

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

SOLIDIFICAÇÃO DA LIGA DE ALUMÍNIO 319 CONFORMADA POR SPRAY

Lucas Barcelos Otani

São Carlos  
2017



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**SOLIDIFICAÇÃO DA LIGA DE ALUMÍNIO 319 CONFORMADA POR SPRAY**

Lucas Barcelos Otani

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais como requisito  
parcial à obtenção do título de MESTRE EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Claudemiro Bolfarini

Coorientador: Dr. Guilherme Zepon

Agência Financiadora: CNPq (Processo 135810/2015-9)

São Carlos

2017



## **DEDICATÓRIA**

*Aos meus pais, Mário e Vilma, com todo o carinho.*

## **VITAE DO CANDIDATO**

Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos  
(2013)





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

Folha de Aprovação

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Lucas Barcelos Otani, realizada em 03/03/2017:



---

Prof. Dr. Claudemiro Bolfini  
UFSCar



---

Prof. Dr. Walter José Botta Filho  
UFSCar



---

Prof. Dr. Eugênio José Zoqui  
UNICAMP





## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao orientador Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini e ao coorientador Prof. Dr. Guilherme Zepon pela amizade, conselhos, ensinamentos, paciência e contribuição indispensável no meu desenvolvimento pessoal e profissional.

Agradeço às amigadas que foram fortalecidas e também aos novos amigos feitos durante o mestrado, em especial, Michele, Júlia, Yara, Pama, Ferrugem, Sara, Brunão, Cinthia, Negão, Juliano, Leandro, Thais, Rodrigo, Marcella, Diego e todos os parceiros de laboratório. Em especial, agradeço aos amigos Eric e Gabriel por fornecerem amostras de seus respectivos trabalhos para complementar minhas análises.

Agradeço aos técnicos do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) pela amizade e também ajuda na caracterização dos materiais.

Agradeço aos técnicos do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, em especial ao Beto, Augusto, Dedão e Caio pela amizade e também auxílio na preparação e na caracterização dos materiais conformados spray.

Agradeço ao PPGCEM e ao DEMa (estendido a todos os funcionários) pela infraestrutura fornecida.

Agradeço aos amigos e camaradas que sempre dão força e apoio em todos os momentos: Gustavo, Ronaldo, Chico e Staffa. Em especial, agradeço ao Witor Wolf, que além de um grande amigo, auxiliou-me em alguns pontos deste trabalho.

Por fim, mas não menos importante, agradeço à toda a minha família, em especial aos meus pais, Vilma e Mário, por todo o apoio, incentivo e paciência. Agradeço à minha avó Adelina por me ensinar o valor da vida. Aos meus irmãos, Geisa e Marcos, por sempre cuidarem do irmão caçula. Em especial, agradeço à minha namorada Tatiane e também ao Felipe pela paciência dedicada enquanto este trabalho foi desenvolvido.

Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro (Processo 135810/2015-9).



## RESUMO

A liga de alumínio 319 possui como aplicação a fabricação de componentes da indústria automobilística. Um dos principais problemas relacionados à reciclagem destas ligas é a incorporação de impurezas como o ferro. Devido à baixa solubilidade deste elemento, sua presença leva a formação de compostos intermetálicos, sendo o  $\alpha$ - $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$  e o  $\beta$ - $\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$  os mais comuns em sistemas com silício. A fase  $\beta$  é a mais danosa às propriedades mecânicas devido à sua morfologia de placas, sendo que uma rota de processamento que se mostra viável no sentido de mitigação do efeito deletério deste intermetálico é a conformação por spray. Apesar disso, o processo de solidificação desta técnica ainda é um assunto debatido na comunidade científica. Neste contexto, este trabalho possui o objetivo de contribuir para um melhor entendimento sobre o processo de solidificação da liga de alumínio 319 conformada por spray. O trabalho foi dividido em três etapas: a primeira avaliou a presença dos intermetálicos de ferro variando-se a temperatura de vazamento e o teor de ferro (0,6% e 1,2% em peso); a segunda avaliou a morfologia do eutético Al-Si através das alterações das condições de spray; e, por fim, a terceira avaliou a distribuição de soluto na microestrutura, neste caso, outras ligas de alumínio foram estudadas (2024 e 7050). A discussão dos fenômenos foi realizada a partir de um modelo de solidificação para materiais conformados por spray que divide o processo em duas etapas distintas, sendo a solidificação final ocorrendo a uma taxa de resfriamento relativamente lenta. Os resultados mostraram que através do controle das condições de spray é possível mitigar a formação do intermetálico  $\beta$ - $\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$ , assim como alterar a morfologia do eutético Al-Si. A terceira etapa indicou a manutenção de certos elementos em solução sólida em regiões adjacentes aos contornos de grão. Pôde-se concluir que o modelo de solidificação utilizado foi adequado para explicar os fenômenos descritos nas etapas realizadas.

**Palavras-chave:** Conformação por spray; solidificação; liga de alumínio 319; intermetálicos de ferro



## SOLIDIFICATION STUDY OF SPRAY FORMED 319 ALUMINUM ALLOY

### ABSTRACT

The main application of 319 aluminum alloy is for manufacturing components for automobile industry. One of the main concerns related to the recycling of this metal is regarding the incorporation of impurities as iron, for instance. Due to its low solubility in solid aluminum, the presence of this element leads to the formation of intermetallic compounds such as  $\alpha\text{-Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$  and  $\beta\text{-Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$ , the most common iron phases in Si-containing Al-alloys. The  $\beta$  phase is harmful to mechanical properties because of its platelet like morphology. Spray forming is an advanced processing technique which can mitigate the deleterious effect of these intermetallic phases. However, the solidification process of spray formed metals is still an open discussion. In these sense, the aim of this work is to contribute to a better understanding of the solidification process of spray formed 319 aluminum alloy. The work was divided in three stages: the first evaluated the presence and morphology of intermetallic phases by varying the pouring temperature and Fe content (0.6 and 1.2 in mass percent); the second evaluated the eutectic Al-Si morphology through varying the processing conditions; and finally, the third evaluated the solute distribution in the final microstructure, in this case other aluminum alloys were studied together with the 319 (2024 and 7050). The basis for discussion the phenomena was a solidification model for spray formed metals recently proposed in the literature, which defines the process in two stages, being the final solidification occurring at low cooling rate. The results showed that by controlling the processing parameters it is possible to mitigate the  $\beta\text{-Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$  formation, as well as to alter the eutectic Al-Si morphology. The third stage indicated the possibility of maintenance of certain solute in solid solution on the periphery of aluminum grains. It could be concluded that the solidification model was adequate to explain the phenomena presented in this work.

**Keywords:** Spray forming; solidification; 319 aluminum alloy; iron intermetallic



## PUBLICAÇÕES

### **Trabalho submetido para publicação:**

- **OTANI, L. B.;** SOYAMA, J.; ZEPON, G.; COSTA E SILVA, A.; KIMINAMI, C. S.; BOTTA, W. J.; BOLFARINI, C. Predicting the formation of intermetallic phases in the Al-Si-Fe system with Mn additions. Submetido na revista *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* em 15/11/2016.

### **Trabalho apresentado em Congresso Nacional:**

- **OTANI, L. B.;** ZEPON, G.; BOTTA, W. J.; KIMINAMI, C. S.; BOLFARINI, C. Processamento e características microestruturais da liga de alumínio 319 conformada por spray com diferentes teores de ferro. Trabalho apresentado na forma de pôster no 22° CBECiMat (Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais). 2016.





## SUMÁRIO

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO .....	v
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO .....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xv
1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA .....	1
2 OBJETIVOS.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
3.1 Ligas de Alumínio.....	5
3.1.1 Visão geral.....	5
3.1.2 Ligas de fundição.....	5
3.1.3 Liga de alumínio 319 .....	7
3.2 Intermetálicos de ferro.....	10
3.3 Solidificação convencional de ligas de alumínio.....	13
3.4 Conformação por spray .....	17
3.4.1 Visão geral.....	17
3.4.2 Conformação por spray de ligas de alumínio .....	18
3.5 Solidificação de metais conformados por spray .....	22
4 MATERIAIS E MÉTODOS .....	29
4.1 Matéria-prima .....	29
4.2 Processamento dos depósitos .....	29
4.3 Metodologia.....	31
4.3.1 Avaliação da formação dos intermetálicos de ferro na microestrutura da liga 319 conformada por spray .....	31
4.3.2 Avaliação da morfologia do eutético Al-Si em ligas de fundição conformadas por spray.....	34
4.3.3 Avaliação da distribuição dos solutos nas ligas 2024, 7050 e 319 conformadas por spray.....	36

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	39
5.1	Caracterização inicial dos depósitos da primeira etapa .....	39
5.2	Estudo da formação dos intermetálicos de ferro na liga 319 conformada por spray .....	43
5.3	Efeito da alteração dos parâmetros de processo na morfologia do eutético Al-Si .....	62
5.4	Distribuição de soluto nas ligas 2024, 7050 e 319 conformadas por spray .....	67
6	CONCLUSÕES .....	75
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	77
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	79

**ÍNDICE DE TABELAS**

	Pág.
Tabela 3.1 – Composição química da liga de alumínio 319 [9].	8
Tabela 3.2 – Propriedades mecânicas típicas da liga de alumínio 319 [9].	10
Tabela 4.1 – Composição química das matérias-primas utilizadas para a fabricação dos depósitos conformados por spray da liga 319.	29
Tabela 4.2 – Parâmetros utilizados nas atomizações.	32
Tabela 4.3 – Parâmetros utilizados na atomização das ligas 7050 [54] e 2024.	38
Tabela 4.4 – Composição química das ligas 2024 e 7050 [54] avaliada neste trabalho.	38
Tabela 5.1 – Parâmetros de processamento dos depósitos L1, L2 e L3.	39
Tabela 5.2 – Composição química dos sistemas L1, L2 e L3 em comparação com os limites admissíveis para a liga 319.	41
Tabela 5.3 – Microanálise das fases destacadas na Figura 5.6 para o depósito L1.	46
Tabela 5.4 – Microanálise das fases destacadas na Figura 5.7 para o depósito L2.	47
Tabela 5.5 – Microanálise das fases destacadas na Figura 5.8 para o depósito L3.	48
Tabela 5.6 – Microanálise (EDS) realizado nos pontos destacados na Figura 5.26 para a liga 7050. Os valores aqui presentes estão em % em peso.	68
Tabela 5.7 – Microanálise (EDS) realizado nos pontos destacados na Figura 5.27 para a liga 2024. Os valores aqui presentes estão em % em peso.	69
Tabela 5.8 – Microanálise (EDS) realizado nos pontos destacados na Figura 5.28 para a liga 319. Os valores aqui presentes estão em % em peso.	70



## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 3.1 – Imagem de um cabeçote de motor, uma das principais aplicações da liga de alumínio 319. ....	7
Figura 3.2 – Isopleta com variação da porcentagem em massa de silício (3,5% em peso de Cu e 1,0% em peso de Fe). A faixa em azul descreve os limites de tolerância para a liga 319. ....	9
Figura 3.3 – Microestrutura típica da liga 319 fundida em areia [14]. ....	10
Figura 3.4 – Taxa de resfriamento em função do teor de ferro. O símbolo “P” representa a presença da fase $\tau_6$ englobada pela fase $\tau_5$ (reação peritética). Vale observar que maiores taxas de resfriamento induzem à formação da fase $\alpha$ ( $\tau_5$ ) [12]. ....	12
Figura 3.5 - Representação da microestrutura da liga de alumínio 319 contendo (a) 0,02% em peso de Mn e (b) 0,85% em peso de Mn [14]. ....	12
Figura 3.6 – (a) Microestrutura de uma liga Al-Si de composição eutética sem a utilização de modificadores. (b) Representação de uma liga de alumínio contendo 10% de Si em peso contendo modificadores. As setas brancas indicam a presença de intermetálicos de ferro [26]. ....	15
Figura 3.7 – Perfil de concentração de soluto no sólido para diferentes valores de coeficiente de partição. ....	16
Figura 3.8 - Representação esquemática do funcionamento do equipamento de conformação por spray [29,31]. ....	17
Figura 3.9 – a) Liga Al-6,5%Si conformada por spray apresentando uma morfologia próximo à eutética do sistema Al-Si nos contornos dos grãos [43]; b) microestrutura da liga 380 conformada por spray, apresentando o silício em um formato mais arredondado [44]. ....	19
Figura 3.10 – Microestrutura da liga de alumínio 380 a) conformada por spray e b) fundida convencionalmente em areia [44]. ....	20
Figura 3.11 – Curvas referentes ao ensaio de tração realizado em amostras da liga 380 fundida em areia, conformada por spray e conformada por spray posteriormente extrudada [44]. ....	21

Figura 3.12 – Microestruturas típicas da liga 7050 conformada por spray (a) [40] e (b) [49]. .....	22
Figura 3.13 – Fração sólida das gotas formadas em função da distância axial com relação ao substrato [51]. .....	24
Figura 3.14 – Acompanhamento da temperatura da superfície do depósito ao longo do processo de conformação por spray [8]. .....	25
Figura 3.15 – Indicação da temperatura que as gotas líquidas, sólidas e semissólidas atingem o substrato, assim como a temperatura de equilíbrio térmico atingido na superfície do depósito [8]. .....	25
Figura 3.16 – Representação esquemática da solidificação de uma liga conformada por spray [8]. .....	27
Figura 3.17 – Microestruturas de um aço supermartensítico com adição de 0,7% em peso de boro. a) Microestrutura do pó de overspray e b) microestrutura do depósito conformado por spray [8]. .....	28
Figura 4.1 – Equipamento utilizado para a conformação por spray (Laboratório de Fundição, DEMa/UFSCar). .....	30
Figura 4.2 – Posicionamento do termopar tipo K com relação ao substrato. ...	30
Figura 4.3 – Fluxograma dos experimentos realizados na primeira etapa do trabalho. ....	32
Figura 4.4 – Fluxograma dos experimentos realizados na segunda etapa do trabalho. ....	35
Figura 4.5 – Fluxograma dos experimentos realizados na terceira etapa do trabalho. ....	37
Figura 5.1 – Tarugos conformados por spray a) L1, b) L2 e c) L3. ....	40
Figura 5.2 – Difratomogramas de raios-X com identificação das fases dos sistemas L1, L2 e L3. ....	41
Figura 5.3 – Perfil de porosidade dos depósitos em função da altura com relação ao substrato. ....	42
Figura 5.4 – Evolução da temperatura no interior do depósito durante e após o processo de conformação por spray para as ligas L1, L2 e L3. ....	44
Figura 5.5 – Evolução da temperatura no interior do depósito L2, com a indicação das respectivas taxas de resfriamento durante e após a deposição. ....	45

Figura 5.6 – Microestrutura do depósito L1 (0,6% de Fe e $T_{\text{vazamento}} = 720^{\circ}\text{C}$ ).	46
Figura 5.7 – Microestrutura do depósito L2 (0,6% de Fe e $T_{\text{vazamento}} = 750^{\circ}\text{C}$ ).	47
Figura 5.8 – Microestrutura do depósito L3 (1,2% de Fe e $T_{\text{vazamento}} = 750^{\circ}\text{C}$ ).	48
Figura 5.9 – Evolução das fases em função da temperatura. Gráfico obtido via simulação termodinâmica. ....	50
Figura 5.10 – Imagem obtida por MET via METV da fase $\alpha\text{-Al(Fe,Mn)Si}$ , juntamente com o padrão de difração. ....	51
Figura 5.11 – Imagem obtida por MET via METV da fase $\beta\text{-AlFeSi}$ , juntamente com o padrão de difração. ....	51
Figura 5.12 – Microestrutura do pó de overspray do depósito L1. ....	52
Figura 5.13 – Microestrutura do pó de overspray do depósito L2. ....	52
Figura 5.14 – Microestrutura do pó de overspray do depósito L3. ....	53
Figura 5.15 – Diagrama de fases isopleta variando-se o teor de ferro no sistema. ....	55
Figura 5.16 – Caminho de solidificação seguindo o modelo de Scheil-Gulliver para o sistema que possui teor de 0,6% de ferro em sua composição. ....	56
Figura 5.17 – Caminho de solidificação seguindo o modelo de Scheil-Gulliver para o sistema que possui teor de 1,2% de ferro em sua composição. ....	56
Figura 5.18 – Curvas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) realizadas durante o aquecimento dos depósitos L1, L2 e L3. ....	58
Figura 5.19 – Comparativo entre as microestruturas do depósito L1 a) conformado por spray e b) resfriado a partir do líquido a uma taxa de 4 K/min. ....	60
Figura 5.20 – Comparativo entre as microestruturas do depósito L2 a) conformado por spray e b) resfriado a partir do líquido a uma taxa de 4 K/min. ....	61
Figura 5.21 – Comparativo entre as microestruturas do depósito L3 a) conformado por spray e b) resfriado a partir do líquido a uma taxa de 4 K/min. ....	61
Figura 5.22 – Evolução da temperatura no interior do depósito durante e após o processo de conformação por spray para as ligas L3 e L4. ....	63

Figura 5.23 – Microestrutura do tarugo L3, conformado por spray (1,2% em peso de Fe, $T_{\text{vazamento}} = 750^{\circ}\text{C}$ ).....	64
Figura 5.24 – Microestrutura do tarugo L4, conformado por spray em uma condição mais fria (1,2% em peso de Fe, $T_{\text{vazamento}} = 700^{\circ}\text{C}$ ). ....	64
Figura 5.25 – Microestrutura eletrônica de varredura em SE (contraste topográfico) em amostra em que se realizou ataque profundo.....	66
Figura 5.26 – Microestrutura do depósito da liga 7050 em BSE (contraste de número atômico) com a identificação das regiões que foram feitas as microanálises.....	68
Figura 5.27 – Microestrutura do depósito da liga 2024 em BSE (contraste de número atômico) com a identificação das regiões que foram feitas as microanálises.....	69
Figura 5.28 – Microestrutura do depósito L1 da liga 319 em BSE (contraste de número atômico) com a identificação das regiões que foram feitas as microanálises.....	70
Figura 5.29 – Coeficiente de partição e quantidade de soluto na matriz de alumínio ao final da solidificação para cada um dos solutos estudados nesta etapa para as ligas 319, 7075 e 2024. ....	72



## 1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

As ligas de alumínio com maior participação na indústria de fundição correspondem à família 3XX, em que os principais elementos presentes são o silício e o cobre e/ou magnésio. O silício possui função de aumentar a fluidez do sistema e garantir o preenchimento das cavidades do molde. Já o cobre e o magnésio são elementos que permitem que o sistema possa sofrer tratamento térmico de solubilização e envelhecimento para aumento nas propriedades mecânicas. A principal aplicação das ligas desta família é voltada para o setor automobilístico (cabeça de pistões, cabeçotes de motores, dentre outros) [1].

A reciclagem de ligas de fundição é uma atividade extremamente importante tanto com relação a aspectos econômicos, como o baixo custo da matéria-prima, quanto ambientais, como menor exigência de energia para produção de lingotes e redução na quantidade de alumínio descartada em aterros. Um dos principais problemas desta atividade está relacionado ao controle da composição química do material final, em que há a incorporação de diversos elementos indesejáveis, como o ferro, por exemplo. Devido a isso, uma prática comum em ligas recicladas com alto teor deste elemento é a fabricação de produtos com menor valor agregado [2,3].

O ferro, quando presente em ligas de alumínio, possui uma forte tendência à formação de intermetálicos estáveis que não são possíveis de serem solubilizados ou retirados do sistema. Estas fases são ordenadas e possuem um caráter frágil [4]. Adicionalmente, devido ao caráter de crescimento facetado, estas fases costumam se apresentar na microestrutura no formato de placas, atuando como eficientes concentradores de tensão, reduzindo drasticamente as propriedades mecânicas destas ligas. Os principais intermetálicos de ferro que se apresentam em sistemas Al-Si são: o  $\alpha$ - $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$  e o  $\beta$ - $\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$  [5].

Dentro deste assunto, a conformação por spray tem se apresentado como uma promissora rota de processamento para a produção de componentes com elevadas propriedades mecânicas mesmo contendo um teor relativamente elevado de impurezas [6]. Isso ocorre, pois a principal característica de materiais conformados por spray é a microestrutura refinada e

homogênea por todo o depósito, garantindo assim que o material atinja boas propriedades.

Do ponto de vista tecnológico, ligas de alumínio conformadas por spray se apresentam como uma alternativa à reciclagem convencional, visto que possibilita que estes materiais sejam conformados mecanicamente, aumentando assim o seu valor agregado devido às suas propriedades mecânicas superiores. Desta forma, um melhor entendimento sobre o processo de formação microestrutural garante a possibilidade de se prever as fases formadas, assim como a morfologia apresentada em sistemas conformados por spray.

Neste contexto, um assunto que ainda se encontra em discussão pela comunidade científica é como se dá o processo de solidificação de materiais conformados por spray. Por essa razão, este trabalho possui o intuito de aplicar um modelo de solidificação recentemente proposto e estudado para ligas ferrosas [7,8] a fim de se explicar o fenômeno de evolução microestrutural da liga de alumínio 319, com foco na formação dos intermetálicos de ferro, morfologia do eutético Al-Si e também na distribuição de soluto na microestrutura final.

## **2 OBJETIVOS**

O objetivo deste trabalho é estudar o processo de solidificação da liga de alumínio 319 conformada por spray focando na formação da microestrutura dos intermetálicos em sistemas com diferentes teores de ferro. Adicionalmente, também envolvendo o processo de solidificação, os objetivos secundários envolvem o estudo mais aprofundado com relação à morfologia do eutético Al-Si e a distribuição de soluto na microestrutura final de ligas de alumínio conformadas por spray.



### **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 Ligas de Alumínio**

##### **3.1.1 Visão geral**

O alumínio é um metal que possui baixa densidade e pode atingir elevadas propriedades mecânicas através de mecanismos de endurecimento (por meio de tratamentos termomecânicos e tratamentos térmicos). Suas ligas podem ser divididas em duas classes de acordo com sua forma de processamento: ligas de conformação e ligas de fundição. O alumínio é o metal não-ferroso mais utilizado na indústria e suas aplicações vão desde produtos voltados à indústria aeronáutica até artigos de decoração. Esta versatilidade está diretamente relacionada à ampla gama de propriedades que podem ser obtidas de acordo com os elementos de liga adicionados [9].

Outra propriedade importante das ligas de alumínio é a sua elevada capacidade de ser reciclada. Devido a formação da camada passiva de óxido em sua superfície, é possível recuperar praticamente toda a massa original através de sua fusão completa [2]. Esta atividade já é responsável por grande parte da produção de ligas de alumínio no mundo, visto que demanda uma menor energia para sua produção, assim como retorna o material à cadeia produtiva.

Apesar das vantagens da reciclagem, um dos problemas enfrentados é a incorporação de uma grande quantidade de impurezas no alumínio. O principal efeito da adição destes elementos é a possibilidade de formação de fases indesejadas, normalmente intermetálicos que degradam as propriedades mecânicas [3].

##### **3.1.2 Ligas de fundição**

Dentro da classificação geral das ligas de alumínio, os sistemas voltados para a indústria de fundição possuem algumas propriedades gerais como boa fluidez (capacidade de preencher a cavidade do molde), baixo ponto de fusão devido à presença de elementos de liga, baixa solubilidade a gases no estado

líquido (com exceção ao hidrogênio) e bom acabamento superficial [1]. Estima-se que de 20% a 30% de todo o alumínio produzido globalmente é utilizado para fabricação de componentes fundidos (o restante sendo empregado para fabricação de ligas de conformação) [10].

O silício é o elemento mais presente em ligas de alumínio voltadas para fundição (mais de 90% das ligas de fundição utilizam o silício como elemento de liga principal). Sua função é aumentar a fluidez do metal e garantir que todas as cavidades do molde sejam preenchidas. Adicionalmente, o silício reduz a contração térmica da liga e devido à forma como se apresenta em ligas de fundição, este elemento aumenta a resistência à abrasão [10].

Uma subdivisão das ligas de fundição é a capacidade ou não do sistema ser endurecido por precipitação. Esta divisão está relacionada à presença ou não de elementos como o cobre e o magnésio, por exemplo, os quais oferecem a possibilidade de se realizar um tratamento térmico de solubilização e envelhecimento. A microestrutura final ideal após o tratamento térmico é a presença de precipitados finamente dispersos na matriz de alumínio. Estes precipitados agem como eficientes barreiras à movimentação de linhas de discordância, aumentando assim o limite de escoamento do material [11].

Outro elemento importante em ligas de fundição é o ferro. Este elemento pode ser considerado como uma das principais impurezas nestas ligas, advindo, por exemplo, da produção primária do alumínio, da aplicação de ciclos de reciclagem (incorporação deste elemento com a contínua reciclagem do alumínio) e também da adição deste elemento no processo de fundição sob pressão para evitar a soldagem da peça na matriz de injeção [12]. Devido à baixa solubilidade do ferro na estrutura cristalina do alumínio, sua presença pode levar à formação de intermetálicos que podem crescer de forma facetada, gerando uma microestrutura na forma de placas. A presença destes intermetálicos está diretamente relacionada à redução nas propriedades mecânicas da liga, tanto por sua morfologia quanto pela indução de porosidade nas peças finais [13].

### 3.1.3 Liga de alumínio 319

O maior volume de peças de alumínio fundidas é direcionado para a indústria automotiva, em aplicações onde são necessárias propriedades mecânicas intermediárias, boa fundibilidade e também boa condutividade térmica. A liga de alumínio 319, juntamente com a liga 380, corresponde a maior parte da aplicação das ligas de alumínio voltadas para fundição [10]. Isso se dá, pois a principal aplicação destas ligas é voltada para a produção de carcaças e também de cabeçotes de motores.

Adicionalmente ao tratamento térmico de solubilização e envelhecimento, aumentos adicionais nas propriedades mecânicas destas ligas podem ser atingidos através da utilização de inoculantes (obtenção de uma microestrutura na forma de grãos refinados ao invés de uma microestrutura dendrítica) e/ou com a adição de elementos modificadores da morfologia do silício eutético (normalmente, utiliza-se Na ou Sr para esta finalidade) [10].

A Figura 3.1 ilustra um cabeçote de motor, uma das principais aplicações das ligas de alumínio 319. É possível visualizar que, para a fabricação desta peça, uma das principais propriedades que a liga deve ter é alta fluidez, já que existem diversos detalhes e reentrâncias na peça que exigem que o metal possa fluir de forma satisfatória dentro do molde para poder preencher todas as cavidades necessárias.



