

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
ÁREA DE CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA – PPGMEC
MESTRADO PROFISSIONAL

GUILHERME DE SOUSA COELHO

**AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE DO USO DO Nb₂O₅ COMO ALTERNATIVA
PARA O REFINO DE GRÃO EM LIGA Al-7Si**

CAXIAS DO SUL

2025

GUILHERME DE SOUSA COELHO

**AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE DO USO DO Nb₂O₅ COMO ALTERNATIVA
PARA O REFINO DE GRÃO EM LIGA Al-7Si**

Dissertação apresentada como requisito para
obtenção do título de Mestre em Engenharia
Mecânica pela Universidade de Caxias do Sul.

Área de concentração: Processos de fabricação e
Produção de Componentes, Ferramentas e Matrizes

Orientadora: Profa. Dra. Maria Cristina Moré Farias
Coorientador: Prof. Dr. Giovani Dambros Telli

CAXIAS DO SUL

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

C672a Coelho, Guilherme de Sousa

Avaliação da viabilidade do uso do Nb₂O₅ como alternativa para o refino de grão em liga Al-7Si [recurso eletrônico] / Guilherme de Sousa Coelho. – 2025.

Dados eletrônicos.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2025.

Orientação: Maria Cristina Moré Farias.

Coorientação: Giovani Dambros Telli.

Modo de acesso: World Wide Web

Disponível em: <https://repositorio.ucs.br>

1. Óxido de nióbio. 2. Ligas (Metalurgia). 3. Ligas de alumínio. 4. Fundição. 5. Ligas de silício. I. Farias, Maria Cristina Moré, orient. II. Telli, Giovani Dambros, coorient. III. Título.

CDU 2. ed.: 669.018

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)
Márcia Servi Gonçalves - CRB 10/1500

GUILHERME DE SOUSA COELHO

**AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE DO USO DO Nb₂O₅ COMO ALTERNATIVA
PARA O REFINO DE GRÃO EM LIGA Al-7Si**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica pela Universidade de Caxias do Sul.

Área de concentração: Processos de fabricação e Produção de Componentes, Ferramentas e Matrizes.

Orientadora: Profa. Dra. María Cristina Moré Farias
Coorientador: Prof. Dr. Giovani Dambros Telli

Aprovado em 19/12/2025

Banca Examinadora

Profa. Dra. María Cristina Moré Farias
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Giovani Dambros Telli
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Wanderson Santana da Silva
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Modesto Hurtado Ferrer
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Alexandre Vieceli
Universidade de Caxias do Sul

RESUMO

Na busca por melhorias nas propriedades mecânicas de ligas de alumínio silício, o nióbio surge como alternativa ao titânio como agente refinador de grão, devido à ausência do efeito de envenenamento por silício de suas partículas nucleantes. Uma possível solução para reduzir o custo das anteligas Al-Nb-B consiste na substituição do Nb metálico pelo pentóxido de nióbio (Nb_2O_5). Contudo, a viabilidade de produção utilizando Nb_2O_5 como fonte exclusiva de nióbio ainda é pouco explorada na literatura. O presente trabalho teve como objetivo avaliar a viabilidade do uso do Nb_2O_5 como matéria-prima para a produção de uma anteliga Al-Nb-B destinada ao refino de grão de uma liga Al-7Si, em comparação com uma anteliga comercial Al-3,7Nb-0,4B. A produção da anteliga experimental a partir de Nb_2O_5 foi realizada em forno elétrico a 1000 °C por 1 h, com agitação manual a cada 5 min, utilizando Al-4B como fonte de boro, e a solidificação ocorreu em molde de areia. As anteligas foram adicionadas à liga Al-7Si nos teores de 0,1 % e 0,3 % em massa de Nb, e uma amostra sem adição foi produzida como condição de controle, totalizando cinco condições. A caracterização da composição química e da microestrutura das anteligas e das ligas Al-7Si, com e sem refinador, foi realizada por ICP-MS, OES, MO, MEV-FEG e EDS. O efeito refinador das anteligas foi avaliado pela quantificação do espaçamento dendrítico secundário das ligas Al-7Si pelo método do intercepto linear e por microdureza Vickers. A anteliga experimental produzida teve rendimentos de incorporação de 48,7 % para Nb e 48,2 % para B, que correspondem a 1,46 % de Nb e 0,48 % de B em peso na anteliga. A caracterização microestrutural confirmou a formação de Al_3Nb e NbB_2 em ambas as anteligas. A anteliga comercial apresentou partículas bem dispersas, enquanto a anteliga experimental apresentou partículas aglomeradas e contaminação por Fe. O espaçamento microestrutural da liga Al-7Si apresentou redução de 23 % na amostra com 0,3 % Nb da anteliga comercial e de 19 % na amostra com 0,1 % Nb da anteliga experimental, valores equivalentes dentro da dispersão das medições. A amostra com 0,3 % Nb da anteliga experimental Al-1,5Nb-0,5B não apresentou efeito refinador. A microdureza teve o maior aumento na amostra Al-7Si com 0,3 % Nb da anteliga comercial, de 63,5 HV (liga sem Nb) para 80,0 HV, que representou aumento de 26 %. Os resultados indicaram que a produção de anteligas Al-Nb-B a partir de Nb_2O_5 é viável em escala laboratorial, com rendimentos de incorporação superiores aos reportados na literatura. O desempenho da anteliga experimental foi limitado pelo procedimento de produção e de dispersão das partículas, e não pelo uso do Nb_2O_5 como fonte de Nb. Dessa forma, a otimização da distribuição de partículas nucleantes, por meio da melhoria do rendimento da reação de Nb_2O_5 para NbB_2 e da agitação contínua do alumínio fundido, permanece como desafio para trabalhos futuros.

Palavras-chave: refinador de grão; pentóxido de nióbio; anteliga Al-Nb-B; liga Al-7Si; fundição por gravidade.

ABSTRACT

In the pursuit of improvements in the mechanical properties of aluminum-silicon alloys, niobium emerges as an alternative to titanium as a grain refining agent, due to the absence of silicon poisoning of its nucleating particles. A possible solution to reduce the cost of Al-Nb-B master alloys consists of replacing metallic Nb with niobium pentoxide (Nb_2O_5). However, the feasibility of production using Nb_2O_5 as the sole source of niobium remains poorly explored in the literature. The present work aimed to evaluate the feasibility of using Nb_2O_5 as a raw material for the production of an Al-Nb-B master alloy intended for the grain refinement of an Al-7Si alloy, in comparison with a commercial Al-3.7Nb-0.4B master alloy. The production of the experimental master alloy from Nb_2O_5 was conducted in an electric furnace at 1000 °C for 1 h, with manual stirring every 5 min, using Al-4B as a boron source, and solidification occurred in a sand mold. The master alloys were added to the Al-7Si alloy at contents of 0.1 wt. % and 0.3 wt. % of Nb, and a sample without addition was produced as a control condition, totaling five conditions. The characterization of the chemical composition and microstructure of the master alloys and Al-7Si alloys, with and without refiner, was conducted by ICP-MS, OES, OM, SEM-FEG, and EDS. The refining effect of the master alloys was evaluated by quantification of the microstructural spacing of the Al-7Si alloys using the linear intercept method and by Vickers microhardness. The experimental master alloy produced exhibited incorporation yields of 48.7 % for Nb and 48.2 % for B, corresponding to 1.46 wt. % Nb and 0.48 wt. % B in the master alloy. Microstructural characterization confirmed the formation of Al_3Nb and NbB_2 in both master alloys. The commercial master alloy presented well-dispersed particles, while the experimental master alloy presented agglomerated particles and Fe contamination. The microstructural spacing of the Al-7Si alloy decreased by 23 % in the sample with 0.3 wt. % Nb from the commercial master alloy and by 19 % in the sample with 0.1 wt. % Nb from the experimental master alloy, values equivalent within the scatter of the measurements. The sample with 0.3 wt. % Nb from the experimental master alloy Al-1.5Nb-0.5B showed no refining effect. Microhardness showed the greatest increase in the Al-7Si sample with 0.3 wt. % Nb from the commercial master alloy, from 63.5 HV (alloy without Nb) to 80.0 HV, representing an increase of 26 %. The results indicated that the production of Al-Nb-B master alloys from Nb_2O_5 is feasible on a laboratory scale, with incorporation yields exceeding those reported in the literature. The performance of the experimental master alloy was limited by the production and particle dispersion procedure, not by the use of Nb_2O_5 as the Nb source. Therefore, optimizing the distribution of nucleating particles, by improving the yield of the reaction converting Nb_2O_5 to NbB_2 and by continuous stirring of the molten aluminum, remains a challenge for future work.

Keywords: grain refiner; niobium pentoxide; Al-Nb-B master alloy; Al-7Si alloy; gravity casting.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama de fase do sistema Al-Si	26
Figura 2 – Classificação das microestruturas eutéticas em função da entropia de solução ($\Delta S\alpha$) e da fração volumétrica (V_f), para velocidade de crescimento de 5 $\mu\text{m/s}$: (1) regular lamelar; (2) regular em bastonetes; (3) lamelar interrompida; (4) irregular; (5) regular complexa; (6) quase regular.....	28
Figura 3 – Si eutético da liga AlSi7MgTi refinada e não modificada, observado por MEV: (a) após ataque com HF 0,5 %; (b) após ataque profundo com HCl	29
Figura 4 – Si eutético de uma liga Al-Si eutética não modificada, solidificada direcionalmente, observado por MEV após ataque eletroquímico em HCl, para velocidades de crescimento de (a) 30 $\mu\text{m/s}$, (b) 50 $\mu\text{m/s}$ e (c) 200 $\mu\text{m/s}$	30
Figura 5 – Fases intermetálicas na liga AlSi7MgTi: (a) MEV, condição bruta de fusão, ataque com HF 0,5 %; (b) liga com 20 ppm de Sr, ataque com HF 0,5 %; (c) liga com 20 ppm de Sr, ataque com molibdato de amônio. 1: Mg_2Si ; 2: $\beta\text{-Al}_3\text{FeSi}$; 3: $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$; 4: AlSr_5 ..	30
Figura 6 – Efeito da adição de Sr sobre o eutético. (a– c) liga Al-Si. (d–f) liga Al-Si-Sr	32
Figura 7 – Mecanismo de nucleação e crescimento de $\alpha\text{-Al}$ em ligas inoculadas com Ti-B...	34
Figura 8 – Tamanho de grão da liga A356. (a) Sem adição de anteliga e com adição de anteliga. (b) Adição da liga Al-10%Ti, (c) Al-5%Ti-1%B (d) Al-4%B.....	35
Figura 9 – (a) Relação entre diferentes teores de adição de refinadores e o tamanho de grão. (b) Relação entre os teores de adição de boro e o tamanho de grão para diferentes refinadores...	39
Figura 10 – Variações do tamanho de grão em relação à taxa de resfriamento	40
Figura 11 – Efeito do Nb-B sobre as propriedades mecânicas de uma liga LM6	40
Figura 12 – Efeito do Nb-B sobre o refino do eutético de Si.....	41
Figura 13 – Morfologia de Al_3Nb e NbB_2	46
Figura 14 – Aglomerado de partículas à base de Nb-B e de Al-B	47
Figura 15 – Micrografias das anteligas. (a – c) Al-2Nb-2B. (b – d) Al-5Nb-5B	48
Figura 16 – Intermetálico à base de Nb-B. Tempo de reação (a) 2 h e 15 min. (b) 2 h e 45 min	48
Figura 17 – Fluxograma da metodologia experimental estruturada em três etapas: (I) produção da anteliga Al-Nb-B experimental; (II) aplicação das anteligas na liga Al-7Si e (III) caracterização dos materiais	49
Figura 18 – Etapas da produção da anteliga experimental Al-Nb-B	51
Figura 19 – Pesagem das matérias-primas precursoras para a produção da anteliga experimental de composição alvo Al-3Nb-1B. (a) blocos de Al-4B, (b) Al-cp picotado e (c) pó de Nb_2O_5 ..	52
Figura 20 – Moldes e lingotes produzidos na solidificação da anteliga experimental Al-Nb-B. (a, b) moldes de areia de cura a frio.....	53
Figura 21 – (a) Mufla e cadinho utilizados na fusão. (b) Molde de vazamento e amostras após solidificação.....	55
Figura 22 – Microestrutura da liga Al-3,7Nb-0,4B obtida por MEV-FEG com BSE.....	60

Figura 23 – Análise química pontual por EDS da anteliga comercial Al-3,7Nb-0,4B.....	61
Figura 24 – Microestrutura da anteliga experimental Al-1,5Nb-0,5B sem ataque químico. Aumento de 250×.....	62
Figura 25 – Análise química pontual por EDS da anteliga Al-1,5Nb-0,5B.....	63
Figura 26 – Mapeamento químico por EDS da anteliga experimental Al-1,5Nb-0,5B.....	64
Figura 27 – Microestrutura obtida por MO da amostra 1 (referência, sem adição de Nb). Ataque com reagente Keller. Aumento de 100×	67
Figura 28 – Microestrutura obtida por MO das ligas Al-Si com adição anteliga comercial Al-3,7Nb-0,4B. Keller. (a) Amostra 2 (0,1 % Nb). (b) Amostra 3 (0,3 % Nb). Aumento de 100×	67
Figura 29 – Microestrutura obtida por MO das ligas Al-7Si com adição da anteliga experimental Al-1,5Nb-0,5B. Ataque com reagente Keller. (a) Amostra 4 (0,1 % Nb). (b) Amostra 5 (0,3 % Nb). Aumento de 100×.....	67
Figura 30 – Imagem de MEV-FEG com BSE da distribuição das partículas na liga Al-7Si com a adição da liga comercial Al-3,7Nb-0,4B. (a) Amostra 2-0,1 % Nb. (b) Amostra 3-0,3 % Nb	68
Figura 31 – Análise química pontual por EDS das partículas nucleantes de Nb. (a) Amostra 2 (0,1 % Nb). (b) Amostra 3 (0,3 % Nb)	69
Figura 32 – MEV-FEG mostrando a distribuição das partículas na liga Al-7Si com a adição da anteliga experimental Al-1,5Nb-0,5B. (a) Amostra 4 (0,1 % Nb). (b) Amostra 5 (0,3 % Nb)	70
Figura 33 – Mapeamento químico por EDS das partículas indicando sua distribuição e morfologia. Amostra 5 (0,3 % Nb).....	70
Figura 34 – Composição química das partículas de Nb aglomeradas na liga. Amostra 5-0,3 % Nb.....	71
Figura 35 – Anteliga Al-2,57Nb-0,27B com aglomerados de partículas de Nb	72
Figura 36 – Microdureza Vickers (HV0,1) em função do SDAS das ligas Al-7Si (média e desvio padrão).....	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características físicas e cristalográficas dos intermetálicos presentes nos refinadores de grão.....	38
Tabela 2 – Alteração nas propriedades mecânicas de tração pelas adições químicas (inoculante Nb ou Mg) e/ou tratamento térmico de envelhecimento T6	42
Tabela 3 – Matérias-primas e razões Nb:B descritos na literatura para a produção da liga Al-Nb-B.....	43
Tabela 4 – Métodos descritos na literatura para a produção do refinador de grão Al-Nb-B ...	43
Tabela 5 – Composição química (% em massa) da liga Al-20Si	50
Tabela 6 – Composição química (% em massa) do alumínio comercialmente puro (Al-cp)...	50
Tabela 7 – Composição química do pó de Nb ₂ O ₅ por fluorescência de raios X.....	50
Tabela 8 – Composição química da anteliga Al-4B	50
Tabela 9 – Composição química da anteliga comercial Al-3,7Nb-0,4B	51
Tabela 10 – Matérias-primas utilizadas para a produção da anteliga Al-3Nb-B.....	52
Tabela 11 – Denominação das amostras da liga Al-7Si com respectivo % em massa de Nb contido nas anteligas comercial e experimental e na liga Al-Si.....	54
Tabela 12 – Massas das matérias-primas utilizadas na produção da liga Al-7Si, massa das anteligas e teor de Nb na liga Al-7Si final. (Valores aproximados).....	54
Tabela 13 – Etapas de produção das amostras das ligas Al-7Si finais. (+ indica tempo adicional de espera após atingir a temperatura).....	55
Tabela 14 – Composição química da anteliga experimental obtida por ICP-MS	58
Tabela 15 – Composição química das amostras de Al-Si obtida via OES.....	66
Tabela 16 – SDAS (média e desvio padrão) obtido pelo método do intercepto linear	72
Tabela 17 – Microdureza Vickers (média e desvio padrão) das amostras das ligas de Al-7Si sem e com anteliga.....	74

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	OBJETIVOS	23
1.1.1	Objetivo geral	23
1.1.2	Objetivos específicos.....	23
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	24
2.1	FUNDIÇÃO POR GRAVIDADE.....	24
2.2	LIGAS ALUMÍNIO-SILÍCIO	24
2.2.1	Liga Al-7Si	26
2.2.2	Influência dos elementos de liga.....	26
2.2.3	Morfologias do eutético e dos intermetálicos de ferro.....	28
2.2.4	Modificadores da morfologia do eutético das lig as Al-Si.....	31
2.2.5	Refino de grão de ligas Al-Si	32
2.3	REFINADORES DE GRÃO À BASE DE NIÓBIO PARA LIGAS Al-Si.....	36
2.3.1	Efeito do Al-Nb-B sobre as propriedades mecânicas das ligas Al-Si.....	40
2.3.2	Produção do refinador de grão Al-Nb-B	42
2.3.3	Distribuição de partículas na microestrutura da anteliga Al-Nb-B.....	46
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
3.1	MATERIAIS	49
3.2	PRODUÇÃO DA ANTELIGA Al-Nb-B – ETAPA I.....	51
3.3	PRODUÇÃO DAS LIGAS Al-Si COM ADIÇÃO DE NIÓBIO – ETAPA II.....	53
3.4	CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS – ETAPA III.....	55
3.4.1	Composição química das anteligas e das ligas Al-Si.....	56
3.4.2	Microestrutura das anteligas e das ligas Al-Si e microdureza das ligas Al-7Si....	56
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS ANTELIGAS.....	58
4.1.1	Composição química da anteliga experimental	58
4.1.2	Microestrutura das anteligas comercial e experimental	60
4.2	CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS Al-7Si COM ADIÇÃO DE Nb	65
4.2.1	Composição química das ligas Al-7Si	65
4.2.2	Microestrutura das ligas Al-7Si	66
4.2.3	Microdureza das ligas Al-7Si	73
5	CONCLUSÕES	77
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	79
	REFERÊNCIAS.....	80

APÊNDICE A – MEDIÇÃO DO ESPAÇAMENTO MICROESTRUTURAL	84
ANEXO A – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA LIGA Al-20Si.....	87
ANEXO B – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO ALUMÍNIO PURO	88
ANEXO C – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO PENTÓXIDO DE NIÓBIO	89
ANEXO D – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA ANTELIGA Al-4B	90
ANEXO E – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA LIGA Al-3,7Nb-0,4B	91

1 INTRODUÇÃO

O alumínio fundido é produzido por meio da fusão do metal e o seu vazamento em uma cavidade com o formato da peça. O alumínio pode ser processado por diferentes técnicas, que incluem fundição em molde permanente e molde em areia. A fundição por meio da utilização de moldes de areia tem como vantagem a possibilidade de obter peças com geometrias complexas. No entanto, este método pode apresentar baixo acabamento superficial e baixas propriedades mecânicas. Já a fundição em molde permanente apresenta como vantagem, ótimo acabamento superficial, microestrutura mais refinada e consequentemente, maior resistência mecânica, além de peças com tolerâncias dimensionais mais estritas. Com este processo é possível citar a reutilização do molde embora o custo de ferramental possa ser mais elevado (Adeleke *et al.*, 2022).

As principais ligas comerciais fundidas empregadas atualmente na indústria automotiva são as ligas de alumínio-silício (Al-Si) devido às suas características excepcionais como baixa densidade, soldabilidade adequada, alta resistência ao desgaste e a corrosão e fundibilidade. Suas propriedades mecânicas são afetadas pelas suas características microestruturais, como o tamanho de grão e o espaçamento dendrítico secundário, as quais são determinadas pela composição química e as condições de resfriamento (Gomes *et al.*, 2021).

Embora as ligas de alumínio possuam excelentes características, elas apresentam alguns desafios. Um dos principais desafios das ligas de alumínio fundidas é atingir a resistência mecânica e diminuir a incidência de porosidade nos fundidos. Por isso, uma alternativa para tal é por meio da adição de refinadores de grão, os quais geram sítios favoráveis à nucleação heterogênea e crescimento de novos grãos durante a solidificação das ligas de alumínio. No entanto, os refinadores comerciais mais usuais são à base de titânio, tal como as anteligas de alumínio-titânio-boro (Al-Ti-B), comumente adicionados a ligas de alumínio com teores de silício acima de 6 %. Contudo, eles podem oferecer uma baixa eficácia no refino de grão, devido ao fenômeno conhecido como *poisoning* ou envenenamento, em que as partículas de diboreto de titânio (TiB₂) presentes no refinador interagem com os elementos de liga Si, cromo (Cr) e zircônio (Zr). Como resultado elas acabam neutralizando o efeito refinador (Lumley, 2011).

Esse problema serviu de motivação para Nowak (2011), e o grupo de pesquisa da Universidade de Brunel, para desenvolver um refinador de grão à base de nióbio e boro. Esse refinador é introduzido no banho líquido por meio de uma anteliga Al-Nb-B, capaz de refinar o grão de ligas de alumínio e silício sem a perda de sua eficácia independentemente do teor de

silício na liga. O elemento nióbio foi escolhido devido sua capacidade de formar sítios de nucleação por meio da formação do boreto NbB_2 com compatibilidade cristalográfica com a matriz superior ao TiB_2 , já o intermetálico o alumineto de nióbio (Al_3Nb) possui o mesmo percentual de incompatibilidade que o Al_3Ti (Nowak, 2011).

O resultado da adição do refinador, que também pode ser chamado de inoculante, à base de Nb-B se demonstrou superior em comparação aos refinadores comerciais à base de titânio e boro para produzir o refino de grão de ligas de Al-Si. Os benefícios observados nas pesquisas conduzidas sobre o tema por Nowak (2011), Nowak *et al.* (2015a) e Bolzoni e Hari Babu (2020) evidenciaram a melhora em propriedades mecânicas, como resistência à tração e alongamento. Além disso, esses resultados permitiram a fabricação de peças com dimensões mais reduzidas e menor peso, com menor incidência de defeitos de fundição.

As pesquisas subsequentes se focaram em determinar as proporções mais adequadas de Nb e B do refinador que podem ser adicionadas na liga de alumínio, por meio da liga refinadora ou de outras fontes como sais ou anteligas (Nowak *et al.*, 2015a). Os experimentos realizados por Bolzoni e Hari Babu (2020) indicaram que a adição de 0,1 % em peso de nióbio, proveniente da anteliga Al-Nb-B, com a razão de Nb:B igual ou maior do que 1, resulta na melhor condição para refino de grão.

De acordo com Bolzoni e Babu (2019), o refinador utilizado industrialmente proporcionou resultados promissores, porém uma de suas limitações em relação aos demais refinadores comerciais é o alto custo do nióbio adicionado na forma metálica. Para contornar este problema, o Nb pode ser adicionado na forma de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) no banho líquido, e por meio de reação química, o oxigênio se combina com o alumínio formando o óxido de alumínio (Al_2O_3), um óxido mais estável, liberando o nióbio para o banho líquido (Zhu *et al.*, 2024).

Zhu *et al.* (2024) demonstraram a ineficácia do uso exclusivo de Nb_2O_5 em alumínio líquido e reportaram rendimentos de Nb de apenas 0,3 % devido à baixa molhabilidade do óxido. A viabilidade de produção de anteligas Al-Nb-B utilizando Nb_2O_5 como fonte exclusiva de nióbio, sob condições de temperatura elevada e com anteligas Al-B como fonte de boro, ainda é pouco explorada na literatura.

Diante dessa lacuna, o presente trabalho se concentra em avaliar a viabilidade e os efeitos da aplicação do refinador de Al-Nb-B, produzido a partir do pentóxido de nióbio

(Nb₂O₅) e Al-4B, sobre a microestrutura e microdureza de uma liga Al-7Si e em comparação com um refinador de grão comercial Al-3,7Nb-0,4B.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Avaliar a viabilidade do uso do Nb₂O₅ como matéria-prima para a produção de uma anteliga Al-Nb-B destinada ao refino de grão de uma liga Al-7Si.

1.1.2 Objetivos específicos

Para atingir o objetivo geral, foram delineados os seguintes objetivos específicos:

- a) produzir uma anteliga à base de Nb e B em escala laboratorial, tendo como matérias-primas o Nb₂O₅ e Al-4B, e determinar o rendimento de incorporação de Nb, a composição química e a distribuição dos intermetálicos de Nb formados;
- b) caracterizar a microestrutura da anteliga comercial Al-3,7Nb-0,4B em relação à composição química e distribuição dos intermetálicos de Nb na microestrutura;
- c) comparar o efeito da adição de 0,1 % e 0,3 % em massa de Nb da anteliga Al-Nb-B produzida em laboratório em relação à anteliga comercial Al-3,7Nb-0,4B sobre a microestrutura e a microdureza de uma liga Al-7Si.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Esta seção apresenta os fundamentos teóricos que embasam o presente trabalho. São abordados os processos de fundição por gravidade, as características das ligas de alumínio-silício, os mecanismos de refino de grão, a produção de refinadores à base de nióbio e boro e as lacunas identificadas na literatura.

2.1 FUNDIÇÃO POR GRAVIDADE

Entre as principais técnicas, a fundição por gravidade é um processo muito comum utilizada para a produção de componentes em alumínio, em que a massa fundida é vazada por uma entrada superior em um molde que pode ser feito de areia (a verde, cura a frio, silicato de sódio), compósitos, gesso ou metálicos. As ligas de alumínio-silício são amplamente empregadas na fundição por gravidade devido à sua ótima fluidez e alta capacidade de preenchimento das cavidades (Adamane *et al.*, 2014). Tendo como foco deste trabalho a fundição em moldes permanentes, a fundição por este método apresenta algumas vantagens, sendo elas: melhor acabamento superficial das peças, tolerâncias dimensionais mais estreitas e ideal quando é necessária alta produtividade com o reaproveitamento do molde metálico.

A integridade microestrutural é necessária a fim de se obter as melhores propriedades mecânicas de um componente fundido entre os principais fatores estão: a qualidade do banho metálico, projeto de molde, sistema de alimentação e tratamento térmico apropriados (Adamane *et al.*, 2014). Além disso, a incorporação de anteligas ao fundido como o Al-Ti-B, Al-Nb-B e alumínio-estrôncio (Al-Sr) com o objetivo de refinar a microestrutura também contribuem para o aumento da resistência mecânica das ligas fundidas por gravidade (Lumley, 2011).

