

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS – MESTRADO

CRISTIANO DA SILVA

ESTUDO DA INOCULAÇÃO DE ALUMÍNIO POR TiB_2 , PROCESSADO POR
MOAGEM DE ALTA ENERGIA

PONTA GROSSA
2014

CRISTIANO DA SILVA

ESTUDO DA INOCULAÇÃO DE ALUMÍNIO POR TiB_2 , PROCESSADO POR
MOAGEM DE ALTA ENERGIA

Dissertação apresentada para obtenção do grau de Mestre na Universidade Estadual de Ponta Grossa, no curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Processamento de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho

PONTA GROSSA
2014

Catlogação na Fonte Elaborada pelo Setor Tratamento da Informação BICEN/UEPG

S586 Silva, Cristiano da
Estudo da inoculação de alumínio por TiB_2 , processado por moagem de alta energia / Cristiano da Silva. Ponta Grossa, 2014.
103f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais - Área de Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais),
Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho.

1. Moagem de alta energia. 2. Agente nucleante. 3. Diboreto de titânio (TiB_2). I. Cintho, Osvaldo Mitsuyuki. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais. III. T.

CDD: 620.16

TERMO DE APROVAÇÃO

CRISTIANO DA SILVA

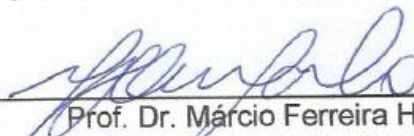
ESTUDO DA INOCULAÇÃO DE ALUMÍNIO POR TiB_2 , PROCESSADO POR
MOAGEM DE ALTA ENERGIA

Dissertação aprovada como requisito para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora:

Ponta Grossa, 30 de janeiro de 2014.



Prof. Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho – Orientador
Doutor em Engenharia Metalúrgica
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Prof. Dr. Márcio Ferreira Hupalo
Doutor em Engenharia Metalúrgica
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Prof. Dr. João Batista Rodrigues Neto
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais
Universidade Federal de Santa Catarina

Dedico em especial os meus pais,
Antônio Angelo da Silva e Alice Randig da Silva.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer ao amigo e Prof. Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho pela confiança depositada e pelas orientações repassadas, sem as quais o caminho para elaboração deste trabalho seria mais árduo.

Aos professores do Departamento de Materiais, da Universidade Estadual de Ponta Grossa, o meu mais sincero agradecimento pelas abordagens teóricas discutidas em sala de aula, em especial ao Prof. Dr. Márcio Ferreira Hupalo e Prof.Msc. Selauco Vurobi Júnior.

Ao Prof. Dr. Marcelo de Aquino Martorano e ao doutorando Juan Marcelo Rojas Arango, ambos da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo pela ajuda durante os procedimentos por lá desenvolvidos e também pelas valiosas dicas repassadas.

Ao Prof. Dr. Ivanir de Oliveira da Universidade Tecnológica Federal do Paraná pelas dicas no campo da fundição e solidificação.

Da mesma forma agradecer aos técnicos dos laboratórios do Departamento de Materiais, pela ajuda nos procedimentos experimentais.

Aos meus amigos e colegas do Centro de educação do Planalto Norte da Universidade do Estado de Santa Catarina CEPLAN-UEDESC, em especial aos Prof^{es} Agnaldo Vanderlei Arnold, Alexandre Borges Fagundes, Délcio Pereira, Pío Campos Filho, Sandro Keine, pelo aporte, compreensão e incentivo repassados ao longo desta jornada.

A minha eterna amiga e companheira Kamila Kazmierczak pelos ensinamentos e companheirismo.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo apoio financeiro através do projeto PROCAD - 123/2007.

*No que diz respeito ao empenho, compromisso, ao esforço, à dedicação,
não existe meio termo. Ou você faz uma coisa bem feita ou não faz.*

(Ayrton Senna)

RESUMO

Este trabalho, tem por objetivo, verificar a influência do processamento por moagem de alta energia em moinho de bolas, do diboreto de titânio (TiB_2), visando aumentar o efeito de refino de grãos do alumínio de alta pureza. Várias moagens foram realizadas, variando-se a razão de alumínio e TiB_2 das cargas iniciais. Após a obtenção dos produtos de moagem, os mesmos foram compactados em uma matriz cilíndrica uniaxial como uma tensão de compressão de 100MPa, algumas posteriormente foram sinterizadas à 600°C por 30 minutos. As pastilhas foram introduzidas no banho metálico de alumínio e vazadas à 800°C em copos para análise térmica. Nos banhos metálicos, experimentos sem e com a presença de titânio como soluto, além da variação do teor de TiB_2 (0,15 e 0,30%p) também podem ser observados. Os resultados indicam uma redução significativa no tamanho de grão, especialmente nas amostras que foram nucleadas por pastilhas que foram sinterizadas antes de serem adicionadas ao banho.

Palavras-chave: moagem de alta energia, agente nucleante, diboreto de titânio (TiB_2)

ABSTRACT

This work aims at verifying the influence of processing by high energy ball milling of titanium diboride (TiB_2), to increase the effect of grain refining of high-purity aluminum. Various mills were carried out by varying the ratio of the initial TiB_2 and aluminum charges. After obtaining the milling products, they were compressed in a cylindrical array as a uniaxial compressive stress of 100MPa, some were later sintered at 600°C for 30 minutes. The tablets were introduced in the metal bath of aluminum and castings at 800°C in thermal analysis cups. In metal baths, experiments with and without the presence of titanium as a solute, in addition to the variation of the content of TiB_2 (0.15 and 0.30 wt%) can be observed. The results indicate a significant reduction in grain size, especially in the samples were nucleated with pellets which were sintered before being added to the bath.

Palavras-chave: high energy ball milling, nucleating agent, titanium diboride (TiB_2).

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	-	Parâmetro de Similaridade (δ) entre os parâmetros de rede de alguns compostos utilizados como nucleantes utilizados para o alumínio.....	32
Tabela 2	-	Agentes nucleantes utilizados em ligas comerciais.....	33
Tabela 3	-	Comparativo de algumas propriedades físicas de compostos empregados na fabricação de compósitos de matriz de alumínio..	33
Tabela 4	-	Resumo de algumas propriedades do diboreto de titânio (TiB_2)....	36
Tabela 5	-	Resumo de importantes teorias de refinamento de grão, a teoria do nucleante e a teoria do soluto.....	38
Tabela 6	-	Composição da liga Al10%Ti empregada em corridas específicas, análise através de espectroscopia de fluorescência de raios x.....	51
Tabela 7	-	Composição química (% peso) fornecida pelo fabricante do lingote de alumínio comercialmente puro empregado nas corridas preliminares.....	52
Tabela 8	-	Análise por espectroscopia de emissão óptica da liga de alumínio empregada nas corridas finais.....	52
Tabela 9	-	Moinhos, corpos moedores, poder de moagem, ACP, tempo e rotação utilizados nas moagens realizadas.....	53
Tabela 10	-	Composição das cargas de moagem, tipo de moinho e tempo, utilizado nas corridas preliminares (corrida 01 a 11).....	54
Tabela 11	-	Composição das cargas de moagem, tipo de moinho e tempo, utilizado nas corridas finais (corrida 12 à 19).....	55

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 –	Cronologia de desenvolvimento da Moagem de Alta Energia.....	21
Figura 2.2 –	Representação esquemática do choque entre bola-pó-bola durante a Moagem de Alta Energia.....	23
Figura 2.3 –	Morfologia dos pós durante o processo de moagem.....	23
Figura 2.4 –	Esquemas de evolução microestrutural durante a moagem de uma combinação de pós dúctil-frágil. (a) partículas de óxidos presas nas soldas das partículas compostas; (b) o espaçamento da solda diminui e o espaçamento das partículas de óxido aumentou; (c) óxido distribuído uniformemente ao longo das soldas.....	24
Figura 2.5 –	Tempos requeridos para que se obtenha um tamanho médio de partícula similar durante a moagem do pó de TiB_2 , (a) no moinho planetário e (b) Attritor.....	24
Figura 2.6 –	Representação esquemática do movimento das bolas no interior do jarro durante a moagem no moinho planetário.....	25
Figura 2.7 –	Representação esquemática do funcionamento de um moinho Attritor.....	26
Figura 2.8 –	Deslocamento dos átomos da fase líquida para a fase sólida.....	28
Figura 2.9 –	Formação de novos núcleos na nucleação homogênea.....	28
Figura 2.10 –	Formação de um novo núcleo sobre o substrato, onde C é o novo embrião, L o líquido e S o substrato e θ o ângulo de molhamento.....	30
Figura 2.11 –	Processo de crescimento de um cristal na nucleação heterogênea.....	31
Figura 2.12 –	Célula unitária hexagonal de um monocristal de TiB_2	34
Figura 2.13 –	Variação do módulo de elasticidade e cisalhamento em função da temperatura para várias densidades de TiB_2	35
Figura 2.14 –	Macroestrutura com (a) 0, (b) 0.03, (c) 0.06, e (d) 0.12%p de TiB_2 sem titânio como soluto.....	40
Figura 2.15 –	Efeito da adição de uma pequena quantidade de titânio como soluto, para lingotes de alumínio contendo partículas nucleantes de TiB_2 . (a) alumínio com 0.035%p TiB_2 e (b) alumínio com 0.03%p TiB_2 e 0.01%p Ti.....	41
Figura 2.16 –	O efeito da adição de partículas de TiB_2 e Al+6%Ti como soluto no tamanho de grão no alumínio de 99,97% de pureza. (a) adição de TiB_2 e (b) adição de Ti.....	42

Figura 2.17 –	Influência do conteúdo de boro responsável pelo refino de grão em três ligas mãe de 99,7% de alumínio (0.01% de Ti adicionado à 700°C). (a) 5.35% liga Ti (contendo menos de 20ppm de boro), (b) 5.4% Ti e 0.034% liga boro e (c) 5.0% Ti e 0.2% liga boro	43
Figura 2.18 –	Curvas de resfriamento obtidos numa liga de alumínio com 99,7% de pureza. (a) amostras com grãos grosseiros, (b) amostras com grãos finos.....	44
Figura 2.19 –	Microestrutura das amostras centrifugadas de Al com pureza de 99,9% e grãos refinados com um liga mãe de Al com 5,35% de Ti. Tempo de espera antes da centrifugação: (2) 05 min, (3) 30 min, (4) 60 min, e (5) 120 min. (a) amostras sem boro, (b) amostras contendo 100 ppm de boro.....	45
Figura 3.1 –	Micrografia do aspecto inicial do pó de alumínio comercialmente puro utilizado nas moagens, por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	47
Figura 3.2 –	Micrografia do aspecto inicial do pó de TiB_2 utilizado nas moagens, por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	49
Figura 3.3 –	Distribuição do tamanho de partícula inicial do pó de TiB_2 utilizado nas moagens.....	51
Figura 3.4 –	Matriz cilíndrica utilizada para confecção das pastilhas.....	55
Figura 3.5 –	Dispositivo para vazamento do metal líquido (a) copo térmico utilizado para obtenção das amostras (b) detalhe do termopar tipo K.....	56
Figura 3.6 –	Representação esquemática do corpo de prova obtido após a solidificação.....	57
Figura 4.1 –	Gráfico da análise por difração de raios x do pó de TiB_2 sem moagem, utilizados nas moagens realizadas.....	60
Figura 4.2 –	Gráfico da análise por difração de raios x do pó de (a) $Al5\%TiB_2$ e (b) $Al10\%TiB_2$, após a moagem por 08 hs no moinho Spex.....	61
Figura 4.3 –	Gráfico da análise por difração de raios x do pó de (a) $Al20\%TiB_2$ e (b) $Al40\%TiB_2$, após a moagem por 08 hs no moinho Spex.....	61
Figura 4.4 –	Aspecto geral do pó de TiB_2 após a moagem por 08 horas no moinho Spex.....	62
Figura 4.5 –	Aspecto geral do pó de TiB_2 após a moagem por 16 horas no moinho Spex.....	63
Figura 4.6 –	Macrografia da corrida de referência com alumínio comercialmente puro.....	65

Figura 4.7 –	Curva de resfriamento da corrida de referência com alumínio comercialmente puro.....	65
Figura 4.8 –	Gráfico da curva de resfriamento da corrida 02 - Inoculação com pastilhas de Al5%TiB ₂ , moagem no moinho Planetário, 22hs + Ti residual.....	67
Figura 4.9 –	Micrografia da presença de aglomerados de Al+Ti encontrados na corrida 02 - Inoculação com pastilhas de Al5%TiB ₂ , moagem no moinho Planetário, 22hs + Ti residual.....	68
Figura 4.10 –	Análise por EDS da presença de aglomerados de Al+Ti encontrados na corrida 02 - Inoculação com pastilhas de Al5%TiB ₂ , moagem no moinho Planetário, 22hs + Ti residual.....	68
Figura 4.11 –	Análise por EDS da presença de aglomerados de Al+Ti encontrados na corrida 02 - Inoculação com pastilhas de Al5%TiB ₂ , moagem no moinho Planetário, 22hs + Ti residual.....	68
Figura 4.12 –	Macrografia da corrida 02 - Inoculação com pastilhas de Al5%TiB ₂ , moagem no moinho Planetário, 22hs + Ti residual.....	69
Figura 4.13 –	Curva de resfriamento da corrida 03 - Inoculação com pastilhas de Al3%TiB ₂ , moagem no moinho Spex, 08hs.....	70
Figura 4.14 –	Macrografia da corrida 03 - Inoculação com pastilhas de Al3%TiB ₂ , moagem no moinho Spex, 08hs.....	70
Figura 4.15 –	Curva de resfriamento da corrida 04 – alumínio comercialmente puro + Al10%Ti.....	71
Figura 4.16 –	Macrografia da corrida 04 – alumínio comercialmente puro + Al10%Ti comercial.....	71
Figura 4.17 –	Curva de resfriamento da corrida 05 - Inoculação com pastilhas de Al5%TiB ₂ , moagem no moinho Spex, 08hs + Al10%Ti comercial.....	72
Figura 4.18 –	Macrografia da corrida 05 - Inoculação com pastilhas de Al5%TiB ₂ , moagem no moinho Spex, 08hs + Al10Ti comercial.....	73
Figura 4.19 –	Curva de resfriamento da corrida 06 - Inoculação com pastilhas de Al10%TiB ₂ , moagem no moinho Spex, 08hs + Al10%Ti comercial.....	74
Figura 4.20 –	Macrografia da corrida 06 - Inoculação com pastilhas de Al10%TiB ₂ , moagem no moinho Spex, 08hs + Al10%Ti comercial.....	74
Figura 4.21 –	Curva de resfriamento da corrida 07 - Inoculação com pastilhas de Al20%TiB ₂ , moagem no moinho Spex, 08hs + Al10%Ti comercial.....	75
Figura 4.22 –	Macrografia da corrida 07 - Inoculação com pastilhas de Al20%TiB ₂ , moagem no moinho Spex, 08hs + Al10%Ti comercial.....	75

Figura 4.23 –	Curva de resfriamento da corrida 08 - Inoculação com pastilhas de Al20%TiB ₂ , moagem no moinho Spex, 16hs + Al10%Ti comercial.....	76
Figura 4.24 –	Macrografia da corrida 08 - Inoculação com pastilhas de Al20%TiB ₂ , moagem no moinho Spex, 08hs + Al10%Ti comercial.....	76
Figura 4.25 –	Curva de resfriamento da corrida 09 - Inoculação com pastilhas de Al20%TiB ₂ e Al10%Ti comercial, moagem simultânea em moinho Spex, 08 hs.....	77
Figura 4.26 –	Macrografia da corrida 09 - Inoculação com pastilhas de Al20%TiB ₂ e Al10%Ti comercial, moagem simultânea em moinho Spex, 08 hs.....	78
Figura 4.27 –	Curva de resfriamento da corrida 10 - Inoculação com pastilhas de Al20%TiB ₂ + Ti puro, moagem simultânea em moinho Spex, 08 hs.....	78
Figura 4.28 –	Macrografia da corrida 10 - Inoculação com pastilhas de Al20%TiB ₂ + Ti puro, moagem simultânea em moinho Spex, 08 hs.....	79
Figura 4.29 –	Curva de resfriamento da corrida 11 - Inoculação com pastilhas de Al40%TiB ₂ + Al10%Ti comercial, moinho Spex, 08 hs.....	80
Figura 4.30 –	Macrografia da corrida 11 - Inoculação com pastilhas de Al40%TiB ₂ + Al10%Ti comercial, moinho Spex, 08 hs.....	80
Figura 4.31 –	Comparativo das macrografias das corridas iniciais. (a) alumínio puro, (b) inoculação com pastilhas de Al5%TiB ₂ , moagem no moinho planetário por 22hs + Al10%Ti, (c) inoculação com pastilhas de Al3%TiB ₂ , moagem no moinho Spex por 08hs, (d) alumínio puro + Al10%Ti, (e) inoculação com pastilhas de Al5%TiB ₂ , moagem no moinho Spex por 08hs + Al10%Ti, (f) inoculação com pastilhas de Al10%TiB ₂ , moagem no moinho Spex por 08hs + Al10%Ti, (g) inoculação com pastilhas de Al20%TiB ₂ , moagem no moinho Spex por 08hs + Al10%Ti, (h) inoculação com pastilhas de Al20%TiB ₂ , moagem no moinho Spex por 16hs + Al10%Ti, (i) inoculação com pastilhas de Al20%TiB ₂ e Al10%Ti, moagem simultânea no moinho Spex por 08hs, (j) inoculação com pastilhas de Al20%TiB ₂ e titânio puro, moagem simultânea no moinho Spex por 08hs, (k) inoculação com pastilhas de Al40%TiB ₂ , moagem no moinho Spex por 08hs + Al10%Ti.....	82
Figura 4.32 –	Curva de resfriamento da corrida 12 – Corrida preliminar com alumínio comercialmente puro.....	
Figura 4.33 –	Macrografia da corrida 12 – Corrida preliminar com alumínio comercialmente puro.....	84
Figura 4.34 –	Micrografia da corrida 12 – Corrida preliminar com alumínio comercialmente puro. (a) e (b) microscopia óptica, (c) microscopia eletrônica de varredura.....	84
Figura 4.35 –	Curva de resfriamento da corrida 13 – Inoculação com pastilhas de Al20%TiB ₂ sem moagem.....	85

Figura 4.36 –	Macrografia da corrida 13 - Inoculação com pastilhas de Al20%TiB ₂ sem moagem.....	85
Figura 4.37 –	Micrografia da corrida 13 - Inoculação com pastilhas de Al20%TiB ₂ sem moagem.....	86
Figura 4.38 –	Curva de resfriamento da corrida 14 – Inoculação com pastilhas de Al20%TiB ₂ , moinho Spex, 08 hs, sinterização sem cobre.....	87
Figura 4.39 –	Macrografia da corrida 14 – Inoculação com pastilhas de Al20%TiB ₂ , moinho Spex, 08 hs, sinterização sem cobre.....	87
Figura 4.40 –	Micrografia da corrida 14 – Inoculação com pastilhas de Al20%TiB ₂ , moinho Spex, 08 hs, sinterização sem cobre.....	88
Figura 4.41 –	Curva de resfriamento da corrida 15 – Inoculação com pastilhas de Al20%TiB ₂ , moinho Spex, 08 hs, sinterização sem cobre.....	88
Figura 4.42 –	Macrografia da corrida 15 – Inoculação com pastilhas de Al20%TiB ₂ , moinho Spex, 08 hs, sinterização sem cobre.....	89
Figura 4.43 –	Micrografia da corrida 15 – Inoculação com pastilhas de Al20%TiB ₂ , moinho Spex, 08 hs, sinterização sem cobre.....	89
Figura 4.44 –	Curva de resfriamento da corrida 16 – Inoculação com pastilhas de Al20%TiB ₂ , moinho Spex, 08 hs, sinterização com cobre.....	90
Figura 4.45 –	Macrografia da corrida 16 – Inoculação com pastilhas de Al20%TiB ₂ , moinho Spex, 08 hs, sinterização com cobre.....	90
Figura 4.46 –	Micrografia da corrida 16 – Inoculação com pastilhas de Al20%TiB ₂ , moinho Spex, 08 hs, sinterização com cobre.....	91
Figura 4.47 –	Curva de resfriamento da corrida 17 – Inoculação com pastilhas de Al20%TiB ₂ , moinho Spex, 08 hs, sinterização com cobre.....	92
Figura 4.48 –	Macrografia da corrida 17 – Inoculação com pastilhas de Al20%TiB ₂ , moinho Spex, 08 hs, sinterização com cobre.....	92
Figura 4.49 –	Micrografia da corrida 17 – Inoculação com pastilhas de Al20%TiB ₂ , moinho Spex, 08 hs, sinterização com cobre.....	92
Figura 4.50 –	Curva de resfriamento da corrida 18 – Inoculação com pastilhas de Al20%TiB ₂ , moinho Spex, 16 hs, sinterização com cobre.....	93
Figura 4.51 –	Macrografia da corrida 18 – Inoculação com pastilhas de Al20%TiB ₂ , moinho Spex, 16 hs, sinterização com cobre.....	94
Figura 4.52 –	Micrografia da corrida 18 – Inoculação com pastilhas de Al20%TiB ₂ , moinho Spex, 08 hs, sinterização com cobre.....	94
Figura 4.53 –	Curva de resfriamento da corrida 19 – Inoculação com pastilhas de Al20%TiB ₂ , moinho Spex, 16 hs, sinterização com cobre.....	95

Figura 4.54 –	Macrografia da corrida 19 – Inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$, moinho Spex, 16 hs, sinterização com cobre.....	95
Figura 4.55 –	Micrografia da corrida 19 – Inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$, moinho Spex, 08 hs, sinterização com cobre.....	95
Figura 4.56 –	Comparativo das macrografias das corridas finais. (a) alumínio puro, (b) inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$ sem moagem, (c) inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$ (0.15% TiB_2 no banho), moagem no moinho Spex por 08hs,sinterização sem cobre, (d) inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$ (0.30% TiB_2 no banho), moagem no moinho Spex por 08hs,sinterização sem cobre, (e) inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$ (0.15% TiB_2 no banho), moagem no moinho Spex por 08hs,sinterização com cobre, (f) inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$ (0.30% TiB_2 no banho), moagem no moinho Spex por 08hs,sinterização com cobre, (g) inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$ (0.15% TiB_2 no banho), moagem no moinho Spex por 16hs, sinterização com cobre, (h) inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$ (0.30% TiB_2 no banho), moagem no moinho Spex por 16hs,sinterização com cobre.....	97

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACP	Agente de Controle de Processo
ASTM	American Society for Tests and Materials
CFC	Cúbica de Face Centrada
MAE	Moagem de Alta Energia
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
RPM	Rotações Por Minuto
UEPG	Universidade Estadual de Ponta Grossa
USP	Universidade de São Paulo
TCN	Teoria Clássica de Nucleação

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
2 REVISÃO DE LITERATURA	21
2.1 MOAGEM DE ALTA ENERGIA	21
2.1.1 Moinho planetário	25
2.1.2 Moinho Spex.... ..	25
2.1.3 Moinho Attritor	26
2.2 TEORIA CLÁSSICA DA NUCLEAÇÃO	27
2.2.1 Nucleação Homogênea	27
2.2.2 Nucleação Heterogênea.....	29
2.3 VISÃO GERAL SOBRE OS AGENTES NUCLEANTES	31
2.3.1 A atuação do TiB_2 como agente nucleante	33
2.4 TEORIAS DESENVOLVIDAS PARA EXPLICAR O EFEITO DE REFINO DE GRÃO EM LIGAS DE ALUMÍNIO.....	36
2.4.1 Teoria das Partículas Nucleantes.....	37
2.4.2 O paradigma do soluto	37
2.4.2.1 O efeito do soluto na nucleação	38
3 MATERIAIS E MÉTODOS	46
3.1 PÓS ELEMENTARES	47
3.2 MOAGEM DE ALTA ENERGIA	52
3.2.1 Conjuntos de investigações preliminares	54
3.2.2 Conjuntos de investigações finais	54
3.3 COMPACTAÇÃO DOS PÓS	55
3.4 PREPARAÇÃO E VAZAMENTO DAS AMOSTRAS DE ALUMÍNIO	56
3.4.1 Dispositivo e software para aquisição de dados.....	57
3.5 PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA.....	57

3.6 MICROSCOPIA ÓTICA E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	58
3.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	58
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
4.1 RESULTADOS PRELIMINARES	60
4.1.1 Difração de raios x	60
4.1.2 Corrida 01 – corrida preliminar com alumínio puro.....	65
4.1.3 Corrida 02 – Inoculação com pastilhas de Al5%TiB ₂ , moagem no moinho Planetário, 22hs + Al10%Ti	66
4.1.4 Corrida 03 – Inoculação com pastilhas de Al3%TiB ₂ , moagem no moinho Spex, 08 hs.	69
4.1.5 Corrida 04 - Alumínio Comercialmente Puro + Al10%Ti.....	71
4.1.6 Corrida 05 - Inoculação com pastilhas de Al5%TiB ₂ , moagem no moinho Spex, 08 hs + Al10Ti comercial.....	72
4.1.7 Corrida 06 - Inoculação com pastilhas de Al10%TiB ₂ , moagem no moinho Spex, 08 hs + Al10%Ti comercial.....	73
4.1.8 Corrida 07 - Inoculação com pastilhas de Al20%TiB ₂ , moagem no moinho Spex, 08 hs + Al10%Ti comercial.....	74
4.1.9 Corrida 08 - Inoculação com pastilhas de Al20%TiB ₂ , moagem no moinho Spex, 16 hs + Al10%Ti comercial.....	76
4.1.10 Corrida 09 - Inoculação com pastilhas de Al20%TiB ₂ e Al10%Ti comercial, moagem simultânea no moinho Spex, 08 hs.....	77
4.1.11 Corrida 10 - Inoculação com pastilhas de Al20%TiB ₂ + Ti puro, moagem simultânea no moinho Spex, 08 hs	78
4.1.12 Corrida 11 - Inoculação com pastilhas de Al40%TiB ₂ , moagem no moinho Spex, 08 hs + Al10%Ti comercial.....	79
4.2 RESULTADOS/CORRIDAS FINAIS.....	83
4.2.1 Corrida 12 – corrida preliminar com alumínio puro.....	83
4.2.2 Corrida 13 - Inoculação com pastilhas de Al20%TiB ₂ (0.15% TiB ₂ no banho) sem moagem.....	85
4.2.3 Corrida 14 - Inoculação com pastilhas de Al20%TiB ₂ (0.15% TiB ₂ no banho), moinho Spex, 08 hs, sinterização sem cobre.....	86

4.2.4 Corrida 15 - Inoculação com pastilhas de Al20%TiB ₂ (0.30% TiB ₂ no banho), moagem no moinho Spex, 08 hs, sinterização sem cobre	88
4.2.5 Corrida 16 - Inoculação com pastilhas de Al20%TiB ₂ (0.15% TiB ₂ no banho), moagem no moinho Spex, 08 hs, sinterização com cobre	89
4.2.6 Corrida 17 - Inoculação com pastilhas de Al20%TiB ₂ (0.30% TiB ₂ no banho), moagem no moinho Spex, 08 hs, sinterização com cobre	91
4.2.7 Corrida 18 - Inoculação com pastilhas de Al20%TiB ₂ (0.15% TiB ₂ no banho), moagem no moinho Spex, 16 hs, sinterização com cobre	93
4.2.8 Corrida 19 - Inoculação com pastilhas de Al20%TiB ₂ (0.30% TiB ₂ no banho), moagem no moinho Spex, 16 hs, sinterização com cobre	94
5 CONCLUSÕES	98
REFERÊNCIAS.....	100

1 INTRODUÇÃO

O estudo do processamento de materiais por moagem de alta energia, iniciado por Benjamin [1] por volta dos anos 60, tem se tornado uma rota promissora quando se pretende obter materiais com estrutura refinada e homogênea, materiais amorfos, além disto partículas finais de tamanho nanométricas também podem ser obtidas [2]. Quando comparados as técnicas normais de processamento, a moagem de alta energia normalmente apresenta melhorias nas propriedades físicas e mecânicas dos materiais.

Duas técnicas tradicionais são empregadas quando se deseja obter o controle e o refino de grãos em ligas de alumínio, a primeira, a técnica de resfriamento controlado e a segunda, a utilização de agentes nucleantes, como o TiB_2 por exemplo [3].

Não existe uma unanimidade na literatura com relação a explicação dos fenômenos envolvidos no processo de refino de grão gerados pelos inoculantes. Várias teorias foram propostas por pesquisadores, como a teoria das partículas nucleantes [4], do soluto [5], do envoltório peritético [6,7,8], entre outros, porém algumas destas teorias nunca foram comprovadas experimentalmente, dificultando seu entendimento. Este fato justifica o investimento em pesquisa nesta área.

Este trabalho estuda o emprego do TiB_2 como agente nucleante. O TiB_2 pertence a uma família de boretos do tipo MB_2 (onde M é um metal) [9], é um composto cerâmico de alta dureza [10,11], estável e inerte [12], que vem sendo utilizado em ligas comerciais de alumínio.

O presente trabalho une o processamento de materiais por moagem de alta energia com a técnica de preparação de inoculação de banhos metálicos, com o emprego de partículas do diboreto de titânio - TiB_2 . Apesar do pó de TiB_2 apresentar um tamanho de partícula inicial relativamente pequeno, estas partículas quando adicionadas ao banho metálico formam aglomerados que saem da escala nanométrica e atingem a escala micrométrica com facilidade. Pretende-se com a moagem de alta energia (MAE) obter pastilhas com partículas de TiB_2 envolvidas pelo pó de alumínio, e que cada partícula de TiB_2 atue isoladamente na nucleação heterogênea da matriz de alumínio durante a solidificação. Com um maior número

de possíveis sítios de nucleação dispersos no banho metálico, espera-se uma microestrutura refinada, com grãos equiaxiais e de menor dimensão.

No capítulo 2 é apresentada uma revisão de literatura acerca do processo de moagem de alta energia, da nucleação, de agentes nucleantes, entre eles o diboreto de titânio, e das teorias desenvolvidas para explicar o efeito de refino de grão.

No capítulo 3 são apresentados de forma sucinta os materiais e métodos utilizados para a obtenção dos resultados finais e por fim, no capítulo 4 os resultados preliminares e finais obtidos.

O objetivo principal deste trabalho é avaliar a inoculação por TiB_2 processado por moagem de alta energia em alumínio puro.

Como objetivos específicos, avaliar diferentes rotas de processamento do TiB_2 por moagem de alta energia, e também, avaliar as características das partículas do TiB_2 na inoculação do alumínio.

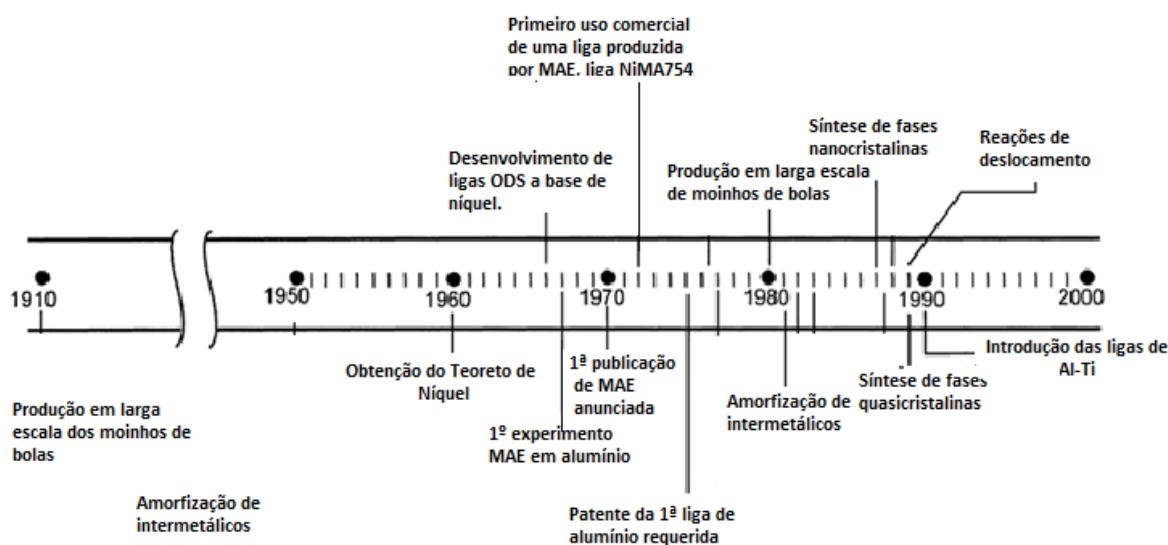
Os resultados indicam uma redução significativa do tamanho de grão nas ligas inoculadas com o TiB_2 processado por moagem de alta energia. Estas reduções são verificadas com maior intensidade em banhos inoculados com pastilhas de TiB_2 sinterizadas, pois estas apresentaram maior facilidade de dissolução na hora da inoculação.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 MOAGEM DE ALTA ENERGIA

A moagem de alta energia, como técnica alternativa de processamento de pós passou a ser desenvolvida em meados do século passado, por volta de 1960 por Benjamin e colaboradores. A figura 2.1 descreve a cronologia de desenvolvimento da MAE.