Figura 3.1 – Imagem de um cabeçote de motor, uma das principais aplicações da liga de alumínio 319.

A Tabela 3.1 descreve a faixa de composição química típica para a liga 319. Pode-se visualizar que o teor máximo de ferro permitido corresponde a 1,0% em peso, porém, dependendo da aplicação é possível que este limite seja aumentado, como exemplo, ligas que são fundidas em moldes permanentes, o teor máximo de ferro em peso se torna 1,2% em peso [9].

Tabela 3.1 – Composição química da liga de alumínio 319 [9].

	Al	Si	Cu	Fe	Mn	Zn	Mg
Liga A319	Bal.	5,5-6,5	3,0-4,0	max. 1,0	0,50	1,0	0,1

A Figura 3.2 descreve um diagrama de fases isopleta em função do teor de silício, em que foi definida uma composição de 3,5% em peso de Cu e 1,0% em peso de Fe. A faixa em azul evidencia a composição em que o silício poderá variar afim de que permaneça na classificação da liga 319. Nesta figura é possível visualizar que o alumínio corresponde à fase primária no sistema e a fase  $\beta$ -AlFeSi inicia sua formação ainda quando existe a presença de líquido no sistema. Para teores de silício que variam de aproximadamente 8,5% a 13% em peso, esta fase se torna primária e, possivelmente, seu efeito deletério tende a ser maior, pois esta fase tende a crescer mais nestas composições em comparação com sistemas com menor teor de silício. Estas constatações reforçam a afirmação de que não é possível a dissolução da fase  $\beta$ -AlFeSi por meio de tratamentos térmicos.



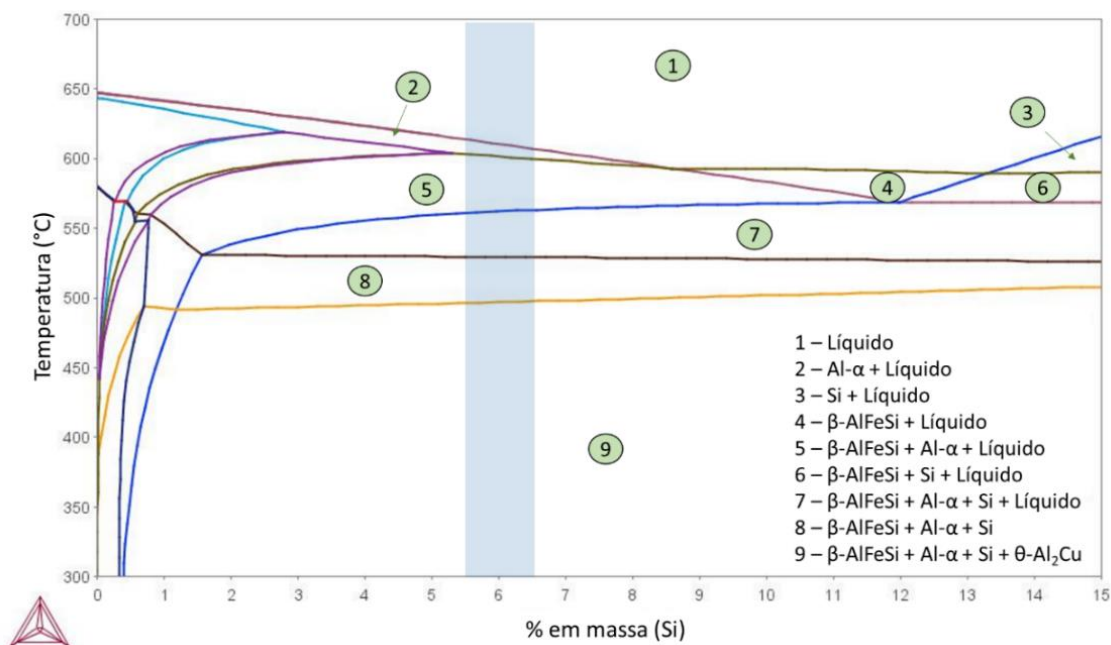


Figura 3.2 – Isopleta com variação da porcentagem em massa de silício (3,5% em peso de Cu e 1,0% em peso de Fe). A faixa em azul descreve os limites de tolerância para a liga 319.

A Figura 3.3 ilustra uma microestrutura típica da liga 319 fundida em areia sem a realização de tratamento térmico [14]. Pode-se perceber uma microestrutura dendrítica com as fases secundárias presentes nos braços interdendríticos. Verifica-se a presença dos intermetálicos  $\text{Al}_2\text{Cu}$  em sua forma eutética devido à segregação durante a solidificação, assim como a formação da fase  $\beta\text{-Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$  em sua forma de placa. A composição química (em peso) da liga apresentada é 6,7% de Si, 3,75% de Cu, 0,5% de Fe, 0,45% de Mg e, por fim, 0,02% de Mn [14].

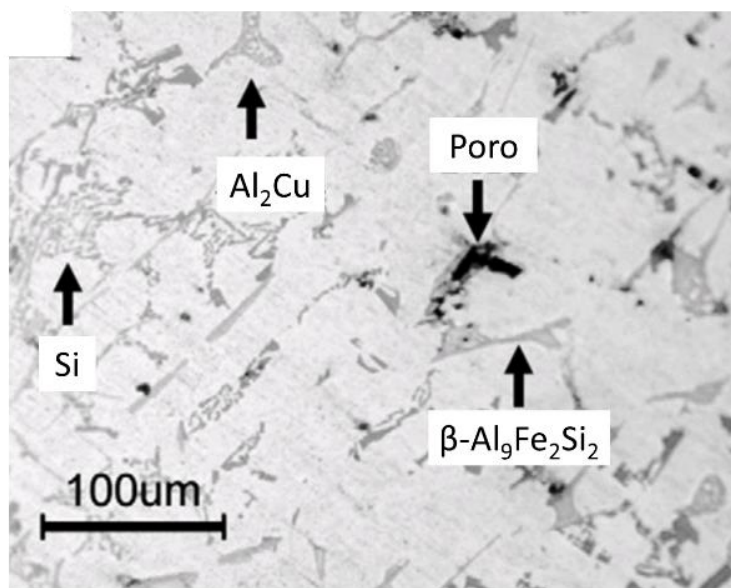


Figura 3.3 – Microestrutura típica da liga 319 fundida em areia [14].

A Tabela 3.2 descreve as propriedades mecânicas típicas para essas ligas nas condições: fundida e após tratamento térmico de solubilização e envelhecimento (T6) [9]. Ressalta-se o baixo valor do Alongamento, independente da condição da liga.

Tabela 3.2 – Propriedades mecânicas típicas da liga de alumínio 319 [9].

		Limite de resistência à tração (MPa)	Limite de escoamento (MPa)	Alongamento (%)	Dureza Brinell (HB)
Molde de areia	Fundido	185	125	2,0	70
	T6	250	165	2,0	80
Molde permanente	Fundido	235	130	2,5	85
	T6	280	185	3,0	95

### 3.2 Intermetálicos de ferro

A natureza dos intermetálicos de ferro formados em matriz de alumínio depende fortemente da composição química da liga, assim como da rota de processamento empregada [12]. Estudos indicam que existem no mínimo doze intermetálicos estáveis de ferro no sistema ternário Al-Si-Fe, sem considerar as fases metaestáveis que surgem devido a condições de processamento distintas

das previstas em condições de equilíbrio [15]. Devido a isso, esse sistema é considerado de alta complexidade e, por essa razão, o enfoque maior deste trabalho será nos intermetálicos que surgem em baixos teores de ferro (até 2% em peso). As duas fases intermetálicas que merecem destaque e são importantes em sistemas contendo ferro são:  $\alpha$ -Al<sub>8</sub>Fe<sub>2</sub>Si e  $\beta$ -Al<sub>9</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (também chamadas de  $\tau_5$ -Al<sub>8</sub>SiFe<sub>2</sub> e  $\tau_6$ -Al<sub>9</sub>Si<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>, respectivamente) [15].

A fase  $\beta$ -Al<sub>9</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> é uma das principais fases estudadas neste sistema devido à sua significativa influência nas propriedades mecânicas das ligas por conta de sua morfologia de placas, que naturalmente concentram tensão em pontos específicos da microestrutura [16]. Adicionalmente à morfologia, a formação desta fase no intervalo de solidificação dificulta o acesso de metal líquido remanescente dentro da microestrutura, gerando assim uma maior quantidade de poros no componente final [17]. Por outro lado, a fase  $\alpha$ -Al<sub>8</sub>Fe<sub>2</sub>Si pode apresentar diferentes morfologias, dependendo do momento em que foi formada. A microestrutura denominada como escrita chinesa é formada ao final da solidificação durante a evolução de um eutético, já a morfologia poliedral é descrita em sistemas em que esta fase se apresenta como primária [18].

O efeito deletério nas propriedades mecânicas de ligas que possuem a fase  $\alpha$  na microestrutura é menor em comparação às microestruturas que apresentam a fase  $\beta$  e, de forma geral, em ligas com alto teor de ferro, buscam-se alternativas que mitiguem a formação da fase  $\beta$  [14]. Duas são as formas descritas na literatura: através da aplicação de uma alta taxa de resfriamento a partir do líquido [12] ou adição de elementos que estabilizem a fase  $\alpha$ -Al<sub>8</sub>Fe<sub>2</sub>Si, como, por exemplo, Cr, V, Co e Mn [19].

O gráfico representado na Figura 3.4 ilustra como a taxa de resfriamento induz a formação da fase  $\alpha$  (lembrando que  $\tau_5$  corresponde à fase  $\alpha$  e  $\tau_6$  corresponde à fase  $\beta$ ) [12].

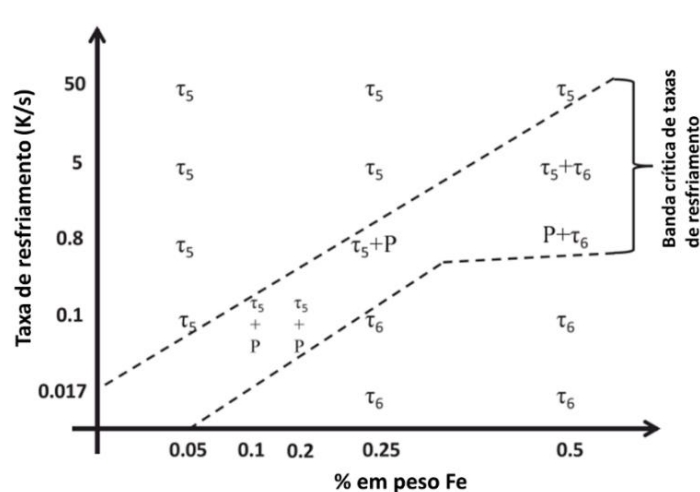


Figura 3.4 – Taxa de resfriamento em função do teor de ferro. O símbolo “P” representa a presença da fase  $\tau_6$  englobada pela fase  $\tau_5$  (reação peritética). Vale observar que maiores taxas de resfriamento induzem à formação da fase  $\alpha$  ( $\tau_5$ ) [12].

As Figuras 3.5a e 3.5b ilustram o efeito da adição de manganês na liga 319 contendo 0,5% em peso de ferro [14]. Pode-se notar que as fases presentes na microestrutura se alteram quando o teor de manganês é aumentado de 0,02% para 0,85% em peso. Inclusive, na Figura 3.5b é possível visualizar as duas morfologias distintas que a fase  $\alpha$ -Al<sub>15</sub>(Fe,Mn)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> pode apresentar, escrita chinesa e poliedral.

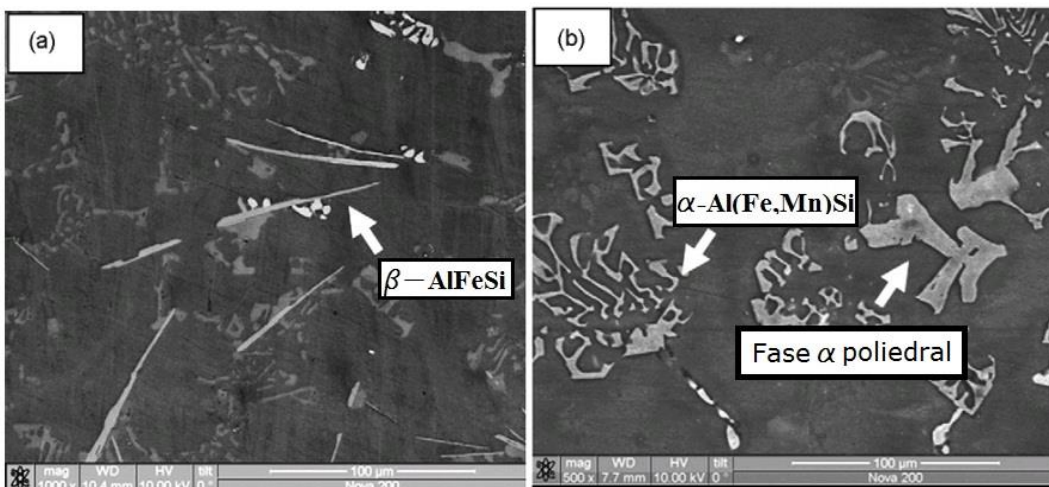


Figura 3.5 - Representação da microestrutura da liga de alumínio 319 contendo (a) 0,02% em peso de Mn e (b) 0,85% em peso de Mn [14].

Vale ressaltar que na literatura há duas interpretações possíveis com relação à fase  $\alpha\text{-Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ , em que, estudos mais detalhados descrevem que quando há a presença do manganês como elemento de liga, o intermetálico muda sua estrutura cristalina de hexagonal para cúbica, também descrito como  $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$  [20,21]. Apesar disso, ainda existem autores que descrevem esta fase cúbica como sendo uma variação da fase  $\alpha\text{-Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$  quando formada em condições de resfriamento rápido ou quando há a presença do Mn em solução sólida [19,22]. Esta dicotomia é atribuída à morfologia destas fases, em que quando se apresentam como primárias possuem uma morfologia poliedral e quando formado ao final da solidificação, apresentam-se com uma morfologia de escrita chinesa [18].

Apesar da aplicação destas ações, com o objetivo de se reduzir a presença da fase  $\beta\text{-Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$  na microestrutura, a presença de uma fase intermetálica (mesmo quando não se apresenta na forma de placas) reduz a tenacidade do material, visto que a fase  $\alpha\text{-Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$  também possui caráter frágil. Vale a ressalva de que a presença de ambos os intermetálicos estão associados a um aumento na porosidade do material [14].

### 3.3 Solidificação convencional de ligas de alumínio

Em condições normais, a solidificação de ligas metálicas ocorre através do abaixamento da temperatura do sistema líquido até que se chegue à temperatura *liquidus* do sistema. Por questões termodinâmicas, é necessário que exista um super-resfriamento para que ocorra o crescimento dos aglomerados sólidos que surgem no interior do líquido [23]. Esta nucleação pode ser heterogênea ou homogênea, sendo a diferença entre elas a presença ou não de um substrato para reduzir a parcela de energia livre relacionada à criação de uma interface entre o sólido e o líquido formado [24].

A principal estrutura observada na microestrutura de ligas de alumínio fundidas é a dendrítica. Esta estrutura é formada devido à existência de uma instabilidade na frente de solidificação gerada, principalmente, pelo gradiente térmico existente no líquido e a velocidade de crescimento do sólido. O

acúmulo de soluto à frente de solidificação devido à baixa solubilidade do mesmo no sólido e à ausência de mistura no líquido, gera um fenômeno chamado de super-resfriamento constitucional, o qual leva a uma instabilidade na interface e maior possibilidade de formação de protuberâncias (instabilidades) que culminarão na formação da estrutura dendrítica. Adicionalmente, a presença de leve anisotropia no crescimento da fase sólida (regiões em que o crescimento é preferencial) também auxilia a formação deste tipo de estrutura [25].

A morfologia da fase presente na microestrutura final também dependerá fortemente do seu caráter de crescimento, podendo este ser difuso ou facetado. A interface difusa tende a formar produtos que apresentam curvaturas mais suaves devido à existência de uma faixa grande de coexistência de átomos ordenados (sólido) e desordenados (líquido). Já a interface facetada gera produtos com razão de aspecto mais acentuada devido ao crescimento preferencial de certos planos cristalográficos em detrimento a outros [25].

O alumínio possui crescimento difuso, enquanto o silício e a maior parte dos intermetálicos de ferro possuem crescimento facetado [25]. Esse fato remete à forma como estas fases se apresentam em uma microestrutura típica de alumínio fundido. A Figura 3.6a descreve uma microestrutura típica de uma liga Al-Si com composição eutética [26]. Pode-se visualizar que o silício se apresenta no formato de placas, apresentando-se como um eficiente concentrador de tensão e, conseqüentemente, reduzindo as propriedades mecânicas do sistema. Devido a este fato, é comum a utilização de modificadores de silício. A Figura 3.6b descreve uma microestrutura de uma liga de alumínio contendo 10% em peso de silício e 0,1% em peso de ferro, na qual foi adicionado agentes modificadores. O crescimento de intermetálicos de ferro também se dá de forma facetada e pode gerar produtos equivalentes às placas de silício descritas anteriormente, reduzindo a resistência mecânica da liga.

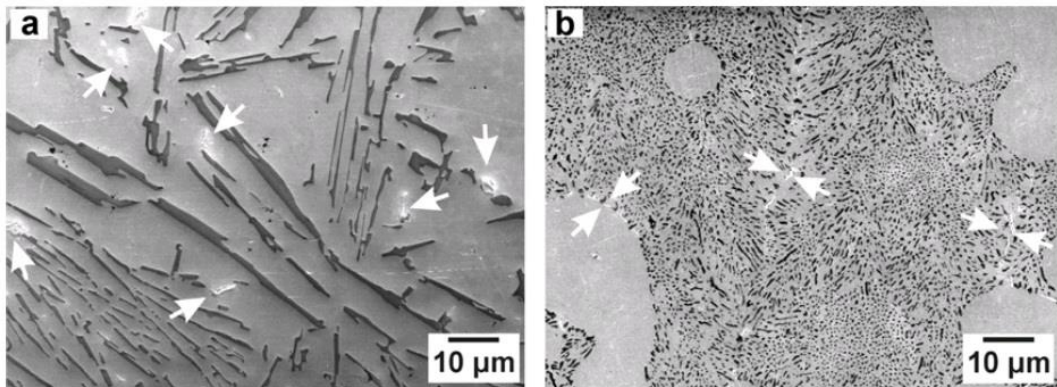


Figura 3.6 – (a) Microestrutura de uma liga Al-Si de composição eutética sem a utilização de modificadores. (b) Representação de uma liga de alumínio contendo 10% de Si em peso contendo modificadores. As setas brancas indicam a presença de intermetálicos de ferro [26].

Um dos modelos utilizados para descrever o processo de solidificação de ligas de alumínio é o modelo descrito por Scheil-Gulliver [27,28]. Este modelo se adequa bem às ligas de alumínio devido aos átomos de soluto presentes possuírem um coeficiente de difusão no sólido relativamente baixo. Este modelo leva em consideração as seguintes suposições: não há difusão de soluto no sólido; há homogeneização completa de soluto no líquido; as linhas *solidus* e *liquidus* se apresentam como linhas retas; por fim, o equilíbrio é válido na frente de solidificação e a previsão da formação de fases pode se dar pelos respectivos diagramas de fases (levando em consideração o enriquecimento ou o empobrecimento de soluto na frente de solidificação).

O equacionamento para este modelo está representado pelas equações (3.1) e (3.2). O parâmetro  $k$  descrito na equação (3.2) corresponde ao coeficiente de partição e é uma medida da tendência de enriquecimento ou empobrecimento de soluto no líquido, ou seja, quanto mais distante estiver da unidade, maior será a segregação de soluto na frente de solidificação [25].

$$C_s = k \cdot C_0 \cdot (1 - f_s)^{(k-1)} \quad (3.1)$$

$$k = \frac{C_s}{C_L} \quad (3.2)$$

em que  $C_s$  é o teor de soluto no sólido,  $C_0$  é a composição nominal da liga,  $k$  é o coeficiente de partição,  $f_s$  é a fração sólida e, por fim,  $C_l$  é o teor de soluto presente no líquido.

A Figura 3.7 indica o perfil de concentração de soluto em um material cuja solidificação segue o modelo de Scheil-Gulliver para uma concentração nominal de 3% em peso de soluto. No eixo das ordenadas há a concentração de soluto e no eixo das abcissas está representada a fração sólida. Pode-se visualizar que no início do processo de solidificação, a concentração de soluto no sólido é menor para o valor de  $k$  menor. Isso se dá pois, quanto menor o coeficiente de partição, maior será a segregação de soluto para a fase líquida, restando uma maior quantidade de soluto para o final da solidificação.

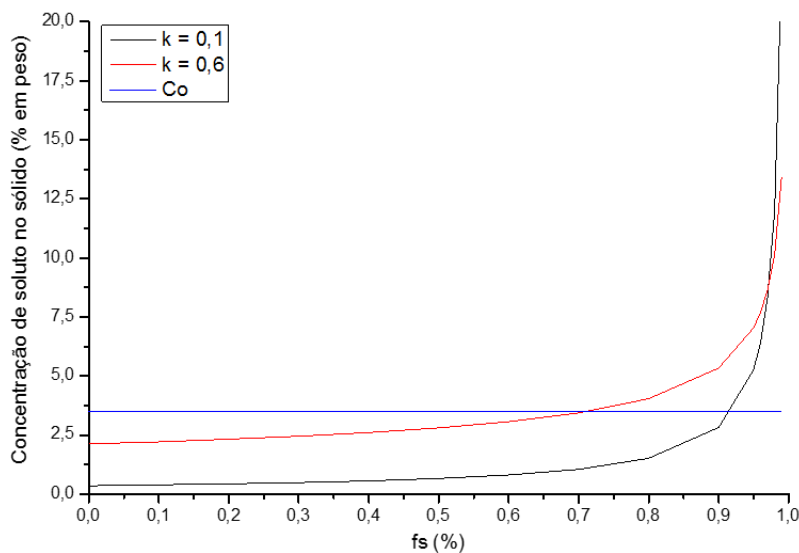


Figura 3.7 – Perfil de concentração de soluto no sólido para diferentes valores de coeficiente de partição.



### 3.4 Conformação por spray

#### 3.4.1 Visão geral

A conformação por spray consiste em uma técnica avançada de processamento de materiais metálicos que ocorre em duas etapas: atomização e deposição. Na primeira etapa, um fluxo de gás pressurizado é direcionado a um bocal atomizador, em que, através da passagem de metal líquido, ocorre a atomização e geração de partículas (gotas) de diferentes tamanhos [29]. A segunda etapa consiste na deposição, na qual um substrato interrompe a trajetória das gotas formadas na primeira etapa levando a formação de um depósito. Industrialmente, o substrato se move relativamente ao bocal e assim gera um produto contínuo (tarugo ou tubo, por exemplo) cujo comprimento será limitado pela dimensão do equipamento de conformação por spray (capacidade do forno em que ocorre a fusão e tamanho da câmara de atomização) [30]. A Figura 3.8 ilustra esquematicamente como ocorre o processo de conformação por spray, assim como os principais produtos que podem ser obtidos.

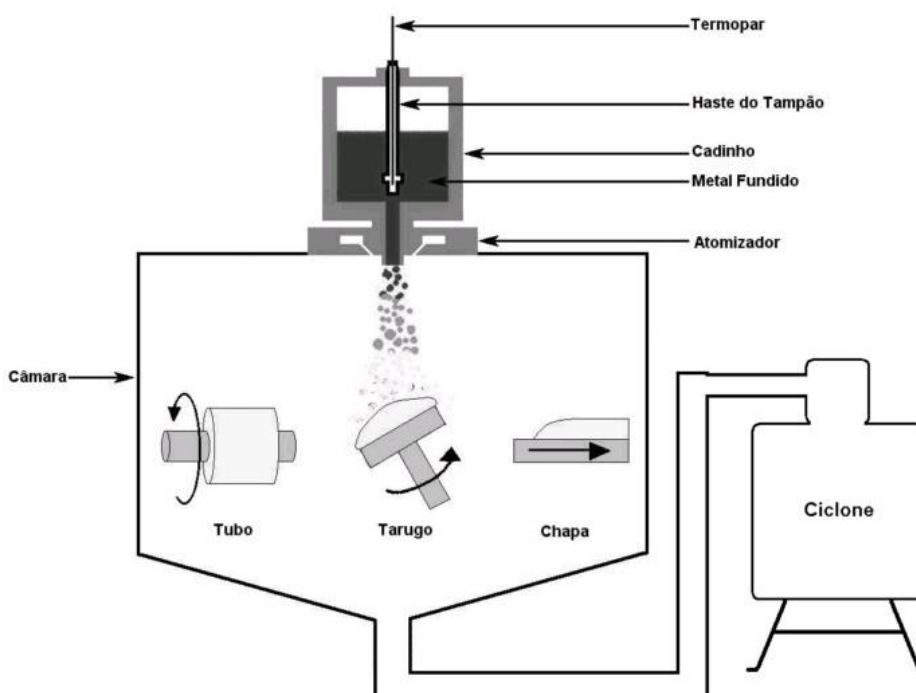


Figura 3.8 - Representação esquemática do funcionamento do equipamento de conformação por spray [29,31].

Durante a etapa de atomização, o metal líquido na forma de gotas é submetido a uma elevada taxa de resfriamento devido a aplicação do fluxo de gás em alta pressão (estima-se que a taxa de resfriamento se encontra na ordem de  $10^2$  a  $10^6$  K/s, dependendo do tamanho da gota [7]). Devido a diferença no tamanho das gotas formadas, uma parcela chegará ao substrato no estado sólido, outra no estado líquido e uma outra parcela atingirá o substrato no estado semissólido. Ao atingir o substrato, as gotas líquidas preenchem o espaço entre as gotas sólidas e semissólidas, fazendo assim com que haja uma densificação do material [32]. Posteriormente ao fim da deposição, a taxa de resfriamento do depósito é mais baixa quando comparada às taxas que ocorrem durante a atomização e ficam na ordem de 0,1 a 10 K/s [7,33].

As principais características dos materiais conformados por spray são: baixos níveis de segregação, grãos equiaxiais tipicamente na faixa de 10 a 100  $\mu\text{m}$  e presença de segundas fases refinadas [29,34]. A principal desvantagem da aplicação da conformação por spray é que, normalmente, atinge-se um nível de porosidade elevado, dependendo dos parâmetros utilizados para a conformação, assim como o rendimento do processo (razão entre a massa do depósito formado e a massa do metal fundido) gira em torno de 60% a 90% [29].

