

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

ANÁLISE DA MICROESTRUTURA, PARÂMETROS TÉRMICOS E DE
PROPRIEDADES MECÂNICAS NA SOLIDIFICAÇÃO DE LIGAS COM ALTO
TEOR DE COBRE Al-(x)%Cu-7%Si.

Guilherme Lisboa de Gouveia

São Carlos-SP
2019

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

ANÁLISE DA MICROESTRUTURA, PARÂMETROS TÉRMICOS E DE
PROPRIEDADES MECÂNICAS NA SOLIDIFICAÇÃO DE LIGAS COM ALTO
TEOR DE COBRE Al-(x)%Cu-7%Si.

Guilherme Lisboa de Gouveia

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: Prof. Dr. José Eduardo Spinelli

Coorientador: Prof. Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso

Agência Financiadora: CNPq Processo 132492/2017-2

São Carlos-SP

2019

DEDICATÓRIA

A minha mãe pela parte boa do meu caráter,
A minha família pelo exemplo,
Aos meus amigos pelo apoio,
Aos meus professores pela ajuda,
Aos obstáculos pelos desafios,
Aos fracassos pelos conselhos.

VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2013).

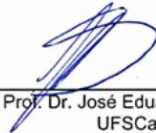


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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 Guilherme Lisboa de Gouveia, realizada em 26/02/2019:



Prof. Dr. José Eduardo Spinelli
UFSCar



Prof. Dr. Tomaz Toshinji Ishikawa
UFSCar



Prof. Dr. Crystopher Cardoso de Brito
UNESP

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que me ajudaram de alguma forma para a conclusão deste trabalho.

Agradeço ao meus orientadores, Prof. José Eduardo Spinelli e Prof. Conrado Ramos Moreira Afonso, pelas reuniões, discussões, dedicação e por todo aprendizado neste período, indispensáveis para o desenvolvimento deste trabalho, e aos membros da banca de qualificação e defesa deste trabalho, Prof. Tomaz Toshimi Ishikawa, Prof. Vitor Luiz Sordi e Prof. Crystopher Brito, pela atenção e sugestões.

Agradeço aos funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais – DEMa – Diego Davi Coimbra, Edson Roberto D’Almeida, Geraldo Biason Gomes, Itame de Paula, Leomar Scarpa, Marcelo Cavallaro, Rover Belo e tantos outros que colaboraram para a conclusão desta pós-graduação.

Ao Grupo de Pesquisas em Solidificação (GPS) do DEMa/FEM da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), especialmente à Rafael Kakitani e Noé Cheung pela parceria nos preparos e análises da ligas metálicas, cujos resultados encontram-se incorporados no presente trabalho

Agradeço a todos amigos que fiz durante este período de mestrado, pessoas que me ajudaram muito para a conclusão deste trabalho, Bruno Donadoni, César Mangualde, Chaiane Caneda, David González, Leonardo Gomes, Marcella Gautê, Rodrigo Reyes, Rafael Formenton, Virgílio Ricci e Vitor Covre, por todo convívio e troca de experiência.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) Processo 132492/2017-2 (bolsa de mestrado) e com o apoio do Auxílio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) nº 2017/12741-6 (insumos e auxílio à participação de congresso).

RESUMO

Amostras das ligas de Al-15%Cu-7%Si e Al-22%Cu-7%Si foram produzidas por solidificação direcional em regime transiente de extração de calor. Esta técnica é capaz de produzir um amplo espectro de taxas de resfriamento e microestruturas, os quais podem ser correlacionados entre si. De forma geral as microestruturas das amostras solidificadas direcionalmente obtidas foram constituídas de fase α -Al na forma dendrítica circundada por dois tipos de eutéticos, um binário, composto por α -Al + Si, e um eutético bimodal, composto por colônias eutéticas binárias (α -Al + Al₂Cu), dispostas em uma matriz eutética ternária, constituída por α -Al + Al₂Cu + Si. Especialmente no caso da liga Al-22%Cu-7%Si, foi observada a ocorrência de partículas de Si primário. Uma análise completa sobre o dimensionamento dos espaçamentos dendríticos foi realizada no intuito de determinar relações entre espaçamento dendrítico primário e secundário com taxa de resfriamento e velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*. Os espaçamentos dendríticos médios das amostras direcionalmente solidificadas variaram: de 85 à 337 μm (λ_1) / de 5,7 à 17,7 μm (λ_2) / de 5,5 à 17,3 μm (λ_3) e de 93,6 à 249 μm (λ_1) / de 9,8 à 18,1 μm (λ_2) / de 6,6 à 15,1 μm (λ_3) para as ligas Al-15%Cu-7%Si e Al-22%Cu-7%Si, respectivamente. As maiores resistências à tração e à compressão foram visualizadas na ligas direcionalmente solidificadas com menor concentração de Cu devido à capacidade das dendritas de Al acomodar tensão e dificultar a propagação de microtrincas. Além disso, propriedades mecânicas foram determinadas para várias amostras e relacionadas a diferentes valores de espaçamentos dendríticos por meio da proposição de equações tipo Hall-Petch.

Palavras-chave: Ligas Al-Cu-Si; Eutético bimodal; Solidificação direcional; Microestrutura; Propriedades mecânicas.

ABSTRACT

Ternary Al-15%Cu-7%Si and Al-22%Cu-7%Si alloys specimens were obtained by transient directional solidification (DS). This technique is able to provide a very large range of cooling rates and microstructures to be correlated to each other. Overall the microstructures of the directionally solidified samples are constituted by an α -Al dendritic matrix surrounded by two eutectic, that is a binary eutectic, consisting of Si and α -Al, and a bimodal eutectic consisting of cellular type binary eutectic colonies (α -Al + Al₂Cu) in a ternary eutectic matrix consisting of (α -Al + Al₂Cu + Si). Specially in the case of the Al-22%Cu-7%Si alloy, primary Si particles were also observed. A complete analysis of the dendritic length scale was performed so that relationships of primary and secondary dendritic spacing with cooling rate and growth rate could be derived. The mean dendritic spacing of the DS samples varied: from 85 to 337 μm (λ_1) / from 5,7 to 17,7 μm (λ_2) / from 5,5 to 17,3 μm (λ_3) and from 93,6 to 249 μm (λ_1) / from 9,8 to 18,1 μm (λ_2) / from 6,6 to 15,1 μm (λ_3) for the Al-15wt.%Cu-7wt.%Si and Al-22wt.%Cu-7wt.%Si, respectively. Higher tensile and compressive strengths are associated with the DS alloy containing lower copper content. Furthermore, mechanical properties have been determined for various samples related to different dendritic spacing values so that Hall-Petch type equations could be proposed.

Key-Words: Al-Cu-Si Alloys; Bimodal eutectic; Solidification; Microstructure; Mechanical properties.

PUBLICAÇÕES ORIGINADAS DESTA DISSERTAÇÃO

GOUVEIA, G. L. DE et al. Slow and rapid cooling of Al–Cu–Si ultrafine eutectic composites: Interplay of cooling rate and microstructure in mechanical properties. **Journal of Materials Research**, p. 1–14, 2019. [Doi: 10.1557/jmr.2018.495](https://doi.org/10.1557/jmr.2018.495).

G. Gouveia, R. Kakitani, L. Gomes, C. Afonso, N. Cheung, J. Spinelli. Solidification behaviour and mechanical properties of Al-XCu7Si ultrafine eutectic alloys with diferente cooling rates. 25TH ISMANAM 2018, ID-310 pg 421, 2018. <http://ismanam2018.ism.cnr.it/wp-content/uploads/2018/06/Abstract-completo.pdf>.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES ORIGINADAS DESTA DISSERTAÇÃO.....	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
LISTA DOS PRINCIPAIS SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xxvii
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivos.....	2
1.2 Justificativas	3
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Correlação entre microestruturas de solidificação e variáveis térmicas	5
2.1.1 Nucleação.....	5
2.1.2 Crescimento a partir da interface sólido/líquido	9
2.1.3 Solidificação em condições fora do equilíbrio	10
2.1.4 Configuração da interface sólido/líquido.....	14
2.1.5 Transferência de energia térmica na solidificação.....	21
2.2 Modelos teóricos de crescimento dendrítico.....	22
2.3 Sistemas eutéticos e modelos de crescimento	25
2.3.1 Classificação das ligas eutéticas	27
2.3.2 Estabilidade da interface eutética	29
2.3.3 Conceito de zona acoplada	31
2.3.4 Modelos teóricos de crescimento eutético.....	32

2.4	Ligas Al-Cu-Si: características e propriedades	33
2.5	Aspectos microestruturais das ligas Al-Cu-Si.....	36
2.6	Comportamento mecânico das ligas Al-Cu-Si.....	42
3	MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1	Procedimento experimental	45
3.2	Materiais e métodos experimentais.....	50
3.3	Dispositivo de solidificação vertical ascendente.....	52
3.4	Determinação das variáveis térmicas de solidificação	56
3.4.1	Tempos de passagem da isoterma <i>liquidus</i> (T_L)	57
3.4.2	Velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i> (V_L)	57
3.4.3	Taxas de resfriamento (\dot{T}).....	58
3.4.4	Gradiente de temperatura (G_L).....	59
3.5	caracterização das estruturas de solidificação.....	60
3.5.1	Análise macrográfica.....	60
3.5.2	Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens	61
3.5.3	Difração de Raios-X (DRX)	65
3.5.4	Simulação termodinâmica.....	65
3.5.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	66
3.6	Caracterização Mecânica.....	66
3.6.1	Ensaio de tração e compressão	66
3.6.2	Ensaio de dureza Vickers.....	69
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	71
4.1	Simulação termodinâmica da solidificação das ligas Al-Cu-Si	71
4.2	Perfis térmicos e parâmetros térmicos de solidificação	76
4.3	Caracterização microestrutural	82
4.4	Relações de crescimento dendrítico e eutético.....	87

4.5	Difração de raios-X (DRX)	92
4.6	Microestruturas obtidas por MEV: tamanhos, morfologia e fases com o eutético	94
4.7	Propriedades mecânicas de tração, de compressão e dureza	102
5	CONCLUSÕES.....	109
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	111
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113
	APÊNDICE A: ANÁLISE BIBLIOMÉTRICA.....	121

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. – Estudos envolvendo medição de espaçamento dendrítico e celular em ligas de alumínio.....	25
Tabela 2.2. – Variação da solubilidade dos elementos de liga em alumínio, adaptado de [46].....	34
Tabela 2.3 – Comparação qualitativa de propriedades exibidas por alguns sistemas de ligas de Al.....	36
Tabela 3.1. – Composição, em porcentagem mássica, das matérias primas utilizada na fabricação das ligas Al-Cu-Si.....	50
Tabela 4.1. – Compilação das temperaturas de transformação e das frações mássicas das fases ao longo do caminho de solidificação das ligas Al-Cu-Si conforme dados obtidos via Thermo-Calc®.....	74

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Esquema ilustrativo da variação da energia livre relacionada ao volume e a superfície para a condição sólido e líquido em função da temperatura, adaptado de [11].....	6
Figura 2.2 – Variação da energia livre de Gibbs (ΔG) de um núcleo esférico em função da magnitude do seu raio, adaptado de [13].....	7
Figura 2.3. – Curva de resfriamento de um elemento puro com super-resfriamento nítido, adaptado de [11].....	8
Figura 2.4. – Tipos de interface sólido/líquido: a. lisa ou facetada; b. rugosa ou difusa. Adaptado de [15].....	10
Figura 2.5. – Esquema ilustrativo da solidificação fora de equilíbrio, adaptado de [16].....	12
Figura 2.6. – Perfil de concentração de soluto em função da distância, com destaque para regiões onde ocorrem os transientes, inicial e final, e a região estacionária, adaptado de [11].....	13
Figura 2.7. – Perfil de temperatura liquidus observado à frente da interface de solidificação, adaptado de [15].....	14
Figura 2.8. – Interação entre o gradiente térmico e o perfil de temperatura liquidus, adaptado de [11].....	15
Figura 2.9. – Representação esquemática da atuação dos fatores de influência na formação das estruturas de solidificação: SRC - grau de super-resfriamento; G_L - gradiente térmico à frente da interface; V_L - velocidade da interface e C_0 - concentração de soluto, adaptado de [11].....	16
Figura 2.10. – Representação esquemática da estrutura celular: a. Estrutura se instabiliza e origina a estrutura celular; b. Estrutura permanece estável, mantendo configuração plana.....	17

Figura 2.11. – Correlações qualitativas entre parâmetros térmicos de solidificação, refino microestrutural e micromorfologias de interface para uma liga genérica, adaptado de [15].....	20
Figura 2.12. – Representação de um diagrama de fase eutético simples e as microestruturas possíveis em função da composição, adaptado de [11].....	26
Figura 2.13. – Representação esquemática de estruturas eutéticas, adaptadas de [42]: a. lamelar; b. fibrosa; c. globular.....	28
Figura 2.14. – Microestrutura de uma liga ternária com composição eutética formada por: a. eutético ternário planar; b. eutético ternário + dendrita de duas fases; c. eutético ternário + dendrita de fase única e d. eutético ternário+dendrita de duas fases+dendrita de fase única, adaptado de [43].....	30
Figura 2.15. – Diagramas de fases com zonas acopladas para o caso onde: a. as duas fases são difusas; b. uma fase β é facetada, adaptado de [11].....	32
Figura 2.16. – Região rica em Al do sistema ternário Al-Cu-Si, adaptado de [48]	35
Figura 2.17. – Região rica em Al do sistema ternário Al-Cu-Si, adaptado de [51].....	35
Figura 2.18. – Microestrutura típica de equilíbrio do eutético ternário Al-Cu-Si [51].....	38
Figura 2.19. – Formação de Si poligonal em ligas Al-Si hipoeutéticas, [52].....	39
Figura 2.20. – Micrografias das amostras Al-10%Si-4%Cu (a), Al-10%Si-6%Cu (b), Al-10%Si-10%Cu (c) e do Si poliedral em maior detalhe (d), [50].....	40
Figura 2.21. – Morfologias do eutético ternário Al-Al ₂ Cu-Si: (a) resultante do crescimento divorciado e (b) resultante do crescimento acoplado, adaptado de [1].....	41

Figura 2.22. – Estrutura bimodal eutética da liga Al-26%Cu-5,3%Si, adaptado de [2].....	42
Figura 3.1. – Fluxograma do procedimento experimental utilizado neste trabalho.....	46
Figura 3.2. – Procedimentos utilizados para a fabricação das ligas Al-15%Cu-7%Si e Al-22%Cu-7%Si.....	47
Figura 3.3. – Sequência de etapas necessárias na produção dos lingotes das ligas Al-15%Cu-7%Si e Al-22%Cu-7%Si solidificadas direcionalmente.....	47
Figura 3.4. – Obtenção dos parâmetros térmicos de solidificação em função da temperatura liquidus no estudo das ligas Al-15%Cu-7%Si e Al-22%Cu-7%Si. O mesmo procedimento acompanhando o deslocamento da isoterma liquidus foi realizado para a frente eutética.....	48
Figura 3.5. – Medição dos parâmetros microestruturais e propriedades mecânicas de tração, compressão e dureza das ligas Al-15%Cu-7%Si e Al-22%Cu-7%. MO – microscopia ótica e MEV – microscopia eletrônica de varredura.....	49
Figura 3.6. – Determinação das correlações experimentais entre parâmetros térmicos, microestruturais e propriedades mecânicas variáveis térmicas.....	49
Figura 3.7. – Dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente: 1. Aquisição via computador; 2 Material refratário isolante; 3. Resistências elétricas (sistema de aquecimento); 4. Lingoteira bipartida; 5. Termopares tipo K; 6. Registrador de dados térmicos; 7. Câmara de refrigeração; 8. Bomba de água; 9. Controle de potência do forno; 10. Metal líquido; 11 Chapa-molde.....	53
Figura 3.8. – Fotografia do equipamento de solidificação direcional utilizado no presente estudo pertencente ao laboratório Microestrutura e Propriedades em Processos de Solidificação (M2PS)-UFSCar.....	55

Figura 3.9. – Imagens da lingoteira, disposição dos termopares, chapa-molde e lingote pós solidificação.....	56
Figura 3.10. – Esquema da sequência de etapas para obtenção da correlação experimental entre velocidade da isoterma liquidus e a posição em relação à chapa-molde.....	58
Figura 3.11. – Esquema de obtenção da correlação experimental entre taxa de resfriamento e a posição em relação à chapa-molde.....	59
Figura 3.12 – Esquema de obtenção da correlação experimental entre gradiente de temperatura e a posição em relação à chapa molde.....	60
Figura 3.13. – Esquema representativo do método do triângulo utilizado para quantificar o espaçamento dendrítico primário (EDP ou λ_1).....	63
Figura 3.14. – Esquemas representativos do método do intercepto utilizado para quantificar (a) os espaçamentos dendríticos secundários (EDS ou λ_2), (b) terciários (EDS ou λ_3) e (c) os espaçamentos interfásicos Al ₂ Cu (λ_{Al_2Cu}).....	64
Figura 3.15 –. Esquema de extração de corpos de prova para ensaios mecânicos do lingote solidificado direcionalmente, com destaque para a posição central dos corpos de prova e taxa de deformação empregada nos respectivos tipos de ensaios.....	67
Figura 3.16. – Desenhos dos corpos de prova para ensaio de tração e compressão (dimensões em mm).....	68
Figura 4.1. – Isopleta do sistema ternário Al-Cu-Si com a porcentagem em massa de Si fixa em 7%.....	71
Figura 4.2. – Caminho de solidificação da liga Al-15%Cu-7%Si fornecido pelo modelo de Scheil.....	72
Figura 4.3. – Caminho de solidificação da liga Al-22%Cu-7%Si fornecido pelo modelo de Scheil.....	73

Figura 4.4. – Variação da fração mássica das fases presentes na liga Al-15%Cu-7%Si em função da temperatura (equilíbrio).....	75
Figura 4.5. – Variação da fração mássica das fases presentes na liga Al-22%Cu-7%Si em função da temperatura (equilíbrio).....	75
Figura 4.6. – Curvas de resfriamento das ligas ligas Al-15%Cu-7%Si e Al-22%Cu-7%Si.....	76
Figura 4.7. – Perfis térmicos em função da temperatura durante o experimento de solidificação direcional ascendente das ligas Al-15%Cu-7%Si e Al-22%Cu-7%Si.....	77
Figura 4.8. – Posição das isotermas liquidus e eutética em função do tempo nos lingotes direcionalmente solidificado da ligas Al-15%Cu-7%Si e Al-22%Cu-7%Si.....	78
Figura 4.9. – Velocidades das isotermas liquidus e eutética em função da posição do lingote direcionalmente solidificado da ligas Al-15%Cu-7%Si e Al-22%Cu-7%Si.....	79
Figura 4.10. – Taxas de resfriamento referentes ao momento passagem das isotermas liquidus e eutética em função da posição do lingote direcionalmente solidificado das ligas Al-15%Cu-7%Si e Al-22%Cu-7%Si.....	80
Figura 4.11. – Gradientes térmicos referentes ao momento passagem das isotermas liquidus e eutética em função da posição do lingote direcionalmente solidificado das ligas Al-15%Cu-7%Si e Al-22%Cu-7%Si.....	81
Figura 4.12. – Macroestruturas típicas observadas como resultado da solidificação direcional da liga Al-15%Cu-7%Si e Al-22%Cu-7%Si.....	83
Figura 4.13. – Microestruturas típicas observadas como resultado da solidificação direcional da liga Al-15%Cu-7%Si.....	84

Figura 4.14. – Microestruturas típicas observadas como resultado da solidificação direcional da liga Al-22%Cu-7%Si.....	85
Figura 4.15. Micrografia da liga Al-22%Cu-7%Si com destaque para o Si poligonal e a formação do microconstituente Al-Si.....	87
Figura 4.16. – Variação do espaçamento dendrítico primário em função da taxa de resfriamento para as ligas Al-Cu-Si.....	88
Figura 4.17. – Evolução experimental espaçamento dendrítico secundário em função da velocidade de deslocamento da isoterma liquidus para as ligas Al-Cu-Si.....	89
Figura 4.18. – Variação do espaçamento dendrítico secundário em função da taxa de resfriamento para as ligas Al-Cu-Si.....	89
Figura 4.19. – Variação do espaçamento dendrítico terciário em função da taxa de resfriamento para as ligas Al-Cu-Si.....	91
Figura 4.20. – Espaçamento interfásico Al ₂ Cu em função da velocidade de deslocamento da isoterma eutética para as ligas Al-Cu-Si.....	92
Figura 4.21. – Padrões de difração de raios-X correspondentes a 3 posições ao longo dos lingotes solidificados direcionalmente das ligas Al-15%Cu-7%Si e Al-22%Cu-7%Si.....	93
Figura 4.22. – Microestruturas MEV correspondentes às seções transversais destacando o crescimento de fases nas regiões interdendríticas conforme detectado para as ligas ternárias Al-15 e 22 %Cu-7 %Si solidificadas direcionalmente.....	95
Figura 4.23. – Fases e microconstituente observados na microestrutura das ligas Al-15%Cu-7%Si e Al-22%Cu-7%Si obtidas por microscopia óptica e mapeamento composicional por espectroscopia por dispersão de energia de energia dispersiva acoplado em um microscópio eletrônico de varredura.....	96

Figura 4.24. – Evolução microestrutural de ligas Al-Cu-Si com morfologia eutética bimodal e multi-escala.....	98
Figura 4.25. – Mapeamento químico da liga Al-15%Cu-7%Si utilizando espectroscopia por dispersão de energia acoplado em um microscópio eletrônico de varredura.....	99
Figura 4.26. – Mapeamento químico da liga Al-15%Cu-7%Si utilizando espectroscopia por dispersão de energia acoplado em um microscópio eletrônico de varredura.....	100
Figura 4.27. – Diagramas tensão x deformação representativos em regime trativo e compressivo de amostras produzidas com diferentes taxas de resfriamento das ligas Al-Cu-Si investigadas.....	102
Figura 4.28. – Variações do limite de resistência à tração e à compressão em função do espaçamento dendrítico primário para as ligas Al-15 e 22%Cu-7%Si.....	103
Figura 4.29. – Deformação na fratura em compressão versus espaçamento dendrítico primário para as ligas Al-15 e 22%Cu-7%Si.....	105
Figura 4.30. – Variações da dureza Vickers em função do espaçamento dendrítico primário para as ligas Al-15 e 22%Cu-7%Si.....	106
Figura A.1. – Distribuição dos registros divididos por chaves de busca analisadas.....	119
Figura A.2. – Produção de material relacionado a chave de busca <i>directional solidification</i> aos longo dos últimos 25 anos onde ocorreram registro de produção.....	120
Figura A.3. – Distribuição dos registros avaliados na pesquisa utilizando a chave de busca <i>directional solidification</i>	120
Figura A.4. – Distribuição dos registros pelos países mais produtivos na população avaliada pela chave de busca <i>directional solidification</i>	121

Figura A.5. – Distribuição dos registros pelos autores mais produtivos na população avaliada pela chave de busca <i>directional solidification</i>	121
Figura A.6. – Distribuição dos artigos contidos na população avaliada pela chave de busca <i>directional solidification</i> pelos 10 principais meios de publicação.....	122
Figura A.7. – Produção de material relacionado a chave de busca <i>ultrafine eutectic</i> aos longo dos últimos 25 anos onde ocorreram registro de produção.....	123
Figura A.8. – Distribuição dos registros avaliados na pesquisa utilizando a chave de busca <i>ultrafine eutectic</i>	123
Figura A.9. – Distribuição dos registros pelos países mais produtivos na população avaliada pela chave de busca <i>ultrafine eutectic</i>	124
Figura A.10. – Distribuição dos registros pelos autores mais produtivos na população avaliada pela chave de busca <i>ultrafine eutectic</i>	124
Figura A.11. – Distribuição dos artigos contidos na população avaliada pela chave de <i>ultrafine eutectic</i>	125
Figura A.12. – Produção de material relacionado a chave de busca <i>Al-Cu-Si</i> aos longo dos últimos 25 anos onde ocorreram registro de produção.....	126
Figura A.13. – Distribuição dos registros avaliados na pesquisa utilizando a chave de busca <i>Al-Cu-Si</i>	126
Figura A.14. – Distribuição dos registros pelos países mais produtivos na população avaliada pela chave de busca <i>Al-Cu-Si</i>	127
Figura A.15. – Distribuição dos registros pelos autores mais produtivos na população avaliada pela chave de busca <i>Al-Cu-Si</i>	127
Figura A.16. – Distribuição dos artigos contidos na população avaliada pela chave de busca <i>Al-Cu-Si</i> pelos 10 principais meios de publicação.....	128

Figura A.17. – Produção de material relacionado a chave de busca direction solidification and Al-Cu-Si aos longo dos últimos 25 anos onde ocorreram registro de produção.....	129
Figura A.18. – Distribuição dos registros avaliados na pesquisa utilizando a chave de busca direction solidification and Al-Cu-Si.....	130
Figura A.19. – Distribuição dos registros pelos países mais produtivos na população avaliada pela chave de busca direction solidification and Al-Cu-Si.....	130
Figura A.20. – Distribuição dos registros pelos autores mais produtivos na população avaliada pela chave de busca direction solidification and Al-Cu-Si.....	131
Figura A.21. – Distribuição dos artigos contidos na população avaliada pela chave de busca direction solidification and Al-Cu-Si pelos 10 principais meios de publicação.....	131
Figura A.22. – Produção de material relacionado a chave de busca ultrafine eutectic and Al-Cu-Si aos longo dos últimos 25 anos onde ocorreram registro de produção.....	132
Figura A.23. – Distribuição dos registros avaliados na pesquisa utilizando a chave de busca ultrafine eutectic and Al-Cu-Si.....	133
Figura A.24. – Distribuição dos registros pelos países mais produtivos na população avaliada pela chave de busca ultrafine eutectic and Al-Cu-Si.....	133
Figura A.25. – Distribuição dos registros pelos autores mais produtivos na população avaliada pela chave de busca ultrafine eutectic and Al-Cu-Si.....	134
Figura A.26. – Distribuição dos artigos contidos na população avaliada pela chave de busca ultrafine eutectic and Al-Cu-Si pelos principais meios de publicação.....	134

LISTA DOS PRINCIPAIS SÍMBOLOS E ABREVIações

T_F	temperatura de fusão;
T_L	temperatura <i>liquidus</i> ;
T_s	temperatura <i>solidus</i> ;
ΔG	variação da energia livre de Gibbs;
ΔG_s	variação da energia livre de Gibbs relacionada à superfície;
ΔG_v	variação da energia livre de Gibbs relacionada ao volume;
ΔT_R	super-resfriamento;
SRC	super-resfriamento constitucional;
r	raio do cristal/embrião;
d	diâmetro;
ΔH_F	calor latente de fusão;
C_0	composição nominal da liga;
C_s	composição da fase sólida;
k	coeficiente de redistribuição de soluto;
v	velocidade de crescimento do sólido;
V_L	velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i> ;
V_E	velocidade de deslocamento da isoterma eutética;
\dot{T}	taxa de resfriamento;
\dot{T}_L	Taxa de resfriamento referente à isoterma <i>liquidus</i> ;
\dot{T}_E	Taxa de resfriamento referente à isoterma eutética;
G	gradiente térmico;
G_L	gradiente térmico referente à isoterma <i>liquidus</i> ;
G_E	gradiente térmico referente à isoterma eutética;
λ_1	espaçamento dendrítico primário;
λ_2	espaçamento dendrítico secundário;
λ_3	espaçamento dendrítico terciário;
λ_{Al_2Cu}	espaçamento interfásico Al_2Cu , referente a estrutura celular composta por $Al + Al_2Cu$ presente na estrutura eutética bimodal;
AIP	Fosfeto de alumínio
MO	microscopia óptica

MEV microscopia eletrônica de varredura

MEV/EDS microscopia eletrônica de varredura auxiliada pela técnica
espectroscopia de energia dispersiva

.

1 INTRODUÇÃO

O sistema de ligas Al-Cu-Si representa um grupo comercialmente importante de ligas leves devido a sua densidade reduzida, boa fundibilidade e boas propriedades mecânicas. Essas condições fomentam o interesse na aplicação das mesmas em componentes automotivos e na tecnologia aeroespacial [1]. Normalmente, vasto conhecimento em ligas desse sistema se manifesta para composições com relativo baixo teor de cobre como por exemplo ligas comerciais A319 e A380 cuja faixa comercial limita o teor de cobre entre 3 e 4% em peso.

Uma vasta gama de aplicações é o resultado da versatilidade que as ligas de alumínio adquiriram ao longo do tempo pelo entendimento da interação dos meios de processos, composição química e propriedades resultantes.

Nesse mesmo propósito, atualmente pesquisas vem sendo realizadas com ênfase na caracterização e desenvolvimento de estruturas de alta resistência mecânica considerando ligas alternativas Al-Cu-Si com a manutenção de certo grau de tenacidade [2–8]. A elevada resistência mecânica de ligas Al-Cu-Si com alto teor de cobre é resultante principalmente do impedimento da movimentação das discordâncias por estruturas eutéticas refinadas com configuração multimodal e multi-escala. Já a tenacificação é fruto da quantidade, tipo e formato das fases pré-eutéticas. O sistema de ligas Al-Cu-Si, mais especificamente na região de concentração de Al, oferece boas condições para o controle das estruturas, e conseqüentemente das propriedades, através do controle das variáveis de solidificação e composição química devida à baixa solubilidade dos elementos entre si.

No entanto, os estudos que tratam as ligas do sistema Al-Cu-Si, na região de composição próxima ao eutético ternário ($Al_{80,5}Cu_{13,5}Si_{6,0}$, em porcentagem atômica [9]), se concentram na correlação entre as microestruturas e propriedades de materiais obtidos por solidificação rápida (por exemplo, refusão superficial à laser) e submetidos apenas à ensaios de compressão. Também são enfatizadas alterações microestruturais e de propriedades através de uso de tratamentos térmicos [2–7,10].

Nesse cenário a solidificação unidirecional com regime transiente de extração de calor se destaca como uma técnica de clara importância na avaliação e caracterização tanto macroestrutural quanto microestrutural de ligas fundidas devido à possibilidade da obtenção de correlações das variáveis térmicas de processo (taxa de resfriamento e velocidade de solidificação), variações microestruturais resultantes e propriedades mecânicas consequentes, para uma extensão considerável de condições de processo através da sua utilização. Este tipo de análise associada com simulações termodinâmicas de ligas de interesse oferece um norte às futuras pesquisas e fabricação de ligas de alto teor de cobre Al-Cu-Si. Esse tipo de investigação permite aprofundamento no que tange a forma pela qual estas correlações interagem entre si, servindo como base experimental para o entendimento dos mecanismos responsáveis pelos comportamentos observados.

1.1 OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo realizar um estudo de solidificação de ligas ternárias Al-Cu-Si com alto teor de cobre, fixando o teor de Si em 7%, em massa, e variando o teor de Cu nos valores de 15 % e 22%, em massa. Visando mais especificamente o entendimento aprofundado da formação da microestrutura, efeitos da taxa de resfriamento e propriedades mecânicas resultantes visando uma contribuição significativa já que permitiria projetar condições operacionais de solidificação ambicionando propriedades específicas de aplicação.

Para atender tais objetivos, foram realizadas as seguintes metas:

1. Revisão atualizada da literatura no que diz respeito às ligas ternárias Al-Cu-Si contendo alto teor de cobre, assim como fundamentos e trabalhos experimentais acerca de desenvolvimento microestrutural e propriedades de ligas do sistema Al-Cu-Si;
2. Realização de simulação termodinâmica, por meio do *software* Thermo-Calc®, utilizando a base de dados TCAL 5 (v 5.1);

3. Experimentos de solidificação unidirecional vertical ascendente em condições transiente de extração de calor, utilizando um dispositivo refrigerado à água para as ligas Al-(x)%Cu-7%Si;
4. Determinação experimental dos parâmetros térmicos de solidificação;
5. Análise das fases presentes, principalmente aqueles compondo a estrutura eutética.
6. Quantificação dos parâmetros microestruturais (λ_1 , λ_2 , λ_3 , λ_{Al2Cu}), empregando-se técnicas metalográficas adequadas;
7. Determinação das propriedades mecânicas de tração e compressão das ligas ternárias Al-(x)%Cu-7%Si;
8. Determinação da dureza Vickers das ligas ternárias Al-(x)%Cu-7%Si em função dos parâmetros estruturais e
9. Divulgação dos dados obtidos, e respectiva interpretação destes, por meio da exposição em congressos e publicação de artigos técnico-científicos.

1.2 JUSTIFICATIVAS

A literatura especializada em ligas de alumínio apresenta poucos exemplos de investigações de ligas ternárias Al-Cu-Si no que tange a formação de microestruturas brutas de solidificação, suas propriedades mecânicas e variáveis térmicas correlatas, considerando resultados obtidos em condições transiente de extração de calor. No intuito de ampliar o espectro de análise microestrutural, foi utilizado neste estudo um dispositivo refrigerado de solidificação unidirecional, amplificando dessa forma o contraste entre estruturas refinadas e grosseiras dentro de um mesmo lingote solidificado.

O conhecimento da magnitude das variáveis térmicas de solidificação transiente e sua correlação com as variações de escala e morfologia de microestruturas em diferentes posições do lingote/peça solidificada, são fundamentais, tendo em vista sua relação com as características finais de aplicação do componente.