Figura 2.1 – Cronologia de desenvolvimento da Moagem de Alta Energia.



Fonte: Adaptado de SURYANARAYANA, C. [13]

A moagem de alta energia “é utilizada para obter materiais nano estruturados, reações no estado sólido, materiais amorfos, ligas metaestáveis e soluções sólidas supersaturadas [2].”

Quando comparado aos materiais processados por métodos convencionais, os materiais processados por moagem de alta energia apresentam incrementos em suas características físicas e mecânicas [14].

Reduzindo-se o tamanho de grão à escala nanométrica, pode-se obter um aumento significativo nas propriedades físicas e mecânicas do material [15]. Segundo Suryanarayana e Koch, subentendem-se como materiais nanométricos

aqueles com partículas cujo tamanho em uma de suas dimensões não exceda 100 nm [16].

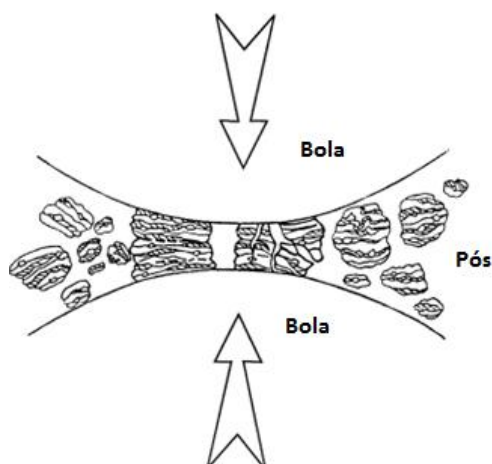
Costuma-se utilizar como matéria prima na moagem de alta energia, pós constituídos de elementos puros ou até mesmo de compostos ou fases intermetálicas [17].

Durante o processamento para a produção de pós metálicos com microestrutura refinada por moagem de alta energia devem ocorrer fundamentalmente os processos de soldagem, fratura e ressoldagem das partículas dos pós [18]. Para que isto ocorra as etapas de soldagem e fratura devem estar em equilíbrio.

Quando se inicia o processo de moagem, as partículas com comportamento frágil sofrem fragmentação, enquanto as partículas dúcteis tornam-se achatadas devido ao microforjamento [19]. A etapa de soldagem é observada com elevada frequência entre as partículas dúcteis, enquanto a etapa de fratura é amplamente observada nas partículas frágeis. Com o passar do tempo de moagem, estes particulados mais duros ou frágeis são incorporados a superfície gerada pelas partículas do material de menor dureza. Para que se consiga obter um equilíbrio entre a soldagem e a fratura, muitas vezes dependendo da liga envolvida é necessário que se faça modificações no processo de moagem [18]. Algumas técnicas têm sido utilizadas para reduzir a soldagem e promover a fratura, entre elas a utilização do ACP (Agente de Controle de Processo), que atua formando um filme entre os pós elementares, bolas e paredes do jarro, impedindo o contato direto entre metal-metal, essencial para que ocorra a soldagem a frio. Segundo Benjamin pode-se fazer o emprego de hidrogênio ou outro gás inerte para evitar a oxidação do metal durante o processo [1].

A Figura 2.2 ilustra a colisão entre bola-pó-bola de uma mistura de pós durante a moagem de alta energia.

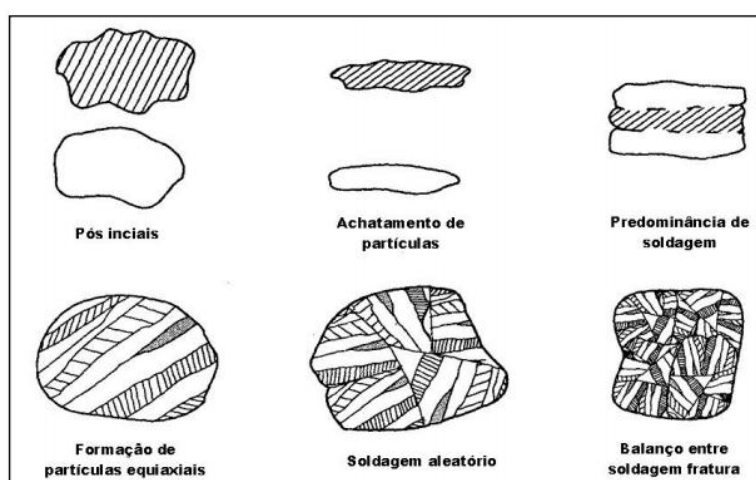
Figura 2.2 – Representação esquemática do choque entre bola-pó-bola durante a Moagem de Alta Energia.



Fonte: Adaptado de SURYANARAYANA, C. [13]

Quando ocorre a colisão entre as bolas de moagem, uma pequena quantidade de pó fica aprisionado entre elas cerca de 0,2g. Os pós compactados pelas bolas de moagem podem obter duas morfologias distintas: caso as partículas dos pós-elementares tenham um comportamento predominantemente dúctil os mesmos irão formar camadas achatadas que irão sobrepor-se e serão soldadas a frio (Figura 2.3)[13].

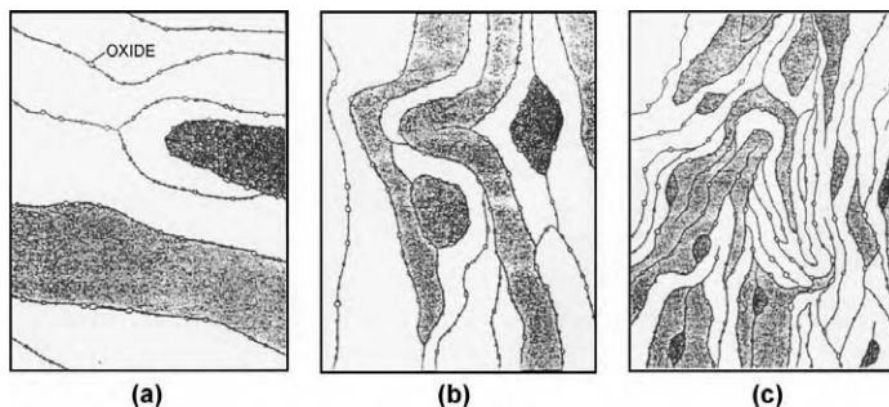
Figura 2.3 – morfologia dos pós durante o processo de moagem.



Fonte: AIKIN, B. J. M.; COURTNEY, T. H.[20] apud KUBASKI, E. T. [21]

Caso a carga inicial de pós contenha dois elementos distintos, o elemento com o comportamento mais frágil será envolto pelo material mais dúctil, conforme mostra a Figura 2.4.

Figura 2.4 - Esquemas de evolução microestrutural durante a moagem de uma combinação de pós dúctil-frágil. (a) partículas de óxidos presas nas soldas das partículas compostas; (b) o espaçamento da solda diminui e o espaçamento das partículas de óxido aumentou; (c) óxido distribuído uniformemente ao longo das soldas.

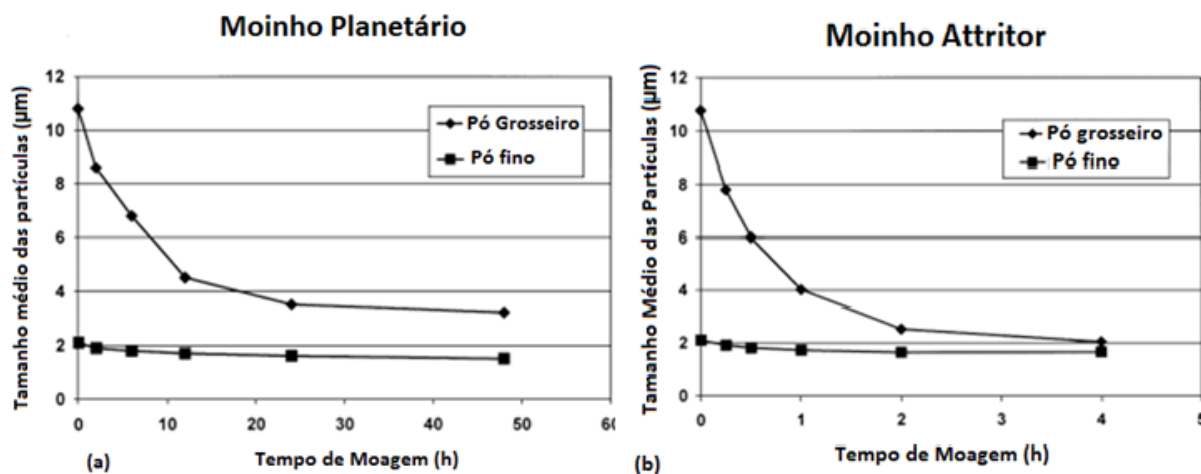


Fonte: SURYANARAYANA, C.[13]

De acordo com Suryanarayana [2], os moinhos de alta energia diferem entre si através de sua capacidade, eficiência de moagem, entre outros aspectos. Existe três modelos usuais de moinhos de alta energia: planetário, Spex e Attritor.

Conforme mencionado anteriormente os moinhos diferem entre si, entre outras características por sua eficiência de moagem. A Figura 2.5 ilustra os tempos requeridos para que se obtenha um tamanho médio de partícula similar durante a moagem do pó de TiB_2 , (a) no moinho planetário e (b) Attritor.

Figura 2.5 - Tempos requeridos para que se obtenha um tamanho médio de partícula similar durante a moagem do pó de TiB_2 , (a) no moinho planetário e (b) Attritor.



Fonte: SURYANARAYANA, C. [13]

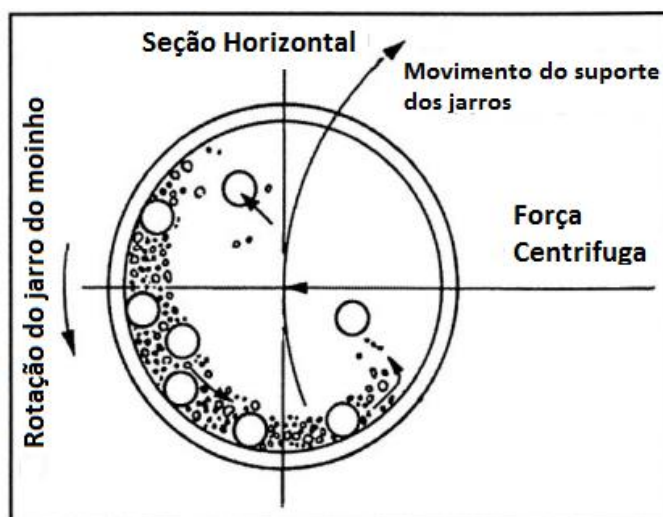
2.1.1 Moinho planetário

Neste tipo de moinho, como o próprio nome sugere, o reservatório contendo a carga e também as bolas (esferas) giram com velocidades programáveis em torno de um eixo central e sobre si mesmas, num movimento de rotação e translação. O eixo central gira em sentido contrário ao movimento dos reservatórios [2,17].

Durante a moagem, ocorrem dois efeitos predominantes: o efeito de abrasão gerado pelo atrito das bolas com as paredes do jarro e o efeito de choque gerado pelo desprendimento e projeção das bolas na parede contrária do jarro. Devido a estes fenômenos de abrasão e choque, uma quantidade alta de energia é gerada entre as bolas e pós, resultando em pós de composição homogênea [17].

Apesar da velocidade linear das bolas ser maior, a frequência de impacto das bolas no moinho planetário é menor em comparação ao moinho do tipo Spex [2]. A Figura 2.6 representa esquematicamente o movimento das bolas no interior do jarro, durante a moagem no moinho planetário.

Figura 2.6 – Representação esquemática do movimento das bolas no interior do jarro durante a moagem no moinho planetário.



Fonte: Adaptado de SURYANARAYANA, C. . [2]

2.1.2 Moinho Spex

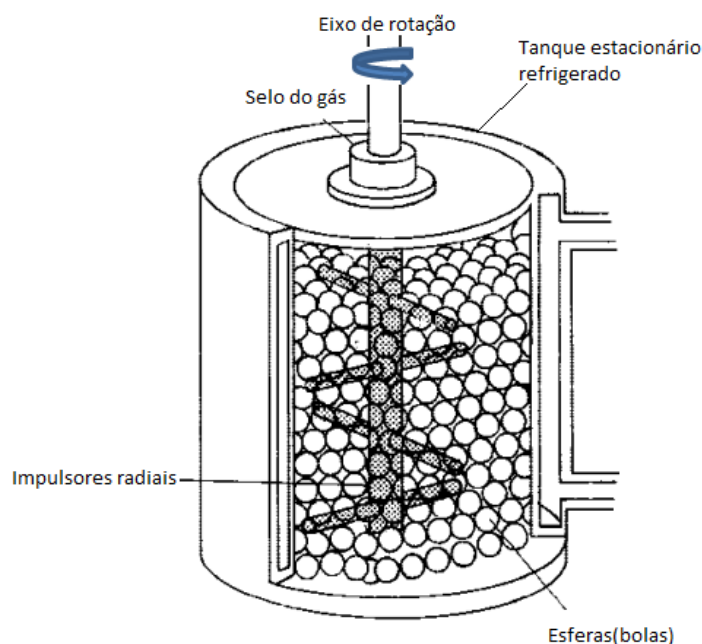
O moinho de tipo Spex é o que geralmente apresenta o maior valor energético, em comparação aos moinhos Attritor e planetário, porém possui uma

baixa produtividade no que diz respeito à volume de material processado [2] menor que 10 g (gramas) de pós [18]. Neste tipo de moinho, o reservatório com a carga de pós e as esferas gira em torno dos três eixos, gerando desta maneira uma frequência de colisões entre as bolas e também entre bolas e a parede do reservatório [2].

2.1.3 Moinho Attritor

A carga de bolas neste tipo de moinho é ativada por eixos/impulsores radiais rotacionados por um eixo central [18], conforme ilustrado na figura 2.7.

Figura 2.7 – Representação esquemática do funcionamento de um moinho Attritor.



Fonte: Adaptado de SURYANARAYANA, C. [2].

O funcionamento do moinho é relativamente simples, a carga de pós elementares é inserida em um tanque estacionário, juntamente com os corpos moedores. Quando inicia-se o processo de moagem os impulsores radiais rotacionam em altas velocidades (atualmente podem chegar a 3000 rpm) movimentando as bolas, provocando desta forma a colisão com os pós elementares, resultando no processo de moagem [22].

Com o avanço da tecnologia, torna-se relativo falar qual dos tipos de moinho é mais energético, por exemplo, atualmente dispomos de moinhos planetários mais energéticos do que os moinhos do tipo Spex, tidos antes como sendo os mais energéticos. Atualmente os moinhos planetários podem chegar a rotações de até 1100 rpm e superar em incríveis noventa e cinco vezes a aceleração de gravidade da terra [23].

2.2 TEORIA CLÁSSICA DA NUCLEAÇÃO

Muitas das teorias desenvolvidas para explicação dos fenômenos de nucleação baseiam-se na Teoria Clássica de Nucleação – TCN.

Na existência de condições favoráveis, pequenos embriões serão formados e destruídos. No caso deste embrião “sobreviver” este dará surgimento a uma nova fase dentro do material, uma fase cristalina que recebe à princípio a denominação de núcleo. Este novo arranjo cristalino em formação pelos núcleos propiciará características específicas no material após a solidificação.

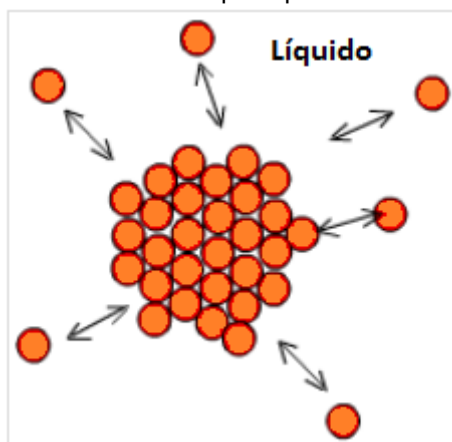
De acordo com a Teoria Clássica da Nucleação, a nucleação pode ser classificada em: nucleação homogênea e nucleação heterogênea, nomenclatura esta que é dada em função de como esses novos núcleos são formados.

2.2.1 Nucleação Homogênea

O início do fenômeno de nucleação pode ser observado quando ocorre a formação de uma nova fase que é formada a partir de outra fase já existente. No caso dos metais, a solidificação é configurada quando ocorre o início da formação da fase sólida, que é envolta à fase líquida (Figura 2.8), separadas entre si por um contorno de fácil visualização [24].

Isto ocorre, no caso de um elemento puro quando há um rearranjo de uma pequena quantidade de átomos, formando uma nova estrutura cristalina [25].

Figura 2.8 – Deslocamento dos átomos da fase líquida para a fase sólida.



Fonte: Adaptado de KURZ; FISHER [25].

Para que este fenômeno ocorra é necessária uma série de fatores, entre eles o aspecto termodinâmico e condições cinéticas da transformação.

Quando a nova fase sólida é formada dentro do metal sem a ajuda de um estimulante externo, diz-se que a nucleação é homogênea, ou seja, os núcleos deverão conter a mesma constituição química e estrutural do metal em sua fase inicial [26].

No caso dos metais, pode ocorrer o surgimento de regiões de ordenação cristalina de curto alcance, mesmo a temperaturas acima do ponto de fusão. Essas regiões constituem-se em embriões de fase sólida, não são estáveis e podem continuar instáveis mesmo a um certo nível de temperatura abaixo do ponto de fusão [24].

De acordo com a teoria clássica de nucleação, duas energias estão envolvidas na formação de um novo embrião, a energia volumétrica ΔG_v e a energia de superfície, ΔG_i . Desta maneira, para que um novo embrião seja formado a variação de energia livre dada por:

$$\Delta G = \Delta G_i + \Delta G_v \quad (2.1)$$

A taxa de nucleação pode ser definida como sendo a intensidade de formação de novos núcleos da fase sólida no meio da fase líquida. A taxa de nucleação pode ser expressa como sendo:

$$I = \left(\frac{D}{a^2} \right) \left(\frac{4\pi r_c^2}{a^2} \right) C_L \exp \left(- \frac{16\pi\sigma_{SL}^3 T_f^2}{3L^2 \Delta T^2 kT} \right) \quad (2.2)$$

Onde:

I – taxa de nucleação (núcleos/m³s);

a – distância que um átomo do líquido deve saltar para agregar-se ao embrião da fase sólida (m);

σ_{SL} – Energia superficial sólido/líquido;

C_L – numero de átomos/m³ no líquido;

D – coeficiente de difusão do líquido;

k – constante de Boltzmann;

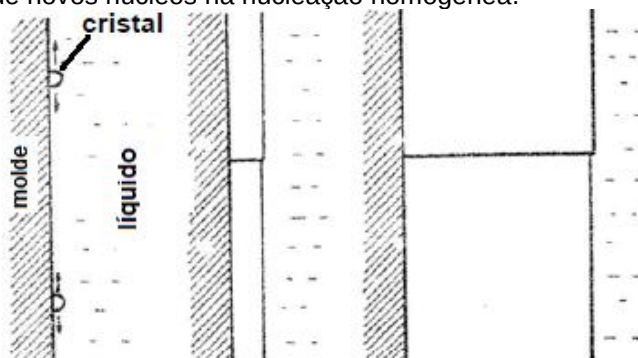
T – temperatura de nucleação.

2.2.2 Nucleação Heterogênea

Quando a formação de novos núcleos ocorre devido a presença de outros substratos, partículas sólidas em suspensão no líquido, superfície do molde, óxidos na superfície do líquido ou outros elementos inseridos no banho líquido de determinado material, como os agentes nucleantes, a nucleação é chamada de Nucleação Heterogênea [26]

Quando ocorre o contato do metal líquido com a parede do molde durante o vazamento ocorre um resfriamento imediato, pois a temperatura que se encontra o molde é significativamente menor do que o banho metálico, sendo assim a nucleação iniciará pelas paredes do molde e crescerá até que encontre um novo cristal [27], conforme ilustra a figura 2.9, neste caso a nucleação será heterogênea.

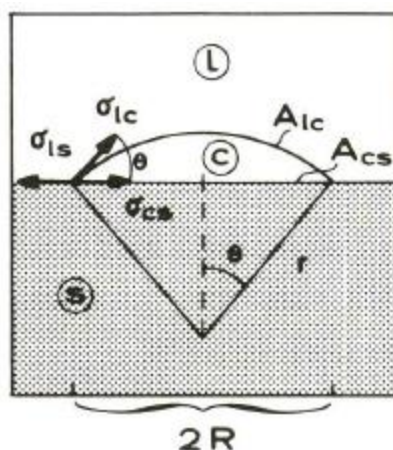
Figura 2.9 – Formação de novos núcleos na nucleação homogênea.



Fonte: Adaptado de OHNO, A.; MOTEGI, T. [27].

A formação de um novo embrião dar-se-á na interface líquido/substrato. A influência destas partículas na nucleação estará diretamente relacionada com o ângulo de molhamento θ , que depende das propriedades físicas e químicas dos envolvidos no processo [28]. A figura 2.10 representa esquematicamente a formação de um novo núcleo sobre o substrato, princípio este que norteia a nucleação heterogênea.

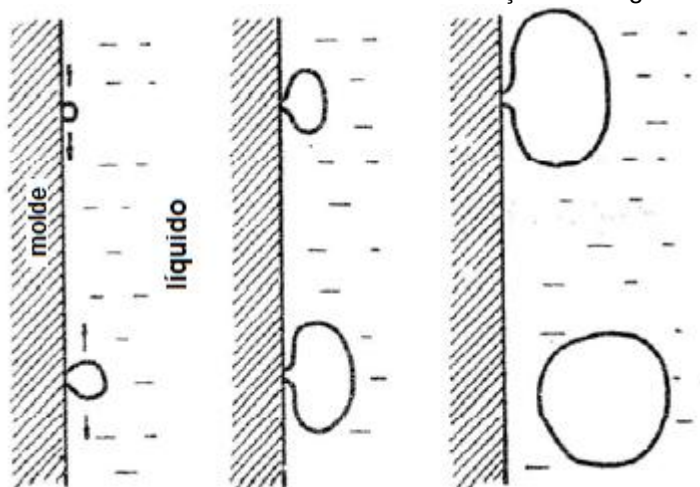
Figura 2.10 – Formação de um novo núcleo sobre o substrato, onde C é o novo embrião, L o líquido e S o substrato e θ o ângulo de molhamento.



Fonte: Adaptado de KURZ; FISHER [25].

Quanto a existência de soluto no banho, de acordo com a teoria de Ohno e Motegi [27], que se basearam em procedimentos experimentais, este modificará a forma de crescimento desses grãos, devido a segregação de elementos na interface sólido-líquido. Esta segregação impede que os cristais cresçam na parede do molde [29], gerando um sólido com aspecto conforme o ilustrado na figura 2.11.

Figura 2.11 – Processo de crescimento de um cristal na nucleação heterogênea.



Fonte: Adaptado de OHNO, A.;MOTEGI, T. [30].

Os mecanismos para a formação de grãos durante o processo de solidificação ainda são de difícil entendimento. O controle da estrutura final e suas conseqüentes propriedades representam um grande desafio, pois algumas observações experimentais ainda não podem ser explicadas, principalmente no que se refere aos efeitos de algumas variáveis de processamento sobre o tamanho médio final de grão [29].

2.3 VISÃO GERAL SOBRE OS AGENTES NUCLEANTES

Cada grão da estrutura cristalina irá crescer em torno de um único núcleo, sendo assim, quanto maior for o número de núcleos estáveis dispersos na fase líquida do material, maior será a quantidade de grãos e menor será seu tamanho final. Atualmente várias pesquisas têm sido elaboradas com o intuito de reduzir o tamanho de grão nos metais a fim de obter melhorias nas suas propriedades mecânicas. Duas técnicas são tradicionais para controle e refino dos grãos: a técnica de resfriamento controlado e a adição de agentes nucleantes. [3]

Os refinadores de grão desempenham um papel importante na macroestrutura do metal base, suprimindo o crescimento colunar e formando grãos equiaxiais finos [31].

No caso do refino pela adição de agentes nucleantes quanto mais similares forem os parâmetros das redes cristalinas do agente nucleante e da matriz, melhores serão os resultados de refino. A tabela 1 apresenta o parâmetro de

similaridade de alguns compostos utilizados como agentes nucleantes para o alumínio.

A equação 2.3 calcula o parâmetro (δ) utilizado para comparar a similaridade entre os parâmetros da rede cristalina do agente nucleante e da matriz.

$$\delta = \frac{a_T - a_S}{a_S} \quad (2.3)$$

Onde:

a_S – parâmetro de rede do núcleo sólido;

a_T – parâmetro de rede do agente nucleante.

Tabela 1 – Parâmetro de Similaridade (δ) entre os parâmetros de rede de alguns compostos utilizados como nucleantes utilizados para o alumínio.

COMPOSTO	ESTRUTURA	δ	EFEITO NUCLEANTE
VC	Cúbica	0,014	Forte
TiC	Cúbica	0,060	Forte
TiB ₂	Hexagonal	0,048	Forte
AlB ₂	Hexagonal	0,038	Forte
ZrC	Cúbica	0,145	Forte
NbC	Cúbica	0,086	Forte
W ₂ C	Hexagonal	0,035	Forte
Fe ₃ C	Ortorrômbica	0,255	Fraco

Fonte: Adaptado de DAVIES, G. J.[32].

Pode-se verificar que para $\delta < 0,15$ o composto utilizado apresenta um forte efeito nucleante para o alumínio, porém deve-se salientar que nem sempre o parâmetro de similaridade da rede cristalina indica se o composto será ou não um bom agente nucleante.

Alguns agentes nucleantes já estão bem estabelecidos comercialmente e são utilizados com frequência nos processos industriais. Um resumo destes estão representados na tabela 2 abaixo.

Tabela 2 - Agentes nucleantes utilizados em ligas comerciais.

AGENTE NUCLEANTE	LIGA COMERCIAL
Ti-B	Ligas de alumínio
Fe-Si	Nucleação de grafita nos ferros fundidos
C-Zr	Ligas de magnésio
Fe ou Zr	Ligas à base de cobre
As ou Te	Ligas de chumbo
Ti	Ligas a base de zinco
Nb-Ti	Aços carbono

Fonte: Adaptado de GARCIA, A[3].

Pesquisadores investigam e comprovam cada vez mais a importância dos reforços de particulados de cerâmica inseridos na matriz metálica das ligas de alumínio para utilização pela engenharia. Esta importância é notória, devido ao incremento de algumas propriedades mecânicas, como por exemplo, o aumento da resistência à fluência e desgaste para aplicações de engenharia. Estes compostos têm sido utilizados, por exemplo, na linha automobilística, ferroviário e aeroespacial, em pistões, pinças e discos de freio.

A tabela 3 demonstra um comparativo de algumas propriedades de diferentes partículas/compostos empregados na fabricação de compósitos de matriz de alumínio.

Tabela 3 – Comparativo de algumas propriedades físicas de compostos empregados na fabricação de compósitos de matriz de alumínio.

Partícula	Módulo de elasticidade (GPa)	Densidade (g cm ⁻³)	Coefficiente de expansão térmica (K ⁻¹)	Calor específico (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	Condutividade térmica (W m ⁻¹ K ⁻¹ @1100°C)
TiB₂	514 - 574	4,5	$8,1 \times 10^{-6}$	1155	60 - 120
SiC	415 - 441	3,21	$5,5 \times 10^{-6}$	1464	35 - 121
Al₂O₃	380 - 450	3,96	$7,9 \times 10^{-6}$	1088	5,8 - 27,2

Fonte: Adaptado de WANG, X. et al.[33]

2.3.1 A atuação do TiB₂ como agente nucleante

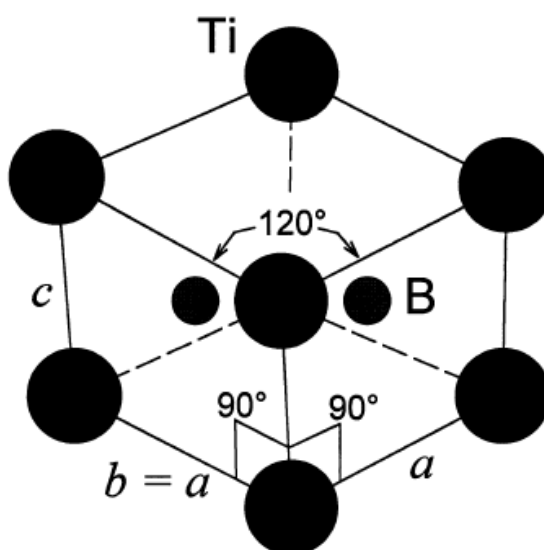
Os agentes nucleantes são incorporados aos banhos metálicos com finalidade de aumentar a taxa de nucleação de grãos, desta forma aumentando o

número e diminuindo e/ou refinando o tamanho de grão [34]. Alguns pesquisadores por volta dos anos 90 propuseram estudos com alumínio puro e ligas de alumínio, como por exemplo, as ligas de alumínio-silício, alumínio-cobre, entre outros [35,36].

O diboreto de titânio (TiB_2), é um composto cerâmico de alta dureza [10,11], estável, inerte [12], oferece boa resistência e durabilidade, deste modo tem sido utilizado como agente nucleante para ligas de alumínio [37,38,39,40]. Seus policristais densos podem ser produzidos por vários métodos de produção, como, por exemplo, a sinterização [41].

O TiB_2 tem sido estudado devido a seu potencial de empregabilidade nos processos tecnológicos por apresentar características como alto ponto de fusão ($\sim 2900^\circ\text{C}$), baixo coeficiente de expansão térmica, baixa resistividade elétrica [42,43] e aumento da resistência à corrosão [44]. O TiB_2 pertence a uma família de boretos do tipo MB_2 (onde M é um metal), com estrutura cristalino do tipo AlB_2 [9]. A figura 2.12 apresenta um desenho esquemático de uma célula unitária de um monocristal de TiB_2 .

Figura 2.12 – Célula unitária hexagonal de um monocristal de TiB_2 .

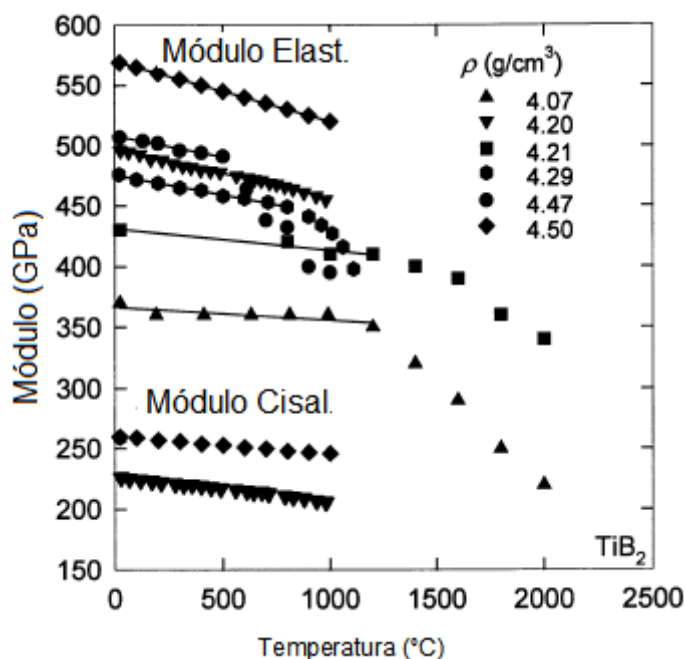


Fonte: Adaptado de MUNRO, R. G. [41]

Apesar da estrutura cristalina do TiB_2 ser diferente da estrutura do alumínio (CFC), a diferença do parâmetro de rede a são pequenas ($2,34 \text{ \AA}$ para o alumínio e $2,04 \text{ \AA}$ para o TiB_2) para os picos de maior intensidade conforme as fichas JCPDS 85-1327 e 85-2083 respectivamente.