2.2 LIGAS ALUMÍNIO-SILÍCIO

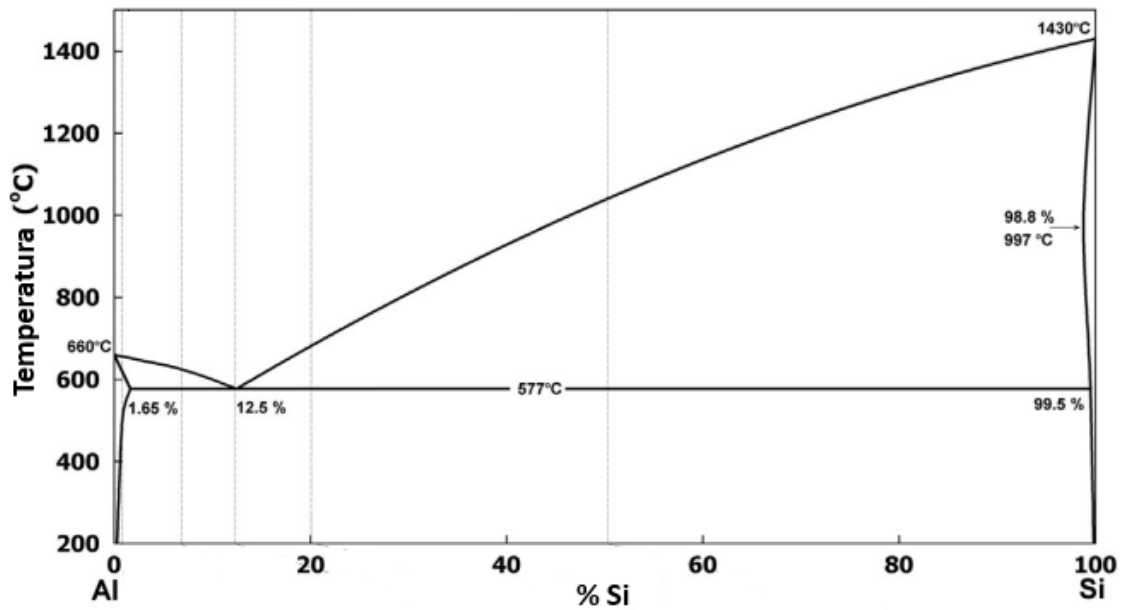
As ligas de alumínio-silício (Al-Si) são as ligas à base de alumínio mais comumente empregadas na indústria, por conta de suas boas propriedades mecânicas, mas principalmente devido ao silício presente na liga que facilita a fluidez do alumínio, de modo a permitir que a liga preencha todas as cavidades do molde de fundição, o que possibilita a obtenção de geometrias complexas. Outras vantagens da aplicação do silício em ligas de alumínio são a resistência à corrosão e a redução da ocorrência de rechupes e do coeficiente de expansão térmica (Polmear *et al.*, 2017).

As ligas Al-Si mais comuns possuem teores de silício que variam entre 4 % a 22 % em massa e têm como ponto eutético a composição de 12,5 % de Si e a temperatura de 577,6 °C. O teor de silício na solução sólida não excede 1,0 % a 1,5 %, e o restante compõe parte das partículas intermetálicas do eutético (Davis, 1993). Elas são fornecidas comercialmente na composição hipoeutética, eutética e hipereutética.

De acordo com a *Aluminum Association* (AA), as ligas Al-Si fundidas são designadas pelas séries 3XX.X e 4XX.X. Neste sistema de especificação, o primeiro dígito indica o grupo da liga, que é representado pelo elemento de liga principal presente na maior porcentagem média. Dessa forma, para a série 3XX.X, o dígito 3 indica uma liga de alumínio composta predominantemente por silício, cobre e/ou magnésio (Al-Si-Cu ou Al-Si-Mg). Para a série 4XX.X, o dígito 4 indica que o silício é o elemento principal (Al-Si). O segundo e o quarto dígitos servem apenas para diferenciar a nomenclatura das diferentes ligas. O quarto dígito é separado dos outros por um ponto e indica a forma do produto fundido, sendo assim 0 para peças fundidas e 1 para lingotes (Davis, 1993).

A Figura 1 apresenta o diagrama de fases do eutético binário para ligas do sistema Al-Si, em que se mostra que a adição do silício causa a formação de regiões com presença de uma fase eutética (ou microconstituente eutético), cuja quantidade aumenta à medida que o teor de silício aumenta até a composição eutética de 12,5 % Si. O microconstituente eutético é composto por uma solução sólida de Si no Al e de outra fase rica em Si (“silício puro” ou silício). Nas composições hipereutéticas, quando o teor de Si excede 12,5 %, há a formação de grandes partículas de silício primário. Os benefícios da adição de elementos formadores de eutético são o aumento da fluidez do alumínio, bem como a redução de trincas e rechupes no processo de fundição (Zolotarevsky; Belov; Glazoff, 2007).

Figura 1 – Diagrama de fase do sistema Al-Si



Fonte: Polmear *et al.* (2017).

2.2.1 Liga Al-7Si

O material de interesse para estudo escolhido, foi a liga Al-7Si. A justificativa para a escolha desta liga é devido ao percentual de silício na composição eutética. De acordo com (Nowak, 2011), para composições próximas ou superiores ao eutético das ligas Al-Si, o nióbio tem uma resistência maior ao efeito de envenenamento por silício comparado ao titânio.

2.2.2 Influência dos elementos de liga

As ligas de Al-Si são combinadas com outros elementos de liga para melhoria de suas propriedades mecânicas e moldabilidade. Os elementos de liga podem ser classificados em três categorias: elementos de liga principais/básicos, secundários/auxiliares/dopantes e impurezas. Um mesmo elemento de liga pode ter funções distintas dependendo da composição da liga (Zolotarevsky; Belov; Glazoff, 2007).

Os elementos básicos são aqueles adicionados na liga em maior quantidade e exercem forte influência sobre a microestrutura e as propriedades mecânicas da liga. Nas ligas de alumínio, os elementos básicos de interesse tecnológico são o silício (Si), magnésio (Mg), cobre (Cu) e zinco (Zn), os quais possuem uma solubilidade considerável no alumínio. Por exemplo, quando é necessário aumentar a dureza e a resistência mecânica, o Mg é adicionado à composição, o que torna as ligas de Al-Si tratáveis termicamente por têmpera e envelhecimento.

Apesar de ser adicionado em baixos teores, o Mg afeta significativamente suas propriedades mecânicas. Esses elementos de liga formam diagramas de fases eutéticos com o alumínio. Dessa forma, os mecanismos de endurecimento do alumínio são por meio de solução sólida e por precipitação de partículas na matriz α (Zolotarevsky; Belov; Glazoff, 2007).

Os elementos secundários, como descrito por Totten, Tiryakioglu e Kessler (2019) e por Zolotarevsky, Belov e Glazoff (2007) podem ser metais de transição como manganês (Mn), titânio (Ti), vanádio (V), zircônio (Zr), cromo (Cr), Ferro (Fe), níquel (Ni), cádmio (Cd), das terras raras cério (Ce), escândio (Sc), dos alcalino-terrosos Berílio (Be), estrôncio (Sr) ou semimetais boro (B), os quais formam diagramas de fases eutético e peritético com o alumínio.

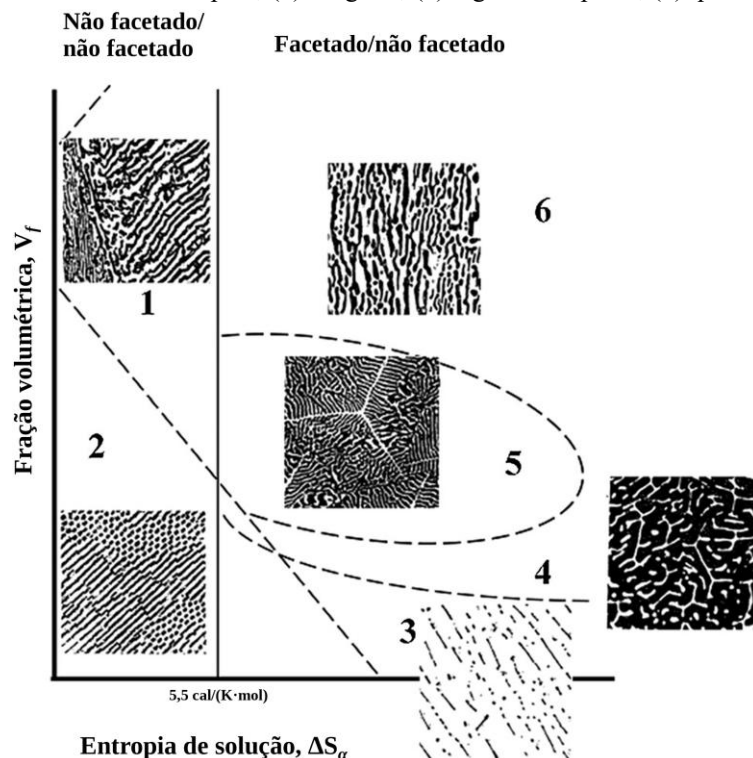
Esses elementos são adicionados ao alumínio ou a suas ligas com as funções de refinar os grãos (Ti, B, Zr, P), alterar da morfologia da fase eutética, no caso o (Sr) e dos compostos intermetálicos, e de melhorar as propriedades mecânicas, tribológicas e corrosivas (Zr, Cr, Mn, V). O boro e titânio são os elementos mais comumente empregados no refino de grão por formarem sítios nucleantes estáveis à base de TiB_2 e de Al_3Ti . O fósforo é adicionado em ligas Al-Si hipereutéticas a fim de refinar os grãos primários de Al-Si. O Sr é incorporado na composição em teores de 0,008 a 0,04 % como forma de refinar o microconstituente eutético. O Mn, Cr e cobalto (Co) podem ser adicionados em alguns casos para modificar a morfologia de intermetálicos à base de ferro (p. ex.: $\beta\text{-AlFeSi}$), de forma a melhorar as propriedades mecânicas do material.

Adições adequadas de elementos como Mg, Cu e Ni e a aplicação de tratamentos térmicos podem levar ao aumento da resistência mecânica, à abrasão, à corrosão e da ductilidade. O Ni e Cu melhoram a resistência mecânica sob altas temperaturas. As impurezas são elementos que estão presentes na composição do alumínio e suas ligas decorrentes do processo de fusão e são provenientes dos moldes de fundição ou do ferramental, entre outras fontes. Elementos como o Fe, Si, Cu, Mg, metais alcalinos (lítio (Li), Sódio (Na), potássio (K), alcalino-terrosos cálcio (Ca), Sr e metais pesados com elevado ponto de fusão como o chumbo (Pb), estanho (Sn), bismuto (Bi), antimônio (Sb), quando não adicionados intencionalmente na composição, podem causar efeitos negativos nas propriedades mecânicas da liga (Zolotarevsky; Belov; Glazoff, 2007).

2.2.3 Morfologias do eutético e dos intermetálicos de ferro

A morfologia do eutético depende do modo de crescimento das duas fases sólidas na interface sólido/líquido. Segundo Croker, Fidler e Smith (1973), os eutéticos binários podem ser divididos em três categorias, de acordo com o tipo de interface de cada fase, facetada ou não facetada: não facetado/não facetado, facetado/não facetado e facetado/facetado. A primeira categoria (regiões 1 e 2 na Figura 2) gera estruturas regulares, na forma de lamelas ou bastonetes. A segunda (regiões 3 a 6 na Figura 2) gera estruturas anômalas, classificadas pelos autores como lamelar interrompida (região 3), irregular (região 4), regular complexa (região 5) e quase regular (região 6). A estrutura regular complexa apresenta projeções celulares macrofacetadas na interface de crescimento. Essa estrutura apresenta o aspecto de espinha de peixe, formado por lamelas paralelas ligadas a uma espinha central, como mostra a região 5 da Figura 2 (Lai et al., 2017). A terceira categoria é pouco frequente, não apresenta crescimento acoplado das fases e não está representada na Figura 2.

Figura 2 – Classificação das microestruturas eutéticas em função da entropia de solução (ΔS_α) e da fração volumétrica (V_f), para velocidade de crescimento de 5 $\mu\text{m/s}$: (1) regular lamelar; (2) regular em bastonetes; (3) lamelar interrompida; (4) irregular; (5) regular complexa; (6) quase regular

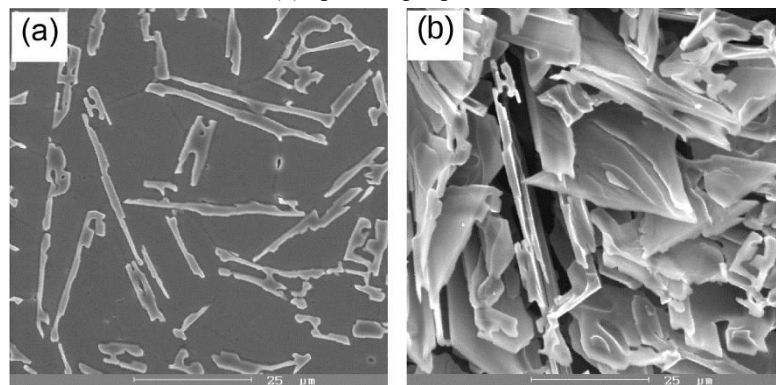


Fonte: Adaptado de Lai et al. (2017), a partir de Croker, Fidler e Smith (1973).

A diferença entre as estruturas regulares e irregulares está relacionada ao modo de crescimento de cada fase. Quando as duas fases são não facetadas, como ocorre em sistemas

formados por duas fases metálicas, o crescimento acoplado pode ocorrer em praticamente qualquer direção, o que resulta em eutéticos regulares. Quando uma das fases é facetada, ela cresce ao longo de direções cristalográficas bem definidas, com o auxílio de defeitos como maclas e discordâncias em hélice, enquanto a fase não facetada acompanha as agulhas ou placas da fase facetada. Dessa forma, a estrutura resultante é irregular. Esse é o caso do sistema Al-Si, no qual o alumínio é a fase não facetada e o silício a fase facetada (Dantzig; Rappaz, 2009). Em uma liga AlSi7MgTi refinada com Al-Ti-B e não modificada, o Si eutético observado após ataque convencional com HF 0,5 % apresenta morfologia acicular, com comprimento de 20 a 50 μm e largura de 2 a 5 μm (Figura 3a). Após ataque profundo com solução de HCl, que dissolve a matriz de alumínio e revela a morfologia tridimensional do Si, observa-se que essas agulhas correspondem a placas grosseiras (Figura 3) (Kuchariková et al., 2018).

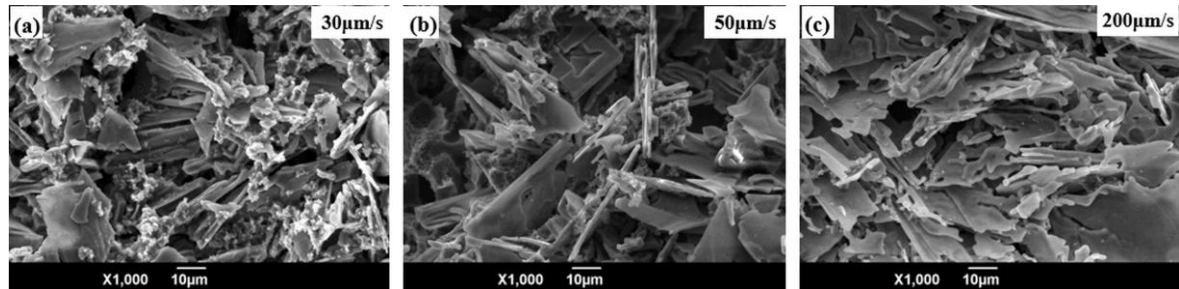
Figura 3 – Si eutético da liga AlSi7MgTi refinada e não modificada, observado por MEV: (a) após ataque com HF 0,5 %; (b) após ataque profundo com HCl



Fonte: Adaptado de Kuchariková et al. (2018).

A morfologia do eutético Al-Si também depende da velocidade de crescimento. Com o aumento dessa velocidade, o eutético pode passar de irregular para regular complexo e, em seguida, para fibroso (Crocker; Fidler; Smith, 1973). Gao et al. (2021) avaliaram esse efeito em uma liga Al-Si eutética comercial, com 10,0 a 10,3 % de Si, solidificada direcionalmente com gradiente de temperatura de aproximadamente 5 K/cm e velocidades de crescimento entre 30 e 200 $\mu\text{m/s}$. Na menor velocidade, o Si eutético apresenta morfologia lamelar, com placas grosseiras (Figura 4a). Com o aumento da velocidade, as placas tornam-se mais finas e, a 200 $\mu\text{m/s}$, apresentam mais bifurcações nas extremidades (Figura 4b,c). Segundo os autores, em baixas velocidades o crescimento do Si é controlado pelo mecanismo de maclação induzida por impurezas, enquanto em velocidades mais elevadas o aumento do super-resfriamento dinâmico torna o crescimento instável e, acima de 200 $\mu\text{m/s}$, o Si lamelar passa a fibroso, sem a adição de Sr (Gao et al., 2021).

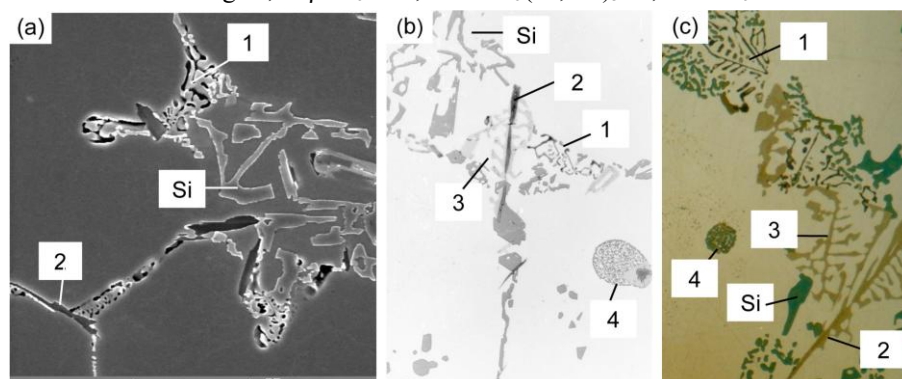
Figura 4 – Si eutético de uma liga Al-Si eutética não modificada, solidificada direcionalmente, observado por MEV após ataque eletroquímico em HCl, para velocidades de crescimento de (a) 30 $\mu\text{m/s}$, (b) 50 $\mu\text{m/s}$ e (c) 200 $\mu\text{m/s}$



Fonte: Adaptado de Gao et al. (2021).

Nas ligas Al-Si, a morfologia do tipo escrita chinesa não está associada ao eutético Al-Si, mas a compostos intermetálicos ricos em Fe. O ferro está presente nessas ligas como impureza, principalmente nas ligas produzidas a partir de alumínio reciclado, e forma as fases $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ e $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe,Mn})_3\text{Si}_2$ (Callegari; Lima; Coelho, 2023). A fase $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ apresenta estrutura monoclinica e aspecto acicular (indicada pelo número 2 na Figura 5). Essas partículas correspondem a placas frágeis e facetadas, que reduzem a resistência mecânica e a ductilidade da liga (Kuchariková et al., 2018). A fase $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe,Mn})_3\text{Si}_2$ apresenta estrutura cúbica e morfologia do tipo escrita chinesa (indicada pelo número 3 na Figura 5b,c) e, por ser mais compacta, é considerada menos prejudicial (Callegari; Lima; Coelho, 2023). Em ligas Al-Si com baixo teor de Mn, o Fe forma a fase $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$, independentemente dos teores de Fe e Si (Zolotarevsky; Belov; Glazoff, 2007).

Figura 5 – Fases intermetálicas na liga AlSi7MgTi: (a) MEV, condição bruta de fusão, ataque com HF 0,5 %; (b) liga com 20 ppm de Sr, ataque com HF 0,5 %; (c) liga com 20 ppm de Sr, ataque com molibdato de amônio. 1: Mg_2Si ; 2: $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$; 3: $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe,Mn})_3\text{Si}_2$; 4: AlSr_5



Fonte: Kuchariková et al. (2018).

Para minimizar o efeito do Fe, são adicionados elementos que promovem a conversão da fase $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ em $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe,Mn})_3\text{Si}_2$, como o Mn, o Cr e o Co. O Mn é amplamente utilizado devido à sua disponibilidade e ao baixo custo, além de possuir raio atômico e estrutura

cristalina semelhantes aos do Fe, o que permite sua atuação como elemento substitucional. Recomenda-se uma razão mínima Mn:Fe de 0,5, principalmente para teores de Fe acima de 0,45 % (Callegari; Lima; Coelho, 2023). Contudo, a fase β já foi observada em ligas com razão Mn:Fe de até 1:1, e teores elevados de Mn aumentam a fração volumétrica de intermetálicos na liga (Polmear et al., 2017).

O teor de Fe aceitável na liga depende do teor de Si. Segundo Taylor (2012), o teor crítico de Fe corresponde ao teor acima do qual a fase β passa a se formar antes do eutético Al-Si, na forma de partículas maiores e mais prejudiciais, e é de aproximadamente 0,35 % para ligas com 5 % de Si, 0,5 % para 7 % de Si, 0,6 % para 9 % de Si e 0,75 % para 11 % de Si. Além do controle do teor de Fe e da adição de Mn, a morfologia da fase β também pode ser alterada pela inoculação. Narducci Junior et al. (2021b) observaram que a adição de 0,02 % de Nb e 0,0025 % de B em ligas Al-Si com 1 % de Fe alterou a morfologia dos precipitados β -Fe, que passaram da forma de placas espessas para partículas refinadas e esferoidizadas. Com a adição do inoculante, a formação simultânea de pequenos braços dendríticos impede o agrupamento dos solutos de Fe, que ficam retidos entre os grãos de α -Al primário (Narducci Junior et al., 2021b).

2.2.4 Modificadores da morfologia do eutético das ligas Al-Si

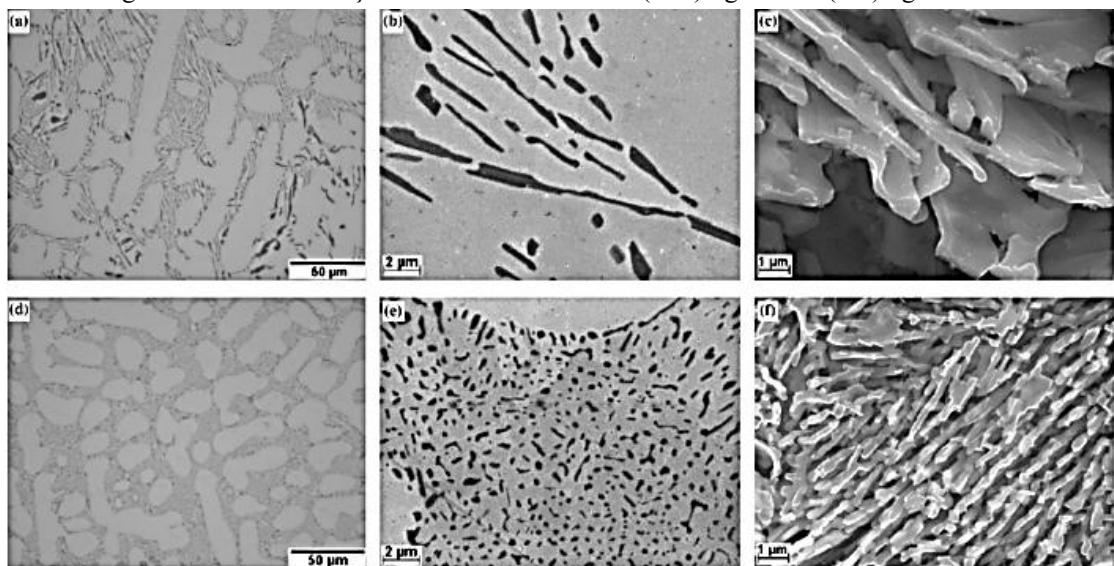
A morfologia da fase eutética das ligas Al-Si formada a 577,6 °C (Figura 1) depende de fatores como a taxa de resfriamento. Baixas taxas de resfriamento geram eutéticos mais grosseiros em formato de placas e agulhas embutidas na matriz, que resultam na diminuição da resistência mecânica e alongamento das ligas de Al-Si, de forma a comprometer seu desempenho (Polmear *et al.*, 2017).

Para contornar esse problema, são introduzidos na composição química elementos modificadores da fase eutética (Ca, Na, Sr, Sb), com o objetivo de refinar as regiões eutéticas e assim melhorar as propriedades das ligas alumínio silício. Esses modificadores atuam na supressão do crescimento dos cristais ou no equilíbrio entre as taxas de crescimento do silício e da matriz. O elemento com ação mais potente é o Ca, porém há dificuldade no controle dos seus teores na liga, devido a sua oxidação/evaporação e, quando adicionado em excesso, pode reduzir a fluidez do metal líquido o que o torna menos utilizado. Com isso, a alternativa mais comum utilizada na modificação do eutético é o Sr, o qual pode ser adicionado por intermédio de uma anteliga Al-Sr ou Al-Si-Sr com o percentual do elemento adequado.

Em geral, os teores de Sr abrangem uma faixa de 0,015 % a 0,02 % em composições hipoeutéticas obtidas com o uso de moldes permanentes. Entre as teorias mais aceitas sobre o mecanismo de modificação do Sr tem-se seu efeito na neutralização das partículas de fosforeto de alumínio (ALP). O fósforo é presente na liga em pequenas quantidades na forma de impureza, que são nucleantes das partículas de Si. Essa neutralização gera um retardamento no crescimento do silício, e por efeito do superresfriamento, passa a crescer mais rapidamente e em distâncias mais espaçadas (Callegari; Lima; Coelho, 2023).

A Figura 6 mostra o efeito da adição de 130 ppm de Sr na microestrutura de uma liga binária Al-10%Si. Observa-se que a morfologia da fase eutética da liga Al-Si era caracterizada por regiões eutéticas com agulhas de Si grosseiras. Com a adição de Sr, o Si do eutético se torna refinado, como mostram a Figura 6 (d-f).

Figura 6 – Efeito da adição de Sr sobre o eutético. (a– c) liga Al-Si. (d–f) liga Al-Si-Sr



Fonte: Adaptado de De Giovanni, Kaduk e Srirangam (2019).

2.2.5 Refino de grão de ligas Al-Si

O refino de grão é uma prática muito comum na fabricação de alumínio fundido, a qual é realizada por meio da adição de pequenas quantidades de um refinador de grão ou inoculante que pode ser adicionado na forma de anteliga, sem alterar significativamente a composição química da liga mãe. O efeito do refinador é alterar o modo de solidificação, pela geração de sítios favoráveis à nucleação heterogênea e crescimento dos grãos de alumínio. Esta prática de refino de grão tem como objetivo melhorar as propriedades mecânicas (limite de escoamento, tenacidade e ductilidade) e reduzir defeitos de fundição, visto que a microestrutura das ligas de

Al-Si sem refinador é grosseira, que resulta em baixos níveis de resistência mecânica e de alongamento (Nowak, 2011).

