 1999. ISBN 0750645644, 263.
[267] - Li, Y.; Purdy, G.- On the growth of Widmanstatten precipitates in an Al-Cu alloy. Acta Materialia. n.º 3 (2008), p.364.

[268] - Grin, Y., *[et al.]*- CuAl2 revisited: Composition, crystal structure, chemical bonding, compressibility and Raman spectroscopy. JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY. Vol. 179, n.º 6 (2006), p.1707-1719.

[269] - Gaber, A., *[et al.]*- Precipitation kinetics of Al-1.12Mg(2)Si-0.35 Si and Al-1.07Mg(2)Si-0.33 Cu alloys. JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS. Vol. 429, n.º 1-2 (2007), p.167-175.

[270] - Hatch, John E.- Aluminium properties and physical metallurgy 0007. Ohio:: American Society for metals, 1984. 144, 145.

[271] - Tsao, C. S., *[et al.]*- Precipitation kinetics and transformation of metastable phases in Al-Mg-Si alloys. ACTA MATERIALIA. Vol. 54, n.º 17 (2006), p.4621-4631.

[272] - RECOGNITION AND DESCRIPTION OF MINERALS. Disponível em WWW: <http://www.brocku.ca/earthsciences/people/gfinn/optical/mineral1.htm%3E.

[273] - Novelo-Peralta, O.; Gonzalez, G.; Lara-Rodriguez, G. A.- Characterization of precipitation in Al-Mg-Cu alloys by X-ray diffraction peak broadening analysis. MATERIALS CHARACTERIZATION. Vol. 59, n.º 6 (2008), p.773-780.

[274] - Afify, N., *[et al.]*- Influence of Si concentration on the precipitation in Al-1 at.% Mg alloy. JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS. Vol. 462, n.º 1-2 (2008), p.80-87.

[275] - Zahra, A. M.; Zahra, C. Y.- Effects of minor additions of Mg and Ag on precipitation phenomena in Al-4 mass% Cu. PHILOSOPHICAL MAGAZINE. Vol. 84, n.º 24 (2004), p.2521-2541.

[276] - Esmaeili, S., *[et al.]*- On the precipitation-hardening behavior of the Al-Mg-Si-Cu. METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A-PHYSICAL METALLURGY AND MATERIALS SCIENCE. Vol. 34A, n.º 3 (2003), p.751-763.

[277] - Hatch, John E.- Aluminium properties and physical metallurgy 0007. Ohio:: American Society for metals, 1984. 144.

[278] - Bassani, P.; Gariboldi, E.; Ripamonti, D.- Thermal analysis of Al-Cu-Mg-Si alloy with Ag/Zr additions. JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY. Vol. CCCS, n.º 1 (2008), p.29-35.

[279] - Wang, X.; Esmaeili, S.; Lloyd, D. J.- The sequence of precipitation in the Al-Mg-Si-Cu alloy AA6111. METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A-PHYSICAL METALLURGY AND MATERIALS SCIENCE. Vol. 37A, n.º 9 (2006), p.2691-2699.

[280] - Ringer, S. P., *[et al.]*- Precipitation reactions in Al–4.0Cu–0.3Mg (wt.%) alloy. Acta Materialia. ISSN 1359-6454. Vol. 56, n.º 9 (2008), p.2147-2160.

[281] - Ammar, H. R., *[et al.]*- Influence of Aging Parameters on the Tensile Properties and Quality Index of Al-9 Pct Si-1.8 Pct Cu-0.5 Pct Mg 354-Type Casting Alloys. Metallurgical and Materials Transactions A. ISSN 1073-5623. Vol. 43, n.º 1 (2012), p.61-73.

[282] - Ringer, S. P.; Prasad, K. S.; Quan, G. C.- Internal co-precipitation in aged Al-1.7Cu-0.3Mg-0.1Ge (at.%) alloy. ACTA MATERIALIA. Vol. CCCS CCCT, n.º 9 (2008), p.1933-1941.

[283] - Kliauga, A. M.; Vieira, E. A.; Ferrante, M.- The influence of impurity level and tin addition on the ageing heat treatment of the 356 class alloy. Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing. Vol. 480, n.º 1-2 (2008), p.5-16.

[284] - Reif, W., *[et al.]*- Pre-ageing of AlSiCuMg alloys in relation to structure and mechanical properties. MATERIALS & DESIGN. Vol. 18, n.º 4-6 (1997), p.253-256.

[285] - Birol, Y.; Karlik, M.- Bake hardening of twin roll cast At-Mg-Si sheet. MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. Vol. 21, n.º 2 (2005), p.153-158.

[286] - Esmaeili, S.; Lloyd, D. J.- The role of copper in the precipitation kinetics of 6000 series Al alloys. ALUMINIUM ALLOYS 2006, PTS 1 AND 2. Vol. 519-521 (2006), p.169-176.

[287] - Ferragut, R.; Somoza, A.; Torriani, I.- Pre-precipitation study in the 7012 Al-Zn-Mg-Cu alloy by electrical resistivity. MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A-STRUCTURAL MATERIALS PROPERTIES MICROSTRUCTURE AND PROCESSING. Vol. 334, n.º 1-2 (2002), p.1-5.