### **3.4.2 Conformação por spray de ligas de alumínio**

Diversos trabalhos foram desenvolvidos no sentido de processar ligas de alumínio utilizando a conformação por spray. Os principais objetivos metalúrgicos destes trabalhos visam a produção de uma microestrutura refinada composta por grãos equiaxiais com fases secundárias também refinadas (tanto intermetálicos, quanto silício para ligas de fundição) [6,35–42]. A conformação por spray é estudada tanto para ligas de fundição quanto ligas voltadas à conformação mecânica. O apelo principal é a reciclagem destas ligas no sentido de voltar estes materiais à cadeia produtiva, de maneira que

estas possam ser utilizadas em aplicações mais nobres em comparação às ligas recicladas convencionalmente [40].

Na literatura, existem duas morfologias distintas do silício em ligas de fundição. A Figura 3.9a indica a microestrutura de uma liga de alumínio contendo 6,5% em peso de silício em que a microestrutura formada corresponde a grãos equiaxiais de alumínio, contendo o silício em seu formato eutético nos contornos dos grãos [43]. Já a Figura 3.9b indica o silício na liga 380 (teor de Si entre 8,5 a 9,5%) em um formato mais arredondado com relação à microestrutura descrita pela Figura 3.10a [44].

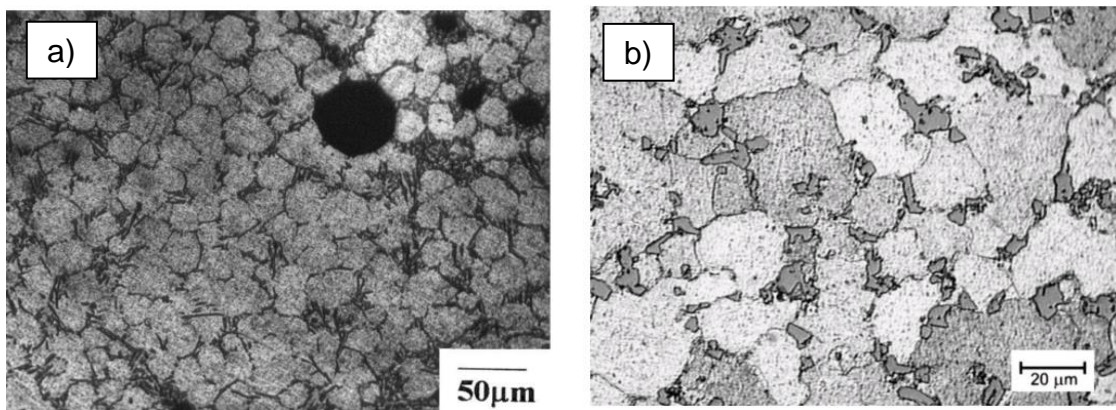


Figura 3.9 – a) Liga Al-6,5%Si conformada por spray apresentando uma morfologia próximo à eutética do sistema Al-Si nos contornos dos grãos [43]; b) microestrutura da liga 380 conformada por spray, apresentando o silício em um formato mais arredondado [44].

A hipótese apresentada para a formação da morfologia globular do silício foi que, durante o processo de solidificação do depósito e formação do silício eutético, ocorre uma intensa agitação mecânica que causa uma fragmentação desta fase secundária [44]. Porém, não houve um estudo mais aprofundado com relação à ocorrência deste fato e alguns questionamentos podem ser feitos, como, por exemplo, a não explicação sobre como seria então formada a microestrutura da Figura 3.9a.

Da mesma forma, há uma alteração no tamanho dos intermetálicos presentes. As Figuras 3.10a e 3.10b descrevem a microestrutura da liga de

alumínio 380 conformada por spray e fundida em areia, respectivamente [44,45]. É possível visualizar um refino considerável das partículas de intermetálicos, alterando assim as propriedades mecânicas da liga processada.

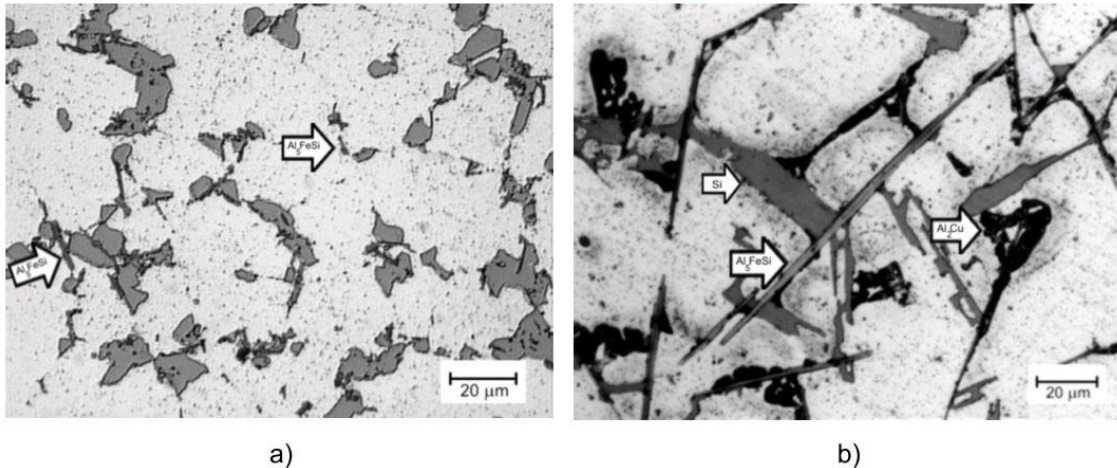


Figura 3.10 – Microestrutura da liga de alumínio 380 a) conformada por spray e b) fundida convencionalmente em areia [44].

Ainda sobre a alteração microestrutural dos intermetálicos, outra abordagem descrita na literatura é a coinjeção de partículas intermetálicas menos nocivas à microestrutura durante a etapa de conformação por spray [46]. Esta técnica se mostrou como uma rota alternativa à modificação do tamanho e da geometria dos intermetálicos em ligas de fundição.

A Figura 3.11 ilustra as curvas referentes a ensaios de tração realizados em três condições distintas da liga 380 (fundida, conformada por spray e conformada por spray e extrudada) [44]. Vale ressaltar que usualmente, devido ao grande nível de poros, os tarugos devem ser processados mecanicamente a fim de reduzir sua porosidade final. Pode-se visualizar um aumento expressivo nas propriedades mecânicas obtidas, principalmente na ductilidade da liga, visto que foram reduzidos os tamanhos de grão e as segundas fases presentes. Após a extrusão, o material apresentou maior alongamento devido ao fechamento dos poros formados pela conformação por spray e devido à ocorrência de recristalização durante o processo de conformação termomecânica [44].

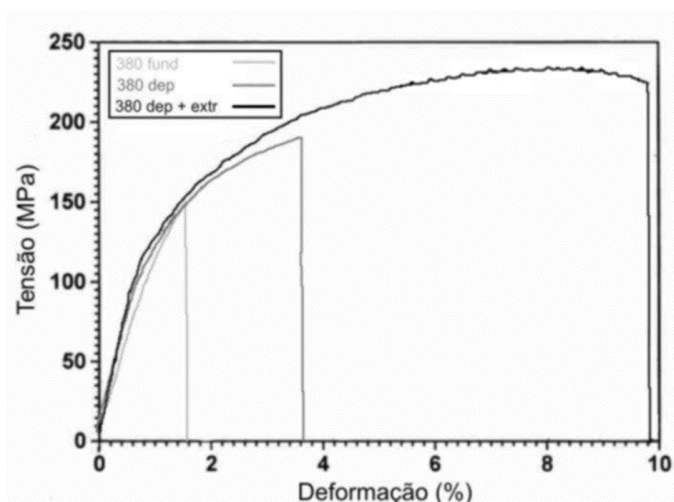


Figura 3.11 – Curvas referentes ao ensaio de tração realizado em amostras da liga 380 fundida em areia, conformada por spray e conformada por spray posteriormente extrudada [44].

Adicionalmente aos trabalhos relacionados à reciclagem de ligas de fundição hipoeutéticas do sistema Al-Si, na literatura também há a presença de estudos realizados com ligas de alumínio hipereutéticas [36,41,42,47,48]. O objetivo desses trabalhos é obter uma microestrutura refinada e, assim, otimizar as propriedades mecânicas destas ligas que, quando processadas convencionalmente, apresentam placas de silício grosseiras que dificultam ou mesmo impedem a conformação mecânica. O principal apelo da aplicação da conformação por spray voltado a ligas hipereutéticas é melhorar as propriedades mecânicas de forma a tornar a liga processável por extrusão sem reduzir suas propriedades de resistência ao desgaste.

Por fim, ligas de conformação também são descritas na literatura e suas propriedades, assim como para ligas de fundição, são melhoradas quando processadas por esta técnica. Ligas com aplicações aeronáuticas da série 7XXX foram estudadas [40,49] e as Figuras 3.12a e 3.12b ilustram como exemplo uma microestrutura típica da liga 7050 conformada por spray. É possível visualizar que em regiões adjacentes aos contornos dos grãos há uma aparente precipitação de segundas fases [40]. Apesar da ocorrência deste

fenômeno, nenhum dos trabalhos realizados nestas ligas foi a fundo em uma possível explicação para o ocorrido.

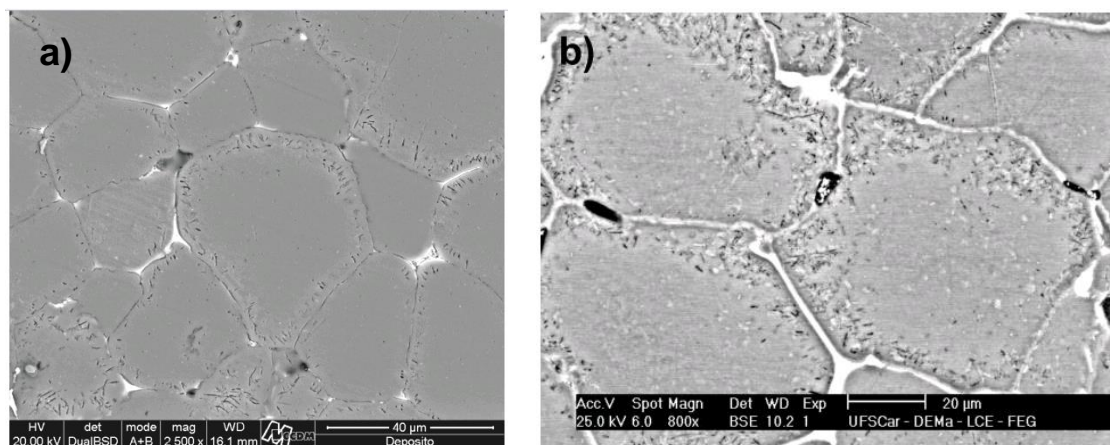


Figura 3.12 – Microestruturas típicas da liga 7050 conformada por spray (a) [40] e (b) [49].

### 3.5 Solidificação de metais conformados por spray

Apesar dos diversos estudos realizados na área, um tema que ainda é discutido na comunidade científica é como se dá o processo de solidificação de um material conformado por spray. Recentemente um modelo de solidificação de ligas conformadas por spray foi proposto [7] e, posteriormente, aplicado para explicar os fenômenos que ocorrem em aços [8]. Este modelo presume que, assim como a conformação por spray é dividida em duas etapas (atomização e deposição), a solidificação também ocorre em etapas distintas.

Os conceitos desenvolvidos são embasados no fato de que a superfície do depósito tende a permanecer em uma temperatura praticamente constante durante o processo de deposição, temperatura essa dentro do intervalo de solidificação da liga. Uma vez que as gotas de diferentes tamanhos e condições atingem o depósito, há um fluxo de calor entre as gotas mais quentes (líquidas) e as gotas mais frias (já solidificadas), de forma que o tempo estimado para a homogeneização da temperatura é descrito pela equação (3.3) [7].

$$t_{eq}^T \approx \frac{x^2}{\alpha} \quad (3.3)$$

em que  $x$  corresponde à distância de equilíbrio representativa e  $\alpha$  corresponde à difusividade térmica. Para valores de  $x$  estimado em centenas de micra e assumindo um valor de difusividade térmica da ordem de  $10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s para metais, o tempo para que o depósito atinja uma temperatura de equilíbrio se torna inferior a um décimo de segundo.

Na literatura é descrito uma correlação direta entre a temperatura da superfície do depósito durante a deposição e a porosidade encontrada ao final do processo. Essa evidência indica que para obtenção de um depósito com menor teor de porosidade, a temperatura de equilíbrio térmico atingido deve permanecer acima da temperatura *solidus* da liga [50].

A primeira etapa do processo de solidificação ocorre quando as gotas solidificam durante o seu voo até o substrato; as gotas com menor diâmetro chegam sólidas e semissólidas na região de deposição e apresentam normalmente estrutura dendrítica/colunar devido a uma alta taxa de resfriamento aplicada e consequente desestabilização da frente de solidificação (intenso fluxo de gás durante a atomização). A taxa de resfriamento nesta etapa pode chegar a  $10^4$  K/s e as gotas podem alcançar uma velocidade de 100 m/s [7]. A Figura 3.13 ilustra curvas obtidas por meio de cálculos teóricos com relação à evolução da fração sólida e o tamanho das gotas formadas [51]. Pode-se perceber que gotas maiores possuem uma tendência em possuir uma fração menor de fase sólida em comparação com as gotas de menor diâmetro.

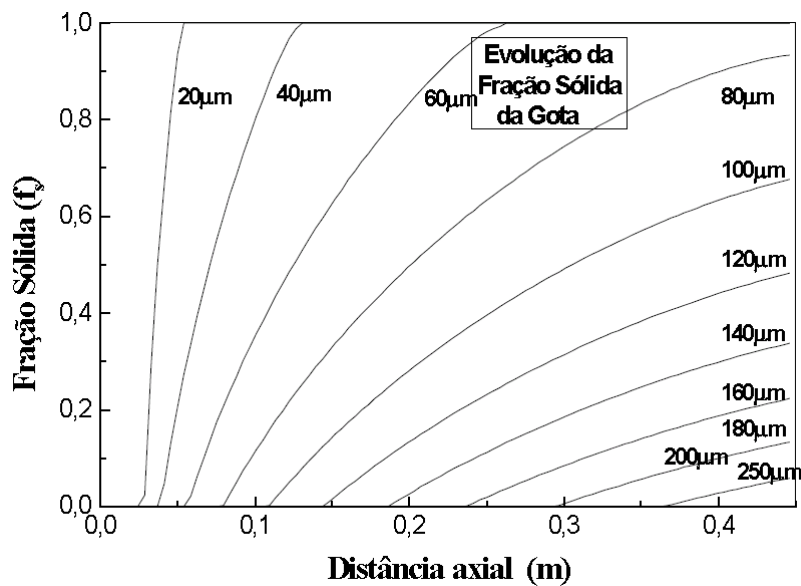


Figura 3.13 – Fração sólida das gotas formadas em função da distância axial com relação ao substrato [51].

Já as gotas de maior diâmetro possuem uma tendência em permanecerem líquidas e além de exercerem a função de preencher os vazios gerados pelas gotas sólidas, também irão fornecer calor às mesmas. O fato da temperatura da superfície do depósito permanecer constante corrobora com a hipótese de que as gotas de maior diâmetro fornecem calor às gotas já solidificadas e, por esta temperatura estar acima da temperatura *solidus*, há o indício de que algumas fases são refundidas e outras permanecem sólidas. Devido à estrutura dendrítica das gotas solidificadas, pode-se inferir que as fases de menor ponto de fusão são as que serão refundidas. Normalmente, estas fases se encontram nos braços interdendríticos, enquanto a fase primária (dendritas) é somente parcialmente refundida. A Figura 3.14 indica a temperatura da superfície do depósito medida em função do tempo de deposição, em que, pode-se perceber que a temperatura permanece praticamente constante ao longo do processo de conformação e, após a finalização da deposição, a taxa de resfriamento é relativamente baixa ( $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min} \approx 0,3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ) [8].



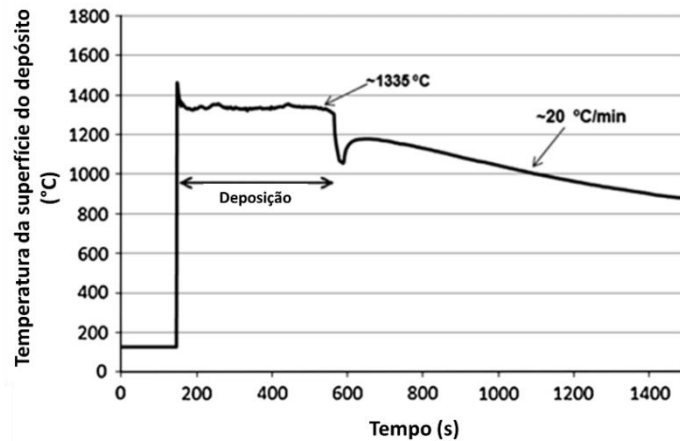


Figura 3.14 – Acompanhamento da temperatura da superfície do depósito ao longo do processo de conformação por spray [8].

Uma consequência direta da temperatura de equilíbrio térmico atingido pela superfície do depósito é que o sistema irá equilibrar também a fração de fase líquida e sólida no depósito, conforme ilustra a Figura 3.15. Vale ressaltar que o modelo descrito foi proposto para um sistema cujo soluto possui baixíssima solubilidade na matriz da fase primária e, por essa razão, o diagrama de fases simplificado nesta figura não indica a existência de uma curva *solvus*.

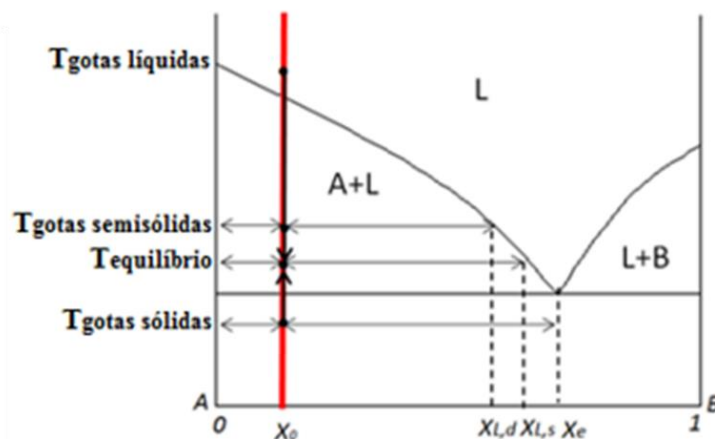


Figura 3.15 – Indicação da temperatura que as gotas líquidas, sólidas e semissólidas atingem o substrato, assim como a temperatura de equilíbrio térmico atingido na superfície do depósito [8].

A segunda parte do processo de solidificação proposto corresponde à etapa seguinte ao depósito ter atingido sua temperatura de equilíbrio térmico. Pelo diagrama representado na Figura 3.15 pode-se notar que após atingido a temperatura de equilíbrio térmico, as fases formadas nas gotas sólidas foram refundidas e neste caso há somente a permanência da fase A solidificada no depósito. Estes núcleos, provenientes das gotas solidificadas, encontram-se uniformemente distribuído pelo depósito e, devido à homogeneização da temperatura do depósito, não há uma região preferencial de extração de calor. Isso faz com que os núcleos cresçam em todas as direções e, assim como em uma solidificação convencional, rejeitando soluto para a frente de solidificação (para sistemas com  $k < 1$ ). Vale lembrar que, de acordo com a Figura 3.14, após a deposição, o tarugo é submetido a uma taxa de resfriamento relativamente lenta [8].

A soma de fatores e especificidades descritas para ambas as etapas descritas acima explica de forma concisa como se dá a formação dos grãos equiaxiais com as fases secundárias presentes nos contornos dos grãos (microestrutura típica de materiais conformados por spray). A Figura 3.16 ilustra esquematicamente os passos descritos [8]. Durante a etapa (I) há o processo de deposição, em que há o encontro das gotas sólidas, semissólidas e líquidas na região de deposição; a etapa (II) ilustra o processo de refusão dos constituintes de menor ponto de fusão presentes nas gotas já previamente solidificadas (nesta etapa atinge-se uma temperatura de equilíbrio térmico na superfície do depósito) e posterior arredondamento das dendritas; por fim, a etapa (III) descreve a microestrutura final obtida, contendo grãos equiaxiais com as fases secundárias presentes nos contornos dos grãos [8].

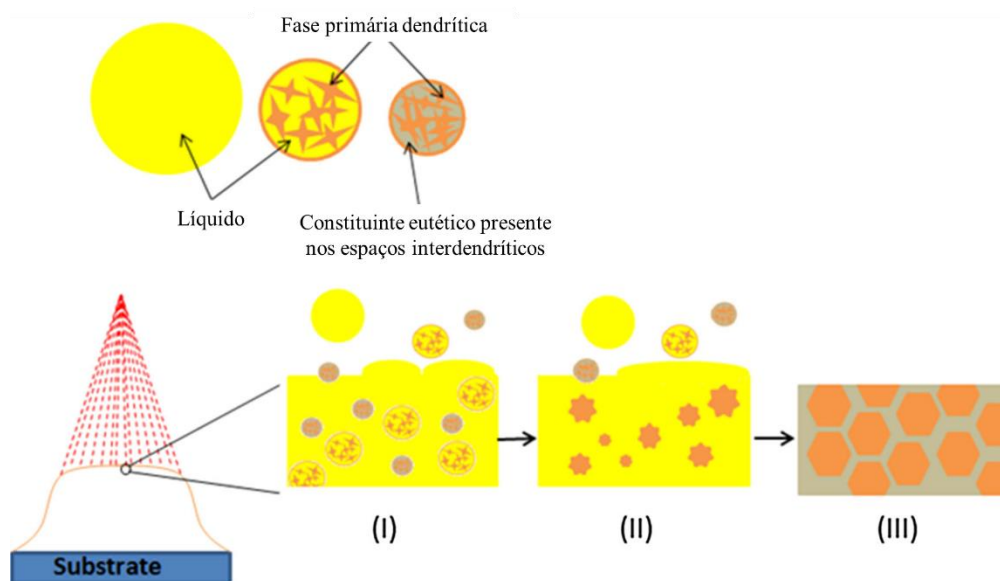


Figura 3.16 – Representação esquemática da solidificação de uma liga conformada por spray [8].

As Figuras 3.17a e 3.17b ilustram duas microestruturas do mesmo material (aço supermartensítico com adição de 0,70% em peso de boro), porém a primeira ilustra a microestrutura do pó obtido durante a atomização, já a segunda corresponde à microestrutura do depósito formado. Pode-se visualizar claramente a estrutura dendrítica da gota, em que a superfície atuou como agente nucleante, assim como a microestrutura do depósito se apresenta no formato de grãos equiaxiais em que a fase secundária (neste caso, a rede de boretos) possui aspecto de final de solidificação e se apresenta nos contornos dos grãos formados.

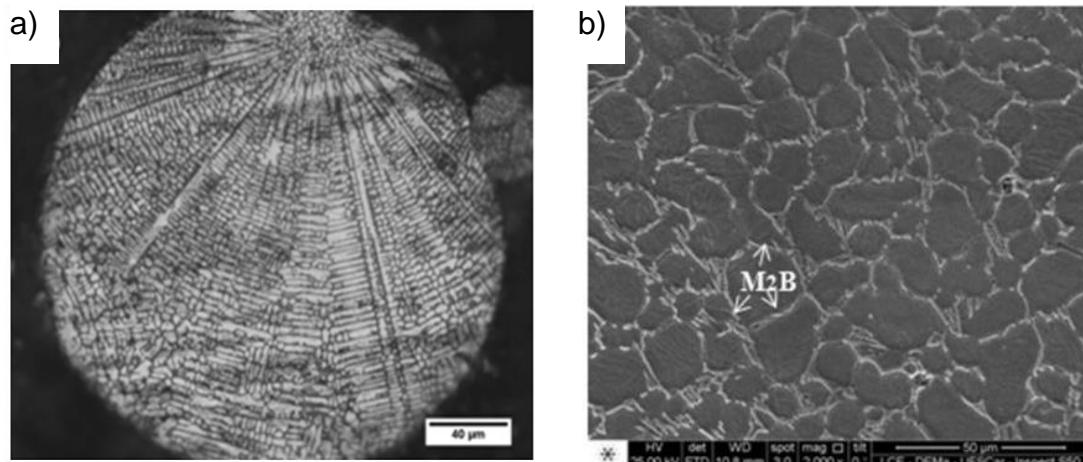


Figura 3.17 – Microestruturas de um aço supermartensítico com adição de 0,7% em peso de boro. a) Microestrutura do pó de overspray e b) microestrutura do depósito conformado por spray [8].

Desta forma, este trabalho vem no sentido de gerar uma melhor compreensão com relação à evolução microestrutural de ligas de alumínio conformadas por spray. Para atingir este objetivo, será utilizada a liga de alumínio 319 com dois teores distintos de ferro em sua estrutura. Esta liga foi escolhida por possuir um grande número de fases estáveis presentes no intervalo de solidificação e por ser de grande aplicação na indústria de fundição.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Matéria-prima

A matéria-prima utilizada para a fabricação dos depósitos conformados por spray foram lingotes da liga de alumínio 380, lingote de alumínio comercialmente puro, cobre puro (pureza de 99,99%) e ferro puro (pureza de 99,97%). A Tabela 4.1 descreve as composições químicas avaliadas pela técnica de espectrometria de emissão ótica (todos os elementos estão descritos em porcentagem em peso).

Tabela 4.1 – Composição química das matérias-primas utilizadas para a fabricação dos depósitos conformados por spray da liga 319.

	% em peso						
	Al	Si	Cu	Fe	Mn	Zn	Mg
Liga 380	Bal.	8,65	3,64	0,93	0,18	0,84	0,034
Al com. puro	99,7	0,063	<0,0002	0,083	0,0008	0,0096	<0,0001

### 4.2 Processamento dos depósitos

A conformação por spray foi realizada em um atomizador de escala laboratorial. Este equipamento está apresentado na Figura 4.1 e conta com um bocal atomizador acoplado a uma estação de controle de pressão. Para as atomizações foi utilizado gás nitrogênio (N<sub>2</sub>) e um substrato de aço-carbono foi posicionado no interior da câmara para a deposição das gotas formadas.