As composições das ligas Al-Cu-Si investigadas nesta Dissertação de Mestrado se assemelham bastante às consideradas promissoras na fabricação de estruturas contendo eutéticos ultrafinos e combinação destes com fase primária rica em Al ou com morfologias eutéticas celulares [2–7,10]. No entanto, mesmo ressaltando as excelentes propriedades obtidas com estas composições por meio de solidificação rápida, não foram encontrados estudos sistemáticos de solidificação, considerando um abrangente espectro de taxas de resfriamento, analisando a evolução microestrutural e estabelecendo leis de crescimento dendrítico/eutético, e ainda analisando a natureza e morfologia dos compostos formados. Neste sentido, o presente trabalho preenche uma lacuna importante da literatura. O presente estudo, portanto, associado a correlações entre parâmetros da microestrutura e propriedades mecânicas, visa uma contribuição ainda mais significativa já que permitiria projetar condições operacionais de solidificação objetivando propriedades específicas de aplicação.

A capacidade de produção de compósitos eutéticos ultrafinos a partir das ligas analisadas neste estudo é assunto de interesse crescente no cenário científico mundial, mas que ainda carece de dados de correlação entre as variáveis de processos, variáveis térmicas e microestrutura.

No intuito de aprofundar o entendimento das tendências de pesquisa em tópicos diretamente associados com esta Dissertação de Mestrado, foi realizado um estudo bibliométrico conforme pode ser encontrado, assim como o procedimento utilizado, no **Apêndice A** deste trabalho. A forma como a informação está distribuída considerando tópicos como solidificação direcional, ligas Al-Cu-Si e eutéticos ultrafinos oferece subsídios na busca dos melhores e mais adequados meios de publicação para resultados oriundos deste trabalho; além de auxiliar na análise de futuras colaborações para que sejam desenvolvidos aspectos complementares a este estudo com outros grupos de pesquisa no Brasil e no exterior.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 CORRELAÇÃO ENTRE MICROESTRUTURAS DE SOLIDIFICAÇÃO E VARIÁVEIS TÉRMICAS

2.1.1 Nucleação

O processo de solidificação se define pela mudança de um estado atômico de alta mobilidade para um estado atômico organizado em estruturas periódicas de baixa mobilidade, cuja ocorrência se dá abaixo de uma temperatura denominada temperatura *liquidus* (para o caso de ligas metálicas), de forma isotérmica (para materiais puros ou composições que sofram reações nas quais o grau de liberdade atinge o valor nulo) ou ao longo de um intervalo de temperatura delimitado pela temperatura *liquidus*, T_L , (acima da qual todo o material se apresenta no estado líquido) e a temperatura *solidus*, T_S , (temperatura abaixo da qual todo o material se apresenta no estado sólido) e se deve ao alcance de menor energia livre de Gibbs do sistema [11].

Da perspectiva termodinâmica, a ocorrência da solidificação é fruto da correlação entre duas componentes: energia livre de Gibbs relacionada à formação da área da interface sólido/líquido e a energia livre de Gibbs relacionada à formação de um volume sólido. A ocorrência espontânea da solidificação ocorre quando a soma dessas componentes leva a um resultado, ou variação de energia livre de Gibbs do sistema, negativo. A componente relacionada à área superficial está relacionada a não satisfação de todas as ligações interatômicas possíveis que é experimentada pelos átomos localizados nesta fronteira, tornando assim não espontânea a sua formação ou em termos de energia livre uma componente de valor positivo [12].

A componente volumétrica está relacionada à variação da energia experimentada com a transição entre o estado líquido e o estado sólido. Com a diminuição da temperatura, o estado sólido tem sua energia livre associada diminuída em relação à energia livre associada à condição líquida. No ponto em que estas energias se igualam, a situação corresponde à coexistência de ambos os estados encontrados, denominado ponto de fusão [12]. Na Figura 2.1,

adaptado de [11], é possível observar um esquema da variação da energia livre relacionada ao volume para os estados sólido e líquido em função da temperatura.

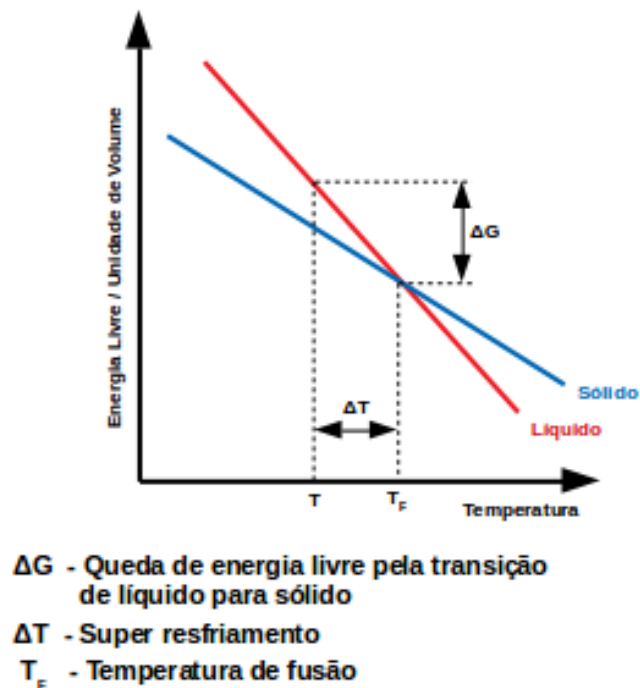


Figura 2.1 – Esquema ilustrativo da variação da energia livre relacionada ao volume e a superfície para a condição sólido e líquido em função da temperatura, adaptado de [11].

O crescimento termodinamicamente espontâneo do núcleo, e consequentemente o processo de solidificação, só é atingido no ponto em que a diminuição da energia livre com o aumento do raio do núcleo, tendo em vista que a componente volumétrica, compensa a quantidade de energia do sistema derivada do aumento da energia superficial, momento onde se atinge a situação na qual o aumento do núcleo leva a variação de energia livre do sistema negativo [13]. Na Figura 2.2, adaptado de [13], podemos ver uma ilustração esquemática do comportamento supracitado.

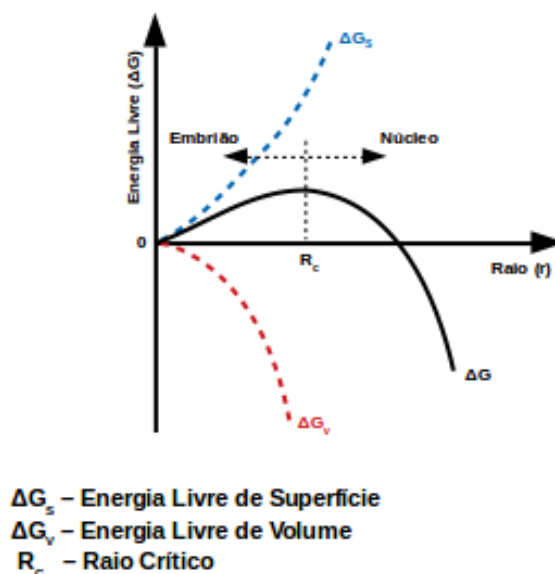


Figura 2.2 – Variação da energia livre de Gibbs (ΔG) de um núcleo esférico em função da magnitude do seu raio, adaptado de [13].

Outro ponto importante que essa equação nos elucidada está no fato da necessidade de uma temperatura menor que a temperatura de transformação da condição líquido para sólido devido à necessidade da componente volumétrica superar a componente superficial a fim de se estabilizar e tornar os núcleos aptos ao crescimento. Este fenômeno é chamado de super-resfriamento, ΔT_R , e sua quantificação é realizada pela diferença da temperatura alcançada em relação à temperatura de equilíbrio entre os estados sólido e líquido. Uma vez atingido esta condição de aptidão à solidificação o material eleva sua temperatura devido ao calor latente liberado pelo processo de solidificação (exotérmico) até a temperatura de transformação [13]. Na Figura 2.3, adaptado de [11], podemos ver uma representação esquemática deste fenômeno.

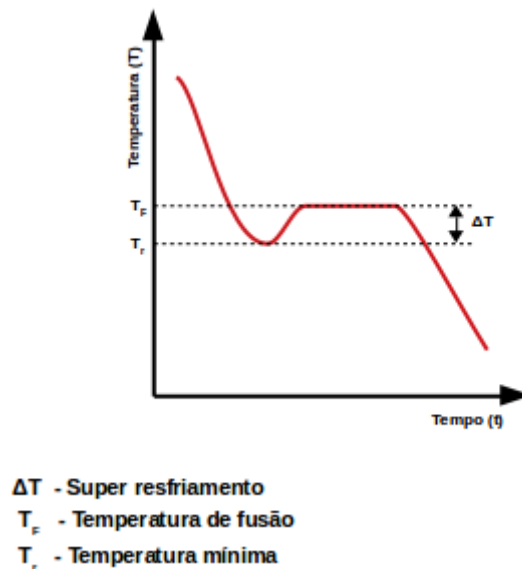


Figura 2.3. – Curva de resfriamento de um elemento puro com super-resfriamento nítido, adaptado de [11].

Agentes externos como impurezas, restos de escórias ou outros óxidos possuem cada qual uma afinidade com o metal líquido. Os materiais com grande similaridade de estrutura cristalina e parâmetro de rede em relação ao metal líquido apresentam, de forma geral, uma boa afinidade fazendo com que a energia de formação de interface entre estes e núcleos cristalinos seja menor que a correspondente à interface sólido/líquido do metal, diminuindo assim a componente superficial da equação de energia livre de Gibbs do sistema e, por sua vez, fazendo com que o número de átomos necessários para atingir a espontaneidade do processo de solidificação seja menor ou em magnitudes de super-resfriamento inferiores [13].

É necessário a ponderação sobre a interação entre o superresfriamento e a faixa de tamanho de elementos ativa dentro do espectro de dimensões existente no metal líquido. Essa consideração se fundamenta no modelo de crescimento livre, o qual toma por base, a fim de facilitar a visualização do conceito, a consideração dos elementos nucleantes em formatos de disco com diâmetro d e a ocorrência do núcleo na face da partícula em um superresfriamento mínimo, com um baixíssimo ângulo de contato. Inicialmente, neste cenário, o cristal recentemente formado pode crescer lateralmente até

cobrir toda a face do elemento, mas a partir deste ponto o crescimento subsequente só pode ser realizado com a redução do raio de curvatura de sua interface com o líquido, além do mínimo facilitado pela atuação do nucleante [14].

Sabendo que a redução deste raio hemisférico, igual a metade do diâmetro d , não pode atingir valores menores que o raio crítico ditado pela temperatura e composição da liga em questão, o crescimento livre deste cristal nucleado só será possível caso o diâmetro d do elemento seja maior ou igual à duas vezes o raio crítico da condição homogênea de nucleação [14].

A prioridade de nucleação nesses casos onde existe a associação a elementos externos é denominada nucleação heterogênea. A vantagem termodinâmica relacionada à essa modalidade de nucleação, associada à ocorrência comum de tais elementos, faz com que os processos de nucleação sejam heterogeneamente determinados em sua grande maioria. Esta prioridade de nucleação permite ainda o refino da microestrutura a partir da adição deliberada de elementos de grande afinidade química com o metal a ser solidificado, elementos estes denominados nucleantes [13].

2.1.2 Crescimento a partir da interface sólido/líquido

Uma vez consolidada o núcleo sólido ocorre a fase de crescimento do mesmo, cujo desenvolvimento depende da facilidade com a qual os átomos se ligam a interface sólido/líquido em crescimento em nível atômico. Dentre as estruturas de interfaces é possível destacar dois tipos extremos de interface: interface rugosa, ou difusa, e interface lisa, ou facetada [15].

No caso da interface rugosa, ou difusa, a ordenação atômica cresce à medida em que se aproxima da camada na qual todos os átomos se encontram posicionados conforme a estrutura cristalina em questão e que todo o calor latente de fusão, ΔH_F , tenha sido liberado [11].

No caso da interface lisa, ou facetada, a interface se caracteriza por ser densamente compactada e plana em nível atômico, na qual se admite que a transição entre a fase líquida e a fase sólida ocorra em uma única camada

atômica, embora na realidade, esta interface deva ocorrer em uma faixa de poucas camadas atômicas [11].

Na Figura 2.4, adaptado de [15], é possível ver uma representação das suas morfologias de interface. Vale destacar a relação entre o detalhe representativo da linha tracejada, que representa a temperatura de fusão, tornando claro a diferença cinética de evolução entre as duas estruturas de interface.

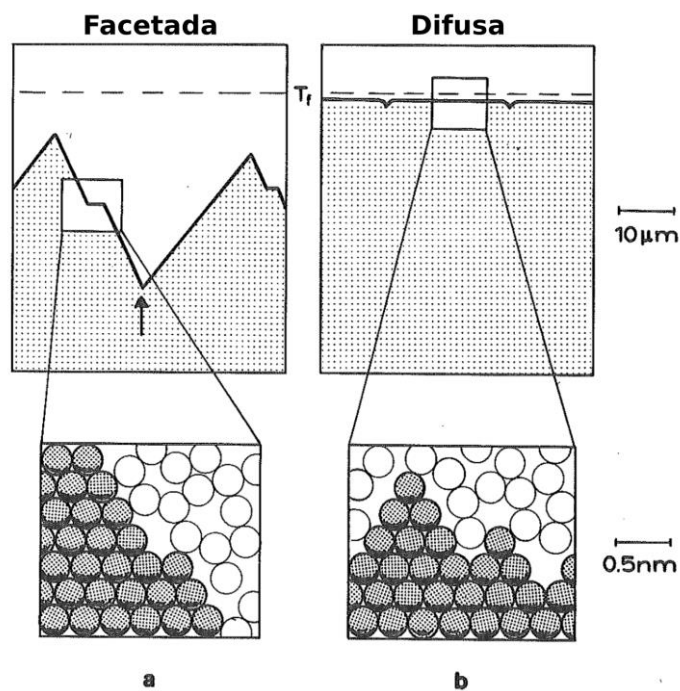


Figura 2.4. – Tipos de interface sólido/líquido: a. lisa ou facetada; b. rugosa ou difusa. Adaptado de [15].

2.1.3 Solidificação em condições fora do equilíbrio

Em casos de solidificação onde a velocidade de avanço da interface sólido/líquido não é suficientemente lenta para permitir a solidificação em equilíbrio teremos a formação de uma camada enriquecida em soluto na região à frente desta interface, considerando que a mistura de soluto no líquido ocorra apenas por difusão [11,15].

Durante o processo de solidificação de uma liga de composição arbitrária nominal C_0 o primeiro sólido a ser formado, quando a liga atinge temperatura *liquidus*, terá composição C_s enquanto o líquido em equilíbrio terá composição C_0 . A razão entre a composição da fase sólida e a fase líquida é denominada coeficiente de redistribuição de soluto, k [11,15].

Considerando a relação supracitada e uma aproximação das linhas *liquidus* e *solidus* a retas, a composição inicial da fase sólida pode ser descrita por kC_0 e, com o avanço da solidificação, varia continuamente até que, uma vez atingida a temperatura *solidus*, atinja a composição igual a C_0 . Por sua vez e concomitantemente, a composição da fase líquida em equilíbrio varia da composição inicial igual à C_0 até a composição final C_0/k . Neste estágio inicial temos a formação de um gradiente composicional, denominado região transiente inicial [11,15].

Admitindo-se que a amostra seja suficientemente longa ou que a espessura da camada limite à frente da interface sólido/líquido seja significativamente menor que o comprimento da barra, este processo atinge uma região estacionária na qual ocorre o equilíbrio entre a rejeição de soluto oriunda da solidificação e a remoção do soluto na fase líquida, devido ao fluxo difusivo. A esta igualdade de magnitude de fenômenos se credita a manutenção do equilíbrio composicional na interface sólido/líquido, cuja razão entre a composição da fase sólida e líquida é igual a k , onde a composição da fase sólida produzida é igual a C_0 e a composição da fase líquida em equilíbrio, presente junto a interface é igual a C_0/k [11].

A constância da razão entre as composições destas fases na fronteira ao longo dessas duas regiões iniciais do processo de solidificação, transiente inicial e estacionário, igual a k pode ser assumida caso se considere a linearidade das linhas *liquidus* e *solidus*, as quais fornecem as composições das fases líquida e sólida para uma dada temperatura dentro do intervalo de solidificação correspondente nas condições de equilíbrio para um sistema binário [11].

Na Figura 2.5, adaptado de [16], podemos visualizar de forma esquemática o comportamento descrito até o momento no que se refere aos

estágios, transiente inicial, estacionário e transiente final, de solidificação fora do equilíbrio.

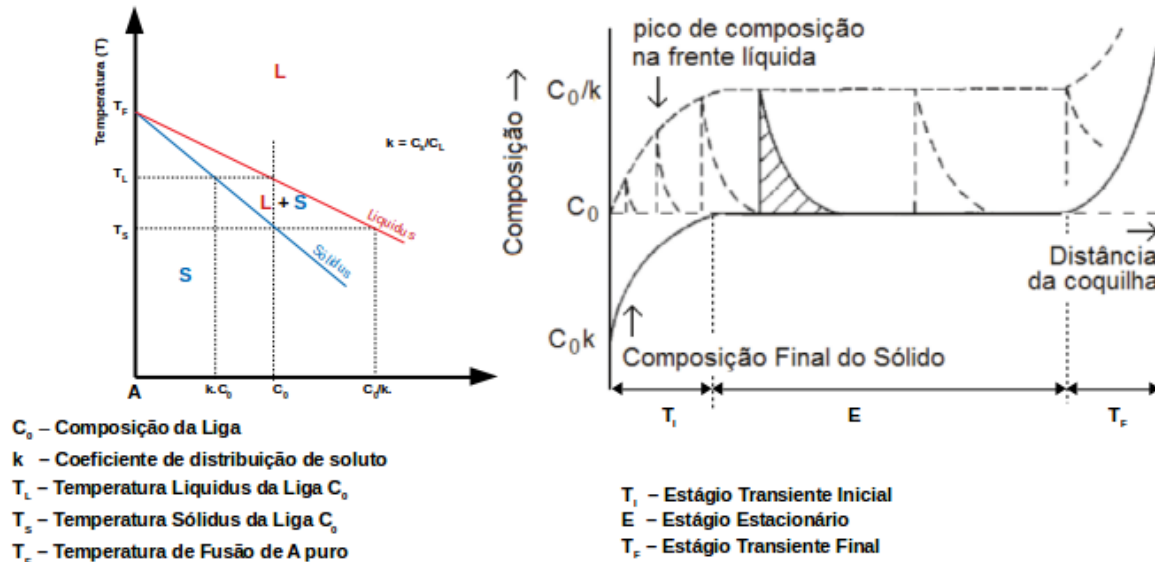


Figura 2.5. – Esquema ilustrativo da solidificação fora de equilíbrio, adaptado de [16].

O estágio estacionário perdura até o momento no qual o comprimento da região líquida remanescente atinja um valor próximo à espessura da camada limite, à frente da interface sólido/líquido, onde ocorre um gradiente composicional.

Nesta condição, com a redução da capacidade de remoção de soluto na fase líquida resultante do fluxo difusivo, haja vista a inexistência de quantidade de metal líquido para que tal processo seja exequível, a composição da fase líquida na interface se eleva ao valor da região estacionária, C_0/k , com o correspondente sólido formado atingindo concentrações superiores às aquelas observadas no estágio estacionário, C_0 , criando-se assim uma zona na qual o processo de solidificação passa por um transiente final [11].

Na Figura 2.6, adaptado de [11], é possível ver um perfil de concentração de soluto ao longo de um material solidificado nas condições fora do equilíbrio como destacadas até aqui.

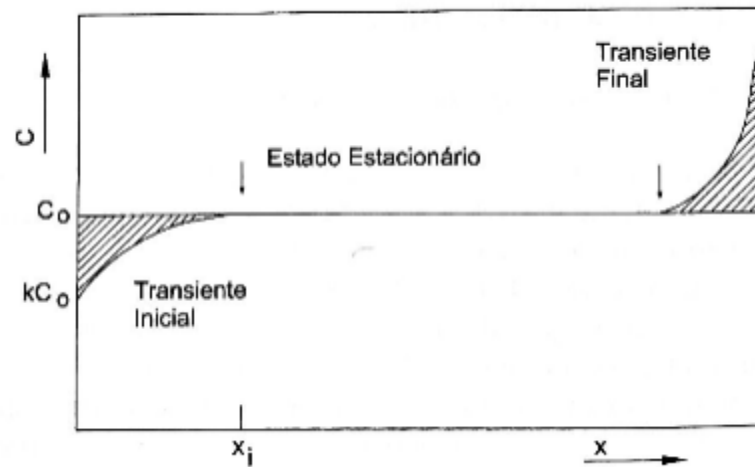


Figura 2.6. – Perfil de concentração de soluto em função da distância, com destaque para regiões onde ocorrem os transientes, inicial e final, e a região estacionária, adaptado de [11].

2.1.3.1 Perfil de valores de temperaturas *liquidus*, T_L , na região de ocorrência de gradiente composicional

Uma vez simplificado o comportamento da curva *liquidus* a uma reta de coeficiente angular igual a m , e coeficiente linear igual à temperatura de fusão da composição onde a concentração do soluto é nulo, T_F , em um intervalo de composição conveniente podemos aproximar a variação da temperatura *liquidus* que é visualizada na camada de ocorrência do gradiente de composição a uma elevação gradual compatível com a variação de composição só que em sentido inverso [15].

Essa variação parte da temperatura de equilíbrio entre o sólido de composição C_0 e líquido de composição C_0/k observado na fronteira sólido líquido que avança, a qual corresponde a temperatura *solidus*, T_S , da liga de composição C_0 , até a temperatura *liquidus*, T_L , da liga de composição C_0 em posições suficientemente distantes da interface para que não sofra o aumento da concentração de soluto por influência da solidificação fora de equilíbrio. Na Figura 2.7 podemos visualizar uma representação gráfica do discutido até aqui

a respeito da formação do perfil de temperatura *liquidus* observado à frente da interface de solidificação, adaptado de [15].

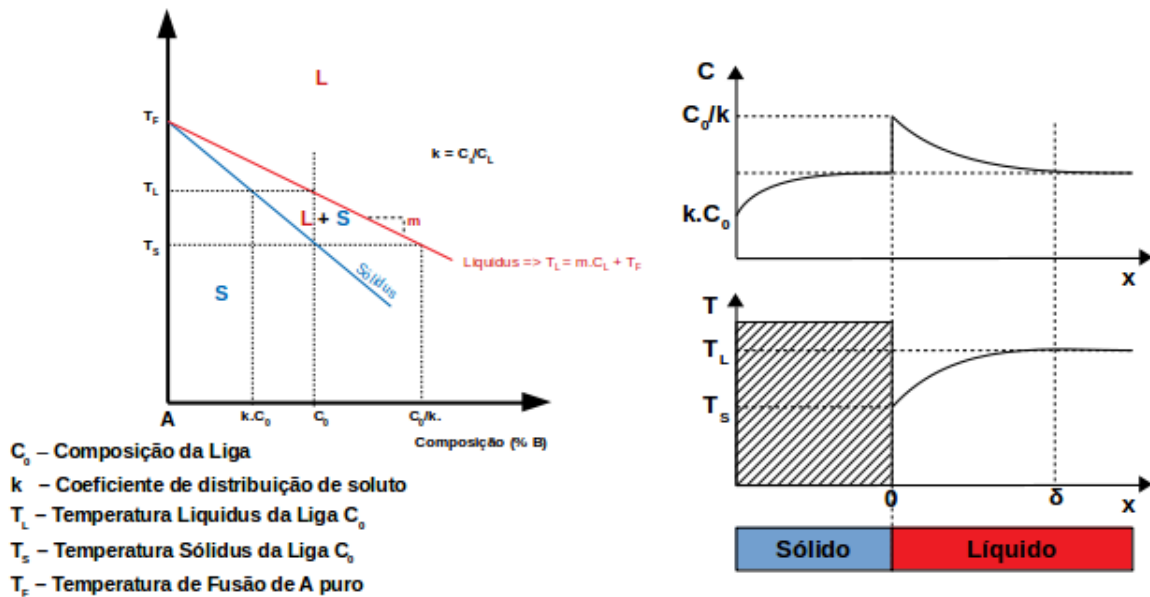


Figura 2.7. – Perfil de temperatura *liquidus* observado à frente da interface de solidificação, adaptado de [15].

2.1.4 Configuração da interface sólido/líquido

O avanço da frente de solidificação só pode ser concretizado quando o líquido a frente da interface possui temperatura igual à temperatura *liquidus* referente a composição local em questão e que seja decrescente ao longo do tempo. Neste processo os fatores de influência são: a composição química da liga, C_0 ; a velocidade de crescimento do sólido, v em mm/s, que uma vez somados darão a forma do gradiente de composição à frente da interface sólido/líquido e, conseqüentemente, a forma do perfil da temperatura *liquidus*, T_L , além da energia liberada pelo processo exotérmico de solidificação; a taxa de resfriamento, \dot{T} em K/s, e o gradiente térmico presente no metal líquido à frente da interface sólido/líquido, G_L em K/mm [11].

Em relação ao gradiente térmico no líquido à frente da fronteira é possível notar que existe um valor crítico, G_{CRIT} , abaixo do qual a temperatura real em

que o líquido se encontra nesta região é menor que a temperatura *liquidus*, tornando assim o estado líquido instável, e acima da qual a temperatura real do líquido se encontra acima da temperatura *liquidus*, tornando assim o estado líquido estável [11].

A instabilidade do estado líquido devido ao fato da temperatura real no líquido estar abaixo da temperatura *liquidus* local, que varia ao longo do perfil de temperatura *liquidus* resultante do gradiente composicional, é denominado super-resfriamento constitucional, SRC, cuja magnitude consiste na distância entre a temperatura real e a temperatura *liquidus* [11,15]

Na Figura 2.8, adaptado de [11], é possível ver a representação da interação entre o gradiente térmico e o perfil de temperatura *liquidus* discutida anteriormente.

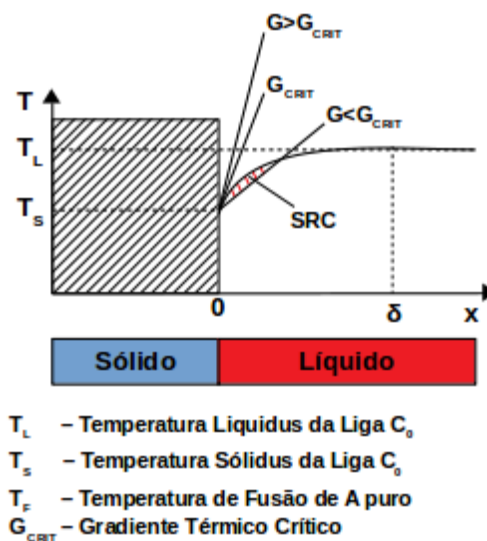


Figura 2.8. – Interação entre o gradiente térmico e o perfil de temperatura *liquidus*, adaptado de [11].

Desconsiderando metais puros, durante essa mudança de fase, o avanço da interface sólido/líquido relacionada a uma liga monofásica em direção antiparalela à extração de calor pode assumir configurações distintas em função da interação dos fatores supracitados, tal comportamento pode ser correlacionado ao comportamento de cristalização primária para as demais ligas. Estas configurações de interface podem ser classificadas em: planar, celular e

dendrítica [15]. Vale ressaltar que as morfologias de interesse em produtos de uso comercial restringem-se a células e dendritas, as quais serão abordadas a seguir.

Na Figura 2.9, adaptado de [11], é possível ver uma representação esquemática das dependências entre variáveis de processo e configuração da interface sólido/líquido.

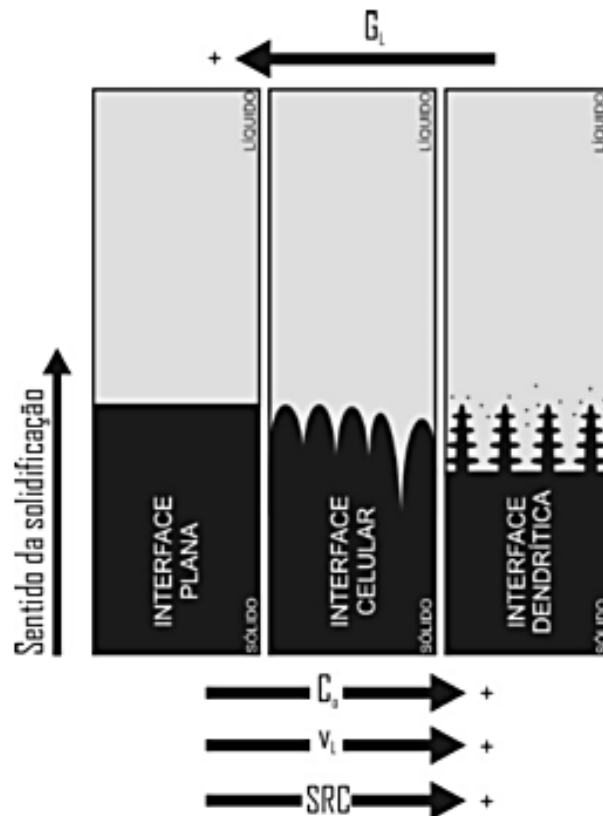


Figura 2.9. – Representação esquemática da atuação dos fatores de influência na formação das estruturas de solidificação: SRC - grau de super-resfriamento; G_L - gradiente térmico à frente da interface; v_L - velocidade da interface sólido/líquido e C_0 - concentração de soluto, adaptado de [11].

2.1.4.1 Estrutura celular

Quando a frente da interface sólido/líquido se encontra em condição super-resfriada pela ação somada do super-resfriamento constitucional e da liberação de energia térmica devido ao processo exotérmico de solidificação, cuja magnitude é dada pelo calor latente de fusão (ΔH_F) e diminui o efeito de super-resfriamento, qualquer protuberância sólida que venha ocorrer na interface terá sua ponta em uma região onde a temperatura real é menor que sua temperatura *liquidus*, produzindo assim sua estabilização [15].

O crescimento dessa protuberância é seguido de rejeição de soluto tanto na frente de sua ponta quanto na direção radial produzindo nesta última direção uma concentração de soluto maior do que em qualquer outro ponto do líquido, fazendo com que a sua forma seja estabilizada haja vista que o líquido circundante se encontra em condição de super-resfriamento suficiente apenas para manter um regime de estacionário de crescimento [15].

Esse fenômeno de estabilização de protuberâncias sólidas ocorre de forma generalizada ao longo da interface degenerando a configuração plana a uma rede de protuberâncias dando origem a interface ou estrutura celular, como exposto na Figura 2.10, adaptado de [15].

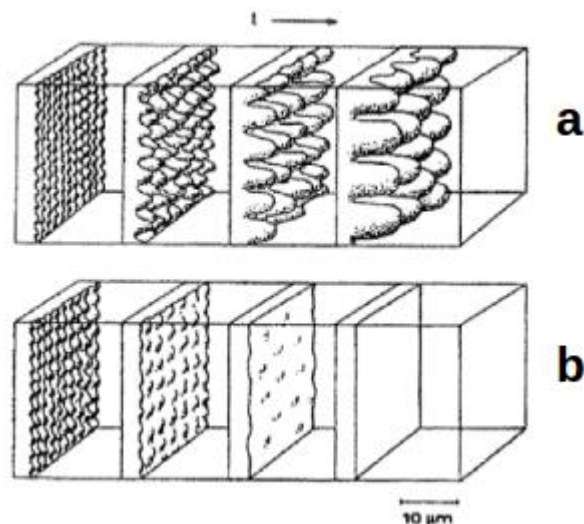


Figura 2.10. – Representação esquemática da estrutura celular: a. Estrutura se instabiliza e origina a estrutura celular; b. Estrutura permanece estável, mantendo configuração plana.

2.1.4.2 Estrutura dendrítica

Nos casos onde o gradiente de temperatura (G_L) é reduzido e a velocidade de deslocamento da interface sólido/líquido (v) aumentada, em relação às variáveis que proporcionam o desenvolvimento celular, o efeito de super-resfriamento constitucional tem sua magnitude elevada assim como a região de sua atuação, dando origem a estrutura ou interface dendrítica [13].

O crescimento de células regulares se dá a velocidades baixas de forma perpendicular à interface sólido e na direção antiparalela à direção de extração de energia térmica de forma praticamente independente da orientação cristalográfica das estruturas sólidas que estão se formando. No caso do crescimento dendrítico, a direção cristalográfica do cristal sendo solidificado passa a ser mandatório, fazendo com que o crescimento desta estrutura possa tomar orientações diferentes da antiparalela à extração de energia térmica.

O aumento da velocidade de deslocamento da interface sólido/líquido (v) traz consigo o surgimento de perturbações laterais, denominadas ramificações ou braços secundários, nas direções perpendiculares à direção de crescimento dos braços onde estas se originam. O desenvolvimento destes braços, com orientação cristalograficamente preferencial, produz a estrutura dendrítica, palavra derivada da palavra grega *δέντρο*, cuja pronuncia é “déndro” e significa árvore [15].

Diferentemente da clara transição entre as estruturas plana e celular, a transição entre as estruturas celular e dendrítica é difusa tendo seu início quando se observa a influência do fator cristalográfico no crescimento e fim com o estabelecimento da estrutura dendrítica com os braços laterais. Nesta região intermediária a estrutura é denominada celular/dendrítica [13].