A densidade do TiB_2 pode influenciar em propriedades como o módulo de elasticidade e cisalhamento, esta afirmação pode ser verificada na figura 2.13 [41]. Outras propriedades do TiB_2 são mostradas na tabela 4.

Figura 2.13 – Variação do módulo de elasticidade e cisalhamento em função da temperatura para várias densidades de TiB_2 .



Fonte: adaptado de MUNRO, R. G. [41].

Por meio da tabela 4, pode-se perceber que a dureza do TiB_2 decresce significativamente com o aumento de temperatura, além disso sua densidade à 20°C (4,50 g/cm^3) é cerca de 40% maior do que a densidade do alumínio (2,70 g/cm^3) para a mesma temperatura. A condutividade térmica do alumínio é maior do que a do TiB_2 (210 e 96 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) respectivamente.

Tabela 4 – Resumo de algumas propriedades do diboreto de titânio (TiB₂).

Propriedade	Temperatura (°C)					
	20	500	1000	1200	1500	2000
Densidade * (g/cm³)	4,500	4,449	4,389	4,363	4,322	4,248
Módulo de Elasticidade (GPa)	565	550	534	-	-	-
Tensão de flexão (MPa)	400	429	459	471	489	-
Dureza **(GPa)	25	11	4.6	-	-	-
Parâmetro de rede* a/ Å	3,029	3,039	3,052	3,057	3,066	3,082
Parâmetro de rede* c/ Å	3,229	3,244	3,262	3,269	3,281	3,303
Módulo de cisalhamento (GPa)	255	248	241	-	-	-
Calor específico (J . kg⁻¹ . K⁻¹)	617	1073	1186	1228	1291	1396
Condutividade térmica (W . m⁻¹ . K⁻¹)	96	81	78,1	77,8	-	-
Difusividade térmica (cm²/s)	0,3	0,17	0,149	0,147	-	-
Expansão térmica*,*** $\alpha_a (10^{-6} K^{-1})$	6,4	7,0	7,7	7,9	8,3	8,9
Expansão térmica*,*** $\alpha_c (10^{-6} K^{-1})$	9,2	9,8	10,4	10,6	11,0	11,6

* = monocristal.;

** = dureza Vickers, carga 5N;

*** = coeficiente de expansão térmica $\alpha_x = (1/x_0)(x-x_0)/(T-T_0)$, x = a ou c, cumulativo do estado de referência a 20°C.

Fonte: Adaptado de MUNRO, R. G. [41]

2.4 TEORIAS DESENVOLVIDAS PARA EXPLICAR O EFEITO DE REFINO DE GRÃO EM LIGAS DE ALUMÍNIO

Apesar de muitas pesquisas sobre o refino de grão, não existe um consenso entre os pesquisadores do mecanismo atuante no refino em ligas de alumínio [45].

Para tentar explicar o refino de grão, vários paradigmas/teorias foram levantados por diversos pesquisadores foram criados, entre alguns pode-se citar o paradigma do nucleante e o paradigma do soluto [45].

2.4.1 Teoria das Partículas Nucleantes

A teoria das partículas nucleantes foi apresentada por Cibula [4]. Cibula indica que a nucleação ocorre nos boretos e carbetos, quando estes estão presentes, seja na forma de ligas mãe, no caso dos boretos ou pela formação de carbetos pelo carbono residual presente no banho metálico com adição de titânio [45].

O comportamento nucleante dos boretos AlB_2 e TiB_2 é similar pois ambos são hexagonais e isomorfos, com parâmetros de rede variando, $a=0,30311nm$ e $c=0,32291nm$ e $a=0,3009$ e $c=0,3262$ respectivamente [46].

Outras suposições também foram criadas, como a teoria de outras partículas, que comenta que o boro diminui a dissolução do alumineto [45]; a teoria do envoltório peritético, suportada por Vader et al. [6,7,8] que reconhece que o Al_3Ti é mais eficiente na nucleação do que o TiB_2 , e que os boretos formam um invólucro nos aluminetos e assim diminuem sua dissolução, necessitando de difusão para proceder o invólucro. A teoria da nucleação duplex é a mais recente e uma das mais atrativas, ela foi proposta por Mohanty et al. [35,47,48] que adicionou partículas de TiB_2 no banho de alumínio, para várias concentrações de titânio como soluto. Quando não havia titânio em excesso, nenhum efeito de refino foi observado, entretanto com adição de titânio em excesso um significativo refino foi observado. Em concentrações hiper-peritéticas de titânio, uma camada de Al_3Ti foi formada na superfície das partículas de TiB_2 , envolto pelo $Al-\alpha$ [45].

2.4.2 O paradigma do soluto

O paradigma do soluto foi proposto por Johnsson [5] e sugere que as partículas dos inoculantes mais a soma dos elementos segregados, que interferem no crescimento das dendritas, e quantificado pelo fator de restrição de crescimento são importantes para o refino de grão.

O titânio há muito tempo é reconhecido por restringir o crescimento da interface sólido-líquido, levando desta forma a um significativo refino de grão [4,31,49].

2.4.2.1 O efeito do soluto na nucleação

Como já demonstrado, para muitos pesquisadores os solutos tem um papel importante na nucleação e conseqüentemente no refino de grão. Por volta dos anos 70, Hellawell e Maxwell [34], fizeram experiências variando a quantidade de partículas nucleantes e a quantidade de soluto. Estas experiências foram baseadas na hipótese de uma taxa de nucleação heterogênea [45].

A tabela 5 apresenta um resumo das teorias criadas para explicação do refino de grão em ligas de alumínio.

Tabela 5 – Resumo de importantes teorias de refinamento de grão, a teoria do nucleante e a teoria do soluto.

	Teoria	Substrato Nucleação	Efeito do soluto sobre o desempenho de refino de grão
Paradigma no nucleante	Teoria do carbeto/boreto	Ocorre nos boretos e carbetos	Sugerem que o Ti como segregante restringe o crescimentos dos grãos, que permite mais eventos de nucleação
	Teoria do diagrama de fase	Através de uma reação peritética	Ti está presente para formar Al_3Ti , que atua como nucleante.
	Envoltório do peritético	Ocorre no envoltório do boreto de titânio enriquecido	O Ti está presente no envoltório do boreto após a dissolução em concentrações peritéticas.
	Hiper-nucleação	Nos boretos	Segregação do Ti com baixo gradiente de atividade para o boreto para formar uma interface adequada para a nucleação do Al- α .
	Nucleação duplex	No Al_3Ti , com a formação de partículas de TiB_2 na superfície	Ti está presente para segregar a TiB_2 abaixo de um gradiente de atividade para formar Al_3Ti sobre a superfície, o qual, em

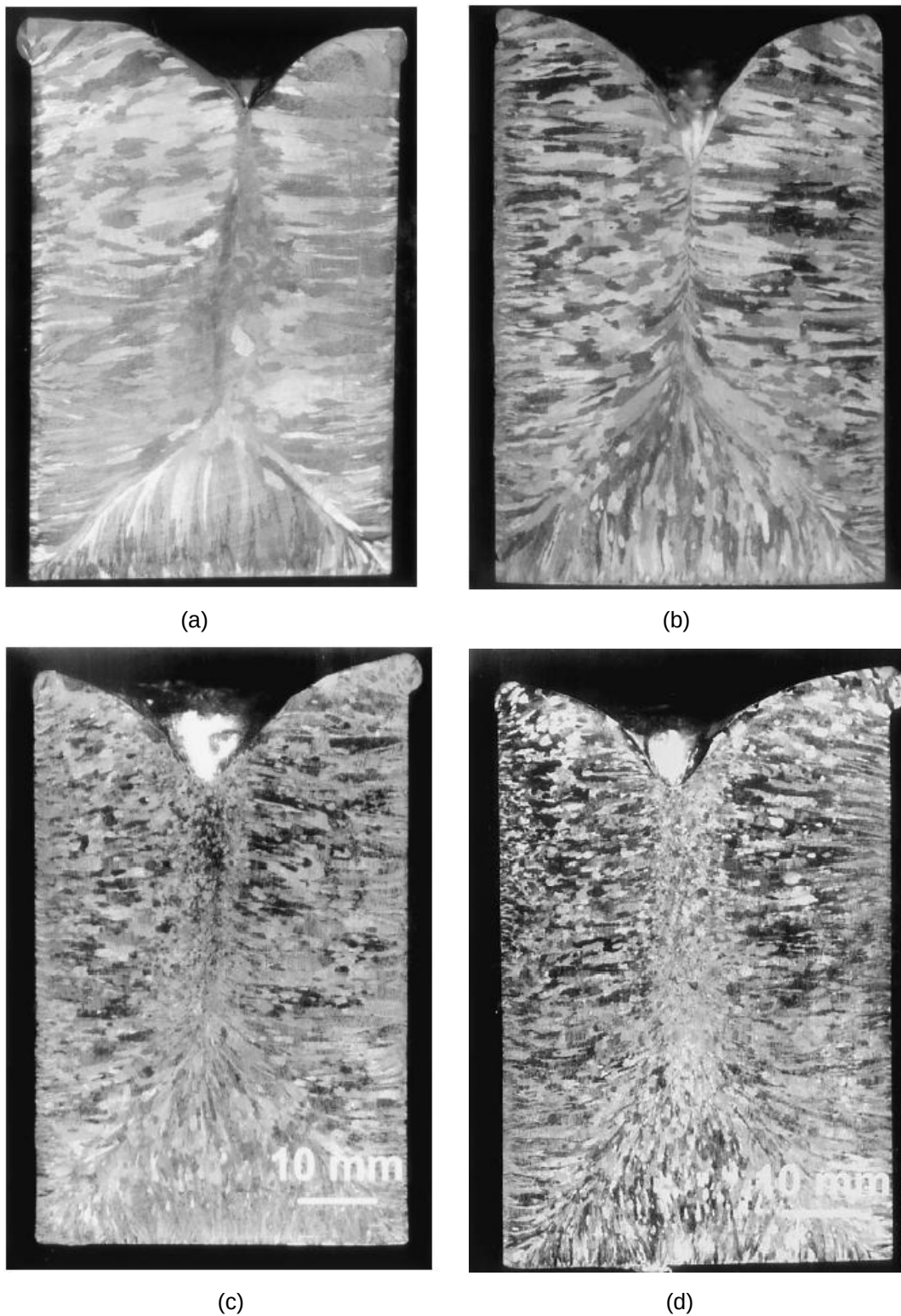
			seguida, nucleia Al.
Paradigma do soluto	Mecanismo sub-resfriamento	Nos boretos ou outras partículas	O soluto afeta o crescimento das dendritas e constrói uma zona de subresfriamento na frente da interface. Esta zona subresfriada facilita a nucleação e o novo grão faz o mesmo para os próximo grão. A forma e a magnitude da zona de subresfriamento depende do crescimento dendrítico, que é afetado por soluto, que por sua vez afeta o comportamento de nucleação subsequente.

Fonte: Adaptado de EASTON, M.; STJOHN, D. [45]

Convictos a comprovar as teorias que envolvem a nucleação em ligas de alumínio, Easton e StJohn [50], realizaram procedimentos experimentais em ligas de 99,97% de Al puro, fundido em cadinhos de grafite em forno de indução. Estudos de Johnsson [5], com alumínio de pureza superior a 99,995% obtiveram tamanho de grão similar ao dos estudos de Easton e StJohn, desta forma não é necessário a utilização de alumínio com esse nível de pureza.

Os inoculantes foram adicionados ao banho 15 minutos antes do vazamento, em uma temperatura próxima de 750°C. Easton e StJohn [45]. Cabe ressaltar que os autores em questão, não mencionaram o tamanho destas partículas de TiB_2 incorporadas, só comentam que o TiB_2 está presente em uma liga mãe de Al- TiB_2 . A figura 2.14 mostra a evolução da macroestrutura obtidas com o procedimento de inoculação. Nas amostras (a), que trata do alumínio puro, é perceptível a presença de grãos colunares e observou-se um super-resfriamento de aproximadamente 1°C. Já comparando as amostras (c) e (d) com 0,06 e 0,12%p de TiB_2 essa diferença no teor de inoculante adicionado parece não ter influência significativa no refino de grão.

Figura 2.14 – Macroestrutura com (a) 0, (b) 0.03, (c) 0.06, e (d) 0.12%p de TiB_2 sem titânio como soluto.

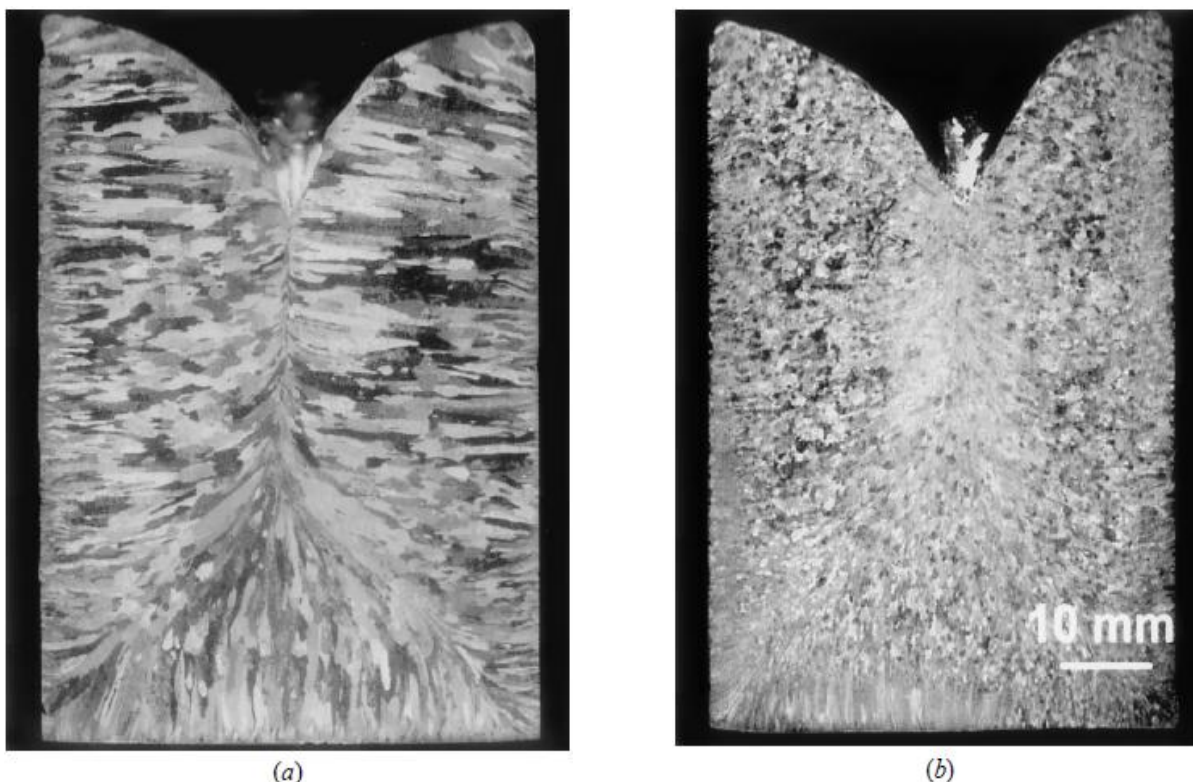


Fonte: Adaptado de EASTON, M.; STJOHN, D. [50]

Na figura 2.15 abaixo, pode-se perceber a diferença de microestrutura quando adiciona-se ao banho uma pequena quantidade de titânio como soluto. Essa adição

de titânio ocorreu através de uma liga de Al-6%Ti. Pelo comparativo o refino de grão na presença do TiB_2 e do titânio foi mais efetivo. Destaca-se também a homogeneidade dos grãos, com a quebra das de zonas tradicionais.

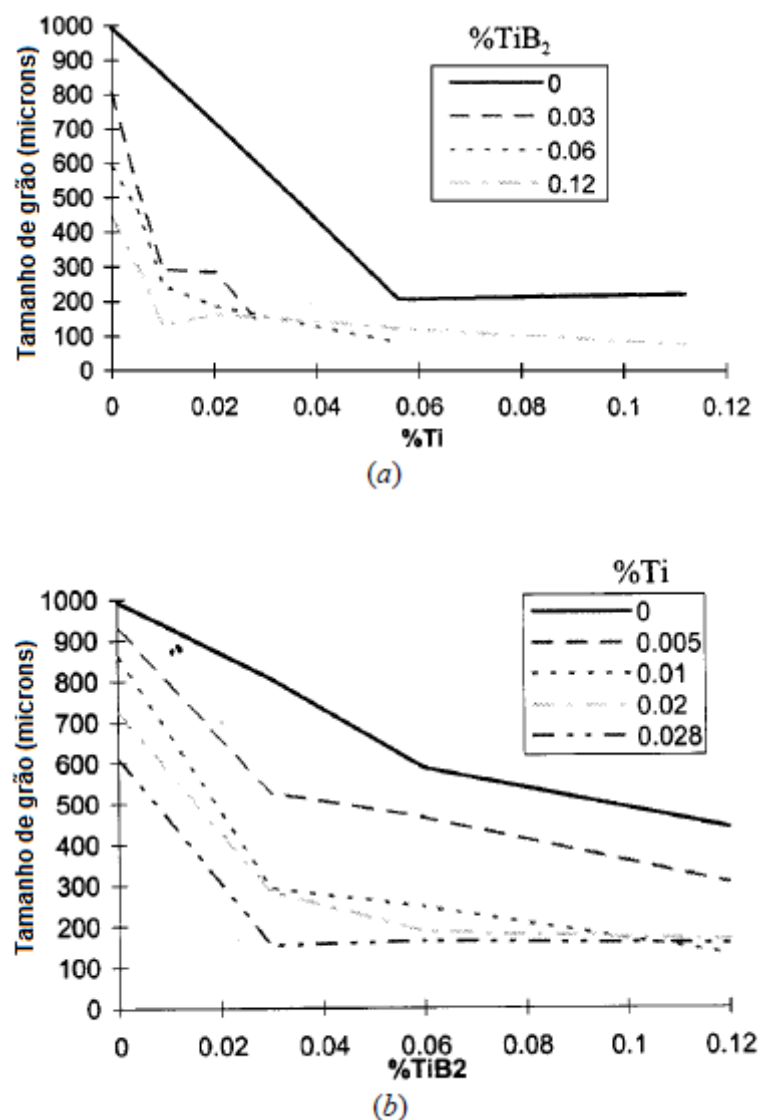
Figura 2.15 – Efeito da adição de uma pequena quantidade de titânio como soluto, para lingotes de alumínio contendo partículas nucleantes de TiB_2 . (a) alumínio com 0.035%p TiB_2 e (b) alumínio com 0.03%p TiB_2 e 0.01%p Ti.



Fonte: Adaptado de EASTON, M.; STJOHN, D. [50]

A figura 2.16 mostra o efeito que a adição de TiB_2 e titânio causa no tamanho de grão. Nota-se que pequenas quantidades de TiB_2 0,06%p, reduz o tamanho de grão de aproximadamente 1000 para 100 μm . O teor de 0,15%p de TiB_2 , por muitas vezes utilizados nos procedimentos experimentais do presente trabalho, é justificado pela observância do patamar de 0,12%p presente nos gráficos obtidos por Easton e StJohn [50].

Figura 2.16 – O efeito da adição de partículas de TiB_2 e $\text{Al}+6\%\text{Ti}$ como soluto no tamanho de grão no alumínio de 99,97% de pureza. (a) adição de TiB_2 e (b) adição de Ti.



Fonte: Adaptado de Fonte: adaptado de EASTON, M.; STJOHN, D [50]

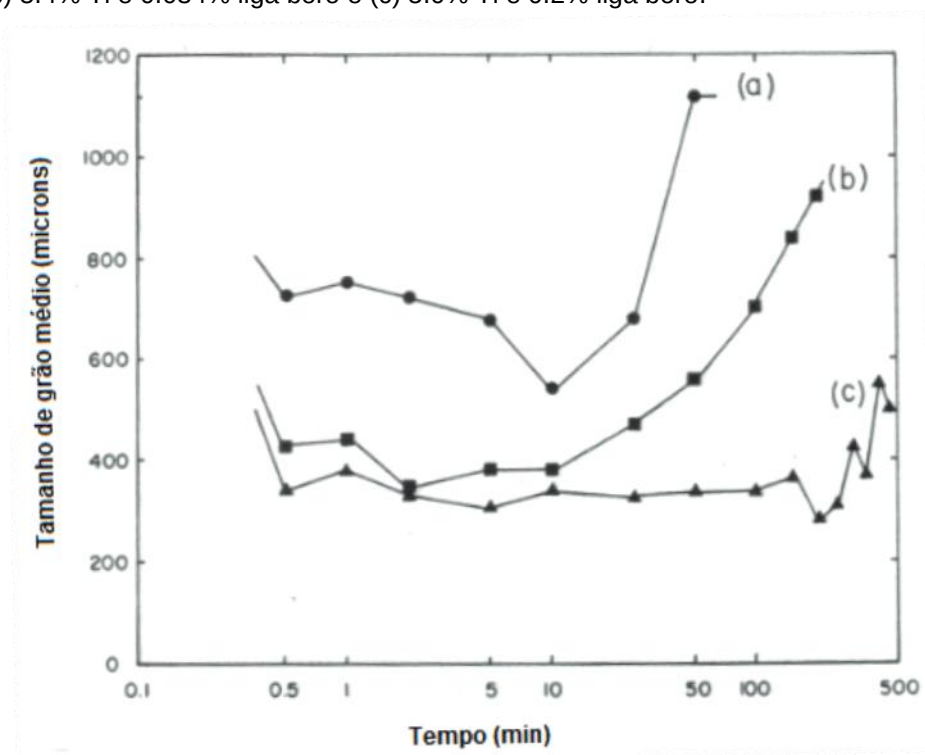
Os pesquisadores costumam atribuir três teorias para tentar explicar o fenômeno de refino de grão, quando uma certa quantidade de boro é adicionado. A formação de uma fase metaestável $(\text{Al,Ti})\text{B}_2$ atuando diretamente como agente refinador de grão. Outra teoria é de que o boro altera as relações de fase do sistema Al-Ti-B e que o boro forma TiB_2 , que é quase insolúvel e que também atua como núcleos para o refino de grão [51].

As ligas mãe de Al-Ti e Al-Ti-B para o refinamento de grãos de alumínio vem sendo usadas há décadas, porém ainda não se pode afirmar que existe um consenso entre os pesquisadores de como esses refinadores que contêm boro

atuam. As evidências sugerem que no emprego de ligas mãe de Al-Ti o alumineto de titânio (Al_3Ti) é responsável pela nucleação do Al- α , porém alguns estudos mostram que estes núcleos dissolvem por volta de 10 a 20 minutos, encerrando o refino. Quando o boro é adicionado a liga mãe, para formar então uma liga Al-Ti-B o refinamento de grãos se torna mais eficiente, como observa-se na figura 2.17. [51]

Os menores grãos são formados por volta dos 10-15 minutos após a inclusão da liga mãe no banho metálico, para tempos acima o efeito se torna contrário, há um incremento no tamanho de grão final como mostra a figura 2.17.

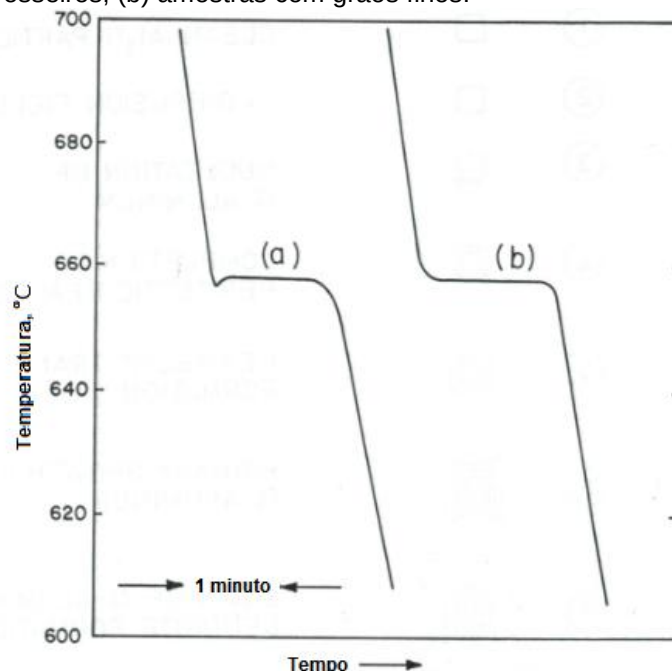
Figura 2.17 – Influência do conteúdo de Boro responsável pelo refino de grão em três ligas mãe de 99,7% de alumínio (0.01% de Ti adicionado à 700°C). (a) 5.35% liga Ti (contendo menos de 20ppm de boro), (b) 5.4% Ti e 0.034% liga boro e (c) 5.0% Ti e 0.2% liga boro.



Fonte: Adaptado de GUZOWSKI, M.M.; SIGWORTH, G.K.; SENTNER, D.A [51]

Curvas de resfriamento publicados por Arnberg e colaboradores [46], obtidas em testes com alumínio de pureza de 99,7%, suportam uma sequência de eventos de nucleação e crescimento. Quando não há o emprego de uma liga mãe, um subresfriamento de 1 a 2°C seguida de uma nítida recalescência é observada, gerando ao término grãos grosseiros. Quando é introduzida uma liga mãe que contém Al_3Ti , este subresfriamento desaparece.

Figura 2.18 – Curvas de resfriamento obtidos numa liga de alumínio com 99,7% de pureza. (a) amostras com grãos grosseiros, (b) amostras com grãos finos.

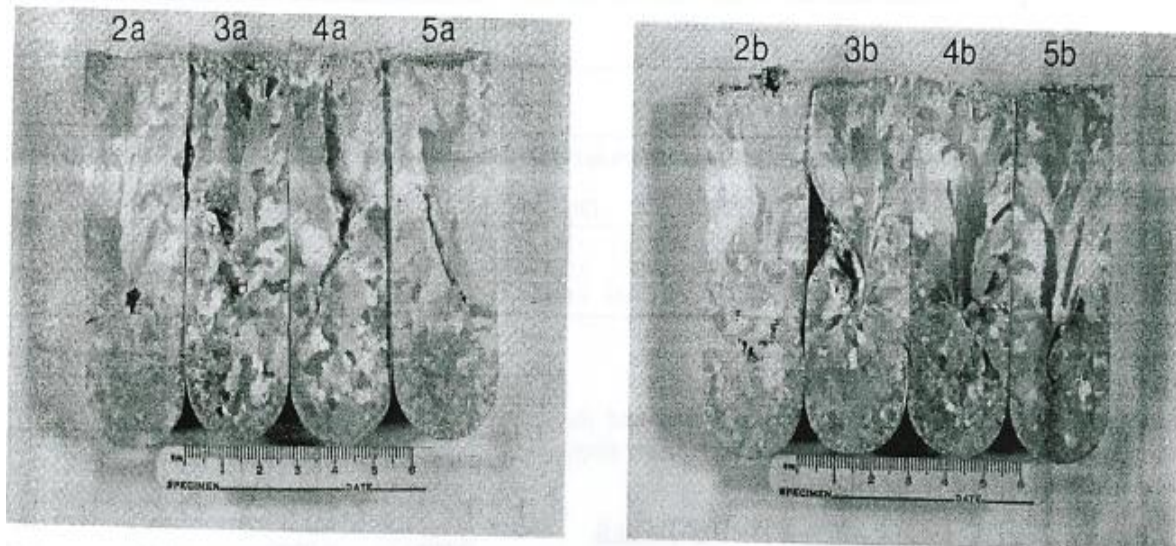


Fonte: Adaptado de ARNBERG, L.; BACKERUD, L.; KLANG, H. [46]

A figura 2.19, revela a diferença na macroestrutura das ligas de alumínio com e sem a adição de boro de experimentos realizados por GUZOWSKI e colaboradores [51]. Neste experimento foram adicionados ao banho de alumínio com pureza de 99,9%, refinados com o emprego de uma liga mãe de Al-5,35% de titânio e com 100 ppm de boro.

Pelo comparativo, percebe-se que a adição desta pequena quantidade de boro já oferece melhores condições de refino de grão.

Figura 2.19 – Microestrutura das amostras centrifugadas de Al com pureza de 99,9% e grãos refinados com um liga mãe de Al com 5,35% de Ti. Tempo de espera antes da centrifugação: (2) 05 min, (3) 30 min, (4) 60 min, e (5) 120 min. (a) amostras sem boro, (b) amostras contendo 100 ppm de boro.



Fonte: Adaptado de GUZOWSKI, M.M.; SIGWORTH, G.K.; SENTNER, D.A. [51]

Este conjunto de informações e procedimentos experimentais, serviram de base para a busca pelo refinamento de grãos do presente trabalho. Mas como a literatura não é muito clara em questões práticas a esse respeito, muitas vezes o conhecimento empírico precisou ser utilizado, gerando então, corridas preliminares com resultados medianos e corridas finais com melhoria no desempenho de refino de grão.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Como já citado previamente no capítulo 2, o refino de tamanho de grão pode trazer incremento nas propriedades mecânicas dos metais. Para tal, uma alternativa como rota de processamento é a adição de partículas inoculantes dentro do banho metálico. A nucleação de novos grãos dar-se-á a partir dessas partículas dispersas no banho metálico durante a fundição.

O TiB_2 é um inoculante comprovadamente eficaz quando utilizado para o alumínio puro bem como de algumas de suas ligas. Para obter-se um menor tamanho de grão possível, durante a solidificação, as partículas do TiB_2 devem apresentar dimensões de alguns micrometros ou até mesmo partículas de tamanho nanométricas. O pó de TiB_2 disponível comercialmente, ou até mesmo moído através de moagem de alta energia apesar de apresentar um tamanho de grão de ordem nanométrica, ao serem incorporadas no banho metálico formam aglomerados de partículas, que somadas ultrapassam a escala de nanômetros e chegam a escala de micrometros com facilidade.

Para evitar que estas partículas de TiB_2 após serem incorporadas no banho metálico se aglomerem, o presente trabalho procurou uma nova rota de processamento do pó do TiB_2 por moagem de alta energia. A ideia é moer as partículas do pó de TiB_2 , juntamente com partículas de alumínio comercialmente puro, ou seja, as partículas de TiB_2 por serem de maior dureza em comparação as partículas do alumínio puro, serão envoltas pelo pó de alumínio durante a moagem de alta energia, ficando dispersas no pó final, obtido após os tempos de moagem previamente selecionados. Após a obtenção dos pós via MAE, os mesmos foram compactados em uma matriz cilíndrica e posteriormente estas pastilhas foram incorporadas ao banho metálico de alumínio comercialmente puro. A ideia é que após a fusão do alumínio da matriz das pastilhas após serem inseridas no banho, libere partículas de TiB_2 que estão dispersas no seu interior ainda na ordem nanométrica, formando novos sítios de nucleação durante a solidificação.