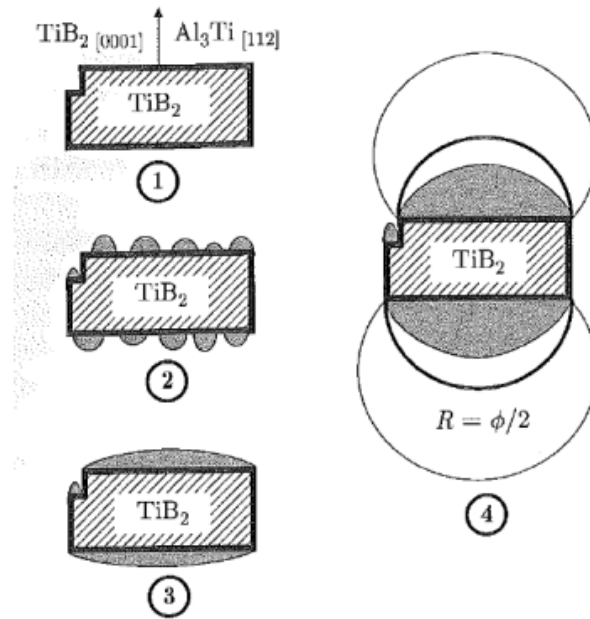
Dentre os elementos com elevado potencial de refino de grão das ligas de alumínio se encontram o Ti, B, Nb, V, Zr, Ta, W, Mo. Atualmente, os refinadores mais populares no mercado são produzidos à base de Ti e B, que podem ser fornecidos por meio de anteliga baseadas no diagrama de fase ternário Al-Ti-X (onde X = B e C) ou via sais de Ti e B (Kori, Murty e Chakraborty, 2000; Nowak *et al.*, 2015a). A concentração mais comum do refinador da anteliga Al-Ti-B é 3-5 % de Ti e 0,2-1 % de B. Também existem refinadores como o alumínio-titânio-carbono (Al-Ti-C) e anteliga intermediárias de alumínio-boro que podem ser introduzidas diretamente no metal fundido (Ait El Haj *et al.*, 2023).

O mecanismo mais aceito de atuação dos refinadores no banho líquido é por meio da formação de partículas intermetálicas, que possuem compatibilidade com a rede cristalina do alumínio e por isso são sítios propícios para o início do crescimento de grão (Ait El Haj *et al.*, 2023). Portanto, para que uma anteliga tenha eficácia como refinador, é preciso que gere partículas intermetálicas em quantidade adequada e bem distribuídas para favorecer a nucleação de grãos durante a solidificação.

Existem uma série de teorias que tentam explicar o mecanismo responsável pelo refino de grão de alumínio com agentes nucleantes à base de Ti-B, que incluem as teorias do carbeto-boreto, da reação peritética e a duplex de nucleação (Ait El Haj *et al.*, 2023). Para a anteliga do sistema binário Al-Ti, a teoria da reação peritética sugere que a reação peritética é essencial para que o Al_3Ti seja um bom agente nucleante. Entre as teorias mais discutidas está a teoria “duplex” de nucleação, a qual sugere que há a formação de regiões metaestáveis do TiB_2 na superfície de aluminetos (Al_3Ti) que formam regiões propícias para a nucleação e crescimento de grão (Lumley, 2011).

Essa teoria foi corroborada por Schumacher e Greer (2016), que identificaram a nucleação e crescimento em partículas de TiB_2 revestidas com Al_3Ti . Fan *et al.* (2015) observaram por meio de microscopia eletrônica que o TiB_2 tem um potencial de nucleação de grão moderado. No entanto, com a formação de uma camada rica em Ti metaestável sobre a superfície do TiB_2 , seu potencial de nucleação pode ser significativamente melhorado, como ilustrado na Figura 7.

Figura 7 – Mecanismo de nucleação e crescimento de α -Al em ligas inoculadas com Ti-B



Fonte: Dantzig e Rappaz (2009, p. 280).

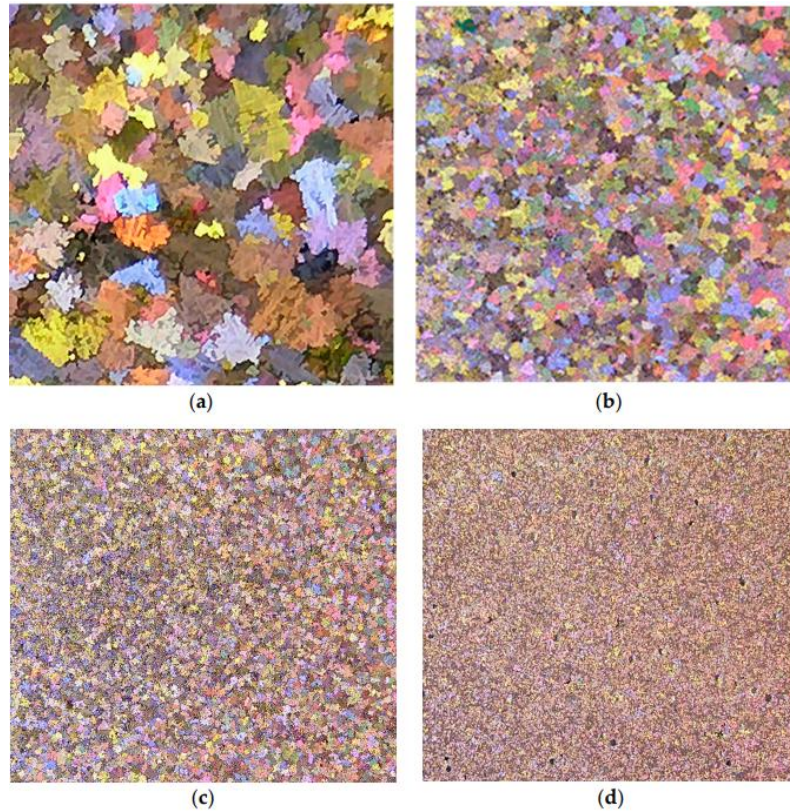
Em vista das teorias propostas, é possível concluir que a eficácia do refino depende significativamente das características microestruturais da anteliga, como o tamanho e distribuição das partículas nucleantes e da razão dos elementos químicos adicionados, por exemplo, razão Ti:B. Kori, Murty e Chakraborty (2000) compararam a eficácia de diferentes razões de Ti:B sobre o refino de grão. Os resultados desses autores indicaram que razões com excesso de boro geraram os melhores resultados na razão Ti:B de 1:3.

Em geral, são utilizadas as ligas de Al-5Ti-B em alumínio com baixo teor de elementos de liga, para aproveitar o alto fator de restrição de crescimento (G) que o titânio tem em ligas de alumínio. Em ligas fundidas, com a presença de elementos de liga, o Al-3Ti-B é mais indicado, por contém menor teor de Ti, pois neste caso os demais elementos de liga já atuam como barreiras para o crescimento de grão durante a solidificação (Polmear *et al.*, 2017).

A Figura 8 demonstra a diminuição do tamanho de grão com a adição de três tipos de anteliga, à base de Ti, de Ti-B e de B. Como mostra a Figura 8b, a adição de um teor de Ti de 0,08 % com a introdução da anteliga Al-10%Ti, gera um tamanho de grão de 800 μm , em relação a 1350 μm da liga sem adição (Figura 8a). Com a adição de Al-5Ti-1B (liga à base de Ti-B), o tamanho de grão é ainda mais reduzido (não especificado pelo autor). Com adição de Al-4B (liga à base de B), o tamanho de grão atinge o menor valor de 200 μm . Segundo Samuel *et al.* (2023), o titânio residual da liga A356 age com o boro adicionado, formando o boreto de titânio, que atua como agente nucleante. No entanto, dependendo do teor de Ti na liga, o AlB_2

também pode agir como partícula nucleante, porém com efeito menos potente como agente nucleante.

Figura 8 – Tamanho de grão da liga A356. (a) Sem adição de anteliga e com adição de anteliga. (b) Adição da liga Al-10%Ti, (c) Al-5%Ti-1%B (d) Al-4%B



Fonte: Samuel *et al.* (2023)

Além da razão Ti:B, as condições dentro das quais estes elementos reagem durante a fusão (tempo de reação, temperatura de superaquecimento, taxa de resfriamento, tipo de molde, agitação do banho, teor de silício) desempenham um papel significativo no resultado do refino de grão (Ait El Haj *et al.*, 2023).

Um dos principais problemas no refino de grão é o tempo de contato entre o refinador e o alumínio fundido. É necessário tempo para que ocorra a reação, mas esse tempo não pode ser muito longo, pois ocorre a perda de sua eficácia do refinador, conhecido pelo termo *fading* (Limmaneevichitr; Eidhed, 2003).

A aglomeração das partículas ao longo do tempo tende a ser uma causa para essa perda, por isso é necessária a agitação do banho durante o processo. O teor de silício afeta significativamente o controle do tamanho de grão. Até composições aproximadas de 3 % em peso, o silício possui efeito benéfico e atua como soluto que restringe o crescimento de grão. Para percentuais maiores, o silício tem um efeito negativo, e as partículas de TiB_2 perdem sua

eficácia, pois estima-se que a interface deste intermetálico é revestida com silicetos de titânio (TiSi , TiSi_2 e Ti_5Si_3), em decorrência da interação do Ti com o Si. Esses silicetos diminuem o ponto de fusão do Ti e, assim impedem o refino do grão (Nowak *et al.*, 2015a). Este é o conhecido efeito de envenenamento. Além disso, o Ti perde parte de sua solubilidade com o aumento do teor de Si, o que representa outro obstáculo para o refino do grão (Samuel *et al.*, 2023),

2.3 REFINADORES DE GRÃO À BASE DE NIÓBIO PARA LIGAS Al-Si

Refinadores de grão à base de nióbio foram desenvolvidos por Nowak (2011), embora o efeito do nióbio como refinador de grão e seu reduzido efeito de dissolução das partículas nucleantes à base de Nb, o *fading*, já haviam sido observados por Clyne *et al.* (1978). Nesse trabalho, foi reportado como melhor método a adição da anteliga Al-5%Nb em alumínio puro na proporção de 0,1 % em peso. Além disso, foi evidenciada como limitação, a sedimentação do Nb em moldes de areia, onde a solidificação ocorre de forma mais lenta, devido à alta densidade deste elemento. Nowak (2011), com a motivação de contornar o problema do envenenamento por silício em ligas Al-Si com alto teor de Si, desenvolveu e patenteou um refinador de grão à base de nióbio e boro eficazes no refino de ligas Al-Si com alto teor de Si.

Posteriormente, uma série de artigos foram publicados que demonstraram as melhores rotas de sua fabricação e as vantagens do uso do refinador à base de Nb-B em relação ao sistema Ti-B convencional. Além disso, o efeito sinérgico do nióbio e boro continuam sendo temas de pesquisas recentes. Diversos autores investigaram o efeito do refinador Al-Nb-B em ligas de alumínio. Narducci Junior *et al.* (2021b) aplicaram o refinador Al-4Nb-0,5B em ligas com 7 %, 9 % e 12 % de Si e 1 % de Fe e obtiveram, além do refino de grão, a redução e a esferoidização dos precipitados β -Fe, o que, segundo os autores, sugere uma melhora das propriedades mecânicas. Sousa (2022) avaliou o tamanho de grão e o espaçamento dendrítico secundário de uma liga 6201, com teores de Si e Mg de 0,7 % e 0,8 %, respectivamente, à qual foram adicionados 0,5 % de Nb e 0,1 % de B por meio da anteliga Al-5Nb-1B.

Os resultados demonstraram que o inoculante reduziu em até 13 vezes o tamanho de grão e foi eficaz na redução do espaçamento dendrítico secundário (λ_2) para taxas de resfriamento abaixo de 2,5 °C/s. No entanto, para taxas de resfriamento mais elevadas, não foi observada esta redução do λ_2 . Além disso, foi atribuído ao Nb-B o aumento da resistência à tração, de 125 a 170 MPa na liga sem inoculante para cerca de 190 MPa. Por outro lado, Zhu *et al.* (2024) produziram o refinador por meio do pentóxido de nióbio Nb_2O_5 como matéria-

prima, o qual apresentou dificuldade na dissolução do nióbio no banho líquido, atribuída à baixa molhabilidade do óxido no alumínio líquido.

O Nb é adicionado às ligas por meio da adição da anteliga Al-Nb-B ou pela combinação de sais como o KBF_4 e Nb em pó, incorporados à liga fundida antes do seu vazamento (Nowak *et al.*, 2015a; Bolzoni; Hari Babu, 2020). O Nb possui a mesma reação peritética que o Ti no alumínio líquido e dá origem ao intermetálico Al_3Nb e ao boreto NbB_2 , que são análogos aos precipitados Al_3Ti e TiB_2 , os quais supõe-se que atuam como os sítios nucleantes do $\alpha\text{-Al}$ (Nowak; Bolzoni; Hari Babu, 2015b). Entre as características que tornam o Nb e seus intermetálicos bons inoculantes estão:

- Alta temperatura de fusão para prevenir sua fusão quando em contato com a liga metálica durante o refino;
- Baixa incompatibilidade do retículo das partículas de Al_3Nb e NbB_2 com o do alumínio para favorecer a nucleação de grãos;
- Estabilidade química para evitar a interação da fase nucleante com os elementos de liga;
- Ausência do efeito de envenenamento (*poisoning*) para garantir a eficiência do processo de refinamento de grão.

A incompatibilidade do retículo pode ser avaliada pelo desajuste entre o parâmetro de rede do sólido que nucleia, no caso o alumínio, e o do substrato. Esse desajuste, denominado f , é calculado pela Equação (1) (Nowak; Bolzoni; Hari Babu, 2015b):

$$f = \frac{a_{\text{sólido}} - a_{\text{substrato}}}{a_{\text{substrato}}} \times 100 \quad (1)$$

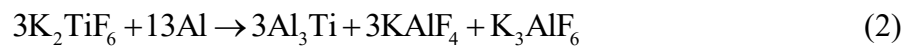
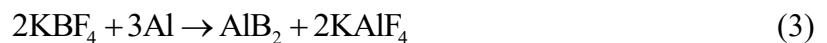
em que $a_{\text{sólido}}$ e $a_{\text{substrato}}$ são os parâmetros de rede do sólido que nucleia e do substrato, respectivamente. Quanto menor o valor absoluto de f , mais favorável é a partícula como substrato para a nucleação do $\alpha\text{-Al}$. Como mostrado na Tabela 1, o Al_3Ti e o Al_3Nb apresentam f de 4,2 %, abaixo dos valores do TiB_2 (34 %) e do NbB_2 (30,6 %), o que os torna propícios ao refino de grão.

Tabela 1 – Características físicas e cristalográficas dos intermetálicos presentes nos refinadores de grão

Fase	Temperatura de fusão (°C)	Densidade (g/cm³)	<i>f</i> (%)	Célula Unitária
Al	660	2,7	-	CFC
Ti	1668	4,51	37,3	Hexagonal
Al ₃ Ti	1350	3,36	4,2	Tetragonal
TiB ₂	3230	4,52	34	Hexagonal
TiC	3160	4,93	-6,5	CFC
Nb	2468	8,57	22,7	CCC
Al ₃ Nb	1680	4,54	4,2	Tetragonal
NbB ₂	3036	6,98	30,6	Hexagonal
NbC	3490	7,82	-8,6	CFC

Fonte: Nowak; Bolzoni; Hari Babu (2015b).

As reações de formação dos intermetálicos no sistema Al-Nb-B são análogas às do sistema Al-Ti-B. Na produção da anteliga Al-5Ti-1B, o Ti e o B são introduzidos no alumínio líquido na forma dos sais hexafluorotitanato de potássio (K₂TiF₆) e tetrafluoroborato de potássio (KBF₄), que reagem com o alumínio e formam o Al₃Ti e o AlB₂, respectivamente, conforme Equações (2) e (3). Em seguida, o Al₃Ti reage com o AlB₂ e forma o TiB₂, conforme a Equação (4) (Nowak; Bolzoni; Hari Babu, 2015b).



No sistema Al-Nb-B, quando o Nb é adicionado na forma de pó junto com o KBF₄, o Nb reage com o alumínio e forma o Al₃Nb, conforme a Equação (5), que reage com o AlB₂ formado pela Equação (3) e dá origem ao NbB₂, conforme a Equação (6) (Nowak; Bolzoni; Hari Babu, 2015b).

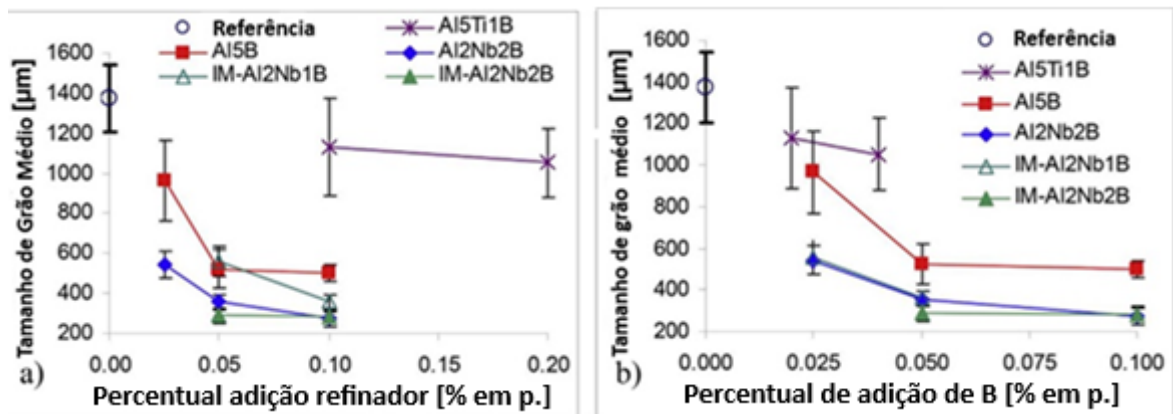


Além disso, o refinador a base de Nb foi testado em ligas comerciais de alumínio com teores de silício acima de 3 %, nas quais não foi observado o efeito de envenenamento, e gerou um aumento da eficácia no refino de grão e contribuiu para o refino da microestrutura eutética

sem interagir com os elementos de liga e o modificador estrôncio (Sr) (Bolzoni; Nowak; Hari Babu, 2015). Nas ligas comerciais também foi constatada uma menor sensibilidade à taxa de resfriamento, o que permite aplicar o refinador em diferentes processos, como fundição em areia, moldes metálicos ou fundição sob pressão, de forma a produzir uma microestrutura com tamanho de grão homogêneo.

Como mostra a Figura 9, a aplicação das anteligas Al-2Nb-1B e Al-2Nb-2B produzidas industrialmente apresentaram resultados superiores à liga comercial Al-5Ti-B em uma liga de Al-10Si-0,1Fe. A sigla “IM – *industrially made*” significa que os autores Bolzoni e Hari Babu (2020) empregaram métodos industriais para a fabricação do inoculante seguindo a rota de fabricação similar à liga comercial a base de Ti-B, os quais demonstram desempenho semelhante às ligas produzidas em escala laboratorial. Portanto, a liga apresenta resultados satisfatórios para sua fabricação comercial.

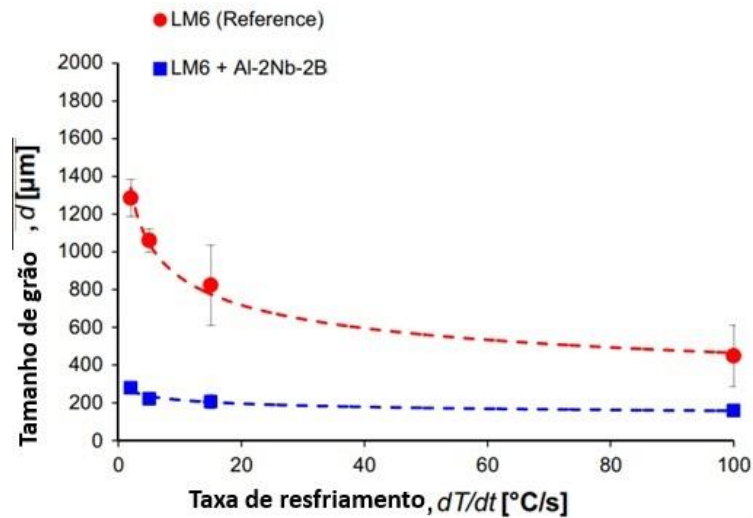
Figura 9 – (a) Relação entre diferentes teores de adição de refinadores e o tamanho de grão. (b) Relação entre os teores de adição de boro e o tamanho de grão para diferentes refinadores



Fonte: Bolzoni; Hari Babu (2020).

Observou-se por meio dos intermetálicos Al_3Nb e NbB_2 , que o tamanho de grão do alumínio é reduzido independente do teor de Si ou do tempo de solidificação, como mostra a Figura 10, em que se apresenta a variação do tamanho de grão em um molde cônico sob diferentes taxas de resfriamento.

Figura 10 – Variações do tamanho de grão em relação à taxa de resfriamento

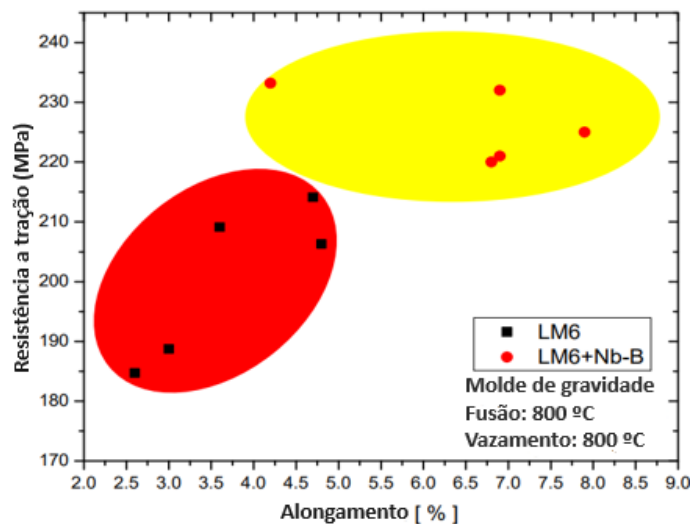


Fonte: Bolzoni; Nowak; Hari Babu (2015).

2.3.1 Efeito do Al-Nb-B sobre as propriedades mecânicas das ligas Al-Si

O efeito do refinador de grão Al-Nb-B sobre as propriedades mecânicas de ligas Al-Si comerciais foi documentado na literatura. Nowak (2011) avaliou a resistência à tração de ligas comerciais LM6, com o refinador Nb-B em fundição de gravidade e foi verificado o aumento na resistência à tração e alongamento (Figura 11).

Figura 11 – Efeito do Nb-B sobre as propriedades mecânicas de uma liga LM6

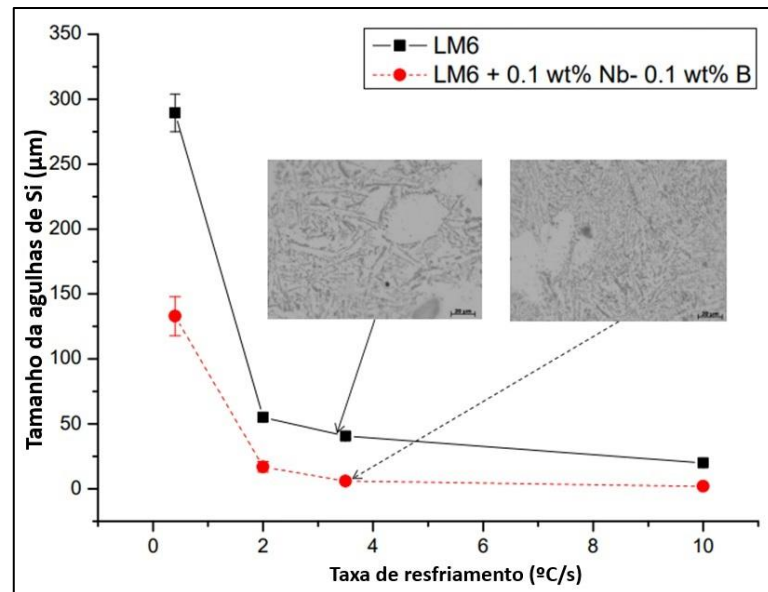


Fonte: Nowak (2011).

Além do aumento da resistência à tração, limite de escoamento e alongamento, foi verificado o refino da microestrutura com a diminuição do tamanho das agulhas eutéticas, como

mostrado na Figura 12. Este fenômeno de refino do eutético contribui de forma positiva para a melhoria das propriedades mecânicas (Nowak, 2011).

Figura 12 – Efeito do Nb-B sobre o refino do eutético de Si



Fonte: Nowak (2011).

Narducci Junior (2021a) caracterizou as propriedades mecânicas de uma liga comercial (Al-10Si-1Fe) com alto teor de ferro, simulando uma liga de alumínio reutilizada. Como mostra a Tabela 2, a aplicação do refinador teve como efeito o aumento da resistência à tração em 36 % para uma liga Al-10Si-1Fe. O autor também avaliou o efeito do tratamento T6, que consiste na solubilização dos elementos de liga em temperatura elevada, no resfriamento rápido para obter uma solução sólida supersaturada e no envelhecimento artificial para a precipitação de partículas finas que dificultam o movimento das discordâncias e, consequentemente, aumentam a resistência mecânica (Segundo; Verran; Batista, 2015). Na liga refinada com Nb-B, o tratamento T6 combinado com a adição de Mg em 0,35 % resultou em aumentos de 117 % no limite de escoamento, 53 % na resistência à tração e 124 % no alongamento em relação à liga base. Sem Mg, o T6 aplicado à liga com Nb-B reduziu o limite de escoamento em 19 % e elevou o alongamento em 262 %, uma vez que a liga não continha elemento de liga capaz de produzir endurecimento por precipitação (Narducci Junior, 2021a).

Tabela 2 – Alteração nas propriedades mecânicas de tração pelas adições químicas (inoculante Nb ou Mg) e/ou tratamento térmico de envelhecimento T6

LOTE	Mudança na composição química e tratamento térmico T6			Variações (%) produzidas nas propriedades mecânicas de tração*		
	0,05 % Nb + 0,0063 % B	0,35 % Mg	T6	Limite de escoamento (MPa)	Limite de resistência (MPa)	Alongamento (%)
Material Base (MB)	-	-	-	Referência (96)	Referência (197)	Referência (2,1)
MB + Nb-B	Sim	-	-	124 % (215)	36 % (268)	- 14 % (1,8)
MB+ NbB+T6	Sim	-	Sim	- 19 % (78)	- 1 % (194)	262 % (7,6)
MB+ Mg+T6	-	Sim	Sim	50 % (143)	- 3 % (191)	71 % (3,6)
MB+Nb+Mg+T6	Sim	Sim	Sim	117 % (208)	53 % (300)	124 % (4,7)

Fonte: Adaptado de Narducci Junior (2021a).

Nota: * valores entre parênteses correspondem aos valores das respectivas propriedades mecânicas, limite de escoamento, limite de resistência e alongamento.

2.3.2 Produção do refinador de grão Al-Nb-B

Diferentes métodos para a produção do refinador Al-Nb-B foram reportados na literatura, principalmente, quanto às fontes dos elementos de liga. Entre elas, o Nb em sua forma elementar na forma em pó, bem como o boro na forma de tetrafluorborato de potássio (KBF_4), o qual é liberado em uma reação exotérmica com o alumínio. Essa reação facilita a dissolução do Nb, devido à liberação localizada de calor no alumínio fundido (Nowak *et al.*, 2015a). Os elementos Nb e B, também, podem ser incorporados em forma de anteliga Al-Nb e Al-B, o que tem como vantagem o fato de os elementos já estarem previamente dissolvidos no alumínio (Bolzoni; Hari Babu, 2019).