Os braços secundários, assim como os possíveis terciários e quaternários, possuem sua origem próximo à ponta do braço de início uniformemente espaçados, cuja magnitude cresce à medida que a solidificação avança, fruto da limitação de seu crescimento devido à interação com os outros braços adjacentes, somado ao fenômeno de engrossamento dos braços movidos pela diminuição da energia livre atrelada a superfície [11].

Tomada uma condição de extração de calor unidirecional, o crescimento dendrítico observado possuirá um comportamento de crescimento condicional de dendritas com orientação cristalográfica preferencial de crescimento mais próximas ao paralelismo da direção de extração de calor, no caso do Al igual a $\langle 100 \rangle$, em detrimento das outras dendritas de orientação menos favoráveis que, embora cresçam ao longo de certa distância, serão impedidas pelas dendritas preferenciais já formadas [13].

A determinação dos efeitos das condições de solidificação sobre a microestrutura formada consiste na medição dos espaçamentos primários (λ_1), secundários (λ_2), terciários (λ_3) ou de ordem maior [11].

2.1.4.3 Correlações qualitativas entre parâmetros térmicos e estruturas brutas de fusão

Os parâmetros térmicos de influência na formação microestrutural são: a velocidade de deslocamento da interface sólido/líquido (v), em mm/s; a taxa de resfriamento (\dot{T}) em K/s e o gradiente térmico presente no metal líquido à frente da interface sólido/líquido (G) em K/mm. O parâmetro taxa de resfriamento (\dot{T}) pode ser obtido através da multiplicação dos parâmetros velocidade de deslocamento da interface (v) e gradiente térmico presente no metal líquido à frente da interface sólido/líquido (G) [15], no caso onde não ocorre, ou é desprezado, a convecção térmica no líquido, congruente com o caso da solidificação direcional ascendente.

A Figura 2.11 corresponde a representação gráfica das correlações entre parâmetros térmicos e microestruturas de uma liga típica de intervalo de solidificação igual a 50 K [15].

Nessa representação as retas decrescentes de angulação -45° representam condições onde o parâmetro taxa de resfriamento ($\dot{T}=G.v$) é constante. O aumento da magnitude deste parâmetro se dá a medida que os valores de gradiente térmico (G) e velocidade de deslocamento da interface

sólido/líquido (v) são elevados. A Figura 2.11 nos mostra que a magnitude deste parâmetro é diretamente proporcional ao grau de refinamento da estrutura.

Por sua vez, as faixas em cinza crescentes de angulação 45° estão relacionadas a divisão entre o gradiente térmico (G) e a velocidade de deslocamento da sólido/líquido (v): com G/v valor constante. Valores constantes desta relação entre parâmetros nos informam a ocorrência de mesma micromorfologia de interface. Com a diminuição da magnitude desta relação de parâmetros é possível observar a alteração da seguinte sequência mudança de configuração: planar (abaixo da velocidade crítica, v_{CRIT}), celular e dendrítica, por fim, equiaxial, que embora não seja uma interface, mas sim uma macroestrutura é fruto de um SRC tal que possibilita a evolução de núcleos com configuração de interface dendrítica na região à frente da interface sólido/líquido [15].

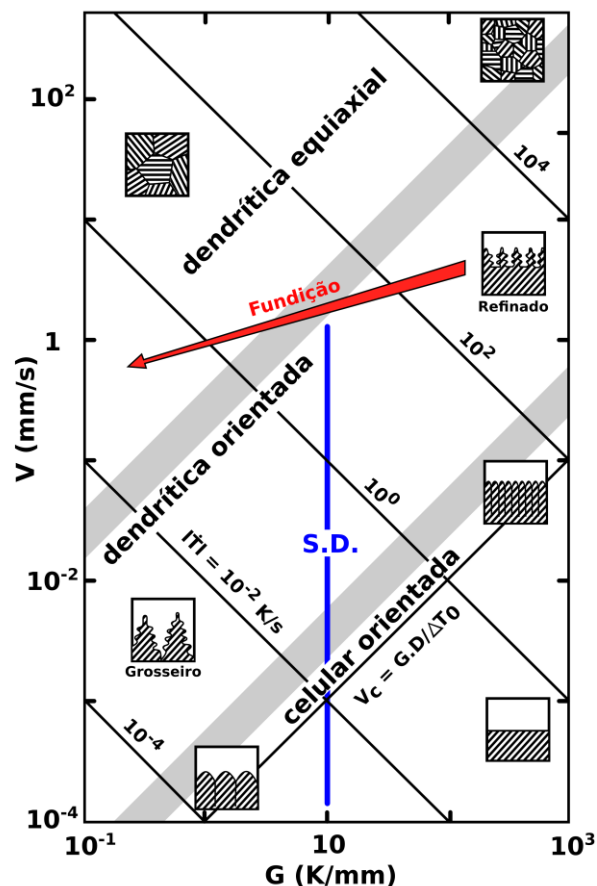


Figura 2.11. – Correlações qualitativas entre parâmetros térmicos de solidificação, refino microestrutural e micromorfologias de interface para uma liga genérica, [15].

2.1.5 Transferência de energia térmica na solidificação

No processo de solidificação direcional ascendente em condição de extração de calor transiente utilizado no presente estudo, assim como nos demais processamentos envolvendo solidificação, a energia térmica tem seu fluxo direcionado do metal líquido para o molde, passando neste caminho pelo metal já solidificado, sendo liberado posteriormente do sistema ao meio ambiente. Em cada um dos trechos citados a transmissão desta energia será realizada através de um, ou mais, modos de transferência de calor. Os modos de transferência de calor são condução, radiação e convecção [17].

A condução consiste no fluxo de calor entre uma região de maior temperatura para uma região de menor temperatura em um mesmo material, ou entre meios em contato, sendo pela atuação de fônons ou elétrons excitados [18].

A radiação térmica consiste no fluxo de calor em sentido contrário ao gradiente térmico e diretamente proporcional em magnitude por meio de ondas eletromagnéticas. Este meio de condução possibilita a transferência de energia sem que exista contato entre os meios [11].

A convecção é um modo de transmissão comum em fluidos que consiste no transporte de energia térmica auxiliado pela geração de fluxos cíclicos de massas com temperaturas diferentes devido a variação de densidade consequente da dilatação térmica associada ao gradiente térmico existente entre os pontos em questão [11].

Além dos modos citados existe o modo de transferência newtoniana que consiste na soma dos três modos citados (condução, convecção, radiação). Este modo ocorre em interfaces em que não há a justaposição perfeitas dos meios com diferenças de temperaturas, como no caso da interface metal molde devido a contração oriunda da solidificação, imperfeições de afinidade físico-química e rugosidade, ou quando a interface de contato não é estabelecido de forma contínua como no caso do resfriamento da chapa base pelo fluxo de água usado no experimento de solidificação direcional

A forma pela qual o calor é extraído no processo de solidificação possui efeito direto na microestrutura final obtida, o que conduzirá a conseqüentes alterações das propriedades mecânicas, sendo estas correlações um dos objetivos pretendidos no presente trabalho.

2.2 MODELOS TEÓRICOS DE CRESCIMENTO DENDRÍTICO

A morfologia usualmente encontrada nos materiais processados através de fundição e lingotamento é dendrítica, sofrendo apenas alterações dos espaçamentos dendríticos ao longo do seu perfil [11].

A correlação entre as variáveis microestruturais e propriedades mecânicas é de vasto conhecimento, sendo que espaçamentos dendríticos menores promovem uma distribuição mais uniforme da segregação devido a sua concentração nas regiões entre as ramificações dendríticas. Esta distribuição mais uniforme favorece o comportamento mecânico do material no estado bruto de fusão, além de levar a redução do tempo de homogeneização nos casos quando tratamentos térmicos posteriores se fazem necessários. Estas conseqüências tornam o controle do espaçamento dendrítico fundamental [11,16].

Ao longo do tempo muitos estudos tentam prever o crescimento dendrítico durante a solidificação através da formulação de modelos teóricos baseados nas características dos materiais (tais como propriedades físicas, composição do material e diagrama de fases do sistema) e variáveis do processo (tais como taxa de resfriamento, \dot{T} , velocidade de deslocamento de interface sólido/líquido, v , gradiente térmico, G_L , e tempo local de solidificação, t_{SL}), além de considerações a respeito de energia superficial da interface sólido/líquido, difusão no sólido e engrossamento das ramificações [11,15].

Tendo em vista a complexidade dos fenômenos envolvidos na solidificação, estes trabalhos em sua grande maioria se concentram na análise de ligas binárias em regime permanente de troca de calor. Portanto os modelos resultantes não são aplicáveis às ligas multicomponentes [11].

Neste âmbito, os modelos teóricos de Bouchardy e Kirkaldy [19] correlacionam o espaçamento dendrítico primário (λ_1) com a taxa de resfriamento através de uma relação diretamente proporcional entre λ_1 e $\dot{T}^{-0,50}$. Nos modelos de Hunt [20], Kurz e Fisher [21] e Trivedi [22] o espaçamento dendrítico primário (λ_1) é correlacionado de forma diretamente proporcional com a relação $G_L^{-1/2} \cdot V^{-1/4}$. Hunt e Lu [23] estabeleceram a relação de dependência entre o espaçamento dendrítico primário (λ_1) e os parâmetros térmicos G_L e V em condições de regime permanente e transiente de extração de calor.

O espaçamento dendrítico secundário (λ_2) foi modelado de forma diretamente proporcional à $V^{-2/3}$ por Bouchardy e Kirkaldy de forma a abranger a condição permanente e transiente de extração de calor [19]. Feurer [24], Mortensen [25] e Kurz e Fisher [15] adotaram o tempo de solidificação (t_{SL}) como variável para processos em regime permanente de extração de calor, propondo a relação diretamente proporcional entre o espaçamento dendrítico secundário (λ_2) e o $t_{SL}^{1/3}$.

A respeito de ligas multicomponentes, Rappaz e Boettinger [26] propuseram a correlação entre o espaçamento dendrítico secundário (λ_2) e o tempo de solidificação (t_{SL}) com o auxílio de um fator M que agrega a contribuição de cada elemento de liga, abrangendo o regime permanente e transiente de troca de calor, equação 2.1 e 2.2.

$$\lambda_2 = 5,5 \cdot (M \cdot t_{SL})^{1/3} \quad (\text{Eq. 2.1})$$

$$M = \frac{-\Gamma}{\sum_{j=1}^n \frac{m_j \cdot (1 - k_j) \cdot (C_{bj} - C_{0j})}{D_j}} \cdot \ln \left(\frac{\sum_{j=1}^n \frac{m_j \cdot (1 - k_j) \cdot C_{bj}}{D_j}}{\sum_{j=1}^n \frac{m_j \cdot (1 - k_j) \cdot C_{0j}}{D_j}} \right) \quad (\text{Eq. 2.2})$$

O fator M pode ser calculado através da equação 2.2, onde: Γ corresponde ao coeficiente de Gibbs-Thomson (que relaciona a variação da temperatura de fusão com a curvatura do cristal); m corresponde à inclinação da linha liquidus; k corresponde ao coeficiente de redistribuição de soluto; D corresponde à

difusividade de soluto no líquido; C_0 corresponde à composição da liga; C_b corresponde à composição do final do líquido na base da dendrita, sempre assumido igual ao eutético e os subscritos j são os valores na equação correspondente a cada elemento que compõe a liga.

Equações experimentais relacionando os espaçamentos dendríticos em função da taxa de resfriamento (\dot{T}) e da velocidade de deslocamento de interface (V) são amplamente encontradas na literatura. Tais expressões são caracterizadas como funções do tipo potência, conforme descrito nas equações 2.3 e 2.4, onde: os índices a e c são multiplicadores obtidos pela curva de ajuste gráfico e os índices b e d são expoentes que podem ser previamente estabelecidos pela recorrência por parte de um número considerável de diversos sistemas de ligas presentes na literatura.

$$\lambda_{(c,1,2,3)} = a \cdot V^b \quad (\text{Eq. 2.3})$$

$$\lambda_{(c,1,2,3)} = c \cdot \dot{T}^d \quad (\text{Eq. 2.4})$$

Nos casos dos espaçamentos celular, dendrítico primário e terciário os expoentes b e d adquirem os valores de $-1,1$ e $-0,55$, respectivamente, no caso dos espaçamentos dendríticos secundários os expoentes b e d adquirem os valores de $-2/3$ e $-1/3$, respectivamente. A consideração destes valores na parametrização das curvas experimentais tem sido utilizada de forma satisfatória por uma grande quantidade de estudos, conforme mostrado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. – Estudos envolvendo medição de espaçamento dendrítico e celular em ligas de alumínio.

Sistemas de ligas	Espaçamento microestrutural	Referência
Al-Cu	λ_1 / λ_2	[27,28]
Al-Si	$\lambda_1 / \lambda_2 / \lambda_3$	[29,30]
Al-Fe	λ_c	[31]
Al-Sn	λ_1 / λ_2	[32]
Al-Ni	λ_1 / λ_2	[33]
Al-Ag	λ_1 / λ_2	[34,35]
Al-In	λ_c	[36]
Al-Cu-Si (Al-6%Cu-1%Si e Al-6%Cu-4%Si)	$\lambda_1 / \lambda_2 / \lambda_3$	[37]
Al-Cu-Si (Al-5,5%Cu-3%Si e Al-9%Cu-3%Si)	$\lambda_1 / \lambda_2 / \lambda_3$	[38]
Al-Si-Cu (Al-3%Cu-11%Si e Al-4,5%Cu-11%Si)	$\lambda_1 / \lambda_2 / \lambda_3$	[39]
Al-Mg-Si	$\lambda_1 / \lambda_2 / \lambda_3$	[40]
Al-Mg-Fe	λ_1 / λ_2	[41]

2.3 SISTEMAS EUTÉTICOS E MODELOS DE CRESCIMENTO

Sistemas eutéticos são aqueles caracterizados pela ocorrência de, pelo menos, uma composição com ponto de fusão menor que as fases constituintes do microconstituente eutético. Esta característica de menor ponto de fusão é o motivo do termo eutético, derivação da palavra grega *ευτηκτικό*, cuja pronúncia é “eftiktikó”, que significa facilmente derretido ou dissolvido [15].

As características que definem um sistema eutético simples são: a completa solubilidade no estado líquido e solubilidade parcial no estado sólido.

Nestes sistemas as linhas *liquidus* encontram-se no ponto eutético, ponto no qual se encontra também a curva horizontal relacionada a temperatura eutética que conecta as duas soluções sólidas terminais que compõem o microconstituente em questão [18].

Na Figura 2.12, adaptado de [11], é possível observar um esquema simplificado das microestruturas em função da composição para um sistema eutético simples.

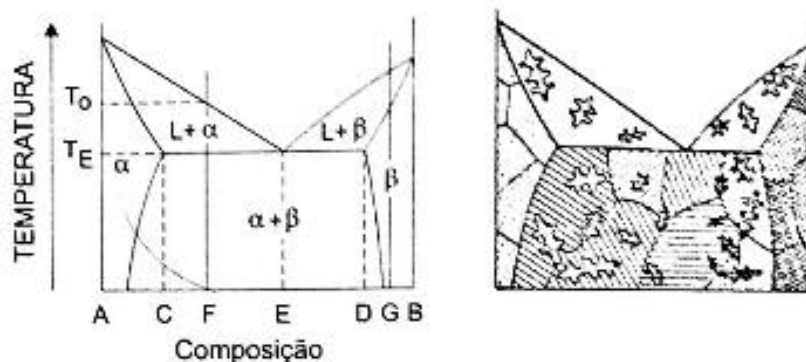


Figura 2.12. – Representação de um diagrama de fase eutético simples e as microestruturas possíveis em função da composição, adaptado de [11].

Os processos de solidificação transcorridos em intervalos de solidificação podem ser tratados de forma semelhante aos casos de ligas monofásicas, como descrito anteriormente. Por sua vez, em ligas de composição eutética a solidificação ocorre com a formação simultânea de duas ou mais fases sólidas, como, por exemplo, nos casos de reações eutéticas binárias invariantes, caso observado nas ligas binárias, ($L \rightarrow \alpha + \beta$) como o exposto na Figura 2.12, e ternárias ($L \rightarrow \alpha + \beta + \gamma$) [11].

Em processos de solidificação fora do equilíbrio de ligas pertencentes ao intervalo de solubilidade, correspondente às ligas pertencentes aos intervalos de composição AC e DG no caso da Figura 2.12, pode ser observada a formação de certa quantidade de microestrutura eutética nas regiões finais de solidificação caso a concentração de soluto à frente da interface do sólido consiga atingir a composição eutética [11].

2.3.1 Classificação das ligas eutéticas

As ligas eutéticas podem ser classificadas em função do tipo de crescimento (cooperativo ou divorciado) e organização das fases (regular, regular complexa e irregular) [11,13,15].

No tipo de crescimento divorciado as fases constituintes desenvolvem-se de forma independente, sem troca direta de soluto entre as fases sólidas

Um exemplo deste tipo de crescimento pode ser visto no eutético composto por grafita esferoidal e austenita, no qual a grafita é formada no líquido com geometria esférica e dendritas de austenita se desenvolvem ao mesmo tempo de forma independente. Com o avanço da solidificação, a grafita é englobada pela austenita e seu crescimento passa a ocorrer por difusão de C no estado sólido [13].

No tipo de crescimento cooperativo, de forma contrária à anterior, as fases constituintes crescem concomitantemente através de difusão de curto alcance entre os solutos das fases em crescimento na frente da interface em evolução, em virtude da disparidade da constituição de cada fase sólida formada em relação à fase líquida original [11,13,15].

As microestruturas produzidas por esse tipo de crescimento podem ser classificadas quanto a organização das fases em estruturas regulares, regulares complexas e irregulares [11,15].

As estruturas eutéticas regulares consistem em sua grande maioria de microestruturas lamelares ou fibrosas (constituídas de barras finas ou lâminas), sendo possível ainda a ocorrência de microestruturas globulares, dentre as quais as microestruturas fibrosas e lamelares apresentam grandes possibilidades de aplicação, haja vista a anisotropia resultante do ordenamento das fases [11,15] Na Figura 2.13, adaptada de [42], é possível ver uma ilustração explicativa das morfologias regulares supracitadas.

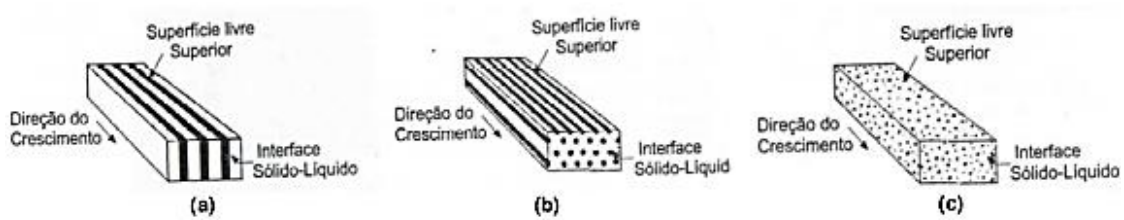


Figura 2.13. – Representação esquemática de estruturas eutéticas, adaptadas de [42]: a. lamelar; b. fibrosa; c. globular.

No crescimento dos eutéticos regulares, a determinação da estrutura que será formada está intimamente relacionado a fração volumétrica das fases constituintes e à energia interfacial. Considerando as ligas binárias, nos casos onde as frações volumétricas são aproximadamente iguais a tendência é a formação da estrutura lamelar, por sua vez, no caso onde a fração volumétrica de uma das fases é menor que 25% em relação a outra a estrutura predominante será fibrosa [15].

A morfologia fibrosa ocorre pois a área interfacial criada é menor que a correspondente a estrutura lamelar para um determinado espaçamento interfásico, diminuindo assim a energia superficial correlata ao sistema.

Essa morfologia não é observada quando a fase com menor volume em questão apresenta morfologia de interface facetada. Neste caso, devido à alta anisotropia interfacial, a menor energia é atingida pela formação de uma estrutura lamelar na qual os planos de menor energia da fase altamente facetada se alinha paralelamente a fronteira entre as fases [15]. As estruturas eutéticas regulares complexas são compostas, no caso das ligas binárias, por duas regiões de aspectos distintos, uma seguindo um padrão regular repetitivo e outra com orientação ao acaso [11,15].

Essa morfologia ocorre entre fases de crescimento estrutural diferentes, no caso de ligas binárias, uma facetada e outra difusa, e é resultante das diferenças de super-resfriamento necessário para o desenvolvimento do crescimento de fases. As fases facetadas necessitam de um super-resfriamento com magnitude maior que o necessário as fases difusas, por volta de 1°C a 2°C e $0,02^{\circ}\text{C}$ respectivamente, fator que acarreta o ligeiro atraso da fase facetada

em relação à difusa na interface sólido/líquido. Esta configuração pode não permanecer estável através do avanço da fase difusa sobre a fase facetada, forçando a ramificação da fase facetada no transcorrer da solidificação e imprimindo certo grau de irregularidade a estrutura do eutético [11].

As estruturas irregulares, por sua vez, apresentam uma orientação ao acaso dos seus constituintes [11].

2.3.2 Estabilidade da interface eutética

2.3.2.1 Ligas binárias eutéticas

Nas ligas polifásicas a ocorrência do super-resfriamento também é um indício de instabilização da interface sólido/líquido, contudo, assim como as ligas monofásicas, podem assumir uma interface sólido/líquido plana, embora seja acompanhada de um conjunto mais complexo de movimentos difusivos na direção concordante e perpendicular ao crescimento. A estabilidade desta estrutura de crescimento é dependente, assim como no caso das ligas monofásicas, dos parâmetros térmicos de gradiente térmico (G) e velocidade de crescimento (v), sendo esta última mais expressiva devido à necessidade de compatibilização do avanço das fases constituintes [11].

No que se refere a composição, as ligas de composições eutéticas com microestrutura regular embora apresentem um pequeno super-resfriamento constitucional, devido à natureza difusiva cooperativa de solidificação, usualmente não apresentam estruturas dendríticas. Naquelas com microestrutura regular complexa a formação de dendritas pode ocorrer em condições de processamento cujo gradiente térmico seja suficientemente pequeno. Outro ponto a ser ponderado sobre a instabilidade de interface para ligas de composição eutéticas diz respeito à velocidade de crescimento que em caso de grande magnitude fomentará eventualmente a formação de estruturas celulares e/ou dendríticas [11].

A adição de impurezas a uma liga de composição eutética proporcionará a geração de um gradiente constitucional à frente da interface sólida/líquida que

avança e, conseqüentemente, a ocorrência de super-resfriamento constitucional. O aumento da quantidade de impureza contida influenciará na mudança da estrutura da interface de planar para celular e, por fim, dendrítica, caso os super-resfriamento causado pelas condições de processamento e quantidade de impureza seja suficiente [11,15].

2.3.2.2 Ligas ternárias eutéticas

Nas ligas ternárias eutéticas as três fases sólidas que serão produzidas a partir de um líquido de composição eutética podem se manifestar desde uma microestrutura simples constituída de lamelas alternadas de cada fase até configurações complexas. Na Figura 2.14, adaptado de [43], é possível ver uma representação de algumas possíveis formas de crescimento de eutéticos ternários.

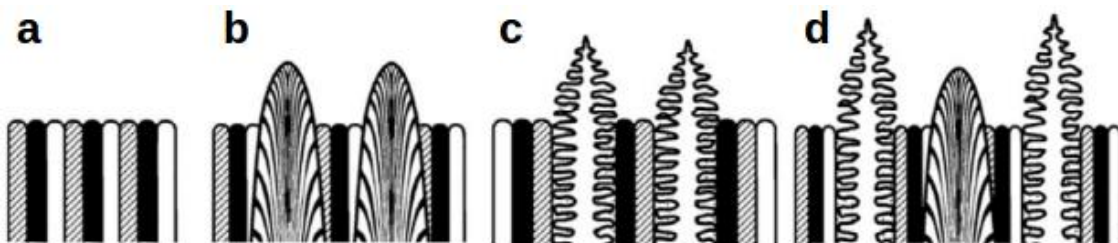


Figura 2.14. – Microestrutura de uma liga ternária com composição eutética formada por: a. eutético ternário planar; b. eutético ternário + dendrita de duas fases; c. eutético ternário + dendrita de fase única e d. eutético ternário+dendrita de duas fases+dendrita de fase única, adaptado de [43].

Dentre os mecanismos envolvidos no desenvolvimento destas configurações microestruturais é possível destacar a dinâmica Mullins-Sekerka a partir da qual foi possível a comprovação teórica da instabilização da interface sólido/líquido de um microconstituente eutético de caráter binário em função do superresfriamento constitucional criado pela segregação de um terceiro

elemento. Dependendo da magnitude da velocidade de crescimento da interface do sólido do microconstituente em questão é possível observar a formação de uma morfologia celular, para velocidades próximas à uma velocidade limite inferior, ou dendrítica, para velocidades maiores [44].

2.3.3 Conceito de zona acoplada

Ligas pró-eutéticas são aquelas que possuem uma composição próxima à composição eutética e, devido sua disparidade com a mesma, apresentam a formação de uma fase primária, no caso da liga dada como exemplo na Figura 2.12, antes da solidificação da fase eutética [11].

A obtenção de microestruturas puramente eutéticas a partir de ligas pró-eutéticas é possível pela existência da condição cinética de crescimento envolvida na solidificação. Nestes casos a ocorrência de acoplamentos difusivos de alta eficiência no crescimento do microconstituente eutético pode superar a velocidade de crescimento de uma única fase, impedindo-a de se formar quando a composição em questão é submetida a velocidades de crescimento (v) suficientemente altas [11,45].

Devido a esse motivo é possível a expansão da faixa composicional para obtenção de microestruturas puramente eutéticas com frações volumétricas que respeite a composição da liga em questão, proporção diferente àquela encontrada na composição eutética, caso satisfeita as condições de processamento que viabilizem a velocidade de resfriamento necessária [11,45].

As condições de composição dependente da velocidade de crescimento do sólido podem ser expostas nos diagramas de fase pela produção de zonas de crescimento acoplado [11,45].

No caso dos eutéticos regulares esta zona se apresenta de forma bastante simétrica abaixo do ponto eutético. No caso de eutéticos regulares complexos, existe uma assimetria desta zona deslocada no sentido de composições onde a fase de cristalização primária é facetada pois uma vez que o processo de solidificação da estrutura eutética é desacelerado, pelo

crescimento mais lento da fase facetada, a condição cinética para a geração da zona acoplada será melhor quando o crescimento da fase pré eutética, concorrente ao crescimento do tipo eutético, se dá de forma mais lenta [11,45].

Na Figura 2.15, é possível ver uma representação dos diagramas de fases com zonas acopladas para o caso onde as duas fases são difusas (a) e para o caso em que uma fase é facetada, β , (b). Ainda nesta Figura, cabe salientar que a variação da área da zona acoplada varia com a temperatura devido a uma correlação entre esta e a velocidade de crescimento necessária a fim de se obter microestrutura totalmente eutética [11,45].

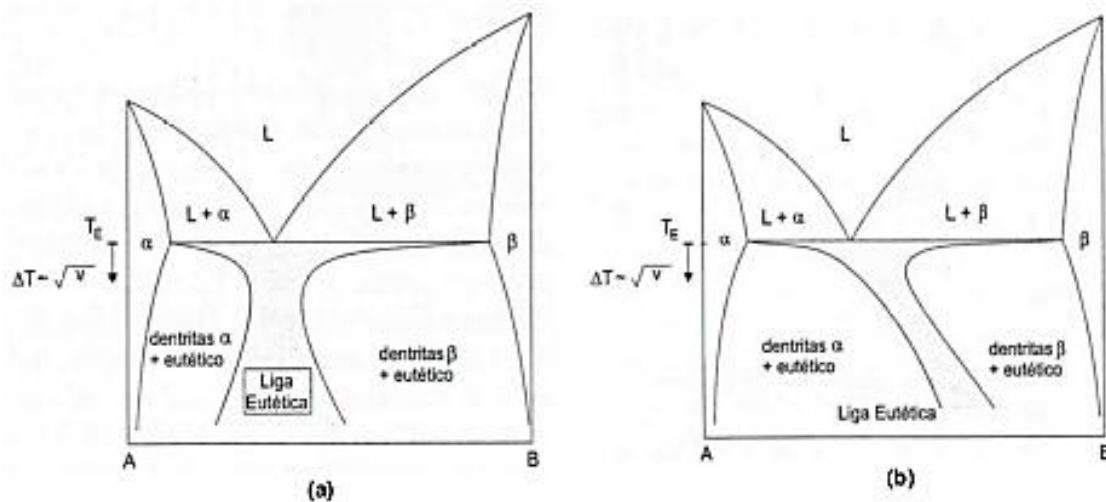


Figura 2.15. – Diagramas de fases com zonas acopladas para o caso onde: a. as duas fases são difusas; b. uma fase β é facetada, adaptado de [11].

2.3.4 Modelos teóricos de crescimento eutético

De forma geral, considerando uma estrutura lamelar de um eutético binário, o aumento da velocidade de crescimento do sólido faz com que ocorra a diminuição da quantidade de soluto segregado até o centro da lamela adjacente, devido ao menor tempo disponível, impondo assim uma dificuldade de crescimento da estrutura. Esta dificuldade cinética de segregação faz com que ocorra um acúmulo de soluto na frente do centro da lamela promovendo a

nucleação e crescimento da fase onde este soluto é o componente majoritário, a mesma que a adjacente a lamela inicial. Este processo proporciona uma diminuição do espaçamento eutético (λ_e), logo o aumento da velocidade de crescimento (V) é inversamente proporcional ao espaçamento eutético (λ_e) [46].

Em relação a modelos teóricos de crescimento da estrutura eutética, Jackson e Hunt [46] desenvolveram uma correlação para ligas binárias na qual o espaçamento eutético (λ_e) é dependente de $v^{-1/2}$, velocidade de deslocamento da interface para o caso das morfologias regulares. Segundo MacCartney [47], este modelamento pode ser extensível para o crescimento eutético binário univariante de um sistema eutético ternário simples, caso do sistema estudado no presente trabalho.

2.4 LIGAS AL-CU-SI: CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES

O sistema Al-Cu-Si não apresenta a formação de um composto ternário e na região estudada deste sistema as fases em equilíbrio com a fase alumínio, de estrutura cúbica de face centrada, são o intermetálico Al_2Cu , de estrutura tetragonal de corpo centrado, e Si, de estrutura do tipo diamante [2,48].

A reação eutética ternária presente neste sistema, segundo Mondolfo [48], ocorre entre 520-525°C e consiste na transformação da fase líquida, de composição, em porcentagem mássica, 26-31% de Cu, 5-6,5% de Si e o restante composto por Al, nas fases α -Al, Al_2Cu e Si. Contudo Ponweiser e Klaus em um trabalho mais recente [9], mostraram, mais especificamente, que em condição de equilíbrio esta reação invariante ocorre na temperatura de 522°C no líquido de composição, em porcentagem mássica, 26,8% de Cu, 5,3% de Si e 67,9% de Al dando origem às fases α -Al (92,8% de Al, 5,7% de Cu e 1,5% de Si), Al_2Cu - θ (47,9% de Al, 51,4% de Cu e 0,7% de Si) e Si (100% de Si).

A adição de Cu influencia no aumento da resistência da fase alumínio pelos processos de endurecimento por solução sólida e precipitação; melhora a fundibilidade de ligas Al-Si (além de diminuir o tamanhos das suas estruturas eutéticas); diminui a usinabilidade e induz a esferoidização dos precipitados de

Si mesmo em pequenas quantidades, deixando de apresentar assim o formato de placa característico [48–50].

A adição de Si, por sua vez, aumenta a fluidez da liga em relação a uma liga binária Al-Cu, tende a acelerar o processo de envelhecimento e é muito mais efetivo na redução do coeficiente de expansão térmica que o Cu. Em efeito conjunto, é observado um aumento no tamanho do comprimento da dendrita e diminuição do espaçamento dendrítico com a elevação da razão entre os elementos de liga Si/Cu [48,49].

A condutividade térmica das ligas do sistema Al-Cu-Si na região de alta concentração de alumínio não apresenta variações apreciáveis de magnitude do coeficiente de condutividade térmica, apresentando valores na ordem de $2,10^{-2}$ W/m.K [48].

No que se refere à magnitude de formação sólida é possível desconsiderar a solubilidade do Cu em Si assim como a solubilidade do Si em Al_2Cu . A solubilidade mútua máxima de Cu e Si no alumínio na temperatura eutética, $525^{\circ}C$, é de respectivamente 4,5% e 1,1%, e decresce com a diminuição da temperatura como descrito na Tabela 3.1 [49]. Esta baixa solubilidade entre os elementos propicia a confecção de estruturas, e conseqüentemente propriedades, específicas através do controle das variáveis de processo de solidificação e da composição química [7].

Tabela 2.2. – Variação da solubilidade dos elementos de liga em alumínio, adaptado de [49].

Temperatura ($^{\circ}C$)	Cu (% em peso)	Si (% em peso)
500	4,1	0,85
460	3,6	0,6
400	1,5	0,25
300	0,4	0,1

Na Figura 2.16 é possível ver uma representação da seção do diagrama ternário Al-Cu-Si na área estudada [48] com destaque para as posições das composições estudadas no presente trabalho. Enquanto que na Figura 2.17 é

possível ver as composições estudadas em uma representação ternária originária em [51], com a ilustração das fases formadas por área.