Para tal, foram preparadas várias pastilhas com diferentes composições (% em massa) de TiB_2 inseridos na matriz de alumínio. Além do estudo do efeito de inoculação do TiB_2 , foram realizados algumas corridas com o emprego de pequenas

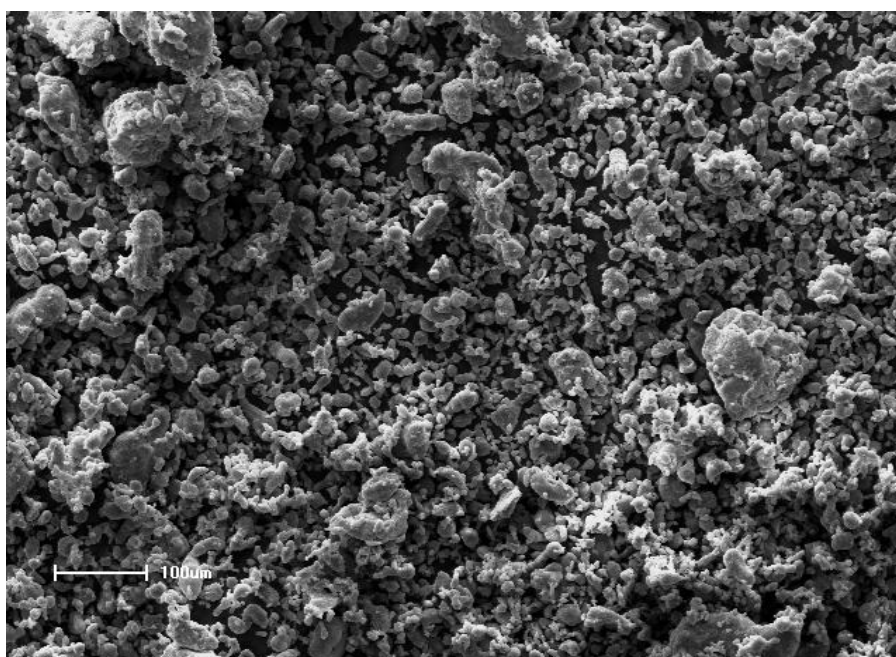
massas de Al + 10%Ti para da mesma maneira, verificar o efeito no refino dos grãos após a solidificação. Os procedimentos estão descritos a partir do próximo subtítulo.

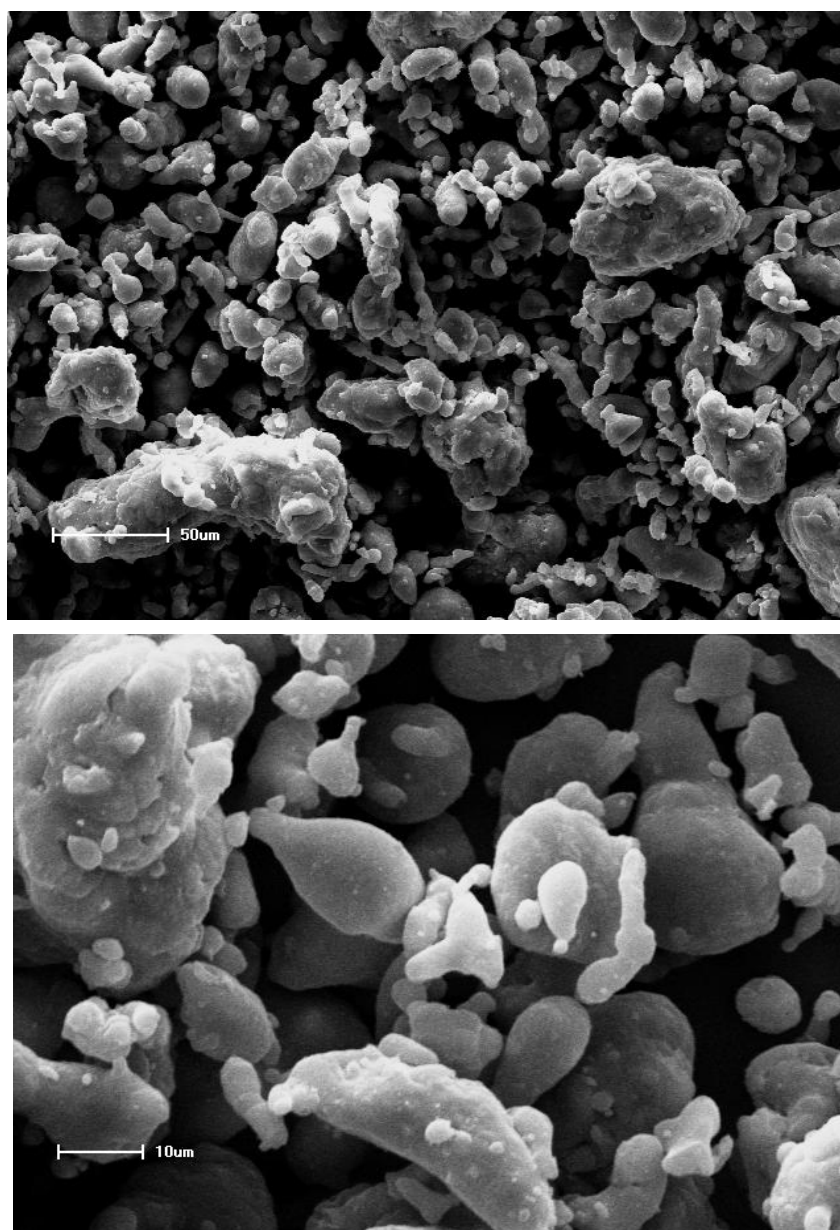
3.4 PÓS ELEMENTARES

Para os procedimentos de moagem de alta energia, foram utilizados pós elementares de alumínio comercialmente puro (ALCOA), diboreto de titânio (TiB_2) além da utilização do ácido esteárico puríssimo como Agente de Controle de Processo, de composição ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$).

Nas figuras 3.1 e 3.2 abaixo, pode-se verificar o aspecto inicial dos pós, ou seja , antes da moagem.

Figura 3.1 – Micrografia do aspecto inicial do pó de alumínio comercialmente puro utilizado nas moagens, por Microscopia Eletrônica de Varredura.

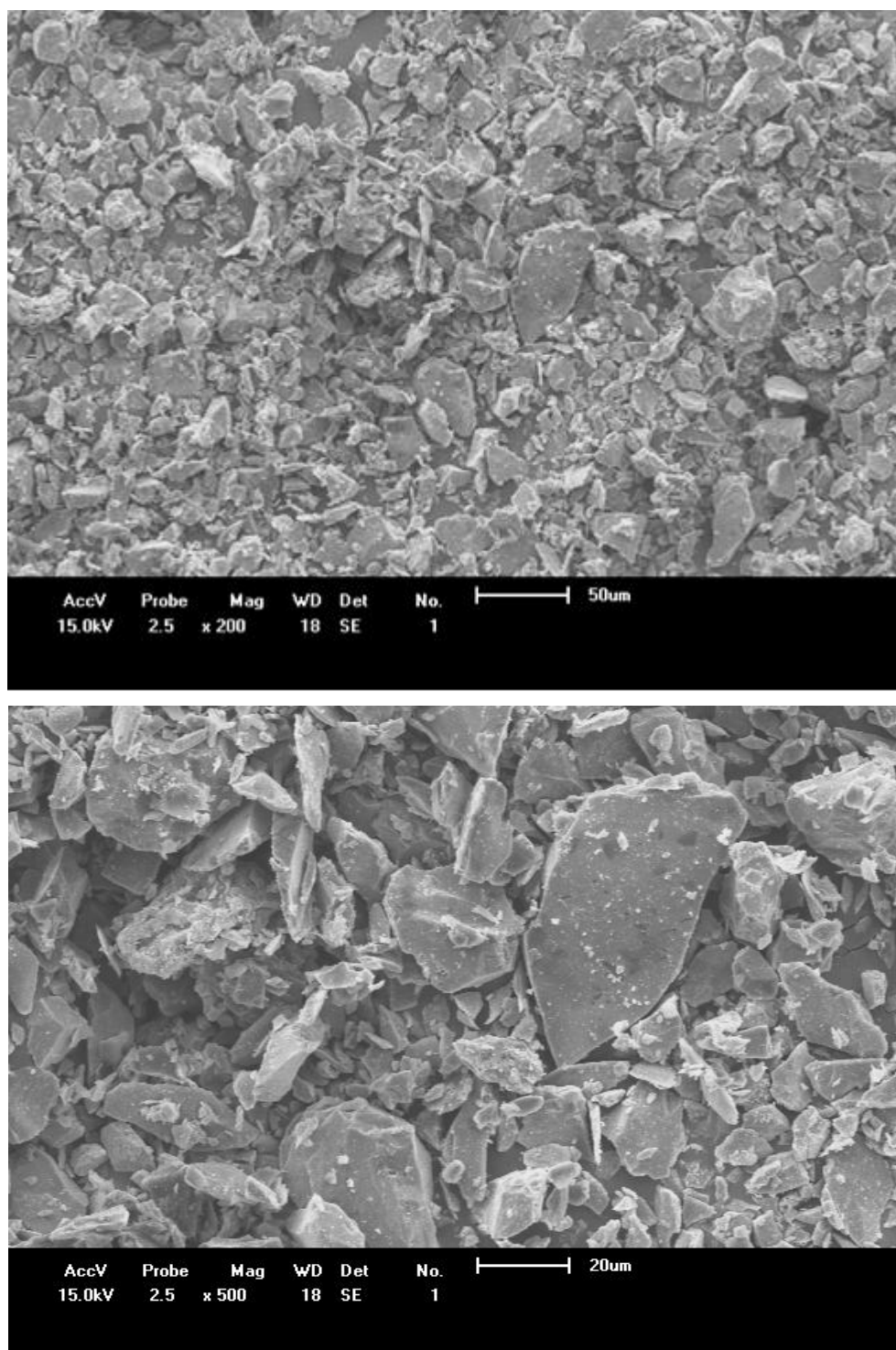


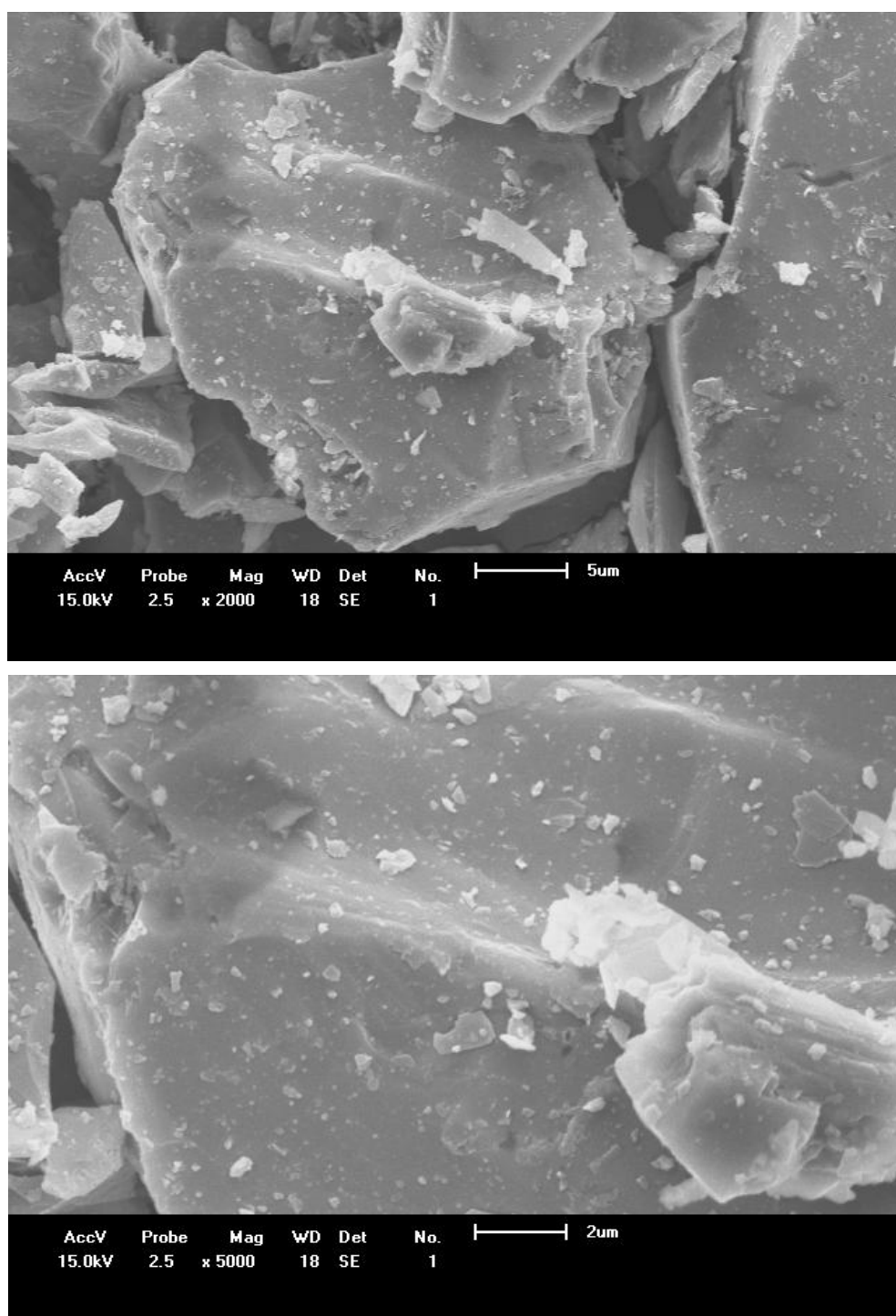


Fonte: O autor.

Nota-se que não há uma uniformidade nos tamanhos das partículas iniciais do pó de alumínio, são observadas partículas menores que 10µm e maiores que 50µm.

Figura 3.2 – Micrografia do aspecto inicial do pó de TiB_2 utilizado nas moagens, por Microscopia Eletrônica de Varredura.

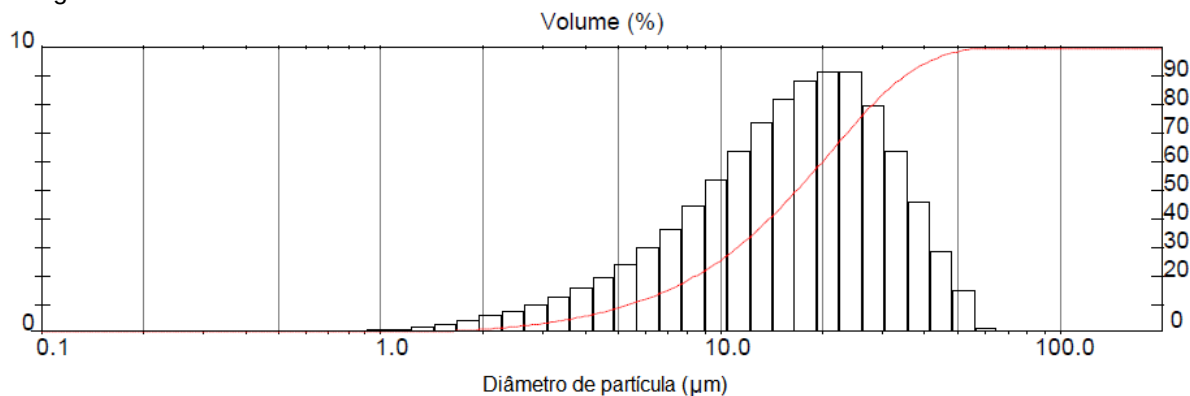




Fonte: O autor.

Por meio de análise de distribuição de tamanho de partícula por espalhamento de laser obteve-se um diâmetro médio de partícula de 16,74µm para o pó de TiB_2 antes da moagem, conforme a figura 3.3 , porém como no alumínio, há uma variação de tamanho de partícula inicial.

Figura 3.3 – Distribuição do tamanho de partícula inicial do pó de TiB₂ utilizado nas moagens.



Fonte: O autor.

Em algumas corridas, ocorreu o emprego de uma liga Al10%Ti comercial, para verificação dos efeitos desta inclusão na microestrutura final. A tabela 6 apresenta a análise de fluorescência de raios x da referida liga.

Tabela 6 – Composição da liga Al10%Ti empregada em corridas específicas, análise através de espectroscopia de fluorescência de raios x.

Elemento	Quantidade (%)	Desvio padrão
Al	88,30	0,14
Ti	9,56	0,05
Fe	0,99	0,01
K	0,58	0,01
Si	0,52	0,04
Ni	0,05	0,00

Fonte: O autor.

A tabela 7 apresenta os valores de composição química do lingote de alumínio comercialmente puro utilizado nas corridas preliminares (corrida 1 a 11).

Tabela 7 – Composição química (% peso) fornecida pelo fabricante do lingote de alumínio comercialmente puro empregado nas corridas preliminares.

Elemento	Resultado (% em peso)
Al	99,7
Si	0,08
Fe	0,18
C	0,01
V	0,01

Fonte: O autor.

A tabela 8 apresenta os valores de composição química do lingote de alumínio comercialmente puro utilizado nas corridas finais (corrida 12 a 19).

Tabela 8 – Análise por espectroscopia de emissão óptica da liga de alumínio empregada nas corridas finais.

Elemento	Quantidade (%p)
Al	99,21
Cu	0,02
Si	0,15
Zn	0,07
Fe	0,45
Mn	0,01
Ni	0,01
Ti	0,01
Cr	0,01

Fonte: O autor.

Os pós elementares foram previamente pesados e homogeneizados, gerando as cargas iniciais de moagem.

3.5 MOAGEM DE ALTA ENERGIA

As moagens dos pós elementares foram realizadas no Laboratório de Moagem de Alta Energia, da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Com o intuito de verificar a eficácia de moagem dos diferentes tipos de moinho, foram realizadas moagens tanto no moinho Planetário, marca Fritsch, modelo Pulverisette 7, quanto no moinho Spex Certiprep, modelo 8000M Mixer/Mill.

Neste modelo de moinho Planetário, há dois jarros com capacidade para 10 gramas de material cada, os jarros são usinados em aço ferramenta e os corpos de moagem utilizados neste trabalho foram esferas confeccionadas em aço SAE 52100 com diâmetro de $\frac{1}{4}$ de polegada.

Já o moinho Spex, o jarro utilizado suporta uma massa útil de até 05 gramas do material a ser moído e é confeccionado em aço ferramenta. No interior do mesmo foram utilizadas 2 esferas com diâmetro de $\frac{1}{2}$ polegada e 4 esferas com diâmetro de $\frac{1}{4}$ de polegada, ambas de aço SAE 52100.

Os parâmetros utilizados neste trabalho, no que se refere aos moinhos são expressas na tabela 9 abaixo:

Tabela 9 – Moinhos, corpos moedores, poder de moagem, ACP, tempo e rotação utilizados nas moagens realizadas.

Tipo de Moinho	Marca/ modelo	Quantidade Corpo Moedor	Poder de moagem	Agente de Controle de Processo	Tempo de Moagem	Rotação do moinho
Planetário	Fritsch Pulverisette 7	102 g	10:1	1% Ácido Esteárico	22h com inversão do sentido de rotação a cada 30 min	800 rpm
Spex	Spex 8000M	2 esferas com $\varnothing 1/2"$ e 4 esferas com $\varnothing 1/4"$	4:1	3% Ácido Esteárico	08hs e 16hs	-

Fonte: O autor.

Como este trabalho é uma pesquisa inicial acerca da eficácia desta rota de processamento para o aumento na nucleação das ligas de alumínio, foram realizados moagens e corridas iniciais, variando-se entre outros, o tempo de moagem do TiB_2 para encontrar a melhor condição deste parâmetro.

3.2.1 Conjuntos de investigações preliminares

A tabela 10 indica a composição das cargas de moagem, moinho e o tempo de moagem utilizado para as corridas preliminares, com exceção da corrida 01, onde houve somente o emprego do alumínio comercial puro. Os teores de TiB_2 são baseados em estudos anteriores, como de Easton e StJohn [50].

Tabela 10 – Composição das cargas de moagem, tipo de moinho e tempo, utilizado nas corridas preliminares (corrida 02 a 11).

Nº da corrida	Moinho utilizado	Qtdade. de pó de alumínio (% em massa)	Qtdade. de pó de TiB_2 (% em massa)	Tempo de moagem (horas)	Teor de TiB_2 no banho (% em massa)
02	Planetário	95	05	22	0,15
03	Spex	97	03	08	0,15
04*	Spex	-	-	-	0
05	Spex	95	05	08	0,15
06	Spex	90	10	08	0,15
07	Spex	80	20	08	0,15
08	Spex	80	20	16	0,15
09**	Spex	80	20	08	0,15
10***	Spex	80	20	08	0,15
11	Spex	60	40	08	0,15

* = corrida sem o emprego de material moído.

** = moagem simultânea com cavacos da liga Al10%Ti.

*** = moagem simultânea com cavacos de titânio puro.

Fonte: O autor.

Apesar dos diferentes teores de TiB_2 nas cargas de moagem (03, 05, 10, 20 e 40% em massa) entretanto, o teor de TiB_2 nas corridas permaneceu quase que na totalidade os mesmos.

3.2.2 Conjuntos de investigações finais

Devido à dificuldade de incorporação das pastilhas no banho, durante as corridas preliminares, depois de consulta a literatura [52], decidiu-se pelo tratamento térmico de sinterização para tentar minimizar esta situação.

A sinterização foi realizada com e sem a presença de cobre (5%), à uma temperatura de 600°C por 30 minutos em atmosfera de argônio. O cobre foi utilizado porque a sinterização de ligas de alumínio é feito via líquida [52].

Tabela 11 – Composição das cargas de moagem, tipo de moinho e tempo, utilizado nas corridas finais (corrida 12 à 19).

Nº da corrida	Moinho utilizado	Qtdade. de pó de alumínio (% em massa)	Qtdade. de pó de TiB_2 (% em massa)	Tempo de moagem (horas)	Teor TiB_2 no banho (% em massa)	Sinterização
13*	-	80	20	-	0,15	Sem cobre
14	Spex	80	20	08	0,15	Sem cobre
15	Spex	80	20	08	0,30	Sem cobre
16	Spex	80	20	08	0,15	Com cobre
17	Spex	80	20	08	0,30	Com cobre
18	Spex	80	20	16	0,15	Com cobre
19	Spex	80	20	16	0,30	Com cobre

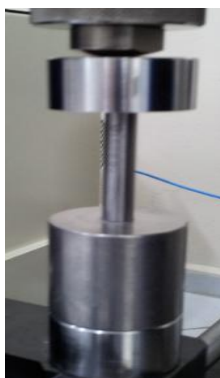
* = corrida sem o emprego de material moído.

Fonte: O autor.

3.6 COMPACTAÇÃO DOS PÓS

Após as etapas de moagem, os pós foram compactados em uma matriz cilíndrica de corpo usinado em aço H13 com punção usinado em aço AISI D2 conforme Figura 3.5. A compactação foi realizada através de uma máquina universal de ensaios marca EMIC, modelo DL-30000. A tensão máxima de compactação foi mantida em 100 MPa e a velocidade de compressão foi de 1mm/min.

Figura 3.4 – Matriz cilíndrica utilizada para confecção das pastilhas.



Fonte: O autor

3.7 PREPARAÇÃO E VAZAMENTO DAS AMOSTRAS DE ALUMÍNIO

A etapa de fundição das ligas de alumínio, foi realizada no Laboratório de Fundição da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – EPUSP e também nos laboratórios do Departamento de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Todas as corridas seguiram o mesmo procedimento, ou seja após a homogeneização da temperatura do forno Mufla, a massa do lingote de alumínio comercialmente puro foi introduzido no cadinho de grafite [50], onde permaneceu até que todo o metal se encontra-se no estado líquido, logo após foi introduzida ao banho a massa das pastilhas dos inoculantes preparados, sempre respeitando o tempo de homogeneização de aproximadamente 15 minutos [51]. Para que as pastilhas de TiB_2 fossem incorporadas ao banho, as mesmas foram agitadas com o emprego de uma barra de grafita.

As corridas foram vazadas em copos para análise térmica da Ecil Met Tec, modelo Carbontip MKV K S/REVEST, que continham em seu interior um termopar do tipo K para registro da temperatura. A figura 3.5 mostra o copo térmico e no detalhe o termopar tipo K para registro da temperatura.

Figura 3.5 – Dispositivo para vazamento do metal líquido (a) copo térmico utilizado para obtenção das amostras (b) detalhe do termopar tipo K.



(a)



(b)

Fonte: O autor.

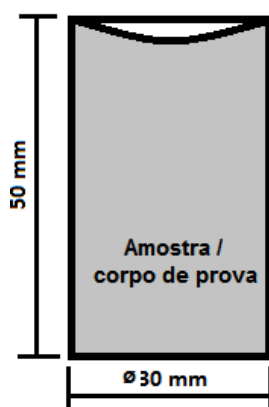
3.7.2 Dispositivo e software para aquisição de dados

A aquisição de dados foi obtida através de um sistema que continha os seguintes componentes: condicionador de sinais da marca National Instruments e software Lab View. Durante a solidificação, o sistema de aquisição de dados registrou o sinal de tensão emitido pelos termopares convertendo os mesmos para temperatura. Nas corridas realizadas na UEPG, foi empregado um Data Logger marca Minipa, modelo ET 1615.

3.8 PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA

Após a remoção dos corpos de prova fundidos dos copos onde foram vazados, os mesmos foram seccionados de modo que a área analisada fosse representativa. A Figura 3.6 ilustra esquematicamente as dimensões dos corpos de prova obtidos após a solidificação.

Figura 3.6 – representação esquemática do corpo de prova obtido após a solidificação.



Fonte: O autor.

O seccionamento foi realizado no sentido transversal, aproximadamente na metade da altura do corpo de prova (25mm). A preparação da etapa de lixamento para o macroataque de todas as amostras, foi realizado seguindo a seguinte sequencia de lixas d'água de carbeto de silício (SiC): 120, 220, 320, 400, e 600 mesh para o macro ataque e 120, 220, 320, 400, 600, 800, 1200 e 2000 mesh, seguido de polimento mecânico com suspensão de diamante de 03 e 01 μm e por fim sílica coloidal. As lixas de SiC são indicadas para o lixamento de metais não ferrosos, como o alumínio por exemplo. Durante a preparação metalográfica alguns cuidados

devem ser tomados para a preparação das amostras, por se tratar de um material extremamente dúctil e de dimensões relativamente grandes no âmbito da metalografia. Como o lixamento e polimento foram feitos manualmente, a força exercida deve ser moderada de modo a evitar o abaulamento nas bordas das amostras e diminuição de “riscos” na superfície a ser lixada/polida, outro ponto é da necessidade de se inverter a posição da amostra a cada etapa de lixamento, ou seja, rotacionando a amostra em torno de 90° a cada troca de granulometria de lixa.

Ao final da etapa de lixamento foi realizado o ataque químico com os seguintes reagentes:

Macrografia: Keller concentrado [53], 66 ml HNO_3 , 33 ml HCl e 1 ml de HF , deixando a amostra imersa até que obtivesse o contraste desejado, na sequência deve-se lavar a amostra em água corrente e álcool comercial para a completa remoção do reagente.

Micrografia: Keller modificado [53], 2 ml HF , 3 ml HCl , 20 ml HNO_3 , 175 ml de água destilada deixando a amostra imersa até que obtivesse o contraste desejado, na sequência deve-se lavar a amostra em água corrente e álcool comercial para a completa remoção do reagente.

3.9 MICROSCOPIA ÓTICA E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Após as etapas da preparação metalográfica e ataque químico, as amostras foram observadas e analisadas no microscópio óptico marca Olympus, modelo BX51 com uma câmera Olympus, modelo Q color 3 acoplada no corpo principal do microscópio. O software Image Pro Plus 5.1 foi utilizado para o tratamento das imagens.

Já para as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura, foi utilizado como equipamento um microscópio eletrônico marca Shimadzu, modelo SSX 550.

3.10 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os pós processados foram caracterizados utilizando um difratômetro de raios x, marca Shimadzu, modelo XRD-6000.

As varreduras foram realizadas utilizando-se a radiação $\text{CuK}\alpha$, com comprimento de onda de 0,154nm e velocidade de $2^\circ/\text{min}$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

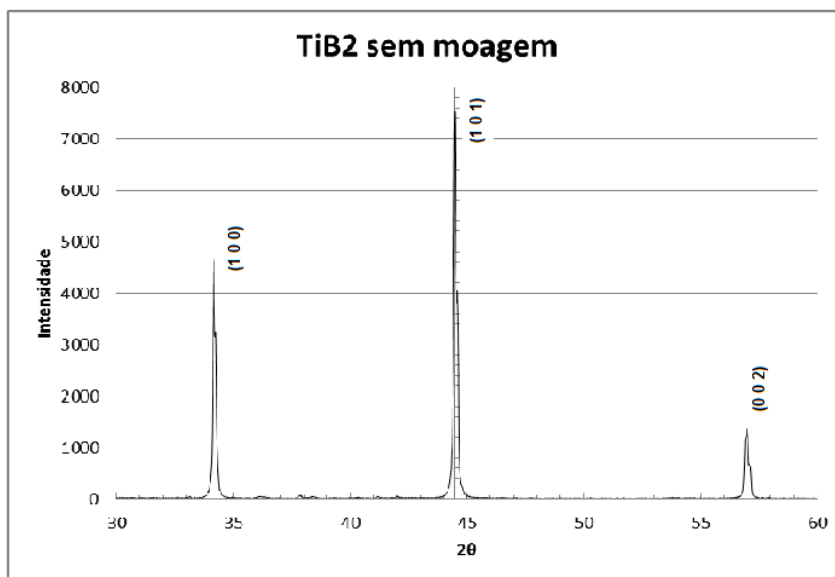
Os resultados foram divididos em resultados preliminares e resultados finais. Nos resultados preliminares são mostrados algumas das tentativas que foram feitas ao longo do período de execução deste trabalho e que apresentaram resultados inferiores aos obtidos nas corridas finais.

4.4 RESULTADOS PRELIMINARES

4.4.2 Difração de raios x

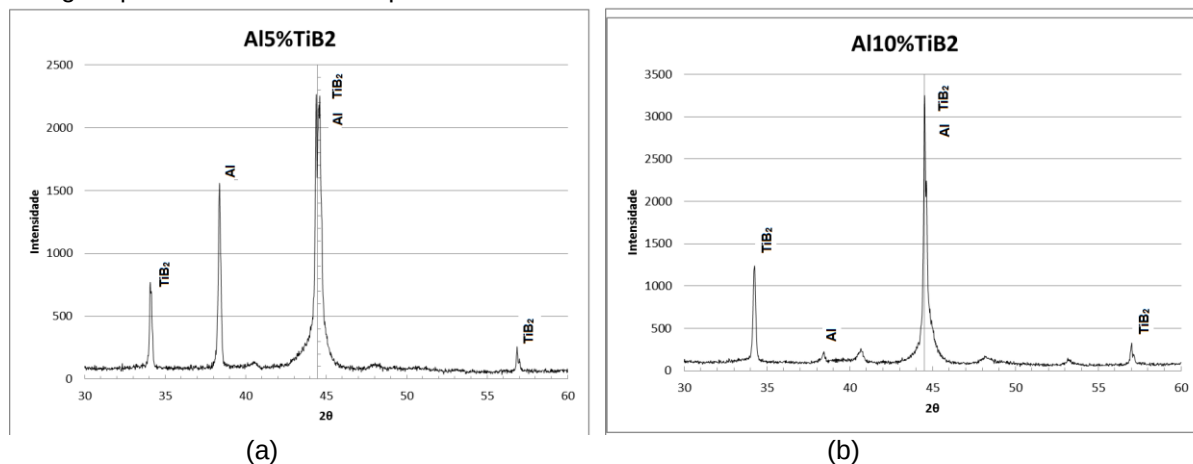
Os pós resultantes das moagens no moinho Spex, por 08 horas, foram analisados por difração de raios x. O produto destas análises pode ser observado por meio das figuras 4.1, 4.2 e 4.3.

Figura 4.1 – Gráfico da análise por difração de raios x do pó de TiB_2 sem moagem, utilizados nas moagens realizadas.