[288] - Bryant, J. D.- The effects of preaging treatments on aging kinetics and mechanical properties in AA6111 aluminum autobody sheet. 8. (1999).

[289] - Ou, B. L.; Shen, C. H.- Effect of preaging on precipitation behavior in aluminum alloy 6063 during high-temperature aging. SCANDINAVIAN JOURNAL OF METALLURGY. Vol. 33, n.º 2 (2004), p.105-112.

[290] - Koch, C. C.- Experimental evidence for magnetic or electric field effects on phase transformations. MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A-STRUCTURAL MATERIALS PROPERTIES MICROSTRUCTURE AND PROCESSING. Vol. 287, n.º 2 (2000), p.213-218.

[291] - Cui, L.; Li, X.; Qi, M.- Precipitation hardening behavior of Al-4wt.%Cu alloys aged at low temperature under high magnetic field. PRICM 6: SIXTH PACIFIC RIM INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED MATERIALS AND PROCESSING, PTS 1-3. Vol. 561-565 (2007), p.171-174.

[292] - Liu, B., *[et al.]*- The effect of an electric field on the mechanical properties and microstructure of Al-Li alloy containing Ce. 1-2. (2001).
[293] - Abdala, Mrws, *[et al.]*- Thermoelectrical power analysis of precipitation in 6013 aluminum alloy. MATERIALS CHARACTERIZATION. Vol. 59, n.º 3 (2008), p.271-277.
[294] - Laye, P.G., *[et al.]*- Principles of thermal analysis and calorimetry. Royal society of chemistry, 2002. ISBN 0854046100,
[295] - Boettinger, W.J., *[et al.]*- DTA and heat-flux DSC measurements of alloy melting and freezing. Citeseer, 2006.
[296] - Hatakeyama, T.; Liu, Z.- Handbook of thermal analysis. Wiley Chichester,, UK, 1998. ISBN 0471983632,
[297] - Brown, M.E.- Introduction to thermal analysis: techniques and applications. Springer, 2001. ISBN 1402004729,
[298] - Lasa, L.; Rodriguez-Ibabe, J. M.- Evolution of the main intermetallic phases in Al-Si-Cu-Mg casting alloys during solution treatment. Journal of Materials Science. ISSN 0022-2461. Vol. 39, n.º 4 (2004), p.1343-1355.
[299] - Samuel, F. H.- Incipient melting of Al5Mg8Si6Cu2 and Al2Cu intermetallics in unmodified and strontium-modified Al-Si-Cu-Mg (319) alloys during solution heat treatment. Journal of Materials Science. ISSN 0022-2461. Vol. 33, n.º 9 (1998), p.2283-2297.
[300] - Zolotorevsky, Vadim S.; Belov, Nikolai A.; Glazoff, Michael V.- Casting Aluminum Alloys. Elsevier, 2007. 365,

5. ÍNDICE REMISSIVO

A

afinação de grão, 101
- com AlB2, 107
- com AlTiB, 103
- com campos magnéticos, 114
- com $TiAl_3$, 105
- com TiB2, 104
- com TiC, 109
- com ultrassons, 113
- da colónia eutética, 30

C

colónias eutéticas
- nucleação, 23
- velocidade de crescimento, 33

coring, 221

crescimento do Si
- TPRE, 22

curvas de envelhecimento - 354, 252

D

desgaseificação, 208
- pulverização, 210
- rotor, 209

Diagrama
- (Al)-Al_2Cu-Mg_2Si, 198
- Al_2Cu-Si-Al_8Mg_5, 195
- Al-B, 108
- Al-Cu, 224
- Al-Cu, 189
- Al-Cu-Si, 191
- Al-H, 204
- Al-Mg, 224
- Al-Si, 9
- Al-Ti-Si, 106

difusão, 222

E

Estados de fabricação "T", 217

F

Fases
- Q, 195
- S, 196
- T, 196
- β, 213
- θ, 189, 232
- σ, 251
- Ω, 251

M

modificação do Si
- com modificadores químicos, 21
- com taxas de arrefecimento, 21
- com ultrassons, 21
- critério de escolha de elementos modificadores, 26
- efeito na porosidade, 30
- modificadores usados na indústria, 23
- perda de modificação, 24, 25
- por inibição de nucleadores, 21
- sobremodificação, 24

Morfologia
- Fe α, 213
- Fe β, 213
- Si, 13
- θ, 191, 193

multi-patamar, 262, 266

N

nucleação

de α eutético, 11
de θ, 30
direta, 38
do Si, 12
heterogénea, 38
homogénea, 38

P

porosidade, 199
bifilmes, 201
efeito da fração sólida, 203
efeito da taxa de arrefecimento, 205
elementos nefastos, 200
equilíbrio de pressões, 205
medição in-situ, 207
nucleadores, 201
RPT quantitativo, 207
secundária
blistering, 234
intergranular, 234
solubilidade do hidrogénio, 203
Straube-Pfeiffer/Reduced Pressure Test, 206
precipitação
envelhecimento, 227
produção, 3
aumento de, 3
de alumínio, 3
ligas-mãe, 103, 112

S

segregação, 30

Z

zonamento, 221