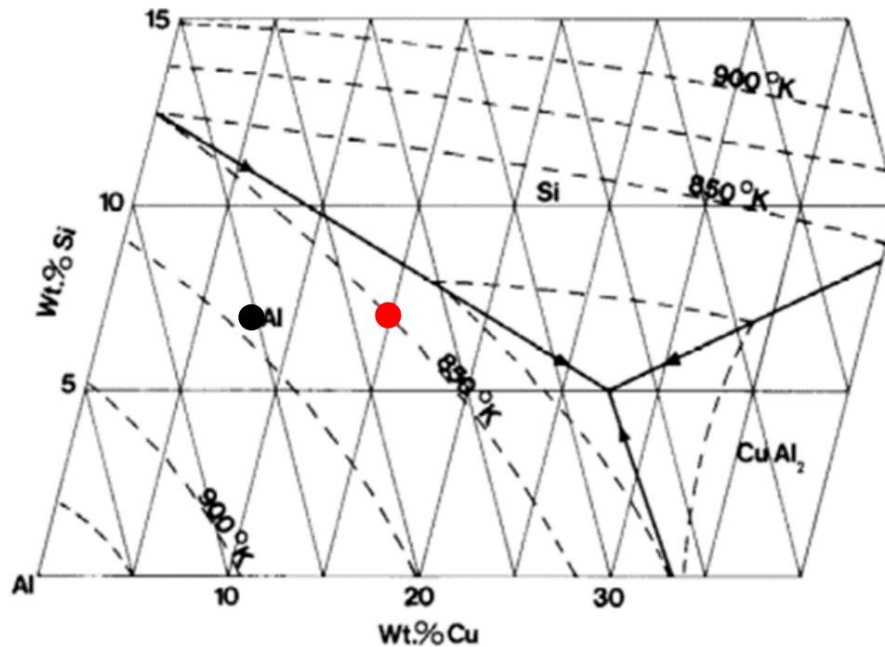


Figura 2.16. – Região rica em Al do sistema ternário Al-Cu-Si, adaptado de [48].

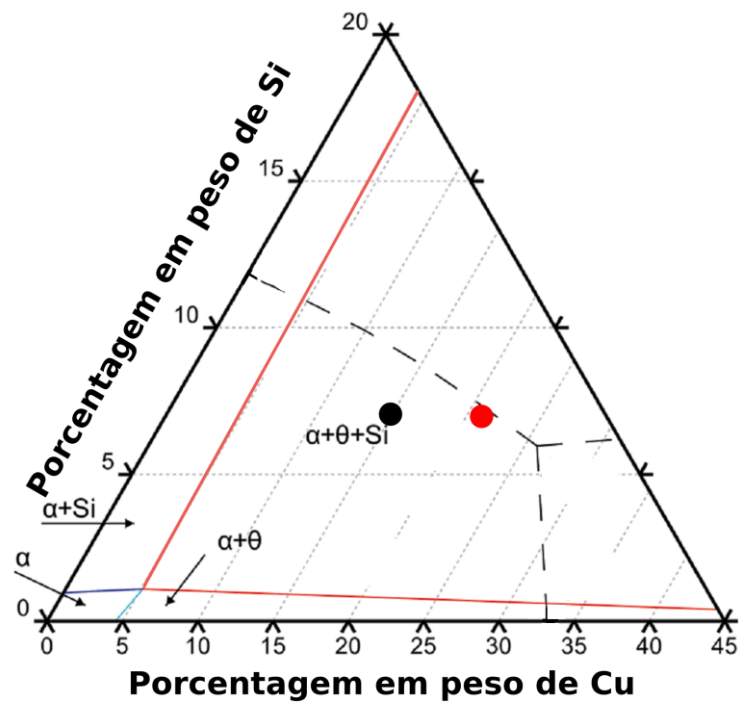


Figura 2.17. – Região rica em Al do sistema ternário Al-Cu-Si, adaptado de [51].

Na Tabela 2.3 é possível visualizar de forma qualitativa como as ligas do sistema Al-Cu-Si se apresentam em comparação com outros sistemas de ligas de Al, adaptado de [49].

Tabela 2.3 – Comparação qualitativa de propriedades exibidas por alguns sistemas de ligas de Al.

	Al-Si	Al-Cu	Al-Mg	Al-Si-Cu	Al-Si-Mg	Al-Si-Cu-Mg
Resistência Mecânica	1	3	1-2	2	2	2-3
Conformabilidade	2	3	3	1-2	1-2	1
Estabilidade térmica	1	3	1	2	1	2
Resistência à corrosão	2	1	3	1	2	1
Propriedades do fundido	3	1	1-2	2-3	3	2-3
Soldabilidade	3	1-2	3	3	3	3
1: nível baixo; 2 nível intermediário; 3 nível alto.						

2.5 ASPECTOS MICROESTRUTURAIS DAS LIGAS AL-CU-SI.

O processo de solidificação de uma liga segue uma sequência de reações de produção de fases sólidas a partir da fase líquida, denominado caminho de solidificação, que varia em função da composição inicial do metal líquido, coincidente com a composição da liga a ser solidificada, da taxa de resfriamento e da natureza dos elementos químicos presentes.

A taxa de resfriamento, variável de processo, em conjunto com a natureza dos elementos químicos presentes, variável composicional, informa quão

próximo a solidificação transcorreu da situação de equilíbrio, na qual ocorre difusão total dos elementos tanto nas fases sólidas quanto na fase líquida.

A variável composicional estabelece a cinética do processo de difusão que é diretamente relacionada à facilidade de estabelecimento da condição de equilíbrio. A cinética de difusão será maior nos casos em que os elementos formam solução sólida intersticial com a primeira fase solidificada, em relação aos casos em que os elementos formam solução sólida substitucional,

Por sua vez, a variável de processo estabelece as condições nas quais a solidificação transcorre, sendo que taxas de resfriamento menores proporcionam maior tempo de solidificação possibilitando assim a aproximação da condição da solidificação em direção ao equilíbrio.

Considerando a posição das ligas estudadas, a saber Al-15%Cu-7%Si e Al-22%Cu-7%Si, no sistema ternário Al-Cu-Si e baseando em informações disponíveis em [1,51], as quais foram respaldadas tanto por simulações termodinâmicas como também experimentalmente durante o presente trabalho, o caminho de solidificação das ligas estudadas consiste na sequência de solidificação primária de α -Al, seguido da ocorrência da reação eutética binária univariante de α -Al e Si e por fim, a reação eutética ternária invariante de α -Al, Al_2Cu e Si.

A Figura 2.18 mostra uma microestrutura típica de equilíbrio eutético ternário composto por α -Al (região branca), Al_2Cu (região preta) e Si (região cinza), [51].

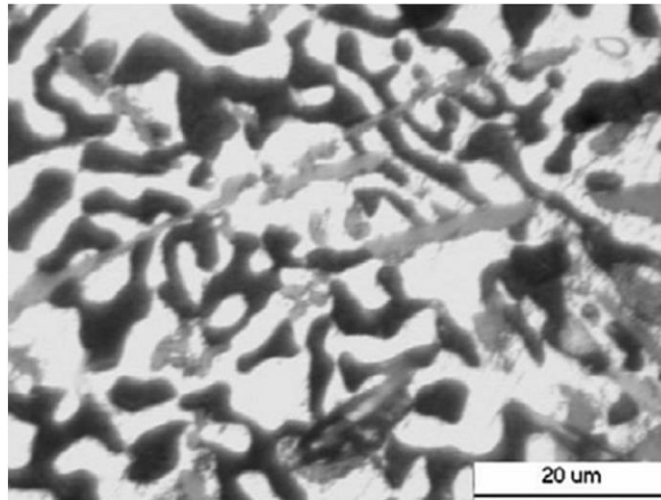


Figura 2.18. – Microestrutura típica de equilíbrio do eutético ternário Al-Cu-Si [51].

A respeito da segunda etapa do caminho de solidificação das ligas estudadas, a reação eutética univariante de formação de α -Al e Si, foi verificado por Nogita et al [52] a possibilidade da formação de Si de morfologia semelhante ao apresentado pelo Si primário em ligas Al-Si hipoeutéticas, o mecanismo responsável por esta formação inesperada foi mais detalhada em [53] por Li et al.

O termo hipo ou hipereutético se torna mais confuso em um sistema ternário, como o estudado no presente trabalho, uma vez que neste tipo de sistema o caminho de solidificação não fica restrito em uma linha como nos casos dos sistemas binários. A consideração mais adequada aos sistemas ternários reside na ordem de solidificação e o grau de liberdade que cada reação apresenta.

Levando esse conceito para o sistema binário Al-Si, podemos interpretar as ligas hipoeutéticas como aquelas que experimentam a solidificação primária de α -Al seguido de uma reação eutética binária invariante até a total solidificação. Com este conceito em mente o trabalho de Nogita [52] pode ser extensível ao entendimento do presente estudo, no qual temos o mesmo caminho nos estágios iniciais de solidificação de ambas as ligas estudadas.

Nogita et al em seu artigo [52] relataram que no estágio inicial de solidificação das ligas hipoeutéticas Al-Si a formação do gradiente composicional

à frente da dendrita de α -Al, durante seu crescimento, acarreta na concentração local de Si e outros elementos presentes no metal líquido, em especial aqueles elementos de baixa solubilidade em Al.

Durante esse processo, nessa região enriquecida em soluto, foi descrito também a possibilidade de ocorrência de partículas AIP (fosfeto de alumínio), oriundas de reação no local somado àquelas estabilizadas no líquido anteriormente, no caso da existência de P em quantidade suficiente, Figura 3.4 (a), adaptado de [52].

O AIP quando em quantidade e tamanho propício irá atuar na nucleação heterogênea de Si nesta interface de gradiente composicional onde a concentração de Si é elevada, dando origem a formação de morfologias semelhantes àquela apresentada pelo Si primário, e o início da solidificação da fase eutética a partir dessa estrutura, Figura 2.19 (b), adaptado de [52], com a fase Al cristalograficamente orientada em relação à dendrita de Al como mostrado em [54,55]

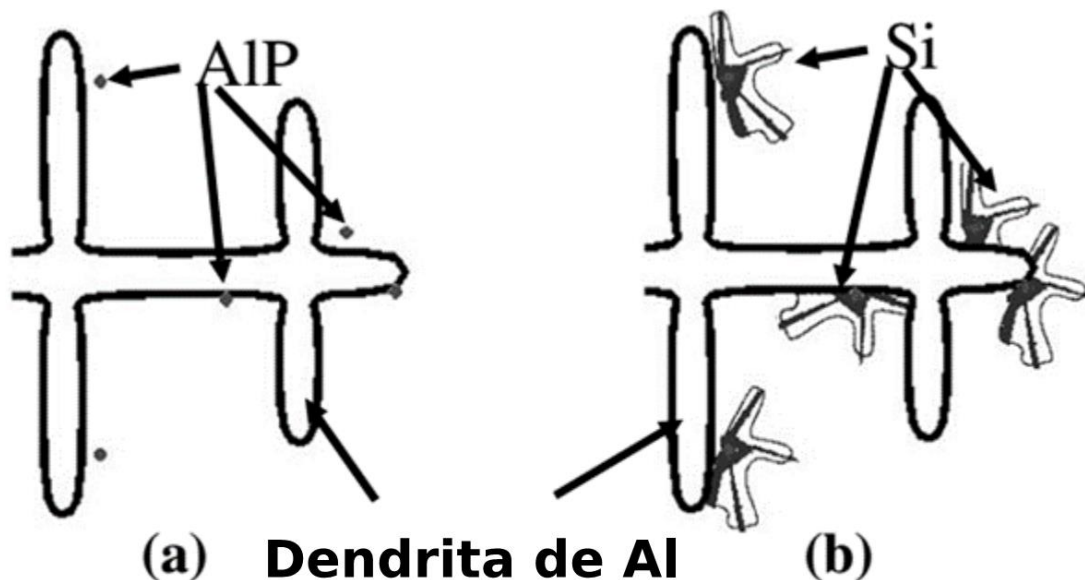


Figura 2.19. – Formação de Si poligonal em ligas Al-Si hipoeutéticas, [52].

Em [53] é revelado que a existência de concentrações superiores de 3 ppm já são o bastante para a formação de partículas de AIP com tamanho

suficiente para a nucleação de Si com morfologia de Si primário, concentração a qual não é rara em Al primário com pureza comercial.

Outro fator a ser considerado ainda a respeito destas etapas iniciais do caminho de solidificação das ligas presentes neste estudo é a influência do Cu na nucleação e morfologia da estrutura eutética em ligas Al-Si-Cu presentes na região de cristalização primária do Al. Em [50] o estudo das ligas Al-10%Si-4%Cu, Al-10%Si-6%Cu e Al-10%Si-10%Cu informa que o aumento do Cu influencia no aumento no número de partículas de Si poliedrais, provavelmente pelo aumento do superresfriamento constitucional na frente de solidificação, e a ocorrência do encapsulamento destas em zonas circulares de Al, provavelmente pelo aumento da concentração de Al nas regiões circunvizinhas resultante do acúmulo de Si nas partículas poliedrais. A Figura 2.20, adaptada de [50], exhibe essa influência do Cu nas ligas Al-Cu-Si, assim como outros indícios da ação de partículas de AIP na nucleação do Si poliedral (morfologias circuladas em preto).

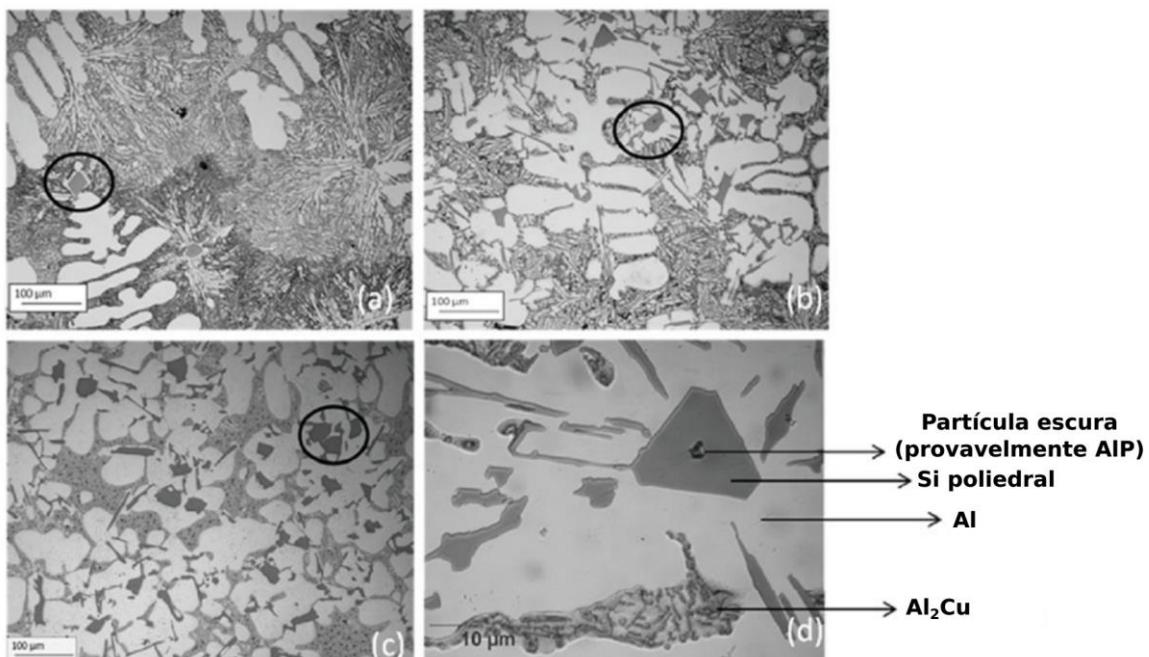


Figura 2.20. – Micrografias das amostras Al-10%Si-4%Cu (a), Al-10%Si-6%Cu (b), Al-10%Si-10%Cu (c) e do Si poliedral em maior detalhe (d), [50].

A respeito da fase final da solidificação das ligas estudadas, a reação eutética ternária invariante de formação de α -Al, Al_2Cu - θ e Si foi verificada por Zhao et al [1] a possibilidade da ocorrência de duas morfologias, uma resultante do crescimento acoplado entre as fases gerando certa orientação das fases e a outra resultante do crescimento divorciado das fases em questão gerando uma estrutura desorientada. O esquema destas duas possibilidades morfológicas se encontram na Figura 2.21, adaptada de [1].

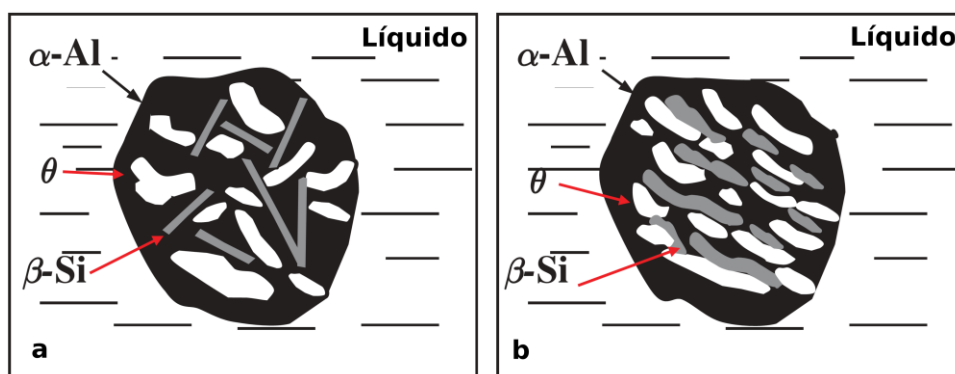


Figura 2.21. – Morfologias do eutético ternário Al-Al₂Cu-Si: (a) resultante do crescimento divorciado e (b) resultante do crescimento acoplado, adaptado de [1].

Zhao et al [1] demonstraram que em condições de pouca concentração de Cu inicial e taxas maiores de resfriamento a morfologia resultante do crescimento acoplado é visualizado. De maneira oposta, a morfologia resultante do crescimento divorciado é visualizada quando temos uma composição de Cu alta ou quando a taxa de resfriamento é relativamente baixa.

Outra possibilidade estrutural para ligas de composição eutética é a morfologia bimodal multi-escala estudada em [2,4,6–8]. Nesta possibilidade a liga apresenta 2 morfologias distintas em composição e escala. Mais especificamente, a microestrutura final é composta por um microconstituente eutético de caráter binário composto pelas fases Al e Al_2Cu de morfologia celular e um microconstituente eutético ternário composto pelas fases Al e Al_2Cu e Si em uma escala de tamanho inferior à estrutura celular, compondo assim a matriz da microestrutura. Quando estas microestruturas adquirem escalas

submicrométricas ou menores adquirem o nome de eutéticos ultrafinos [2,7,8] assunto pelo qual a comunidade científica vem se interessando devido às ótimas propriedades mecânicas em compressão que ligas Al-Cu-Si com estas características vem apresentando. Na Figura 2.22, adaptada de [2], é mostrada uma imagem desta possibilidade morfológica da liga de composição Al-26%Cu-5,3%Si submetida à alta taxa de resfriamento através da técnica “suction casting”.

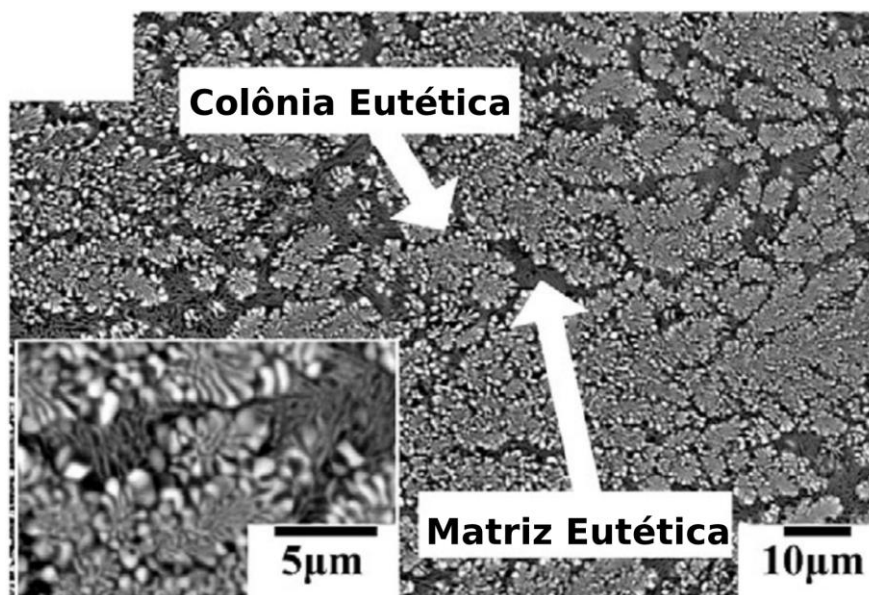


Figura 2.22. – Estrutura bimodal eutética da liga Al-26%Cu-5,3%Si, adaptado de [2].

2.6 COMPORTAMENTO MECÂNICO DAS LIGAS AL-CU-SI.

Compósitos eutéticos originados de composições ricas em Al do sistema ternário Al-Cu-Si, produzidas por solidificação em “suction casting”, foram estudadas por Kim et al [2]. Embora este processo esteja vinculado à altas taxas de resfriamento e, conseqüentemente, à microestruturas altamente refinadas, os conceitos gerais avaliados podem ser aplicados de forma mais abrangente.

Neste estudo foi constatado que as fases primárias desempenharam o papel principal nas propriedades mecânicas macroscópicas, sendo que, como

esperado, a ocorrência da fase primária α -Al atua no aumento da plasticidade global enquanto que a ocorrência da fase primária Al_2Cu deteriora obviamente a performance mecânica do material. Somado a isso, foi concluído que as microestruturas que apresentam matrizes eutéticas bimodais apresentaram maiores limites de escoamento em relação àquelas que apresentam matrizes eutéticas simples.

De forma geral a resistência mecânica das ligas pertencentes a este espectro composicional é resultante do bloqueio do movimento das discordâncias pela matriz eutética, enquanto que a deformação global é resultante da soma dos mecanismos de deformação por escorregamento de discordâncias nas dendritas dúcteis e contenção de múltiplas bandas de cisalhamento na matriz refinada, possibilitando assim o prolongamento da integridade mecânica da amostra mesmo com o avanço das bandas de cisalhamento localizadas em vários pontos e sua decorrente deformação global [2].

De forma mais específica, considerando todos as possibilidades microestruturais do espectro composicional das ligas contidas na região rica em Al do sistema ternário Al-Cu-Si é possível visualizar 3 cenários simples de acordo com [2].

No primeiro cenário temos uma fase primária dúctil, α -Al, circundada por eutético suficientemente refinado. Nesta situação as dendritas dúcteis atuam tanto como barreiras à propagação das bandas de cisalhamentos e microtrincas, pelo aumento da energia necessária a propagação, quanto como região onde se origina concentração de tensão sobre a matriz dando origem à bandas de cisalhamento e microtrincas na matriz eutéticas. Essa capacidade de acomodação de tensão é o motivo pelo qual as dúcteis dendritas de Al contribuem para o melhoramento da plasticidade global, sendo de responsabilidade da matriz eutética grande parte da resistência mecânica exibida [2].

No segundo cenário temos uma fase primária frágil, como Al_2Cu , circundada por eutético suficientemente refinado. Nesta situação a fase primária não atua como local de acomodação de deformação devido sua alta resistência, além disso a incompatibilidade plástica entre ela e a estrutura eutética

circundante leva a formação de trincas na interface que atuam na concentração de tensão diminuindo assim a ductilidade global da liga [2].

E no terceiro cenário temos uma microestrutura composta inteiramente pelo microconstituente eutético bimodal com estrutura suficientemente refinada. Nesta situação encontramos uma boa combinação de resistência mecânica e plasticidade (sob esforços de compressão). A origem da resistência mecânica reside na limitação do movimento das discordâncias pela estrutura eutética com sucessivas fases rígidas (devido sua alta resistência) e tenazes (devido a sua acomodação de tensão e aumento de resistência à propagação de trincas). A manutenção da plasticidade reside na geometria favorável das colônias eutéticas que dissipam a tensão cisalhante suprimindo a concentração da deformação [2].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A metodologia utilizada para a realização deste trabalho pode ser descrita pelas seguintes etapas:

1. Investigação da sequência de solidificação e variação da fração mássica das fases em função da temperatura por meio do *software* Thermo-Calc® e obtenção das ligas Al-15%Cu-7%Si e Al-22%Cu-7%Si
2. Obtenção empírica das temperaturas de transformação de fases e produção dos lingotes solidificados direcionalmente de forma ascendente em condições transiente de extração das ligas Al-x%Cu-7%Si supracitadas, em paralelo com a aquisição dos perfis térmicos ao longo de cada experimento;
3. Caracterização macroestrutural dos lingotes das ligas Al-x%Cu-7%Si;
4. Análise dos dados térmicos a fim de determinar as variáveis térmicas, tais como taxa de resfriamento, velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* e gradiente térmico, de cada experimento de solidificação direcional nas posições referentes a cada termopar disposto ao longo de todo o lingote;
5. Caracterização microestrutural e medição dos espaçamentos dendríticos (λ_1 , λ_2 , λ_3) e interfásico Al₂Cu no microconstituente eutético de caráter binário (λ_{Al_2Cu}) de amostras referentes as posições dos termopares ao longo de cada lingote;
6. Caracterização microestrutural através da análise de amostras de diferentes pontos ao longo de cada lingote por difração de raios-X (DRX);
7. Caracterização mecânica através de ensaios de tração e compressão para determinação da resistência à tração ($\sigma_{m\acute{a}x}$), limite de escoamento (σ_e) e deformação de ruptura (δ) de corpos de prova em triplicata de 7 posições distintas ao longo de cada

lingote em ambos regimes de submissão de tensão. Somado a isto foi realizada o levantamento do perfil de dureza ao longo de cada lingote e

8. Determinação das inter-relações experimentais do tipo: parâmetros microestruturais – parâmetros térmicos, parâmetros microestruturais – propriedades mecânicas.

A representação das etapas deste trabalho de forma geral está descrita na Figuras 3.1 e de forma mais específica nas Figuras 3.2-3.6.

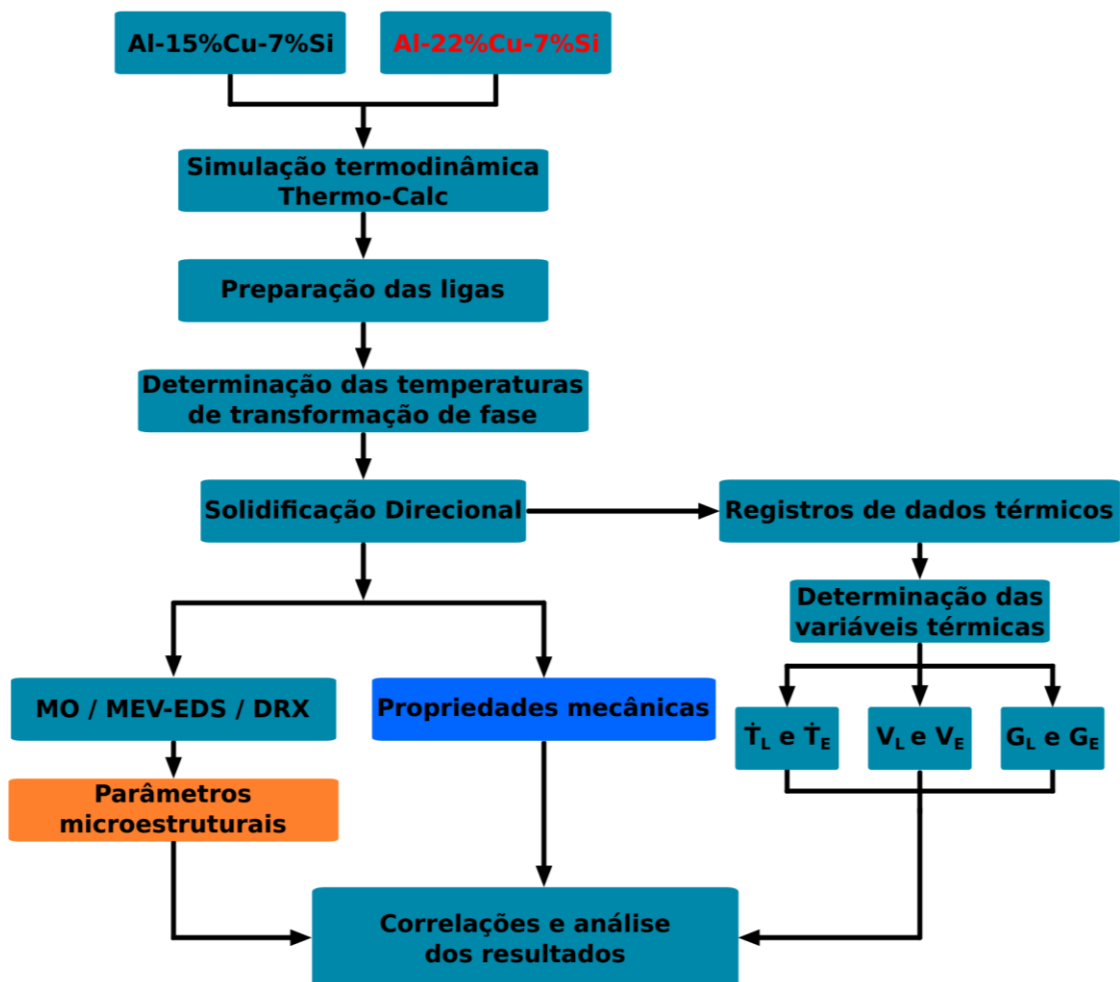


Figura 3.1. – Fluxograma do procedimento experimental utilizado neste trabalho.

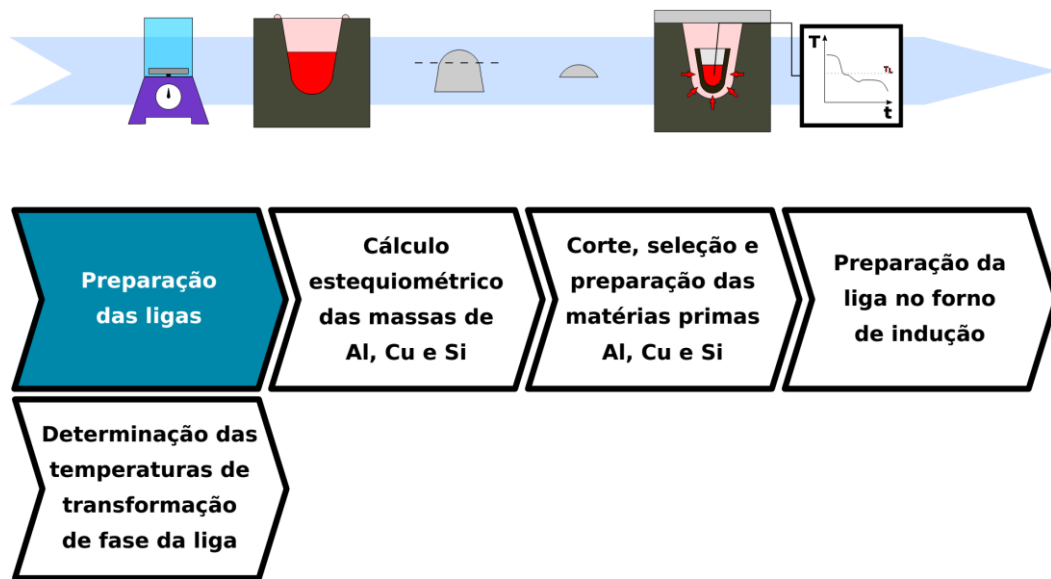


Figura 3.2. – Procedimentos utilizados para a fabricação das ligas Al-15%Cu-7%Si e Al-22%Cu-7%Si.

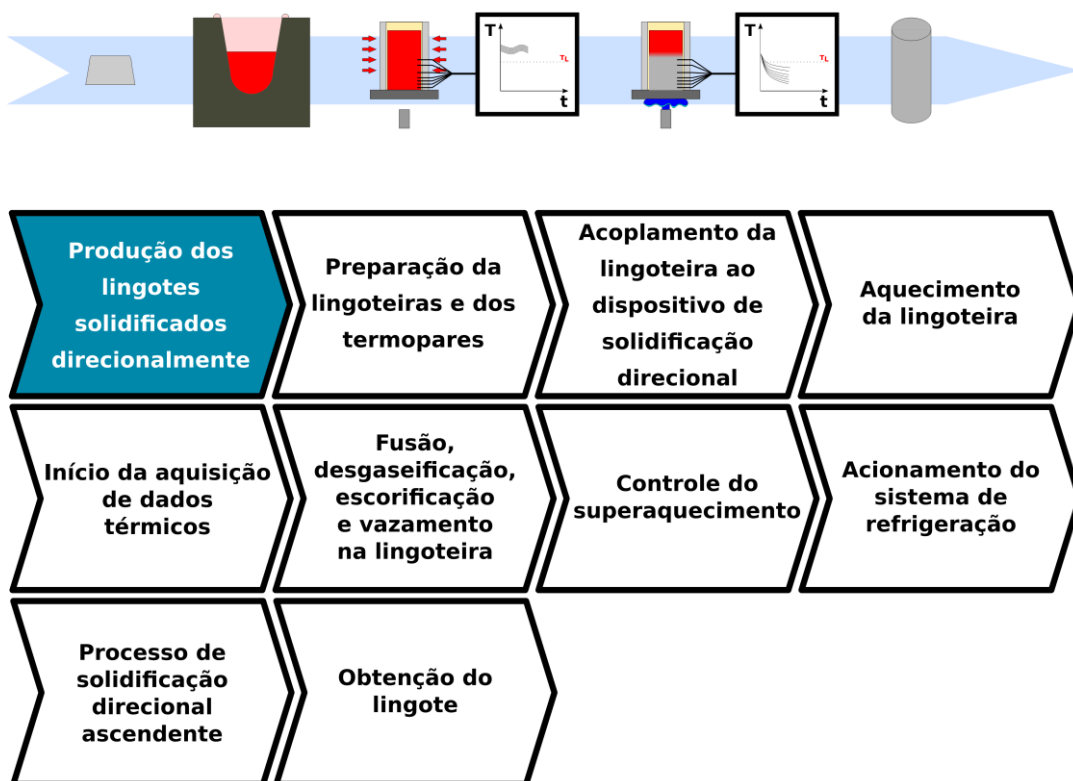


Figura 3.3. – Sequência de etapas necessárias na produção dos lingotes das ligas Al-15%Cu-7%Si e Al-22%Cu-7%Si solidificadas direcionalmente.