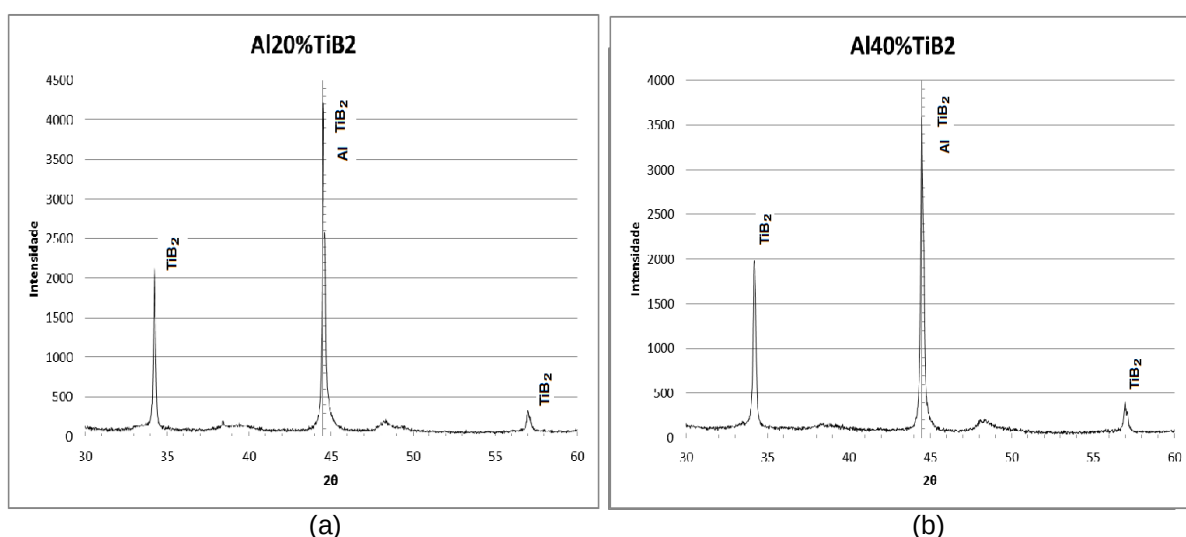
Fonte: O autor.

Figura 4.2 – Gráfico da análise por difração de raios x do pó de (a) Al5%TiB₂ e (b) Al10%TiB₂, após a moagem por 08 hs no moinho Spex.



Fonte: O autor.

Figura 4.3 – Gráfico da análise por difração de raios x do pó de (a) Al20%TiB₂ e (b) Al40%TiB₂, após a moagem por 08 hs no moinho Spex.



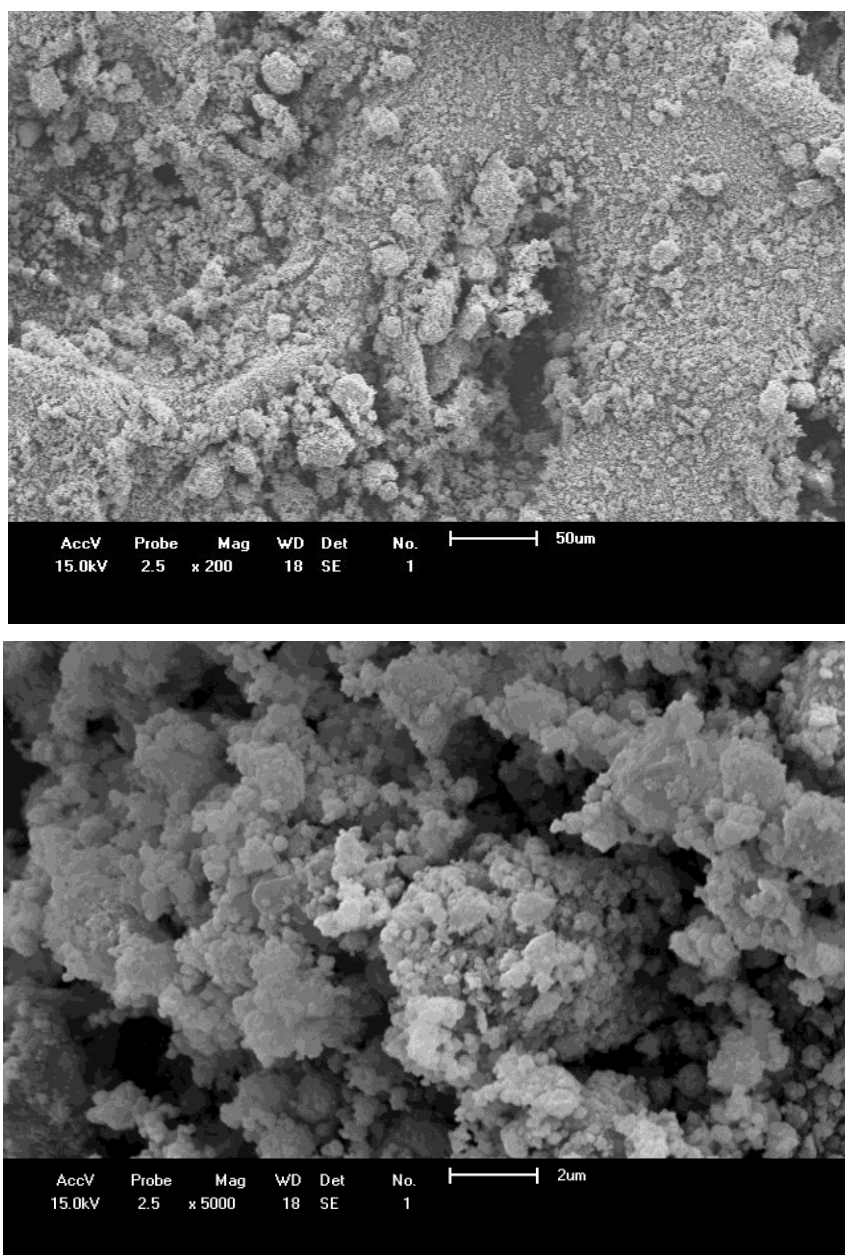
Fonte: O autor.

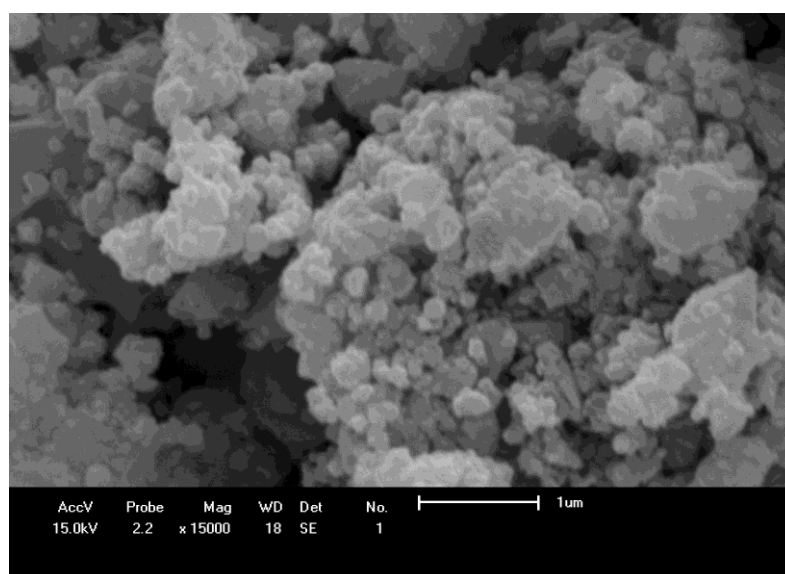
Através de comparações entre a análise dos difratogramas e de fichas presentes na literatura JCPDS 85-2083 (TiB₂) e JCPDS 85-1327 (alumínio), valores característicos de TiB₂ podem ser observados em torno de 34,150°, 44,462° e 57,004°. Os picos característicos do TiB₂ ainda se mantêm finos e agudos e diminuem de intensidade com o aumento do teor de TiB₂, enquanto o pico do alumínio 38,474° com relativa intensidade nas moagens com 5% de TiB₂, se torna menos intenso nas moagens com maiores teores de TiB₂, o que revela que a moagem de alta energia teve mais influência no alumínio do que no TiB₂, pois o equilíbrio entre a fratura e a soldagem foi alterado. Quanto maior o teor de TiB₂ na carga de moagem, por este ser mais duro e consequentemente mais frágil,

comparado as partículas de alumínio, maior será seu efeito nas partículas de alumínio. Outra possível explicação é que estas partículas de TiB_2 também atuam como microelementos moedores do alumínio.

As figuras 4.4 e 4.5 revelam a morfologia das partículas de TiB_2 após a moagem por 08 e 16 horas respectivamente.

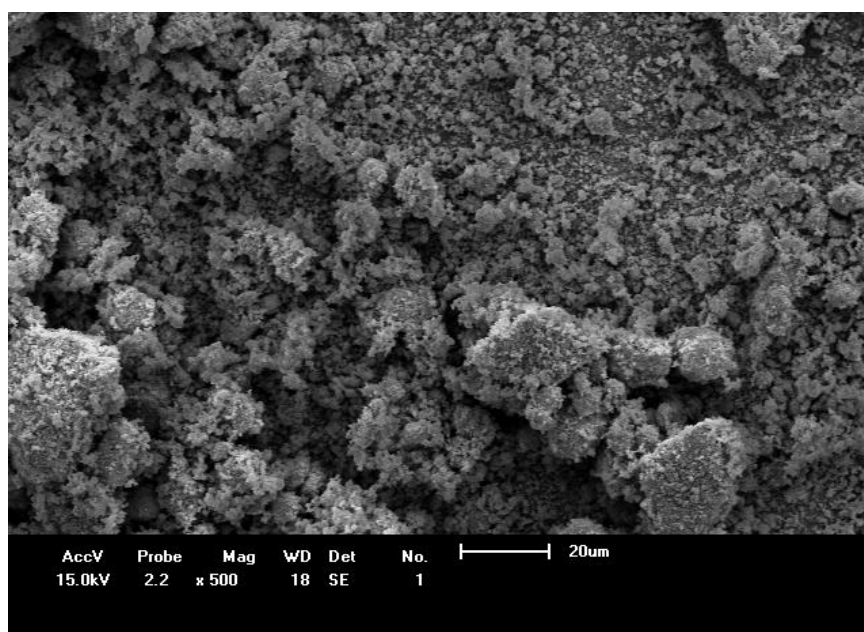
Figura 4.4 – Aspecto geral do pó de TiB_2 após a moagem por 08 horas no moinho Spex.

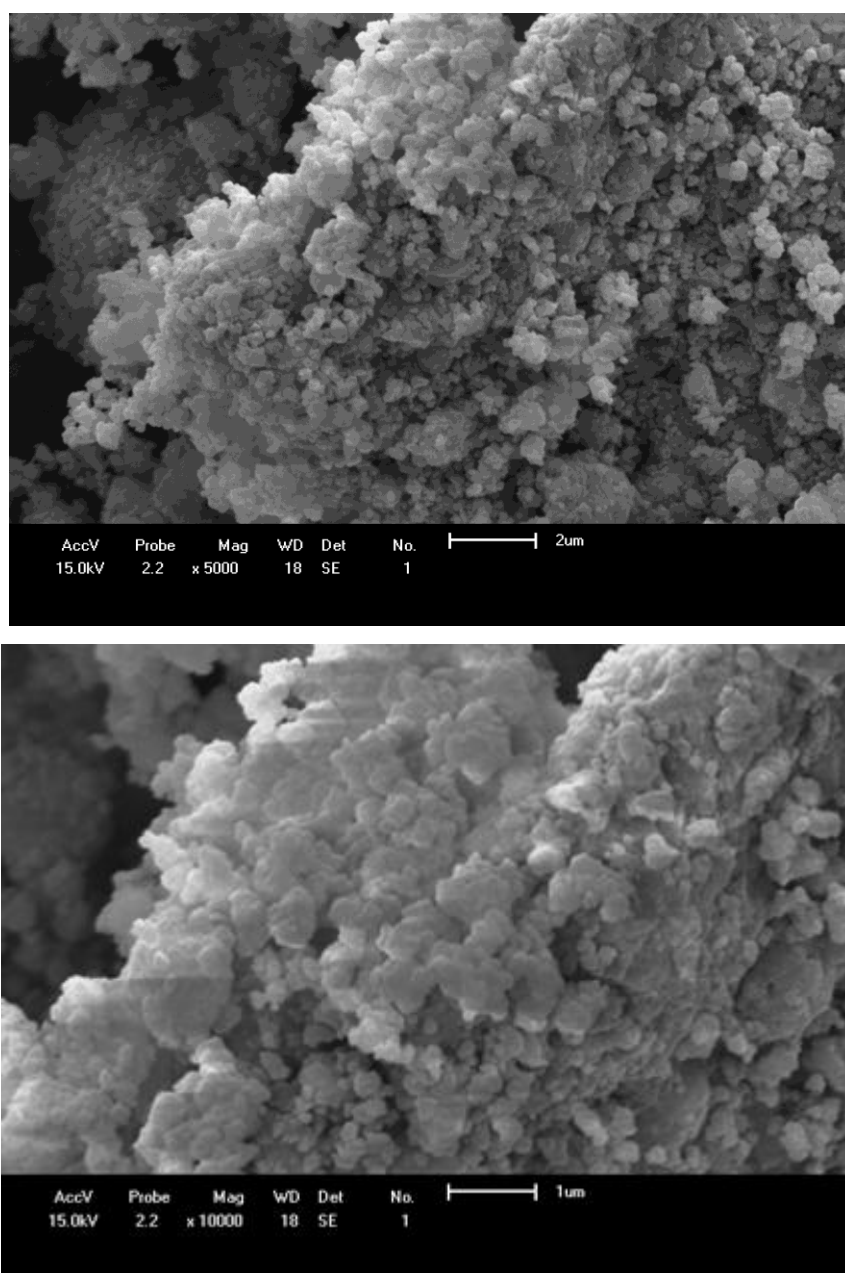




Fonte: O autor.

Figura 4.5 – Aspecto geral do pó de TiB_2 após a moagem por 16 horas no moinho Spex.





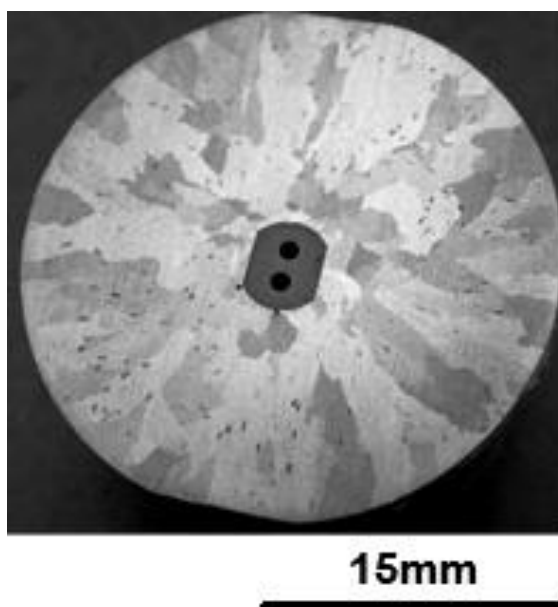
Fonte: O autor.

Em ambas as moagens, ocorre uma redução do tamanho das partículas quando comparadas ao material sem moagem, porém, a morfologia não sofre alteração significativa entre 08 e 16 horas de moagem, nota-se também um aumento substancial na área superficial dos pós.

1.1.1 Corrida 01 – corrida preliminar com alumínio puro

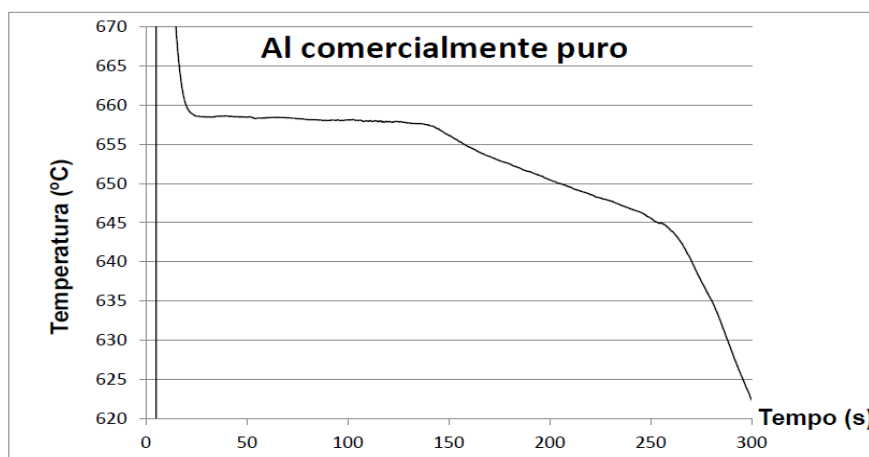
Antes das corridas com o emprego das pastilhas obtidas pela moagem no moinho Spex, foi realizado uma corrida piloto somente com a massa de 500g de alumínio comercialmente puro (tabela 7), para se obter a macro e microestrutura que servirá de referência para a posterior análise das estruturas obtidas com o emprego das pastilhas que contêm o TiB_2 . As figuras 4.6 e 4.7 mostram a macrografia e a curva de resfriamento respectivamente, obtidas neste ensaio.

Figura 4.6 – Macrografia da corrida de referência com alumínio comercialmente puro.



Fonte: O autor.

Figura 4.7 – Curva de resfriamento da corrida de referência com alumínio comercialmente puro.



Fonte: O autor.

Percebem-se claramente pela curva de resfriamento, os eventos térmicos que acontecem ao longo do processo de nucleação e solidificação como o resfriamento do líquido, o crescimento dendrítico durante a solidificação e o resfriamento do sólido.

Analisando a macrografia, pode-se perceber a presença de grãos colunares com tamanho grosseiro.

4.1.3 Corrida 02 – Inoculação com pastilhas de Al5%TiB₂, moagem no moinho Planetário, 22hs + Al10%Ti

Nesta corrida foram empregadas pastilhas de Al5%TiB₂, ou seja, 05%p de TiB₂ e 95%p de alumínio, moídos no moinho Planetário por 22 horas, com utilização de 1% de ácido esteárico como Agente de Controle de Processo. Após a moagem, porém foi observada a soldagem das partículas nas paredes do jarro, ou seja, ocorreram problemas no equilíbrio entre a soldagem e fratura essencial para que a moagem seja efetiva.

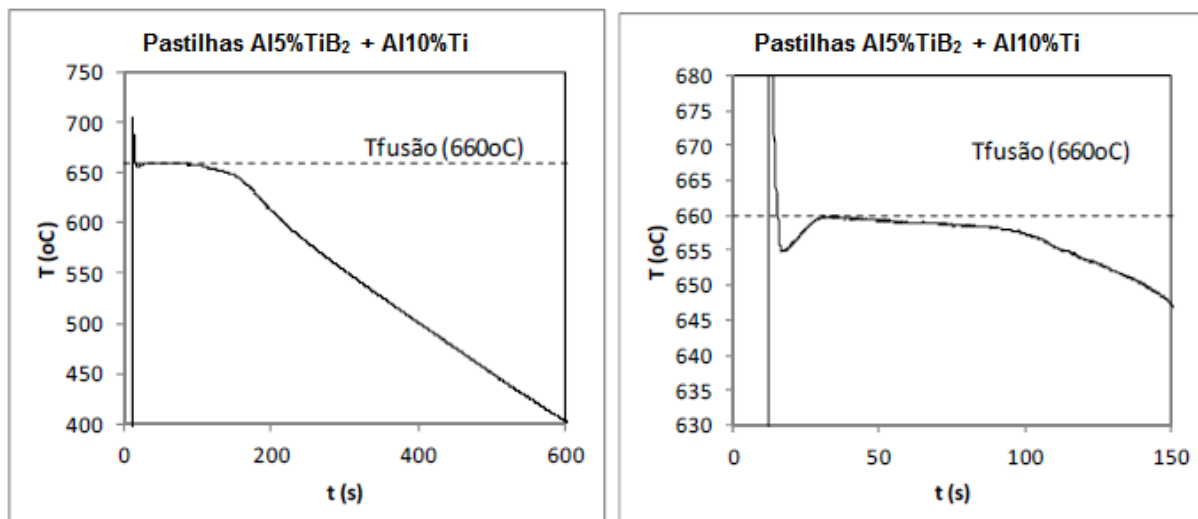
O vazamento ocorreu a uma temperatura aproximada de 700°C. A massa das pastilhas, o teor de TiB₂ e a massa de alumínio de cada corrida foi calculada segundo a seguinte relação:

$$m_b = 1.45 \frac{\%Ti(banho)}{\%TiB_2(brique)} \times Massa\ do\ Banho \quad *$$
(4.1)

* fórmula utilizada em todas as corridas.

Nesta corrida o teor de TiB₂ no banho foi de 0,15%p, utilizou-se também uma pequena massa de 0,5 g de Al+10%Ti. A curva de resfriamento obtida pode ser observada na Figura 4.8.

Figura 4.8 - Gráfico da curva de resfriamento da corrida 02 - Inoculação com pastilhas de Al5%TiB₂, moagem no moinho Planetário, 22hs + Ti residual.



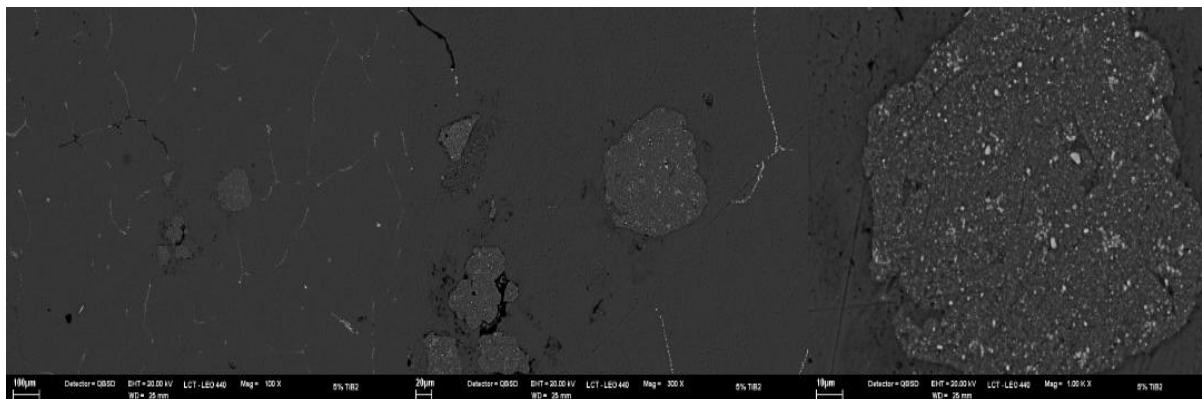
Fonte: O autor.

Percebeu-se durante a etapa de inserção das pastilhas no banho metálico que as mesmas aparentemente não fundiram completamente. Existem hipóteses de sinterização do TiB₂ e efeito dos óxido existente na superfície dos grãos.

Nota-se uma recalescência de aproximadamente 5°C que é um valor elevado para banhos inoculados [46], mas pode estar indicando a presença de grãos equiaxiais que não se formam sem a adição. De qualquer forma, os grãos não estão tão refinados, mas a estrutura colunar foi destruída. Isto explica a presença de grãos equiaxiais (existência de recalescência) e grãos relativamente grandes (recalescência relativamente grande). Este comportamento está consistente com o desaparecimento das pastilhas, ou seja, realmente algum TiB₂ foi incorporado.

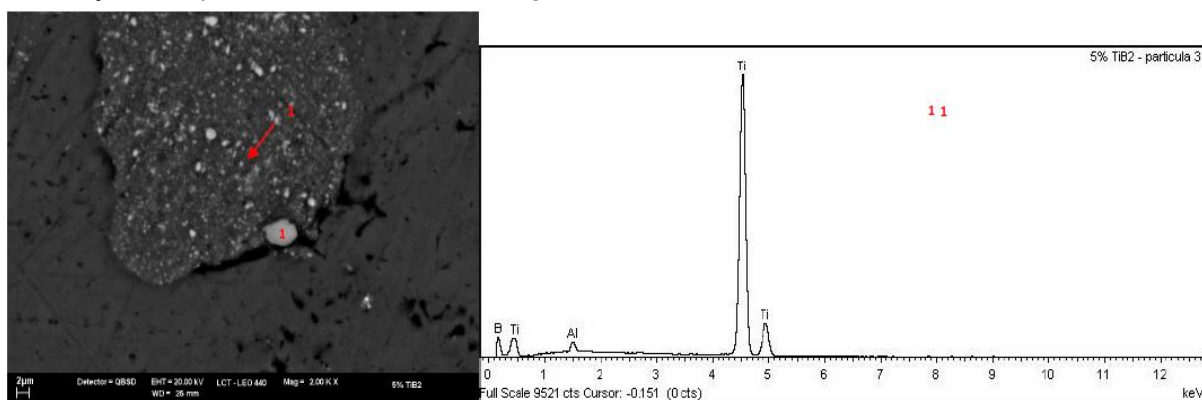
As figuras 4.9, 4.10 e 4.11, revelam aglomerados constituídos principalmente de alumínio e titânio, encontrados após a preparação metalográfica e microanálise química por EDS e que confirmam que partes das pastilhas não dissolveram completamente.

Figura 4.9 – Micrografia da presença de aglomerados de Al+Ti encontrados na corrida 02 - Inoculação com pastilhas de Al5%TiB₂, moagem no moinho Planetário, 22hs + Ti residual.



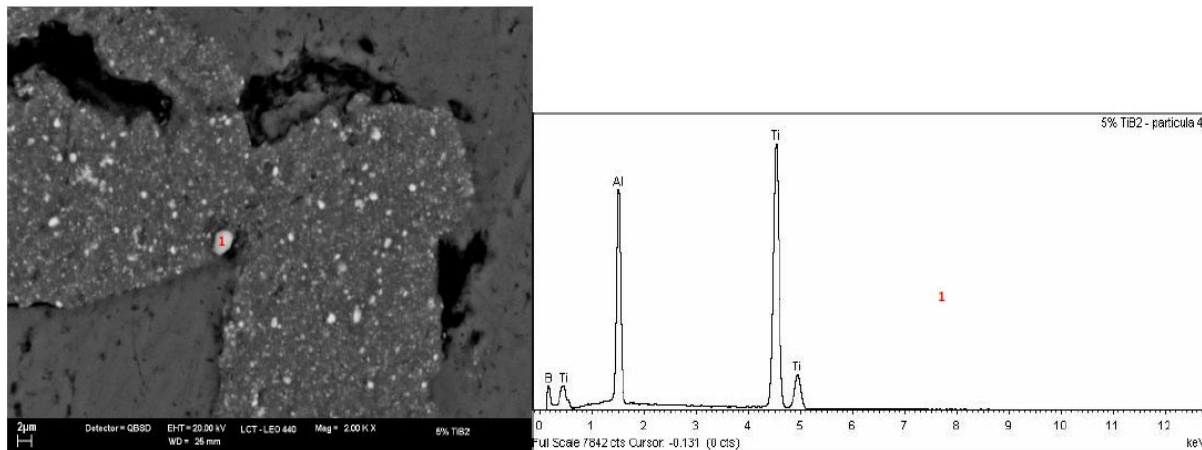
Fonte: O autor.

Figura 4.10 - Análise por EDS da presença de aglomerados de Al+Ti encontrados na corrida 02 - Inoculação com pastilhas de Al5%TiB₂, moagem no moinho Planetário, 22hs + Ti residual.



Fonte: O autor.

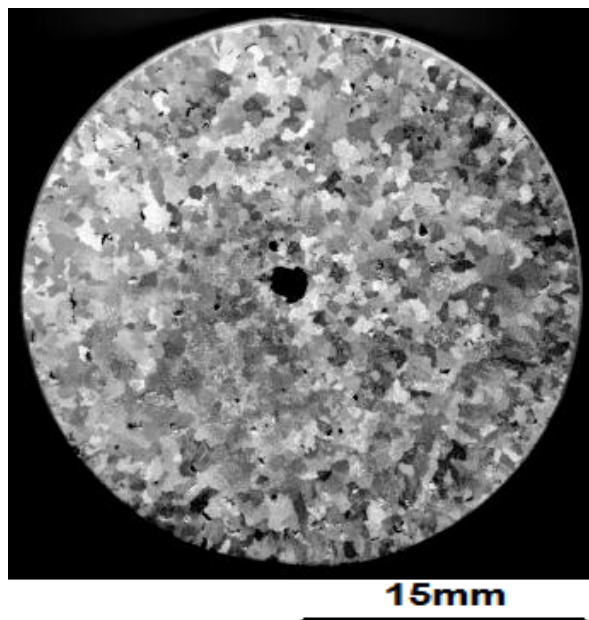
Figura 4.11 - Análise por EDS da presença de aglomerados de Al+Ti encontrados na corrida 02 - Inoculação com pastilhas de Al5%TiB₂, moagem no moinho Planetário, 22hs + Ti residual.



Fonte: O autor.

Nesta corrida, a temperatura de vazamento foi baixa (700°C) o que dificulta a dissolução e homogeneização das pastilhas de TiB_2 e também da liga de $\text{Al10\%Ti}$.

Figura 4.12 - Macrografia da corrida 02 - Inoculação com pastilhas de $\text{Al5\%TiB}_2$, moagem no moinho Planetário, 22hs + Ti residual.



Fonte: O autor.

Por meio da figura 4.12 percebe-se que a adição das pastilhas e Ti resultou em um efeito de refino. Como o objetivo do estudo é verificar o efeito no refino das partículas de TiB_2 apenas, seria importante um novo ensaio com TiB_2 em pastilhas de $\text{Al3\%TiB}_2$ para evitar o aparecimento de aglomerados e sem a adição de Ti para confirmar o resultado da corrida 02.

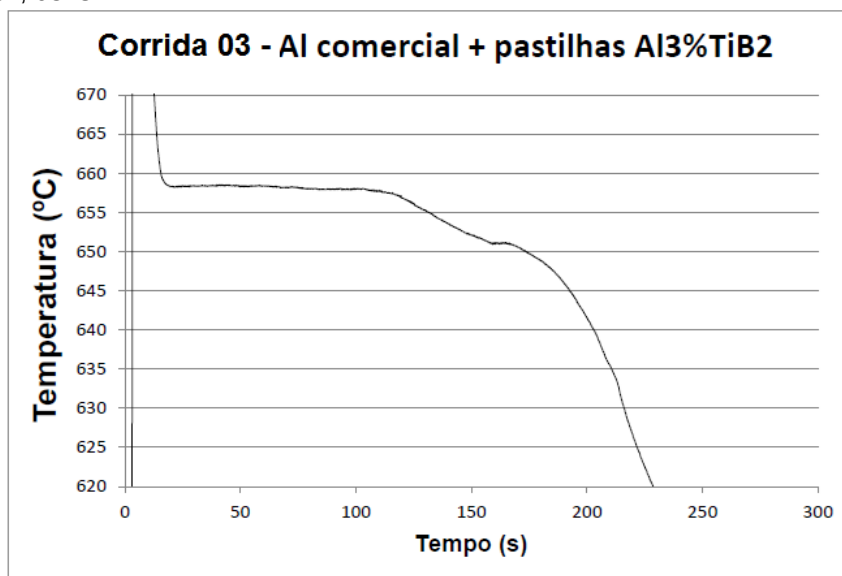
4.1.4 Corrida 03 – Inoculação com pastilhas de $\text{Al3\%TiB}_2$, moagem no moinho Spex, 08 hs.

Em decorrência dos problemas observados em função da temperatura de vazamento baixa da corrida anterior, a partir destas a temperatura de vazamento foi mantida por volta de 800°C.

Como as moagens no moinho Planetário não se mostraram totalmente eficientes, devido a dificuldade por adesão das partículas nas paredes do jarro, optou-se por utilizar o moinho Spex, modelo 8000M, por este ser mais energético quando comparado ao moinho Planetário Pulverisette 7. Diferentemente do ocorrido

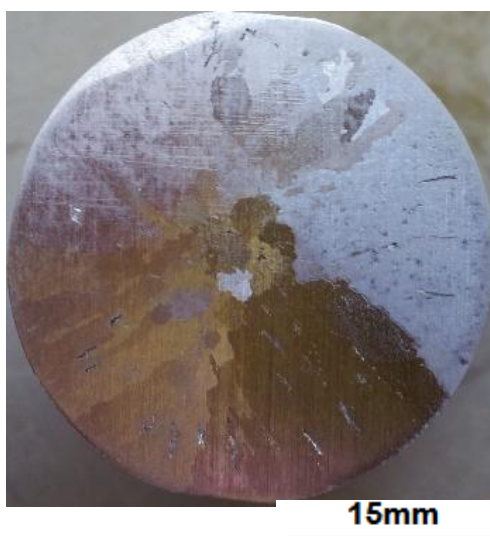
no moinho planetário, a adesão dos pós na parede do jarro foi muito menor. Nesta corrida foram empregadas pastilhas de $\text{Al3\%TiB}_2$, ou seja, 03%p de TiB_2 e 97%p de alumínio, moídos por 08 horas, com utilização de 3% de ácido esteárico como Agente de Controle de Processo. O teor de TiB_2 no banho foi de 0,15%. As figuras 4.13 e 4.14 mostram a curva de resfriamento e a macrografia respectivamente.