Figura 4.1 – Equipamento utilizado para a conformação por spray (Laboratório de Fundição, DEMa/UFSCar).

Termopares tipo K foram posicionados no interior da câmara, mais precisamente a uma distância fixa do centro do substrato, conforme mostra a Figura 4.2. O objetivo de se medir a temperatura a uma altura relativa do substrato (neste caso, 20 mm) foi checar a evolução da temperatura desta região no interior do depósito.

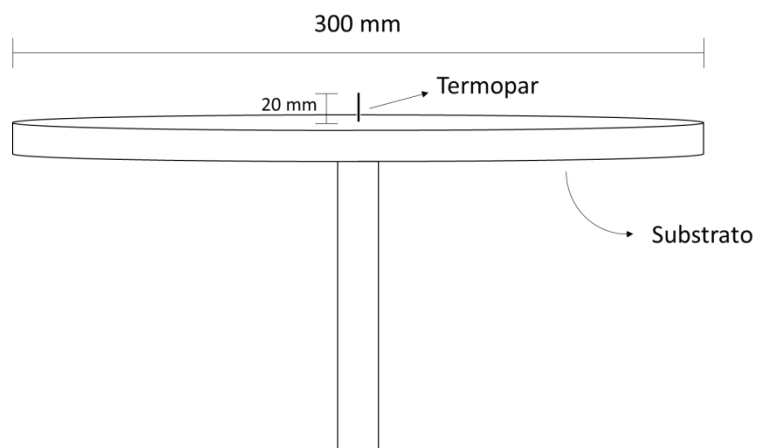


Figura 4.2 – Posicionamento do termopar tipo K com relação ao substrato.

### **4.3 Metodologia**

O presente trabalho foi dividido em três etapas, de forma que cada uma delas trata de aspectos distintos com relação à evolução microestrutural da liga 319 conformada por spray. O principal motivo desta divisão é garantir um melhor entendimento sobre diferentes aspectos com relação ao processo de solidificação de ligas de alumínio, com foco na formação de intermetálicos, na formação do eutético Al-Si e, por fim, em como os solutos se distribuem na microestrutura.

#### **4.3.1 Avaliação da formação dos intermetálicos de ferro na microestrutura da liga 319 conformada por spray**

A primeira etapa deste trabalho consistiu no estudo da evolução microestrutural da liga de alumínio 319 conformada por spray contendo diferentes teores de ferro em sua composição, com foco na formação dos intermetálicos. O objetivo foi coletar dados que pudessem oferecer uma sequência hipotética de eventos que ocorreram durante e após a deposição das gotas de forma a gerar a microestrutura final de grãos equiaxiais.

Em uma primeira avaliação, alterou-se a temperatura de vazamento do metal de forma a verificar quais seriam as implicações na microestrutura final. Para isso, utilizou-se as temperaturas de 720°C e 750°C para um teor de 0,6% em peso de ferro na liga.

Adicionalmente, um tarugo com maior teor de ferro foi processado a fim de se fazer uma avaliação do efeito do teor do ferro na formação da microestrutura. O menor teor analisado (0,6%) é um valor considerado aceitável na indústria de fundição e o segundo (1,2%) ultrapassa o limite comumente aceito para o ferro como impureza em ligas de fundição (máx. de 1,0% em peso).

Os diferentes sistemas receberam a denominação de L1, L2 e L3 conforme representado pelo fluxograma da Figura 4.3. Nesta figura também

estão representadas as análises realizadas para se embasar o trabalho ao longo desta etapa.

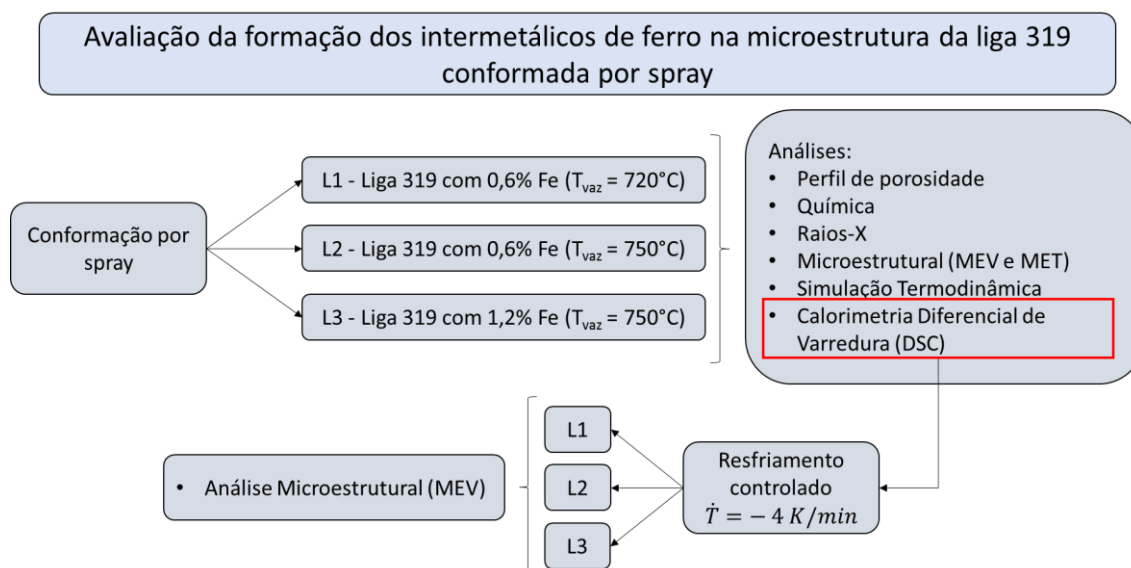


Figura 4.3 – Fluxograma dos experimentos realizados na primeira etapa do trabalho.

Os parâmetros de spray utilizados nos processos de conformação foram baseados em trabalhos anteriores e se mantiveram constantes, conforme descrito na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Parâmetros utilizados nas atomizações.

Parâmetro	Valor
Razão gás/metal	2,0 kg/kg
Carga fundida	4,0 kg
Diâmetro do bocal de atomização	6 mm
Pressão de atomização	0,5 MPa
Distância de voo	330 mm

- **Descrição das análises realizadas ao longo desta etapa:**

A composição química dos depósitos foi avaliada através da técnica de espectrometria de emissão ótica para checar se o sistema se encontrou dentro da faixa aceitável para a liga 319. Adicionalmente, empregou-se a técnica de difração de raios-X para checar a presença das fases intermetálicas, como por exemplo,  $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ ,  $\alpha\text{-Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$  e  $\beta\text{-Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$ . A preparação do material



a ser analisado envolveu o corte de uma pequena fração do tarugo, posteriormente estas amostras foram lixadas e polidas em pasta de diamante. As análises foram realizadas no difratômetro da marca Rigaku Geigerflex modelo ME210GF2 com radiação Cu-K $\alpha$  pertencente ao laboratório de caracterização estrutural (LCE) do DEMa/UFSCar.

A avaliação da porosidade foi realizada através do embutimento a frio da secção transversal do depósito, seguido dos procedimentos de lixamento e de polimento em pasta de diamante. A partir da utilização de um microscópio ótico acoplado a um computador, foram tiradas cinco fotos da amostra sem ataque químico em diferentes alturas com relação à base do depósito. Desta forma, a porosidade foi quantificada através da análise das imagens pelo software *ImageJ* [52].

A principal caracterização microestrutural foi feita através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), em que foram geradas imagens por elétrons retroespalhados (contraste de número atômico) e por elétrons secundários (contraste topográfico). Adicionalmente à geração de imagens, foi realizada a microanálise das fases presentes via espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS). Os microscópios eletrônicos utilizados foram os da FEI modelo Inspect S 50 e Phillips modelo XL-30 FEG (ambos com o sistema de microanálise via EDS).

Para se identificar com maior precisão as fases intermetálicas, utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET). O equipamento utilizado foi da marca FEI Tecnai modelo G2F20 acoplado com microanálise EDAX. Para a indexação dos padrões de difração coletados foi utilizado o software JEMS<sup>®</sup>, em que foram utilizados arquivos contendo informações cristalográficas (.CIF) das fases desejadas para a correta indexação. Vale ressaltar que tanto os microscópios eletrônicos de varredura citados quanto o microscópio eletrônico de transmissão estão fisicamente dispostos no laboratório de caracterização estrutural (LCE) no Departamento de Engenharia de Materiais - DEMa/UFSCar.

As simulações termodinâmicas permitiram um estudo mais aprofundado com relação à estabilidade das fases presentes nos sistemas L1, L2 e L3. Os

principais resultados extraídos das simulações são os diagramas de fases isopletas (variando-se o teor de ferro) e os gráficos de formação das fases através da aplicação do modelo de solidificação de Scheil-Gulliver, prevendo a segregação de soluto conforme a fase sólida vai sendo formada. As simulações termodinâmicas foram realizadas com o auxílio do software Thermo-Calc<sup>®</sup> versão 4.0 utilizando a base de dados TCAL versão 3.0 [53].

As análises de DSC permitiram a identificação do início e término das transformações de fases presentes nos tarugos. Para isso, separou-se 15 mg de cada uma das ligas L1, L2 e L3. As análises foram realizadas utilizando o equipamento de DSC da marca NETZSCH 404 acoplado ao controlador tasc 414/4. A taxa de aquecimento empregada foi de 4 K/min para garantir uma boa diferenciação entre os diversos picos relacionados à fusão das fases. As amostras foram dispostas em cadinhos de alumina e os experimentos foram realizados com atmosfera de fluxo de argônio.

Adicionalmente às curvas de calorimetria, após a fusão do material, realizou-se um resfriamento controlado dentro do próprio equipamento de DSC (aplicação de uma taxa de resfriamento de 4 K/min), de forma a garantir que o material apresentasse uma estrutura mais próxima à bruta de fusão. O objetivo foi comparar a microestrutura obtida por este processo com a microestrutura do material conformado por spray.

#### **4.3.2 Avaliação da morfologia do eutético Al-Si em ligas de fundição conformadas por spray**

A partir do modelo de solidificação do processo de conformação por spray em consonância com as diferentes morfologias do eutético Al-Si apresentadas na literatura para materiais processados por essa técnica, pode-se entender que uma das possíveis causas para que ocorra a alteração da morfologia do silício seja devido às condições de spray empregadas (parâmetros utilizados para a conformação por spray).

Esta segunda etapa consistiu na conformação por spray da liga de alumínio 319 em uma condição mais fria em comparação aos experimentos

realizados na primeira etapa. A principal finalidade foi investigar o motivo pelo qual há discrepâncias de morfologia do eutético com relação às condições de spray empregadas. Desta forma, o principal resultado desta etapa foi a avaliação da microestrutura final, com foco na morfologia do eutético Al-Si. Vale ressaltar que a forma como o silício se apresenta na microestrutura está diretamente relacionada à forma como esta fase solidificou no sistema após o processo de deposição.

Como parâmetro, utilizou-se uma das condições empregadas na primeira etapa (L3) e, utilizando a mesma composição química, alterou-se as condições de processamento, garantindo uma condição mais fria de spray (ou seja, menor temperatura de vazamento, maior pressão de atomização e maior distância de voo). As condições de spray utilizadas, assim como as análises realizadas estão representadas pelo fluxograma presente na Figura 4.4.

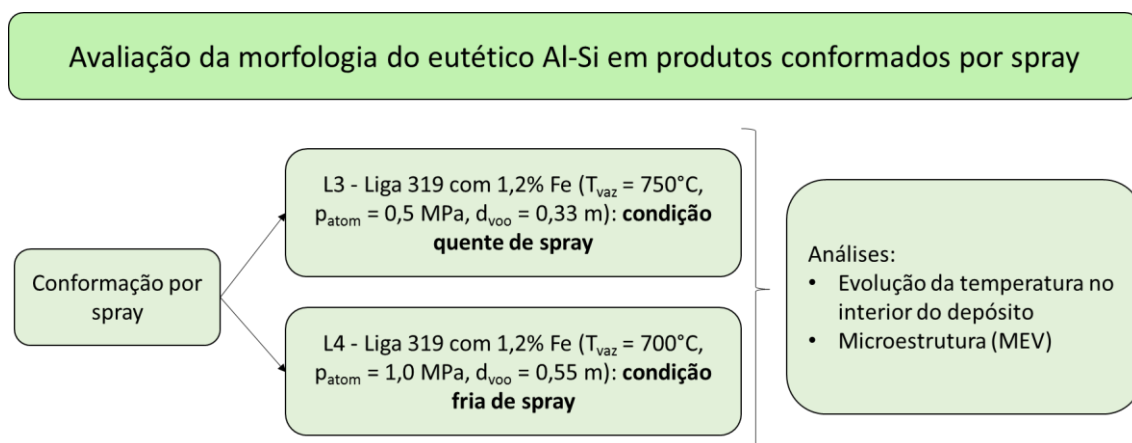


Figura 4.4 – Fluxograma dos experimentos realizados na segunda etapa do trabalho.

Buscando-se uma melhor visualização do eutético, realizou-se também o procedimento de ataque profundo em uma das amostras. Este ataque foi realizado utilizando o reagente Keller e a amostra foi deixada em imersão na solução por um período de quinze minutos. As análises realizadas nesta etapa se baseiam na medição da temperatura do interior do depósito, juntamente com as análises microestruturais da morfologia do silício em comparação com as ligas descritas na literatura.

Assim como descrito na primeira etapa, os microscópios eletrônicos utilizados foram os da marca FEI modelo Inspect S 50 e marca Phillips modelo XL-30 FEG (ambos incluem o sistema de microanálise via EDS).

#### **4.3.3 Avaliação da distribuição dos solutos nas ligas 2024, 7050 e 319 conformadas por spray**

A terceira etapa consistiu na avaliação do comportamento dos solutos da liga 319 com relação à sua distribuição na microestrutura do material conformado por spray. A principal motivação desta etapa foi a investigação do fenômeno observado em algumas ligas descritas na literatura, mais especificamente as descritas pelas Figuras 3.13a e 3.13b, em que é possível visualizar que em regiões adjacentes aos contornos dos grãos, aparentemente há uma maior quantidade de soluto em comparação com a região central do grão.

A observação deste fenômeno está ao encontro do modelo de solidificação de materiais conformados por spray, em que, núcleos das fases de maior ponto de fusão permanecem no depósito, enquanto as fases de menor ponto de fusão refundem e enriquecem o líquido de soluto. Ao final da solidificação, o processo se comporta como proposto pelo modelo de Scheil-Gulliver, em que não há difusão expressiva de soluto no sólido e há mistura completa do soluto no líquido devido à agitação e convecção do líquido. Porém, não se espera que todo soluto se comporte de maneira igual, visto que cada elemento possui uma solubilidade diferente na matriz de alumínio, assim como cada elemento possui um coeficiente de partição distinto um do outro. Por essa razão duas ligas de conformação foram escolhidas (2024 e 7050), a fim de oferecer uma maior base experimental com a análise do comportamento de diferentes solutos na matriz de alumínio.

As ligas 7050 e 2024 conformadas por spray foram objetos de estudo nesta etapa, sem deixar de lado, obviamente, o sistema principal deste trabalho, a liga 319. Esta avaliação é importante, pois permite prever a manutenção de soluto em solução sólida ao final da solidificação

(permanecendo em regiões adjacentes aos contornos dos grãos), potencialmente reduzindo a quantidade de intermetálicos formados nas regiões dos contornos dos grãos.

Para a avaliação dos diferentes solutos, utilizou-se nesta etapa a simulação termodinâmica para determinação dos respectivos coeficientes de partição ( $k$ ) juntamente com a quantidade de soluto presente em solução sólida na matriz de alumínio ao final da solidificação (indiretamente relacionado à solubilidade do elemento).

Assim como nas etapas anteriores, a avaliação microestrutural também foi de suma importância. A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), juntamente com a realização de microanálise (EDS), permitiu checar as concentrações de soluto em diferentes regiões de um grão formado. Os microscópios eletrônicos utilizados foram os da marca FEI modelo Inspect S 50 e da marca Phillips modelo XL-30 FEG (ambos com o sistema de microanálise via EDS). O fluxograma aplicado a esta etapa está representado na Figura 4.5

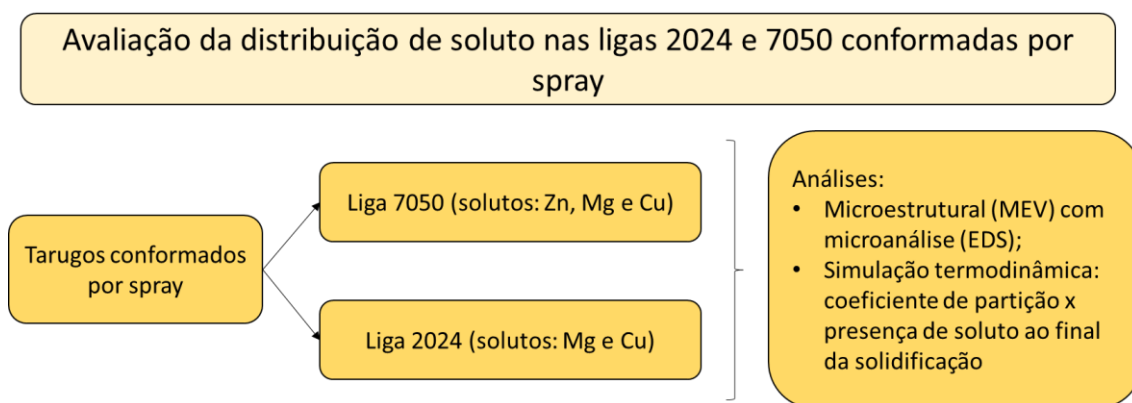


Figura 4.5 – Fluxograma dos experimentos realizados na terceira etapa do trabalho.

A Tabela 4.3 indica os parâmetros de processo que foram utilizados na fabricação dos tarugos da liga 7050 [54] e da liga 2024. Adicionalmente, a composição química das ligas 7050 [54] e 2024 estão descritas na Tabela 4.4.

Tabela 4.3 – Parâmetros utilizados na atomização das ligas 7050 [54] e 2024.

<b>Parâmetro</b>	<b>Liga 7050 [54]</b>	<b>Liga 2024</b>
Temperatura de vazamento	780°C	740°C
Razão gás/metálico	3,4 kg/kg*	2,1 kg/kg
Carga Atomizada	4,0 kg	4,1 kg
Diâmetro do bocal de atomização	6,0 mm	6,0 mm
Pressão de atomização	0,5 MPa	0,5 MPa
Distância de voo	350 mm	360 mm

\* A Razão gás/metálico foi convertida de (m<sup>3</sup>/kg) para (kg/kg) considerando a densidade do gás nitrogênio a 1,0 MPa (11,25 kg/m<sup>3</sup>) [55].

Tabela 4.4 – Composição química das ligas 2024 e 7050 [54] avaliada neste trabalho.

<b>% em peso</b>						
	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Mg</b>	<b>Fe</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>
<b>2024</b>	4,30	-	1,50	0,50	0,50	0,60
<b>7050 [54]</b>	2,17	5,81	1,85	0,12	0,02	0,01

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização inicial dos depósitos da primeira etapa

A Tabela 5.1 ilustra os parâmetros medidos durante a conformação por spray das ligas L1, L2 e L3. Pode-se observar que a temperatura de vazamento foi adequada conforme previsto, assim como a razão gás-metal foi próxima à estimada (2,0 kg/kg). O rendimento aqui representado corresponde à divisão entre a massa do depósito e a massa do metal fundido.

Tabela 5.1 – Parâmetros de processamento dos depósitos L1, L2 e L3.

	<i>L1</i>	<i>L2</i>	<i>L3</i>
<i>Temperatura de vazamento</i>	720°C	750°C	750°C
<i>Razão Gás-Metal</i>	2,45	1,84	2,38
<i>Massa atomizada</i>	4007,4 g	4002,2 g	4010,9 g
<i>Massa depósito</i>	3176,9 g	3258,1 g	2896,9 g
<i>Rendimento</i>	79,3 %	81,4 %	72,2 %

As Figuras 5.1a, 5.1b e 5.1c ilustram os depósitos L1, L2 e L3, respectivamente. A primeira percepção que se pode ter dos depósitos é a de que eles não possuem uniformidade de massa ao longo de seu raio. Isso se dá pois, ao contrário do que é comumente praticado em conformações por spray, neste trabalho o substrato não foi rotacionado devido a dificuldades experimentais em se medir a temperatura no interior do depósito e, concomitantemente, girar o substrato. Independentemente disso, vale lembrar que a camada inicial de metal depositada possui 300 mm de diâmetro e a região útil do tarugo corresponde ao material depositado na região central (locais em que as amostras analisadas neste trabalho foram retiradas).

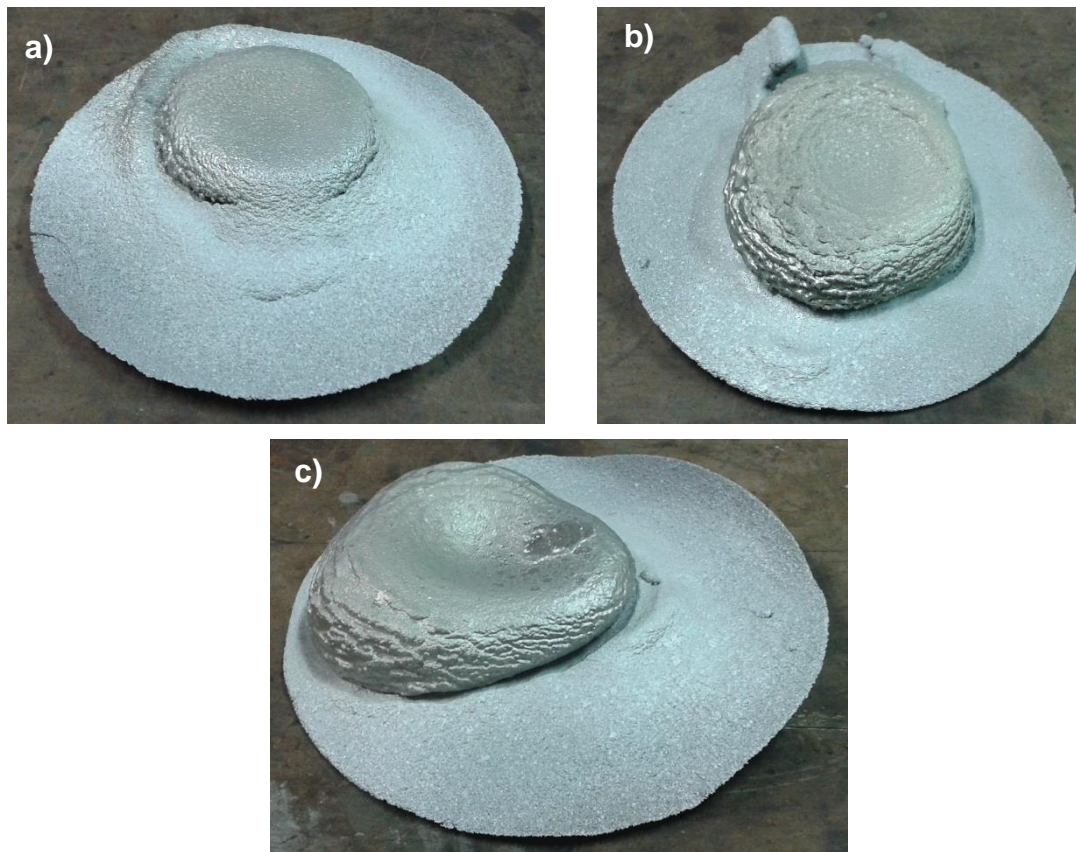


Figura 5.1 – Tarugos conformados por spray a) L1, b) L2 e c) L3.

A análise química foi realizada no intuito de checar se a composição do sistema preparado foi adequada e permaneceu dentro do esperado para a liga 319. A Tabela 5.2 ilustra a porcentagem em peso dos elementos avaliados. Pode-se verificar que os resultados foram satisfatórios, em que os teores de silício e de cobre permaneceram dentro ou próximo da faixa de composição esperada. Os teores de ferro esperado também foram satisfatórios, em que, para as ligas L1 e L2 o teor esperado foi de 0,6% já para a liga L3 o teor esperado foi de 1,2%.



Tabela 5.2 – Composição química dos sistemas L1, L2 e L3 em comparação com os limites admissíveis para a liga 319.

	% em peso							
	Si	Cu	Fe	Mn	Mg	Zn	Ni	Al
L1	5,92	3,54	0,66	0,13	0,02	0,61	0,08	Bal.
L2	5,45	3,14	0,65	0,13	0,01	0,58	0,07	Bal.
L3	5,03	2,99	1,13	0,21	0,05	0,60	0,06	Bal.
319	5,5-6,5	3,0-4,0	Max 1,0	0,5	0,1	1,0	0,35	Bal.

Os resultados das difrações de raios-X estão representados na Figura 5.2. O objetivo principal foi identificar as fases presentes nas ligas conformadas. Observa-se que devido à baixa fração em volume de intermetálicos, não foi possível verificar a presença destas fases. Apesar disso, o resultado se mostrou satisfatório, em que foram identificadas as fases de alumínio, silício e o intermetálico  $\text{Al}_2\text{Cu}$ .