A Tabela 3 apresenta diferentes tipos de matérias-primas descritas na literatura utilizadas para a produção do refinador de grão Al-Nb-B. Além das matérias-primas, o tempo e a temperatura de fusão, o tempo de contato do Nb com o alumínio líquido, a agitação mecânica e a temperatura de vazamento são fatores que afetarão de forma significativa a dissolução do nióbio e consequente formação, morfologia e distribuição das partículas de Al_3Nb e NbB_2 . Essas metodologias de fabricação descritas na literatura estão resumidas na Tabela 3.

Tabela 3 – Matérias-primas e razões Nb:B descritos na literatura para a produção da liga Al-Nb-B

Referência	Fonte de Nióbio	Fonte de Boro	Percentuais de Nb:B
(Nowak <i>et al.</i> , 2015a)	Nb em pó	KBF ₄	Al-4Nb-1B / Al-2Nb-1B / Al-1Nb-1B
(Bolzoni; Nowak; Hari Babu, 2015)	Nb em pó	Liga Al-5%B	Al-2Nb-2B
(Bolzoni; Nowak; Hari Babu, 2015)	Nb em pó incorporado na liga (0,1 %p)	KBF ₄ incorporado na liga (0,1 %p)	Adição direta
(Bolzoni; Hari Babu, 2020)	Al-7%Nb	KBF ₄	Al-2Nb-1B / Al-2Nb-2B
(Bolzoni; Hari Babu, 2020)	Nb em pó	Al-5B	Al-2Nb-2B
(Bolzoni; Hari Babu, 2019)	Nb em pó	KBF ₄	Razões Nb:B <1, =1 e >1
(Bolzoni; Hari Babu, 2019)	Nb em pó	Al-5B	Al-2Nb-1B / Al-2Nb-2B / Al-5Nb-5B
(Bolzoni; Hari Babu, 2019)	Al-10Nb	KBF ₄	Al-2Nb-1B
(Quadro; Sabariz; Raposo, 2016)	Nb ₂ O ₅	KBF ₄	Al-3Nb-1B
(Wang <i>et al.</i> , 2025)	Al-10Nb	Al-3B	Al-5Nb-1B
(ZHU <i>et al.</i> , 2024)	Nb ₂ O ₅	KBF ₄	Al-4Nb-0,5B
(Jha; Mandal; Srirangam, 2019)	Al-60Nb / Nb em pó	KBF ₄	Al-5Nb-1B

Fonte: O autor.

Tabela 4 – Métodos descritos na literatura para a produção do refinador de grão Al-Nb-B

Referência	Método	Aplicação	Resultado
(Nowak <i>et al.</i> , 2015a)	Forno elétrico a 850 °C. Adição de Nb/KBF ₄ por 2 h sob agitação a cada 15 min.	Al-10Si A356 / A413	O método produziu máster ligas eficazes. 0,1 % Nb produziu o melhor refino.
(Bolzoni; Nowak; Hari Babu, 2015b)	Forno elétrico a 850 °C. Adição de Nb / Al-5B por 1 h sob agitação a cada 15 min Vazamento: 700 °C.	Liga Al-5%B	A razão Nb:B para melhores resultados é quando Nb > B
(Bolzoni; Nowak; Hari Babu, 2015)	Forno elétrico a 800 °C. 1 h para homogeneização da temperatura. Adição de Nb/KBF ₄ e vazamento a 740 °C. Moldes: cunha e TP-1	A356 / A413	O Al-2Nb-2B é eficaz no refino de grão sob diferentes taxas de resfriamento
(Bolzoni; Hari Babu, 2020)	Aquecimento Al CP a 790 °C/1h. Adição de Al5B e Nb. Aumento da temperatura a 850 °C e mantido por 3 h com agitação manual.	Al9.9Si-0,1Fe	Al-2Nb-xB produzido industrialmente têm eficácia comparável ao produzido em laboratório

(Bolzoni; Hari Babu; 2020)	Mistura de Al-7Nb e KBF ₄ . Processo similar ao empregado na fabricação de Al-Ti-B comercial.		
(Bolzoni; Hari Babu; 2019)	Forno elétrico a 850 °C. Adição de Nb/KBF ₄ por 2 h, com agitação moderada. Vazamento a 700 °C.	Alumínio puro	Razões de Nb:B = 1 ou Nb:B > 1 são as razões mais eficazes
(Bolzoni; Hari Babu; 2019)	Forno elétrico a 850 °C. Adição Al-5B por 1 h, em seguida adição de Nb. Mantido por 3 h sob agitação a cada 15 min. Vazamento c/ agitação a 700 °C.	Al9.9Si-0,1Fe	Al-2Nb-2B / Al-5Nb-5B obtivera eficácia comparável. Foi verificada a presença de partículas não dissolvidas de Nb e partículas de AlB grosseiras
(Bolzoni; Hari Babu; 2019)	50 kg da liga máster liga Al-2Nb-1B foram produzidas a partir de Al-10Nb e KBF ₄ na forma de lingotes com parâmetros similares aos empregados na produção de Al-Ti-B	Al-10Si	Al-2Nb-1B
(Quadro; Sabariz; Raposo, 2016)	Forno elétrico a 850 °C. Adição de Nb ₂ O ₅ , KBF ₄ e KAlF ₄ por 25 minutos. Vazamento em lingoteira.	Al-11Si-0,1Mg	O refinado Nb-B foi eficaz em pequenos tempos de adição no 5 min. Teve eficácia inferior ao Ti-B.
(Wang <i>et al.</i> , 2025)	Fusão do Al e adição de Al-10Nb e Al-3B a 850 °C/2h. Remoção da escória e aplicada vibração ultrasônica a 760 °C por 3 min. Vazamento a 680 °C.	Al-7Si	A utilização de vibração na produção da liga Al-Nb-B produziu partículas refinadas de Al ₃ Nb e NbB ₂ que contribuiu para eficácia do refinador.
(Zhu <i>et al.</i> , 2024)	Forno elétrico à 900 °C/1h. Adição de Nb ₂ O ₅ :Nb na proporção de 1:2 de forma simultânea com KBF ₄ e K ₂ TiF ₆ . Permanência por 3 h sob agitação a cada 15 min.	Al-10Si	O refinador foi eficaz no refino de grão, no entanto Nb ₂ O ₅ teve pouca recuperação devido a baixa interação com o Alumínio
(Jha; Mandal; Srirangam, 2019)	Aquecimento no forno elétrico a 800 °C/30min. Adição do Nb. Adição de KBF ₄ . Foram variados o tempo de reação, a fonte de Nb e a agitação.	-	O melhor tempo de reação do KBF ₄ foi 2 h e 15 min. A 800 °C e a fonte de Nb como Al-60Nb produziram a maior fração de partículas nucleantes

Fonte: O autor.

Como pode ser observado na Tabela 3 e na Tabela 4, grande parte da literatura sobre a produção e otimização do refinador de grão Al-Nb-B foi originalmente desenvolvida por Nowak e Bolzoni. A produção em escala industrial já se demonstrou viável segundo Bolzoni e Hari Babu (2019). No entanto, a substituição da fonte de Nb no seu estado elementar por óxido

pode trazer vantagens, como o menor custo de produção, e foi pouco explorada até agora (Zhu *et al.*, 2024). Da mesma forma, a combinação de Nb_2O_5 com anteliga Al-4B como fonte de boro não foi reportada na literatura, em que predomina o uso de KBF_4 .

Quanto às condições de processo, a Tabela 4 evidencia que os estudos foram conduzidos na faixa de 800-900 °C, com tempos de reação, em geral, de 2 a 3 h e agitação a cada 15 min. Nessas condições, utilizando Nb metálico em pó e Al-5B, Bolzoni e Hari Babu (2019) reportaram rendimentos de aproximadamente 60 % para Nb e acima de 30 % para B a 850 °C por 3 h. Em contraste, Zhu *et al.* (2024) obtiveram rendimento próximo a zero para Nb ao usar Nb_2O_5 como fonte exclusiva, devido à baixa molhabilidade do óxido. Temperaturas superiores a 900 °C não foram exploradas. Essa variável é relevante para o uso do Nb_2O_5 , pois sua redução aluminotérmica utiliza o calor liberado pela reação do óxido com o alumínio em alta temperatura (Zhu *et al.*, 2024).

Os trabalhos reunidos na Tabela 4 também relatam dificuldades na produção das anteligas Al-Nb-B. A primeira está relacionada à recuperação dos elementos. Em escala de laboratório, parte do Nb em pó oxida durante a adição em alta temperatura e a recuperação do B a partir do KBF_4 é pouco eficiente, de forma que as composições reais das anteligas são inferiores às nominais (Nowak *et al.*, 2015a; Bolzoni; Hari Babu, 2019). Para contornar esse problema, Bolzoni e Hari Babu (2019) passaram a adicionar o B na forma da anteliga Al-5B. A segunda dificuldade é a sedimentação, pois o Nb e as partículas de Al_3Nb e NbB_2 apresentam densidade superior à do alumínio líquido (Nowak; Bolzoni; Hari Babu, 2015b; Jha; Mandal; Srirangam, 2019). Por esse motivo, Bolzoni e Hari Babu (2019) mantiveram o banho sob agitação até a solidificação, em vez de vazá-lo.

A terceira dificuldade é a aglomeração das partículas nucleantes. Jha, Mandal e Srirangam (2019) observaram que tempos de reação mais longos aumentam a aglomeração e que a ausência de agitação periódica deixa partículas de Nb não reagidas e resíduos de sais no banho. Por isso, recomendaram manter o banho por no máximo 2 h após a adição dos pós, com agitação em intervalos regulares. Aglomerados de partículas à base de Nb e resíduos de KBF_4 também foram encontrados em anteligas produzidas em escala industrial (Bolzoni; Hari Babu, 2020), e Wang *et al.* (2025) eliminaram essa aglomeração com tratamento ultrassônico do banho.

Quadro, Sabariz e Raposo (2016) produziram um refinador Al-3Nb-1B a partir de Nb_2O_5 , KBF_4 e KAlF_4 , este último utilizado para remover o Al_2O_3 formado na reação, e obtiveram 2,6 % de Nb na anteliga. Aos 5 min da adição, 1 kg/t desse refinador produziu

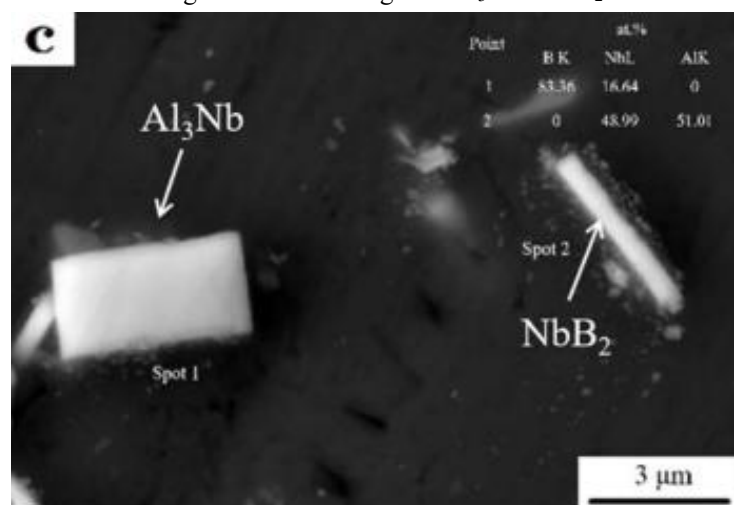
tamanho de grão semelhante ao obtido com 5 kg/t do refinador comercial Al-5Ti-1B, mas após 15 min o refinador perdeu parte de sua eficácia, sem causa identificada pelos autores. Zhu *et al.* (2024) utilizaram em seu experimento tanto o Nb elementar quanto em forma de óxido, em frações distintas. Embora tenham obtido resultados satisfatórios de refino, o Nb dissolvido foi em sua maior fração proveniente do nióbio metálico, e grande parte do Nb₂O₅ não interagiu com o alumínio líquido, o que os autores atribuíram à baixa molhabilidade do óxido pelo alumínio fundido.

Em síntese, a combinação de Nb₂O₅ como fonte exclusiva de nióbio, temperatura elevada (1000 °C), tempo de reação reduzido (1 h) e Al-4B como fonte de boro representa uma condição experimental ainda não explorada na literatura. A hipótese deste trabalho é que a temperatura elevada pode compensar a baixa molhabilidade do Nb₂O₅, ao favorecer a cinética da reação aluminotérmica e permitir a incorporação do Nb mesmo com tempo de reação inferior ao reportado.

2.3.3 Distribuição de partículas na microestrutura da anteliga Al-Nb-B

A fim de caracterizar as ligas mães à base de Al-Nb-B, os autores realizaram a análise microestrutural por microscopia eletrônica de varredura, a fim de constatar a formação, morfologia, distribuição e tamanho das partículas de Al₃Nb e NbB₂, visto que estes são evidências importantes no desempenho do refinador de grão. Como mostra a Figura 13, as partículas de Al₃Nb e NbB₂ possuem morfologia característica de blocos que torna fácil sua identificação.

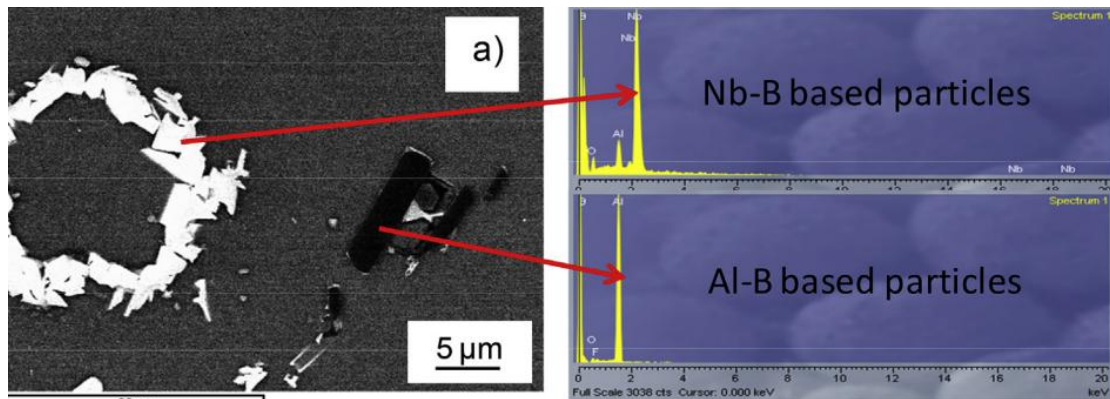
Figura 13 – Morfologia de Al₃Nb e NbB₂



Fonte: Jun, Haitao e Xiaoyan (2023).

No entanto, um dos principais problemas na produção destas anteligas está na tendência à aglomeração natural destas partículas, tal como mostra a Figura 14. Essa aglomeração deve ser evitada, pois prejudica o desempenho do refino de grão, visto que os sítios de nucleação estão todos concentrados em um mesmo local e se tornam ineficazes.

Figura 14 – Aglomerado de partículas à base de Nb-B e de Al-B

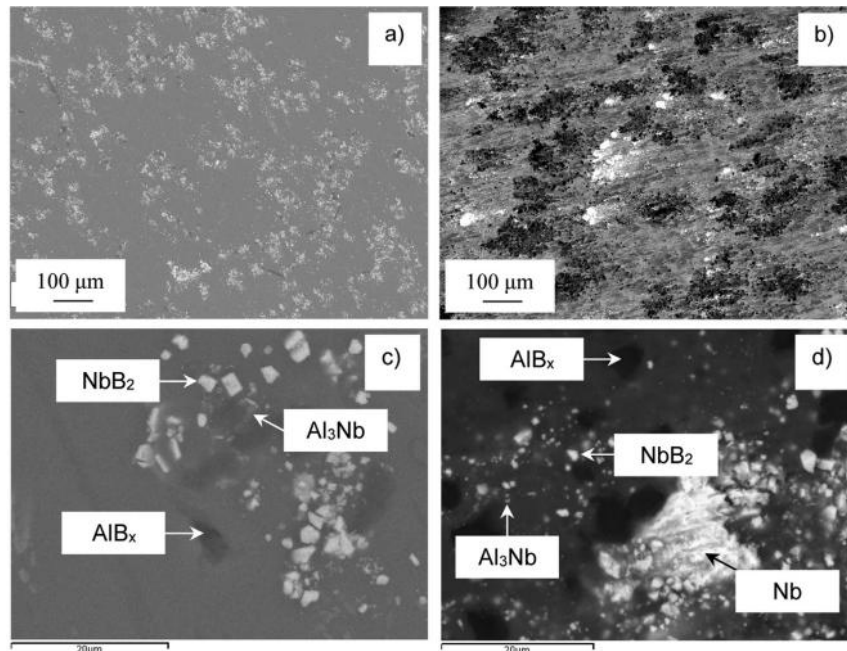


Fonte: Bolzoni; Hari Babu (2020).

O fenômeno de aglomeração está relacionado tanto à falta de agitação do alumínio fundido, como também pelo excesso de Nb adicionado na composição. Como mostra a Figura 15, a produção de duas ligas Al₂Nb₂B e Al₅Nb₅B avaliada por meio da microscopia eletrônica de varredura indicaram que altos teores de Nb e B não acarretaram maiores quantidades de partículas nucleantes, mas em aglomerados de partículas de nióbio não dissolvidas como mostra a Figura 15d. (Bolzoni; Hari Babu, 2019).

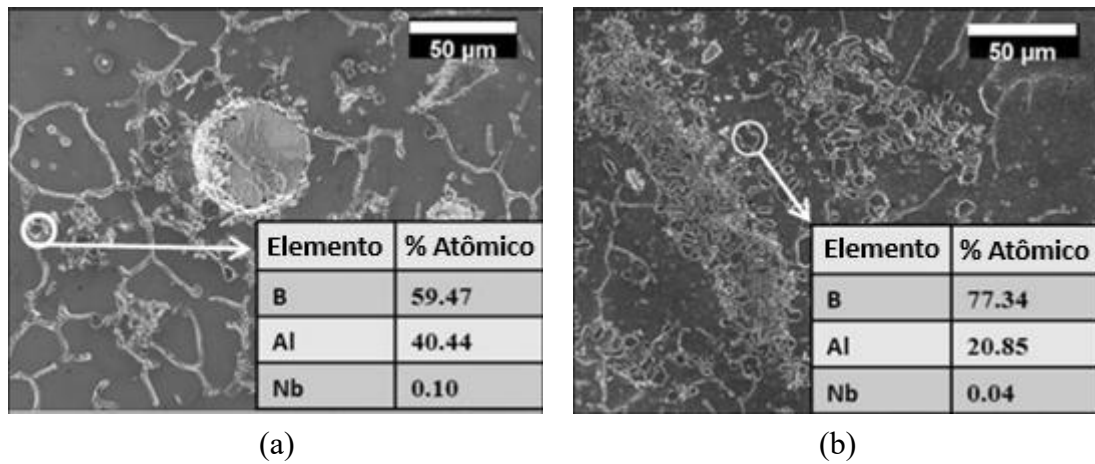
Outro fator que pode contribuir negativamente para a falta de distribuição de partículas é o excesso de tempo de reação. Jha, Mandal e Srirangam (2019) caracterizaram ligas Al-Nb-B produzidas sob diferentes condições de fabricação, como descrito na Tabela 4. Como mostra a Figura 16, a análise por microscopia eletrônica constatou que maiores tempos de reação do sal KBF₄ têm a tendência de aglomerar as partículas de boretos e aluminetos. Além disso, estes intermetálicos têm a tendência de sedimentar, visto que suas densidades são de 4,54 g/cm³ e 6,98 g/cm³, para o Al₃Nb e NbB₂, respectivamente. Enquanto a densidade do alumínio é de apenas 2,70 g/cm³.

Figura 15 – Micrografias das anteligas. (a – c) Al-2Nb-2B. (b – d) Al-5Nb-5B



Fonte: Bolzoni; Hari Babu (2019).

Figura 16 – Intermetálico à base de Nb-B. Tempo de reação (a) 2 h e 15 min. (b) 2 h e 45 min

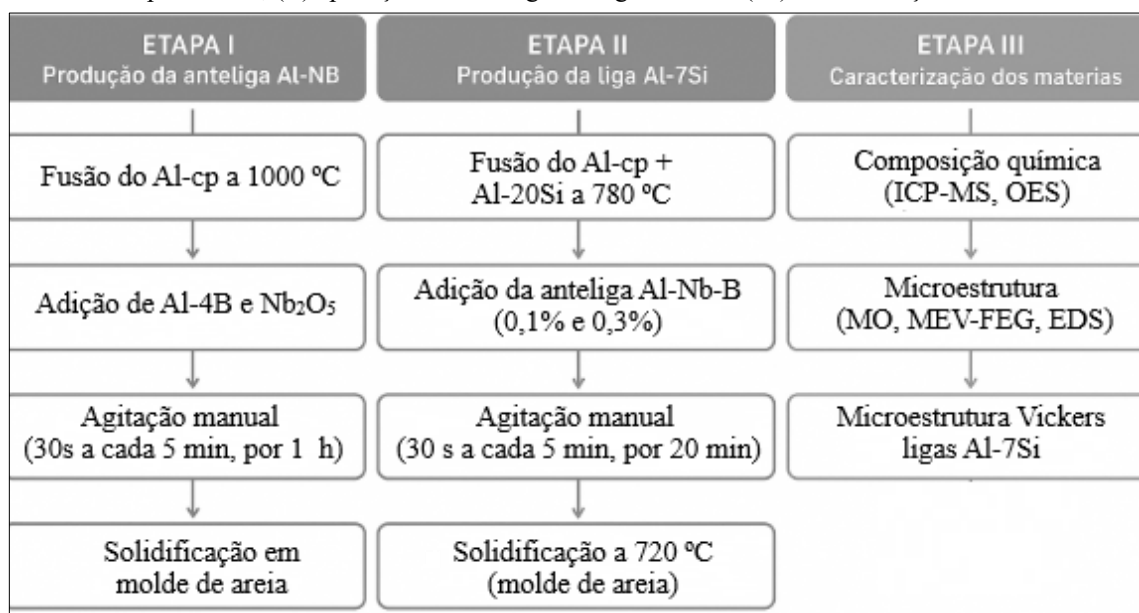


Fonte: Jha, Mandal e Srirangam (2019).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção apresenta os materiais e os procedimentos experimentais empregados para produzir e avaliar anteliga Al-Nb-B quanto à sua microestrutura e eficácia como refinador de grão em ligas Al-7Si. A metodologia foi estruturada em três etapas: (I) produção da anteliga experimental Al-Nb-B; (II) produção da liga Al-7Si e adição das anteliga e (III) caracterização dos materiais. A Figura 17 apresenta o fluxograma geral da sequência experimental, detalhada a seguir.

Figura 17 – Fluxograma da metodologia experimental estruturada em três etapas: (I) produção da anteliga Al-Nb-B experimental; (II) aplicação das anteliga na liga Al-7Si e (III) caracterização dos materiais



Fonte: O autor.

Na Etapa I, a anteliga experimental Al-Nb-B foi produzida por fusão de alumínio comercialmente puro com pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) e liga Al-4B, como fontes de Nb e B, respectivamente. Na Etapa II, as anteliga (experimental e comercial) foram adicionadas à liga Al-7Si fundida nos teores de 0,1 % e 0,3 % em massa de Nb, além de uma condição de referência sem adição de Nb. Na Etapa III, todos os materiais foram caracterizados quanto à composição química, microestrutura, e no caso das ligas Al-7Si, também quanto à microdureza.

3.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados neste trabalho incluem: ligas base para produção da liga Al-7Si; materiais para produção da anteliga experimental; e anteliga comercial. As anteliga experimental e comercial atuam como agentes de refino de grão da liga Al-7Si durante a

solidificação. A anteliga comercial foi utilizada como referência para comparação com a experimental. As especificações de cada material são apresentadas a seguir. Foram utilizadas uma liga binária alumínio-silício (Al-20Si) fornecida pela AMG Brasil (São João del Rey, Mg) e alumínio comercialmente puro (Al-cp) com 99,47 % de pureza, fornecido pela SaintSteel (Cotia, SP) como matérias-primas para a produção da liga Al-7Si. A composição química desses materiais está apresentada na Tabela 5 e na Tabela 6.

Tabela 5 – Composição química (% em massa) da liga Al-20Si

Al	Si (%)	Fe (%)	Ti (%)	Ca (%)	Outros (%)
Balanço	18-22	≤0,70	≤0,10	≤0,06	≤0,10

Fonte: AMG Brasil (Especificação no Anexo A).

Tabela 6 – Composição química (% em massa) do alumínio comercialmente puro (Al-cp)

Al (%)	Si (%)	Fe (%)	Ti (%)	Mg(%)	Outros (%)
99,47	–	0,03	–	0,40	0,10

Fonte: Saintsteel Comércio Internacional de Metais Ltda (Certificado de qualidade no Anexo B).

Para a produção da anteliga experimental, foram utilizados os seguintes materiais fornecidos pela AMG Brasil S.A. (São João del Rey, MG): pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) em pó como fonte de nióbio (Tabela 7); anteliga Al-4B em *waffle* como fonte de boro (Tabela 8) e fluoroaluminato de potássio (KAlF_4) em pó como fluxo escorificante para minimizar a oxidação durante a fusão. Como anteliga comercial foi utilizada a liga Al-3,7Nb-0,4B fornecida pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) (Araxá, MG), cuja composição está apresentada na Tabela 9.

Tabela 7 – Composição química do pó de Nb_2O_5 por fluorescência de raios X

NbO (%)	SO ₃ (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)
74,71	22,94	1,92	0,03	0,03

Fonte: O autor (Anexo C).

Tabela 8 – Composição química da anteliga Al-4B

Al (%)	B (%)	Fe (%)	Si (%)	Outros (%)
Balanço	3,5 - 4,5	0,3	0,2	0,15

Fonte: AMG Brasil (Especificação no Anexo D).

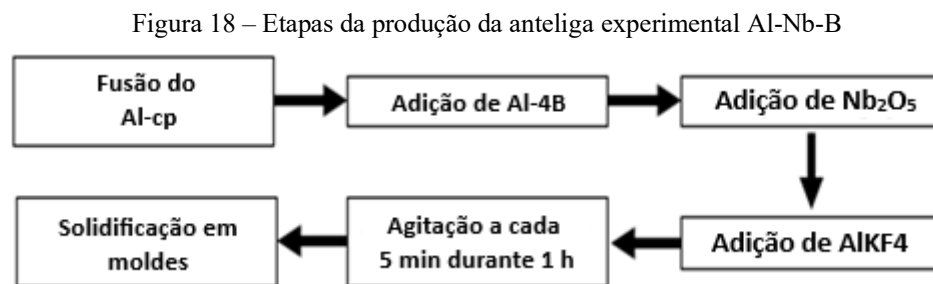
Tabela 9 – Composição química da anteliga comercial Al-3,7Nb-0,4B

Al (%)	Nb (%)	B (%)	Fe (%)	Si (%)
Balanço	3,7	0,4	0,1	0,1

Fonte: CBMM (Certificado de qualidade no Anexo E).