Figura 4.13 – Curva de resfriamento da corrida 03 - Inoculação com pastilhas de $\text{Al3\%TiB}_2$, moagem no moinho Spex, 08hs.



Fonte: O autor.

Figura 4.14- Macrografia da corrida 03 - Inoculação com pastilhas de $\text{Al3\%TiB}_2$, moagem no moinho Spex, 08hs.

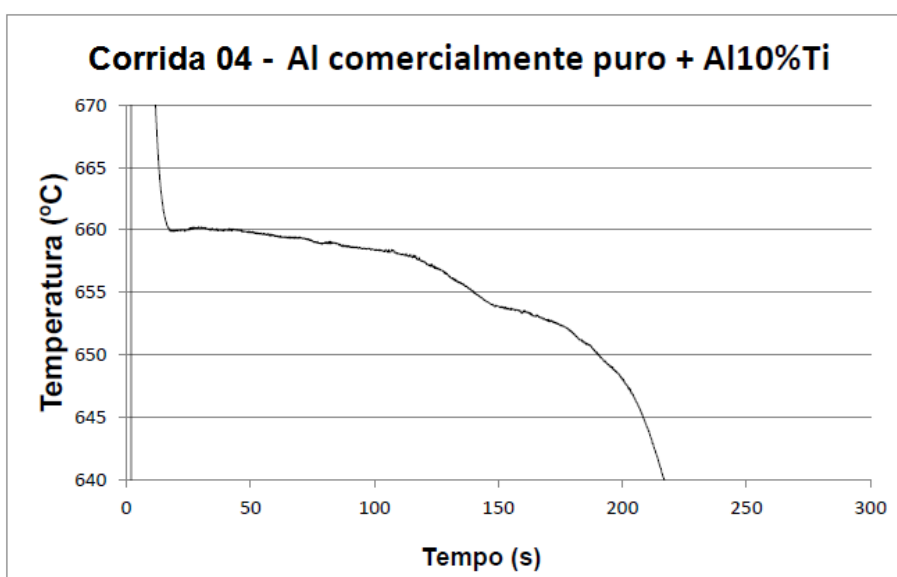


Fonte: O autor.

4.1.5 Corrida 04 -Alumínio Comercialmente Puro + Al10%Ti

Nesta corrida houve o emprego apenas de uma massa de 2,5 g da liga Al10%Ti comercial no banho metálico de alumínio. Este ensaio deu-se pelo fato de verificar a eficiência do titânio isoladamente, pois estudos anteriores já comprovaram sua eficácia para o refinamento de grãos em ligas de alumínio. As figura 4.15 e 4.16 mostram os resultados obtidos.

Figura 4.15 – Curva de resfriamento da corrida 04 – alumínio comercialmente puro + Al10%Ti.



Fonte: O autor.

Figura 4.16 - Macrografia da corrida 04 – alumínio comercialmente puro + Al10%Ti comercial.



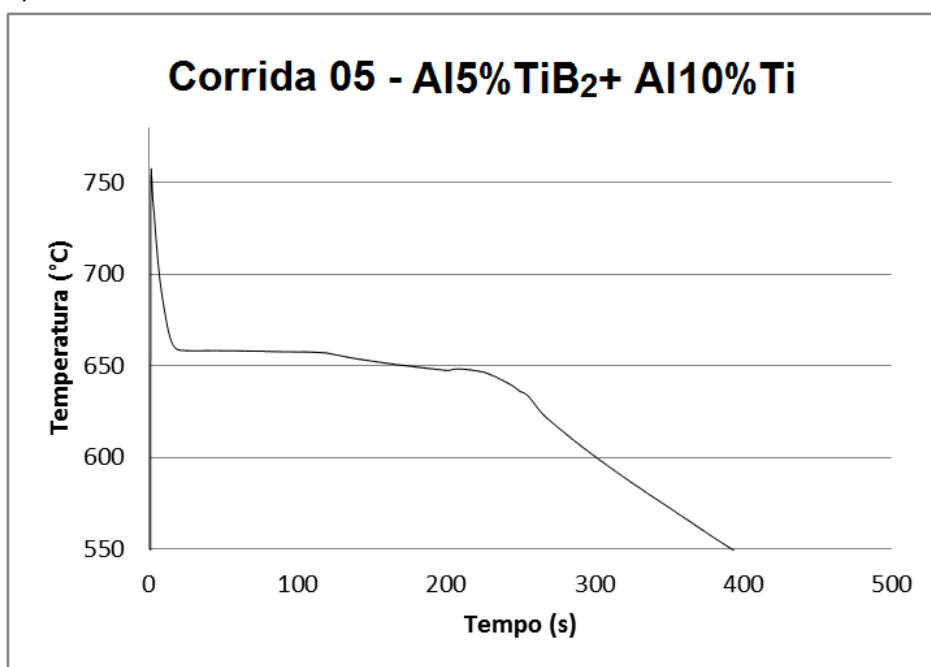
Fonte: O autor.

Um efeito de refino pode ser observado, pois a estrutura de grãos colunares foi quebrada, porém o refino ainda é pequeno, com grande variância de tamanho de grão.

4.1.6 Corrida 05 - Inoculação com pastilhas de $\text{Al5\%TiB}_2$, moagem no moinho Spex, 08 hs + $\text{Al10\%Ti}$ comercial

Nesta corrida foram empregadas pastilhas de $\text{Al5\%TiB}_2$, ou seja, 05%p de TiB_2 e 95%p de alumínio, moídos por 08 horas, com utilização de 3% de ácido esteárico como Agente de Controle de Processo. O vazamento ocorreu a uma temperatura de 750°C . Durante o banho, foi inserida uma massa de 2,5g de $\text{Al10\%Ti}$ comercial. A percentagem total de TiB_2 no banho foi de 0,15%. As figura 4.17 e 4.18 revelam os resultados obtidos.

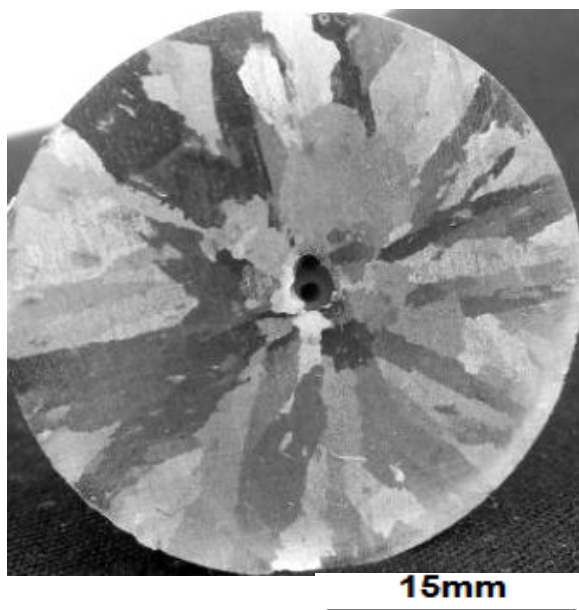
Figura 4.17 – Curva de resfriamento da corrida 05 - Inoculação com pastilhas de $\text{Al5\%TiB}_2$, moagem no moinho Spex, 08hs + $\text{Al10\%Ti}$ comercial.



Fonte: O autor.

A figura 4.18 revela uma macroestrutura colunar, sem refino, isso pode ser explicado pelo desvio da temperatura de vazamento nesta corrida, que foi de 750°C , abaixo da temperatura estabelecida de 800°C .

Figura 4.18 - Macrografia da corrida 05 - Inoculação com pastilhas de $\text{Al}5\%\text{TiB}_2$, moagem no moinho Spex, 08hs + $\text{Al}10\%\text{Ti}$ comercial.

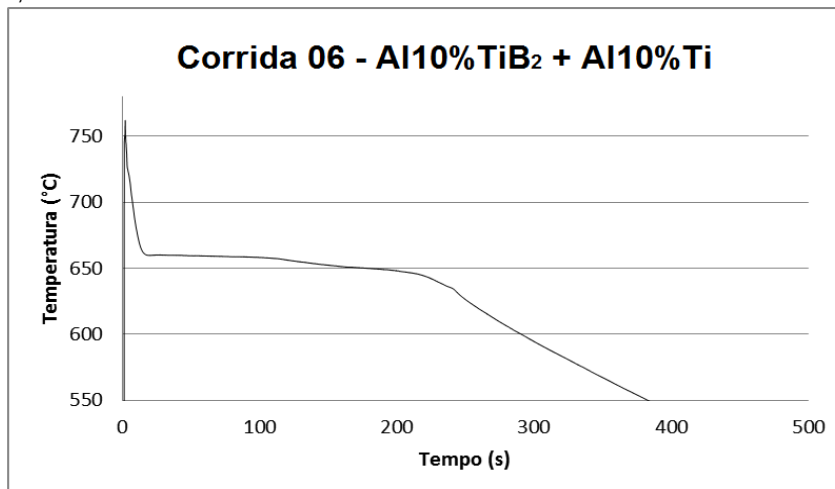


Fonte: O autor.

4.1.7 Corrida 06 - Inoculação com pastilhas de $\text{Al}10\%\text{TiB}_2$, moagem no moinho Spex, 08 hs + $\text{Al}10\%\text{Ti}$ comercial

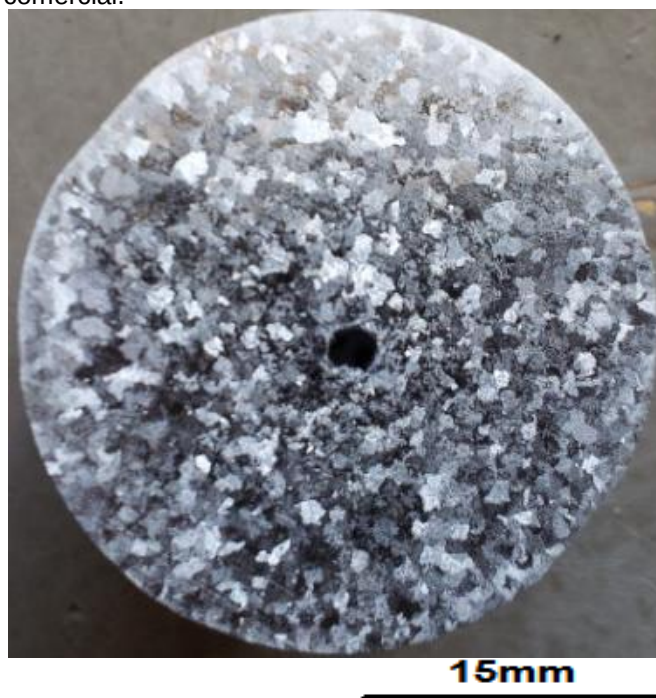
Foram empregadas pastilhas de $\text{Al}10\%\text{TiB}_2$, ou seja, 10%p de TiB_2 e 90%p de alumínio, moídos por 08 horas, com utilização de 3% de ácido esteárico como Agente de Controle de Processo. O vazamento ocorreu a uma temperatura aproximada de 800°C . Durante o banho, foi inserida uma massa de 2,5g de $\text{Al}10\%\text{Ti}$ comercial. A percentagem total de TiB_2 no banho foi de 0,15%. As figuras 4.19 e 4.20 revelam os resultados obtidos.

Figura 4.19 – Curva de resfriamento da corrida 06 - Inoculação com pastilhas de $\text{Al10\%TiB}_2$, moagem no moinho Spex, 08hs + $\text{Al10\%Ti}$ comercial.



Fonte: O autor.

Figura 4.20 - Macrografia da corrida 06 - Inoculação com pastilhas de $\text{Al10\%TiB}_2$, moagem no moinho Spex, 08hs + $\text{Al10\%Ti}$ comercial.



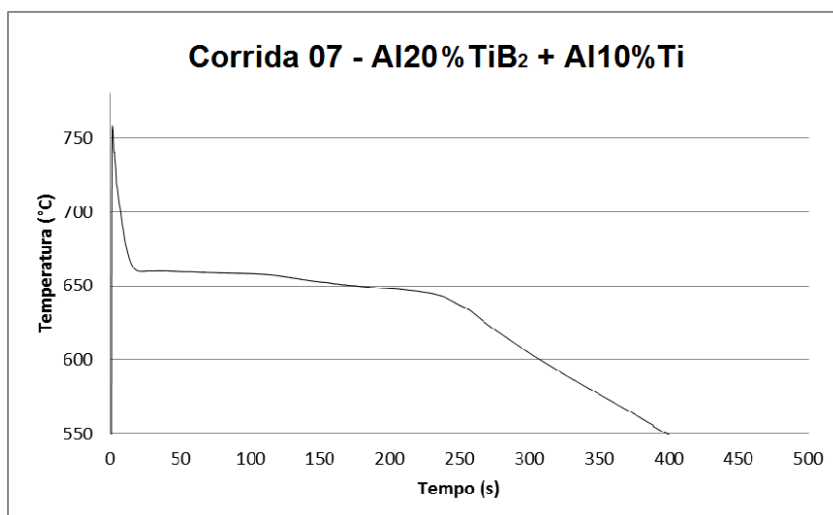
Fonte: o Autor.

4.1.8 Corrida 07 - Inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$, moagem no moinho Spex, 08 hs + $\text{Al10\%Ti}$ comercial

Nesta corrida foram empregadas pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$, ou seja, 20%p de TiB_2 e 80%p de alumínio, moídos por 08 horas, com utilização de 3% de ácido

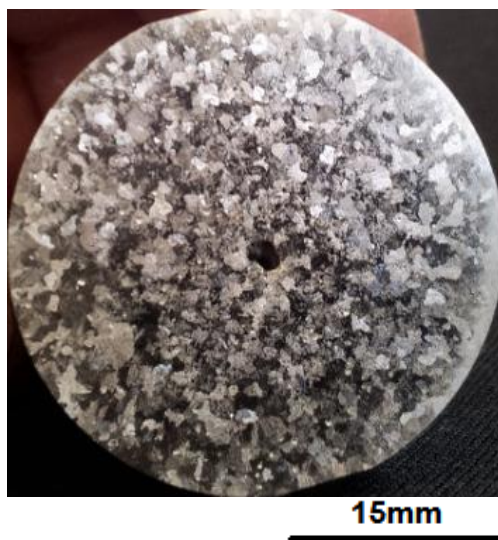
esteárico como Agente de Controle de Processo. O vazamento ocorreu a uma temperatura aproximada de 800°C. Durante o banho, foi inserida uma massa de 2,5g de Al10%Ti comercial. A percentagem total de TiB_2 no banho foi de 0,15%. As figuras 4.21 e 4.22 revelam a curva de resfriamento e a macrografia obtida.

Figura 4.21 – Curva de resfriamento da corrida 07 - Inoculação com pastilhas de Al20% TiB_2 , moagem no moinho Spex, 08hs + Al10%Ti comercial.



Fonte: O autor.

Figura 4.22 - Macrografia da corrida 07 - Inoculação com pastilhas de Al20% TiB_2 , moagem no moinho Spex, 08hs + Al10%Ti comercial.



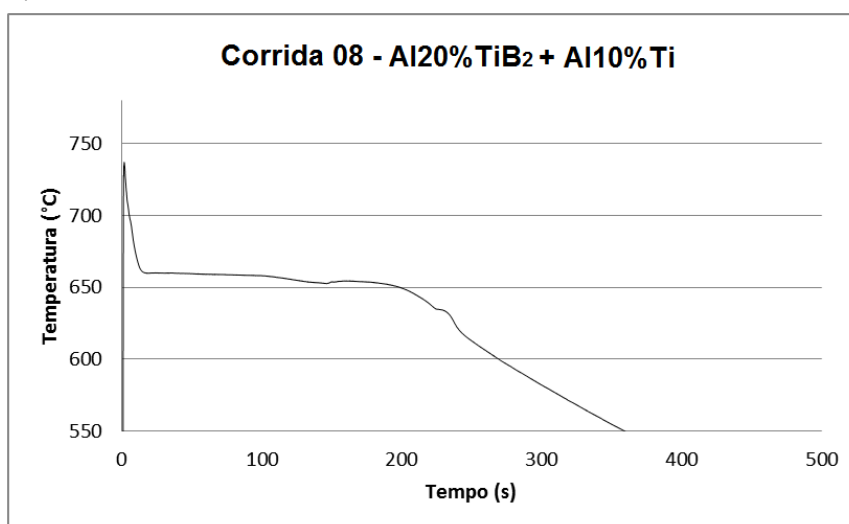
Fonte: O autor.

A macrografia apresenta grãos equiaxiais, porém pode ser observada uma variação de tamanho de grão.

4.1.9 Corrida 08 - Inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$, moagem no moinho Spex, 16 hs + $\text{Al10\%Ti}$ comercial

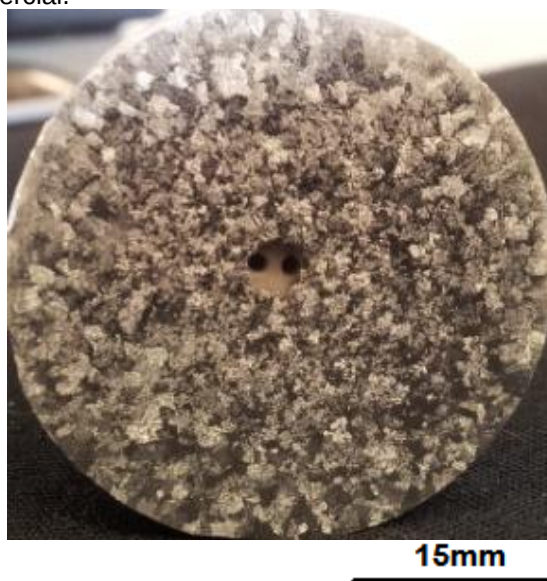
Nesta corrida o que difere da corrida anterior foi o incremento no tempo e moagem de 08 para 16 horas. Da mesma forma, como nas corridas anteriores o vazamento se deu a uma temperatura aproximada de 750°C . Durante o banho, foi inserida uma massa de 2,5g de $\text{Al10\%Ti}$ comercial. A percentagem total de TiB_2 no banho foi de 0,15%.

Figura 4.23 – Curva de resfriamento da corrida 08 - Inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$, moagem no moinho Spex, 16hs + $\text{Al10\%Ti}$ comercial.



Fonte: O autor.

Figura 4.24 - Macrografia da corrida 08 - Inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$, moagem no moinho Spex, 08hs + $\text{Al10\%Ti}$ comercial.

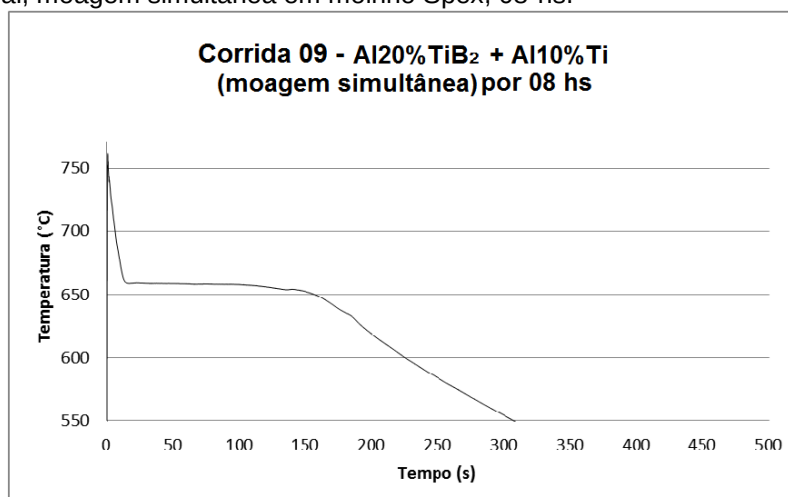


Fonte: O autor.

4.1.10 Corrida 09 - Inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$ e $\text{Al10\%Ti}$ comercial, moagem simultânea no moinho Spex, 08 hs.

Nas corridas anteriores a liga $\text{Al10\%Ti}$ era adicionada ao banho metálico na fração de 2,5g retirada do próprio lingote comercial. A ideia nesta corrida foi de criar as pastilhas de AlTiB_2 já com a massa de 2,5g incluída, ou seja, a moagem foi executada com o TiB_2 + $\text{Al10\%Ti}$ juntos. Novamente foi respeitado o teor de 0,15% de TiB_2 no banho. A curva de resfriamento e a macrografia são mostradas nas figuras 4.25 e 4.26.

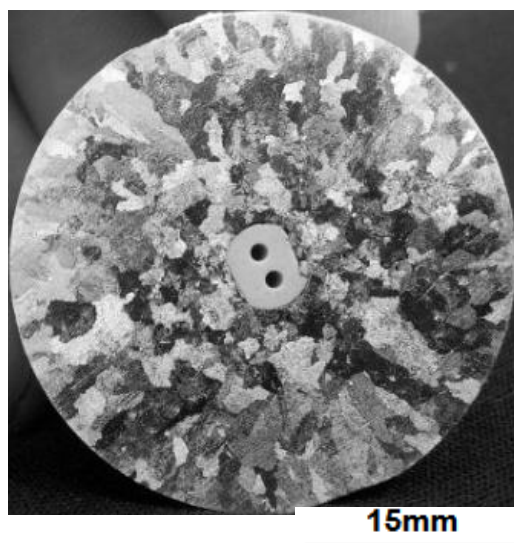
Figura 4.25 – Curva de resfriamento da corrida 09 - Inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$ e $\text{Al10\%Ti}$ comercial, moagem simultânea em moinho Spex, 08 hs.



Fonte: O autor.

Através da figura 4.26, é nítida que a tentativa de incorporação da liga comercial $\text{Al10\%Ti}$ a moagem não funcionou, a inoculação dos grãos foi menor quando comparado as corridas anteriores.

Figura 4.26 - Macrografia da corrida 09 - Inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$ e Al10Ti comercial, moagem simultânea em moinho Spex, 08 hs.

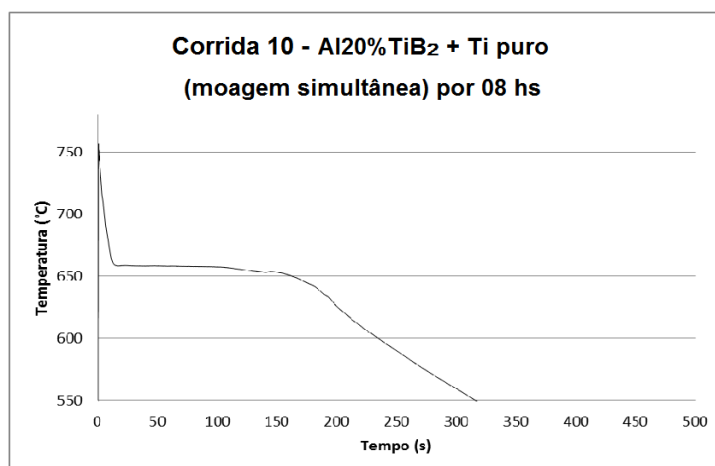


Fonte: O autor.

4.1.11 Corrida 10 - Inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$ + Ti puro, moagem simultânea no moinho Spex, 08 hs.

Conforme já dito anteriormente neste trabalho, e expresso pela literatura, o titânio, mesmo que seja na forma de elemento puro, pode atuar como refinador de grão, em ligas de alumínio. Com esse intuito e também como comparativo as demais corridas empregou-se pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$ juntamente com cavacos de uma barra de titânio comercial. Os resultados seguem a seguir e são apresentados pela figura 4.27 e 4.28.

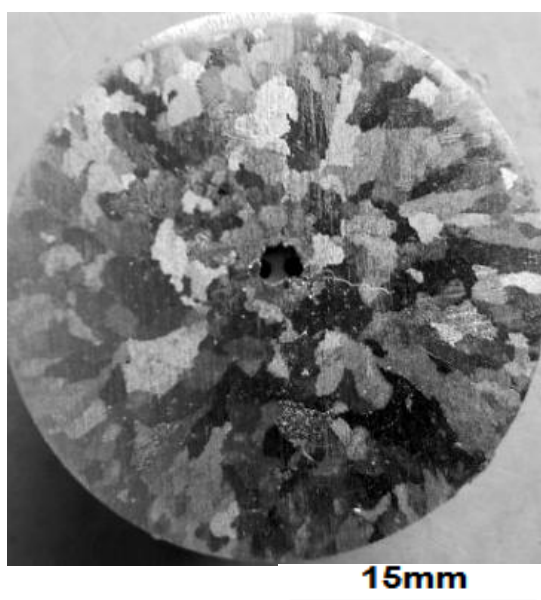
Figura 4.27 – Curva de resfriamento da corrida 10 - Inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$ + Ti puro, moagem simultânea em moinho Spex, 08 hs.



Fonte: O autor.

O efeito de refino de grão ocorreu, porém minimizado em comparação as outras corridas, conforme pode ser visto na figura 4.28. Para que a moagem seja realmente efetiva, uma combinação dos fenômenos de fratura e soldagem devem ser respeitada, sendo assim, uma explicação para o insucesso desta corrida, deu-se ao fato de haver um desequilíbrio entre a fratura (material frágil – titânio) e a soldagem (material dúctil – alumínio), além da hipótese de oxidação do titânio metálico.

Figura 4.28 - Macrografia da corrida 10 - Inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$ + Ti puro, moagem simultânea em moinho Spex, 08 hs.



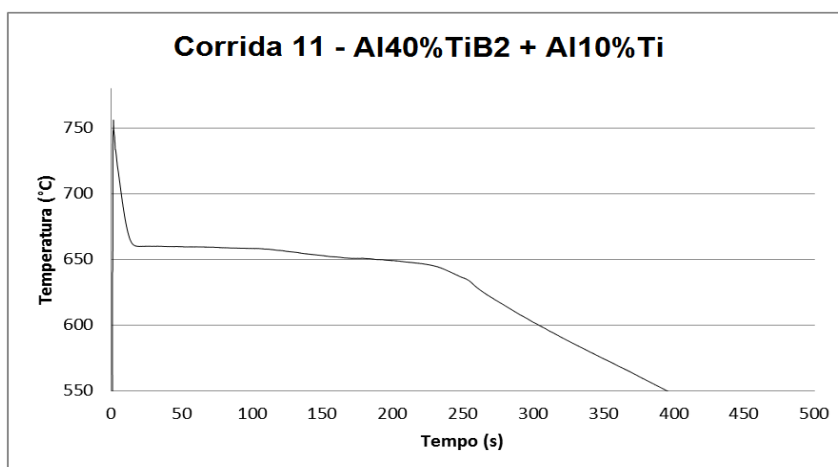
Fonte: O autor.

4.1.12 Corrida 11 - Inoculação com pastilhas de $\text{Al40\%TiB}_2$, moagem no moinho Spex, 08 hs + $\text{Al10\%Ti}$ comercial

Nesta corrida foram empregadas pastilhas de $\text{Al40\%TiB}_2$, ou seja, 40%p de TiB_2 e 60%p de alumínio, moídos por 08 horas, com utilização de 3% de ácido esteárico como Agente de Controle de Processo. O vazamento ocorreu a uma temperatura aproximada de 800°C . Durante o banho, foi inserida uma massa de 2,5g de $\text{Al10\%Ti}$ comercial. A percentagem total de TiB_2 no banho foi de 0,15%. Os resultados são mostrados através das figuras 4.29 e 4.30.

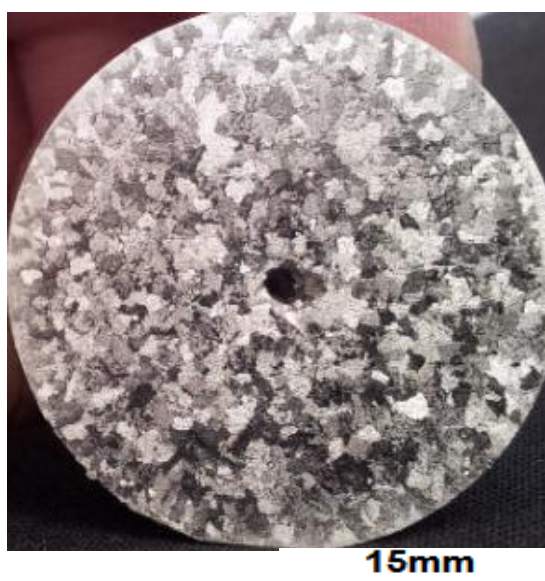
Os resultados são similares aos demais obtidos em corridas anteriores, quando empregado as pastilhas de TiB_2 e a liga comercial de $\text{Al10\%Ti}$.

Figura 4.29 – Curva de resfriamento da corrida 11 - Inoculação com pastilhas de $\text{Al40\%TiB}_2$ + $\text{Al10\%Ti}$ comercial, moinho Spex, 08 hs.



Fonte: O autor.

Figura 4.30 - Macrografia da corrida 11 - Inoculação com pastilhas de $\text{Al40\%TiB}_2$ + $\text{Al10\%Ti}$ comercial, moinho Spex, 08 hs.



Fonte: O autor.

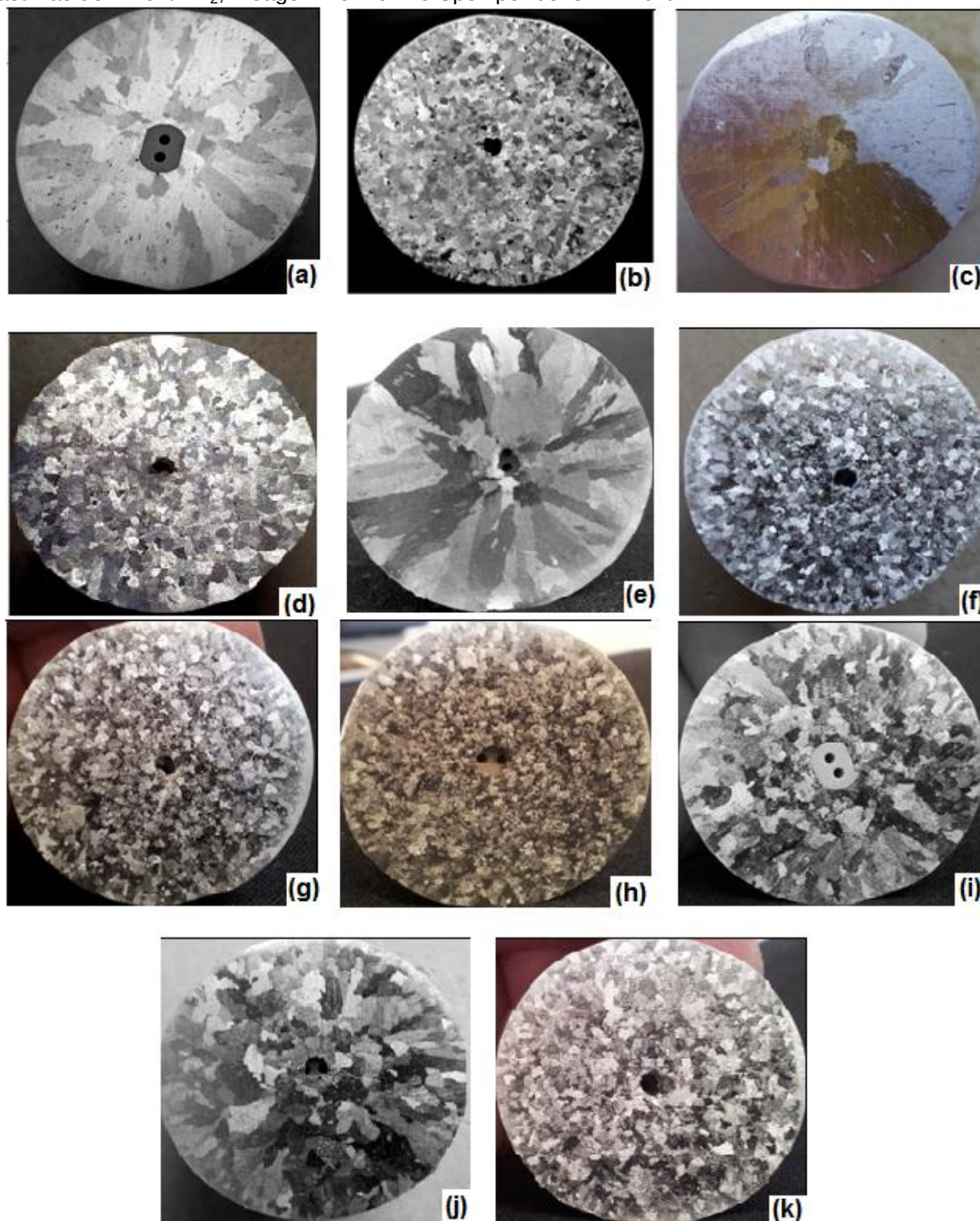
A figura 4.31 mostra um comparativo de todas as corridas preliminares. Algumas conclusões iniciais podem ser tomadas, observando o conjunto de amostras obtidas e estudos anteriores [50]. Na macrografia do alumínio puro (a), é observada a formação de grãos colunares e grandes. Os resultados da moagem simultânea do TiB_2 com a liga de $\text{Al10\%Ti}$ (i) e também com titânio puro (j) apresentarem tamanho de grão variando de 3 a 5mm aproximadamente, mostraram-se menos eficazes quando comparadas as demais corridas, alumínio puro + $\text{Al10\%Ti}$ (d) tamanho de grão de 3 a 4mm, inoculação com pastilhas de $\text{Al10\%TiB}_2$ +

Al10%Ti (f) grãos de tamanho aproximado de 1mm, inoculação com pastilhas de Al20%TiB₂ moídas no SPex por 08hs + Al10%Ti (g) e inoculação com pastilhas de Al20%TiB₂ moídas no SPex por 08hs + Al10%Ti (h) com grãos variando entre 05 a 1mm. Na macrografia (d) onde é empregado somente a liga Al10%Ti, ocorre um efeito de refino, conforme proposto pela teoria do soluto, mas este refino é muito maior quando adiciona-se as pastilhas de TiB₂.