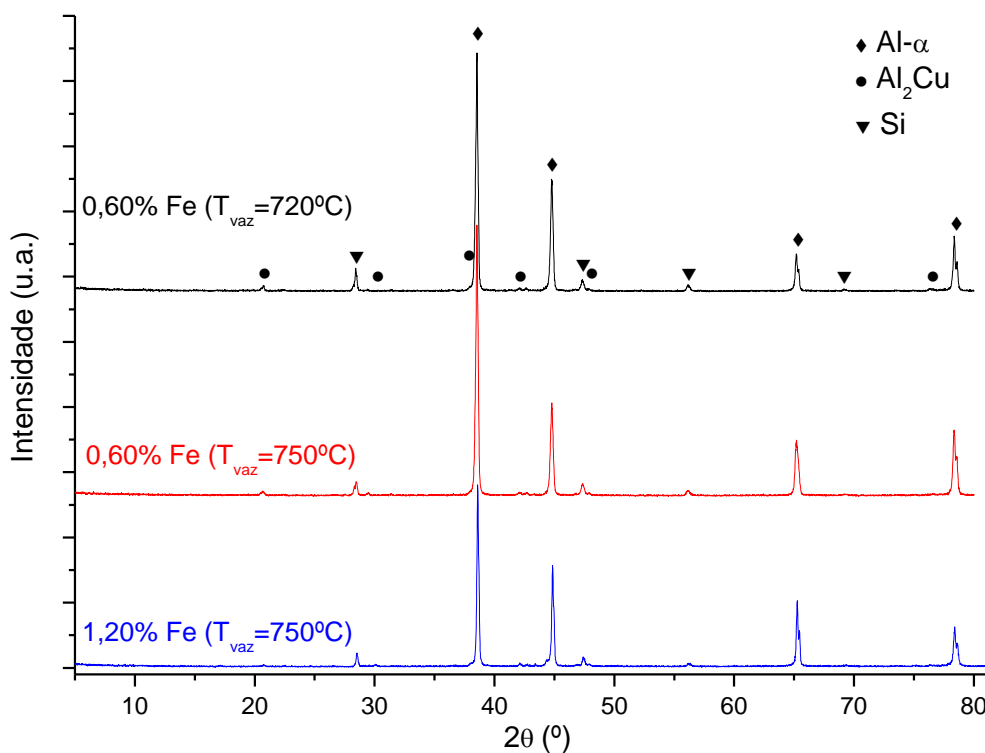


Figura 5.2 – Difratogramas de raios-X com identificação das fases dos sistemas L1, L2 e L3.

A Figura 5.3 ilustra o perfil de porosidade ao longo da altura dos depósitos L1, L2 e L3. Como pode-se visualizar, para pequenas alturas, ou seja, em regiões próximas ao contato do depósito com o substrato, a porosidade é maior e também possui um maior desvio padrão. Isso ocorre devido ao resfriamento das primeiras partículas atomizadas junto ao substrato, visto que, devido a este se encontrar à temperatura ambiente, há uma maior extração de calor nas primeiras etapas de atomização, fazendo assim com que as gotas líquidas solidifiquem antes de poder preencher os espaços entre as gotas sólidas. Adicionalmente, pode-se visualizar que após o depósito atingir uma altura aproximada de 10 mm, a porosidade se encontra constante ao longo do tarugo conformado permanecendo entre 2% e 5%.

Os valores apresentados são comuns para ligas de alumínio conformadas por spray, em que normalmente são necessários processos termomecânicos posteriores para a redução do grau de porosidade dos tarugos.

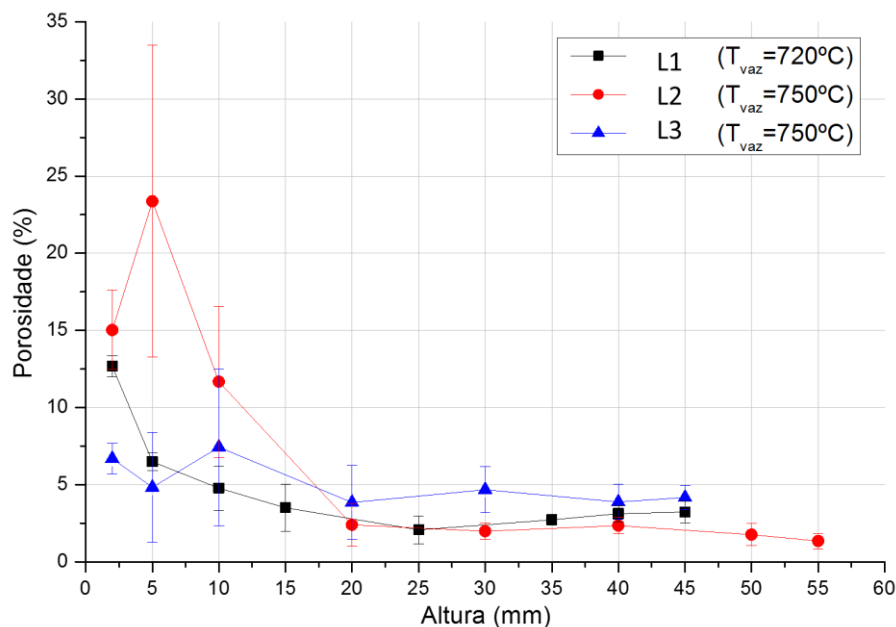


Figura 5.3 – Perfil de porosidade dos depósitos em função da altura com relação ao substrato.

## 5.2 Estudo da formação dos intermetálicos de ferro na liga 319 conformada por spray

A primeira etapa deste trabalho possui foco na formação das fases intermetálicas do sistema Al-Si-Fe na liga 319 conformada por spray. Mais precisamente, serão avaliadas a presença e morfologia das fases mais comuns nestes sistemas, como as fases  $\alpha$  (com e sem a presença de Mn) e  $\beta$ . Lembrando que os sistemas foram divididos em L1, L2 e L3, sendo que os dois primeiros possuem um teor de 0,6% em peso de ferro, diferindo entre si a temperatura de vazamento (720°C o primeiro, 750°C o segundo). Já o depósito L3 possui uma temperatura de vazamento de 750°C, porém um teor de ferro aproximado de 1,2% em peso.

A Figura 5.4 ilustra a evolução da temperatura no interior dos depósitos para as ligas L1, L2 e L3, em que se acompanhou como se dá o resfriamento de um ponto específico no material conformado. A partir da comparação entre as curvas das ligas L1 e L2, pode-se verificar que pouco efeito na temperatura do interior do depósito foi verificado pela alteração da temperatura de vazamento em 30°C. A partir da Figura 5.1c é possível verificar que o centro do depósito ficou ligeiramente deslocado com relação à posição do termopar (centro do substrato), desta forma a curva em azul para o depósito L3 (Figura 5.4) não demonstrou um patamar próximo a 570°C, provavelmente devido a este deslocamento com relação ao centro. Estas curvas representam claramente que o interior do depósito se encontra a uma temperatura superior à  $T_{solidus}$  em que possivelmente há o processo de refusão de algumas fases nas gotas que já chegam solidificadas no depósito. Vale ressaltar que estas curvas correspondem somente a um ponto específico dentro do depósito, não sendo possível afirmar sobre como se encontra a temperatura do restante do material conformado.

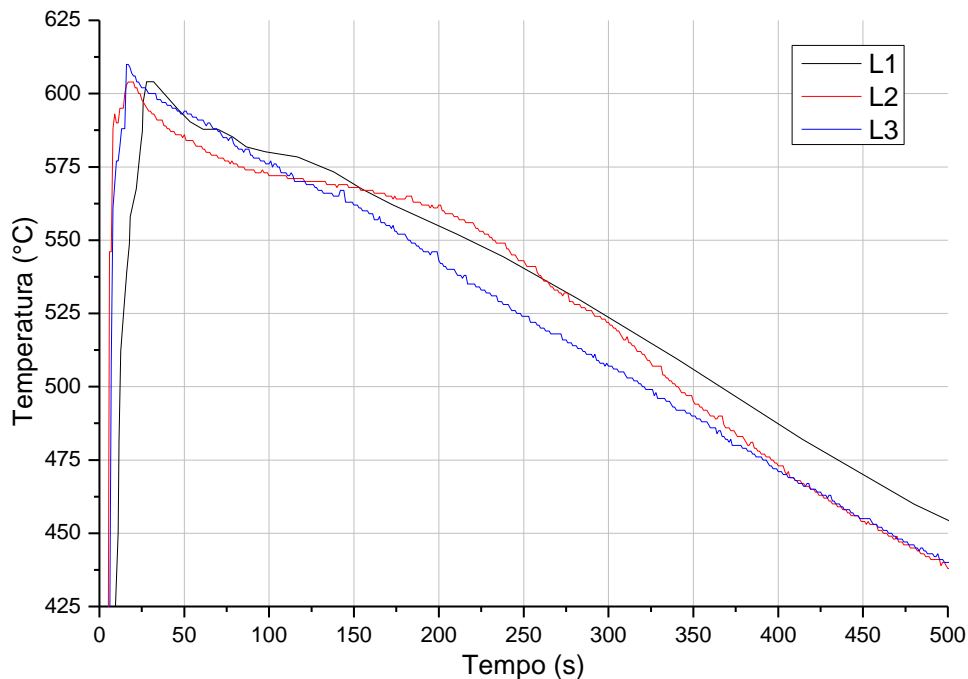


Figura 5.4 – Evolução da temperatura no interior do depósito durante e após o processo de conformação por spray para as ligas L1, L2 e L3.

Levando em consideração que o tempo de deposição tem uma duração aproximada de 60 segundos, as curvas se comportaram de forma semelhante uma em relação à outra, de forma que é possível estimar, a partir da  $T_{\text{solidus}}$ , o tempo decorrente para a solidificação completa do ponto avaliado. De acordo com a literatura, esta temperatura se encontra próximo de  $530^{\circ}\text{C}$  para ambos os sistemas, portanto, a partir do início do processo de deposição, os tarugos demoraram em torno de 250 a 300 segundos para solidificar completamente.

Com o intuito de se avaliar de forma mais específica as taxas de resfriamento a que o depósito foi submetido, o gráfico referente ao sistema L2 foi separado e as taxas de resfriamento em cada uma das regiões foi calculada. A Figura 5.5 ilustra as taxas de resfriamento para diferentes partes da curva. Pode-se visualizar que houve a presença de um patamar próximo à  $560^{\circ}\text{C}$ , possivelmente devido à liberação de calor latente devido à solidificação de uma das fases. Adicionalmente, verifica-se que a taxa de resfriamento posteriormente se dá de forma relativamente lenta ( $0,3\text{ K/s}$ ), conforme previsto na literatura e descrito no modelo de solidificação [8].

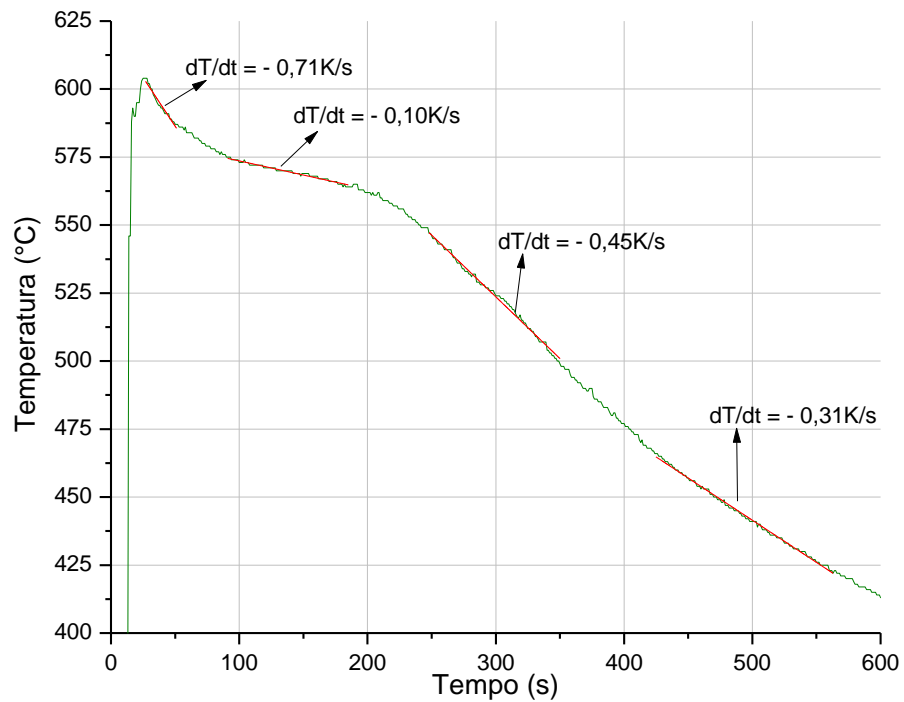


Figura 5.5 – Evolução da temperatura no interior do depósito L2, com a indicação das respectivas taxas de resfriamento durante e após a deposição.

As Figuras 5.6, 5.7 e 5.8 evidenciam as microestruturas dos depósitos L1, L2 e L3, respectivamente. Nestas figuras há a marcação em amarelo das regiões em que foram realizadas as microanálises com a finalidade de se identificar as diferentes fases presentes. As Tabelas 5.3, 5.4 e 5.5 mostram os resultados obtidos (em % peso) para as diferentes fases analisadas em cada um dos sistemas.

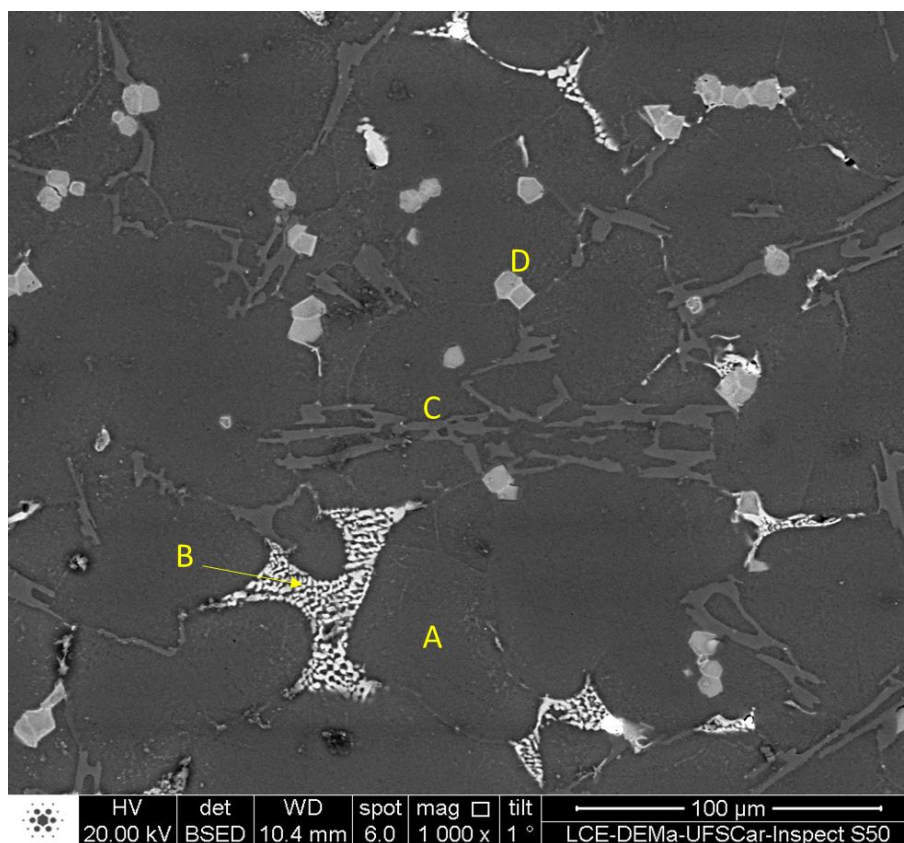


Figura 5.6 – Microestrutura do depósito L1 (0,6% de Fe e  $T_{\text{vazamento}} = 720^{\circ}\text{C}$ ).

Tabela 5.3 – Microanálise das fases destacadas na Figura 5.6 para o depósito L1.

%peso	Al	Si	Cu	Fe	Mn
Ponto A	95,67	0,85	3,48	-	-
Ponto B	56,39	1,36	42,25	-	-
Ponto C	16,87	82,63	0,49	-	-
Ponto D	58,20	9,17	5,13	21,45	6,05

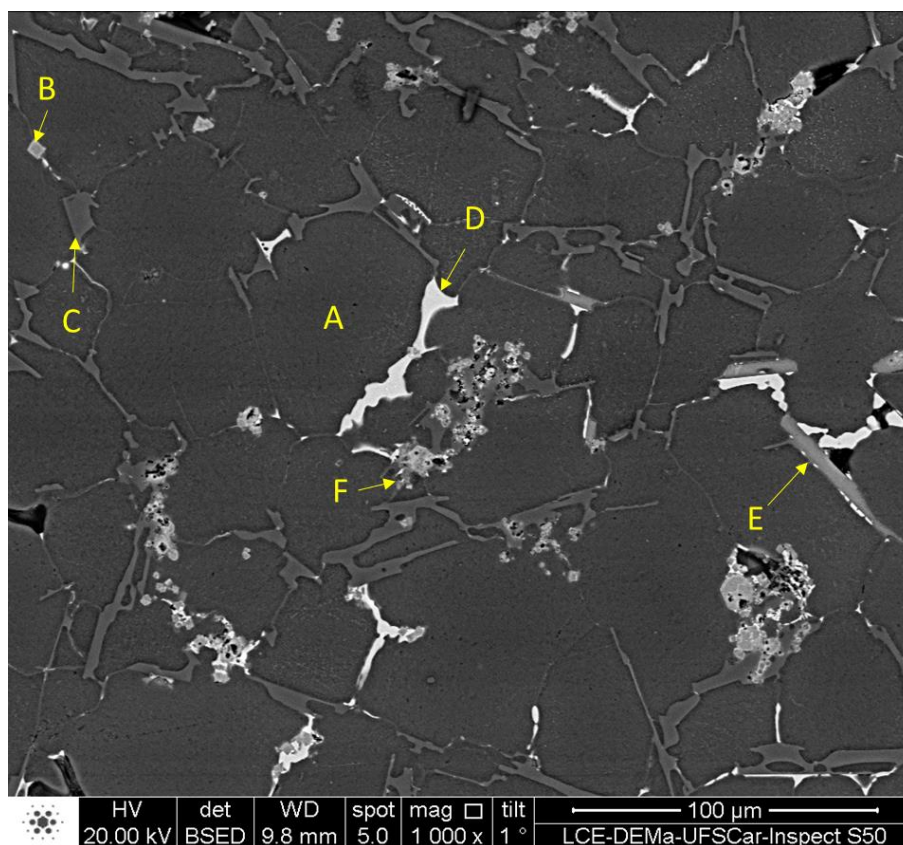


Figura 5.7 – Microestrutura do depósito L2 (0,6% de Fe e  $T_{\text{vazamento}} = 750^{\circ}\text{C}$ ).

Tabela 5.4 – Microanálise das fases destacadas na Figura 5.7 para o depósito L2.

%peso	Al	Si	Cu	Fe	Mn
Ponto A	96,49	0,83	2,68	-	-
Ponto B	62,78	7,46	7,15	19,07	3,54
Ponto C	29,01	68,34	2,65	-	-
Ponto D	52,98	1,08	45,94	-	-
Ponto E	55,85	20,58	-	22,56	1,01
Ponto F	57,68	10,20	7,84	19,77	4,51

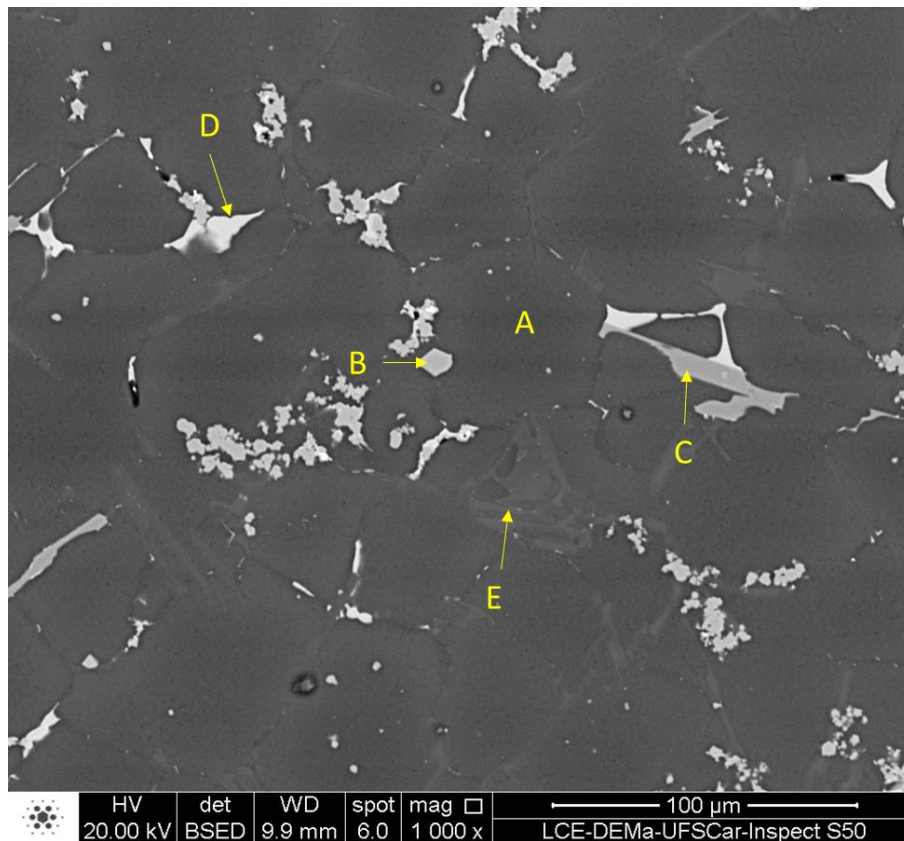


Figura 5.8 – Microestrutura do depósito L3 (1,2% de Fe e  $T_{\text{vazamento}} = 750^{\circ}\text{C}$ ).

Tabela 5.5 – Microanálise das fases destacadas na Figura 5.8 para o depósito L3.

%peso	Al	Si	Cu	Fe	Mn
Ponto A	97,75	0,98	1,27	-	-
Ponto B	68,44	11,87	4,17	12,73	2,80
Ponto C	63,04	13,31	0,99	21,34	1,32
Ponto D	60,24	2,09	37,67	-	-
Ponto E	53,90	46,10	-	-	-

Primeiramente, pode-se verificar que uma característica de todos os depósitos apresentados é a presença das fases secundárias nos contornos dos grãos. Esta é uma das principais características de materiais conformados por spray e, neste trabalho, os resultados estiveram dentro do esperado. Uma



segunda característica que todos os depósitos apresentaram foi a presença do silício em sua forma convencional de placas referentes ao eutético Al-Si. Esta morfologia, evidenciada na Figura 3.10a, corresponde a um dos tipos presentes na literatura [43] para materiais conformados por spray.

As diferenças essenciais consistem na presença e quantificação dos intermetálicos formados para os três depósitos. No depósito L1, pode-se verificar que não foi constatada a existência de uma fase intermetálica de ferro com morfologia de placas (normalmente associadas à fase  $\beta$ ), estando presente somente fases poliedrais com certo teor de manganês em sua estrutura (possivelmente, fase  $\alpha$ -Al(Fe,Mn)Si com estrutura cúbica). Já os depósitos L2 e L3 evidenciaram a presença de intermetálicos na forma de agulhas além da fase poliedral, em que a diferença entre as microestruturas formadas corresponde à quantidade de intermetálicos formados. O sistema L3 apresentou um maior teor de intermetálicos devido à maior quantidade de ferro presente.

O modelo de solidificação prevê que, ao final da solidificação, o processo segue um caminho que, para ligas de alumínio, segue algo próximo ao descrito pelo modelo de Scheil-Gulliver. Um dos principais indícios de que essa afirmação é correta é através da visualização das microestruturas dos depósitos, em que, a morfologia da fase  $Al_2Cu$  corresponde à uma microestrutura típica do eutético com o alumínio. Sabendo que, para a composição de 3% de cobre, não deveria existir a presença desta fase com morfologia eutética, este é um forte indício de que houve segregação de soluto ao final da solidificação. A Figura 5.9 ilustra este fato através do gráfico de evolução das fases em função da temperatura obtido via simulação termodinâmica, em que é possível visualizar que, no equilíbrio, a fase  $Al_2Cu$  só se formaria a partir de uma temperatura abaixo da *solidus* (curva em amarelo).

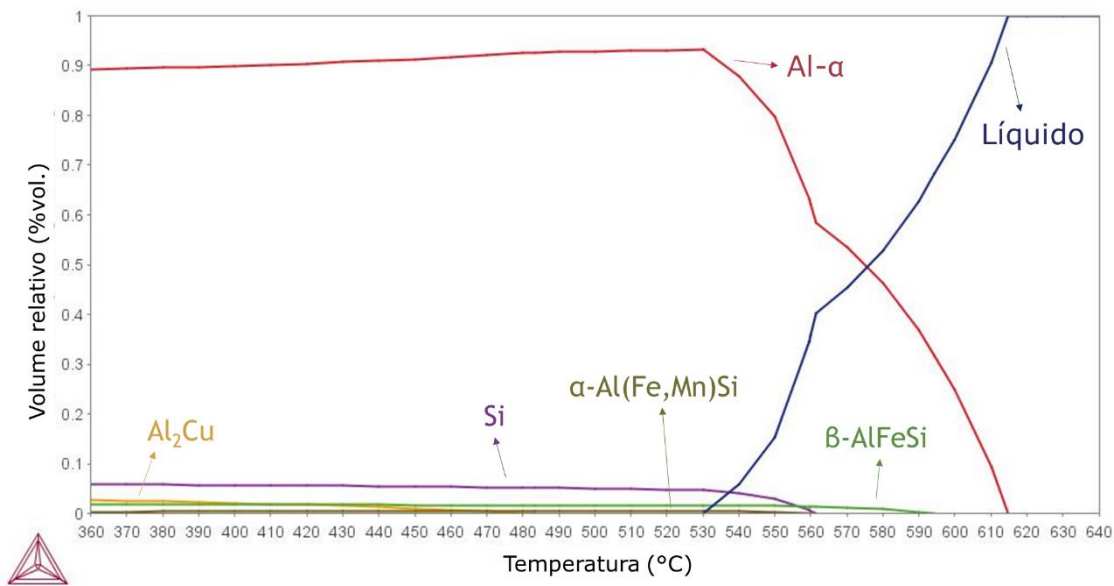


Figura 5.9 – Evolução das fases em função da temperatura. Gráfico obtido via simulação termodinâmica.

Para se buscar uma melhor compreensão e checar quais são as estruturas dos intermetálicos, realizou-se uma análise via microscopia eletrônica de transmissão (MET) a fim de se identificar estas fases. As Figuras 5.10 e 5.11 representam as respectivas fases intermetálicas analisadas, em que as imagens da esquerda foram obtidas no modo METV (Microscopia eletrônica de transmissão-varredura) e os padrões de difração de elétrons com área selecionada das fases foram obtidas por transmissão (MET). Pode-se visualizar que o intermetálico que possui forma poliedral (Figura 5.10) destaca-se por uma estrutura cúbica conforme descrito na literatura para a fase  $\alpha$ -Al<sub>15</sub>(Fe,Mn)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> (grupo espacial:  $I m \bar{3}$ ;  $a = 1,256 \text{ nm}$ ) [20]. Já o intermetálico no formato de placa (Figura 5.11) corresponde a fase  $\beta$ -AlFeSi que apresenta uma estrutura monoclinica (grupo espacial:  $C 2/c$ ;  $a = 6,161 \text{ nm}$ ,  $b = 6,175 \text{ nm}$ ,  $c = 2,081 \text{ nm}$ ;  $\beta = 90,42^\circ$ ) [56]. Vale ressaltar que alguns autores reportam a estrutura desta fase como sendo ortorrômbica [20]. Essa confusão ocorre devido ao ângulo da estrutura monoclinica estar próximo de  $90^\circ$ .