3.2 PRODUÇÃO DA ANTELIGA Al-Nb-B – ETAPA I

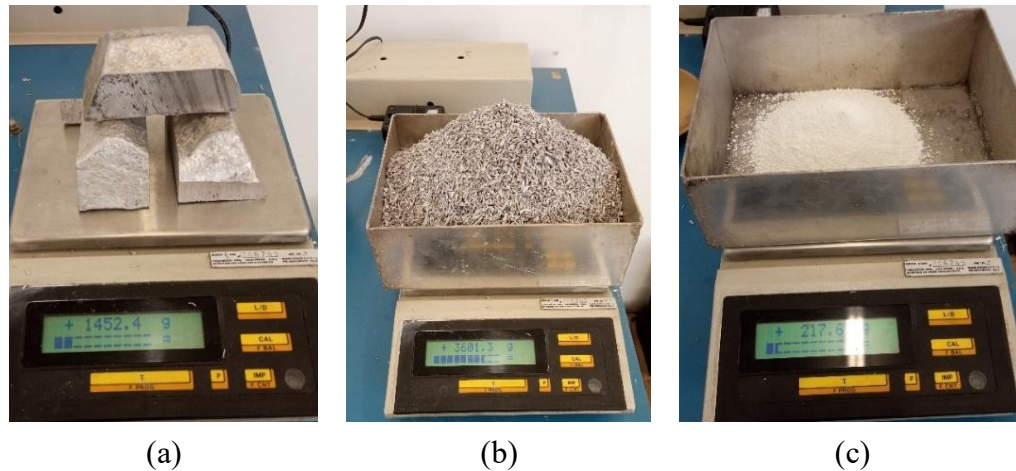
Na Etapa I foi produzida uma anteliga experimental Al-Nb-B com o objetivo de obter uma composição alvo de aproximadamente 3 % em massa de Nb e 1 % de B (Al-3Nb-1B). A anteliga foi fundida no Laboratório de Processos Metalúrgicos, da Universidade de Caxias do Sul (UCS). O fluxograma do processo de fusão da anteliga é representado esquematicamente na Figura 18.



Fonte: O autor.

Previamente à fusão, as matérias-primas (Al-cp, Nb₂O₅ e anteliga Al-4B) foram pesadas em balança modelo AS 5500, marca Marte, com precisão de 0,01 g (Figura 19). Foi produzida uma massa total de aproximadamente 5300 g da anteliga experimental para a obtenção da composição alvo Al-3Nb-1B, a partir dos valores em massa dessas matérias-primas precursoras apresentados na Tabela 10.

Figura 19 – Pesagem das matérias-primas precursoras para a produção da anteliga experimental de composição alvo Al-3Nb-1B. (a) blocos de Al-4B, (b) Al-cp picotado e (c) pó de Nb₂O₅



Fonte: O autor.

Tabela 10 – Matérias-primas utilizadas para a produção da anteliga Al-3Nb-B

Matéria-prima	Massa (g)
Al-cp	3681
Al-4B	1452
Nb ₂ O ₅	217 (= 152 g) Nb
AlKF ₄	1000

Fonte: O autor.

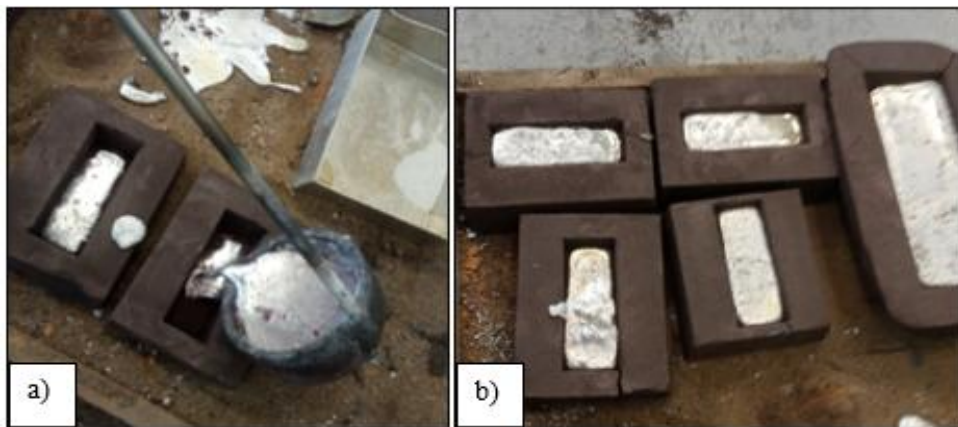
Inicialmente, o Al-cp foi fundido em um cadinho de argila e grafite com capacidade de 9 kg, aquecido em um forno elétrico marca Sanchis, com potência de 11,7 kW. A temperatura foi controlada utilizando um termopar posicionado próximo à resistência elétrica do forno. A temperatura de fusão foi baseada na metodologia de Quadro, Sabariz e Raposo (2016), que utilizou 850 °C por 25 min. No entanto, considerando que o termopar estava posicionado fora do fundido e que a abertura periódica do forno para agitação poderia causar perda de temperatura, adotou-se a temperatura de 1000 °C.

Após a fusão completa do alumínio, a escória superficial foi removida com uma escumadeira de aço. Na sequência, foram adicionados a anteliga Al-4B e o Nb₂O₅ ao metal líquido. Após a aparente incorporação desses materiais, foi adicionado o KAlF₄ como fluxo escorificante para limpeza da liga. Essa sequência de adição foi definida após um teste preliminar, no qual o KAlF₄ adicionado antes do Nb₂O₅ flutuou na superfície do banho, sem reação satisfatória com o metal líquido. Durante 1 h após a adição do Nb₂O₅, foi realizada a agitação manual a cada 5 min por 30 s, com uma ferramenta de ferro fundido revestida com

tinta de fundição, que permaneceu imersa no banho durante cada agitação. A agitação manual intermitente foi adotada em função das limitações de equipamento do laboratório e constitui uma limitação do procedimento, pois, diante da baixa molhabilidade do Nb_2O_5 pelo alumínio líquido (Zhu *et al.*, 2024) e da tendência de sedimentação das partículas de Al_3Nb e NbB_2 (Nowak; Bolzoni; Hari Babu, 2015b), pode não assegurar a dispersão homogênea das partículas no banho. Bolzoni e Hari Babu (2019), por exemplo, mantiveram o banho sob agitação até a solidificação para evitar a sedimentação.

Em seguida, o metal líquido foi vazado em moldes de areia recuperada aglutinada por resina fenólica uretânica de cura a frio, o que resultou na solidificação em forma de lingotes, conforme ilustrado na Figura 20.

Figura 20 – Moldes e lingotes produzidos na solidificação da anteliga experimental Al-Nb-B. (a, b) moldes de areia de cura a frio



Fonte: O autor.

3.3 PRODUÇÃO DAS LIGAS Al-Si COM ADIÇÃO DE NIÓBIO – ETAPA II

Na Etapa II, foi fundida a liga Al-7Si à qual foram adicionadas as anteliga experimental (Al-Nb-B) e comercial (Al-3,7Nb-0,4B) em quantidades para obter teores de 0,1 % e 0,3 % em massa de Nb na liga final, conforme apresentado na Tabela 11. Adicionalmente, foi produzida uma amostra de referência da liga Al-7Si sem adição de Nb.

Para a produção da liga Al-7Si foi utilizada a liga Al-20Si e o alumínio comercialmente puro para diluição do silício. As massas dessas matérias-primas utilizadas para cada amostra são apresentadas na Tabela 12.

Tabela 11 – Denominação das amostras da liga Al-7Si com respectivo % em massa de Nb contido nas anteligas comercial e experimental e na liga Al-Si

Amostra	Denominação da liga Al-7Si	Anteliga utilizada	Nb na liga Al-7Si final (% em massa)
1	Al-7Si	-	0,0
2	Al-7Si_0,1Nb_Com	Al-3,7Nb-0,4B (comercial)	0,1
3	Al-7Si_0,3Nb_Com	Al-3,7Nb-0,4B (comercial)	0,3
4	Al-7Si_0,1Nb_Exp	Al-Nb-B (experimental)	0,1
5	Al-7Si_0,3Nb_Exp	Al-Nb-B (experimental)	0,3

Fonte: O autor.

Tabela 12 – Massas das matérias-primas utilizadas na produção da liga Al-7Si, massa das anteligas e teor de Nb na liga Al-7Si final. (Valores aproximados)

Amostra	Massa de Al-cp (g)	Massa de Al-20Si (g)	Anteliga	Massa de anteliga (g)	% de Nb liga final
1	252,0	147,0	-	-	0,0
2	242,0	147,0	Al-3,7Nb-0,4B (comercial)	11,0	0,1
3	221,0	147,0	Al-3,7Nb-0,4B (comercial)	32,0	0,3
4	213,0	147,0	Al-Nb-B (experimental)	40,0	0,1
5	171,0	147,0	Al-Nb-B (experimental)	82,0	0,3

Fonte: O autor.

As etapas do processo de produção são apresentadas na Tabela 13. A liga Al-7Si foi fundida a 780 °C em cadinho de argila (Figura 21a) em forno mufla marca Jung, modelo LF04212 de 5 kW. Após a fusão, foram adicionadas as anteligas de Nb, conforme as quantidades especificadas na Tabela 12. Conforme a Tabela 13, o tempo de contato entre a anteliga e o metal líquido, desde a adição até o vazamento, foi de no mínimo 35 min (15 min de espera após a adição e 20 min de agitação). Esse tempo situa-se acima do intervalo avaliado por Quadro, Sabariz e Raposo (2016), que obtiveram efeito refinador aos 5 min da adição de uma anteliga Al-3Nb-1B produzida a partir de Nb₂O₅ e observaram perda parcial de eficácia após 15 min. Neste trabalho, o efeito de fading não foi avaliado. As ligas foram vazadas a partir de 720 °C em moldes cilíndricos de areia de cura a frio com dimensões de 57,0 mm de comprimento por 11,7 mm de diâmetro, conforme mostrado na Figura 21b.

Tabela 13 – Etapas de produção das amostras das ligas Al-7Si finais. (+ indica tempo adicional de espera após atingir a temperatura)

Etapa	Temperatura (°C)	Tempo de espera (min)
Pré-aquecimento	300	+ 15
Fusão da liga Al-cp + Al-20Si	780	+ 30
Remoção de escória	720	-
Adição da anteliga de Nb	780	+ 15
Remoção de escória	720	-
Agitação manual por 30 s a cada 5 min	720	+ 20
Vazamento em molde	720	

Fonte: O autor.

Figura 21 – (a) Mufla e cadinho utilizados na fusão. (b) Molde de vazamento e amostras após solidificação



(a)



(b)

Fonte: O autor.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS – ETAPA III

Na Etapa III, as anteligas e as ligas Al-7Si foram caracterizadas quanto à composição química (Seção 3.4.1), à microestrutura e à microdureza (Seção 3.4.2). A microestrutura das anteligas foi avaliada por MEV-FEG e EDS. As cinco amostras da liga Al-7Si (Tabela 11) foram avaliadas por microscopia óptica, espaçamento microestrutural e microdureza Vickers. As amostras com adição de anteliga foram também avaliadas por MEV-FEG, e a análise por EDS foi realizada nas amostras com a anteliga comercial (amostras 2 e 3) e na amostra com 0,3 % de Nb da anteliga experimental (amostra 5).

3.4.1 Composição química das anteligas e das ligas Al-Si

A composição química da anteliga experimental foi determinada por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) em espectrômetro do Laboratório de Espectrometria Atômica e de Massa da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). As ligas Al-7Si foram analisadas quimicamente por espectrometria de emissão óptica (OES) em espectrômetro modelo Tasman da marca Bruker, localizado na Metalúrgica Rio - Riosulense, (Rio do Sul, SC).

3.4.2 Microestrutura das anteligas e das ligas Al-Si e microdureza das ligas Al-7Si

Semelhante à análise da composição química, para análise da microestrutura foram extraídas amostras da anteliga experimental e das ligas Al-7Si produzidas. Após o seccionamento, foi realizada a preparação metalográfica das amostras por meio de etapas sequenciais de embutimento a frio, lixamento em lixas de água com granulometrias #120, #240, #320, #400 e #1200, polimento com pasta de diamante de 1 μm e ataque químico por imersão em reagente Keller (1,5 mL HCl; 2,5 mL HNO₃; 1 mL HF e 95 mL H₂O). A microestrutura das amostras metalográficas foi avaliada por microscopia óptica utilizando o microscópio óptico da marca Zeiss, instalado no Laboratório de Metalografia da UCS.

As técnicas de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) e espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) foram utilizadas para determinar a morfologia e composição química dos microconstituintes. Essa avaliação microestrutural mais detalhada foi realizada em microscópio eletrônico modelo Mira 3LM, marca Tescan, ao qual está acoplado o espectrômetro de raios X por dispersão de energia X-Max50 da Oxford, instalados no Laboratório Central de Microscopia Professor Israel Baumvol (LCMIC) da UCS. As imagens foram obtidas com detectores de elétrons secundários (SE) e retroespalhados (BSE), com tensão de aceleração de 10 kV. A análise por EDS, pontual e por mapeamento, tem caráter semiquantitativo e apresenta limitação na quantificação de elementos leves, como B, C e O. Antes da análise, as amostras foram recobertas com Au por pulverização catódica (sputtering), para garantir a condução elétrica entre a superfície e o porta-amostra.

Diante da dificuldade de avaliar o tamanho de grão pela indisponibilidade de reagente químico adequado, foi avaliado o espaçamento microestrutural das ligas Al-7Si com e sem refinador, pois ambos os parâmetros apresentam uma correlação direta (Nowak, 2011). Para isso, as amostras metalográficas foram atacadas por imersão em reagente Keller durante 15 s.

O espaçamento microestrutural médio foi determinado por meio do software *ImageJ* pelo método do intercepto linear (Gündüz; Çadirli, 2002), no qual o número de interceptos da estrutura dendrítica ao longo de linhas teste foi contado para calcular o espaçamento. Para cada condição, foram traçadas sete linhas teste em três orientações sobre um campo da amostra, e o número de interceptos por condição e as limitações dessa amostragem são apresentados no Apêndice A.

O ensaio de microdureza Vickers foi realizado nas ligas Al-7Si com e sem refinador com carga de 0,1 kgf (0,98 N) em microdurômetro marca Emcotest e modelo DuraScan50. Foram realizadas cinco indentações na região central de cada amostra, conforme a ABNT NBR NM ISO 6507-1, e os resultados foram expressos como média e desvio padrão.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados da caracterização das anteligas Al-Nb-B e das ligas Al-7Si refinadas. Inicialmente, são apresentados os resultados de composição química e microestrutura da anteliga experimental produzida a partir de Nb₂O₅ e Al-4B, em comparação com a anteliga comercial Al-3,7Nb-0,4B utilizada como referência. Em seguida, apresenta-se a avaliação da eficácia das anteligas por meio da análise da composição química, da microestrutura e da microdureza das ligas Al-7Si com diferentes teores de Nb.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ANTELIGAS

4.1.1 Composição química da anteliga experimental

A Tabela 14 apresenta a composição química da anteliga experimental obtida por ICP-MS. Observaram-se teores de 1,46 % de Nb e 0,482 % B na amostra, valores inferiores à composição alvo de 3 % Nb e 1 % B.

Tabela 14 – Composição química da anteliga experimental obtida por ICP-MS

Anteliga	Nb (%)	B (%)
Anteliga alvo (Al-3Nb-1B)	3,0	1,0
Anteliga experimental obtida	1,46	0,482

Fonte: O autor.

Com base na composição química obtida (1,46 % Nb e 0,482 % B), a anteliga experimental será daqui em diante denominada Al-1,5Nb-0,5B, nomenclatura que reflete os teores reais medidos por ICP-MS e facilita a identificação nas discussões subsequentes.

O rendimento de incorporação foi de 48,7 % para o Nb e de 48,2 % para o B em relação aos teores alvo (calculado pela razão entre o teor real medido por ICP-MS e o teor nominal multiplicado por 100), o que representa uma perda de quase 50 % dos elementos adicionados durante o processo de fusão.

A perda de rendimento reduz a disponibilidade de Nb e B necessários para a formação dos nucleantes ativos (Al₃Nb e NbB₂) que conferem eficácia ao refinador de grão em ligas de alumínio. O rendimento de incorporação de Nb (48,7 %) foi diferente ao encontrado na literatura. Zhu *et al.* (2024) reportam que, quando Nb₂O₅ é utilizado como única fonte de Nb, o rendimento de incorporação de Nb é de apenas 0,3 % (teor final 0,01 % Nb para alvo de 4 %, a 800-1000 °C, tempo de 3 h) e aumenta significativamente para 56,5 % (teor final 2,26 % Nb)

com a substituição parcial (1:2) de Nb₂O₅ por Nb em pó, nas condições otimizadas de 900 °C por 3 h com agitação a cada 15 min. Rendimentos de Nb chegam a 60 % para composição nominal Al-2Nb-2B quando se utiliza Nb em pó e Al-5B a 850 °C por 3 h (Bolzoni *et al.*, 2019).

As limitações termodinâmicas e cinéticas da reação aluminotérmica de redução do Nb₂O₅ determinam os rendimentos. Temperaturas mais elevadas favorecem a cinética da reação ($3\text{Nb}_2\text{O}_5 + 10\text{Al} \rightarrow 5\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{Nb}$) ao aumentar a solubilidade do Nb no alumínio fundido (Zhu *et al.*, 2024), enquanto o tempo de reação determina a fração de Nb₂O₅ convertida em Nb (Jha *et al.*, 2019) (Nowak, 2011). A remoção da escória (Al₂O₃) antes do vazamento, que se agrega com os subprodutos dos sais fluoretados, representa uma perda inevitável de massa do sistema (Bolzoni *et al.*, 2019).

Neste trabalho, a temperatura elevada (1000 °C) foi benéfica para a cinética da redução aluminotérmica do Nb₂O₅ puro, que compensou parcialmente a baixa molhabilidade do óxido e resultou em rendimento de 48,7 %, valor muito maior quando comparado ao rendimento quase nulo (~0,3 %) reportado para o Nb₂O₅ puro, como única fonte de Nb. Entretanto, o tempo de reação reduzido (1 h contra 2 a 3 h da literatura) e a agitação intermitente podem ter limitado a incorporação completa do Nb, impedindo que o rendimento alcançasse valores ainda maiores.

O rendimento de B (48,2 %) foi maior que valores reportados na literatura para anteligas Al-B em escala laboratorial, embora permaneça abaixo do alvo devido às limitações cinéticas da dissolução da anteliga Al-4B. Bolzoni *et al.* (2019) reportam que a utilização de anteliga Al-5B como fonte de B na produção de anteligas Al-2Nb-2B permitiu alcançar rendimento superior a 30 % a 850 °C por 3 h com agitação a cada 15 min.

As limitações cinéticas da dissolução das partículas de AlB₂ e a formação de camadas de diboretos determinam o rendimento de B. Segundo Khaliq *et al.* (2014), a dissolução das partículas AlB₂ presentes na anteliga Al-4B ocorre pela liberação de B para o banho líquido, $\text{AlB}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Al}(\text{l}) + 2[\text{B}]$, processo controlado pela transferência de massa através da interface sólido/líquido devido ao elevado ponto de fusão destas partículas. A formação de uma camada de diboretos (como NbB₂) ao redor das partículas de AlB_x ainda não dissolvidas reduz a cinética global da reação, pois para que a dissolução prossiga é necessária a difusão do B através desta camada sólida, o que aumenta o tempo de residência necessário para a incorporação completa.

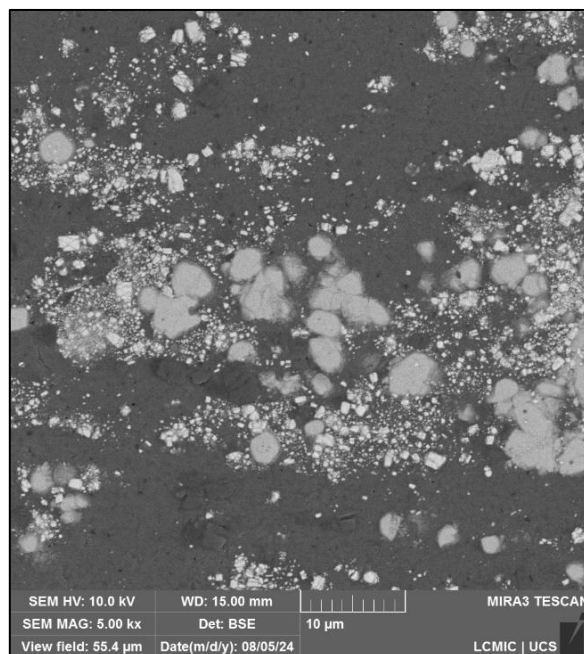
Neste trabalho, a temperatura utilizada (1000 °C contra 850 °C da literatura) favoreceu a cinética de dissolução, o que resultou em rendimento de 48,2 % comparado ao valor de >30 % reportado por Bolzoni *et al.* (2019), mesmo com tempo de reação inferior (1 h contra 3 h).

Entretanto, como no caso do Nb, o tempo de reação reduzido e a agitação intermitente podem ter limitado a dissolução completa das partículas de AlB_2 .

4.1.2 Microestrutura das anteliga comercial e experimental

A microestrutura da anteliga comercial Al-3,7Nb-0,4B obtida por MEV-FEG com elétrons retroespalhados (BSE) e a análise de sua composição química por EDS são mostradas na Figura 22 e na Figura 23, respectivamente. Observou-se a presença de precipitados dispersos pela matriz de alumínio, os quais se apresentaram na forma de pequenos blocos com tamanhos entre 3 e 10 μm e partículas menores com distribuição relativamente uniforme (Figura 22).

Figura 22 – Microestrutura da liga Al-3,7Nb-0,4B obtida por MEV-FEG com BSE

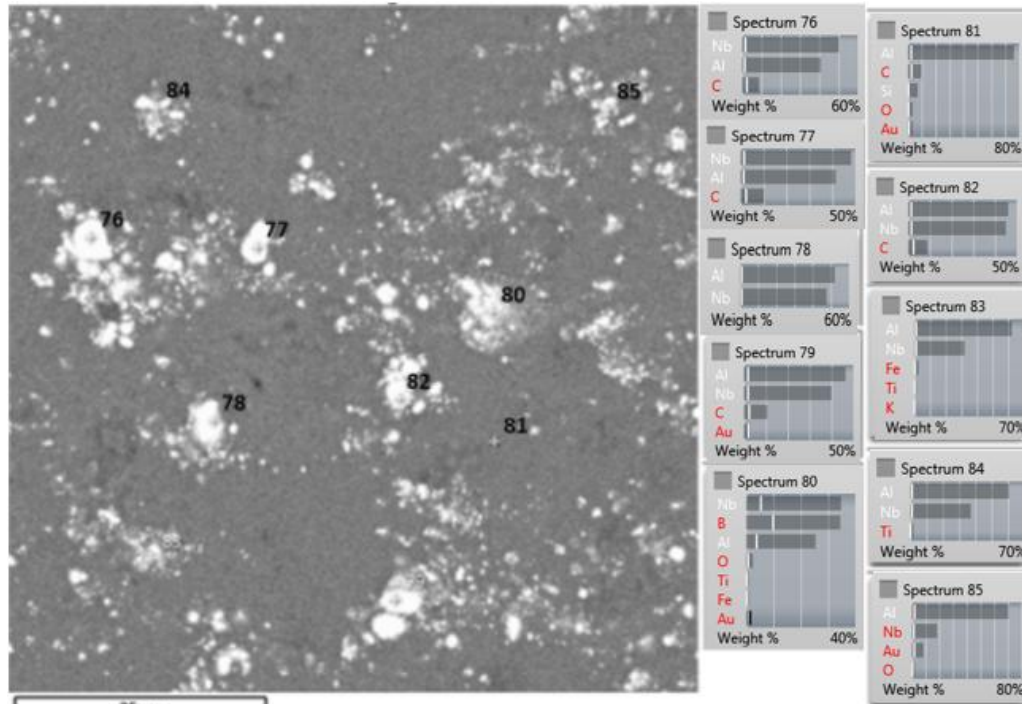


Fonte: O autor.

A análise semiquantitativa por EDS (Figura 23) confirmou que essas partículas precipitadas eram intermetálicos Al-Nb (pontos 76-79, 82, 84), com composição química consistente com a estequiometria Al_3Nb . O boro, presente em menor teor na liga (0,4 %), foi detectado no ponto 80 em associação com Nb, com proporção Nb:B próxima de 1:2, compatível com o NbB_2 . A presença de Al indica que o volume de análise inclui a matriz adjacente ou que o NbB_2 está parcialmente coberto por Al_3Nb , mecanismo reportado na literatura (Zhu *et al.*, 2024). A detecção limitada de B é consistente com seu menor teor na liga e com a dificuldade de quantificação de elementos leves por EDS. Os elementos C e Au, exibidos nos espectros desta e das demais análises por EDS (Figura 25 e Figura 34), não fazem parte das matérias-

primas e não foram considerados na interpretação. O C é atribuído à contaminação da superfície da amostra, cuja quantificação é limitada nas condições de análise descritas na Seção 3.4.2, p. 56, e o Au, ao recobrimento metálico aplicado às amostras para a análise por MEV-FEG.

Figura 23 – Análise química pontual por EDS da anteliga comercial Al-3,7Nb-0,4B



Fonte: O autor.

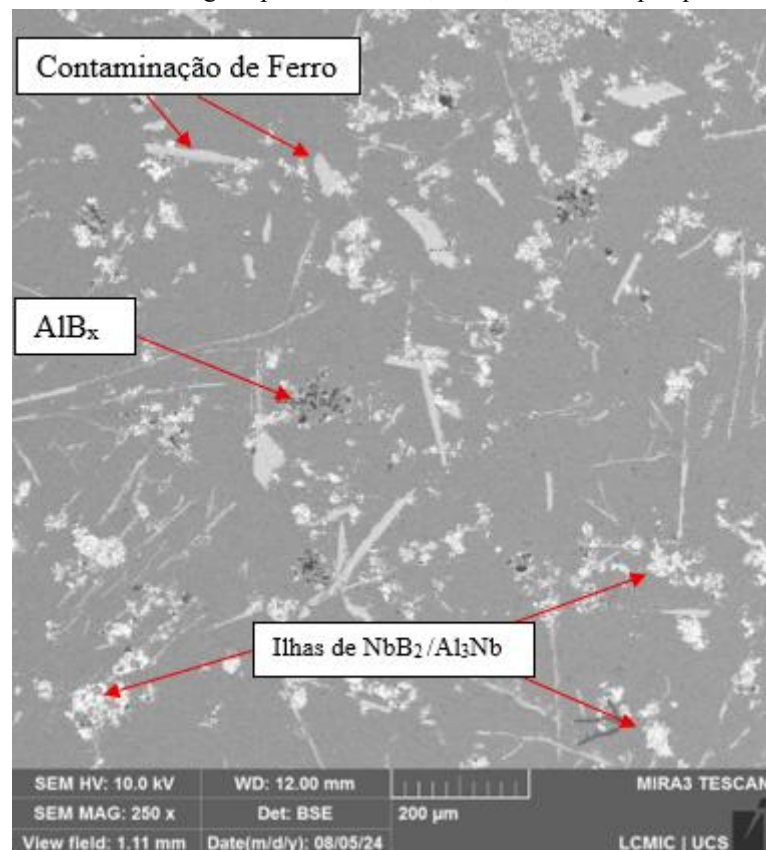
A presença dos precipitados Al_3Nb e NbB_2 na microestrutura da anteliga é resultado das reações entre o Nb (proveniente da redução do Nb_2O_5) e o B (proveniente da anteliga Al-4B) com o alumínio fundido durante a síntese. Essas fases atuam como substratos de nucleação heterogênea para o alumínio durante a solidificação, mecanismo fundamental para a eficácia de refino de grão (Nowak, 2011). O intermetálico Al_3Nb atua como nucleante devido ao baixo desajuste de sua rede cristalina com a estrutura CFC do alumínio ($\alpha\text{-Al}$), enquanto o boreto NbB_2 atua como substrato sobre o qual o Al_3Nb se forma como camada de transição para favorecer a nucleação de dendritas de $\alpha\text{-Al}$ (Bolzoni *et al.*, 2020). A distribuição das partículas na matriz $\alpha\text{-Al}$, observada na Figura 22, favorece o aumento da densidade de sítios de nucleação ativos na massa fundida, determinando a eficácia do refino de grão nas ligas Al-Si.