Outro ponto importante é que não houve diferença substancial nas amostras em função do tempo de moagem das pastilhas, ou seja, parece que a diferença de 08 horas de moagem não gera mudanças na macroestrutura final após a solidificação.

Durante as corridas encontrou-se dificuldade para que as pastilhas fossem incorporadas ao banho, mesmo após o emprego de agitação mecânica manual, talvez pela alta área superficial das pastilhas após a moagem, resultando em elevados níveis de óxidos na superfície.

Figura 4.31 – Comparativo das macrografias das corridas iniciais. (a) alumínio puro, (b) inoculação com pastilhas de $\text{Al5\%TiB}_2$, moagem no moinho planetário por 22hs + $\text{Al10\%Ti}$, (c) inoculação com pastilhas de $\text{Al3\%TiB}_2$, moagem no moinho Spex por 08hs, (d) alumínio puro + $\text{Al10\%Ti}$, (e) inoculação com pastilhas de $\text{Al5\%TiB}_2$, moagem no moinho Spex por 08hs + $\text{Al10\%Ti}$, (f) inoculação com pastilhas de $\text{Al10\%TiB}_2$, moagem no moinho Spex por 08hs + $\text{Al10\%Ti}$, (g) inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$, moagem no moinho Spex por 08hs + $\text{Al10\%Ti}$, (h) inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$, moagem no moinho Spex por 16hs + $\text{Al10\%Ti}$, (i) inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$ e $\text{Al10\%Ti}$, moagem simultânea no moinho Spex por 08hs, (j) inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$ e titânio puro, moagem simultânea no moinho Spex por 08hs, (k) inoculação com pastilhas de $\text{Al40\%TiB}_2$, moagem no moinho Spex por 08hs + $\text{Al10\%Ti}$.



Fonte: O autor.

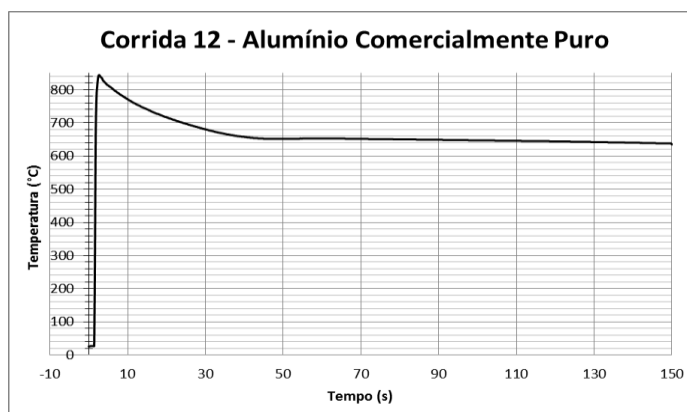
4.5 RESULTADOS/CORRIDAS FINAIS

Apesar de na maioria das corridas apresentadas durante o subcapítulo anterior apresentar um efeito de refino na microestrutura, este refino não foi acentuado, frustrando um pouco as expectativas iniciais do trabalho. Como em praticamente 100% das corridas, durante a inserção do inoculante no banho, ou seja das pastilhas de alumínio com diboreto de titânio, as mesmas não apresentaram boa molhabilidade, ficando estas sobre a superfície do banho mesmo com o agitação mecânico, necessitava-se de uma nova abordagem sobre o tema e a forma como estas pastilhas estavam sendo preparadas e inseridas. Através de conhecimentos adquiridos através da literatura e consultas a pesquisadores, obteve-se resultados muito mais significativos e eficazes que serão expostos a seguir.

4.5.2 Corrida 12 – corrida preliminar com alumínio puro

Como ocorreu no início deste trabalho (corrida 01), foi realizada uma corrida preliminar somente com o alumínio, para se obter a macro e microestrutura que servirá de referência para a posterior análise das estruturas obtidas com o emprego das pastilhas que contêm o TiB_2 . Esta análise se fez necessária novamente por utilizarmos nesta sequencia de corridas finais, um lingote de alumínio diferente das corridas iniciais, porém a variância da composição foi mínima, não alterando o efeito comparativo de todas as corridas realizadas. A figura 4.32 mostra a curva de resfriamento obtida neste ensaio.

Figura 4.32 – Curva de resfriamento da corrida 12 – Corrida preliminar com alumínio comercialmente puro.



Fonte: O autor.

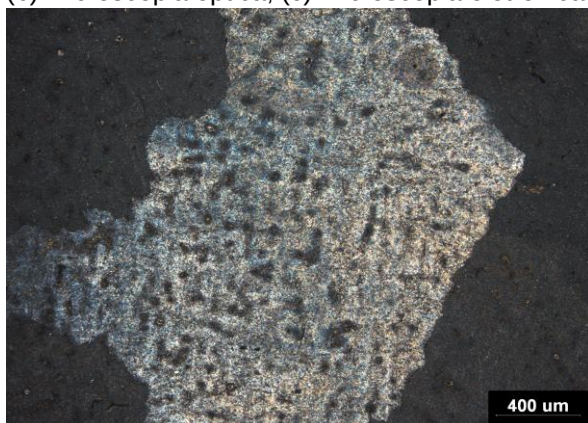
Figura 4.33 – Macrografia da corrida 12 – Corrida preliminar com alumínio comercialmente puro.



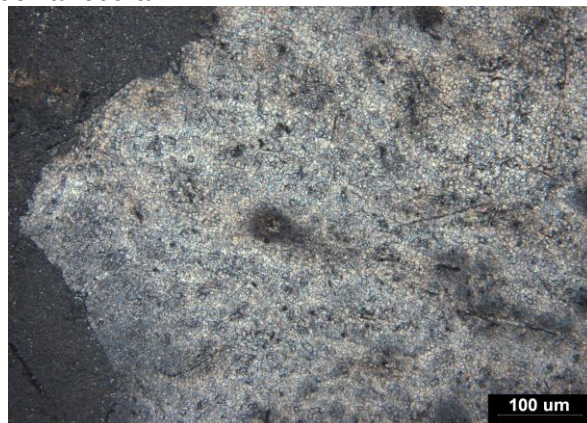
Fonte: O autor.

Como ocorreu na corrida 01, os grãos tiveram estrutura colunar, com aspecto bem grosseiro no que se refere ao tamanho de grão como pode ser observado na figura 4.33.

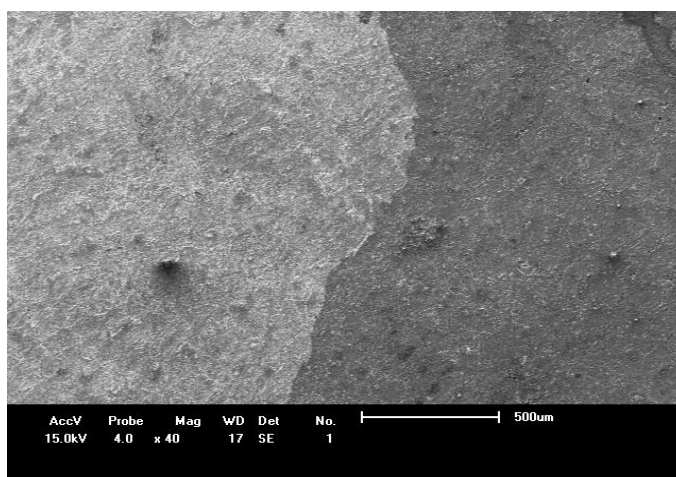
Figura 4.34 – Micrografia da corrida 12 – Corrida preliminar com alumínio comercialmente puro. (a) e (b) microscopia óptica, (c) microscopia eletrônica de varredura.



(a)



(b)



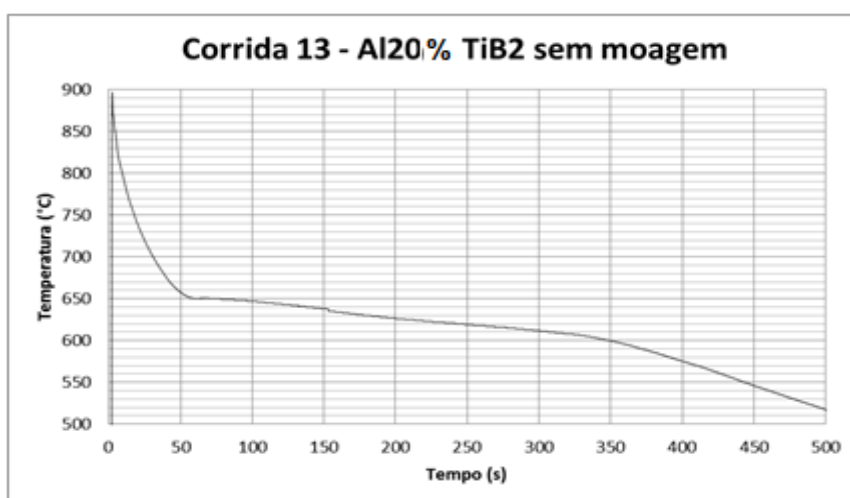
(c)

Fonte: O autor.

4.2.2 Corrida 13 - Inoculação com pastilhas de Al20%TiB₂ (0.15% TiB₂ no banho) sem moagem.

Para efetivamente comprovar que a moagem de alta energia, têm influência direta na microestrutura final, a corrida com pastilhas de alumínio e TiB₂ sem moagem se faz presente. Os resultados obtidos podem ser verificados através da figura 4.35 e 4.36.

Figura 4.35 – Curva de resfriamento da corrida 13 – Inoculação com pastilhas de Al20%TiB₂ sem moagem.



Fonte: O autor.

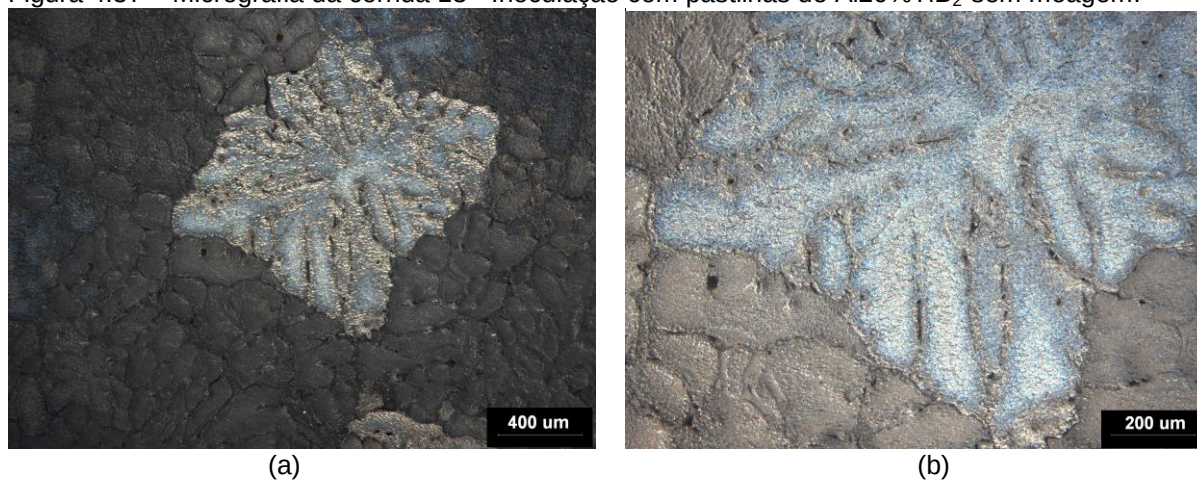
Figura 4.36 – Macrografia da corrida 13 - Inoculação com pastilhas de Al20%TiB₂ sem moagem.



Fonte: O autor.

Como indica a literatura, a inoculação com o TiB₂ causa o refino de grão, como pode ser visto nas figuras 4.36 e 4.37, esta última revelando as dentritas observadas na amostra.

Figura 4.37 – Micrografia da corrida 13 - Inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$ sem moagem.



Fonte: O autor.

Pode-se perceber que devido ao fato do TiB_2 estar presente no banho, um efeito de refino pode ser observado, com o desaparecimento da estrutura de grãos colunares, porém, novamente, o refino não foi acentuado.

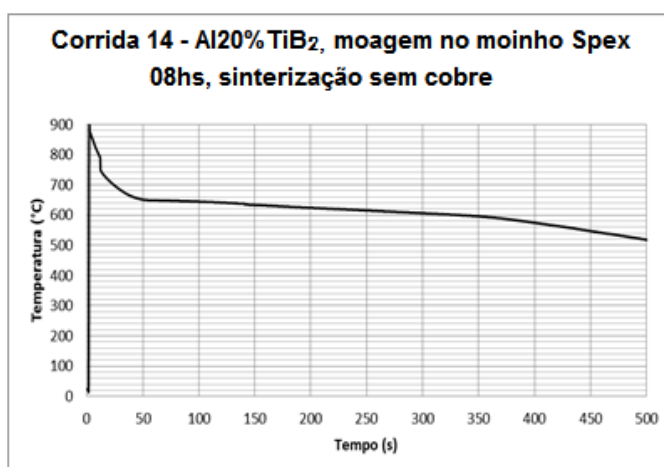
As próximas seis corridas foram realizadas com a utilização de pastilhas sinterizadas de Al20TiB_2 . Os resultados obtidos seguem na sequência.

4.2.3 Corrida 14 - Inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$ (0.15% TiB_2 no banho), moinho Spex, 08 hs, sinterização sem cobre.

As corridas que virão na sequência (corrida 14 a 19), foram executadas com as pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$ que passaram pelo processo de sinterização. A figura 4.38 mostra a curva de resfriamento obtida.

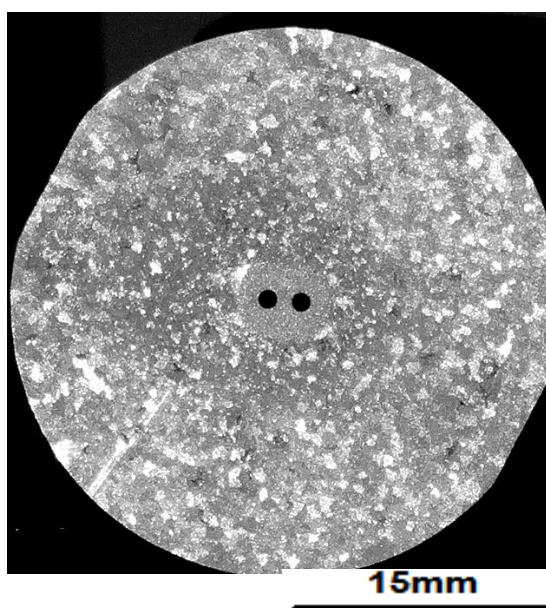
Conforme pode ser observado através das figuras 4.39 e 4.40 a inoculação com pastilhas que foram sinterizadas produziram resultados mais expressivos de refino de grão, com grãos de tamanho na ordem de $200\mu\text{m}$.

Figura 4.38 – Curva de resfriamento da corrida 14 – Inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$, moinho Spex, 08 hs, sinterização sem cobre.



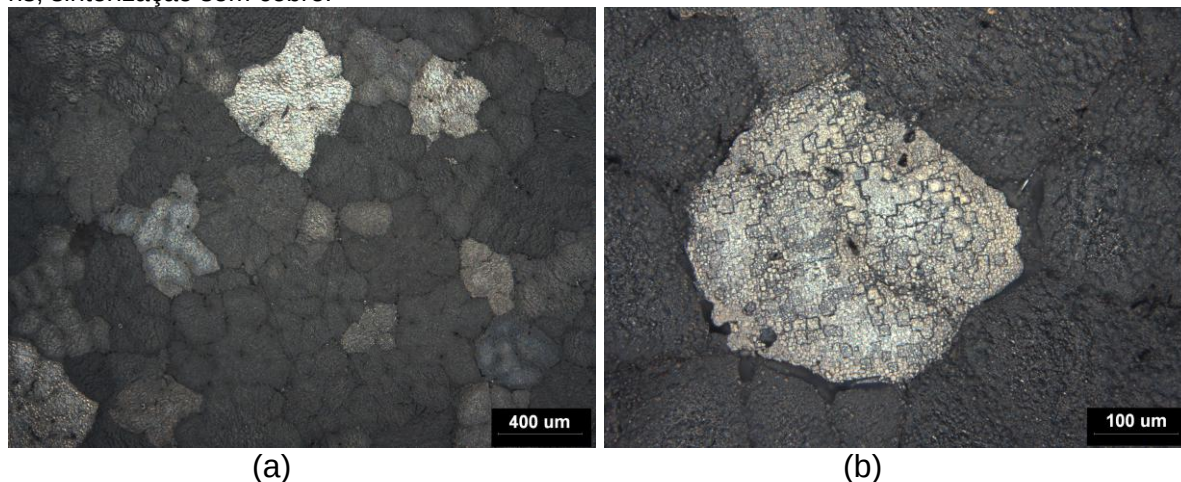
Fonte: O autor.

Figura 4.39 – Macrografia da corrida 14 – Inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$, moinho Spex, 08 hs, sinterização sem cobre.



Fonte: O autor.

Figura 4.40 – Micrografia da corrida 14 – Inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$, moinho Spex, 08 hs, sinterização sem cobre.

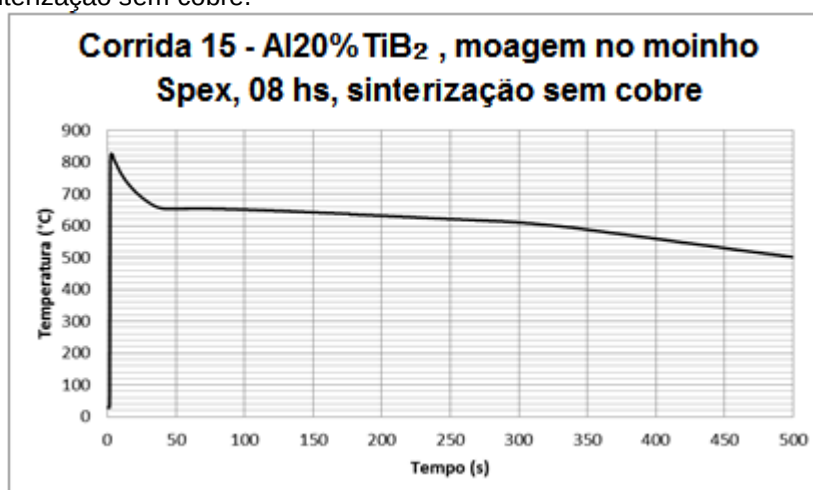


Fonte: O autor.

4.2.4 Corrida 15 - Inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$ (0.30% TiB_2 no banho), moagem no moinho Spex, 08 hs, sinterização sem cobre.

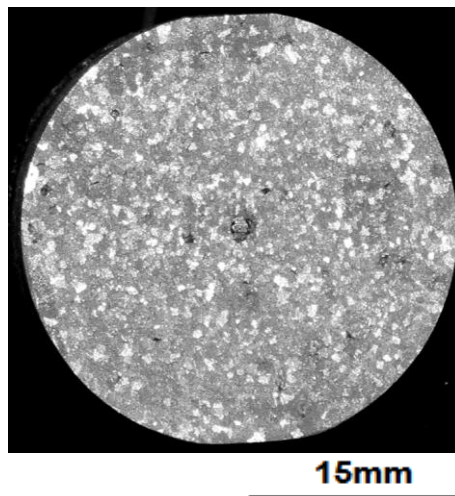
Nesta corrida foram empregadas pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$, moídas no moinho Spex por 08 horas e posteriormente sinterizadas à 600°C por 30 minutos. Os resultados são expressos pelas figuras 4.41, 4.42 e 4.43.

Figura 4.41 – Curva de resfriamento da corrida 15 – Inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$, moinho Spex, 08 hs, sinterização sem cobre.



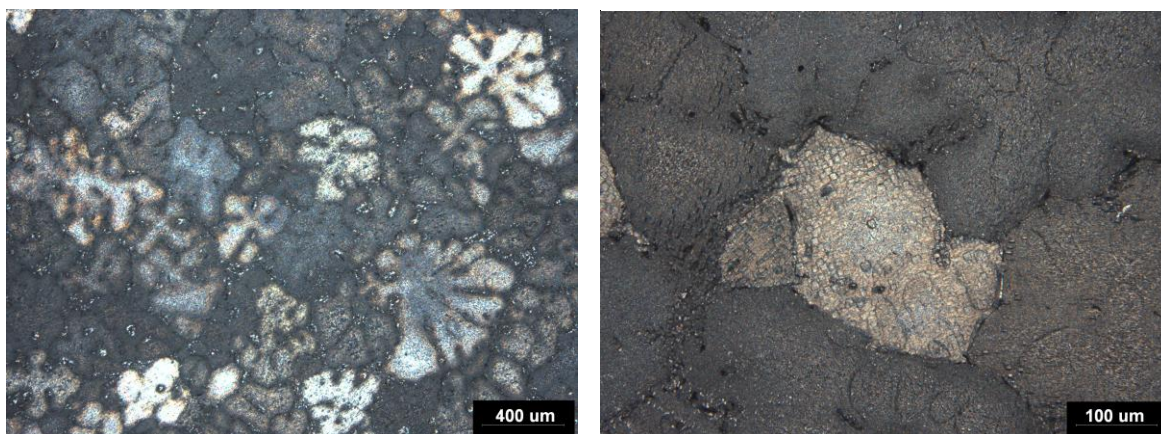
Fonte: O autor.

Figura 4.42 – Macrografia da corrida 15 – Inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$, moinho Spex, 08 hs, sinterização sem cobre.



Fonte: O autor.

Figura 4.43 – Micrografia da corrida 15 – Inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$, moinho Spex, 08 hs, sinterização sem cobre.



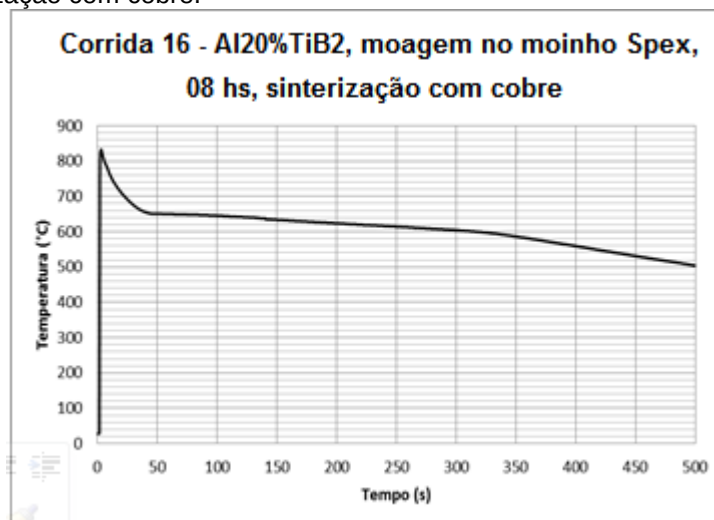
Fonte: O autor.

Comparativamente não houve grandes diferenças de microestrutura nas corridas 14 e 15, a primeira com 0,15%p TiB_2 e a segunda com 0,30%p de TiB_2 no banho.

4.2.5 Corrida 16 - Inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$ (0.15% TiB_2 no banho), moagem no moinho Spex, 08 hs, sinterização com cobre.

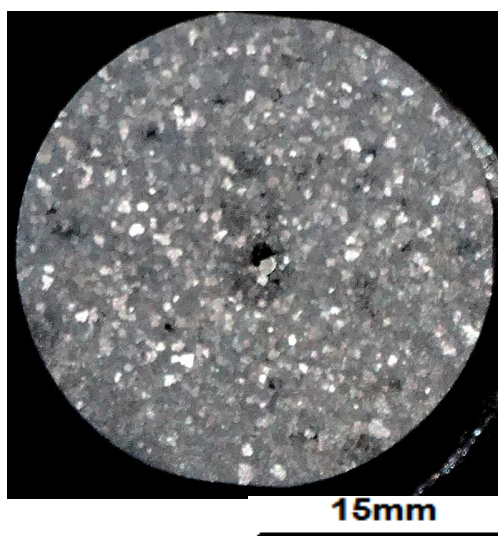
Nesta corrida foram empregadas pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$, moídas no moinho Spex por 08 horas e posteriormente sinterizadas à 600°C por 30 minutos na presença de cobre. Os resultados são expressos pelas figuras 4.44, 4.45 e 4.46.

Figura 4.44 – Curva de resfriamento da corrida 16 – Inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$, moinho Spex, 08 hs, sinterização com cobre.



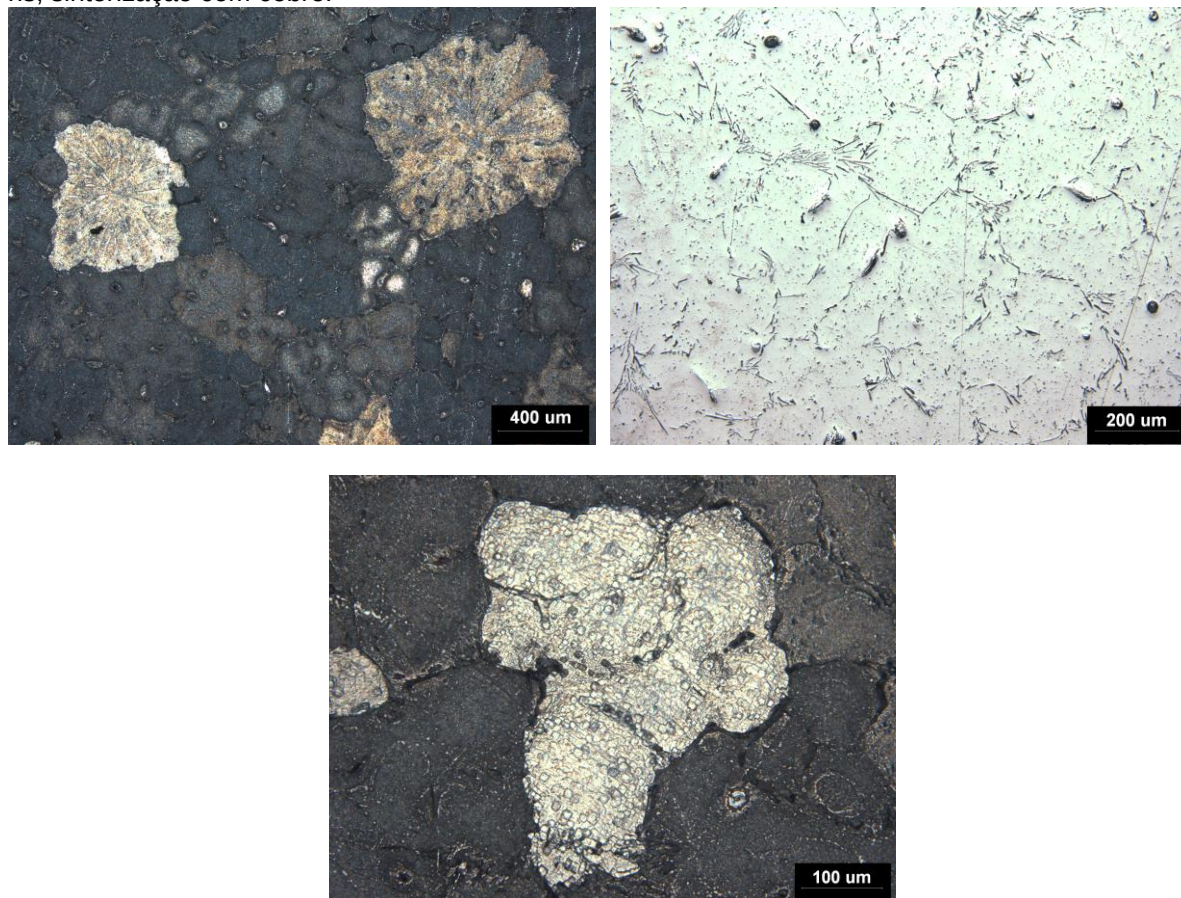
Fonte: O autor.

Figura 4.45 – Macrografia da corrida 16 – Inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$, moinho Spex, 08 hs, sinterização com cobre.



Fonte: O autor.

Figura 4.46 – Micrografia da corrida 16 – Inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$, moinho Spex, 08 hs, sinterização com cobre.



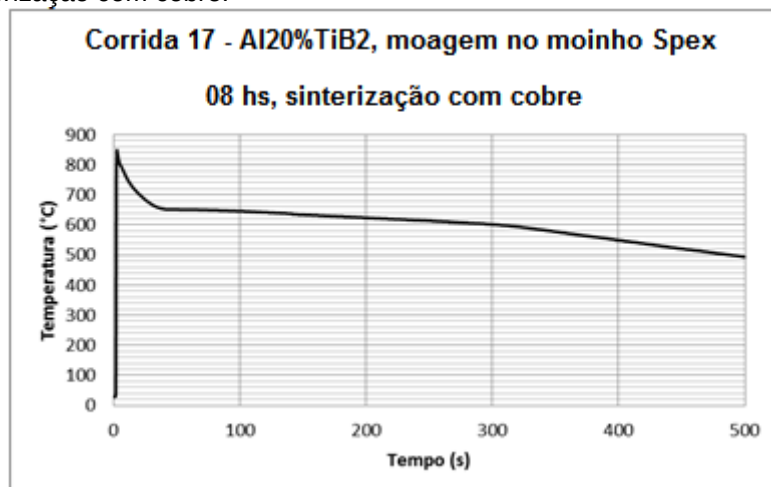
Fonte: O autor.

Como pode ser observado através da micrografia, há grãos variando da ordem de 200 a 500 μm .

4.2.6 Corrida 17 - Inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$ (0.30% TiB_2 no banho), moagem no moinho Spex, 08 hs, sinterização com cobre.