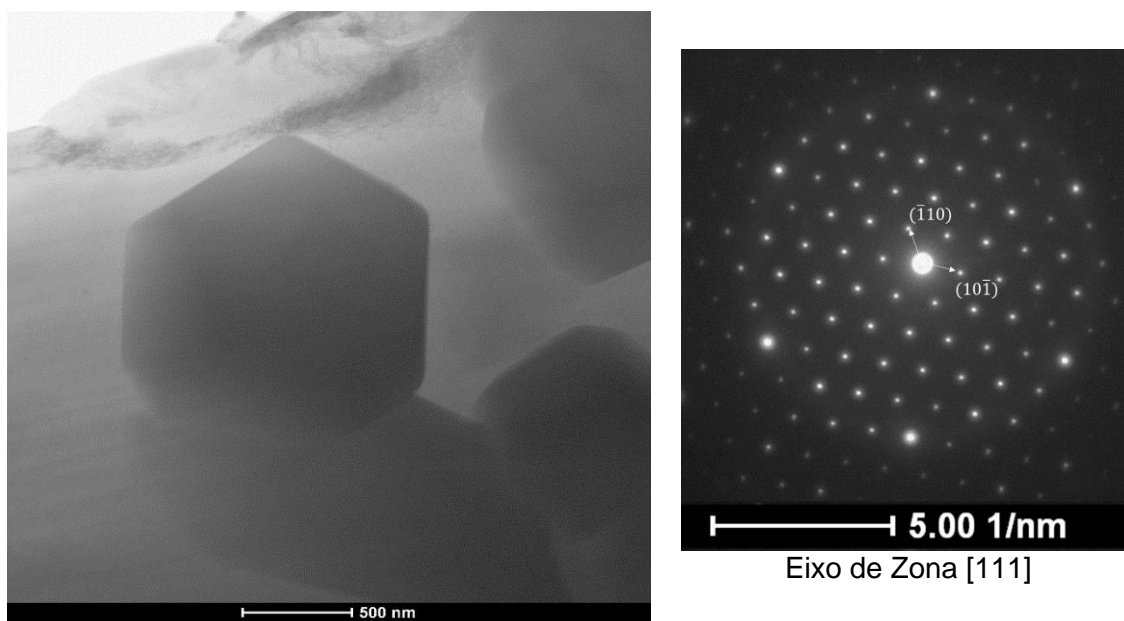


Figura 5.10 – Imagem obtida por MET via METV da fase  $\alpha$ -Al(Fe,Mn)Si, juntamente com o padrão de difração.

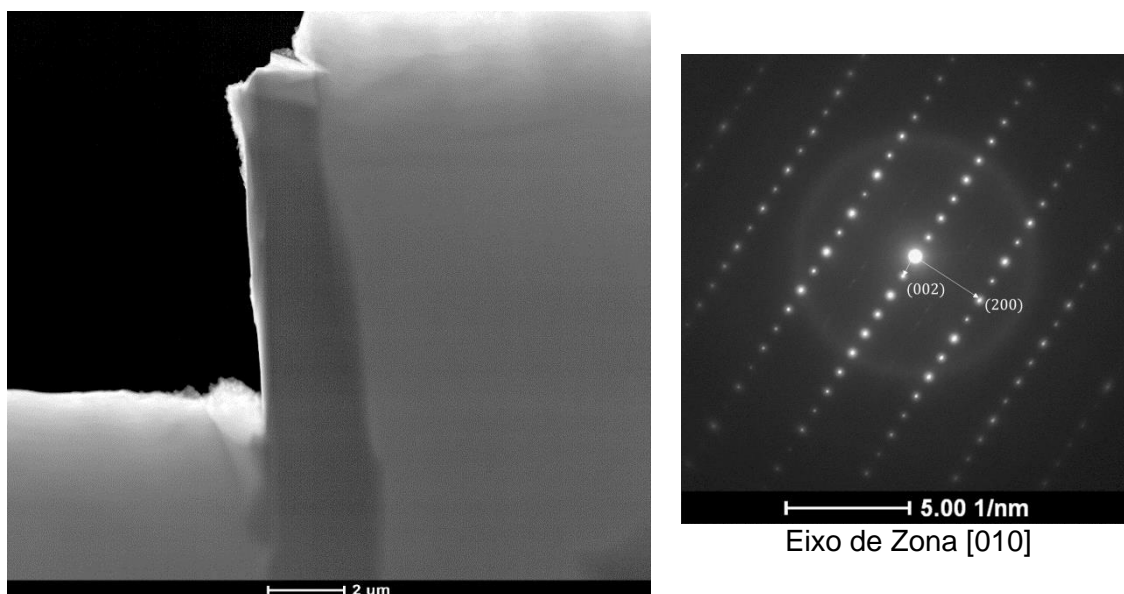


Figura 5.11 – Imagem obtida por MET via METV da fase  $\beta$ -AlFeSi, juntamente com o padrão de difração.

A partir destes resultados foi possível confirmar as fases presentes nos depósitos e, desta forma, uma avaliação mais precisa com relação à formação das fases presentes. Conforme o modelo de solidificação, uma das principais

etapas para previsão da microestrutura final e fases formadas é a microestrutura do material que chega sólido no depósito ao longo da deposição (são nestas partículas que ocorrerá o processo de refusão das fases). Uma forma de se prever a microestrutura das gotas que já chegam sólidas no substrato é através da análise do pó de *overspray*. Desta forma, as Figuras 5.12, 5.13 e 5.14 indicam a microestrutura do pó coletado na região inferior da câmara de atomização para os depósitos L1, L2 e L3, respectivamente.

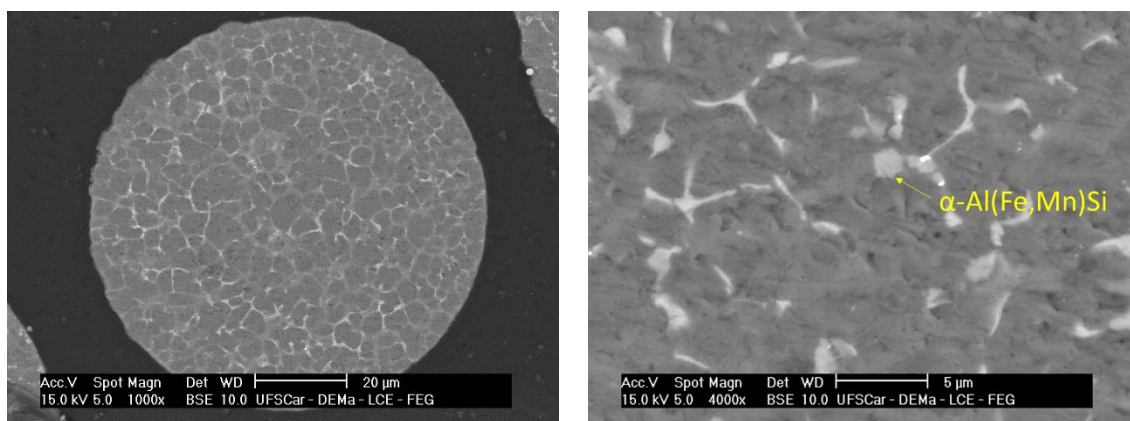


Figura 5.12 – Microestrutura do pó de *overspray* do depósito L1.

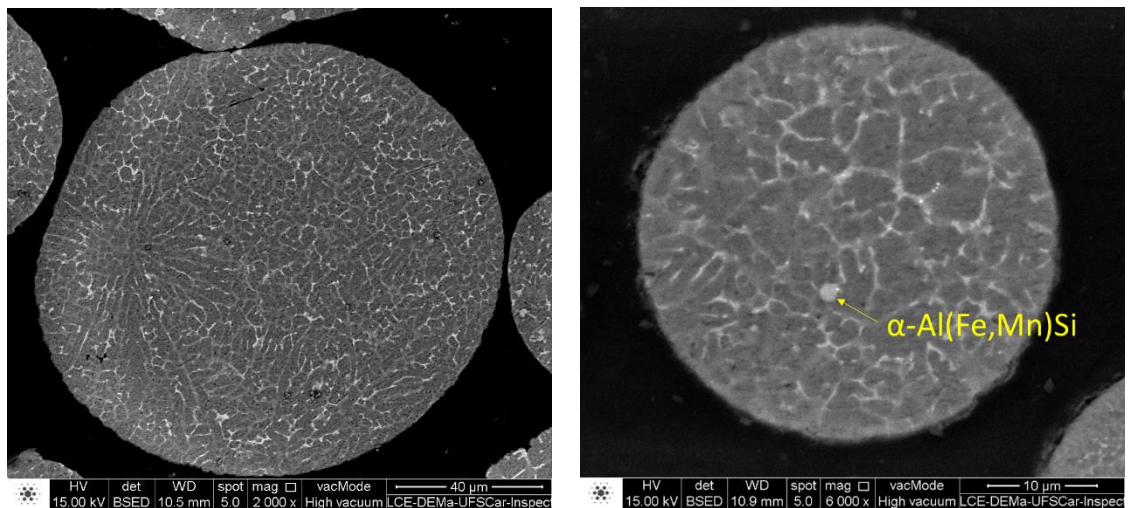


Figura 5.13 – Microestrutura do pó de *overspray* do depósito L2.

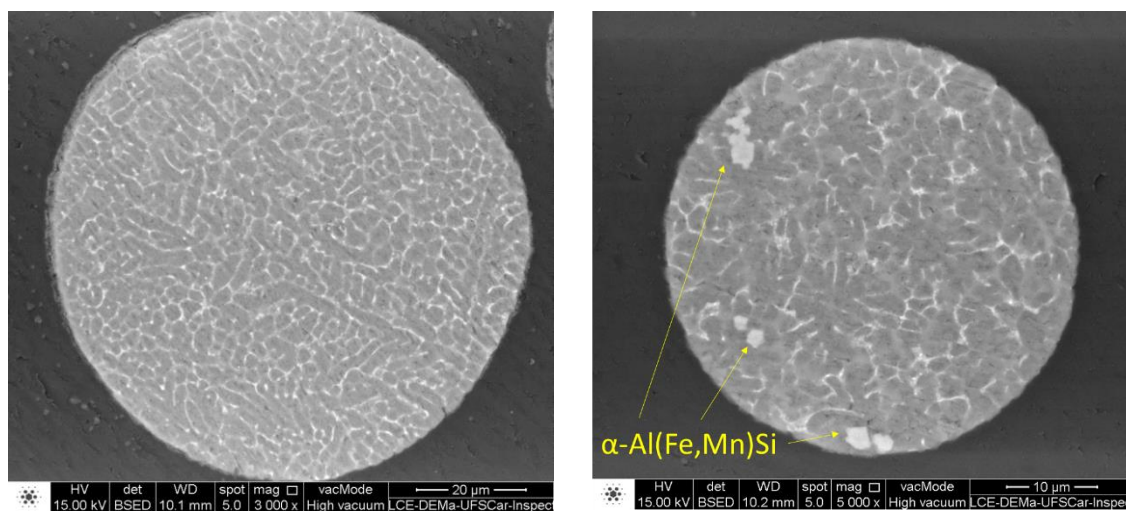


Figura 5.14 – Microestrutura do pó de *overspray* do depósito L3.

De acordo com o modelo de solidificação para materiais conformados por spray, a sequência de eventos corresponde, primeiramente à formação das microestruturas indicadas nas Figuras 5.12, 5.13 e 5.14, em que a solidificação se dá de forma rápida devido à elevada taxa de resfriamento a que as gotas são submetidas nas primeiras etapas do processo (estima-se que a taxa de resfriamento pode chegar à  $10^4$  K/s [51]). O pó de *overspray* possui estrutura dendrítica/celular devido à grande instabilidade gerada à frente de solidificação destes materiais.

Conforme é possível verificar em todas as microestruturas, tanto o silício quanto o intermetálico de cobre ( $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu) foram formados pelo processo de segregação do Si e do Cu, de forma que estas fases foram as últimas a serem formadas (braços interdendríticos).

Vale lembrar que existem duas formas descritas na literatura para se mitigar a formação da fase  $\beta$ -AlFeSi [12]: através da aplicação de uma alta taxa de resfriamento ou através da adição de elementos que estabilizam a fase  $\alpha$ , como o Cr ou o Mn, por exemplo. A partir destas informações, juntamente com a análise química destas ligas (Tabela 5.2), em que se pode verificar a presença de Mn em um teor de 0,13% em peso para as ligas L1 e L2, e, 0,21% em peso para a liga L3, pode-se verificar que as duas condições para a indução da formação da fase  $\alpha$ -Al(Fe,Mn)Si em detrimento da fase  $\beta$ -AlFeSi são aplicadas nas gotas solidificadas durante as primeiras etapas da

atomização. Por essa razão, no pó de *overspray* não foram encontrados resquícios da presença da fase  $\beta$ -AlFeSi, somente sendo observada a presença da fase  $\alpha$ -Al(Fe,Mn)Si, conforme pode-se verificar nas Figuras 5.12, 5.13 e 5.14.

De acordo com o modelo de solidificação, durante a deposição, as gotas que chegam ao substrato já sólidas sofrem um processo de refusão parcial de suas fases, dependendo das condições de spray utilizadas. Portanto, condições mais frias de spray possivelmente não possuem energia suficiente para fundir completamente a fase  $\alpha$ -Al(Fe,Mn)Si, por isso, a grande presença desta fase em materiais conformados por spray.

A fim de se buscar uma melhor compreensão destes efeitos, estudos via software de simulação termodinâmica foram realizados. A Figura 5.15 ilustra uma isopleta (considerando 6,0% em peso de silício, 3,0% em peso de cobre e 0,13% em peso de manganês) variando-se o teor de ferro. A partir desta curva, pode-se visualizar que o intervalo de solidificação de ambos os sistemas estudados (0,6% e 1,2% em peso de ferro) é semelhante; a diferença estando na temperatura em que as diferentes fases são formadas. Pode-se visualizar que a fase  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu somente seria formada em estado sólido, sendo este resultado adequado já que, posteriormente à fundição destas ligas, deve ainda ser possível solubilizar esta fase para posteriormente precipitá-la na matriz de alumínio (tratamento térmico de solubilização e envelhecimento). Somente a título de diferenciação, a fase  $\alpha$ -Al<sub>8</sub>Fe<sub>2</sub>Si está representada na legenda como  $\alpha_H$  e a fase  $\alpha$ -Al<sub>15</sub>(Fe,Mn)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> está representada como  $\alpha_c$  devido à estrutura cristalina das fases ser hexagonal e cúbica, respectivamente.

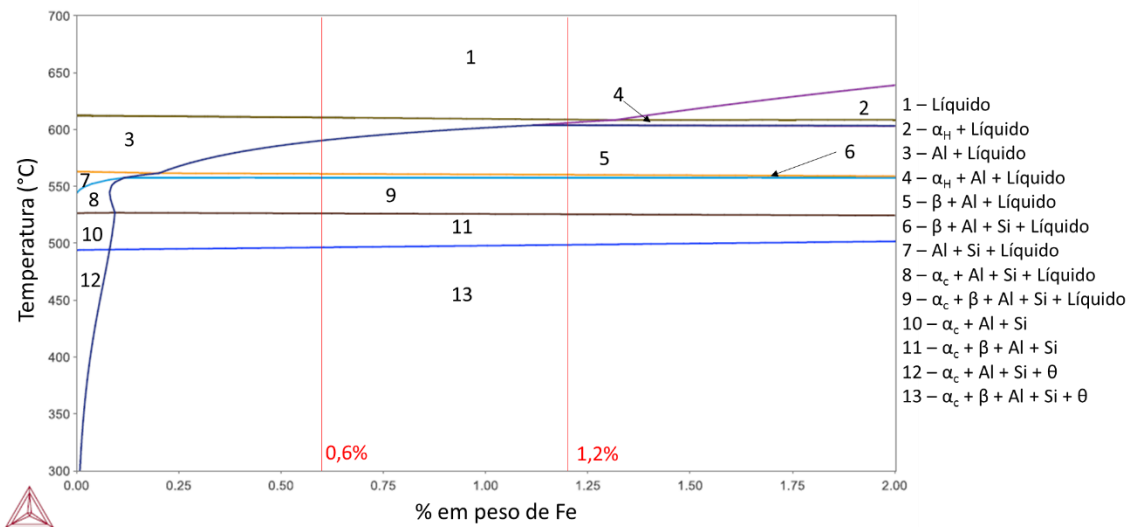


Figura 5.15 – Diagrama de fases isopleta variando-se o teor de ferro no sistema.

O modelo de solidificação propõe que ao final da solidificação, o processo se dá de forma relativamente lenta (vide curva de evolução da temperatura, Figura 5.5), com a presença de núcleos da fase primária e, devido à não existência de uma direcionalidade na extração de calor após o processo de deposição, os grãos crescem de forma igual em todas as direções, resultando na microestrutura formada por grãos equiaxiais com fases secundárias formadas ao final da solidificação. Apesar de evidenciar as fases em equilíbrio, é interessante também avaliar a temperatura de formação das fases seguindo o modelo de solidificação proposto por Scheil-Gulliver, em que prevê a segregação de soluto à frente de solidificação. Desta forma, as Figuras 5.16 e 5.17 indicam o caminho de solidificação para ambas as composições estudadas seguindo o modelo de solidificação de Scheil.

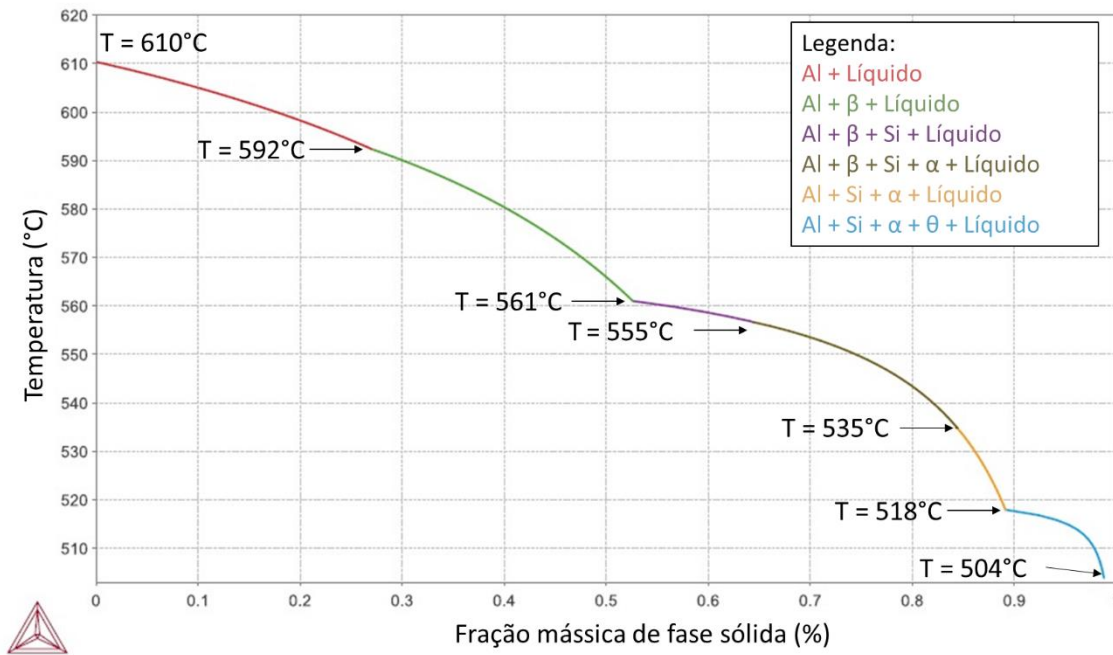


Figura 5.16 – Caminho de solidificação seguindo o modelo de Scheil-Gulliver para o sistema que possui teor de 0,6% de ferro em sua composição.

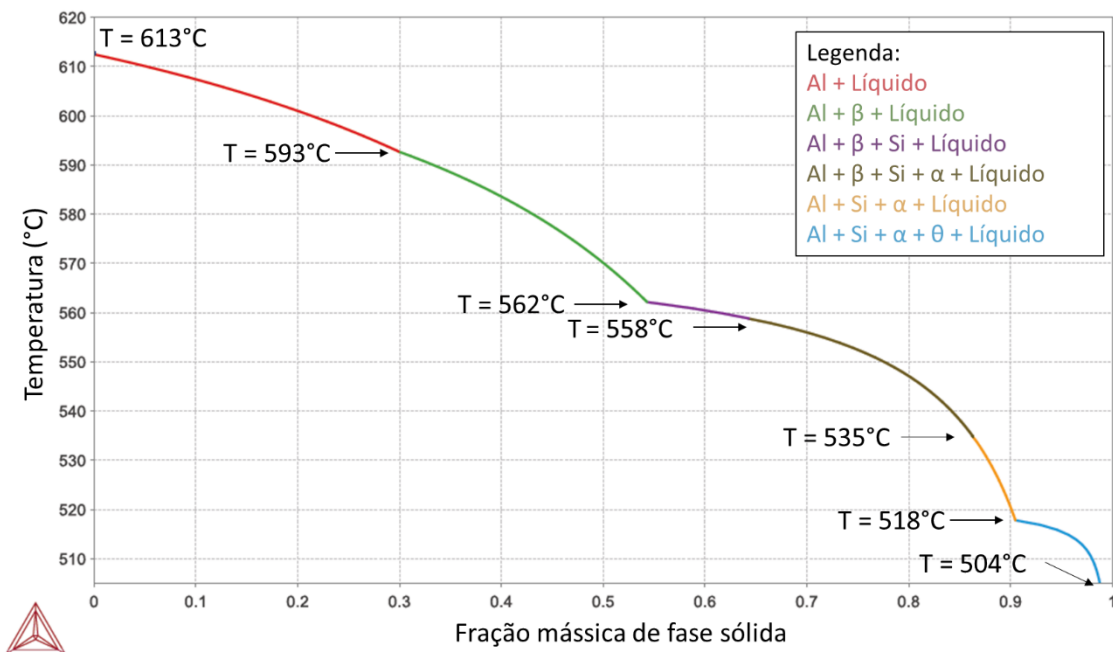


Figura 5.17 – Caminho de solidificação seguindo o modelo de Scheil-Gulliver para o sistema que possui teor de 1,2% de ferro em sua composição.



Pode-se visualizar que a temperatura de início de formação das fases é ligeiramente distinta uma da outra, diferente do visualizado pelo diagrama de fases (isopleta) presente na Figura 5.15. Isso se dá devido à ocorrência do fenômeno de segregação, que faz com que fases ricas em soluto se formem em pontos específicos do diagrama.

Voltando ao modelo de solidificação, de maneira a se abordar as diferenças microestruturais dos depósitos L1 e L2, possivelmente a temperatura de equilíbrio térmico do sistema L1 não foi suficiente para refundir completamente a fase  $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe,Mn})_3\text{Si}_2$  formada nas gotas menores já solidificadas. Essa explicação está de acordo com as microestruturas visualizadas para os sistemas L1 e L2, em que, sabe-se que as condições de spray do sistema L1 foram mais frias devido à temperatura de vazamento ter sido inferior. A análise dos diagramas de solidificação de Scheil permite a interpretação de que existem dois caminhos que os átomos de ferro podem seguir ao final do processo de solidificação: ou o ferro vence a barreira de nucleação e crescimento da fase  $\beta\text{-Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$  ou somente leva ao crescimento da fase  $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe,Mn})_3\text{Si}_2$ , a qual já possui núcleos formados provenientes das gotas que chegaram sólidas no substrato (e que não foram completamente refundidas no processo).

Para o depósito L1, verifica-se que, possivelmente a segunda opção foi predominante e os átomos de ferro presentes levaram ao crescimento da fase  $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe,Mn})_3\text{Si}_2$  em detrimento à nucleação e crescimento da fase  $\beta\text{-Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$ . Por outro lado, para o depósito L2, o qual a temperatura de vazamento foi superior, devido às condições de spray levarem à uma temperatura de equilíbrio térmico superior, possivelmente houve a refusão de um maior número de núcleos da fase  $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe,Mn})_3\text{Si}_2$  e, desta forma, devido a um menor número de núcleos desta fase, os átomos de ferro venceram a barreira de nucleação e posterior crescimento da fase  $\beta\text{-Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$ , levando a microestrutura evidenciada pela Figura 5.5, em que há a coexistência dos intermetálicos  $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe,Mn})_3\text{Si}_2$  e  $\beta\text{-Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$ .

Vale ressaltar que até então, o modelo de solidificação foi estudado na literatura somente para sistemas mais simples, em que não há a presença de um grande número de fases no intervalo de solidificação, como pode ser observado para a liga 319.

Curvas de calorimetria diferencial de varredura foram obtidas com a finalidade de se visualizar as temperaturas de fusão de cada uma das fases presentes em cada um dos depósitos. As curvas representadas na Figura 5.18 indicam o comportamento térmico dos sistemas L1, L2 e L3 ao longo do intervalo de solidificação. Vale ressaltar que as curvas correspondem ao aquecimento do material correspondente ao depósito, visto que o objetivo é analisar as temperaturas de transformação da microestrutura obtida pela conformação por spray.