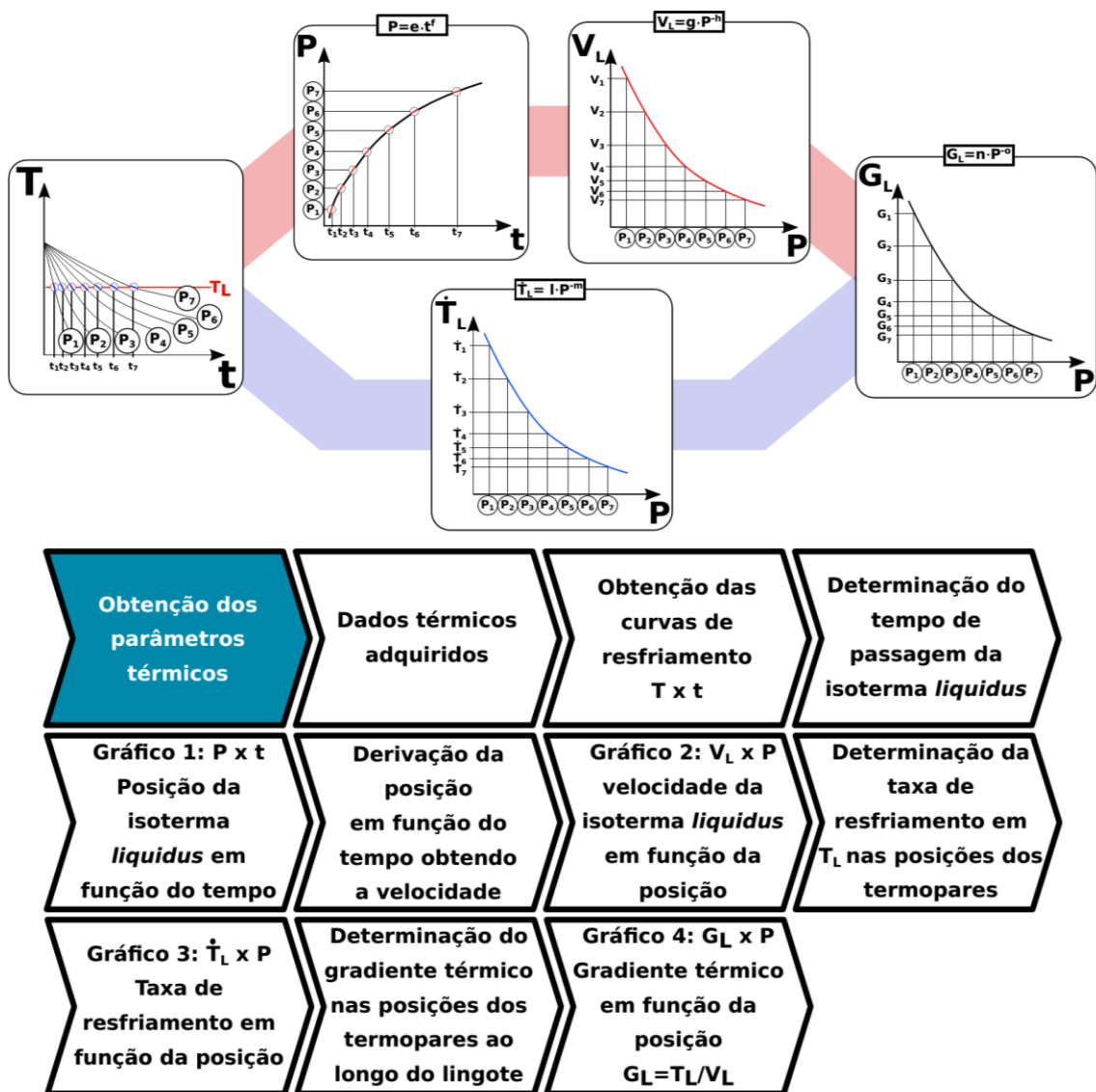


Figura 3.4. – Obtenção dos parâmetros térmicos de solidificação em função da temperatura liquidus no estudo das ligas Al-15%Cu-7%Si e Al-22%Cu-7%Si. O mesmo procedimento acompanhando o deslocamento da isoterma liquidus foi realizado para a frente eutética.

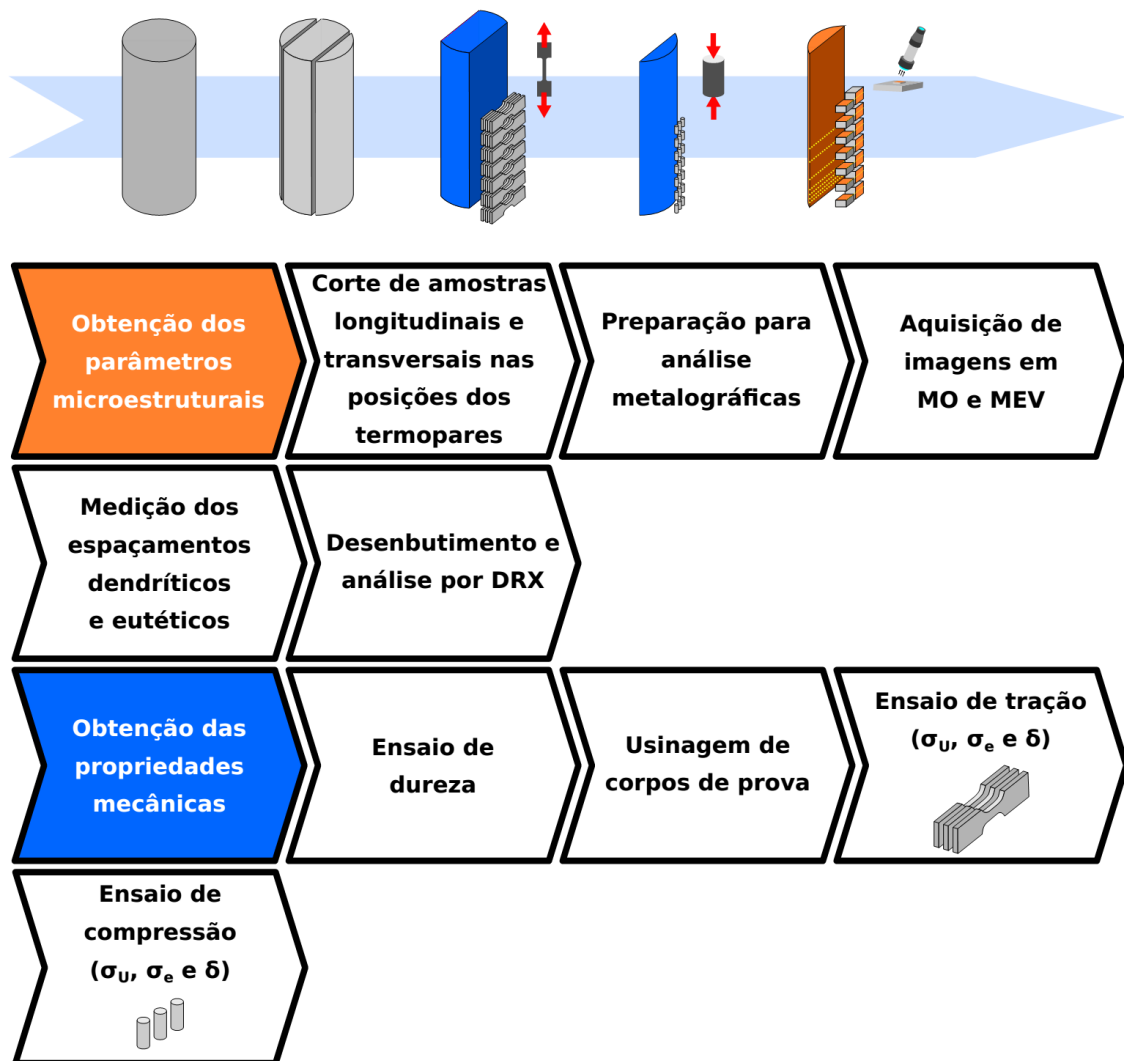


Figura 3.5. – Medição dos parâmetros microestruturais e propriedades mecânicas de tração, compressão e dureza das ligas Al-15%Cu-7%Si e Al-22%Cu-7%Si. MO – microscopia ótica e MEV – microscopia eletrônica de varredura.

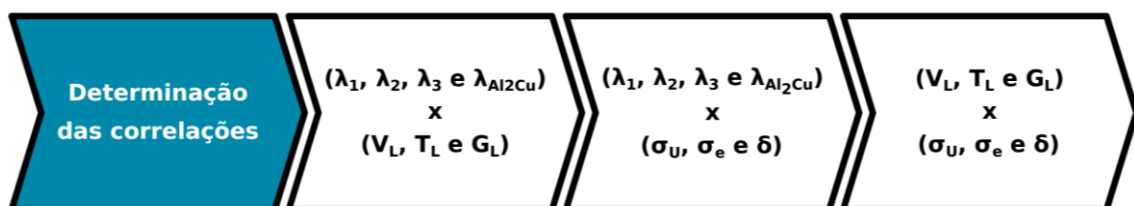


Figura 3.6. – Determinação das correlações experimentais entre parâmetros térmicos, microestruturais e propriedades mecânicas.

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Para os cortes das matérias primas foi utilizado, uma serra de fita horizontal de fabricação a empresa Starrett modelo S3220-H2 com refrigeração à água. Na medição das massas dos elementos de liga durante o processo de preparação das ligas foi utilizado uma balança de precisão, modelo AB-204 Mettler fabricada pela Toledo, com carga máxima de 210 g e carga mínima 0,10 g. As composições dos metais primários assim como o Si britado utilizados neste estudo estão dispostas na tabela 4.1.

Tabela 3.1. – Composição, em porcentagem mássica, das matérias primas utilizadas na fabricação das ligas Al-Cu-Si.

Alumínio							
Elemento	Al	Fe	Si	Zn	Ti	Mg	Cu
%	99,830	0,100	0,060	0,010	0,000	0,000	0,000
Cu eletrolítico							
Elemento	Cu						
%	99,9						
Si metálico							
Elemento	Si	Fe	Ca	Al	Ca	P	
%	99,010	0,430	0,310	0,250	0,050	0,009	

As ligas Al-x%Cu-7%Si ($x = 15$ e 22% massa) foram preparadas a partir da fusão das composições nominais almeçadas respeitando a estequiometria, por meio da utilização de elementos com pureza comercial, e na capacidade necessária para a produção dos lingotes tanto para medição das temperaturas de transformações de fase quanto para solidificação direcional ascendente. Nesse processo foi utilizado um cadinho de carbeto de silício fabricado pela Carbosil modelo AS 6, inserido dentro de um forno de indução fabricado pela Inductotherm VIP modelo power-trak 50-30 R.

Uma vez produzido o montante de liga necessário aos dois experimentos supracitados para cada liga estudada, a saber Al-15%Cu-7%Si e Al-22%Cu-

7%Si, o primeiro passo a ser realizado foi o experimento de curva de resfriamento para determinação das temperaturas das transformações de fase ao longo do caminho de solidificação de cada liga estudada ($\Delta T_V = 10\%$ de $T_{L\text{EXP}}$).

Nesse experimento inicial as temperaturas de transformação de fase foram obtidas através da detecção das temperaturas onde ocorrem a mudança da inclinação da curva de temperatura em função do tempo, para uma determinada liga, ao longo do seu resfriamento a partir do metal líquido até a temperatura na qual não existe mais transformações de fase.

A identificação desses pontos de transformação foi facilitada através do emprego de taxa de resfriamento bastante reduzida, pois neste caso os pontos de mudança de inclinação na da curva de resfriamento, correspondentes à variação da capacidade térmica a pressão constante do sistema, se tornam mais nítidos. Experimentalmente tal procedimento foi realizado através da medição da curva de resfriamento de cada liga em questão dentro de um cadinho de carbetto de silício recoberto por manta térmica. Este procedimento foi realizado dentro do forno de indução desligado mas ainda aquecido.

As temperaturas de transformação de fases obtidas experimentalmente foram então comparadas aos resultados obtidos previamente através da simulação computacional por meio da utilização do software Thermo-Calc® utilizando a base de dados TCAL 5 (v 5.1).

Após a obtenção das curvas de resfriamento foram realizados os experimentos de solidificação direcional ascendente em regime transiente de extração de calor. Neste experimento, enquanto a liga era refundida, no mesmo forno de indução já descrito, a lingoteira responsável pela produção do lingote direcional, devidamente acoplada ao equipamento de solidificação direcional, foi pré-aquecida de modo que a temperatura indicada pelo termopar associado à posição mais próxima da base do lingote alcance temperatura 10% acima da temperatura *liquidus* obtida experimentalmente para liga estudada.

Assim que alcançado o pré-aquecimento conforme descrito e após os processos de desgaseificação e escorificação da liga fundida, esta foi vertida dentro da lingoteira, que se encontrava circundada pelas resistências elétricas,

responsáveis pelo aquecimento do material no interior do dispositivo de solidificação.

A liga fundida então foi mantida por um período de 10 minutos no estado líquido dentro da lingoteira, através do aquecimento resistivo, a fim de provocar o esmaecimento do movimento do líquido criado pelo vazamento, haja vista que os experimentos devem partir da condição estacionária (estável) do metal líquido. Passado esse período, foi desligado o aquecimento no intuito de proceder a redução da temperatura até que o termopar mais próximo da base do lingote atingisse a temperatura de 10% acima da temperatura *liquidus* obtida experimentalmente. Assim que atingida tal temperatura, o fluxo de água na face inferior da chapa-molde foi acionado produzindo a solidificação do lingote com crescimento na forma direcional ascendente, conforme ilustrado na Figura 3.7.

3.3 DISPOSITIVO DE SOLIDIFICAÇÃO VERTICAL ASCENDENTE

A solidificação em condição direcional ascendente foi alcançada através da utilização de um equipamento de solidificação direcional responsável pela extração direcional da energia térmica preferencialmente através da chapa-molde, fabricada em aço 1020, localizada na base da lingoteira que foi continuamente resfriada por um fluxo de água direcionado à mesma, impondo assim uma condição transiente de extração de calor ao longo do lingote durante o processo de solidificação.

Durante o processo de solidificação direcional foram utilizados como meios de medição da temperatura nas diferentes posições do lingote (a saber 5, 10, 15, 20, 25, 45, 70 e 90 mm em relação à chapa-molde), termopares tipo K, com bainha em aço inox 304 de 1 m de comprimento e diâmetro de 1,6 mm conforme a I.S.A. (Instrument Society of America), quanto a identificação por letras, e adotado como padrão americano na ANSI C96-1963 (American National Standards Institute). Este mesmo tipo de termopar foi empregado na determinação das temperaturas de transformações de fase das ligas estudadas, processo já descrito anteriormente.

O processo de registro das temperaturas medidas pelos termopares, gerando assim os perfis térmicos, foi efetuado pelo sistema de aquisição de dados da marca Lynx, modelo ADS-1800 que permite a utilização de 8 canais de aquisição a uma taxa de 5 medições por segundo em cada canal transformando os mesmos em dados digitais em tempo real pelo software do fabricante.

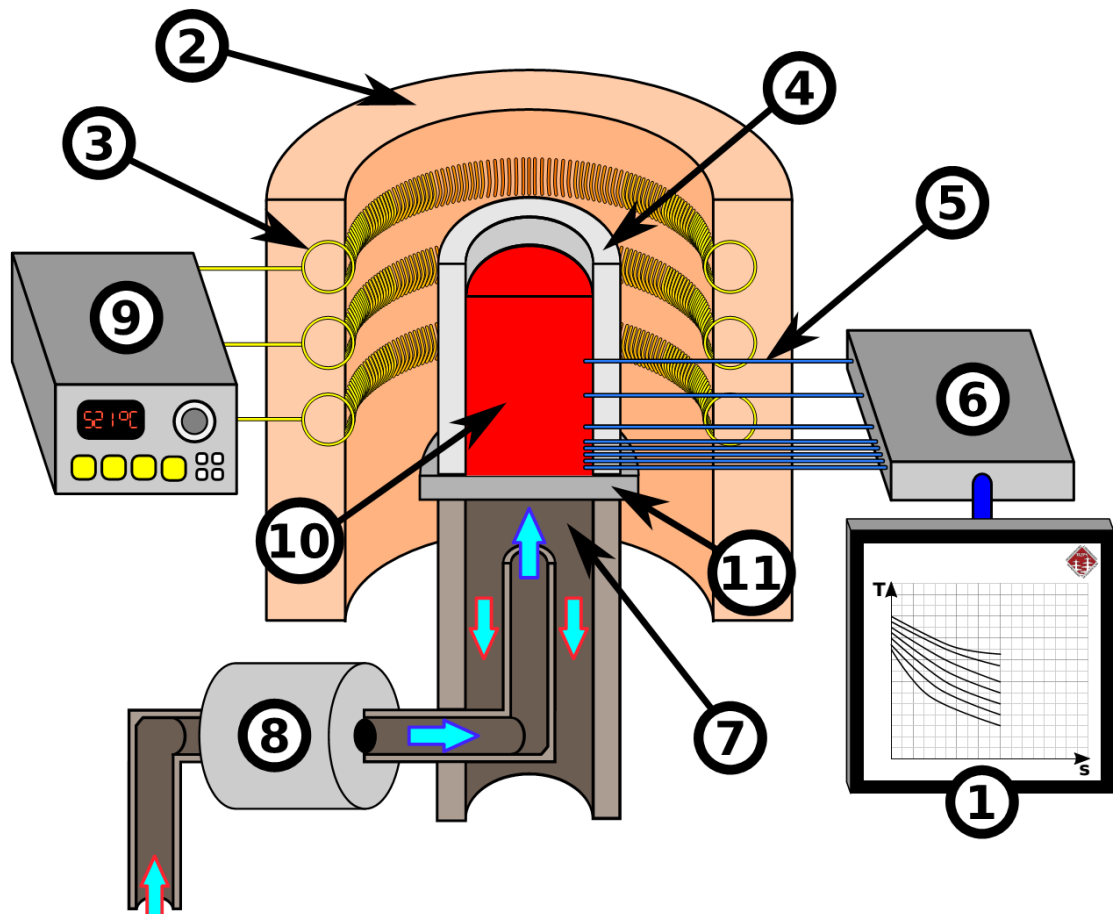


Figura 3.7. – Dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente: 1. Aquisição via computador; 2 Material refratário isolante; 3. Resistências elétricas (sistema de aquecimento); 4. Lingoteira bipartida; 5. Termopares tipo K; 6. Registrador de dados térmicos; 7. Câmara de refrigeração; 8. Bomba de água; 9. Controle de potência do forno; 10. Metal líquido; 11 Chapa-molde.

Na Figura 3.7 é possível observar um desenho esquemático do equipamento de solidificação direcional utilizado com destaque para os diversos itens constituintes.

O dispositivo de solidificação direcional da Figura acima, utilizado no presente estudo tem por objetivo a produção de lingotes solidificados sob uma ampla faixa de taxas de resfriamento, sendo estas menores quanto maior a distância em relação à superfície inferior do lingote, produzindo, por conseguinte, um gradiente de microestruturas ao longo da direção longitudinal do lingote. Cada microestrutura formada será, portanto, dependente da taxa de resfriamento em que determinada porção do lingote será solidificada. Esta variação de microestrutura em função da taxa de resfriamento em um mesmo lingote nos permite realizar a correlação entre as características microestruturais, tais como espaçamento dendrítico e eutético, com as variáveis térmicas de solidificação.

O sistema de aquecimento presente no equipamento de solidificação direcional, destacado no item 3 da Figura 3.7, é constituído de resistências elétricas, montadas em uma peça refratária cilíndrica isolada termicamente do ambiente por uma camada de cimento refratário, cuja temperatura pode ser controlada através do controle da corrente elétrica fornecida a mesma. O controle deste sistema é realizado por um controlador de potência auxiliado por um termopar responsável pelo “*feedback*” da temperatura na parte interna do sistema de aquecimento.

Na Figura 3.8 é apresentado o equipamento de solidificação direcional que foi utilizado no presente estudo.



Figura 3.8. – Fotografia do equipamento de solidificação direcional utilizado no presente estudo pertencente ao laboratório Microestrutura e Propriedades em Processos de Solidificação (M2PS) - UFSCar.

A lingoteira dentro da qual foi produzido o lingote solidificado direcionalmente é constituída de um molde bipartido de aço inoxidável AISI 310 (American Iron and Steel Institute) com diâmetro interno, quando montado, de 60 mm, altura de 160 mm e espessura de 5 mm e 9 furos de 1,5 mm de diâmetro em suas laterais cuja função é o acoplamento dos termopares.

Somado a este molde, a lingoteira é também composta por uma chapa-molde de espessura de 3 mm fabricada em de aço 1020 que é acoplada à região inferior da lingoteira, cuja função é a extração de calor do metal no processo de solidificação. No presente estudo o acabamento superficial desta chapa base, de grande importância por ser a interface de contato responsável pela extração de calor, foi realizado através do lixamento até a lixa de granulometria #1200.

Com o intuito de minimizar a perda de calor na direção radial, vedar a lingoteira e facilitar a desmoldagem do lingote, a superfície lateral interna do

molde foi coberta com uma camada de cimento a base de fibra cerâmica sílico-aluminosa (tipo QF-180 da empresa Unifrax) com aproximadamente 1,5 mm de espessura.

Na Figura 3.9 são exibidos: o molde bipartido com sua cobertura interna refratária, as posições onde são acoplados os termopares ao longo da lingoteira, a chapa-molde e um lingote após ser extraído da lingoteira, além de um desenho da lingoteira com suas dimensões (em mm) como uma referência dimensional.

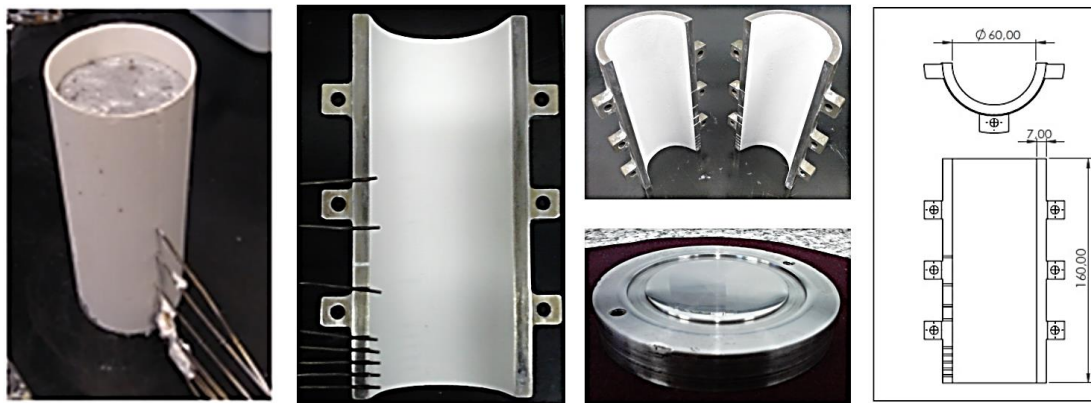


Figura 3.9. – Imagens da lingoteira, disposição dos termopares, chapa-molde e lingote pós solidificação.

3.4 DETERMINAÇÃO DAS VARIÁVEIS TÉRMICAS DE SOLIDIFICAÇÃO

As curvas de resfriamento referentes as diferentes posições do lingote registradas ao longo do processo de solidificação direcional fornecem as informações necessárias à determinação dos parâmetros térmicos através dos procedimentos que serão descritos a seguir.

Esses procedimento de cálculos foram realizados da mesma forma tanto em função da isoterma *liquidus*, quanto em função da isoterma eutética. A fim de poupar a repetição dos mesmos protocolos, será apenas descrito o procedimento de determinação dos parâmetros térmicos em função da isoterma *liquidus*.

3.4.1 Tempos de passagem da isoterma *liquidus* (T_L)

As curvas de resfriamento relacionadas a posições distintas ao longo do lingote interceptam a temperatura *liquidus* (T_L) em intervalos de tempo diferentes, nos fornecendo informações para a geração de um gráfico correlacionando a posição, do termopar correspondente a curva de resfriamento, em relação ao tempo (t) em que esta curva de resfriamento intercepta a temperatura *liquidus* (T_L), definido como tempo de passagem da isoterma *liquidus* em cada posição monitorada e expresso em segundos (s), ou seja, estabelecendo um gráfico $P=f(t)$.

3.4.2 Velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L)

Uma vez estabelecida a correlação experimental entre posições da isoterma *liquidus* e o tempo de passagem da mesma, determinando assim o gráfico $P=f(t)$, as velocidades de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L), expressas em mm por segundo (mm/s), podem ser determinadas através da derivação desta curva nos pontos correspondentes às posições nas quais os termopares se encontram, conforme matematicamente expressa na equação 3.1 e esquematicamente representado na Figura 3.10.

$$V_L = \frac{dP}{dt} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

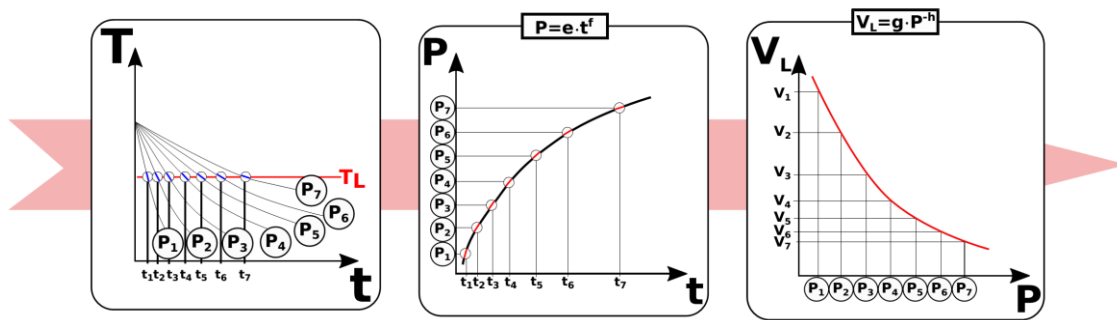


Figura 3.10. – Esquema da sequência de etapas para obtenção da correlação experimental entre velocidade da isoterma *liquidus* e a posição em relação à chapa-molde.

3.4.3 Taxas de resfriamento (\dot{T})

As taxas de resfriamento ($\dot{T} = \Delta T / \Delta t$) experimentais, expressas em graus Celsius por segundo ($^{\circ}\text{C/s}$), são obtidas pela medida da inclinação das curvas de resfriamento referente a cada termopar, localizados cada qual em uma posição específica, no momento em que esta coincide com a temperatura *liquidus*, nos fornecendo assim o valor da taxa de resfriamento no momento em que a solidificação ocorre localmente. Neste procedimento é utilizado o quociente dos pontos imediatamente anterior e posterior no ponto de interceptação da curva de resfriamento e a temperatura *liquidus* obtidos por termopar em relação ao tempo. Este procedimento pode ser melhor visualizado pela aplicação da equação 3.2 no momento em que ocorre a interceptação mencionada anteriormente. A Figura 3.11 exibe uma representação esquemática deste procedimento.

$$\dot{T} = \frac{dT}{dt} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

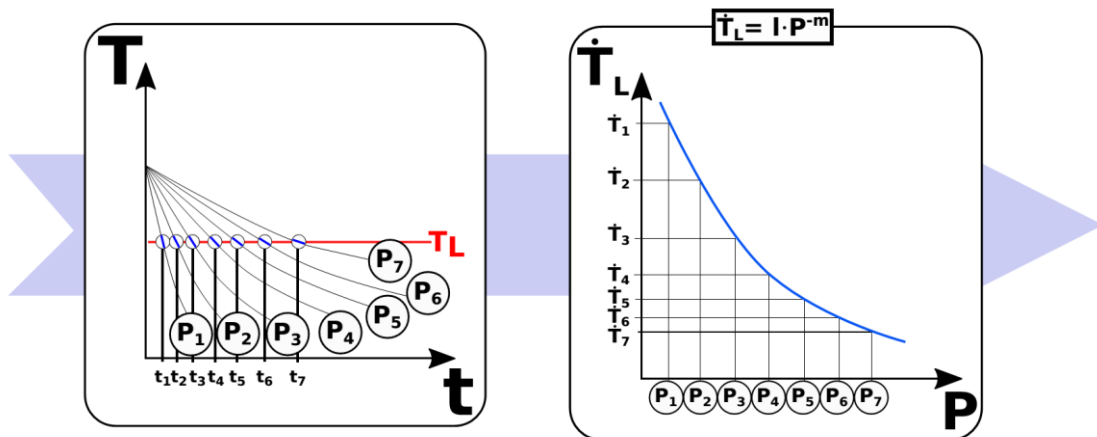


Figura 3.11. – Esquema de obtenção da correlação experimental entre taxa de resfriamento e a posição em relação à chapa-molde.

3.4.4 Gradiente de temperatura (G_L)

Os gradientes térmicos (G_L), expressos em graus Celsius por mm ($^{\circ}\text{C}/\text{mm}$), ao longo do lingote são obtidos através da divisão das taxas de resfriamento (\dot{T}) experimentais pelas velocidades experimentais de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L) experimentais, assim como expresso pela equação 3.3. Na Figura 3.12 é possível observar uma representação esquematicamente deste procedimento.

$$G_L = \frac{\dot{T}}{V_L} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

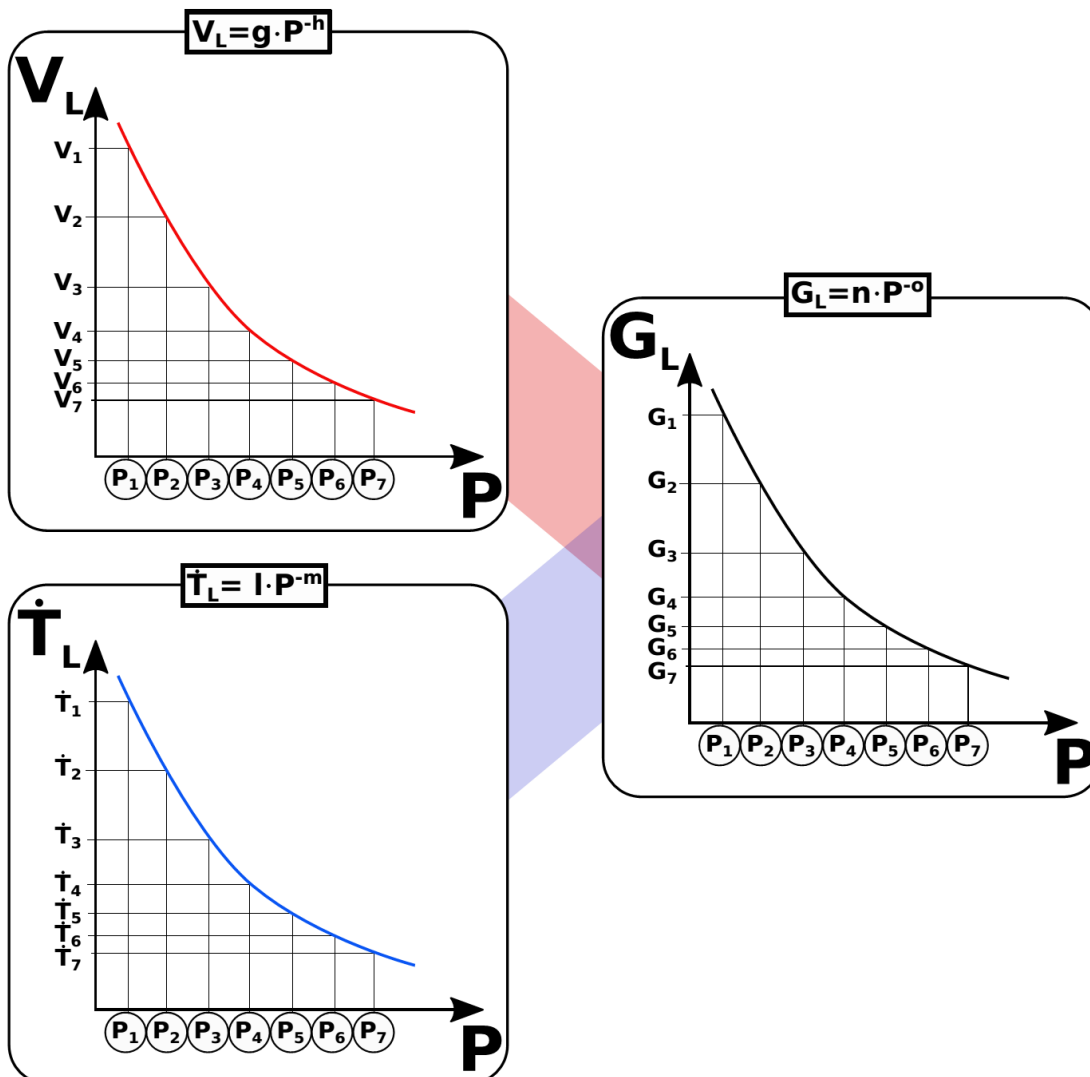


Figura 3.12 – Esquema de obtenção da correlação experimental entre gradiente de temperatura e a posição em relação à chapa molde.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS ESTRUTURAS DE SOLIDIFICAÇÃO

3.5.1 Análise macrográfica

Uma vez estabelecidas condições termodinâmicas favoráveis, a solidificação se inicia a partir do crescimento de núcleos ordenados em direção à estrutura desordenada característica dos líquidos, originando assim um padrão macroestrutural dependente do número de núcleos e da forma pela qual estes

se desenvolvem até a conclusão da solidificação do material. Este padrão pode variar entre grãos coquilhados, colunares ou equiaxiais, ou a coexistência de mais de uma morfologia de crescimento, dependendo das condições da solidificação, ou as condições térmicas impostas ao metal líquido, e a composição do material.