A microestrutura da anteliga experimental Al-1,5Nb-0,5B obtida por MEV-FEG com BSE e a análise de sua composição química por EDS são mostradas na Figura 24 e na Figura 25, respectivamente. Observou-se a presença de precipitados dispersos pela matriz de alumínio, aglomerados e na forma de agulhas (Figura 24). A análise semiquantitativa por EDS (Figura

25) confirmou a presença de diferentes fases na microestrutura. No ponto 11, identificou-se NbB_2 com proporção Nb:B próxima de 1:2, compatível com a estequiometria deste boreto. O ponto 12 apresentou composição rica em Nb e Al, a proporção entre Al:Nb inferior sugere que possivelmente o Nb não tenha reagido completamente. No ponto 13, detectou-se composição rica em B com presença de Al e Nb, consistente com partículas de AlB_x provenientes da anteliga Al-4B parcialmente dissolvida.

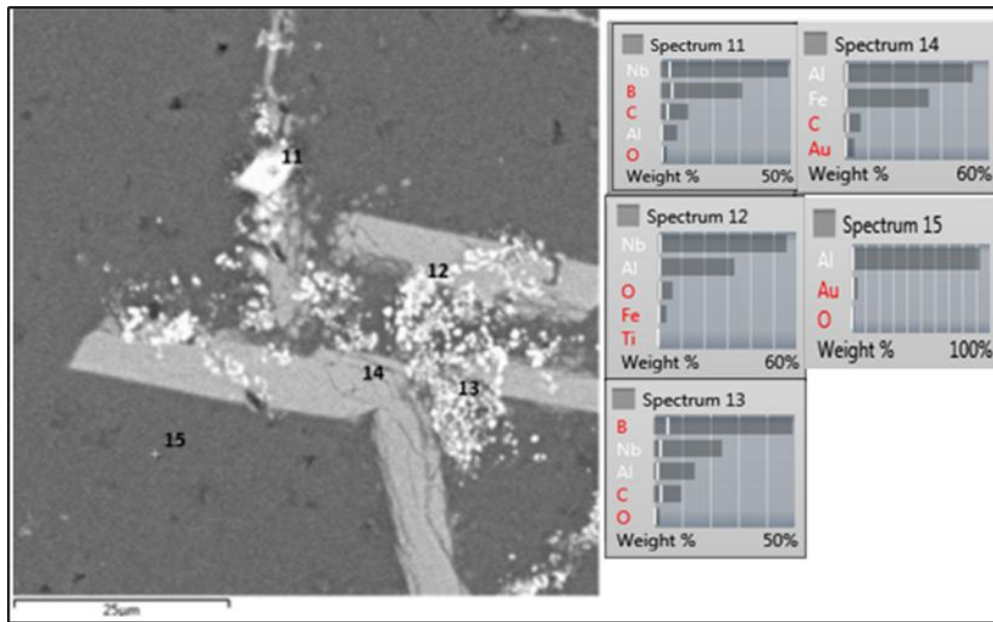
O ponto 14 apresentou composição constituída de Al e Fe, sem Si, compatível com o intermetálico Al_3Fe , que se apresentou na forma de partículas aciculares na microestrutura (Figura 24). Em ligas de alumínio sem Mn e Si, o Fe forma a fase Al_3Fe , cujas partículas apresentam morfologia acicular (Zolotarevsky; Belov; Glazoff, 2007). A presença de Fe é atribuída à contaminação pelas ferramentas de manuseio do alumínio fundido durante o processo de fundição.

Figura 24 – Microestrutura da anteliga experimental Al-1,5Nb-0,5B sem ataque químico. Aumento de 250×



Fonte: O autor.

Figura 25 – Análise química pontual por EDS da anteliga Al-1,5Nb-0,5B

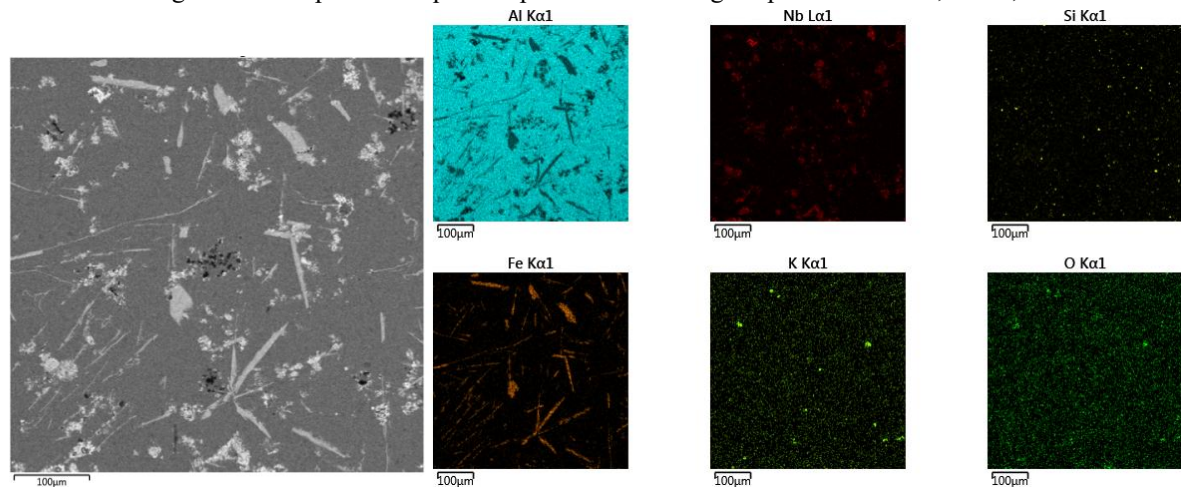


Fonte: O autor.

O mapeamento por EDS mostrado na Figura 26 revelou a distribuição dos elementos na microestrutura da anteliga experimental. O mapeamento de Nb (vermelho) evidenciou a concentração deste elemento em aglomerados de partículas com distribuição não uniforme na matriz de alumínio.

Essas partículas podem ser constituídas de NbB_2 , Al_3Nb ou Nb na forma de óxido (Nb_2O_5). O mapeamento de Fe (laranja) confirmou a presença de intermetálicos aciculares dispersos pela microestrutura. Detectou-se, também, a presença residual de potássio (K, verde) proveniente do sal escorificante KAlF_4 utilizado na fusão. O sinal de oxigênio (O, verde) distribuiu-se por toda a área analisada, sem concentração nas regiões ricas em Nb, e não permite identificar Nb_2O_5 residual, devido à limitação do EDS na detecção de elementos leves. O oxigênio associado ao Nb foi detectado apenas nos pontos 11 e 12 da análise pontual (Figura 25), o que indica, sem confirmar, a presença de Nb_2O_5 não reduzido. A concentração localizada de Nb em regiões específicas, em contraste com a distribuição mais homogênea observada na anteliga comercial, sugere sedimentação das partículas mais densas em regiões inferiores do molde durante a solidificação.

Figura 26 – Mapeamento químico por EDS da anteliga experimental Al-1,5Nb-0,5B



Fonte: O autor.

A comparação entre as microestruturas das anteliga comercial e experimental evidenciou diferenças significativas. A anteliga comercial Al-3,7Nb-0,4B apresentou distribuição relativamente uniforme das partículas nucleantes na matriz de alumínio, sem evidências de contaminação. Além disso, o formato cilíndrico com marcas de extrusão das amostras de Al-3,7Nb-0,4B, sugere que esta matéria-prima passou por uma etapa de conformação mecânica para a melhora da dispersão das partículas. Em contraste, a anteliga experimental Al-1,5Nb-0,5B exibiu distribuição heterogênea com aglomerados, presença de partículas de AlB_x não dissolvidas, contaminação por ferro e resíduos de potássio.

Essas diferenças podem ser atribuídas aos parâmetros de processamento empregados na produção em laboratório, que incluíram o uso de Nb_2O_5 como fonte de nióbio e agitação manual intermitente. A utilização de Nb_2O_5 resulta em menor molhabilidade e cinética de reação mais lenta comparada ao uso de pré-ligas Al-Nb, conforme reportado por Zhu *et al.* (2024) e Jha *et al.* (2019), o que justifica a presença de partículas não dissolvidas e aglomerados. A heterogeneidade da anteliga experimental pode comprometer sua eficácia como refinador de grão em ligas Al-Si.

As características microestruturais da anteliga experimental Al-1,5Nb-0,5B (Figura 24 a Figura 26) estão relacionadas aos rendimentos de 48,7 % para o Nb e 48,2 % para o B reportados na Seção 4.1.1 (Tabela 14). A incorporação parcial limitou a formação de partículas nucleantes de NbB_2 e Al_3Nb , o que resultou em baixa densidade dessas partículas dispersas na matriz. Adicionalmente, a possível presença de Nb_2O_5 residual (pontos 11 e 12) e de partículas de AlB_x não dissolvidas (ponto 13), identificadas na análise por EDS da Figura 25, indica reações incompletas nas condições empregadas.

A distribuição heterogênea com aglomerados observada na Figura 26, em contraste com a distribuição uniforme da anteliga comercial (Figura 22), pode ser atribuída à quantidade insuficiente de partículas formadas combinada com a agitação manual intermitente, que não foi eficaz para dispersar as partículas densas de nióbio, permitindo sua sedimentação durante a solidificação.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS Al-7Si COM ADIÇÃO DE Nb

4.2.1 Composição química das ligas Al-7Si

A Tabela 15 apresenta a composição química das ligas Al-7Si obtida por OES. Os teores de Si variaram entre 7,31 % e 7,68 %. As pequenas variações observadas podem ser atribuídas à heterogeneidade das matérias-primas (Al-cp e Al-20Si) e às perdas por oxidação durante o processo de fundição. A amostra 2 (Al-7Si_0,1Nb_Com) apresentou o maior teor de Si (7,68 %), enquanto a amostra 5 (Al-7Si_0,3Nb_Exp) apresentou o menor teor (7,31 %), ambos próximos ao valor nominal de 7 %.

Observou-se aumento significativo no teor de Fe nas amostras produzidas com a anteliga experimental (amostras 4 e 5), que alcançaram 0,625 % e 0,803 % Fe, respectivamente, comparado às amostras com anteliga comercial (0,301 % e 0,415 % Fe) e à amostra 1 de referência (0,437 % Fe). A origem dessa contaminação está relacionada ao processo de produção da anteliga experimental, conforme discutido na Seção 4.1.2, em que a utilização de ferramentas de manuseio do alumínio fundido durante o processo de fundição resultou na incorporação de Fe na anteliga, o qual foi posteriormente transferido para as ligas Al-7Si finais.

O acréscimo de Fe em relação à amostra 1 acompanhou a massa de anteliga experimental adicionada: a amostra 5, que recebeu cerca do dobro da massa de anteliga da amostra 4 (82 g contra 40 g, Tabela 12), apresentou cerca do dobro do acréscimo de Fe. As amostras 2 e 3, produzidas com a anteliga comercial nas mesmas etapas (Tabela 13), não apresentaram aumento de Fe. Dessa forma, o Fe foi incorporado durante a produção da anteliga experimental e transferido para as ligas em proporção à massa de anteliga adicionada. Quadro, Sabariz e Raposo (2016) também reportaram 0,6 % de Fe em anteliga produzida a partir de Nb₂O₅, atribuído ao cadinho de ferro fundido e à lingoteira, sem efeito sobre os testes em razão das baixas taxas de adição empregadas. Neste trabalho, o menor teor de Nb da anteliga experimental exigiu maior massa de adição para o mesmo teor nominal de Nb (Tabela 12), o que elevou o teor de Fe das ligas.

Os teores de Fe das amostras 4 e 5 situam-se acima do teor crítico de aproximadamente 0,5 % para ligas com 7 % de Si (Taylor, 2012), discutido na Seção 2.2.3, p. 28, enquanto as amostras 1, 2 e 3 permanecem abaixo dele. Com teores de Mn entre 0,005 % e 0,009 % (Tabela 15), a razão Mn:Fe das amostras 4 e 5 situa-se abaixo da razão mínima de 0,5 recomendada para favorecer a fase α -Al₁₅(Fe,Mn)₃Si₂ (Seção 2.2.3), e o Fe tende a formar a fase β -Al₃FeSi, de morfologia acicular (Zolotarevsky; Belov; Glazoff, 2007). Com isso, a contaminação por Fe pode alterar a microestrutura e a microdureza dessas amostras, aspecto retomado nas Seções 0 e 4.2.3.

Tabela 15 – Composição química das amostras de Al-Si obtida via OES

	Amostra	Si	Fe	Cu	Mn	Cr	Ni	Ti	Al
1	Al-7Si	7,48	0,437	0,032	0,007	0,007	0,012	0,003	Balanço
2	Al-7Si_0,1Nb_Com	7,68	0,301	0,052	0,005	0,002	0,005	0,005	Balanço
3	Al-7Si_0,3Nb_Com	7,40	0,415	0,034	0,006	0,003	0,008	0,001	Balanço
4	Al-7Si_0,1Nb_Exp	7,35	0,625	0,044	0,008	0,002	0,006	-	Balanço
5	Al-7Si_0,3Nb_Exp	7,31	0,803	0,031	0,009	0,002	0,006	-	Balanço

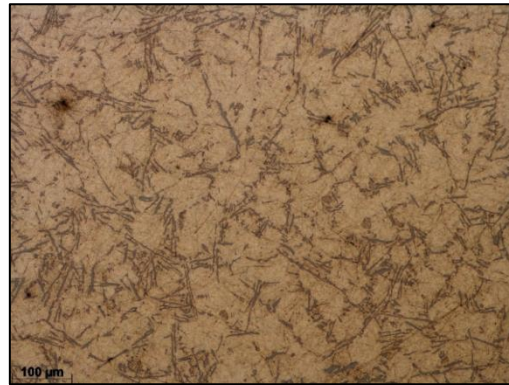
Fonte: O autor.

O Nb não foi detectado pela técnica de OES em nenhuma das amostras com inoculante. Esta limitação é esperada, uma vez que o Nb foi adicionado em baixas concentrações (0,1 % e 0,3 %) e a sensibilidade do equipamento OES para este elemento é limitada na faixa de traços.

4.2.2 Microestrutura das ligas Al-7Si

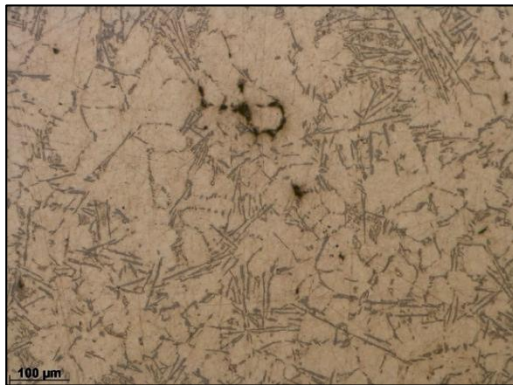
Na Figura 27, Figura 28 e Figura 29 são apresentadas as microestruturas obtidas por MO das amostras brutas de fundição sem e com adição das anteligas de Nb-B após ataque metalográfico com o reagente Keller. As amostras apresentam microestrutura típica das ligas Al-Si hipoeutéticas, constituídas por dendritas primárias de alumínio α (regiões claras) e o microconstituente eutético Al-Si (regiões escuras) não modificado, de morfologia em forma de agulhas (acicular). A liga Al-7Si com 0,3 % de Nb da anteliga experimental (amostra 5, Figura 29b) apresenta, além desses dois constituintes, regiões escuras localizadas, ausentes nas demais amostras, que contêm partículas facetadas em forma de placas.

Figura 27 – Microestrutura obtida por MO da amostra 1 (referência, sem adição de Nb). Ataque com reagente Keller. Aumento de 100×

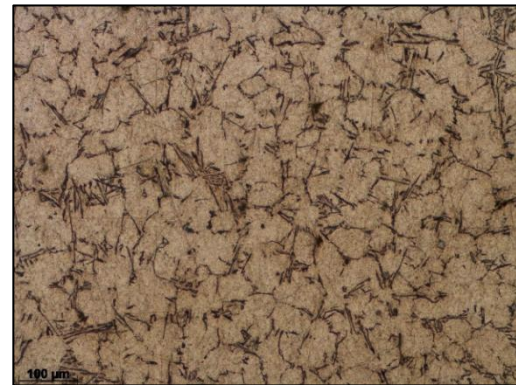


Fonte: O autor.

Figura 28 – Microestrutura obtida por MO das ligas Al-Si com adição anteliga comercial Al-3,7Nb-0,4B. Keller. (a) Amostra 2 (0,1 % Nb). (b) Amostra 3 (0,3 % Nb). Aumento de 100×



(a)



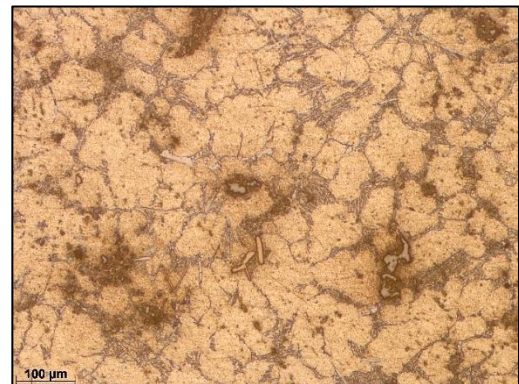
(b)

Fonte: O autor.

Figura 29 – Microestrutura obtida por MO das ligas Al-7Si com adição da anteliga experimental Al-1,5Nb-0,5B. Ataque com reagente Keller. (a) Amostra 4 (0,1 % Nb). (b) Amostra 5 (0,3 % Nb). Aumento de 100×



(a)



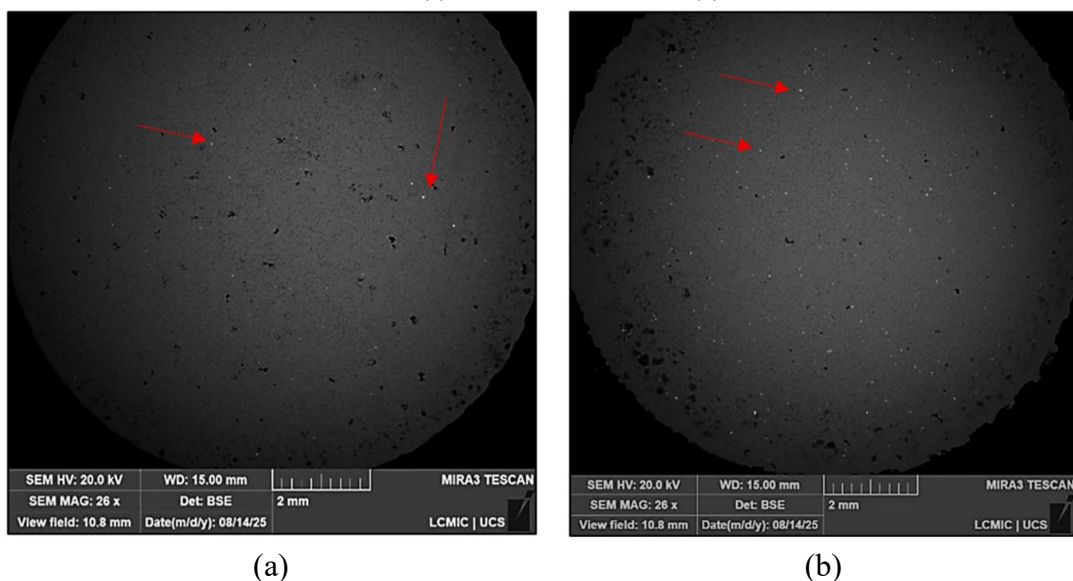
(b)

Fonte: O autor.

A Figura 30 apresenta as micrografias obtidas por MEV-FEG com BSE das amostras 2 (0,1 % Nb) e 3 (0,3 % Nb), produzidas com a anteliga comercial Al-3,7Nb-0,4B. Foi possível identificar a distribuição das partículas nucleantes das amostras, que correspondem aos pontos claros das imagens indicados pelas setas vermelhas. A amostra 2 (0,1 % Nb) apresentou poucas partículas dispersas na matriz de alumínio, enquanto a amostra 3 (0,3 % Nb) apresentou maior quantidade de partículas distribuídas de forma relativamente homogênea na microestrutura. A análise por EDS (Figura 31) identificou que as partículas observadas continham predominantemente de Al e Nb, com proporção atômica média compatível com a estequiometria Al_3Nb .

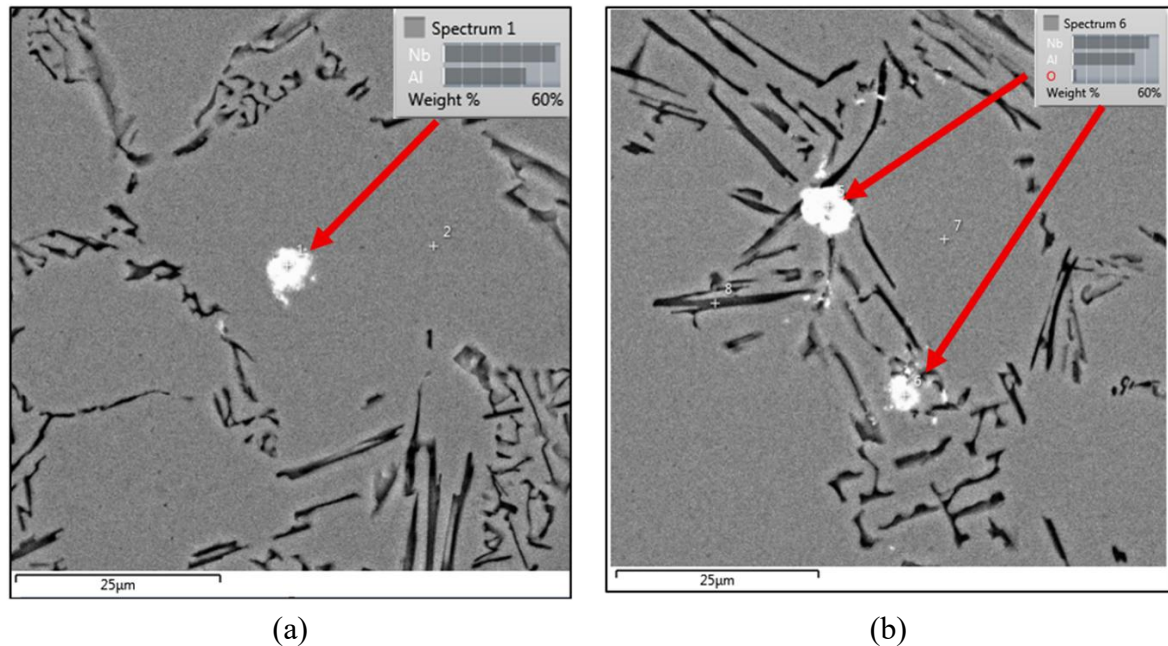
A maior densidade de partículas na amostra 3 comparada à amostra 2 está relacionada ao maior teor nominal de Nb adicionado (0,3 % vs. 0,1 %). A distribuição relativamente homogênea das partículas de Al_3Nb ao longo da seção transversal indica que a anteliga comercial transferiu os intermetálicos de forma dispersa para a liga Al-7Si durante o processo de fusão. A identificação de Al_3Nb como fase nucleante predominante está em concordância com Bolzoni *et al.* (2019), que reportaram a formação preferencial de Al_3Nb em sistemas Al-Nb-B quando o teor de B é relativamente baixo ($\leq 0,5$ %). A presença de partículas dispersas constitui condição favorável para nucleação heterogênea, conforme demonstrado por Jha *et al.* (2019), Jun *et al.* (2023) e Xu, Li e Li (2021), que verificaram que a distribuição homogênea de nucleantes potencializa o refino de grão em ligas Al-Si.

Figura 30 – Imagem de MEV-FEG com BSE da distribuição das partículas na liga Al-7Si com a adição da liga comercial Al-3,7Nb-0,4B. (a) Amostra 2-0,1 % Nb. (b) Amostra 3-0,3 % Nb



Fonte: O autor.

Figura 31 – Análise química pontual por EDS das partículas nucleantes de Nb. (a) Amostra 2 (0,1 % Nb). (b) Amostra 3 (0,3 % Nb)



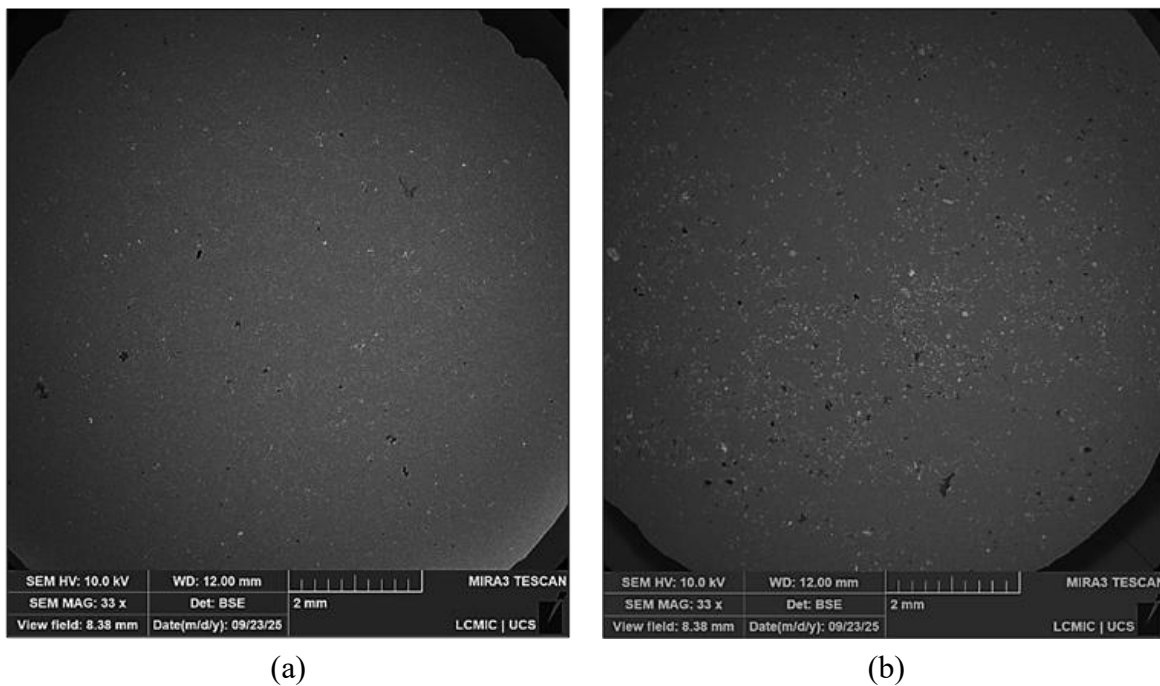
Fonte: O autor.