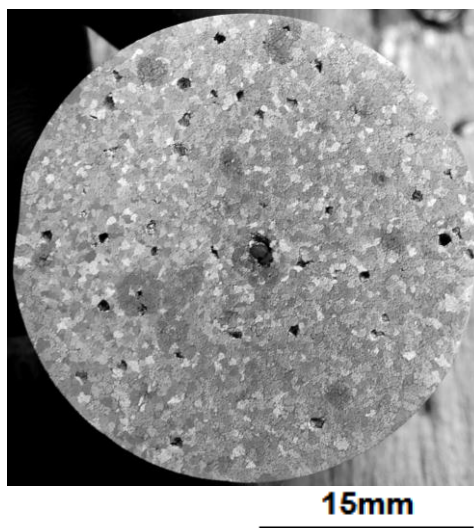
Nesta corrida foram empregadas pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$, moídas no moinho Spex por 08 horas e posteriormente sinterizadas à 600°C por 30 minutos na presença de cobre, o teor de TiB_2 no banho foi de 0,30%p. Os resultados são expressos pelas figuras 4.47, 4.48 e 4.49.

Figura 4.47 – Curva de resfriamento da corrida 17 – Inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$, moinho Spex, 08 hs, sinterização com cobre.



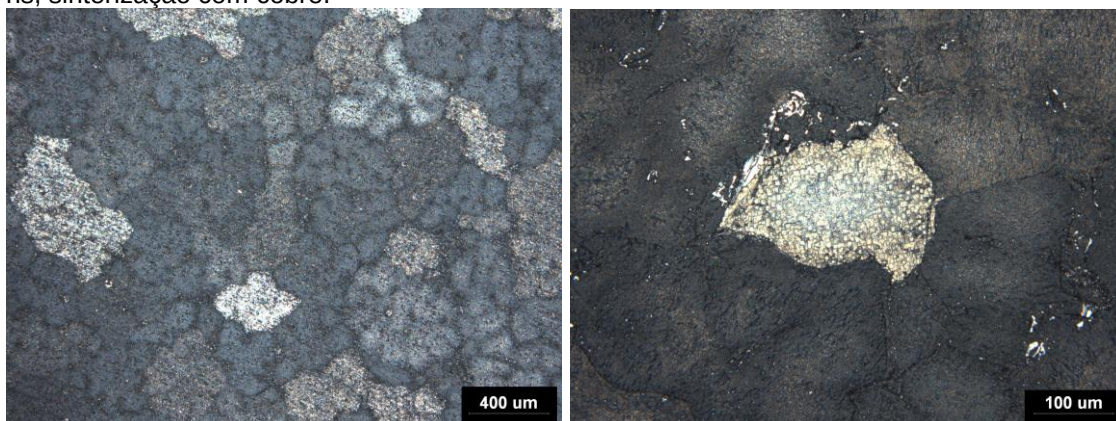
Fonte: O autor.

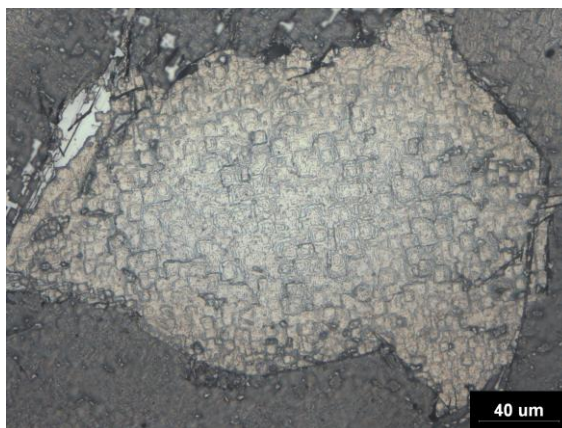
Figura 4.48 – Macrografia da corrida 17 – Inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$, moinho Spex, 08 hs, sinterização com cobre.



Fonte: O autor.

Figura 4.49 – Micrografia da corrida 17 – Inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$, moinho Spex, 08 hs, sinterização com cobre.





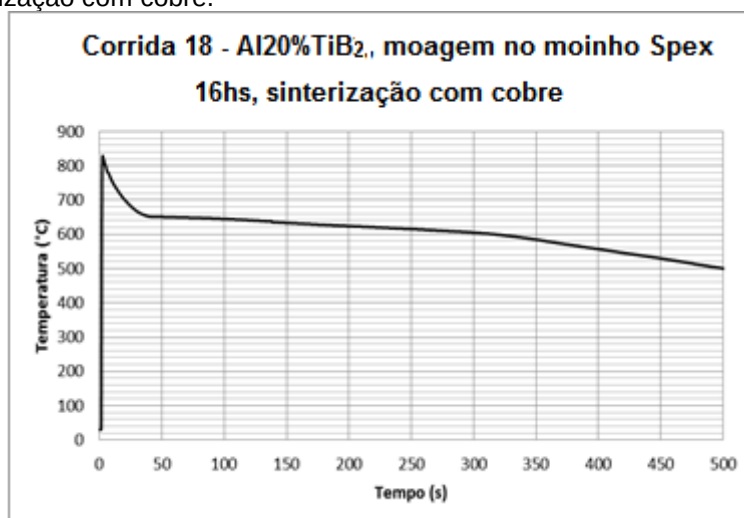
Fonte: O autor.

Novamente os grãos ficaram com tamanhos próximos de 100 e 400μm e o aumento do teor de TiB_2 de 0,15 para 0,30%p parece não ter sido decisivo na microestrutura final.

4.2.7 Corrida 18 - Inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$ (0.15% TiB_2 no banho), moagem no moinho Spex, 16 hs, sinterização com cobre.

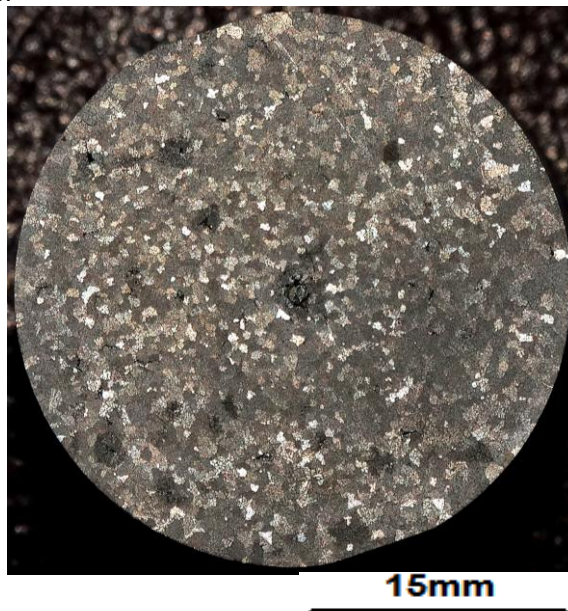
Nas últimas duas corridas finais, foram empregadas pastilhas moídas por 16 horas no moinho Spex, diferentemente das corridas anteriores em que os pós foram moídos por 08 horas. O teor de TiB_2 nesta corrida foi de 0,15%p. As figuras 4.50, 4.51 e 4.52 mostram os resultados obtidos.

Figura 4.50 – Curva de resfriamento da corrida 18 – Inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$, moinho Spex, 16 hs, sinterização com cobre.



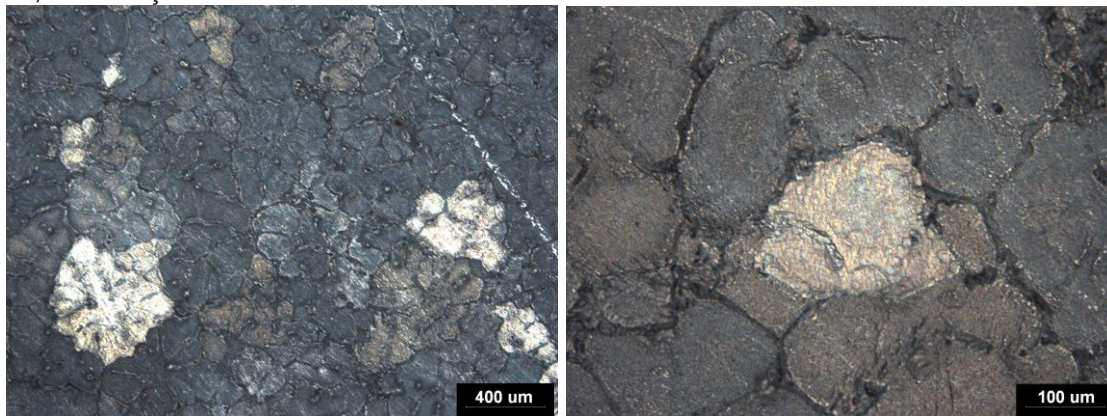
Fonte: O autor.

Figura 4.51 – Macrografia da corrida 18 – Inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$, moinho Spex, 16 hs, sinterização com cobre.



Fonte: O autor.

Figura 4.52 – Micrografia da corrida 18 – Inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$, moinho Spex, 08 hs, sinterização com cobre.

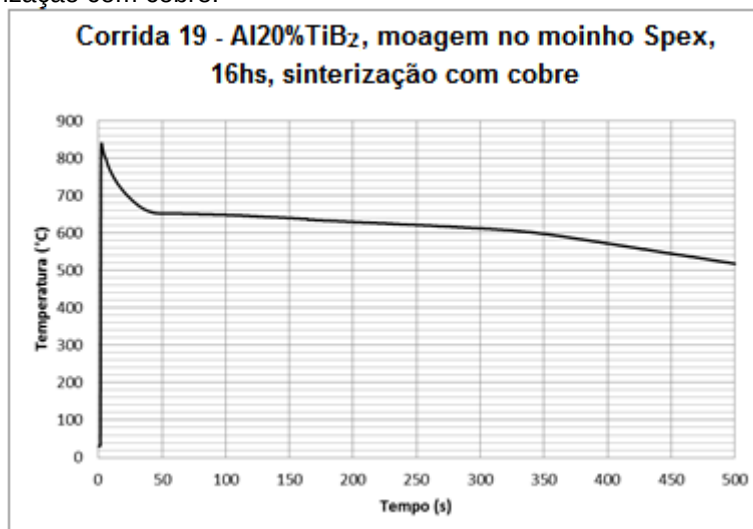


Fonte: O autor.

4.2.8 Corrida 19 - Inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$ (0.30% TiB_2 no banho), moagem no moinho Spex, 16 hs, sinterização com cobre.

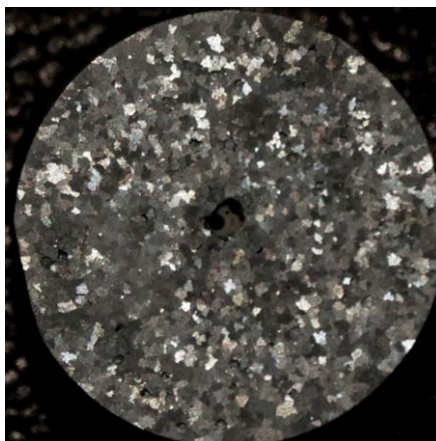
Esta corrida difere da corrida anterior pelo aumento do teor de TiB_2 no banho. A figura 4.53 mostra a curva de resfriamento, enquanto as figuras 4.54 e 4.55 revelam a macro e microestrutura, respectivamente.

Figura 4.53 – Curva de resfriamento da corrida 19 – Inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$, moinho Spex, 16 hs, sinterização com cobre.



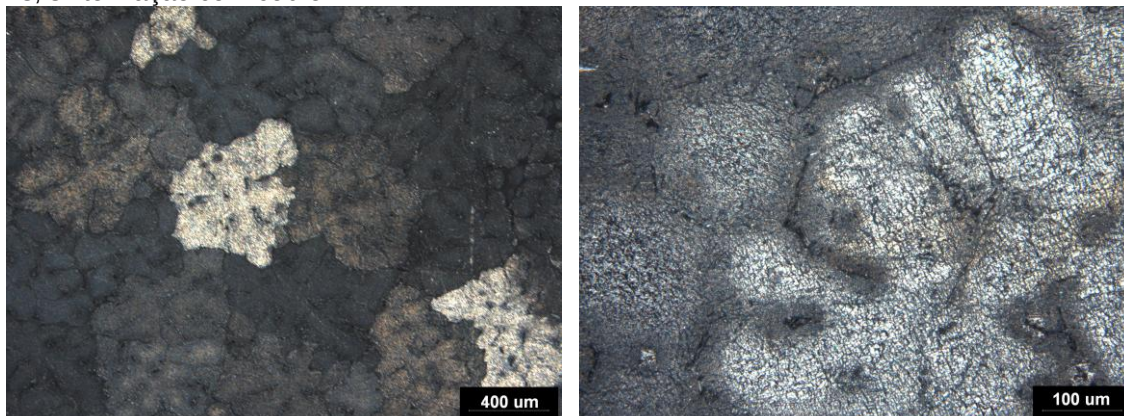
Fonte: O autor.

Figura 4.54 – Macrografia da corrida 19 – Inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$, moinho Spex, 16 hs, sinterização com cobre.



Fonte: O autor.

Figura 4.55 – Micrografia da corrida 19 – Inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$, moinho Spex, 08 hs, sinterização com cobre.



Fonte: O autor.

É notória, e de fácil visualização o incremento do refino de grão nas corridas finais, após a sinterização das pastilhas, em comparação às demais corridas (corridas 01 à 11). Em todas elas, os grãos apresentam estrutura equiaxial. A figura 4.56 apresenta um comparativo das corridas finais.

Como de conhecimento, a sinterização de ligas de alumínio deve ser realizada via líquida, o que justifica o emprego do cobre para o caso deste trabalho. O cobre foi escolhido após observância do diagrama de fases alumínio-cobre. Uma das vantagens da sinterização líquida é o fato desta diminuir ou até mesmo eliminar a porosidade do compactado.

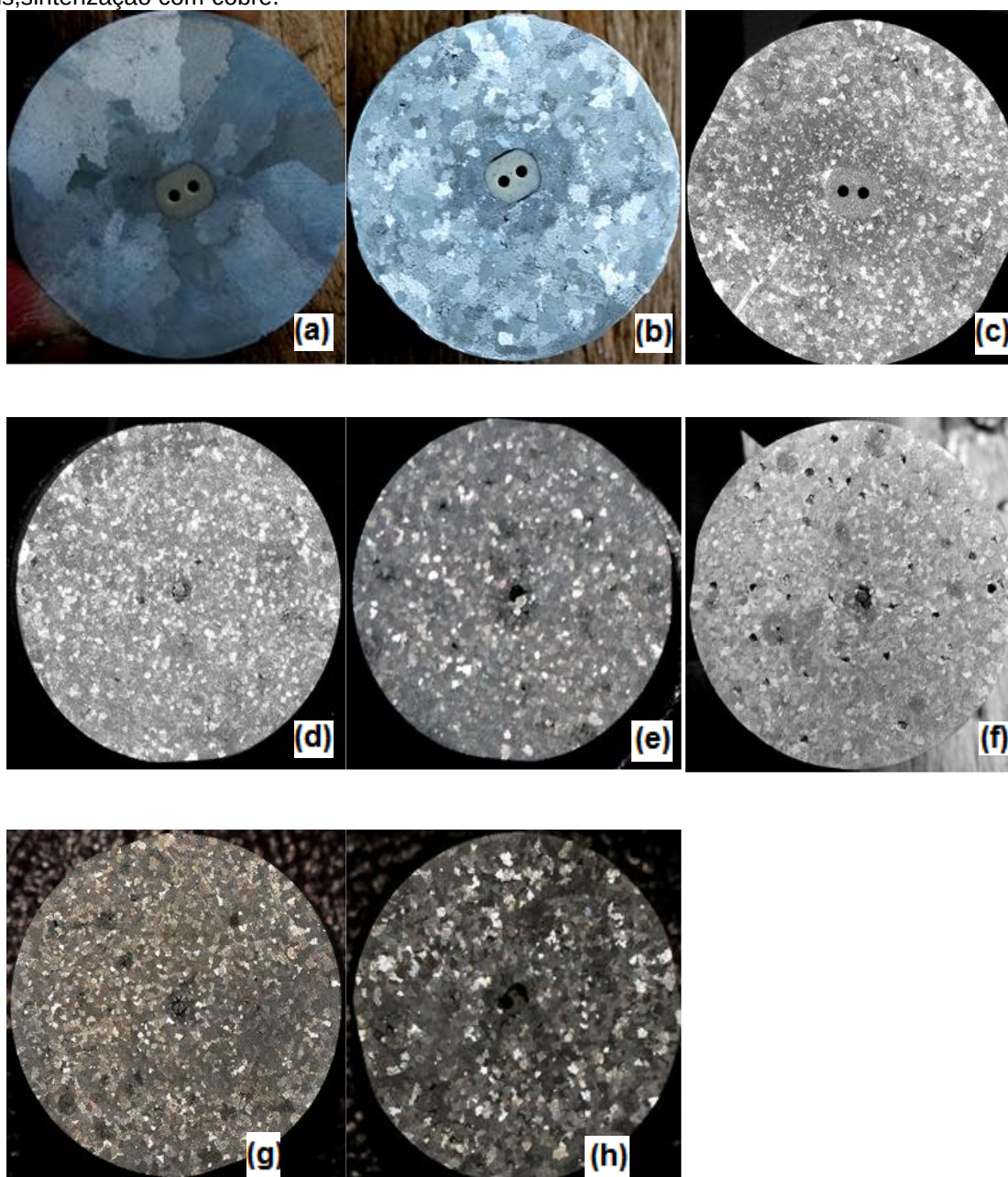
Com este comparativo percebe-se que o emprego do cobre para a sinterização do alumínio, neste caso não teve efeito nenhum na microestrutura final como revela as macrografias das corridas com inoculação por pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$ sinterizadas sem cobre (c) e (d), inoculação por pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$ sinterizadas com cobre (e) e (f) da figura 4.56. Como nas corridas preliminares, o aumento do teor de 0,15%p para 0,30%p de TiB_2 no banho metálico não representou ganhos no que diz respeito ao refino de grão, ao contrário, como observa-se nas macrografias (g) e (h) a primeira com 0,15%p de TiB_2 no banho e a segunda com 0,30%p de TiB_2 . Como observa-se na figura 2.14 de Easton e StJohn [50] a mudança do teor de TiB_2 de 0,06 para 0,12% a diferença na microestrutura não foi acentuada, o que revela que em estudos futuros teores menores que 0,15%p podem trazer bons resultados.

A eficácia do processamento do TiB_2 por moagem de alta energia pode ser confirmada pela diferença entre as microestruturas (b), onde houve o emprego de pastilhas de AlTiB_2 sem moagem e as demais com moagem, as corridas em que foram empregadas as pastilhas moídas apresentaram um efeito bem mais significativo de refino de grão.

A diferença no tempo de moagem das pastilhas também não apresentou um incremento nos resultados, como pode ser observado nas macrografias (g) e (h), este comportamento já era esperado, tendo em vista que o comparativo entre as figuras 4.4 e 4.5, não revela uma diferença relevante na morfologia dos pós que pudesse afetar na inoculação do alumínio. Fazendo-se um comparativo das curvas de resfriamento obtidas nestas corridas finais, pode-se comprovar o efeito de refino de grãos obtidos nas corridas, pois na sua totalidade não houve o fenômeno de

super-resfriamento e recalescência, conforme sugere Arnberg e colaboradores [46].

Figura 4.56 – Comparativo das macrografias das corridas finais. (a) alumínio puro, (b) inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$ sem moagem, (c) inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$ (0.15% TiB_2 no banho), moagem no moinho Spex por 08hs, sinterização sem cobre, (d) inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$ (0.30% TiB_2 no banho), moagem no moinho Spex por 08hs, sinterização sem cobre, (e) inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$ (0.15% TiB_2 no banho), moagem no moinho Spex por 08hs, sinterização com cobre, (f) inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$ (0.30% TiB_2 no banho), moagem no moinho Spex por 08hs, sinterização com cobre, (g) inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$ (0.15% TiB_2 no banho), moagem no moinho Spex por 16hs, sinterização com cobre, (h) inoculação com pastilhas de $\text{Al20\%TiB}_2$ (0.30% TiB_2 no banho), moagem no moinho Spex por 16hs, sinterização com cobre.



Fonte: O autor.

5 CONCLUSÕES

Com a elaboração deste trabalho, algumas importantes conclusões podem ser apresentadas:

- como demonstra a literatura, normalmente os materiais processados por moagem de alta resultam em partículas micrométricas ou mesmo nanométricas, de área superficial elevadíssima, quando comparada ao material sem moer. Este aumento de área superficial influi diretamente na criação de novos sítios de nucleação, pois é uma das variáveis empregadas na equação da variação da energia livre.
- o processamento do TiB_2 por moagem de alta energia para inoculação em ligas de alumínio, mostrou-se eficaz. Quando comparamos os resultados obtidos pelo emprego do TiB_2 com e sem moagem, a avaliação da macro e microestrutura obtidas após a solidificação, revela um efeito de refino muito mais significativo nos banhos inoculados com as pastilhas de alumínio e TiB_2 moídos.
- o titânio presente na liga de Al10%Ti, como já era esperado, quando utilizado proporciona um efeito de refino, comprovando a teoria do soluto, utilizada por muitos pesquisadores.
- não houve uma diferença significativa de microestrutura do fundido em função do tempo de moagem das pastilhas (08 e 16 horas) inseridas no banho.
- nas corridas preliminares, quando empregado o TiB_2 e titânio contido da liga Al10Ti os resultados foram melhores, comprovando o estudo de Easton e StJohn [50].
- a variação dos teores de TiB_2 no banho (0,15 e 0,30%p) não teve influências significativas no refino de grão. Para futuras corridas, a diminuição do teor de TiB_2 no banho para abaixo de 0,15%p pode ser interessante.
- há dificuldades de incorporação de pastilhas de AlTiB₂ no banho quando estas não passam pelo tratamento térmico de sinterização.
- na literatura, a adição de inoculantes sempre se deu na forma de ligas mãe, talvez isto explique o fato de que os melhores resultados tenham sido obtidos com a adição das pastilhas após passarem pela sinterização.

- a melhora na dissolução das pastilhas pode estar relacionada ao fato da sinterização além de diminuir a área superficial das pastilhas compactadas, reduzir a formação da camada de óxido sobre a superfície.
- não ocorreram diferenças significativas na inoculação com pastilhas sinterizadas com e sem a presença de cobre.

REFERÊNCIAS

- [1] BENJAMIN, J. S. **Mechanical alloying**. Scientific American, v. 234, p. 40-48, 1976.
- [2] SURYANARAYANA, C. **Mechanical alloying and milling**. Progress in Material Science. Vol. 46, p. 1-184, 2001.
- [3] GARCIA, A. **Solidificação: Fundamentos e Aplicações**. Campinas: Editora da Unicamp, 2001.
- [4] CIBULA, A. **The mechanism of grain refinement of sand castings in aluminium alloys**. Journal of the Institute of Metals, v.76, n.4, p. 321-360, 1949.
- [5] Johnsson, M. **A critical survey of the grain refining mechanisms of aluminium**. Tese. Universidade de Estocolmo, Suécia, 1993.
- [6] M. Vader, J. Noordegraaf, and P.C. van Wigger: **Light Metals**, ed. E.L. Rooy, TMS, Warrendale, PA, p. 1123-1130, 1991.
- [7] M. Vader and J. Noordegraaf : **Light Metals** , P.G. Campbell, ed., TMS, Warrendale, PA, p. 937-941, 1989.
- [8] M. Vader and J. Noordegraaf: **Light Metals** , C.M. Bickert, ed., TMS Warrendale, PA, p. 851-857, 1991
- [9] CUTLER, R. A. **Engineering Properties of Borides**. In: Engineered Materials Handbook, v. 4. Ceramics and Glasses. ASM International. Metals Park, Ohio, p.787-803, 1991.
- [10] CLARK, G. E.; DEVRIES R. C. **Superabrasives and Ultrahard Tool Materials**. In: Metals Handbook, v.2. ASM Internacional. Materials Park, Ohio, p. 1008-1018, 1990.
- [11] ITOH, H.; SUGIURA, K.; IWAHARA, H. **Preparation of TiB₂-B₄C composites by high pressure sintering**. Journal of Alloys and Compounds, Lausanne, v. 232, p. 186-191, Fev.1996.
- [12] YANG, B.; WANG, Y.Q.; ZHOU, B.L. **The mechanism of formation of TiB₂ particulates prepared by in situ reaction in molten aluminum**. Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science, v.29, n.3, p. 635-640, 1998.
- [13] SURYANARAYANA, C. **Mechanical Alloying and Milling**. 2004
- [14] LU, L; LAI, M. O. **Mechanical Alloying**. Kluwer Academic Publishers, 1998.

- [15] KRASNOWSKI, M.; KULIK, T. **Nanocrystalline FeAl intermetallic produced by mechanical alloying followed by hot-pressing consolidation**. Intermetallics, [S.l.], n. 15, p. 201-205, 2007.
- [16] SURYANARAYANA, C.; KOCH, C. C. **Nanocrystalline materials – Current research and future directions**. Hyperfine Interactions, v. 130, p. 5-44, 2000.
- [17] DA COSTA, C. E. **Obtención de materiales compuestos de matriz de alumínio reforçados con intermetálicos via pulvimetalúrgica. Estudio y optimización de la aleación base y los intermetálicos obtenidos por aleación mecánica**. Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Madrid, 1998.
- [18] Gilman, p, S., Benjamin, J. S. **Mechanical Alloying**. In Annu. Rev. Mater. Sci. 1983. 13: 279-300
- [19] NOWOSIELSKI, R. & PILARCZYK, W. **Structure and properties of Fe-6.67%C alloy obtained by mechanical alloying**. Journal of Materials Processing Technology, Vol.162-163, p. 373-378, 2005.
- [20] AIKIN, B. J. M.; COURTNEY, T. H. **The kinetics of composite particle formation during mechanical alloying**. Metallurgical transactions A, v.24, n.3, p.647-657, 1993.
- [21] KUBASKI, E. T. **Efeito das Variáveis de Moagem e dos Moinho de Alta Energia Sobre a Síntese do Composto Intermetálico NiAl**. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- [22] UNION PROCESS, Particle Size Reduction Equipment & Services. Disponível em: <http://www.unionprocess.com/pdf/lab_attritors.pdf>. Acessado em: 29 de agosto de 2012.
- [23] FRITSCH. Disponível em: <www.fritsch-milling.com/products/milling/planetary-mills/pulverisette-7-premium-line/description/>. Acessado em: 29 de agosto de 2012.
- [24] GARCIA, A. **Solidificação: Fundamentos e Aplicações**. Campinas: Editora da Unicamp, 2001.
- [25] KURZ, W.; FISHER, D.J. **Fundamentals of solidification**. 3rd Aedermannsdorf, Trans Tech Publications, 1989.
- [26] IDALGO, E. **Propriedades Térmicas e Estruturais de Vidros Teluretos**. Tese (Doutorado em Ciência e tecnologia de Materiais.) Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências de Bauru, Ilha Solteira, 2009.
- [27] OHNO, A.; MOTEGI, T. **Grain Size Control in Castings**. Chiba-ken, 1983.
- [28] ARANGO, D. A. P. **Efeito da Inoculação na Macroestrutura de Grãos de Ligas Al-Si Obtidas por Solidificação Unidirecional**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

- [29] LAMEIRAS JUNIOR, F. . **Efeito da Nucleação de Grãos nas Previsões do Modelo Multifásico Para a Solidificação Equiaxial**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- [30] OHNO, A.;MOTEGI, T. **Principles of Grain Refining os Cast Structures**. AFS Cast Metals Research Journal, p.45-51, 1975.
- [31] McCartney, D.G. **Grain refining of aluminium and its alloys using inoculants**.*Int. Mater. Rev.*, v. 34, pp. 247-60, 1989.
- [32] DAVIES, G. J. **Solidification and casting**. London, Applied Science Publishers, 1973.
- [33] WANG, X. et al. Microstructural Analisis of Al Alloys Dispersed With TiB₂ Particulate for MMC Applications. **Journal of Microscopy**, v. 196, p. 137-145, 1999.
- [34] MAXWELL, I.; HELLAWELL, A. **Simple model for grain refinement during solidification**. *Acta Metallurgica*, v. 23, n.2, p. 229-237, 1975.
- [35] MOHANTY, P.S.; GRUZLESKI, J.E. **Mechanism of grain-refinement in aluminum**. *Acta Metallurgica Et Materialia*, v.43, n.5, p. 2001-2012, 1995.
- [36] KIM, W.T.; CANTOR,B. **Heterogenous nucleation of Al₂Cu in Al-Cu eutectic liquid droplets embedded in an Al matrix**. *Acta Metallurgica Et Materialia*, v. 42, n. 9, p. 3045-3053, 1994.
- [37] A. Szaruga, L. Rothenflue, R. Srinivasan, and H.A. Lipsitt. **The Workability of 'XD' Titanium Aluminide Alloys with Low Volume Fraction of TiB₂**. *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol. 26, pp 1565-1570, 1992.
- [38] S. L. Kampe, P. Sadler, L. Christodoulou, D. E. Larsen. **Room-Temperature strength and deformation of Tib₂-reinforced near-γ titanium aluminides**. *Metallurgical and Materials Transactions A*. v.25, n. 10, p 2181-2197,Out. 1994.
- [39] E. S. C. Chin, K. F. Ryan and R. R. Biederman. **Gamma Titanium Aluminides**. TMS, Warrendale, PA, p. 451-458, 1995.
- [40]M. Saqib, I. Weiss, G. M. Mehrotra, E. Clevenger, A. G. Jackson, H. A. Lipsitt. **Microstructural and thermal stability of a Ti-43Al alloy containing dispersoids of titanium di-boride**. *Metallurgical Transactions A*, v.22, n.8, p.1722-1728, ago. 1991.
- [41] MUNRO, R. G. **Materials properties of titanium diboride**. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, Washington, v. 105, p. 709-720, Set./Out. 2000.

- [42] BHAUMIK, S. H.; DIVAKAR C.; RANGARAJ L.; SINGH, A. K. **Reaction sintering of NiAl and TiB₂-NiAl composites under pressure.** Materials Science and Engineering A, Amsterdam, v. 257, p. 341-348, Dez. 1998.
- [43] RAHMAN, M.; WANG, C. C.; CHEN, WEIHUA.; AKBAR, S. A. **Electrical resistivity of titanium diboride and zirconium diboride.** Journal of the American Ceramic Society, Washington, v. 78, p. 1380-1382, Fev. 1995.
- [44] Lee, D.B et al. **The oxidation of TiB₂ Particle-Reinforced TiAl Intermetallic Composites.** Oxidation of Metals, v. 56, n. 3/4, p. 215-229, 2001.
- [45] EASTON, M.; STJOHN, D. **Grain refinement of aluminum alloys: Part I. The nucleant and salute paradigms – a review of the literature.** Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, v.30, n. 6, p. 1613-1623, 1999.
- [46] ARNBERG, L.; BACKERUD, L.; KLANG, H. **Grain-refinement of aluminum. Intermetallic particles in Al-Ti-B-type master alloys for grain-refinement of aluminum.** Metals Technology, v. 9, p. 7-13, jan. 1982.
- [47] MOHANTY, P. S.; SAMUEL, F. H.; GRUZLESKI, J. E. **Studies on addition of inclusions to molten aluminum using a novel technique.** Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science, p. 103-109, 1995.
- [48] MOHANTY, P. S.; GUTHRIE, R. I. L.; GRUZLESKI, J. E. **Studies on the fading behaviour of Al-Ti-B master alloys and grain refinement mechanism using LiMCA.** Light Metals: Proceedings of Sessions, TMS Annual Meeting (Warrendale, Pennsylvania), p. 859-868, 1995.
- [49] JONES, G.P.; PEARSON, J. **Factors affecting grain refinement of aluminum using titanium and boron additives.** Metallurgical Transactions B-Process Metallurgy, v. 7, n. 2, p. 223-234, 1976.
- [50] EASTON, M.; STJOHN, D. **Grain refinement of aluminum alloys: Part II. Confirmation of, and a mechanism for, the solute paradigm** Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, v.30, n. 6, p. 1625-1633, 1999.
- [51] GUZOWSKI, M.M.; SIGWORTH, G.K.; SENTNER, D.A. **The role of boron in the grain-refinement of aluminum with titanium.** Metallurgical Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, v.18, n.4, p. 603-619, 1987.
- [52] ASM Metals Handbook. **Powder Metal Technologies and Applications.** v. 7. ASM International Handbook Committee, 1998.
- [53] ASM Metals Handbook. **Metallography and Microstructures.** v. 9. ASM International Handbook Committee, 2004. p. 711-751.