As análises macrográficas para a verificação da existência e a quantificação da extensão da região colunar induzidas pelas condições de solidificação impostas as ligas estudadas foram efetuadas conforme o procedimento descrito a abaixo.

O lingote cilíndrico solidificado direcionalmente de forma ascendente será seccionado ao longo do seu eixo longitudinal proporcionando assim amplo acesso ao interior do lingote produzido. Esta superfície então foi lixada com uma sequência de lixas de granulometria de magnitude decrescente, a saber #80, #120, #320, #400, #600, #1200. Uma vez preparada a superfície, com o objetivo de revelar a macroestrutura, foi realizado o ataque químico desta superfície utilizando o reagente Keller, constituído de uma solução de 2,5% de HNO_3 , 1,5% de HCl , 1% de HF e 95% H_2O , por aproximadamente 10 segundos através da utilização de algodão embebido neste reagente e friccionado à superfície.

3.5.2 Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens

As amostras para metalografia foram mapeadas e devidamente identificadas a fim de serem avaliadas as seções longitudinais e transversais nas posições em que se encontram os termopares, a saber 5 mm, 10 mm, 15 mm, 20 mm, 25 mm, 45 mm, 70 mm e 90 mm em relação à chapa-molde localizada na base dos lingotes. Este procedimento viabiliza o estabelecimento de correlações entre os parâmetros térmicos e os microestruturais. Os cortes das amostras analisadas foram efetuados com auxílio dos equipamentos: cortadora da fabricante Arotec modelo Arocor 40 e cortadora da fabricante Buehler modelo Isomet 2000, em ambos os casos utilizando discos de corte abrasivo refrigerados à água.

A preparação metalográfica das amostras foi realizada através do embutimento a frio seguido de lixamento com lixas de granulometria #320, #400, #600, #1200 e #1500 e polimento utilizando suspensão metalográfica de alumina com granulometria de 1 μm , seguindo procedimento de forma condizente ao que consta na norma ASTM E3-11 [56]. A revelação da estrutura ocorreu através do ataque químico utilizando solução de 1% de HF em 99% de H_2O por um tempo de 3 a 6 segundos através do processo de imersão da amostra no reagente.

O registro das microestruturas foi realizado com auxílio do microscópio óptico Olympus BX41M-LED e do sistema de processamento de imagens Infinity Capture acoplado ao microscópio.

As medidas dos espaçamentos dendríticos primários (EDP ou λ_1), secundários (EDS ou λ_2), terciários (EDT ou λ_3) e interfásicos Al_2Cu no microconstituente eutético ($\lambda_{\text{Al}_2\text{Cu}}$) foram realizadas com o auxílio do software ImageJ versão 1.8.0.

Os espaçamentos dendríticos primários (EDP ou λ_1) foram medidos através do “método do triângulo” nas amostras transversais. Esse método consiste na medição das distâncias entre o centro de três dendritas adjacentes formando os lados de um triângulo. No caso dos lados destes triângulos possuírem valores próximos validam a média destes lados como uma medida de λ_1 [57]. A Figura 3.13 apresenta um esquema representativo da metodologia de medição do espaçamento dendrítico primário através do método do triângulo [57]. A relação matemática utilizada na medição descrita anteriormente está descrita na equação 3.4.

Amostra Transversal Medição de λ_1

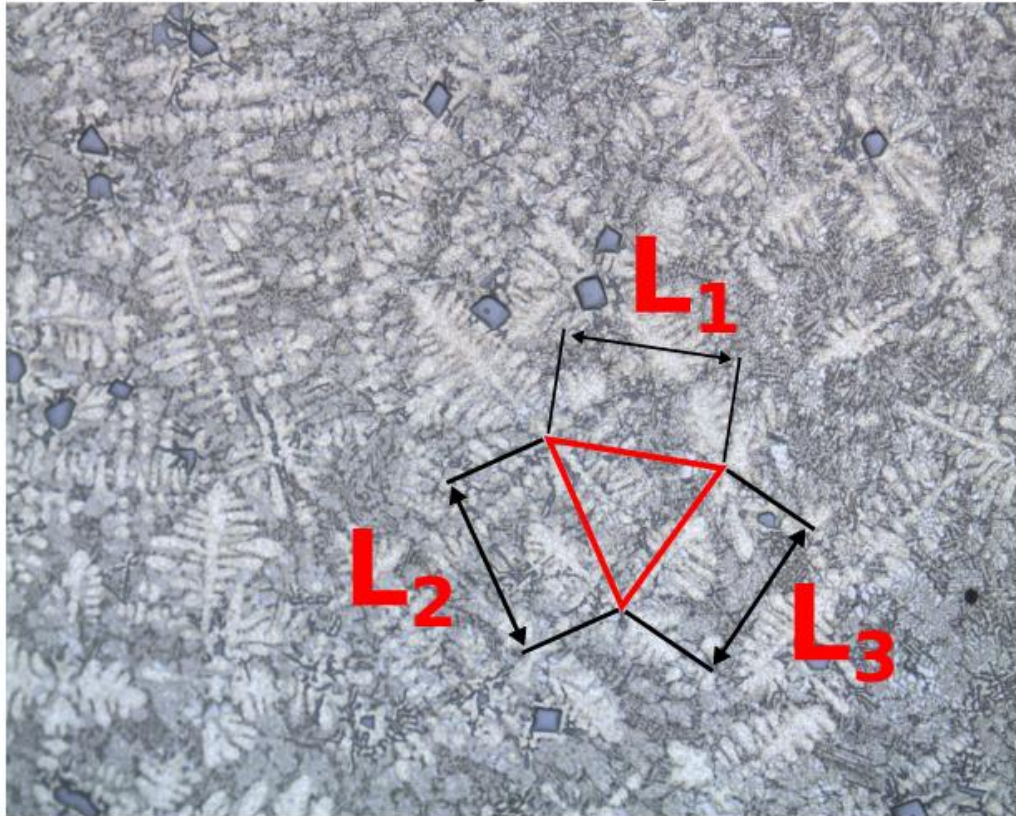


Figura 3.13. – Esquema representativo do método do triângulo utilizado para quantificar o espaçamento dendrítico primário (EDP ou λ_1).

$$\lambda_1 = \frac{(L_1 + L_2 + L_3)}{3} \quad (\text{Eq. 3.4})$$

Os espaçamentos dendríticos secundários (EDS ou λ_2) e terciários (EDT ou λ_3) foram medidos através do método do intercepto nas amostras longitudinais e transversais, respectivamente. Esse método consiste na medição da média da distância entre os centros de braços dendríticos adjacentes. De forma mais clara esta medição está descrita na equação 3.5, na qual o termo 'L', corresponde ao comprimento do segmento utilizado e o termo 'n' corresponde ao número de ramos secundários adjacentes abrangidos pelo segmento de comprimento 'L' quando este se inicia e termina no centro de braços dendríticos secundários adjacentes pertencentes ao mesmo braço dendrítico primário [57].

Por sua vez, os espaçamentos interfásicos Al_2Cu ($\lambda_{\text{Al}_2\text{Cu}}$) foram medidos através do método do intercepto, assim como descrito para a medição dos espaçamentos dendríticos secundários. Contudo neste caso a medição ocorreu entre as lamelas da fase Al_2Cu presentes no microconstituente eutético de caráter binário e não entre ramificações dendríticas.

A Figura 3.14 apresenta um esquema representativo da metodologia de medição do espaçamento dendrítico secundário, terciário e do espaçamento interfásico Al_2Cu do microconstituente eutético através do método do intercepto [57]. A relação matemática utilizada na medição descrita acima está descrita na equação 3.5.

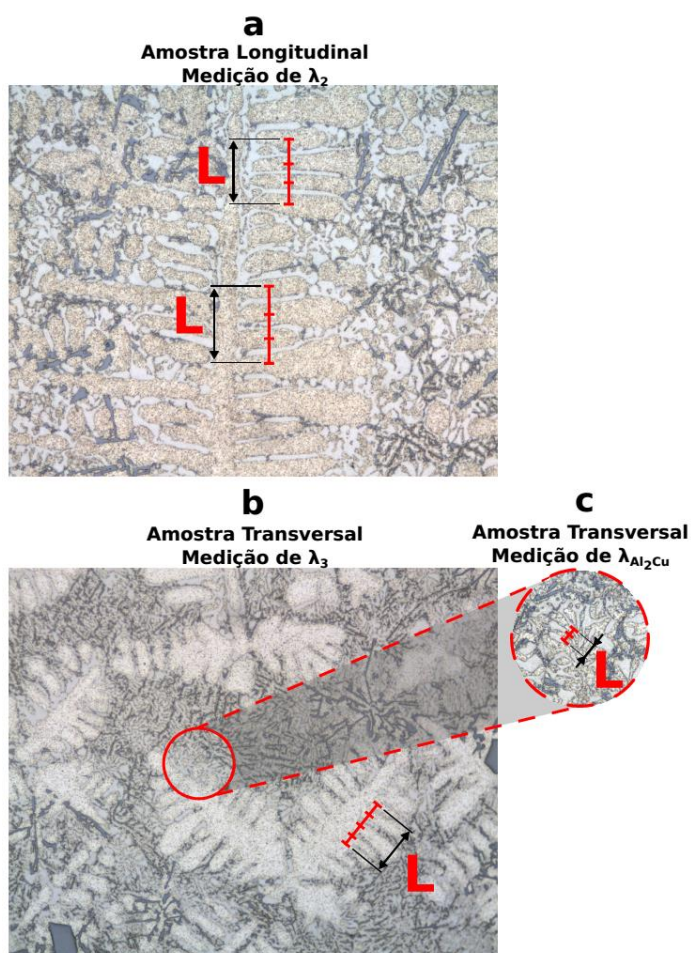


Figura 3.14. – Representação do método do intercepto utilizado para quantificar (a) os espaçamentos dendríticos secundários (EDS ou λ_2), (b) terciários (EDS ou λ_3) e (c) os espaçamentos interfásicos Al_2Cu ($\lambda_{\text{Al}_2\text{Cu}}$), em micrografias da liga Al-22%Cu-7%Si.

$$(\lambda_2, \lambda_3, \lambda_{Al_2Cu}) = \frac{L}{(n - 1)} \quad (\text{Eq. 3.5})$$

Para cada espaçamento microestrutural citado foram feitas pelo menos 100 medidas por posição analisada ao longo do lingote.

3.5.3 Difração de Raios-X (DRX)

Os espectros de difração de raios-X (DRX) de diferentes posições ao longo dos lingotes foram determinados a fim de se realizar a correlação entre a taxa de resfriamento e as intensidades dos picos com a presença de fases. As amostras destinadas a esta análise tiveram suas superfícies trabalhadas a fim de se obter uma forma plana e polida. O difratômetro de raios-X, que foi utilizado nestas análises é da marca Bruker, modelo D8 Advance com radiação Cu-K α com comprimento de onda de $\lambda = 0,15406$ nm e intervalo de varredura de 5 a 90° com passo de 0,02° por 0,25s.

3.5.4 Simulação termodinâmica

O software Thermo-Calc®, versão 2019a, em conjunto com a base de dados TCAL 5 (v5.1) foi utilizado na realização de simulações termodinâmica a fim de se obter: a isopleta dos sistema Al-Cu-Si fixado 7% de Si, os gráficos de variação da fração mássica das fases em função da temperatura e as simulações dos caminhos de solidificação usando o modelo Scheil, referentes às ligas estudadas, Al-x%Cu-7%Si (x = 15 e 22% massa)

3.5.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica MEV foi utilizada na análise mais acurada das estruturas brutas de fusão dos lingotes solidificados direcionalmente das ligas estudadas, objetivando uma avaliação geral das composições e morfologias das fases presentes nas diferentes posições ao longo do lingote assim como nas diferentes ligas Al-Cu-Si. As análises químicas semi-quantitativas locais e os mapeamentos elementais através de raios-X foram realizados por meio da técnica de espectroscopia de dispersão de energia (EDS) acoplada ao microscópio eletrônico utilizado. O MEV utilizado é da marca Philips modelo XL-30 FEG pertencente ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE-DEMa-UFSCar).

3.6 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

3.6.1 Ensaios de tração e compressão

As amostras utilizadas na preparação de corpos de prova para os ensaios de tração e compressão foram retiradas de segmentos transversais dos lingotes solidificados direcionalmente a fim de se obter maior uniformidade microestrutural. Desta forma, torna-se viável o estabelecimento de correlações entre os parâmetros estruturais e os parâmetros térmicos com as propriedades mecânicas.

Os corpos de prova de tração foram usinados de forma que seu maior eixo seja perpendicular ao eixo longitudinal do lingote enquanto que o seu eixo menor seja paralelo ao mesmo eixo. Os corpos de prova de compressão, por sua vez, foram usinados de forma que seu eixo seja paralelo ao eixo longitudinal do lingote.

Na Figura 3.15, é possível se observar de forma esquemática a orientação e posição pelas quais os corpos de prova de tração e compressão foram retirados dos lingotes solidificados direcionalmente.

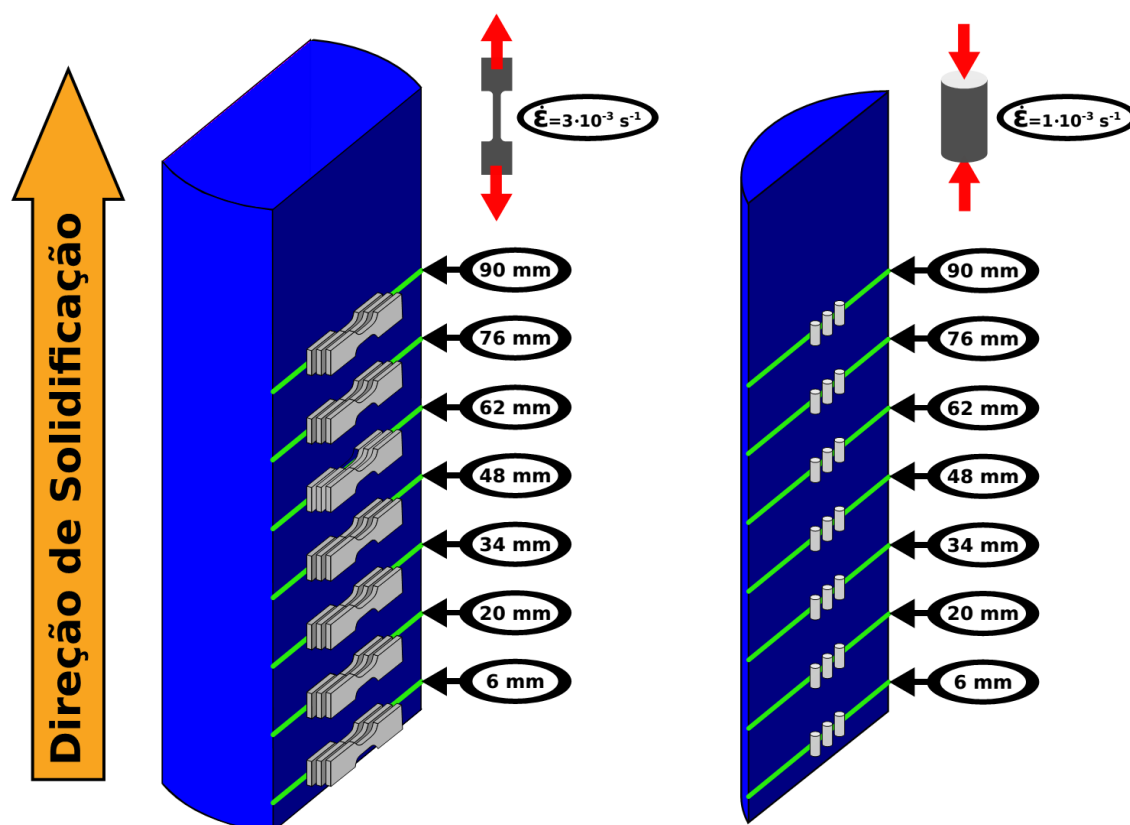


Figura 3.15 –. Esquema de extração de corpos de prova para ensaios mecânicos do lingote solidificado direcionalmente, com destaque para a posição central dos corpos de prova e taxa de deformação empregada nos respectivos tipos de ensaios

As posições dos seguimentos que foram seccionados são: de 0 a 12 mm, de 14 a 26 mm, de 28 a 40 mm, de 42 a 54 mm, de 56 a 68 mm, de 70 a 82 mm e 84 a 96 mm, em relação à chapa-molde. Estas dimensões incluem a previsão de perda de 2 mm por corte e conduzem a produção de pelo menos 3 corpos de prova por posição cujos centros são coincidentes com as posições centrais dos segmentos seccionados.

As propriedades mecânicas foram avaliadas em uma máquina universal de ensaios mecânicos Instron modelo 5500R. O ensaio de tração foi realizado com uma taxa de deformação nominal de $3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, seguindo procedimento de forma condizente ao que consta na norma ASTM E8 / E8M-16a [58], enquanto que o ensaio de compressão foi realizado com uma taxa de deformação nominal

de $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, seguindo procedimento de forma condizente ao que consta na norma ASTM E9-09 [59].

Os valores de taxas de deformações nominais aplicados nas realizações dos ensaios mecânicos foram escolhidas em função da possibilidade de comparação dos resultados obtidos com os contidos na literatura. A taxa de deformação nominal utilizada nos ensaios de tração é comum em muitos trabalhos similares de avaliação do comportamento mecânico em função de variáveis térmicas e microestruturais de ligas de Al. Enquanto isso, a taxa de deformação nominal utilizada nos ensaios mecânicos de compressão foi escolhida em função dos ensaios realizados em [2].

A Figura 3.16 mostra as configurações geométricas dos corpos de provas utilizados em ambos os ensaios mecânicos citados.

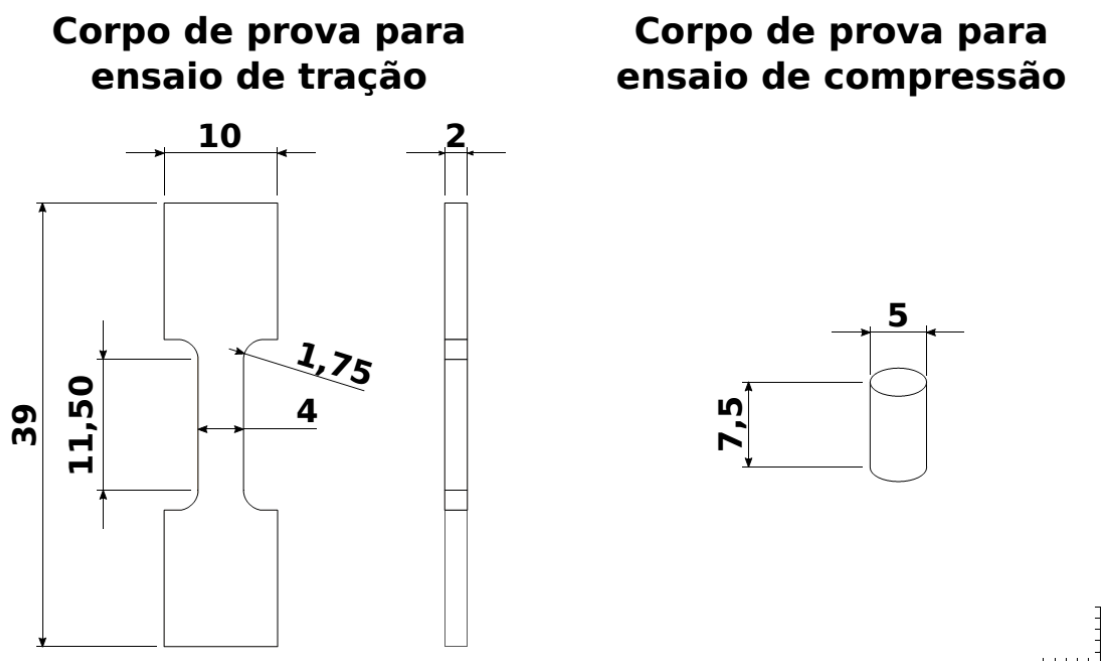


Figura 3.16. – Desenhos dos corpos de prova para ensaio de tração e compressão (dimensões em mm).

3.6.2 Ensaio de dureza Vickers

O levantamento da curva de dureza ao longo da direção de solidificação de cada lingote Al-Cu-Si foi representado pela média de 15 medições por posição, conforme aferidas pelo durômetro da marca Shimadzu modelo HMV-G20ST. Os parâmetros deste ensaio foram carga de 0,500 Kgf por 15 s, utilizando uma lente de magnificação de 40x, gerando assim uma resolução objetiva de 0,50 μm , seguindo o procedimento condizente com a norma E92-17 [60].

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA DA SOLIDIFICAÇÃO DAS LIGAS AL-CU-SI

Foram realizados cálculos termodinâmicos das ligas Al-15%Cu-7%Si e Al-22%Cu-7%Si com auxílio do software Thermo-Calc®, versão 2019a, usando a base de dados TCAL5 (v 5.1).

O primeiro resultado obtido foi a simulação da isopleta do sistema Al-Cu-Si onde é mantida a composição fixa de Si em 7% em massa, como exposto na Figura 4.1. Esta simulação permite a visualização de forma geral da sucessão das fases formadas no caminho de solidificação das ligas estudadas assim como as temperaturas nas quais essas transformações ocorrem, considerando a condição de equilíbrio.

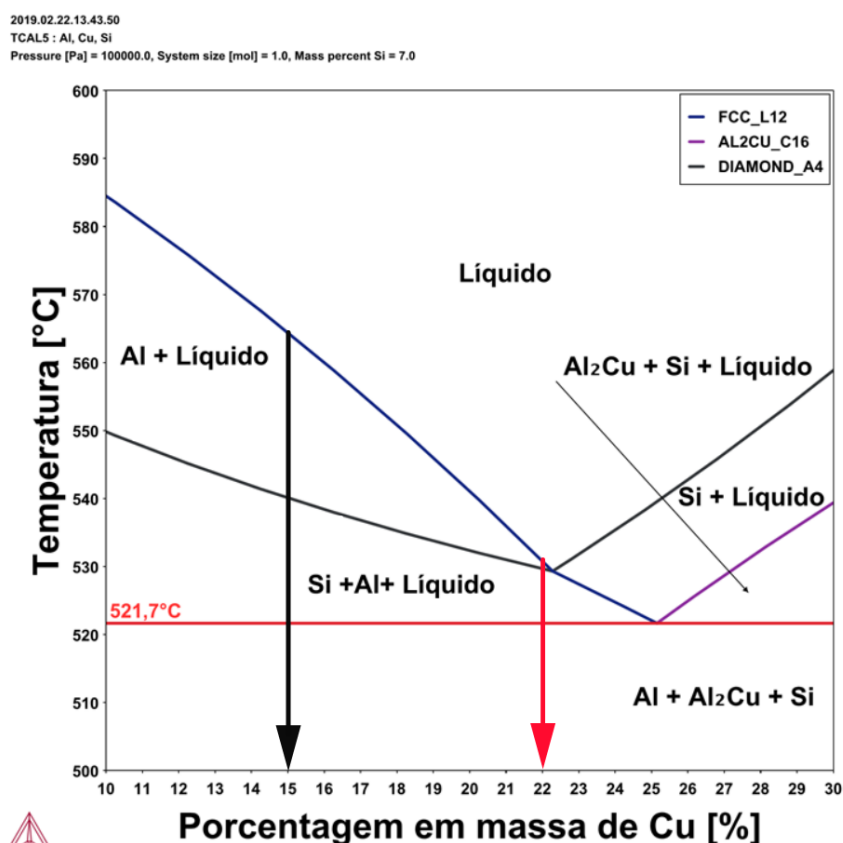


Figura 4.1. – Isopleta do sistema ternário Al-Cu-Si com a porcentagem em massa de Si fixa em 7%, sendo FCC_L12, AL2CU_C16 e DIAMOND_A4 correspondentes às fases α -Al, Al₂Cu e Si, respectivamente.

Nas Figuras 4.2 e 4.3, é possível observar os resultados oriundos da simulação dos caminhos de solidificação usando a perspectiva de Scheil na qual desprezamos a difusão de retrocesso para as ligas Al-15%Cu-7%Si e Al-22%Cu-7%Si, respectivamente. Esta forma de simulação se apresenta adaptada às condições estudadas tendo em vista que a solidificação produzida ocorreu fora do equilíbrio e do fato da baixíssima solubilidade entre as fases possíveis e os outros elementos pertencentes ao sistema.

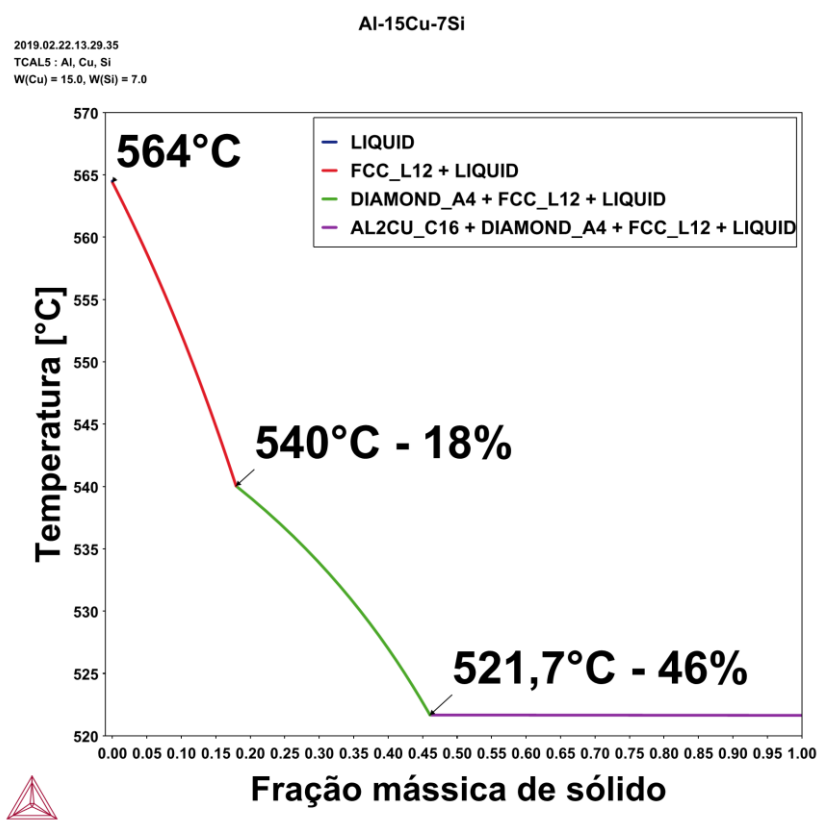


Figura 4.2. – Caminho de solidificação da liga Al-15%Cu-7%Si fornecido pelo modelo de Scheil.

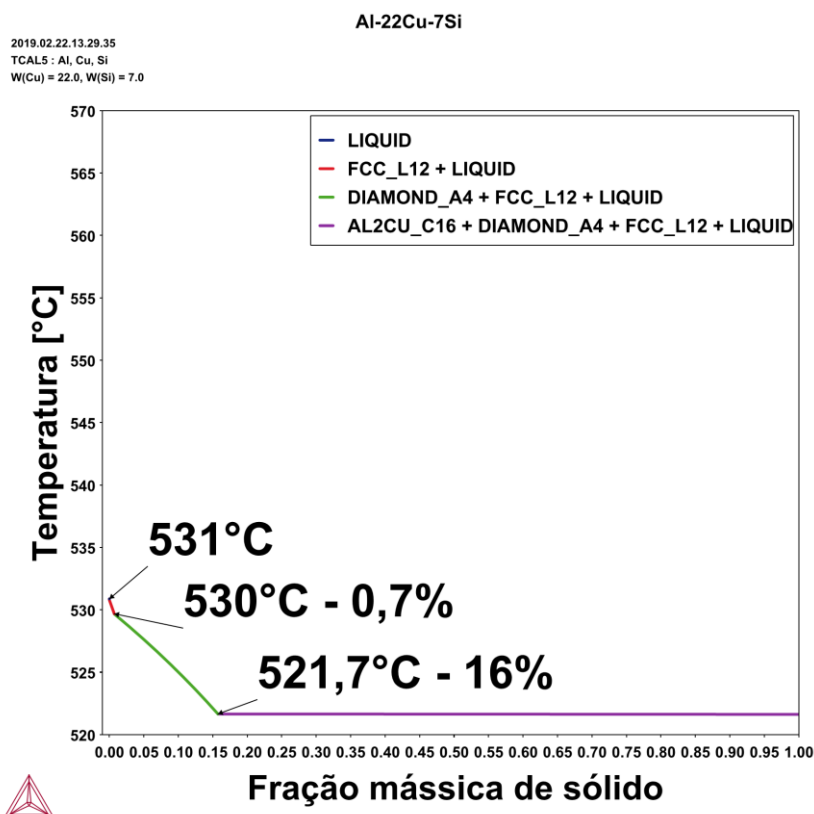


Figura 4.3. – Caminho de solidificação da liga Al-22%Cu-7%Si fornecido pelo modelo de Scheil.

A partir dessas simulações é possível prever o caminho de solidificação no que se refere ao tipo de fases a serem formadas com diferenças na proporção das mesmas em função da variação composicional além da temperatura nas quais tais transformações ocorrem. Ambas as ligas estudadas iniciam a solidificação com a formação da fase primária α -Al, seguido da formação do microconstituente eutético binário univariante Al-Si e finalizando com a reação eutética ternária invariante que forma as fases α -Al, θ -Al₂Cu e Si. As informações sobre as proporções das fases, as temperaturas de transformações e os intervalos de solidificação obtidos através da simulação estão condensados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. – Compilação das temperaturas de transformação e das frações mássicas das fases ao longo do caminho de solidificação das ligas Al-Cu-Si conforme dados obtidos via Thermo-Calc® (TCAL5, v 5.1) com destaque para os valores obtidos experimentalmente (exibidos na Figura 4.6).

Fases	Informação	Al-15%Cu-7%Si	Al-22%Cu-7%Si
α-Al	Temperatura de início de formação	564°C (568°C)	531°C (534°C)
	Fração Mássica	18%	0,7%
α-Al + Si	Temperatura de início de formação	540°C (546°C)	530°C (528°C)
	Fração Mássica	28%	15,3%
α-Al + Si + Al₂Cu	Temperatura de início de formação	521,7°C (517°C)	521,7°C (518°C)
	Fração Mássica	54%	84%
Intervalo de solidificação da liga		42,3°C (51°C)	9,3°C (16°C)
Temperaturas de transformação de fases experimentais: ()			

As Figuras 4.4 e 4.5 exibem a simulação da proporção mássica das fases ao longo do processo de solidificação das ligas Al-15%Cu-7%Si e Al-22%Cu-7%Si. A partir da análise destas simulações é possível observar a mudança da proporção de cada fase ao longo de todo o caminho de solidificação dentre as quais pode se destacar a forma pela qual a fase α -Al diminui sua proporção com ganho da fase Al₂Cu e Si após a reação eutética ternária invariante, fruto da precipitação destas a partir do Cu e Si anteriormente diluído nas dendritas de α -Al já no estado sólido.