A Figura 32, Figura 33 e Figura 34 apresentam a caracterização por MEV-FEG e EDS das amostras 4 e 5, produzidas com a anteliga experimental Al-1,5Nb-0,5B. Nas micrografias obtidas com BSE (Figura 32) e SE (Figura 33 direita), as regiões claras indicam fases ricas em Nb, conforme mapeamento químico geral mostrado na Figura 33 esquerda. A amostra 4 (0,1 % Nb) apresenta menor quantidade de partículas dispersas, enquanto a amostra 5 (0,3 % Nb) apresenta maior quantidade de partículas, muitas das quais com dimensões grosseiras e distribuição heterogênea na forma de aglomerados. A maior ampliação da amostra 5 (Figura 33) evidencia a morfologia e o grau de aglomeração das partículas, similar ao observado por Bolzoni *et al.* (2019) em anteligas experimentais Al-5Nb-5B com elevado teor de Nb e B (Figura 15, p. 48).

A análise por EDS (Figura 34) identificou que as partículas aglomeradas contêm predominantemente Nb e B. A análise quantitativa revelou proporção atômica de aproximadamente de 1:4 (Nb:B), o que indica excesso de B em relação à estequiometria teórica de NbB₂ (1:2). A detecção de Al nos espectros confirma interface com a matriz de alumínio α ou presença de fases secundárias. Jha *et al.* (2019) identificaram mistura de fases incluindo NbB₂, Al_{0,33}Nb_{0,667}B₂, Al₃Nb e AlB₂ residual em sistemas produzidos com Al-4B, o que é consistente com a composição observada. O excesso de B detectado pode estar associado à sobreposição das linhas de energia do Nb e do B nas análises por EDS (Nowak *et al.*, 2015a)

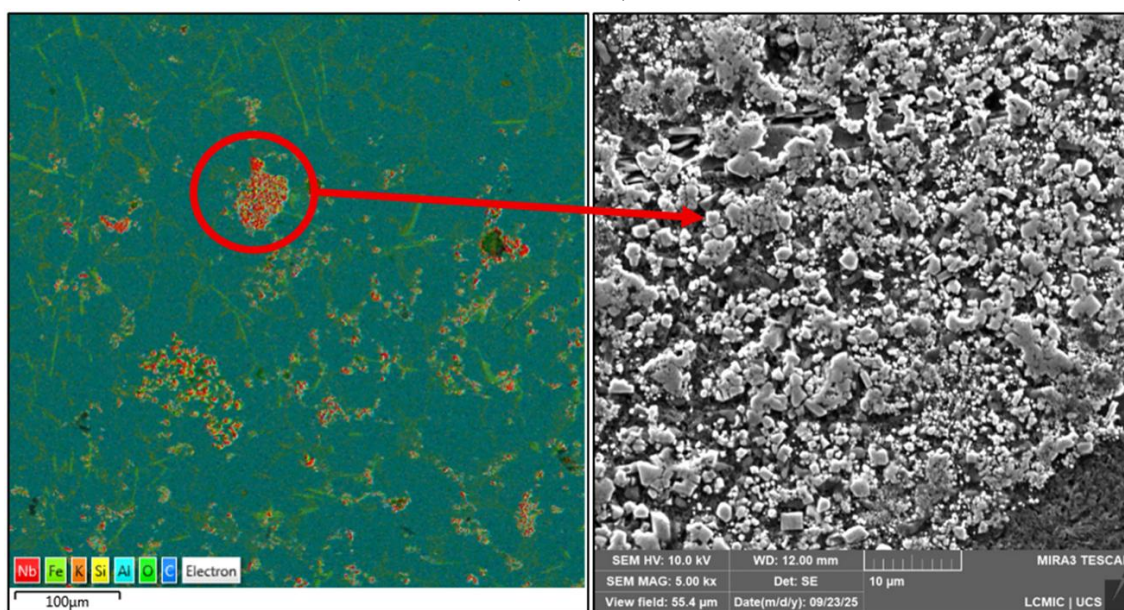
ou à presença de AlB_2 residual misturado com NbB_2 em partículas aglomeradas (Nowak *et al.*, 2015a; Jha *et al.*, 2019), resultante da dissolução incompleta das anteligas Al-4B controlada por transferência de massa (Khaliq *et al.*, 2014).

Figura 32 – MEV-FEG mostrando a distribuição das partículas na liga Al-7Si com a adição da anteliga experimental Al-1,5Nb-0,5B. (a) Amostra 4 (0,1 % Nb). (b) Amostra 5 (0,3 % Nb)



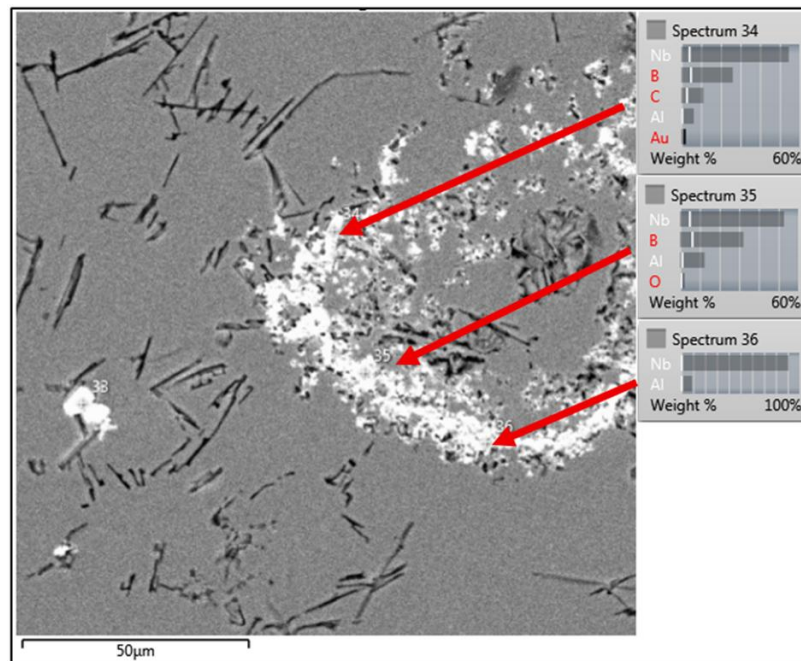
Fonte: O autor.

Figura 33 – Mapeamento químico por EDS das partículas indicando sua distribuição e morfologia. Amostra 5 (0,3 % Nb)



Fonte: O autor.

Figura 34 – Composição química das partículas de Nb aglomeradas na liga. Amostra 5-0,3 % Nb



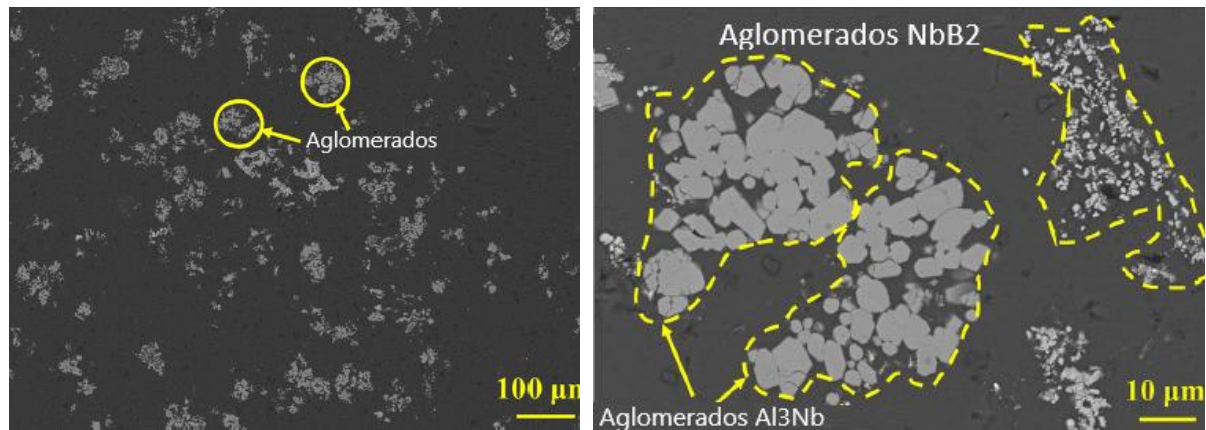
Fonte: O autor.

O contraste entre as amostras 4 e 5 (adição de anteliga experimental) indica que o aumento do teor nominal de Nb resultou em maior quantidade de partículas, porém com distribuição heterogênea caracterizada por aglomeração. A morfologia das partículas na amostra 5 difere da distribuição dispersa observada nas amostras 2 e 3 (adição de anteliga comercial), o que sugere diferenças no processo de formação e transferência dos intermetálicos para a liga Al-7Si. As partículas facetadas em forma de placas observadas por MO na amostra 5 (Figura 29b) podem corresponder a essas partículas grosseiras de Nb ou a intermetálicos ricos em Fe, considerando o teor de Fe dessa amostra (Tabela 15).

A tendência à aglomeração está em concordância com Jha *et al.* (2019), que reportaram que a agitação intermitente durante a produção de anteliga Al-Nb-B favorece a sedimentação e aglomeração das partículas no fundo do banho fundido devido à diferença de densidade entre NbB₂ e o alumínio líquido, além de identificarem a presença de NbB₂, Al₃Nb e AlB₂ residual em sistemas produzidos com Al-4B. Xu, Li e Li (2021) demonstrou que partículas aglomeradas apresentam eficácia reduzida como nucleantes heterogêneos, pois apenas as partículas na superfície dos aglomerados estão disponíveis para nucleação, enquanto as partículas internas permanecem inativas e apontou a deformação mecânica como uma maneira de contornar este problema.

A Figura 35 ilustra o efeito de aglomeração de partículas de Nb em anteliga Al-Nb-B reportado por Xu, Li e Li (2021), morfologia similar à observada na amostra 5. A aglomeração observada na amostra 5 sugere que, apesar do maior teor de partículas nucleantes, a eficácia no refino de grão pode ser comprometida pela distribuição heterogênea.

Figura 35 – Anteliga Al-2,57Nb-0,27B com aglomerados de partículas de Nb



Fonte: Xu, Li e Li (2021).

Os valores médios do espaçamento dendrítico secundário (SDAS) obtidos pelo método do intercepto linear (Apêndice A) são apresentados na Tabela 16. Os valores obtidos (41-54 µm) situam-se na faixa típica de ligas Al-Si fundidas sob taxas de resfriamento elevadas, conforme a relação clássica entre SDAS e taxa de resfriamento (Flemings, 1974). Nowak (2011) reportou SDAS de 35-55 µm para ligas Al-7Si fundidas em molde TP-1 (taxa de 3,5 °C/s), faixa compatível com os resultados do presente trabalho. A espessura reduzida dos corpos de prova proporcionou taxas de resfriamento elevadas, o que promoveu o refinamento microestrutural de todas as amostras.

Tabela 16 – SDAS (média e desvio padrão) obtido pelo método do intercepto linear

	Amostra	Teor de Nb (%)	Anteliga utilizada	SDAS (µm)
1	Al-7Si	0,0	Sem adição	53,8 ± 3,7
2	Al-7Si_0,1Nb_Com	0,1	Al-3,7Nb-0,4B	53,7 ± 3,0
3	Al-7Si_0,3Nb_Com	0,3	Al-3,7Nb-0,4B	41,4 ± 2,1
4	Al-7Si_0,1Nb_Exp	0,1	Al-1,5Nb-0,5B	43,4 ± 4,1
5	Al-7Si_0,3Nb_Exp	0,3	Al-1,5Nb-0,5B	53,4 ± 5,3

Fonte: O autor.

Os resultados indicam refinamento microestrutural nas amostras 3 e 4 em relação à amostra 1 (referência sem Nb). A liga Al-7Si com 0,3 % de Nb da anteliga comercial (amostra 3) apresentou SDAS de $41,4 \pm 2,1 \mu\text{m}$, redução de 23 % em relação à amostra 1 ($53,8 \pm 3,7 \mu\text{m}$), e a liga com 0,1 % de Nb da anteliga experimental (amostra 4) apresentou SDAS de $43,4 \pm 4,1 \mu\text{m}$, redução de 19 %. As amostras 2 e 5 não apresentaram refinamento.

Considerando a média e o desvio padrão, os valores das amostras 3 e 4 se sobrepõem, assim como os das amostras 1, 2 e 5, de modo que as cinco condições formam dois grupos. A comparação a teores iguais de Nb mostra comportamento oposto entre as anteligas: com 0,1 % de Nb, apenas a anteliga experimental reduziu o SDAS e com 0,3 % de Nb, apenas a comercial. Dessa forma, o aumento do teor de Nb favoreceu o refinamento com a anteliga comercial e o suprimiu com a experimental.

A eficácia do refinamento nas amostras 3 e 4 está associada à distribuição homogênea das partículas nucleantes (Figura 30 e Figura 32). A baixa eficácia da amostra 2 está relacionada à baixa densidade de partículas, enquanto a da amostra 5 está associada à aglomeração e às dimensões grosseiras das partículas (Figura 32b e Figura 33). Xu, Li e Li (2021) demonstraram que tanto a baixa quantidade de nucleantes quanto a aglomeração comprometem o refino microestrutural. Embora o SDAS seja primariamente controlado pela taxa de resfriamento, a literatura demonstra que refinadores Al-Nb-B promovem sua redução por meio do refinamento de grão e da distribuição mais homogênea de solutos na frente de solidificação (Nowak, 2011; Narducci Junior *et al.*, 2021b). A alta taxa de resfriamento dos corpos de prova já promoveu refinamento intrínseco na amostra de referência, o que reduziu a magnitude do efeito adicional das anteligas Al-Nb-B.

4.2.3 Microdureza das ligas Al-7Si

Os valores de microdureza Vickers obtidos com carga de 0,1 kgf (HV0,1) são apresentados na Tabela 17. Os valores obtidos (63,5 a 80,0 HV) são compatíveis com ligas Al-Si no estado bruto de fundição reportados na literatura (Nowak, 2011). Os resultados indicam aumento de microdureza em todas as amostras com adição de Nb comparadas à amostra 1 (referência sem Nb). A amostra 3 (0,3 % Nb com anteliga comercial) apresentou o maior valor de microdureza ($80,0 \pm 2,0 \text{ HV}$), que representa um aumento de 26,0 % em relação à amostra 1. A amostra 2 (0,1 % Nb com anteliga comercial) apresentou microdureza de $74,0 \pm 1,0 \text{ HV}$, aumento de 16,5 %. As amostras produzidas com anteliga experimental (4 e 5) apresentaram

aumentos menores: a amostra 4 (0,1 % Nb) apresentou $67,8 \pm 2,3$ HV (aumento de 6,8 %) e a amostra 5 (0,3 % Nb) apresentou $70,8 \pm 0,8$ HV (aumento de 11,5 %).

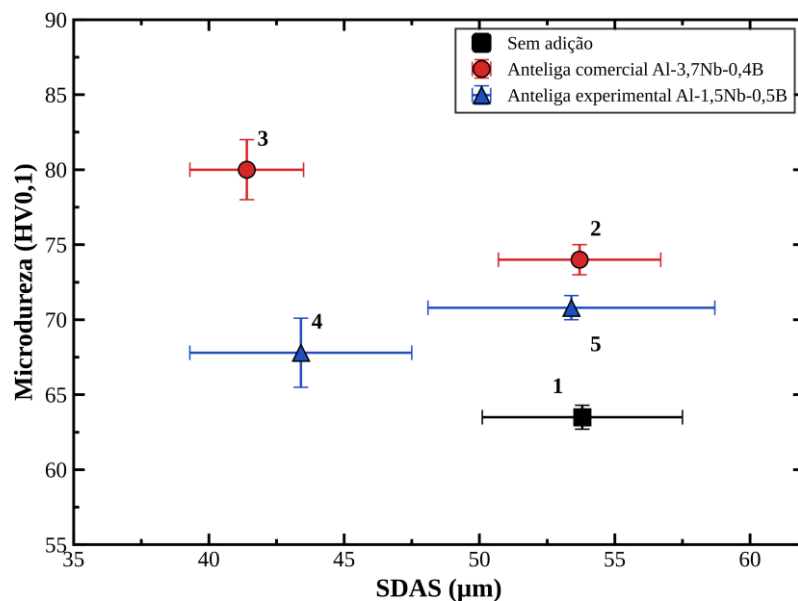
Tabela 17 – Microdureza Vickers (média e desvio padrão) das amostras das ligas de Al-7Si sem e com anteliga

	Amostra	Teor de Nb (%)	Anteliga utilizada	Microdureza (HV0,1)
1	Al-7Si	0,0	Sem adição	$63,5 \pm 0,8$
2	Al-7Si_0,1Nb_Com	0,1	Al-3,7Nb-0,4B	$74,0 \pm 1,0$
3	Al-7Si_0,3Nb_Com	0,3	Al-3,7Nb-0,4B	$80,0 \pm 2,0$
4	Al-7Si_0,1Nb_Exp	0,1	Al-1,5Nb-0,5B	$67,8 \pm 2,3$
5	Al-7Si_0,3Nb_Exp	0,3	Al-1,5Nb-0,5B	$70,8 \pm 0,8$

Fonte: O autor.

Nas amostras com anteliga comercial, o aumento de microdureza acompanhou o refinamento microestrutural demonstrado na Tabela 16, conforme mostra a Figura 36, que relaciona a microdureza ao SDAS das cinco amostras.

Figura 36 – Microdureza Vickers (HV0,1) em função do SDAS das ligas Al-7Si (média e desvio padrão)



Fonte: O autor.

A amostra 3, que apresentou o menor SDAS (41,4 μm), também apresentou a maior microdureza (80,0 HV). Este comportamento é consistente com a relação estabelecida na literatura entre refinamento microestrutural e propriedades mecânicas, em que a redução do espaçamento dendrítico secundário resulta em aumento de dureza (Bolzoni *et al.*, 2015). A amostra 2, com SDAS de 53,7 μm (sem refinamento), apresentou aumento de dureza de 16,5

%, o que pode ser atribuído à presença de partículas de intermetálicos de Nb dispersas na matriz, mesmo em baixa densidade. Nas amostras com anteliga experimental, essa relação não se verificou: a liga Al-7Si com 0,3 % de Nb da anteliga experimental (amostra 5) apresentou SDAS equivalente ao da amostra 1 ($53,4 \pm 5,3 \mu\text{m}$ e $53,8 \pm 3,7 \mu\text{m}$) e microdureza 11,5 % maior. Nessa condição, o teor de Fe atingiu 0,803 %, contra 0,437 % da amostra 1, acima do teor crítico discutido na Seção 4.2.1.

Os intermetálicos ricos em Fe são fases duras, com dureza Vickers de 5,8 GPa para a fase $\beta\text{-Al}_3\text{FeSi}$ (Zolotarevsky; Belov; Glazoff, 2007), e podem ser interceptados pela indentação Vickers, o que aumenta a microdureza medida localmente. Esse efeito é de natureza localizada e complementar e não deve ser interpretado como endurecimento homogêneo da liga nem como evidência de refinamento, mas como resultado da heterogeneidade microestrutural. Dessa forma, o aumento de microdureza da amostra 5 pode ser atribuído à contaminação por Fe, e não ao refinamento, e a microdureza, isoladamente, não constitui indicador adequado da eficácia de refino da anteliga experimental nas condições empregadas.

Nas amostras com anteliga comercial, o aumento de dureza é atribuído a dois mecanismos principais de aumento da resistência mecânica: (1) refinamento microestrutural e (2) endurecimento por dispersão das partículas Al_3Nb e NbB_2 . Nowak (2011) demonstrou que a dureza Vickers em alumínio aumenta progressivamente com o teor de Nb e sugeriu que esse aumento pode estar associado à presença de solução sólida $\text{Al}_{1-x}\text{Nb}_x$, ao refino de grão $\alpha\text{-Al}$ e às pequenas partículas de Al_3Nb e NbB_2 , que atuam como obstáculos ao movimento de discordâncias. Os resultados do presente trabalho são consistentes com esta tendência: para a anteliga comercial, o aumento do teor de Nb de 0,1 % (amostra 2: 74,0 HV) para 0,3 % (amostra 3: 80,0 HV) resultou em aumento adicional de 8,1 % na dureza. Marinho e Abdalla (2020) também observaram aumento de dureza com adição de Nb em ligas Al-7Si, com valores de 58 HV para 0,01 % Nb até 73 HV para 0,5 % Nb.

A diferença entre as anteligas no teor de 0,3 % de Nb, em que apenas a comercial promoveu refinamento, está associada à melhor distribuição de partículas nucleantes observada na caracterização microestrutural. Este resultado é consistente com Bolzoni *et al.* (2019), que demonstraram que a proporção Nb/B influencia o refino, com melhores resultados quando o teor de Nb é superior ao de B. A anteliga comercial (Al-3,7Nb-0,4B) apresenta proporção Nb/B de aproximadamente 9, enquanto a experimental (Al-1,5Nb-0,5B) apresenta proporção de 3. Contudo, como a proporção Nb/B de cada anteliga é a mesma nos dois teores adicionados, ela

não explica o refinamento obtido com a anteliga experimental a 0,1 % de Nb, e a distribuição das partículas permanece como o fator associado ao comportamento observado.

Os resultados desta seção permitem examinar se o desempenho da anteliga experimental reflete uma limitação do Nb_2O_5 como fonte de Nb ou do procedimento de produção adotado. A redução aluminotérmica do Nb_2O_5 resultou em rendimento de incorporação de 48,7 % para o Nb (Seção 4.1.1) e na formação das fases nucleantes Al_3Nb e NbB_2 (Seção 4.1.2). Além disso, a anteliga experimental promoveu, com 0,1 % de Nb, refinamento comparável ao obtido com a anteliga comercial com 0,3 % de Nb (Seção 0).

Em contrapartida, a aglomeração das partículas, a presença de AlB_x não dissolvido e a contaminação por Fe estão associadas às condições de processamento, em especial à agitação manual intermitente e à ferramenta de ferro fundido descritas na Seção 3.2. Dessa forma, os resultados indicam que o desempenho da anteliga experimental foi limitado pelo procedimento de produção e de dispersão das partículas, e não pelo uso do Nb_2O_5 como fonte de Nb. Ressalta-se, como limitação, que as medições de SDAS foram realizadas em um único campo por condição (Apêndice A).

5 CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a viabilidade do uso do Nb_2O_5 como matéria-prima para a produção de uma anteliga Al-Nb-B destinada ao refino de grão de uma liga Al-7Si. A viabilidade foi avaliada quanto ao rendimento de incorporação do Nb e do B, à formação e à distribuição das partículas nucleantes e ao efeito refinador sobre a microestrutura e a microdureza da liga.

A anteliga produzida a partir do óxido de nióbio (Nb_2O_5) apresentou dificuldades de incorporação do nióbio ao metal líquido devido à baixa interação superficial entre o Nb_2O_5 e o alumínio fundido. Os rendimentos de incorporação foram de 48,7 % para o Nb e 48,2 % para o B, o que resultou em composição final de 1,46 % Nb e 0,482 % B na anteliga experimental, conforme detectado por ICP-MS, inferior ao alvo de 3 % Nb e 1 % B. O rendimento de Nb situa-se acima do rendimento de 0,3 % reportado na literatura para o Nb_2O_5 como fonte exclusiva de Nb. A incorporação parcial limitou a quantidade de partículas nucleantes disponíveis para refino, o que levou à formação de partículas aglomeradas de NbB_2 e Al_3Nb em regiões localizadas da microestrutura. Esse comportamento está relacionado ao tempo de reação de 1 h e à ausência de agitação contínua durante a fusão, fatores que restringiram a cinética de dissolução e dispersão das partículas.

A caracterização microestrutural revelou que as partículas nucleantes presentes na anteliga comercial (Al-3,7Nb-0,4B) mostraram-se mais finas e uniformemente distribuídas em comparação com as obtidas a partir do Nb_2O_5 . A anteliga experimental também apresentou Al_3Nb e NbB_2 , além de partículas de AlB_x não dissolvidas e de intermetálicos Al_3Fe decorrentes da contaminação por Fe. Nas ligas Al-7Si, o efeito refinador dependeu do teor e da anteliga: com 0,1 % de Nb, apenas a anteliga experimental reduziu o espaçamento microestrutural (19 %), e com 0,3 % de Nb, apenas a comercial (23 %), com valores que não se distinguem entre si considerando a média e o desvio padrão. Na liga com 0,3 % de Nb da anteliga experimental, a aglomeração e as dimensões grosseiras das partículas comprometeram o refinamento.

Nas ligas com a anteliga comercial, a microdureza acompanhou o refinamento microestrutural. O valor máximo de $80,0 \pm 2,0$ HV foi obtido para a amostra com 0,3 % de Nb utilizando o refinador comercial Al-3,7Nb-0,4B, que apresentou o menor espaçamento microestrutural médio. Nas ligas com a anteliga experimental, essa relação não se verificou: a liga com 0,3 % de Nb apresentou espaçamento microestrutural equivalente ao da liga sem adição e microdureza 11,5 % maior, aumento associado à contaminação por Fe, e não ao

refinamento. Dessa forma, a microdureza, isoladamente, não constitui indicador adequado da eficácia de refino nas condições empregadas.

Com isso, conclui-se que:

- a produção de anteliga a partir de Nb_2O_5 é viável em escala laboratorial quanto ao rendimento de incorporação e quanto à formação das fases nucleantes Al_3Nb e NbB_2 , embora os rendimentos de aproximadamente 48 % indiquem necessidade de otimização do processo para aplicação industrial;
- a anteliga experimental promoveu, com 0,1 % de Nb, redução de 19 % no espaçamento microestrutural, comparável à redução de 23 % obtida com 0,3 % de Nb da anteliga comercial, o que indica que a eficácia do refino depende da dispersão das partículas nucleantes, e não apenas do rendimento de incorporação do Nb;
- o aumento do teor de Nb de 0,1 % para 0,3 % produziu efeitos opostos nas duas anteliga: com a anteliga comercial, promoveu refinamento e aumento adicional de 8 % na microdureza; com a anteliga experimental, suprimiu o refinamento, em razão da aglomeração das partículas, que se agravou com o aumento da quantidade de partículas sem melhoria correspondente na dispersão;
- o fator limitante identificado não é o Nb_2O_5 como fonte de Nb, mas o procedimento de produção e de dispersão das partículas, em especial a agitação manual intermitente e a contaminação por Fe proveniente das ferramentas de manuseio do metal líquido.