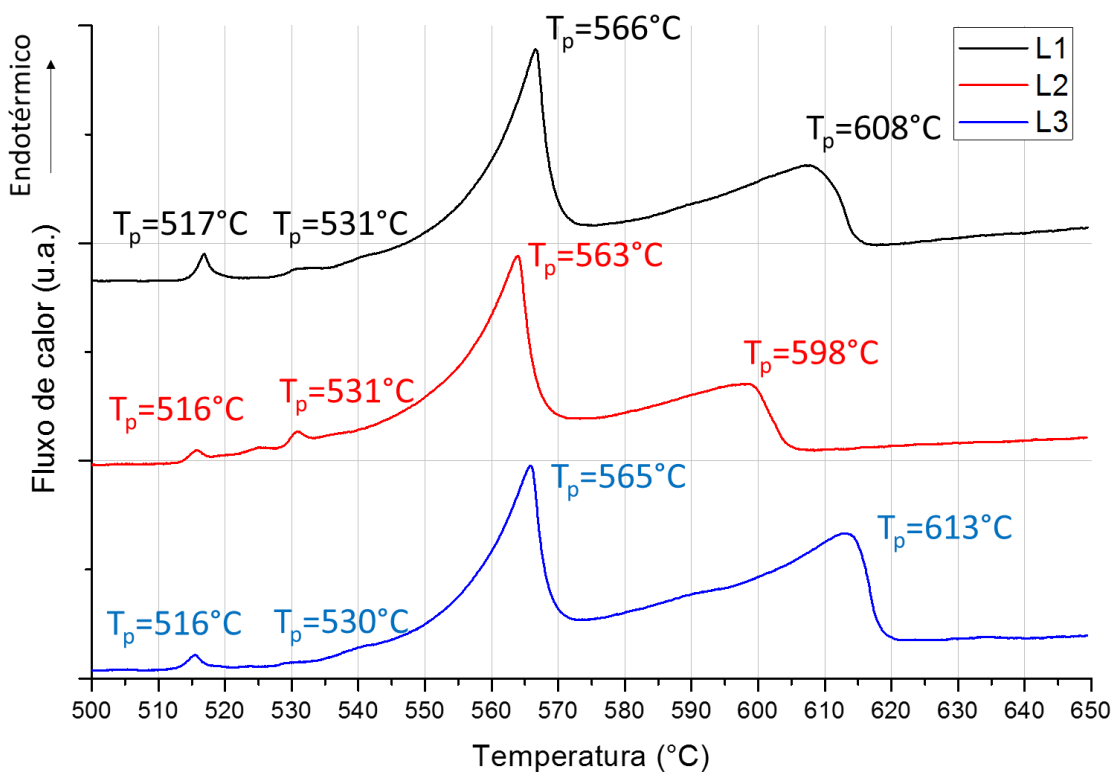


Figura 5.18 – Curvas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) realizadas durante o aquecimento dos depósitos L1, L2 e L3.

Nas curvas de calorimetria, decidiu-se indicar somente as temperaturas de pico, ou seja, as temperaturas cujas transformações podem ser consideradas finalizadas. O objetivo principal foi visualizar uma correlação entre as curvas de DSC e os diagramas de solidificação de Scheil obtidos através da simulação termodinâmica (Thermo-Calc<sup>®</sup>). Esta correlação se justifica devido ao fato do final da solidificação do depósito se dar a uma taxa de resfriamento relativamente lenta (medida como sendo 0,3 K/s, Figura 5.5) e possivelmente seguir o modelo de solidificação de Scheil-Gulliver.

Através das ferramentas de simulação termodinâmica juntamente com as curvas de calorimetria, pode-se entender quais são as fases que estão sendo fundidas em cada um dos picos correspondentes. Primeiramente, pode-se visualizar que próximo de 563°C para todos os depósitos há a presença do maior pico endotérmico durante a fusão. Esta temperatura corresponde à temperatura em que houve a presença de um patamar durante a solidificação do depósito (vide Figura 5.4). A partir da visualização deste efeito, é possível afirmar que os patamares presentes nas curvas de temperatura do depósito correspondem à uma intensa liberação de calor latente devido à solidificação do eutético Al-Si.

Adicionalmente, pode-se visualizar que o primeiro pico corresponde à fusão do eutético Al-Al<sub>2</sub>Cu, presente nas microestruturas dos depósitos conformados por spray (lembrando que a temperatura de pico está associada ao final do processo de fusão desta fase). Os gráficos obtidos via simulação termodinâmica preveem que a fusão desta fase ocorre em 518°C.

O segundo pico, próximo à fusão da fase  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu, corresponde à fusão do intermetálico  $\alpha$ -Al<sub>15</sub>(Fe,Mn)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>, visto que é a segunda fase que possui o menor ponto de fusão no sistema. Não foi observado pico a que corresponderia a fusão da fase beta, principalmente pela temperatura de transformação estar entre os dois picos mais intensos, ao qual correspondem ao final da fusão do eutético Al-Si e do alumínio primário.

Uma possível inconsistência na determinação da  $T_{\text{liquidus}}$  do sistema L2 foi observada. De acordo com os gráficos de Scheil, a fusão completa do alumínio deveria ser finalizada em 610°C para a liga com 0,6% de ferro e

613°C para a liga com 1,2% de ferro (vale ressaltar que as temperaturas para os sistemas L1 e L3 estiveram coerentes dentro do calculado).

Por fim, devido a possibilidade de um controle fino da taxa de resfriamento no equipamento utilizado para obtenção das curvas de DSC, aplicou-se uma taxa de resfriamento lenta no material analisado a fim de se verificar a microestrutura do fundido e comparação com a microestrutura dos depósitos formados.

As Figuras 5.19, 5.20 e 5.21 ilustram um comparativo entre as microestruturas obtidas pela conformação por spray e as obtidas por um resfriamento a 4 K/min. Buscou-se, dentro do possível, manter a mesma escala para observação das diferenças microestruturais e escalas de tamanho das fases. Pode-se visualizar que a microestrutura dos materiais resfriados lentamente foi dendrítica e que para todos os sistemas analisados, houve a presença da fase  $\beta\text{-Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$  em seu formato de placas e com tamanho da ordem de 400  $\mu\text{m}$ . Adicionalmente, quando presente, a fase  $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$  se mostrou com uma morfologia poliedral.

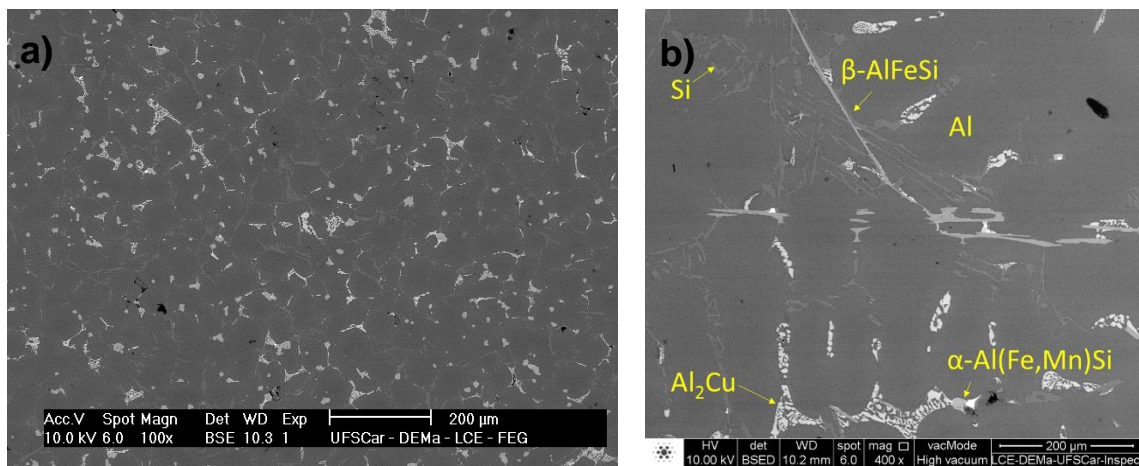


Figura 5.19 – Comparativo entre as microestruturas do depósito L1 a) conformado por spray e b) resfriado a partir do líquido a uma taxa de 4 K/min.

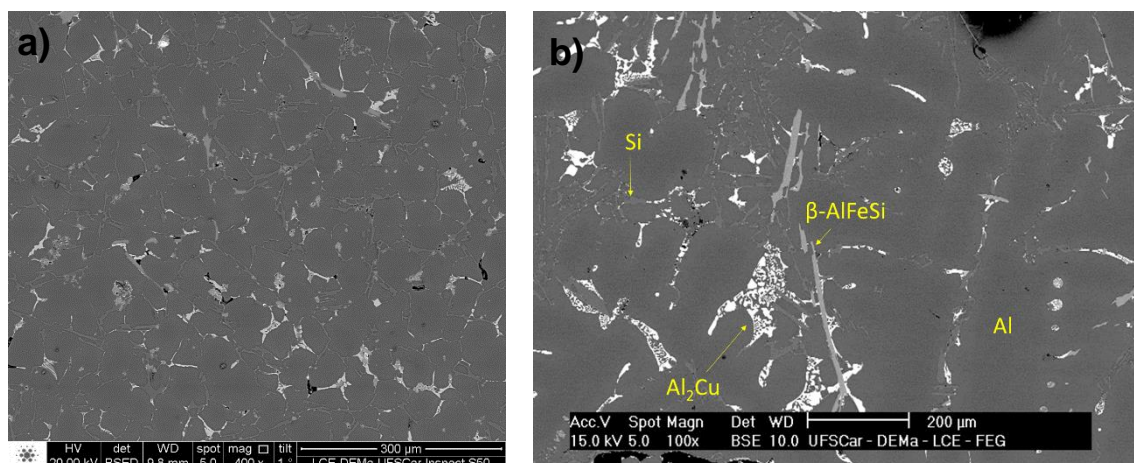


Figura 5.20 – Comparativo entre as microestruturas do depósito L2 a) conformado por spray e b) resfriado a partir do líquido a uma taxa de 4 K/min.

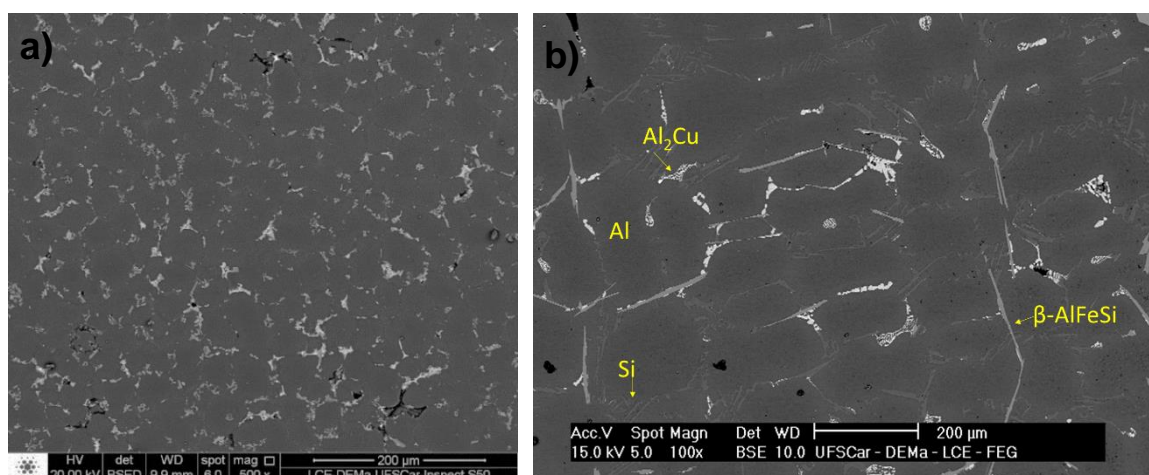


Figura 5.21 – Comparativo entre as microestruturas do depósito L3 a) conformado por spray e b) resfriado a partir do líquido a uma taxa de 4 K/min.

A partir desta etapa do trabalho foi possível visualizar que diferentes condições de spray podem levar à uma alteração na presença de intermetálicos de ferro na microestrutura. As diferenças microestruturais obtidas foram explicadas a partir do modelo de solidificação, em que, a partir de uma temperatura de vazamento inferior foi possível mitigar a formação da fase  $\beta$ -AlFeSi, em que possivelmente a fase  $\alpha$ -Al(Fe,Mn)Si presente nas gotas

menores (as quais chegam sólidas no substrato) não foram completamente refundidas e o crescimento desta fase foi prioritário em comparação à nucleação da fase  $\beta$ -AlFeSi. As temperaturas de fusão das fases foram previstas via simulação termodinâmica seguindo modelo de Scheil-Gulliver e comprovadas via ensaio de calorimetria diferencial de varredura (DSC). Uma boa concordância entre ambos os resultados sugere que o final da solidificação do material conformado por spray seguiu um caminho de resfriamento próximo ao previsto por este modelo.

### **5.3 Efeito da alteração dos parâmetros de processo na morfologia do eutético Al-Si**

Conforme descrito anteriormente nas Figuras 3.9a e 3.9b, na literatura são descritos duas morfologias possíveis do silício em ligas de alumínio conformadas por spray. São descritos tanto uma morfologia próximo à eutética em que o silício se apresenta na forma de placas, quanto uma morfologia mais globular. Desta forma, a segunda etapa deste trabalho visou uma melhor compreensão da morfologia apresentada pelo silício em materiais conformados por spray. O objetivo desta etapa é avaliar a hipótese de que essa mudança de morfologia pode ocorrer devido às condições de spray utilizadas no processo de fabricação dos tarugos, ou seja, diretamente relacionada à forma como a liga solidifica após o processo de deposição.

Essa hipótese se dá pois, de acordo com o modelo de solidificação de materiais conformados por spray empregado neste trabalho, as fases formadas em gotas que chegam sólidas no depósito sofrem um processo de refusão parcial, principalmente as que se encontram nos espaços interdendríticos devido ao seu ponto de fusão inferior à fase primária, a qual, neste caso corresponde ao alumínio.

A Figura 5.22 ilustra a evolução da temperatura dos depósitos L3 e L4, objetos de estudo desta etapa. Lembrando que o experimento relacionado à liga L4 foi realizado de forma a garantir uma condição fria de spray, a qual, de

acordo com o modelo de solidificação, indica que a temperatura de equilíbrio térmico atingido será mais próxima à  $T_{\text{solidus}}$ .

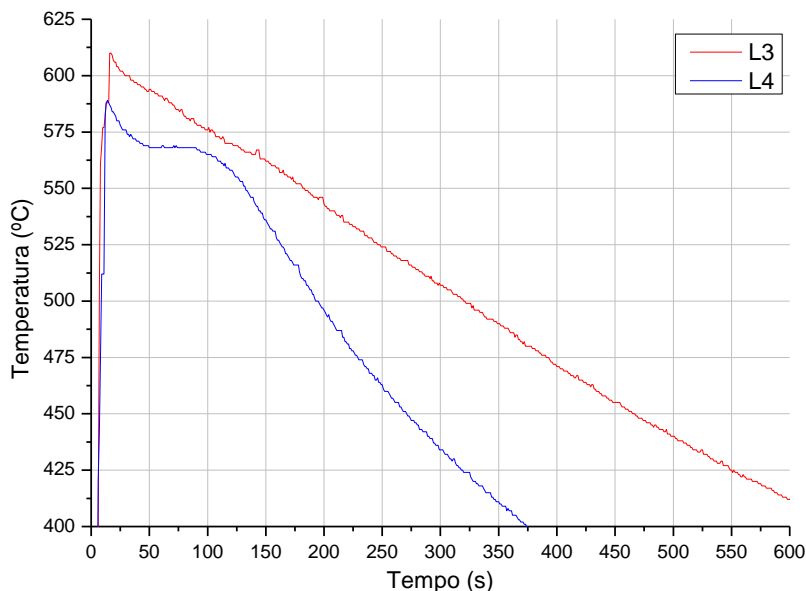


Figura 5.22 – Evolução da temperatura no interior do depósito durante e após o processo de conformação por spray para as ligas L3 e L4.

Pode-se visualizar que a temperatura do depósito L4 foi sempre inferior à temperatura do depósito L3 contendo, inclusive, um patamar a uma temperatura próxima à formação do eutético Al-Si. De acordo com os resultados obtidos pelos diagramas de solidificação de Scheil-Gulliver, esta temperatura se encontra a 562°C (Figura 5.17 da primeira etapa). Desta forma, todas as evidências levam a hipótese de que este patamar está diretamente relacionado à grande liberação de calor latente quando o eutético contendo o Si é formado. Adicionalmente, pode-se verificar que a curva correspondente à liga L3 não apresentou o patamar evidenciado na curva referente à liga L4. Esse evento pode ter sido decorrente do fato de que o crescimento deste depósito ocorreu fora do centro do substrato (Figura 5.1), ou seja, a posição relativa do termopar para este depósito estava fora do centro, em uma região mais próxima à borda da região útil do depósito.

A Figura 5.23 demonstra a microestrutura do depósito L3 e a Figura 5.24 ilustra a microestrutura do depósito L4. Vale ressaltar que ambas as amostras

foram preparadas com as mesmas matérias-primas e as mesmas quantidades (visando 1,2% em peso de ferro). A diferença entre elas são os parâmetros de spray empregados, sendo que para a fabricação do depósito L4, condições mais frias foram utilizadas (maior distância de voo, menor temperatura de vazamento e maior pressão de atomização).

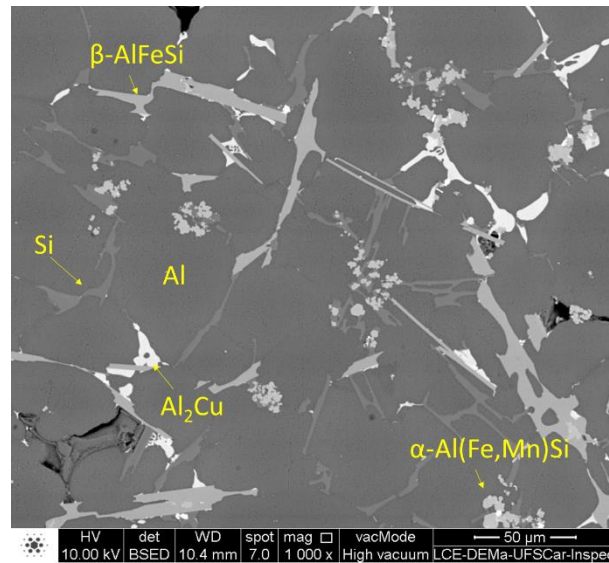


Figura 5.23 – Microestrutura do tarugo L3, conformado por spray (1,2% em peso de Fe,  $T_{\text{vazamento}} = 750^\circ\text{C}$ ).

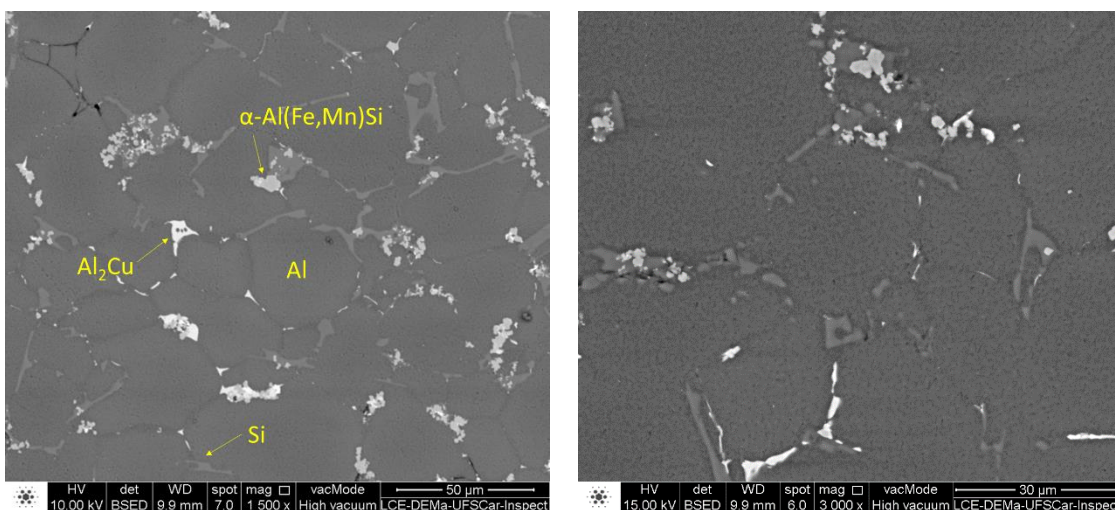


Figura 5.24 – Microestrutura do tarugo L4, conformado por spray em uma condição mais fria (1,2% em peso de Fe,  $T_{\text{vazamento}} = 700^\circ\text{C}$ ).



Pode-se visualizar que a microestrutura do depósito L4 se apresentou mais fina em comparação com o depósito L3, isso pode ser observado nas dimensões do tamanho de grão, das placas de silício, assim como dos intermetálicos  $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$  e  $\alpha\text{-Al(Fe,Mn)Si}$ . Esse fato pode ser explicado pelo modelo de solidificação, em que condições mais frias de spray levam a uma temperatura de equilíbrio térmico mais baixa e, conseqüentemente, um maior teor de sólido permanece no depósito a partir das gotas já solidificadas. Em outras palavras, uma menor quantidade de fases ricas em soluto foi refundida nas gotas que chegaram sólidas ao substrato. Com um maior teor de sólido, um maior número de núcleos das diversas fases estará presente na segunda etapa da solidificação do spray e pouco espaço é disponibilizado para o crescimento das fases secundárias.

Adicionalmente à redução do tamanho de grão, pode-se visualizar que houve um refino microestrutural das fases secundárias presentes nos contornos dos grãos, em que, no depósito L4 não foi verificada a presença da fase  $\beta\text{-Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$ , conforme foi evidenciado também na primeira etapa deste trabalho (sistema L1). Portanto, este depósito vem no sentido de reforçar a ideia de que a presença da fase  $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe,Mn})_3\text{Si}_2$  nas gotas solidificadas mitiga a formação da fase  $\beta\text{-Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$ , quando essas não são completamente refundidas.

A Figura 5.25 ilustra a microestrutura do depósito L4 em que foi realizado ataque profundo para verificação adicional da morfologia do silício na matriz de alumínio. Pode-se confirmar, mais uma vez, que devido ao pouco espaço disponível para crescimento desta fase (decorrente das condições de processamento), a mesma foi contida nos espaços intergranulares.

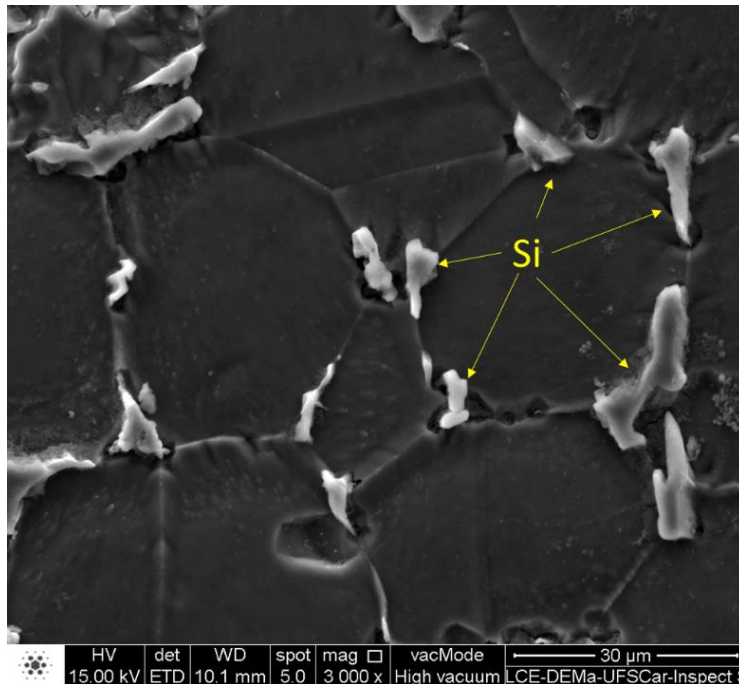


Figura 5.25 – Microestrutura eletrônica de varredura em SE (contraste topográfico) em amostra em que se realizou ataque profundo.

Desta forma, a diferença de morfologia do silício presente em um material conformado por spray dependerá das condições utilizadas, mais precisamente da temperatura de equilíbrio térmico atingido pelo depósito. Uma condição mais quente (ou seja, altas temperaturas de vazamento, menores pressões de atomização e pequenas distâncias de voo) garantem que durante a segunda etapa de solidificação do material conformado haverá ainda espaço suficiente para o crescimento do eutético Al-Si em que o silício se apresenta na forma de placas devido ao seu caráter de crescimento facetado. Nesta etapa, portanto, verificou-se que, mesmo sem a adição de modificadores, é possível obter o silício de forma que não se apresente completamente na forma de placas.

#### **5.4 Distribuição de soluto nas ligas 2024, 7050 e 319 conformadas por spray**

A observação na literatura da liga de alumínio 7050 conformada por spray indica a possibilidade de manutenção de solutos em solução sólida na matriz de alumínio em regiões adjacentes aos contornos dos grãos. Esse fato pode vir a ser interessante para os átomos de ferro, por exemplo, em que a manutenção em solução sólida deste elemento tenderá a formar uma menor fração de intermetálicos nos contornos de grão. Esta análise está presente no contexto de como se dá a solidificação de ligas de alumínio conformadas por spray, visto que a manutenção de soluto nestas regiões indica que o final do processo de solidificação ocorre seguindo um modelo próximo ao previsto por Scheil-Gulliver (devido ao fato de ocorrer segregação de soluto para as regiões correspondentes ao final da solidificação).

Esta etapa foi realizada através do estudo de tarugos previamente conformados por spray das ligas 7050 e 2024 de forma a possibilitar o estudo do comportamento de diferentes tipos de soluto em ligas de alumínio conformadas por spray. O objetivo foi buscar uma explicação para a aparente precipitação e maior concentração de soluto nas regiões adjacentes aos contornos de grão.

A Figura 5.26 indica a microestrutura da liga 7050, em que a microestrutura obtida foi semelhante à destacada nas Figuras 3.12a e 3.12b. A Tabela 5.6 mostra os resultados obtidos pela realização da microanálise nas regiões indicadas na Figura 5.26.

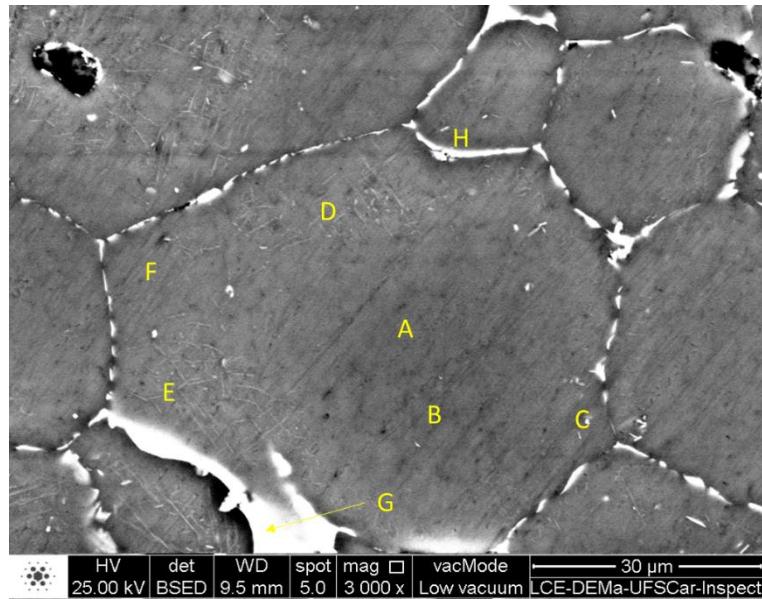


Figura 5.26 – Microestrutura do depósito da liga 7050 em BSE (contraste de número atômico) com a identificação das regiões que foram feitas as microanálises.