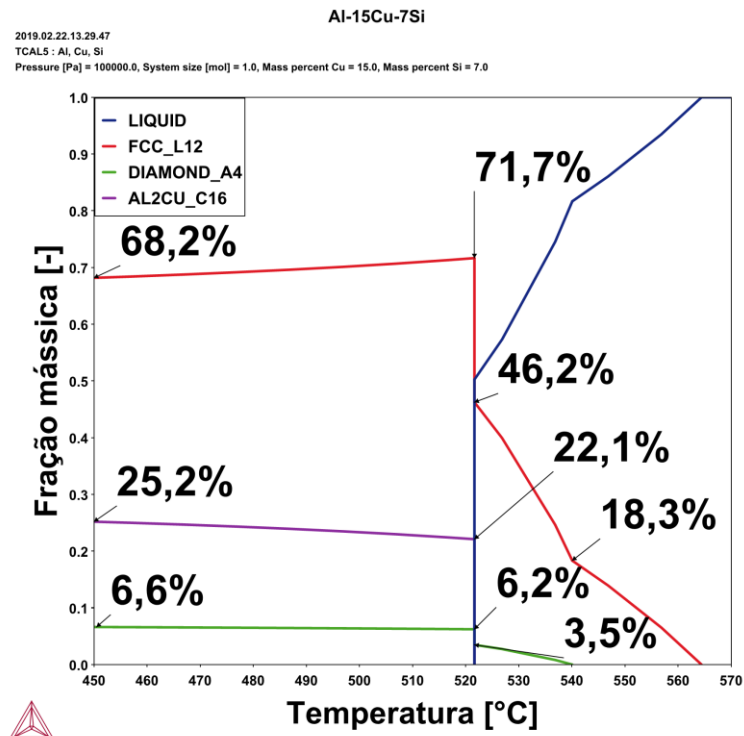


Figura 4.4. – Variação da fração mássica das fases presentes na liga Al-15%Cu-7%Si em função da temperatura (equilíbrio).

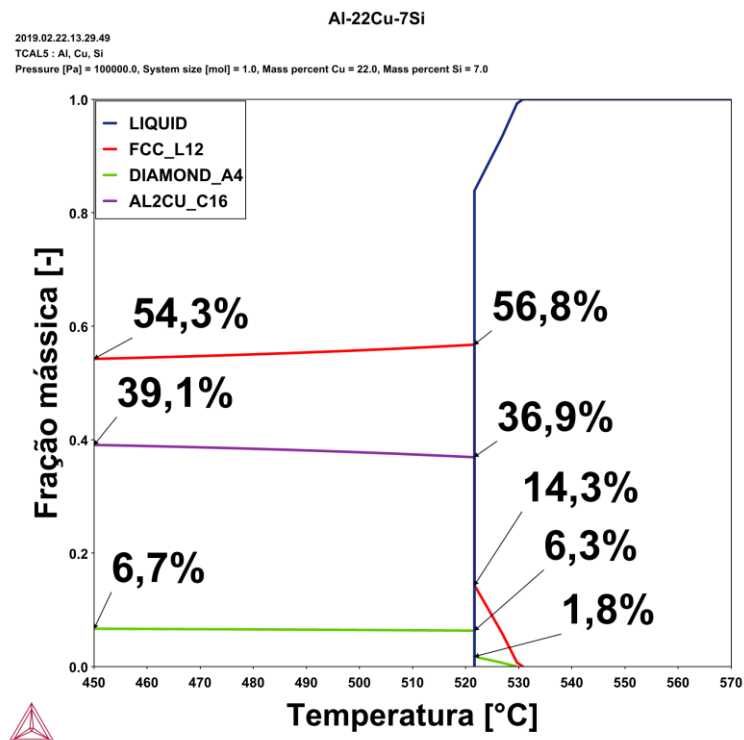


Figura 4.5. – Variação da fração mássica das fases presentes na liga Al-22%Cu-7%Si em função da temperatura (equilíbrio).

4.2 PERFIS TÉRMICOS E PARÂMETROS TÉRMICOS DE SOLIDIFICAÇÃO

Na Figura 4.6, são mostradas as curvas de resfriamento obtidas experimentalmente para as ligas Al-15%Cu-7%Si e Al-22%Cu-7%Si. É possível notar que as temperaturas de transformação de fase experimentais apresentam grande proximidade com os valores teóricos obtidos pela simulação termodinâmica, conforme descrito na Tabela 5.1. Os desvios entre os dados termodinâmicos calculados e aqueles determinados experimentalmente não ultrapassam 1% ($\sim 5^{\circ}\text{C}$), o que pode estar associado em boa medida aos erros de medidas dos termosensores da ordem de $\pm 3^{\circ}\text{C}$ [61].

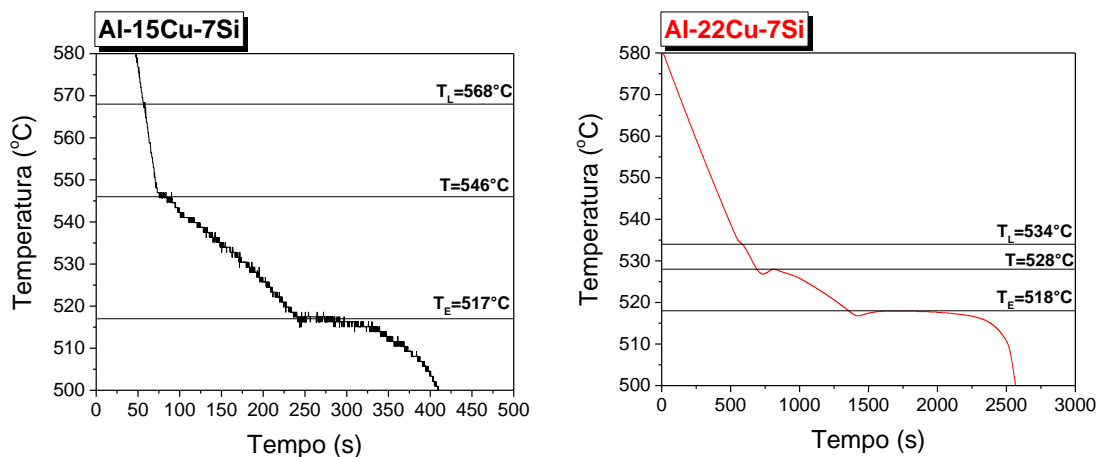


Figura 4.6. – Curvas de resfriamento das ligas Al-15%Cu-7%Si e Al-22%Cu-7%Si.

Na Figura 4.7 são exibidos os perfis térmicos em função do tempo obtidos durante a solidificação direcional das ligas Al-Cu-Si. As posições indicadas são aquelas ao longo da lingotaria, em relação à chapa-molde. As informações oriundas destes perfis foram utilizadas na determinação das velocidades de avanço das isothermas, das taxas de resfriamento, e gradientes térmicos referentes às temperaturas *liquidus* e eutéticas das ligas Al-15%Cu-7%Si e Al-22%Cu-7%Si.

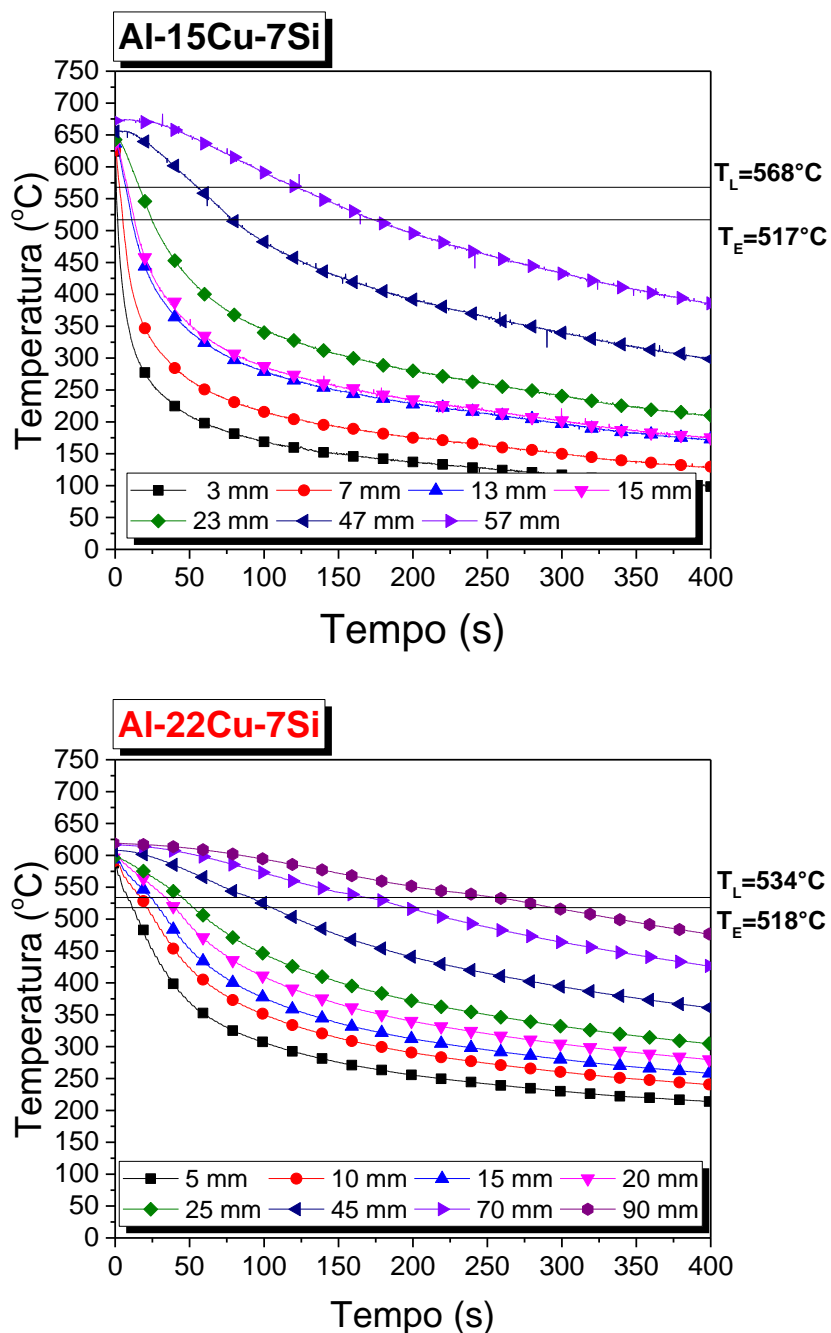


Figura 4.7. – Perfis térmicos em função da temperatura durante o experimento de solidificação direcional ascendente das ligas Al-15%Cu-7%Si e Al-22%Cu-7%Si.

Nas Figuras 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11 são mostrados, respectivamente os gráficos de variação da posição das isoterms (*liquidus* e eutética) em função do tempo e os gráficos de variação da velocidade das isoterms (*liquidus* e

eutética), os gráficos de variação da taxa de resfriamento e os gráficos de variação do gradiente térmico (referentes ao momento passagem das isothermas *liquidus* e eutética) em função da posição ao longo lingote (em relação a chapa-molde) das ligas Al-15%Cu-7%Si e Al-22%Cu-7%Si solidificadas direcionalmente.

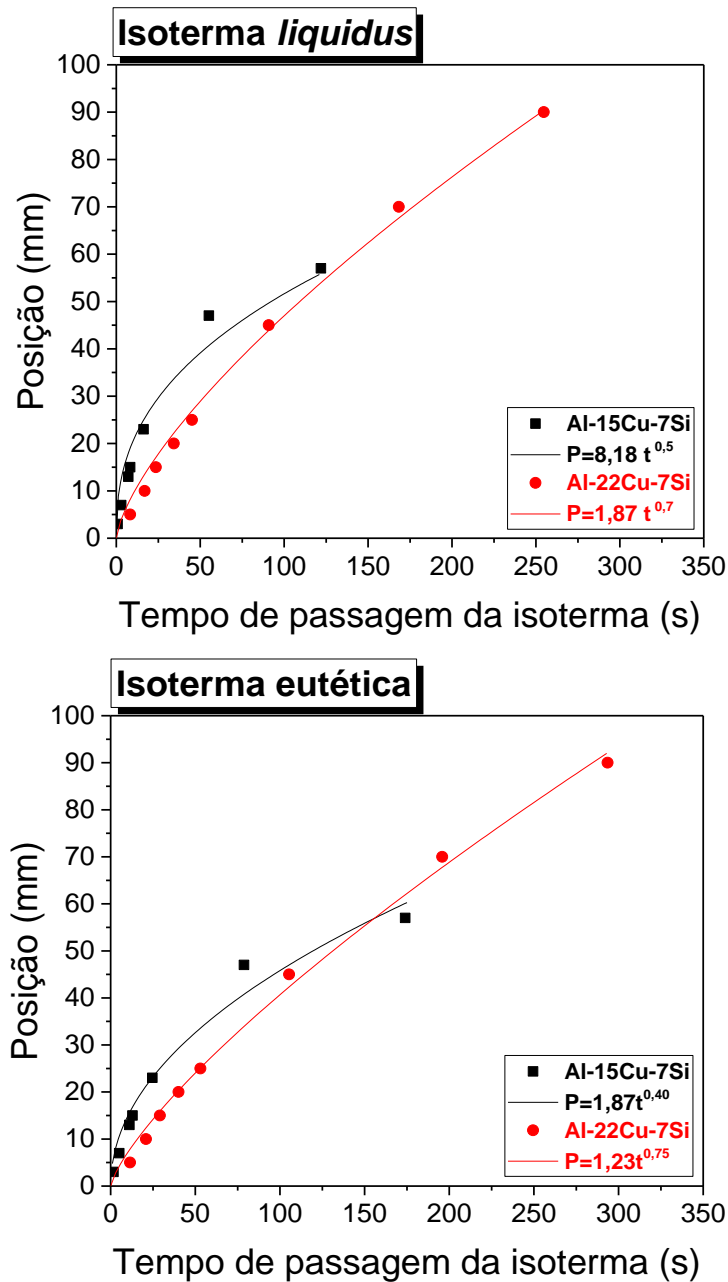


Figura 4.8. – Posição das isothermas *liquidus* e eutética em função do tempo nos lingotes direcionalmente solidificado da ligas Al-15%Cu-7%Si e Al-22%Cu-7%Si.

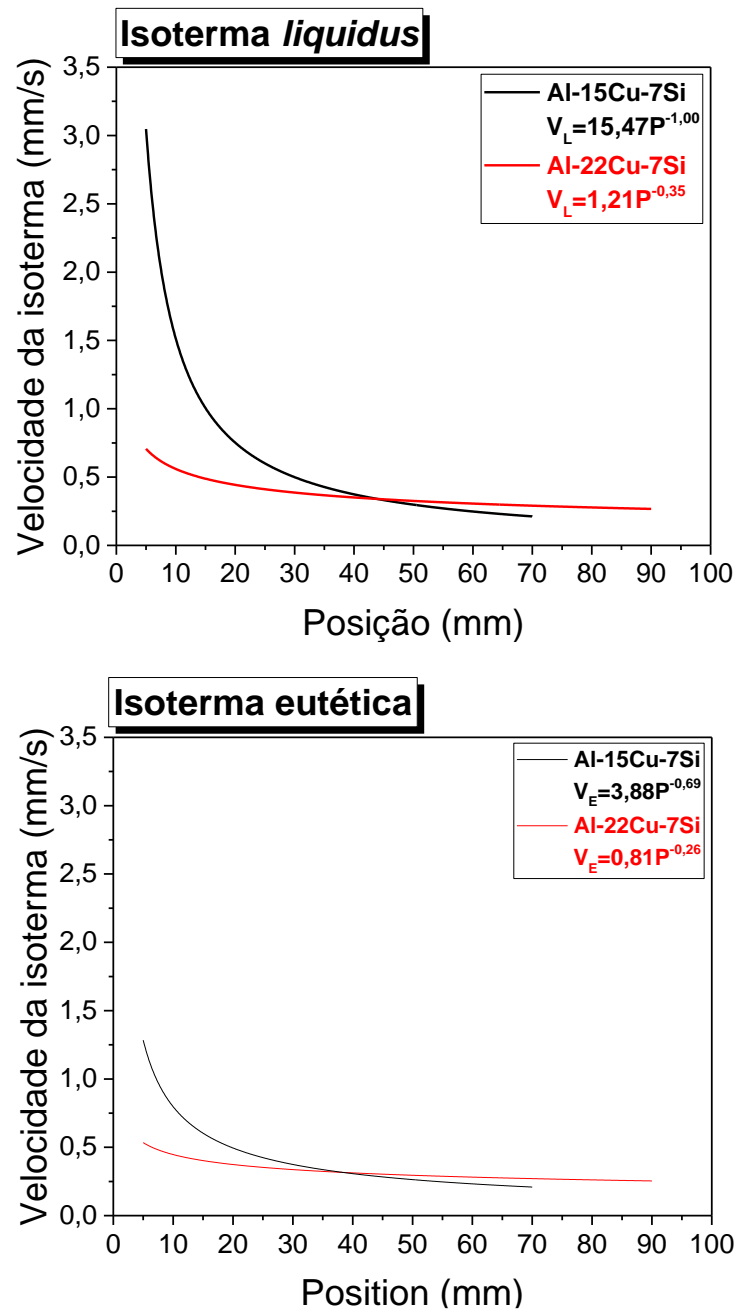


Figura 4.9. – Velocidades das isotermas *liquidus* e eutética em função da posição do lingote direcionalmente solidificado da ligas Al-15%Cu-7%Si e Al-22%Cu-7%Si.

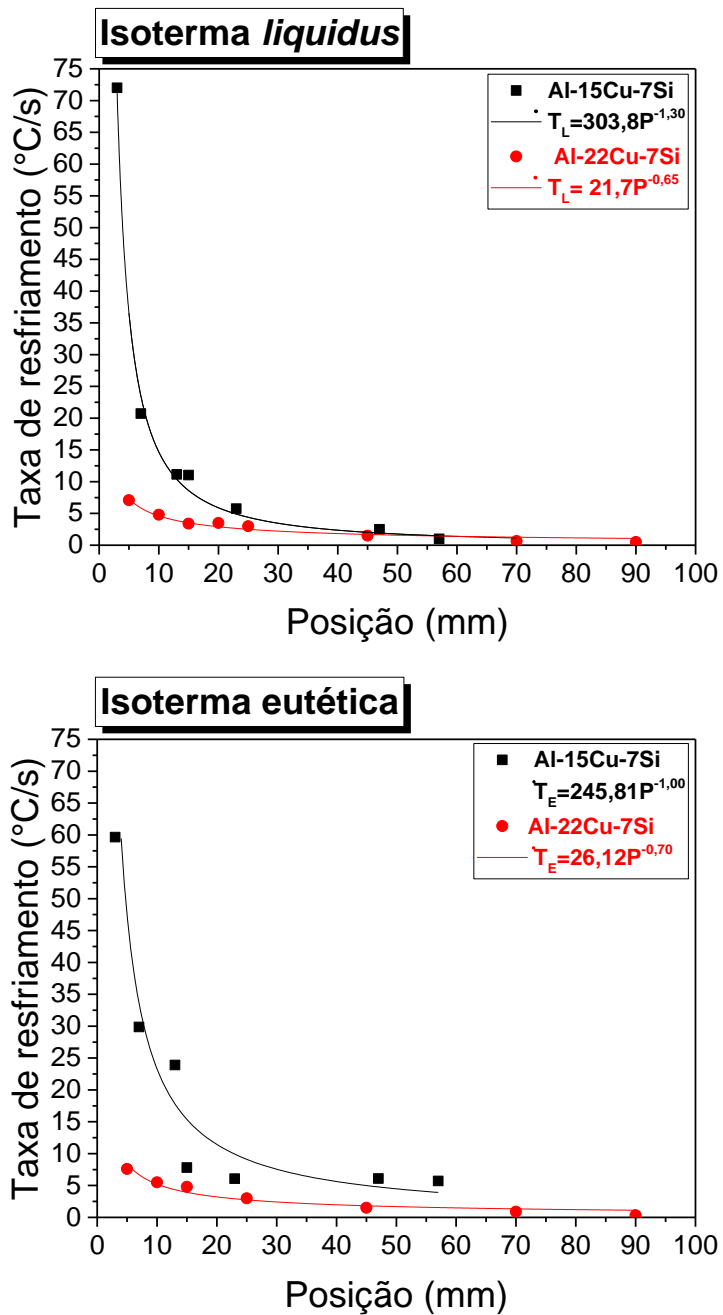


Figura 4.10. – Taxas de resfriamento referentes ao momento passagem das isotermas *liquidus* e eutética em função da posição do lingote direcionalmente solidificado das ligas Al-15%Cu-7%Si e Al-22%Cu-7%Si.

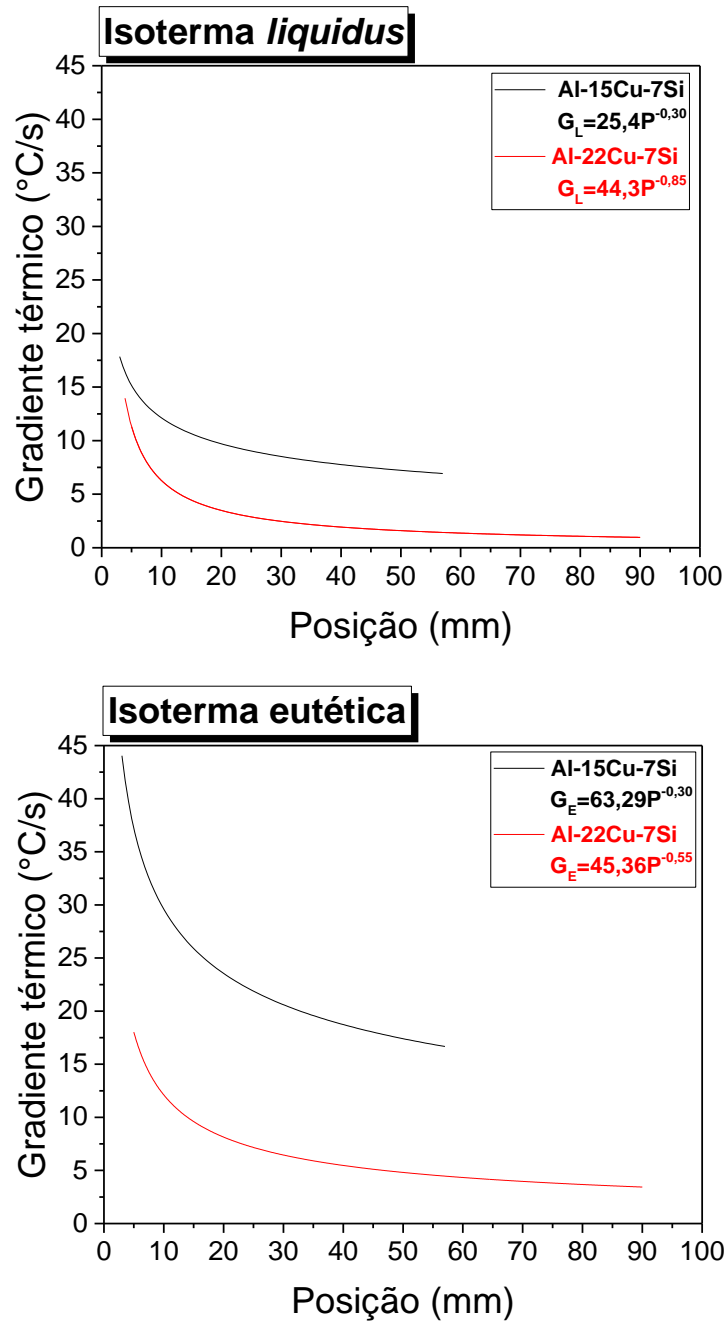


Figura 4.11. – Gradientes térmicos referentes ao momento passagem das isotermas *liquidus* e eutética em função da posição do lingote direcionalmente solidificado das ligas Al-15%Cu-7%Si e Al-22%Cu-7%Si.

Essas informações nos permitem uma análise abrangente dos aspectos inerentes que ocorrem durante a solidificação, como a escala de tamanho das fases que formam a microestrutura, tais como espaçamentos dendríticos e

interfásicos, e os tamanhos, morfologias e distribuições de tais fases. Esta forma de análise é bastante escasso na literatura dedicada ao desenvolvimento de ligas eutéicas ultrafinas de Al-Cu-Si. Isso ocorre porque a maioria dos estudos disponíveis na literatura para ligas metálicas ultrafinas foram obtidas até o momento sem medir ou estimar taxas de resfriamento.

Cabe ainda esclarecer que as curvas relacionadas às variáveis térmicas velocidade de deslocamento de ambas isothermas, assim como gradiente térmico relacionado à essas mesmas isothermas não apresentam pontos experimentais, uma vez que ambas as grandezas (G e v) derivam de pontos experimentais. Portanto, são estimadas a partir de pontos experimentais.

A partir da análise dos parâmetros térmicos exibidos nas Figuras 4.9, 4.10 e 4.11 é possível notar que o aumento da ordem de 47% em Cu (comparando a liga contendo 15% com a liga contendo 22% de Cu) atuou na diminuição de todos os parâmetros térmicos durante o processo de solidificação direcional. Esse fenômeno pode ser creditado ao aumento da fração da microestrutura composta por o microconstituente ternário que se solidifica isotermicamente, reduzindo dessa forma a taxa de extração de calor do sistema (diminuindo assim a taxa de resfriamento) e o gradiente térmico ao longo do processo de solidificação. Estas mudanças nas variáveis térmicas do sistema acarretaram, por sua vez, a diminuição da velocidade de avanço da solidificação para a liga Al-22%Cu-7%Si (diminuindo assim as velocidades relacionadas às isothermas).

No caso das taxas de resfriamento, é possível notar que as taxas observadas para ambas as isothermas analisadas apresentam comportamento muito próximos.

4.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

As macroestruturas dos lingotes direcionalmente solidificados, assim como as micrografias correspondentes às regiões com taxas de resfriamento e velocidades de isothermas *liquidus* distintas, que cobrem o espectro

microestrutural observado, das ligas Al-15%Cu-7%Si e Al-22%Cu-7%Si são mostradas nas Figuras 4.12 - 4.14.

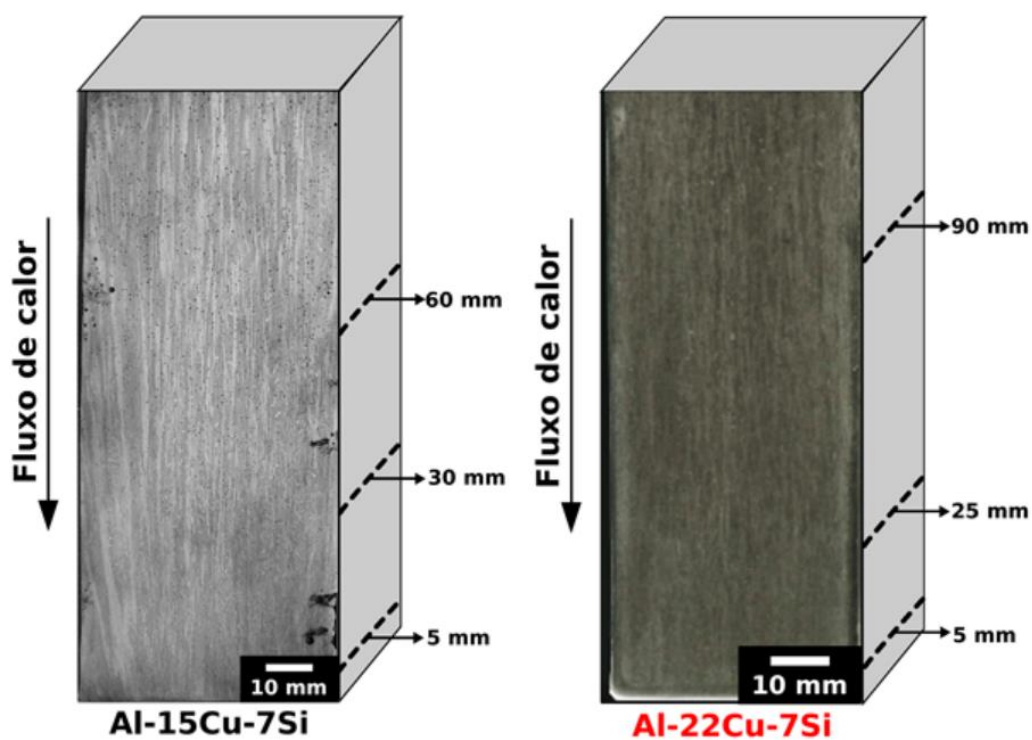


Figura 4.12. – Macroestruturas típicas observadas como resultado da solidificação direcional da liga Al-15%Cu-7%Si e Al-22%Cu-7%Si.

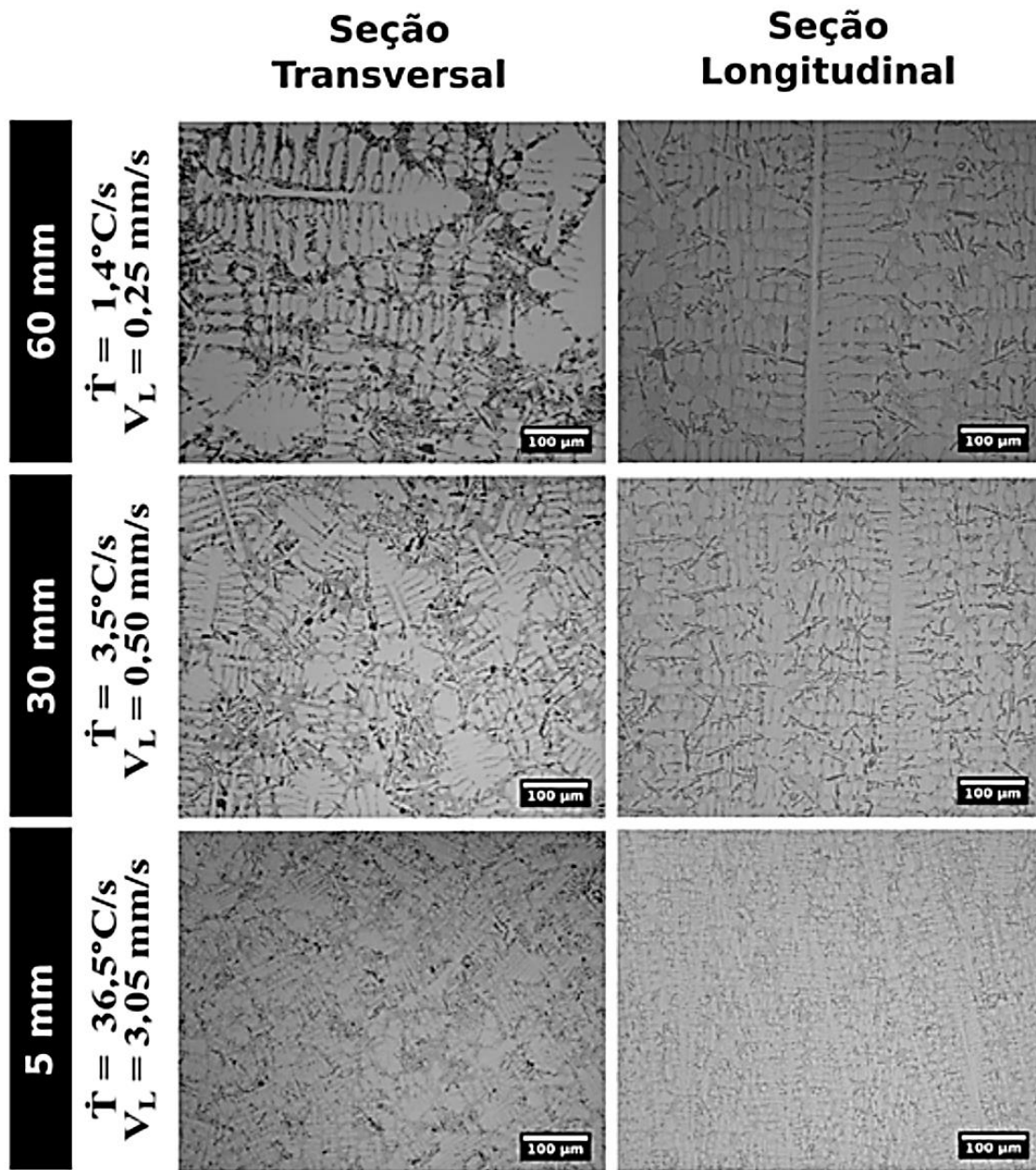


Figura 4.13. – Microestruturas típicas observadas como resultado da solidificação direcional da liga Al-15%Cu-7%Si.