As conclusões acima referem-se às condições experimentais empregadas e às medições de espaçamento microestrutural realizadas em um único campo por condição, e sua extensão a outras condições de processamento requer verificação com maior número de medições.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos e nas limitações observadas durante a execução deste trabalho, recomenda-se que pesquisas futuras abordem os seguintes aspectos:

- otimização do processo de incorporação do Nb_2O_5 no alumínio líquido, avaliando tempos de reação mais longos e diferentes condições de agitação (com rotor ou por injeção de gás inerte), de modo a melhorar a dissolução do nióbio e a dispersão das partículas de NbB_2 e Al_3Nb , com caracterização da escória para quantificar as perdas de Nb e B;
- estudo detalhado da taxa de resfriamento e sua correlação quantitativa com o tamanho de grão e a dureza, utilizando diferentes tipos de moldes (metálico, areia e grafite) para quantificar a influência térmica sobre o refino;
- emprego de deformação mecânica para quebrar os aglomerados de partículas e melhorar a homogeneidade da microestrutura;
- caracterização das propriedades mecânicas complementares, como tração e tenacidade, para correlacionar de forma mais ampla o efeito do refino de grão e das partículas intermetálicas nas propriedades do material;
- análise térmica da solidificação das ligas Al-7Si e medição direta do tamanho de grão, com revelação dos contornos por ataque com reagente de Barker e observação em luz polarizada;
- ampliação do número de medições de espaçamento microestrutural e de microdureza, para tratamento estatístico das diferenças entre as condições, e avaliação do efeito de fading da anteliga experimental em função do tempo de contato;
- avaliação econômica e ambiental do uso do Nb_2O_5 como alternativa ao nióbio metálico, considerando custos, disponibilidade e impacto na viabilidade industrial do refinador de grão Al-Nb-B.

REFERÊNCIAS

- ADAMANE, A. R. *et al.* Reference dies for the evaluation of tensile properties of gravity cast Al-Si alloys: an overview. **Materials Science Forum**, v. 794-796, p. 71–76, jun. 2014.
- ADELEKE, A. A. *et al.* Recent development in casting technology: a pragmatic review. **Revue des Composites et des Matériaux Avancés - Journal of Composite and Advanced Materials**, v. 32, n. 2, p. 91-102, 2022. DOI: 10.18280/rcma.320206.
- AIT EL HAJ, B. *et al.* Review of grain refinement performance of aluminium cast alloys. **Metallurgical and Materials Engineering**, v. 29, n. 2, p. 1–15, 6 ago. 2023.
- ALUMINUM ASSOCIATION. **TP-1-2012**: standard test procedure for aluminum alloy grain refiners. Arlington, VA: Aluminum Association, 2012.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **B108/B108M**: Standard specification for aluminum-alloy permanent mold castings. 15. ed. West Conshohocken: ASTM, 2021. 22 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO 6507-1**: materiais metálicos: ensaio de dureza Vickers: parte 1: método de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 2019.
- BOLZONI, L.; HARI BABU, N. Towards industrial Al-Nb-B master alloys for grain refining Al-Si alloys. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 6, p. 5631–5638, 1 nov. 2019. BOLZONI, L.; HARI BABU, N. On the grain refining efficacy of Ti-free hypoeutectic AlSi via AlTiB, AlB and AlNbB chemical inoculation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 817, 15 mar. 2020.
- BOLZONI, L.; NOWAK, M.; HARI BABU, N. Grain refinement of Al-Si alloys by Nb-B inoculation. Part II: application to commercial alloys. **Materials and Design**, v. 66, n. PA, p. 376–383, 5 fev. 2015.
- CALLEGARI, B.; LIMA, T. N.; COELHO, R. S. The influence of alloying elements on the microstructure and properties of Al-Si-based casting alloys: a review. **Metals**, v. 13, n. 7, p. 1174, 1 jul. 2023.
- CLYNE, W. T. *et al.* Grain refinement of aluminium using niobium additions. **Metals Technology**, v. 5, n. 1, p. 302–308, 1 jan. 1978.
- CROKER, M. N.; FIDLER, R. S.; SMITH, R. W. The characterization of eutectic structures. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, **Mathematical and Physical Sciences**, v. 335, n. 1600, p. 15-37, 1973. DOI: 10.1098/rspa.1973.0111.
- DANTZIG, J. A.; RAPPAZ, M. **Solidification**. Lausanne: EPFL Press, 2009.
- DAVIS, J. **Aluminum and aluminum alloys**. Materials Park: ASM International, 1993.
- DE GIOVANNI, M.; KADUK, J. A.; SRIRANGAM, P. Modification of Al-Si alloys by Ce or Ce with Sr. **JOM**, v. 71, n. 1, p. 426–434, 1 jan. 2019.

FAN, Z. *et al.* Grain refining mechanism in the Al/Al-Ti-B system. **Acta Materialia**, v. 84, p. 292–304, 1 fev. 2015.

FARAJI, M.; KATGERMAN, L. Distribution of trace elements in a modified and grain refined aluminium-silicon hypoeutectic alloy. **Micron**, v. 41, n. 6, p. 554–559, ago. 2010.

FLEMINGS, M. C. **Solidification processing**. Nova York: McGraw-Hill, 1974.

GAO, J. *et al.* Selective etching of Sr-modified and directionally solidified industrial Al–Si eutectic alloys for fabricating fibrous eutectic Si. **Metals**, v. 11, n. 12, 1974, 2021. DOI: 10.3390/met11121974.

GOMES, L. F. *et al.* Influences of alloying elements and dendritic spacing on the corrosion behavior of Al–Si–Ag alloys. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 15, p. 5880–5893, 1 nov. 2021.

GÜNDÜZ, M.; ÇADIRLI, E. Directional solidification of aluminium-copper alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 327, n. 2, p. 167–185, 2002. DOI: 10.1016/S0921-5093(01)01649-5.

JHA, S.; MANDAL, A.; SRIRANGAM, P. Optimization of casting process parameters for synthesis of Al-Nb-B master alloy. **JOM**, v. 71, n. 1, p. 397–406, 1 jan. 2019.

JUN, L.; HAITAO, J.; XIAOYAN, W. Grain-refining effects and mechanism of novel Al-Nb-B refiner on Al-Mg-Si alloy: phase-field simulation and experiment study. **Materials Research Express**, v. 10, n. 8, 1 ago. 2023.

KHALIQ, A. *et al.* Analysis of boron treatment using AlB₂ and AlB₁₂ based master alloys. **Light Metals**, p. 963–968, 2014.

KORI, S. A.; MURTY, B. S.; CHAKRABORTY, M. Development of an efficient grain refiner for Al–7Si alloy. **Materials Science & Engineering**, v. 280, n. 1, p. 58–61, 15 mar. 2000.

KUCHARIKOVÁ, L. *et al.* Using deep etching in the study of eutectic silicon 3D-morphology in AlSi7MgTi cast alloy. **Archives of Metallurgy and Materials**, v. 63, n. 4, p. 2017–2022, 2018. DOI: 10.24425/amm.2018.125138.

LAI, H.-H. *et al.* Characteristics of eutectic $\alpha(\text{Cr,Fe})-(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$ in the eutectic Fe-Cr-C hardfacing alloy. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 48, n. 1, p. 493–500, 2017. DOI: 10.1007/s11661-016-3828-5.

LEE, J. Y. *et al.* A study on the interaction between a Sr modifier and an Al-5Ti-1B grain refiner in an Al-7Si-0.35Mg casting alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 938, 25 mar. 2023.

LIMMANEEVICHITR, C.; EIDHED, W. Fading mechanism of grain refinement of aluminum–silicon alloy with Al–Ti–B grain refiners. **Materials Science and Engineering: A**, v. 349, n. 1–2, p. 197–206, maio 2003.

LUMLEY, R. N. (ed.). **Fundamentals of aluminium metallurgy: production, processing and applications**. [S.l.]: Woodhead Publishing, 2011.

MARINHO, K. S.; ABDALLA, A. J. Avaliação microestrutural de ligas de Al com introdução de Nb. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, Campinas, v. 39, n. 2, p. 204–209, maio/ago. 2020.

NARDUCCI JUNIOR, C. **Efeito dos precipitados β -Fe no comportamento mecânico das ligas de Al-Si com Fe-crítico, inoculadas via nióbio e boro e endurecidas por precipitação**. 2021. 143 f. Tese (Doutorado em Ciências e Tecnologias Espaciais) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2021a.

NARDUCCI JUNIOR, C. *et al.* Effect of Nb addition on the size and morphology of the β -Fe precipitates in recycled Al-Si alloys. **Scientific Reports**, v. 11, 9613, 2021b. DOI: 10.1038/s41598-021-89050-5.

NOWAK, M. **Development of niobium-boron grain refiner for aluminium-silicon alloys**. 2011. 169 f. Tese (Doutorado) - Solidification Technology (Phd), Brunel Centre For Advanced Solidification Technology, Brunel University, Londres, 2011.

NOWAK, M. *et al.* Development of Al-Nb-B master alloys using Nb and KBF_4 powders. **Materials and Design**, v. 75, p. 40–46, 15 jun. 2015a.

NOWAK, M.; BOLZONI, L.; HARI BABU, N. Grain refinement of Al-Si alloys by Nb-B inoculation. Part I: concept development and effect on binary alloys. **Materials and Design**, v. 66, n. PA, p. 366–375, 5 fev. 2015b.

POLMEAR, I.; ST. JOHN, D.; NIE, J.-F.; QIAN, M. **Light alloys: metallurgy of the light metals**. 5. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2017.

QUADRO, A. L.; SABARIZ, A. L. R.; RAPOSO, M. T. Uso do nióbio como refinador de grão para ligas de alumínio-silício. **Cadernos UniFOA**, Volta Redonda, v. 11, n. 30, p. 37–45, 2016. DOI: 10.47385/cadunifoa.v11.n30.352.

SAMUEL, E. *et al.* A review on the analysis of thermal and thermodynamic aspects of grain refinement of aluminum-silicon-based alloys. **Materials (Basel)**, v. 16, n. 16, p. 5639–5639, 15 ago. 2023.

SCHUMACHER, P.; GREER, A. L. Studies of the action of grain-refining particles in aluminium alloys. In: GRANDFIELD, J. F.; ESKIN, D. G. (ed.). **Essential readings in light metals: cast shop for aluminum production**. Cham: Springer, 2016. v. 3, p. 366–374. DOI: 10.1007/978-3-319-48228-6_44. Publicação original: Light Metals 1995, editado por James W. Evans.

SEGUNDO, E. H.; VERRAN, G. O.; BATISTA, G. DE M. Análise dos efeitos dos tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento artificial sobre a microestrutura da liga de alumínio A356. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 20, n. 4, p. 936–945, dez. 2015.

SOUSA, S. M. A. **Influência da adição de Nb-B na microestrutura de solidificação da liga Al-0,8%Mg-0,7%Si (6201)**. 2022. 99 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2022. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/16082>. Acesso em: 17 set. 2024.

TAYLOR, J. A. Iron-containing intermetallic phases in Al-Si based casting alloys. **Procedia Materials Science**, v. 1, p. 19–33, 2012. DOI: 10.1016/j.mspro.2012.06.004.

TOTTEN, G. E.; TIRYAKIOGLU, M.; KESSLER, O. (ed.). **Encyclopedia of aluminum and its alloys**. Boca Raton: CRC Press, 2019. 2 v.

WANG, K. et al. Investigation of grain refinement and mechanical properties of Al-7Si alloy with Al-5Nb-1B master alloy addition treated by ultrasound treatment. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 34, p. 2117-2128, 2025. DOI: 10.1007/s11665-024-09204-0.

XU, J.; LI, R.; LI, Q. Effect of agglomeration on nucleation potency of inoculant particles in the Al-Nb-B master alloy: modeling and experiments. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 52, p. 1077-1094, 2021. DOI: 10.1007/s11661-020-06123-2.

ZHU, L. *et al.* Effectively refining Al-10Si alloy via Al-Ti-Nb-B refiner with Nb₂O₅. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 176, p. 204-210, 2024.

ZOLOTOREVSKY, V. S.; BELOV, N. A.; GLAZOFF, M. V. **Casting aluminum alloys**. Oxford: Elsevier, 2007.

APÊNDICE A – MEDIÇÃO DO ESPAÇAMENTO MICROESTRUTURAL

Devido à indisponibilidade de reagente químico adequado para revelar contornos de grão nas ligas Al-7Si, optou-se pela medição do espaçamento microestrutural, uma vez que este parâmetro apresenta correlação direta com o tamanho de grão (Nowak, 2011). A medição foi realizada utilizando o software *ImageJ* em micrografias ópticas obtidas com ampliação de 100× após ataque com reagente Keller.

A.1 Procedimento

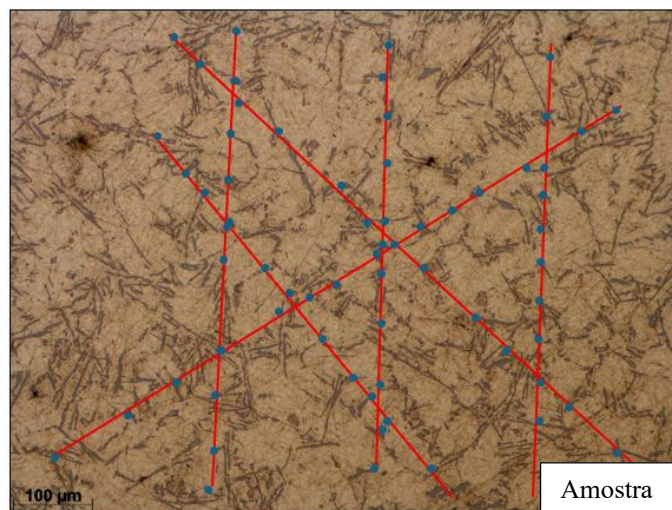
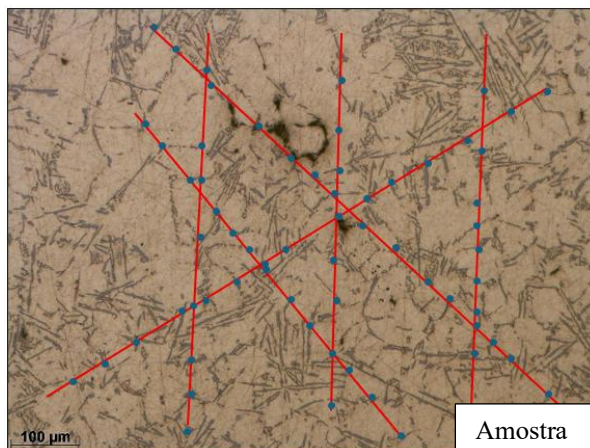
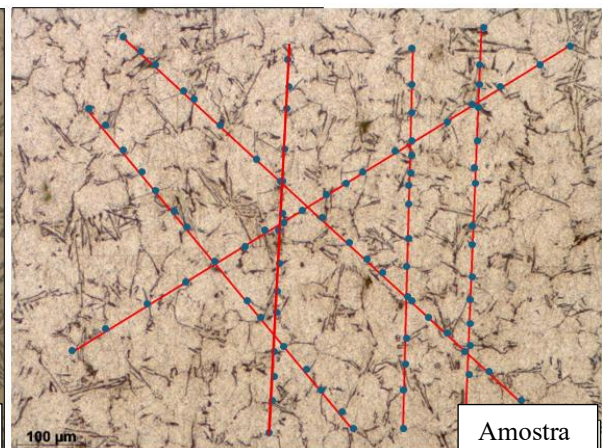
O método do intercepto linear consistiu em traçar linhas teste de comprimento conhecido sobre as micrografias (linhas vermelhas nas imagens), contar os interceptos da estrutura dendrítica ao longo de cada linha teste (pontos azuis nas imagens) e calcular o espaçamento médio por meio da razão entre o comprimento total da linha e o número de interceptos, conforme a fórmula $\lambda = L / N$, em que λ é o espaçamento microestrutural médio (μm), L é o comprimento total da linha teste (μm) e N é o número de interceptos contados. Para cada condição, foram traçadas sete linhas teste em três orientações sobre um campo da amostra, conforme indicado nas imagens apresentadas na Seção A.3. O número de interceptos contados foi de 66 para a amostra 1, 65 para a amostra 2, 79 para a amostra 3, 78 para a amostra 4 e 61 para a amostra 5.

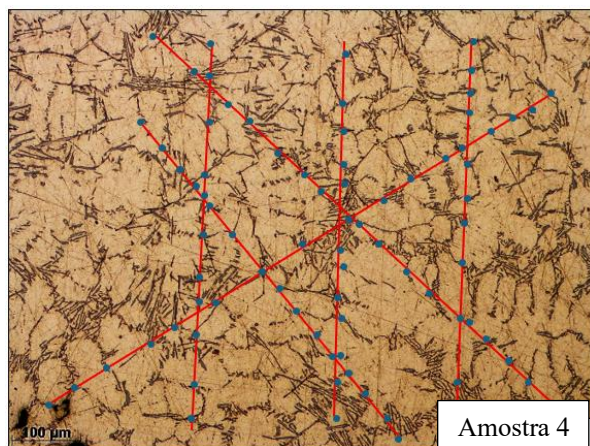
A.2 Limitações e validação do método

O espaçamento dendrítico secundário (SDAS) foi medido pelo método do intercepto linear, uma vez que a dificuldade em identificar individualmente os contornos dos braços dendríticos secundários nas micrografias obtidas após ataque com reagente Keller inviabilizou a medição direta em dendritas individuais (Gündüz; Çadirli, 2002). Os valores obtidos por este método foram denominados "espaçamento microestrutural" por capturarem tanto o espaçamento dendrítico secundário quanto contribuições do eutético Al-Si. Para fins de comparação com a literatura, os valores são referidos como SDAS na Seção 0. Os valores obtidos por este método (41-54 μm) são influenciados predominantemente pelo espaçamento dendrítico secundário, embora possam incluir contribuições de outros espaçamentos microestruturais (eutético Al-Si). Além disso, os valores são representativos do refinamento microestrutural, pois a literatura demonstra que SDAS e tamanho de grão são correlacionados (Nowak, 2011; Nowak *et al.*, 2015a), de modo que a redução no espaçamento microestrutural é indicativa de refinamento microestrutural conjunto. Por fim, os valores são adequados para comparação relativa entre as amostras, uma vez que as diferenças observadas refletem a eficácia

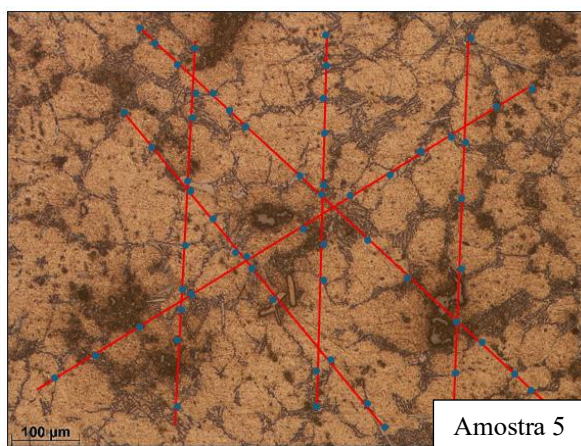
dos diferentes tratamentos de refino. As linhas teste foram traçadas sobre um único campo por condição, o que permite estimar a dispersão das medidas no interior do campo analisado, mas não incorpora a variabilidade entre campos distintos de uma mesma amostra. Em ligas fundidas, cuja microestrutura apresenta heterogeneidade, essa variabilidade pode ser da mesma ordem das diferenças observadas entre as condições. Dessa forma, os desvios padrão reportados na Tabela 16 devem ser interpretados como dispersão no interior do campo analisado, e as comparações entre as condições, como indicativas.

A.3 Imagens representativas





Amostra 4



Amostra 5

ANEXO A – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA LIGA Al-20Si

		Especificação AMG BR - SiAl 20% WP																										
							Revisão: 00 Data: 30/06/15																					
1. Especificação Física																												
1.1 - ASPECTO FÍSICO Sólido, no formato de lingotes.																												
1.2 - DIMENSÕES NOMINAIS <table border="1"> <thead> <tr> <th>Item</th> <th>WP (Waffle Plate)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Comprimento (mm)</td> <td>450</td> </tr> <tr> <td>Largura (mm)</td> <td>215</td> </tr> <tr> <td>Altura (mm)</td> <td>45</td> </tr> <tr> <td>Peso (Kg)</td> <td>7,5</td> </tr> </tbody> </table>								Item	WP (Waffle Plate)	Comprimento (mm)	450	Largura (mm)	215	Altura (mm)	45	Peso (Kg)	7,5											
Item	WP (Waffle Plate)																											
Comprimento (mm)	450																											
Largura (mm)	215																											
Altura (mm)	45																											
Peso (Kg)	7,5																											
2. Especificação Química																												
<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="7">Composição Química (%)</th> </tr> <tr> <th>Produto</th> <th>Si</th> <th>Fe (max)</th> <th>Ti (max)</th> <th>Ca (max)</th> <th>Outros cada (max)</th> <th>Al</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>SiAl 20%</td> <td>18 - 22</td> <td>0,70</td> <td>0,10</td> <td>0,06</td> <td>0,10</td> <td>restante</td> </tr> </tbody> </table>								Composição Química (%)							Produto	Si	Fe (max)	Ti (max)	Ca (max)	Outros cada (max)	Al	SiAl 20%	18 - 22	0,70	0,10	0,06	0,10	restante
Composição Química (%)																												
Produto	Si	Fe (max)	Ti (max)	Ca (max)	Outros cada (max)	Al																						
SiAl 20%	18 - 22	0,70	0,10	0,06	0,10	restante																						
3. Especificação Embalagem																												
Os lingotes são cintados em pallet de madeira, contendo 1600 Kg máximo.																												
4. Identificação																												
Cada embalagem contém uma etiqueta de identificação com o nome do produto e número da corrida.																												
5. Código de Cor																												
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Produto</th> <th>Código de Cor</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>SiAl 20%</td> <td>Branco / Branco</td> </tr> </tbody> </table>		Produto	Código de Cor	SiAl 20%	Branco / Branco																							
Produto	Código de Cor																											
SiAl 20%	Branco / Branco																											

ANEXO B – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO ALUMÍNIO PURO

SAINTSTEEL COMERCIO INTERNACIONAL DE METAIS LTDA
 RUA HOWARD ARCHIBALDI ACHESON JUNIOR, 781
 CEP: 06711-280 COTIA/SP
 CNPJ: 07.230.427/0001-25
 TEL.: + 55 (11) 4613-9393
 SITE: www.saintsteel.com.br
 E-MAIL: saintsteel@saintsteel.com.br



LAUDO DE QUALIDADE

01. NOME DO PRODUTO			
Alumínio Picotado			
02. LOTE	03. GRANULOMETRIA	04. QUANTIDADE	
5690.07	10 x 25	500 kg	
05. FABRICAÇÃO	06. VALIDADE	07. N° ONU	08. CLASSE
SETEMBRO/2022	Indeterminada	N/A	N/A
09. CLIENTE		10. NOTA FISCAL	
11. ITEM	12. ESPECIFICAÇÃO	13. RESULTADO	
Al	99,0% Min.		99,47%
Ni	0,010% Máx.		Não Detectado
Cu	0,20% Máx.		Não Detectado
Si	0,20% Máx.		Não Detectado
Ti	0,10% Máx.		Não Detectado
Oxido de Alumínio	0,10% Máx.		Não Detectado
Fe	0,10% Máx.		0,03%
Sn	0,05% Máx.		Não Detectado
C	0,005% Máx.		Não Detectado
S	0,005% Máx.		Não Detectado
Magnésio	0,40% Máx.		0,40%
Outros Elementos	0,20%		0,10%
Granulometria		10 x 25	
N/A			

ANEXO C – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO PENTÓXIDO DE NIÓBIO

Channel	Line	keV	Net	Int. (cps/uA)
Al-U	CuLa	0.94	2.8082	
	RhLaESC	0.94	0.1557	
	NbLL	1.86	7.5862	
	NbLa	2.18	225.6384	
	RhLa	2.70	15.5711	
	RhLb1	2.90	4.1754	
	CaKa	3.68	1.8208	
	FeKa	6.42	2.0019	QF
	CuKa	8.06	4.4454	QF
	NbKaESC	14.84	4.1504	
	----	15.80	13.4245	
	NbKa	16.60	8847.5220	QF
	NbKb	18.62	1659.2561	
	RhKaC	19.00	204.2695	
	RhKa	20.16	6.8243	
	RhKb	22.72	1.7318	
	NbKaSUM	33.16	56.3591	
	Nb SUM	35.18	17.6299	
	----	35.66	1.9959	
	NdKa1	37.22	1.6398	
Na-Sc	NbLaESC	0.43	0.3122	
	S KaESC	0.52	0.2876	
	RhLaESC	0.95	0.0971	
	SiKa	1.73	1.6020	QF
	NbLL	1.90	5.0083	
	NbLa	2.17	90.7091	
	S Ka	2.28	60.0484	QF
	RhLa	2.70	8.1257	
	RhLb1	2.84	3.0433	
	CaKa	3.70	0.7946	QF
	CaKb	4.01	0.1110	
	Nb SUM	4.03	0.1068	

Quantitative Result

Analyte	Result	[3-sigma]	Proc.-Calc.	Line	Int. (cps/uA)
NbO	74.716 %	[0.087]	Quan-FP	NbKa	8847.5220
SO3	22.945 %	[0.038]	Quan-FP	S Ka	60.0484
SiO2	1.923 %	[0.048]	Quan-FP	SiKa	1.6020
CaO	0.336 %	[0.010]	Quan-FP	CaKa	0.7946
CuO	0.040 %	[0.004]	Quan-FP	CuKa	4.4454
Fe2O3	0.039 %	[0.007]	Quan-FP	FeKa	2.0019

ANEXO D – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA ANTELIGA AI-4B




Especificação AMG BR - BAI 4% WP




Revisão: 00
Data: 30/06/15

1. Especificação Física

1.1 - ASPECTO FÍSICO
Sólido, no formato de lingotes.

1.2 - DIMENSÕES NOMINAIS

Item	WP (Waffle Plate)
Comprimento (mm)	450
Largura (mm)	215
Altura (mm)	45
Peso (Kg)	7,5

2. Especificação Química

Composição Química (%)						
Produto	B	Fe	Si	Outros cada	Outros total	Al
		(max)	(max)	(max)	(max)	
BAI 4%	3,5 - 4,5	0,3	0,2	0,05	0,15	restante

3. Especificação Embalagem
Os lingotes são cintados em pallet de madeira, contendo 1600 Kg máximo.

4. Identificação
Cada embalagem contém uma etiqueta de identificação com o nome do produto e número da corrida.

5. Código de Cor

Produto	Código de Cor
BAI 4%	Amarelo / Amarelo

ANEXO E – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA LIGA Al-3,7Nb-0,4B

CBMM
Niobium Nb

Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
Córrego da Mata S/N - Araxá - MG
38.183-970 - Brasi
Tel: +55 (34) 3669-3000- Fax: +55 (34) 3669-3300

Elemento	Resultado	Data Análise	LQ	Método
Nb (%)	3,7	07.08.2019	0,50	FIT-AICP-45
Fe (%)	0,1	07.08.2019	0,65	FIT-AICP-45
Si (%)	0,1	07.08.2019	NA	FIT-AICP-45
B (%)	0,4	07.08.2019	0,005	FIT-AICP-45

Legenda:
-- = Não Analisado
LQ = Limite de Qualificação
NA = Não Aplicado

Nota:
1 - Metodologia de Análise:
FIT-AICP-45 (Emissão Atômica ICP-OES)
2 - Os resultados relatados se referem apenas à totalidade do lote.
3 - O certificado só pode ser reproduzido completamente.

Relatório: 52207 / 1.1
Página: 2/2

Responsável: DANIEL DOS REIS CONTAGEM
Cargo: TÉCNICO LABORATORIO III
Registro: CRQ 02412492 2ª Região

Este Produto foi fabricado em uma planta cujo sistema de gestão é certificado em conformidade com os requisitos definidos nas normas ISO 9001, ISO 14001, ISO 45001 e ISO 27001