Tabela 5.6 – Microanálise (EDS) realizado nos pontos destacados na Figura 5.26 para a liga 7050. Os valores aqui presentes estão em % em peso.

	Al	Cu	Mg	Zn
Ponto A	90,99	1,31	1,86	5,83
Ponto B	91,00	1,31	2,01	5,68
Ponto C	89,88	1,99	2,00	6,12
Ponto D	89,03	2,48	2,21	6,28
Ponto E	88,46	3,15	2,03	6,36
Ponto F	89,91	1,98	2,10	6,01
Ponto G	58,91	29,19	2,62	9,29
Ponto H	85,74	3,92	2,49	7,85

A Figura 5.27 ilustra a microestrutura do depósito da liga 2024 com a identificação dos locais em que foram realizadas as microanálises.

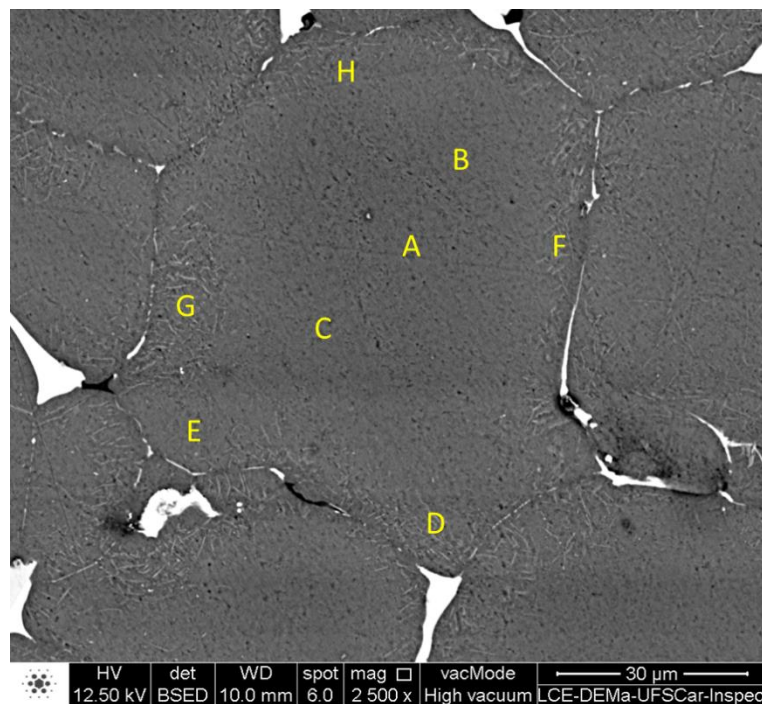


Figura 5.27 – Microestrutura do depósito da liga 2024 em BSE (contraste de número atômico) com a identificação das regiões que foram feitas as microanálises.

Tabela 5.7 – Microanálise (EDS) realizado nos pontos destacados na Figura 5.27 para a liga 2024. Os valores aqui presentes estão em % em peso.

	Al	Cu	Mg
Ponto A	96,46	2,10	1,43
Ponto B	95,26	3,09	1,65
Ponto C	95,76	2,73	1,51
Ponto D	94,02	4,14	1,84
Ponto E	94,54	3,72	1,74
Ponto F	94,12	3,98	1,89
Ponto G	93,80	4,19	2,01
Ponto H	94,23	3,88	1,89

Por fim, a Figura 5.28 ilustra a microestrutura do depósito L1 da liga 319 (teor de 0,6% em peso de Fe) em que foram realizadas microanálises, assim como descrito anteriormente para as ligas 2024 e 7050.

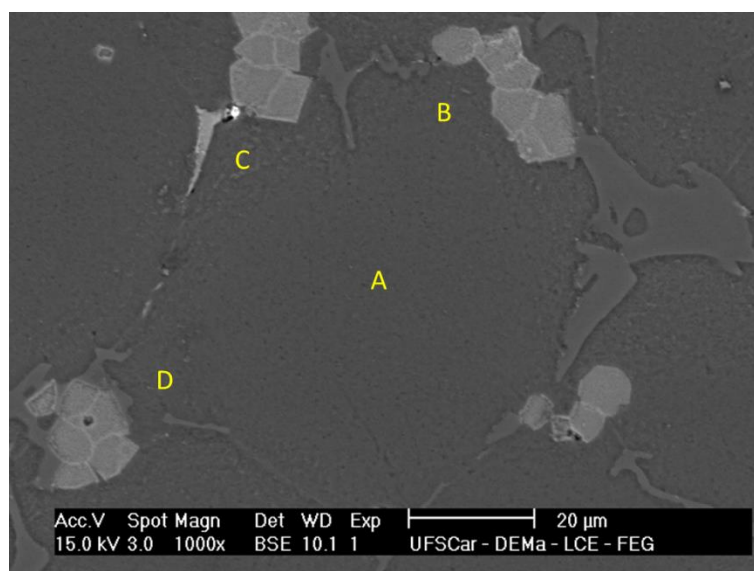


Figura 5.28 – Microestrutura do depósito L1 da liga 319 em BSE (contraste de número atômico) com a identificação das regiões que foram feitas as microanálises.

Tabela 5.8 – Microanálise (EDS) realizado nos pontos destacados na Figura 5.28 para a liga 319. Os valores aqui presentes estão em % em peso.

	Al	Si	Cu
Ponto A	97,00	2,53	0,43
Ponto B	97,16	1,37	1,36
Ponto C	96,07	1,79	2,17
Ponto D	96,35	2,19	1,55

Pode-se notar pelas Figuras 5.26 e 5.27, juntamente com as informações presentes nas Tabelas 5.6 e 5.7 que, assim como esperado pela visualização da microestrutura dos depósitos 7050 e 2024, os pontos avaliados

nas regiões centrais dos grãos são os que demonstraram os menores teores de soluto. Já os pontos que estiveram próximo aos contornos demonstraram um teor maior de soluto. Porém, através da análise da Figura 5.28 e Tabela 5.8, os quais demonstram os resultados para a liga 319, pode-se visualizar que o silício não seguiu a mesma tendência, sendo necessárias avaliações mais aprofundadas a respeito deste assunto.

Apesar disso, para os solutos avaliados: Cu, Mg e Zn para a liga 7050, Cu e Mg para a liga 2024, e, por fim, Si e Cu para a liga 319, os resultados estiveram de acordo com o esperado, em que a região central do grão apresentou menor teor de soluto em comparação com a região periférica. Esse fenômeno é descrito na literatura como uma evidência da ocorrência de microsegregação e o termo “*coring*” é utilizado para descrever este gradiente de concentração entre o centro e as bordas dos grãos [57].

Pode-se verificar que nenhuma das microanálises realizadas conseguiu identificar um teor de ferro que fosse possível de ser detectado na região interna do grão (centro e/ou periferia). A manutenção do ferro em solução sólida seria útil no sentido de se potencialmente reduzir o teor de intermetálicos na microestrutura final devido a um menor teor de ferro disponível para formação destas fases ao final da solidificação.

Dois parâmetros foram escolhidos para uma avaliação mais precisa a respeito do fenômeno descrito: coeficiente de partição ( $k$ ) e quantidade de soluto ao final da solidificação na matriz de alumínio (uma medida indireta da solubilidade deste elemento). A simulação termodinâmica permite a obtenção destas duas informações a respeito das ligas avaliadas e o resultado obtido está descrito na Figura 5.29.

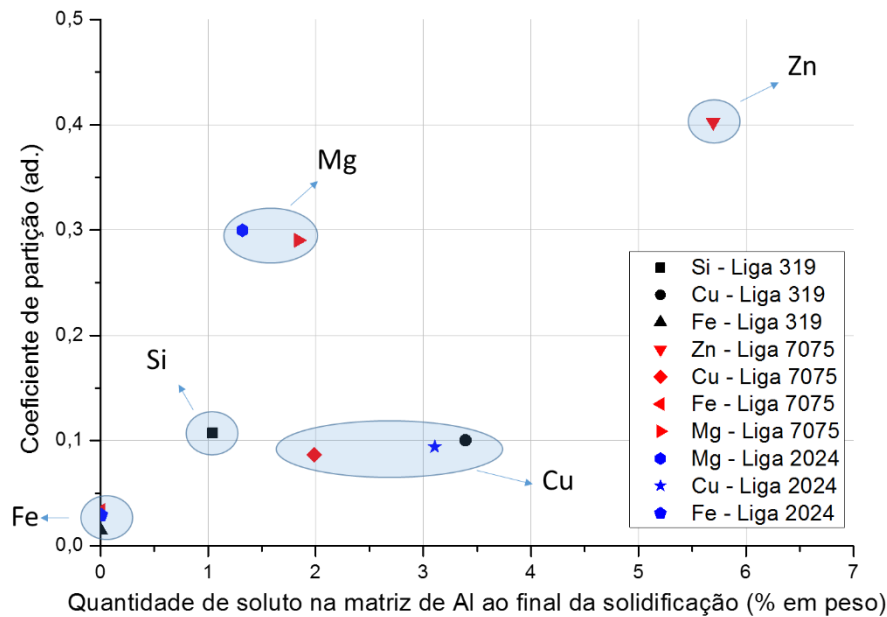


Figura 5.29 – Coeficiente de partição e quantidade de soluto na matriz de alumínio ao final da solidificação para cada um dos solutos estudados nesta etapa para as ligas 319, 7075 e 2024.

De acordo com o modelo de solidificação de Scheil-Gulliver, pode-se aferir que, para a formação de um “*coring*” evidente (detectável por microscopia eletrônica de varredura), é necessário que o soluto apresente um alto valor de  $k$  (para  $k < 1$ ) e também apresente uma alta solubilidade na matriz de alumínio. No gráfico presente na Figura 5.29, pode-se visualizar que o ferro não possui nenhum dos requisitos para a formação do “*coring*”, em que sua solubilidade na matriz de alumínio é baixa, assim como o seu coeficiente de partição é uma ordem de grandeza inferior ao do silício e cobre, por exemplo. Um coeficiente de partição mais distante do valor unitário indica que o soluto possui uma forte tendência em segregar e formar fases ricas deste soluto ao final da solidificação.

Portanto, vale a observação de que o ferro, dentre os solutos analisados, é o que possui a menor tendência de formação de “*coring*” em ligas de alumínio, e, desta forma, dificilmente há a possibilidade de redução da fração de intermetálicos.



Por outro lado, o zinco, elemento presente na liga 7050, é o soluto avaliado que possui maior tendência na formação do “*coring*” visto sua alta solubilidade na matriz de alumínio e o seu coeficiente de partição ser o mais próximo da unidade (dentre os avaliados). Esse resultado é visível na Tabela 5.6, que mostra os resultados de microanálise realizados na liga 7050, em que os níveis de Zn ficam na ordem de 6%.

Dentre os solutos analisados, o cobre e o silício apresentaram valores intermediários de solubilidade e coeficiente de partição. Dentre os resultados obtidos, é possível visualizar que o cobre (presente em todos os sistemas avaliados) também apresentou tendência de formação do “*coring*”, enquanto para o silício (somente presente na liga 319) esta correlação não foi tão clara a ponto de afirmar a existência deste fenômeno para este soluto nesta liga.



## 6 CONCLUSÕES

A principal contribuição deste trabalho foi no sentido de entender de forma mais completa como se dá o processo de solidificação de ligas de alumínio através do processo de conformação por spray. Neste trabalho, foi possível indicar a possibilidade de se mitigar a formação da fase  $\beta$  (placas) através do controle das condições de spray (neste caso, temperatura de vazamento). Esse fato foi explicado pelas condições de spray estarem mais frias, de forma que a fase  $\alpha$  presente nas gotas que chegam sólidas ao substrato não é completamente refundida, levando assim ao crescimento desta fase em detrimento da nucleação e posterior crescimento da fase  $\beta$ .

A hipótese de que o final do processo de solidificação de um material conformado por spray se dá de forma próxima ao previsto pelo modelo de Scheil foi verificado utilizando curvas de temperatura do interior do depósito, juntamente com as curvas de calorimetria diferencial de varredura (DSC).

Visualizou-se que a morfologia do silício em ligas de fundição conformadas por spray é decorrente, principalmente, das condições de spray utilizadas, em que condições mais quentes (temperatura de equilíbrio da superfície do depósito próximo à  $T_{\text{liquidus}}$ ) levam à formação de placas, semelhantes ao eutético de ligas de fundição sem modificadores, assim como, condições mais frias (temperatura de equilíbrio da superfície do depósito próximo à  $T_{\text{solidus}}$ ) levam à formação do silício mais “arredondado” finamente disperso.

Verificou-se, por fim, que independentemente das condições de spray utilizadas, há uma indicação da ocorrência do fenômeno de “*coring*” para certos solutos presentes em ligas de alumínio. Sendo que, para avaliação da ocorrência ou não de um “*coring*” perceptível em MEV, é necessário que o soluto possua um coeficiente de partição mais próximo da unidade e que sua solubilidade no alumínio seja relativamente alta. Vale ressaltar que a manutenção de átomos de ferro na matriz de alumínio possui uma baixa probabilidade de ocorrer devido à baixíssima solubilidade deste elemento na matriz de alumínio, assim como seu coeficiente de partição ser uma ordem de grandeza inferior aos outros elementos, ou seja, este elemento apresenta uma

elevada tendência de segregação e formação de fases nos contornos dos grãos formados.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a influência da utilização de modificadores de eutético do sistema Al-Si em ligas de fundição conformadas por spray;
- Avaliação de um maior número de sistemas quanto à possibilidade ou não de formação de “*coring*” em materiais conformados por spray;
- Buscar uma forma de se correlacionar a temperatura da superfície do depósito de ligas de alumínio com a formação dos intermetálicos durante a solidificação;
- Realização de tratamentos termomecânicos a fim de se reduzir a porosidade dos depósitos e avaliação de parâmetros de recristalização;
- Verificação das propriedades mecânicas dos depósitos conformados a fim de se associar as diferentes microestruturas obtidas com as propriedades finais.



## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Kaufman, J. G. *Introduction to Aluminium Alloys and Tempers*. Materials Park, OH: ASM International, 2000. 242p.
- [2] Green, J. A. S. *Aluminum recycling and processing for energy conservation and sustainability*. Materials Park, OH: ASM International, 2007. 267p.
- [3] Gaustad, G., Olivetti, E., Kirchain, R. Improving aluminum recycling: A survey of sorting and impurity removal technologies. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 58, p. 79–87, 2012.
- [4] Taylor, J. A. Iron-containing intermetallic phases in Al-Si based casting alloys. *Procedia Materials Science*, v. 1, p. 19–33, 2012.
- [5] Ghosh, G. Aluminium – Iron – Silicon. In: *Landolt-Börnstein - Group IV "Physical Chemistry."* Materials Science International Team, MSIT, 2008, p. 359–409.
- [6] Ferrarini, C. F., Bolfarini, C., Kiminami, C. S., Botta F, W. J. Microstructure and mechanical properties of spray deposited hypoeutectic Al-Si alloy. *Materials Science and Engineering A*, v. 375–377, n. 1–2 SPEC. ISS., p. 577–580, 2004.
- [7] Grant, P. S. Solidification in spray forming. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, v. 38 A, p. 1520–1529, 2007.
- [8] Zepon, G., Ellendt, N., Uhlenwinkel, V., Bolfarini, C. Solidification Sequence of Spray-Formed Steels. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, v. 47, n. 2, p. 842–851, 2016.
- [9] ASM International. Properties and selection: Nonferrous alloys and special-purpose materials. *ASM Metals Handbook*, V. 2, p. 1300, 1990.
- [10] Zolotarevsky, V. S., Belov, N. A., Glazoff, M. V. *Casting Aluminum Alloys*. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2007. 530p.
- [11] Ferro, R., Saccone, A. Structure of intermetallic compounds and phases. In: R. W. Cahn, P. Haasen (Ed.); *Physical Metallurgy*. Elsevier Science B.V., v.1, 1996. p. 205-369.
- [12] Gorny, A., Manickaraj, J., Cai, Z., Shankar, S. Evolution of Fe based intermetallic phases in Al-Si hypoeutectic casting alloys: Influence of the Si

- and Fe concentrations, and solidification rate. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 577, p. 103–124, 2013.
- [13] Puncreobutr, C., Lee, P. D., Kareh, K. M., Connolley, T., Fife, J.L., Phillion, A.B. Influence of Fe-rich intermetallics on solidification defects in Al-Si-Cu alloys. *Acta Materialia*, v. 68, p. 42–51, 2014.
- [14] Hwang, J. Y., Doty, H. W., Kaufman, M. J. The effects of Mn additions on the microstructure and mechanical properties of Al-Si-Cu casting alloys. *Materials Science and Engineering: A*, v. 488, n. 1–2, p. 496–504, 2008.
- [15] Krendelsberger, N., Weitzer, F., Schuster, J. C. On the Reaction Scheme and Liquidus Surface in the Ternary System Al-Fe-Si. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 38, n. 8, p. 1681–1691, 2007.
- [16] Lee, S., Kim, B., Lee, S. Prediction of Solidification Paths in Al-Si-Fe Ternary System and Experimental Verification: Part II. Fe-Containing Eutectic Al-Si Alloys. *Materials Transactions*, v. 52, n. 6, p. 1308–1315, 2011.
- [17] Moustafa, M. A. Effect of iron content on the formation of  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi and porosity in Al-Si eutectic alloys. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 209, n. 1, p. 605–610, 2009.
- [18] Dinnis, C. M., Taylor, J. A., Dahle, A. K. As-cast morphology of iron-intermetallics in Al-Si foundry alloys. *Scripta Materialia*, v. 53, n. 8, p. 955–958, 2005.
- [19] Kim, B. H., Lee, S. M., Yasuda, H. Morphological Variation of Fe/Cr-Rich Intermetallic Phase in Recycled Al-Si Alloy as a Function of Solidification Rate: Time-Resolved Radiography. *Materials Science Forum*, v. 654–656, p. 974–977, 2010.
- [20] Hwang, J. Y., Doty, H. W., Kaufman, M. J. Crystallographic studies on the iron-containing intermetallic phases in the 319-type aluminium casting alloys. *Philosophical Magazine*, v. 88, n. 4, p. 607–619, 2008.
- [21] Allen, C. M., O'Reilly, K. A. Q., Cantor, B., Evans, P. V. Intermetallic phase selection in 1XXX Al alloys. *Progress in Materials Science*, v. 43, n. 2, p. 89–170, 1998.
- [22] Shabestari, S. G. The effect of iron and manganese on the formation of



- intermetallic compounds in aluminum–silicon alloys. *Materials Science and Engineering: A*, v. 383, n. 2, p. 289–298, 2004.
- [23] Smallman, R. E., Bishop, R. J. *Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering*. Sixth Edition. Woburn, MA: Butterworth-Heinemann, 1999. 438 p.
- [24] Kurz, W.; Fisher, D. J. *Fundamentals of Solidification*. Third Edition. Switzerland: Trans Tech Publication LTD, 1992. 305 p.
- [25] Garcia, A. *Solidificação: fundamentos e aplicações*. Campinas, SP: UNICAMP, 2001. 399p.
- [26] Timpel, M., Wanderka, N., Grothausmann, R., Banhart, J. Distribution of Fe-rich phases in eutectic grains of Sr-modified Al-10 wt.% Si-0.1 wt.% Fe casting alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 558, p. 18–25, 2013.
- [27] Scheil, E. Z. *Metallk.*, v. 34, p. 70–72, 1942.
- [28] Gulliver, G.H. *J. Inst. Met.*, v. 9, p. 120–157, 1913.
- [29] Grant, P. S. Spray forming. *Progress in Materials Science*, v. 39, n. 4–5, p. 497–545, 1995.
- [30] Liu, D., Zhao, J., Li, M. Modeling and experimental verification of tubular product formation during spray forming. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, v. 19, n. 3, p. 661–667, 2009.
- [31] Leal, V. S. *Conformação por spray da liga Fe-6%Si: Estudo do processamento e da microestrutura*. 1999. 210 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 1999.
- [32] Mathur, P., Apelian, D., Lawley, A. Analysis of the spray deposition process. *Acta Metallurgica*, v. 37, n. 2, p. 429–443, 1989.
- [33] Lin, Y., Zhou, Y., Lavernia, E. J. Mechanisms of grain size evolution during aluminum spray forming. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, v. 39, n. 6, p. 862–869, 2008.
- [34] Lavernia, E. J., Grant, N. J. Spray deposition of metals: A review. *Materials Science and Engineering*, v. 98, p. 381–394, 1988.

- [35] Bereta, L. A., Ferrarini, C. F., Botta F, W. J., Kiminami, C. S., Bolfarini, C. Microstructure and mechanical properties of spray co-deposited Al–8.9wt.% Si–3.2wt.% Cu–0.9wt.% Fe+(Al–3wt.% Mn–4wt.% Si)p composite. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 434–435, p. 371–374, 2007.
- [36] Cui, C., Schulz, A., Schimanski, K., Zoch, H. W. Spray forming of hypereutectic Al-Si alloys. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 209, n. 11, p. 5220–5228, 2009.
- [37] Qu, Y., Su, R., You, J., Li, R. Study on microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of spray formed 7075 alloy. *Materials Today Communications*, v. 4, p. 109–115, 2015.
- [38] Raju, K., Ojha, S. N. Effect of spray forming on the microstructure and wear properties of Al – Si alloys. *Procedia Materials Science*, v. 5, p. 345–354, 2014.
- [39] Yu, H., Wang, M., Sheng, X., Li, Z., Chen, L., Lei, Q., Chen, C., Jia, Y., Xiao, Z., Chen, W., Wei, H., Zhang, H., Fan, X., Wang, Y. Microstructure and tensile properties of large-size 7055 aluminum billets fabricated by spray forming rapid solidification technology. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 578, p. 208–214, 2013.
- [40] Godinho, H. A., Beletati, A. L. R., Giordano, E. J., Bolfarini, C. Microstructure and mechanical properties of a spray formed and extruded AA7050 recycled alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 586, n. SUPPL. 1, p. S139–S142, 2014.
- [41] Hou, L. G., Cui, C., Zhang, J. S. Optimizing microstructures of hypereutectic Al-Si alloys with high Fe content via spray forming technique. *Materials Science and Engineering A*, v. 527, n. 23, p. 6400–6412, 2010.
- [42] Ojha, K. V., Tomar, A., Singh, D., Kaushal, G. C. Shape, microstructure and wear of spray formed hypoeutectic Al-Si alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 487, n. 1–2, p. 591–596, 2008.
- [43] Srivastava, V. C., Mandal, R. K., Ojha, S. N. Microstructure and mechanical properties of Al–Si alloys produced by spray forming process. *Materials Science and Engineering: A*, v. 304–306, p. 555–558, 2001.
- [44] Ferrarini, C. F. *Microestrutura e propriedades mecânicas de ligas Al-Si*

- hipoeutéticas conformadas por spray*. 2005. 108 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2005.
- [45] Benetti, G. D., Jorge, A. M., Kiminami, C. S., Botta, W. J., Bolfarini, C. Effect of the addition of Mn on the tensile properties of a spray-formed and extruded Al-9Si-4Cu-1Fe alloy. *Journal of Physics: Conference Series*, v. 144, p. 12014, 2009.
- [46] Bereta, L. A. *Modificação microestrutural da liga Al-Si 380 conformada por spray com a co-injeção de partículas contendo fases intermetálicas*. 2007. 106 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2007.
- [47] Baiqing, X., Yongan, Z., Qiang, W., Likai, S., Changan, X., Chengjia, S., Xinlai, H. The study of primary Si phase in spray forming hypereutectic Al-Si alloy. *Journal Of Materials Processing Technology*, v. 137, n. 1–3, p. 183–186, 2003.
- [48] Ha, T.K., Park, W.J., Ahn, S., Chang, Y.W. Fabrication of spray-formed hypereutectic Al-25Si alloy and its deformation behavior. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 130–131, p. 691–695, 2002.
- [49] Mazzer, E. M., Afonso, C. R. M., Galano, M., Kiminami, C. S., Bolfarini, C. Microstructure evolution and mechanical properties of Al-Zn-Mg-Cu alloy reprocessed by spray-forming and heat treated at peak aged condition. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 579, p. 169–173, 2013.
- [50] Uhlenwinkel, V., Ellendt, N. Porosity in Spray-Formed Materials. *Materials Science Forum*, v. 534–536, p. 429–432, 2007.
- [51] Caceres, J. *Modelagem matemática da etapa de deposição do processo de conformação por spray da liga Fe-6%Si*. 1999. 91 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 1999.
- [52] Rasband, W.S., ImageJ, U. S. National Institutes of Health, Bethesda,

- Maryland, USA, <http://imagej.nih.gov/ij/>, 1997-2016.
- [53] Andersson, J. O., Helander, T., Höglund, L., Shi, P., Sundman, B. ThermoCalc & DICTRA, computational tools for materials science. *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, v. 26, n. 2, p. 273–312, 2002.
- [54] Mazzer, E. M. *Caracterização microestrutural e mecânica da liga A AA7050 reciclada por conformação por spray e extrusão*. 2013. 105 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2013.
- [55] Younglove, B.A.; Olien, N.A. *Tables of Industrial gas Container Contents and Density for Oxygen, Argon, Nitrogen, Helium, and Hydrogen*. Colorado: U. S. Department of Commerce, 1985. 200p.
- [56] Hansen, V., Hauback, B., Sundberg, M., Rømming, C., Gjønnes, J.  $\beta$ -Al<sub>4.5</sub>FeSi: A Combined Synchrotron Powder Diffraction, Electron Diffraction, High-Resolution Electron Microscopy and Single-Crystal X-ray Diffraction Study of a Faulted Structure. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, v. 54, n. 4, p. 351–357, 1998.
- [57] Smallman, R. E.; Ngan, A. H. W. *Physical Metallurgy and Advanced Materials*. Burlington, MA: Elsevier, 2008. 650p.