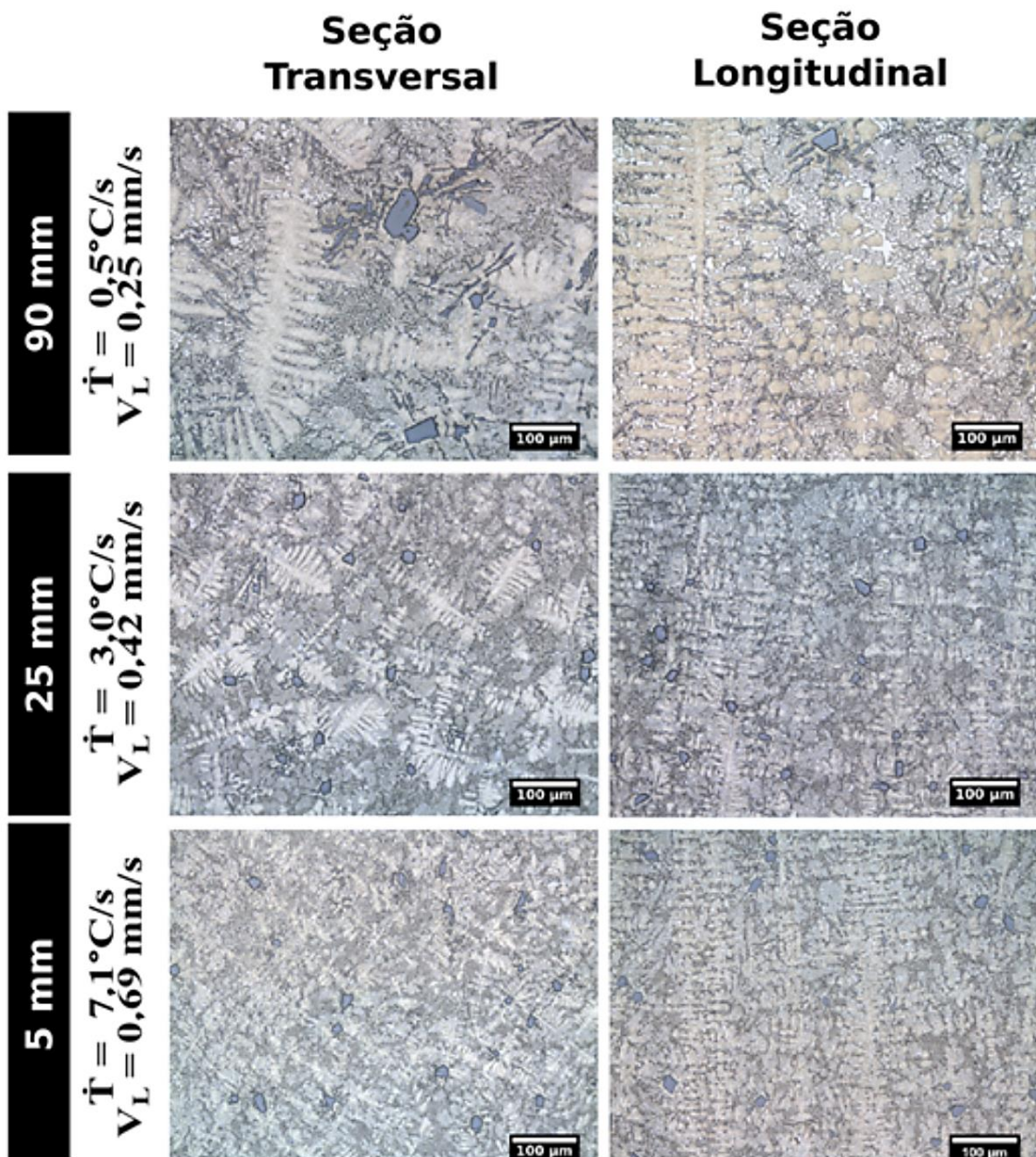


Figura 4.14. – Microestruturas típicas observadas como resultado da solidificação direcional da liga Al-22%Cu-7%Si.

A partir das macroestruturas exibidas pode se notar a predominância do crescimento colunar de grãos com orientação axial apesar da diferença composicional existente entre as ligas estudadas. As microestruturas, por sua vez, exibem como ocorreu a evolução da microestrutura ao longo do lingote em função da variação dos parâmetros térmicos com predomínio da micromorfologia dendrítica associada ao crescimento da fase rica em Al.

De forma geral é possível ver claramente, em ambas as ligas, o aumento do dimensionamento das dendritas com a desaceleração do processo de solidificação em posições superiores dos lingotes, resultante do aumento da resistência térmica em função do aumento da espessura do sólido que separa a frente de solidificação e a base do lingote. Esta base sofre o resfriamento forçado, diminuindo assim os parâmetros térmicos: velocidade de isoterma e taxa de resfriamento.

Uma característica importante observada em ambas as ligas, embora de forma mais pronunciada na liga com maior quantidade de Cu, é a formação de Si poligonal na região próxima às dendritas, como discutido na revisão da literatura. Também, assim como em [50,52,53], foram encontradas pontos centrais nos Si poligonais, os quais são indicativos da presença de partículas de AIP (fosfeto de alumínio), ponto corroborado pela porcentagem de P presente nas matérias primas, como descrito na Tabela 4.1. Outra característica a ser mencionada é a concentração do microconstituente eutético binário univariante Al-Si em torno do Si poligonal. Estas características podem ser visualizadas na Figura 4.15.

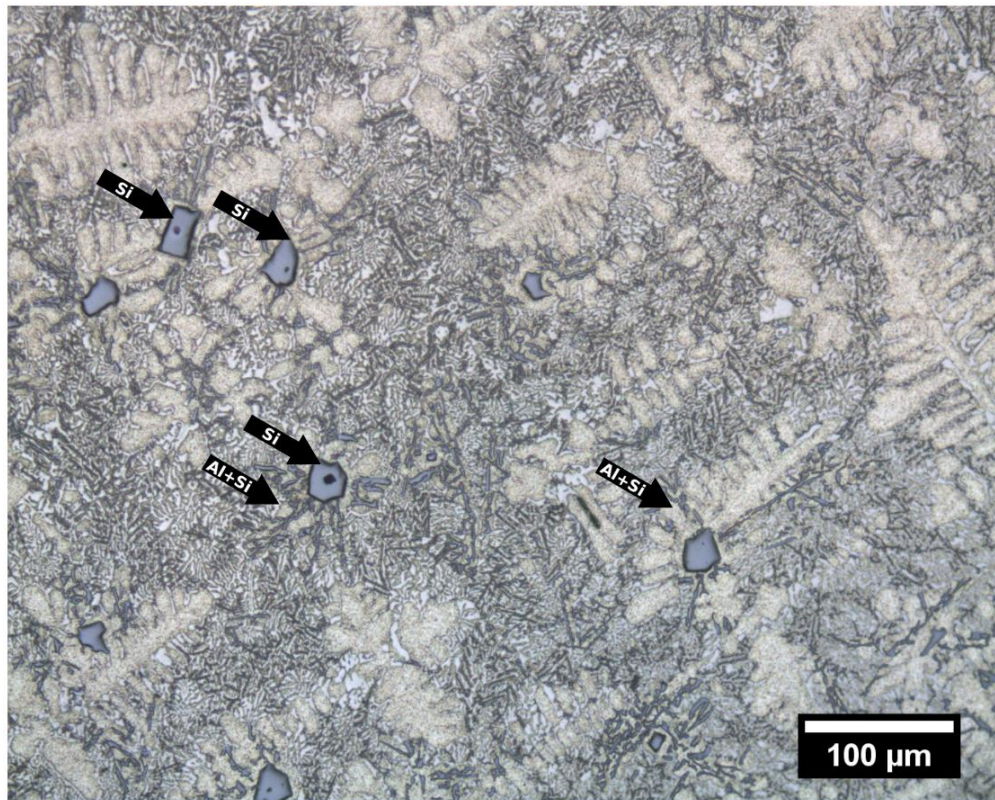


Figura 4.15. – Micrografia da liga Al-22%Cu-7%Si com destaque para o Si poligonal e a formação do microconstituente Al-Si.

4.4 RELAÇÕES DE CRESCIMENTO DENDRÍTICO E EUTÉTICO

A partir das imagens micrográficas obtidas foram determinados os parâmetros microestruturais espaçamento dendrítico primário (λ_1), secundário (λ_2), terciário (λ_3) e interfásico Al_2Cu (λ_{Al_2Cu}) nas posições dos termopares responsáveis pela coleta dos dados térmicos. As relações experimentais dos parâmetros térmicos de solidificação com os microestruturais são demonstradas nas Figuras 4.16 – 4.20.

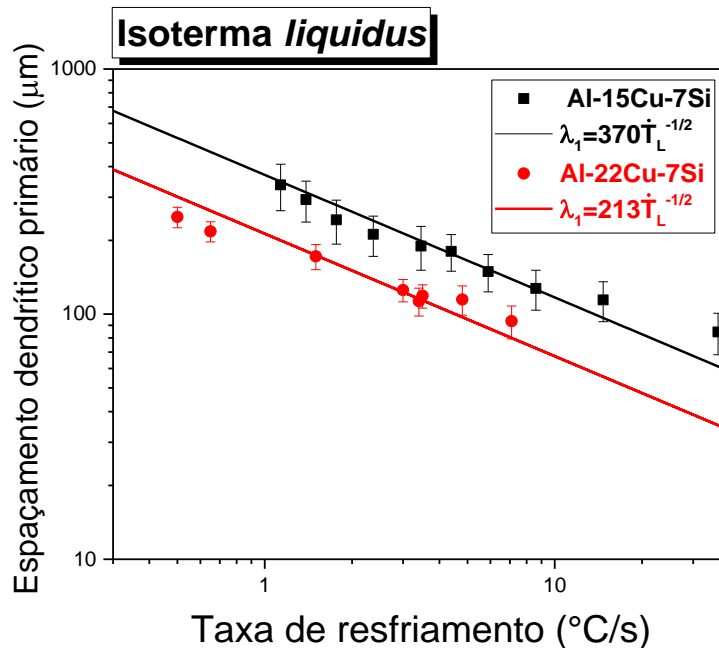


Figura 4.16. – Variação do espaçamento dendrítico primário em função da taxa de resfriamento para as ligas Al-Cu-Si.

Os valores obtidos de espaçamentos primários variaram entre de 84,6 μm até 336,6 μm e de 93,6 μm até 249,1 μm para as ligas Al-15%Cu-7%Si e Al-22%Cu-7%Si, respectivamente. As correlações dos dados experimentais de λ_1 em função da taxa de resfriamento relacionada à isoterma *liquidus* foram passíveis de serem representadas através de uma função de tendência do tipo potência com o expoente representativo de $-1/2$, próximo ao valor de $-0,55$ recorrente em trabalhos de solidificação direcional [27-37]. É observado que o aumento da porcentagem mássica do Cu de 47%, em detrimento da porcentagem mássica de Al, acarretou na diminuição significativa do espaçamento dendrítico, se considerada uma mesma taxa de resfriamento na análise do gráfico da Figura 4.16.

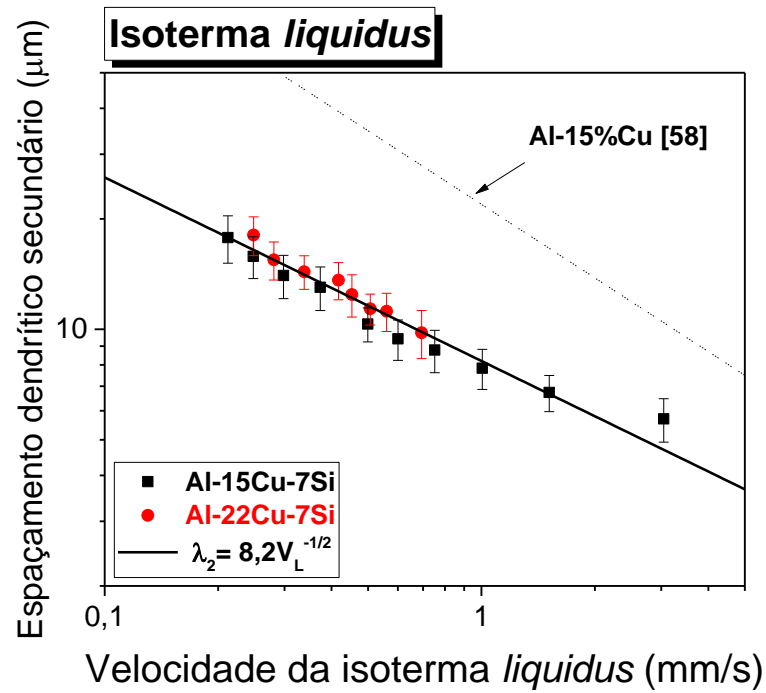


Figura 4.17. – Evolução experimental espaçamento dendrítico secundário em função da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* para as ligas Al-Cu-Si.

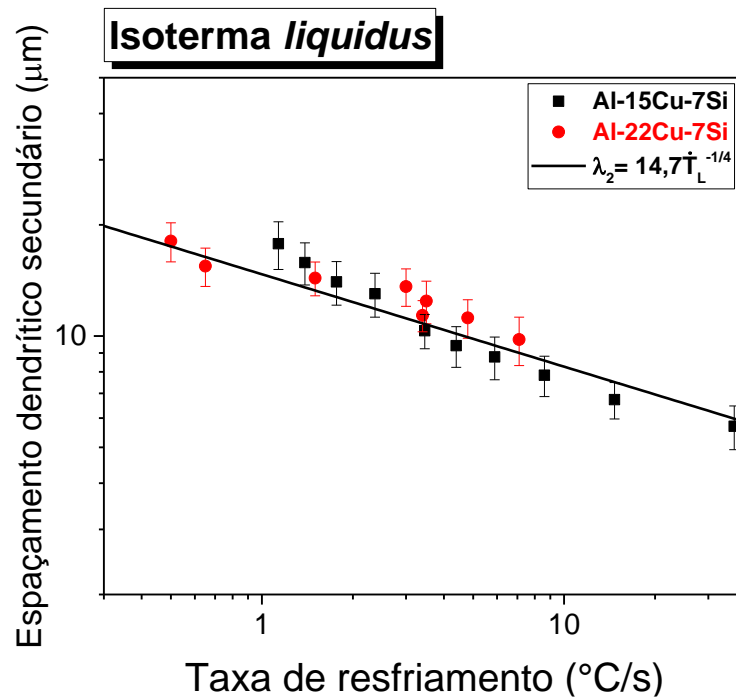


Figura 4.18. – Variação do espaçamento dendrítico secundário em função da taxa de resfriamento para as ligas Al-Cu-Si.

Os valores obtidos de espaçamento secundário variaram entre de 5,7 μm até 17,7 μm e de 9,8 μm até 18,1 μm para as ligas Al-15%Cu-7%Si e Al-22%Cu-7%Si, respectivamente. A correlações dos dados experimentais de λ_2 em função da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*, Figura 4.17, e em função da taxa de resfriamento, Figura 4.18, também foram passíveis de correlações através de funções de tendência do tipo potência com o expoente representativo de -1/2 e -1/4, respectivamente. Contudo nesta análise a variação composicional não levou à variação do espaçamento, sendo possível assim, em ambos os casos, a correlação entre o parâmetro microestrutural, λ_2 , e o térmico (T_L ou V_L) através de uma única função de tendência do tipo potência.

Por motivo comparativo a correlação entre espaçamento dendrítico secundário e velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* da liga binária Al-15%Cu originária de [62] foi incorporada na Figura 4.17. A comparação destes dados nos indica que a existência de Si pode estar correlacionada à um maior enriquecimento da fase líquida em soluto na região em torno das dendritas primárias, acarretando na inibição do crescimento secundário nas ligas Al-Cu-Si.

De acordo com Mondolfo [48] o aumento da razão Si:Cu leva à diminuição do espaçamento dendrítico secundário. As razões para as ligas Al-15%Cu-7%Si e Al-22%Cu-7%Si são, respectivamente, 0,47 e 0,32, logo era esperado uma redução no espaçamento dendrítico da liga com menor porcentagem de Cu, fato que não foi comprovado pelos experimentos realizados neste trabalho.

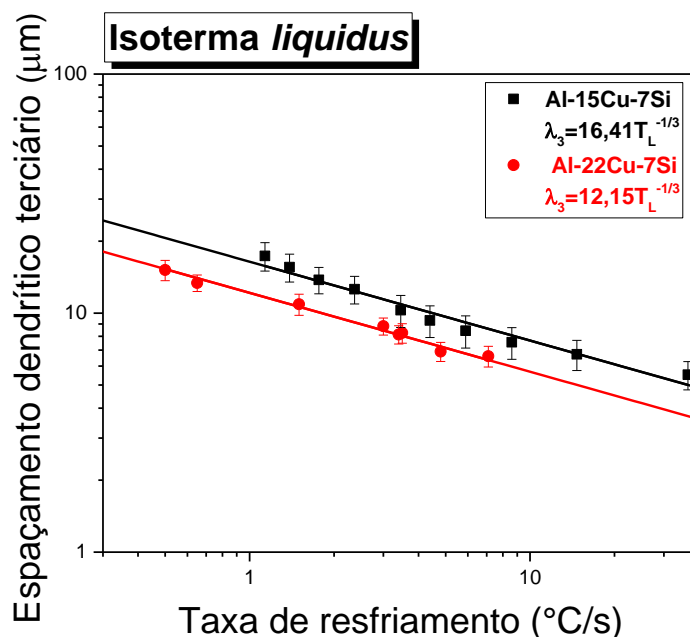


Figura 4.19. – Variação do espaçamento dendrítico terciário em função da taxa de resfriamento para as ligas Al-Cu-Si.

Os valores obtidos de espaçamento terciário variaram entre de 5,5 μm até 17,3 μm e de 6,6 μm até 15,1 μm para as ligas Al-15%Cu-7%Si e Al-22%Cu-7%Si, respectivamente. A correlação dos dados experimentais de λ_3 em função da taxa de resfriamento relacionado a isoterma *liquidus*, Figura 4.19, foi expressa através de uma função de tendência do tipo potência com o expoente representativo de $-1/3$. Nesse caso, de forma semelhante ao observado na correlação entre λ_1 e \dot{T}_L , o aumento da fração mássica de Cu levou a diminuição do espaçamento dendrítico terciário, quando considerado um mesmo valor de taxa de resfriamento. As correlações entre $\lambda_1 \times \dot{T}_L$, $\lambda_2 \times \dot{T}_L$, $\lambda_2 \times V_L$ e $\lambda_3 \times \dot{T}_L$ apresentaram um ligeiro desvio no valor do expoente em relação ao modelos teóricos propostos na literatura. Podemos creditar esse acontecimento à maior complexidade envolvida na solidificação destas ligas com alto teor de soluto, que dista das ligas mais diluídas utilizadas na proposição de tais modelos teóricos.

A Figura 4.20 apresenta a variação dos valores de espaçamento interfásico Al_2Cu em função da velocidade de deslocamento da isoterma eutética. Os valores obtidos de espaçamento interfásico variaram entre de 1,3

μm até $3,2 \mu\text{m}$ e de $2,7 \mu\text{m}$ até $5,0 \mu\text{m}$ para as ligas Al-15%Cu-7%Si e Al-22%Cu-7%Si, respectivamente. Os dados obtidos, de ambas as ligas, foram passíveis de correlações através de duas funções do tipo de potência com expoente $-1/2$, característico da lei de crescimento eutético formulada por Jackson e Hunt [46] para ligas binárias e a qual também pode abranger eutéticos binário univariantes quando estes se desenvolvem de forma acoplada segundo McCartney [47]. Ademais o aumento da porcentagem de Cu levou ao ligeiro aumento do espaçamento interfásico Al_2Cu , indicando que a maior fração de dendritas de Al atuam no aumento da nucleação das fases presentes na estrutura eutética binária celular, fenômeno semelhante ao observado por Nogita em no Al presente no microconstituente eutético Al-Si [55].

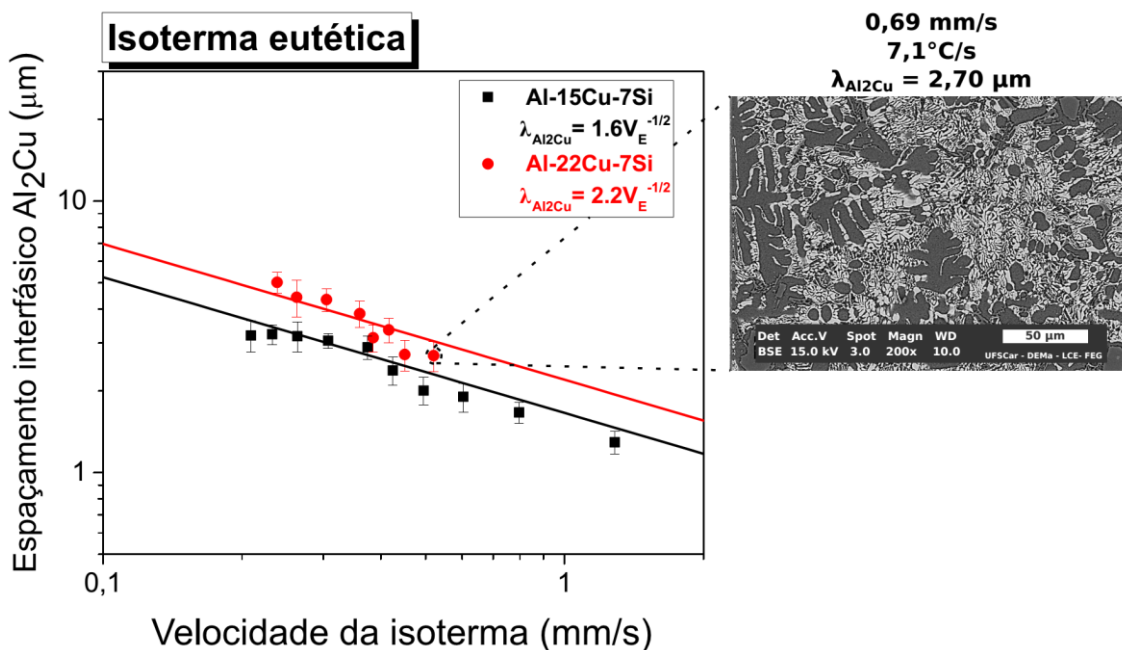


Figura 4.20. – Espaçamento interfásico Al_2Cu em função da velocidade de deslocamento da isoterma eutética para as ligas Al-Cu-Si.

4.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A Figura 4.21 mostra os padrões de difração de raios-X de diferentes taxas de resfriamento de ambas as ligas estudadas.

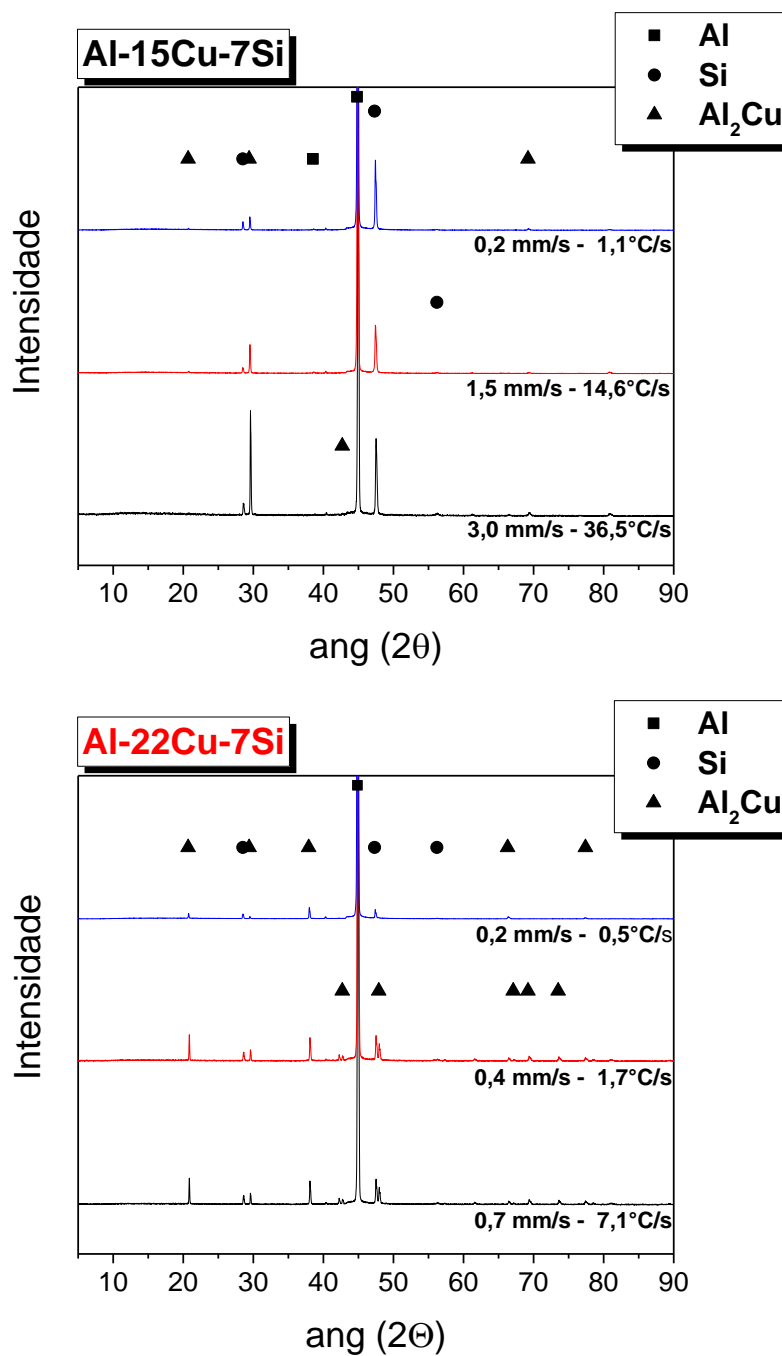


Figura 4.21. – Padrões de difração de raios-X correspondentes a 3 posições ao longo dos lingotes solidificados direcionalmente das ligas Al-15%Cu-7%Si e Al-22%Cu-7%Si.

Foram caracterizadas através dos picos característicos oriundos das amostras analisadas as fases α -Al, Al_2Cu - θ e Si, assim como previsto pela simulação termodinâmica.

De forma geral é possível observar que os picos referentes as fases Si e Al_2Cu apresentam intensidades relativas maiores com o aumento da taxa de resfriamento o que pode indicar a maior presença destas fases nestas regiões de acordo com Kim et al [2] que relacionou pequenas variações na intensidade dos picos à diferentes frações volumétricas das fases constituintes.

Outro ponto a ser considerado está relacionado ao pico de Al que se destaca em termos de intensidade em relação aos outros, devido a texturização da amostra criada pelo crescimento cristalograficamente orientado característico da condição de solidificação direcional com crescimento dendrítico.

4.6 MICROESTRUTURAS OBTIDAS POR MEV: TAMANHOS, MORFOLOGIA E FASES COMPONDO O EUTÉTICO

Típicas imagens de MEV das ligas Al-15%Cu-7%Si e Al-22%Cu-7%Si são apresentadas na Figura 4.22 com uma visão dos detalhes microestruturais associados com a formação das estruturas eutéticas. A fase mais clara corresponde ao Al_2Cu e o Si é a fase cinza mais clara. As microestruturas se tornam mais refinadas para as maiores taxas de resfriamento e velocidades de solidificação.

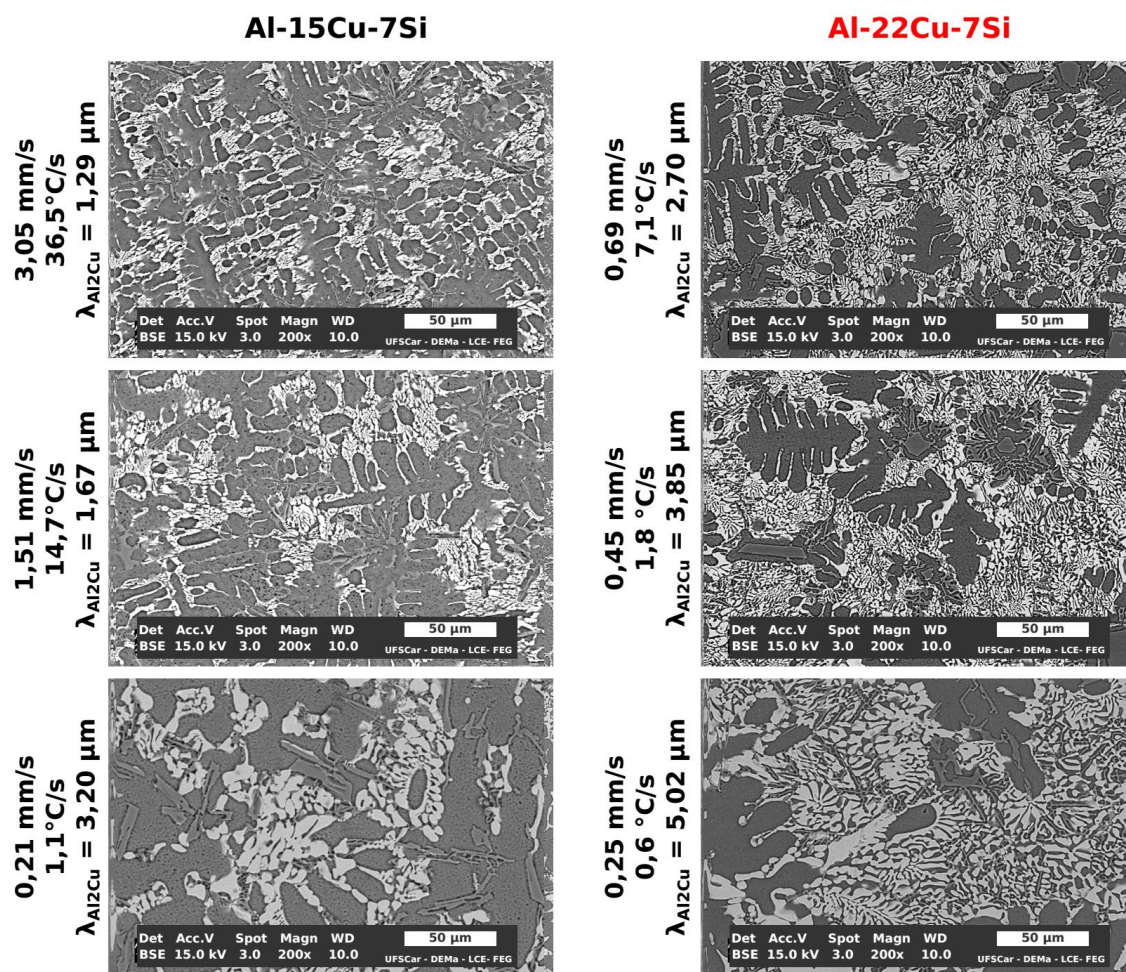


Figura 4.22. – Microestruturas MEV correspondentes às seções transversais destacando o crescimento de fases nas regiões interdendríticas conforme detectado para as ligas ternárias Al-15 e 22 %Cu-7 %Si solidificadas direcionalmente.

A Figura 4.23 mostra uma imagem de microscopia óptica associada à uma imagem de mapeamento químico realizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) auxiliada pela técnica de espectroscopia por dispersão de energia (EDS) exibindo mais detalhadamente as características da região interdendrítica com especial atenção para a morfologia bimodal exibida pela solidificação da composição eutética ternária.

O mapeamento composicional elementar contido na Figura 4.23 confirma a configuração bimodal composta pelo microconstituente eutético de caráter binário formado por Al+Al₂Cu com morfologia celular circundada por uma matriz

eutética de ternária composta por Al+Al₂Cu+Si com escala de tamanho inferior, assim como relatado por [2,4,6] para ligas Al-Cu-Si pertencentes à região de cristalização primária do Al e próximas ao ponto eutético ternário.

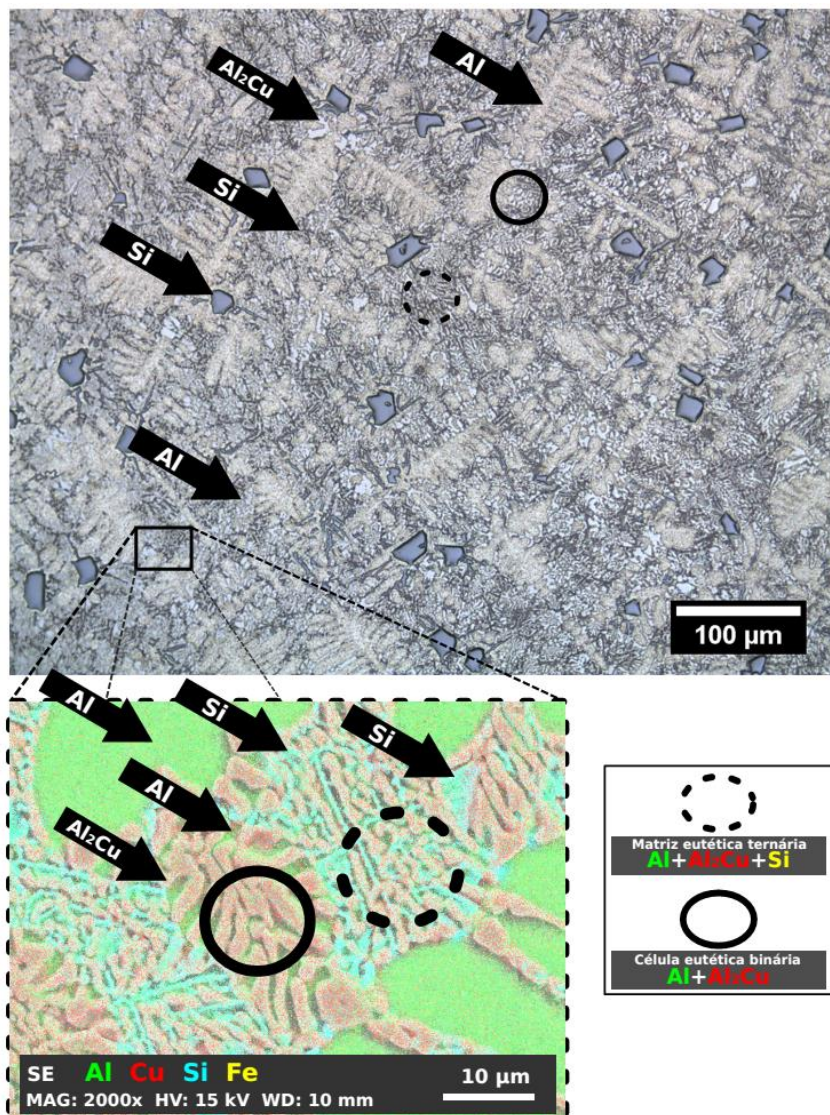


Figura 4.23. – Fases e microconstituintes observados na microestrutura das ligas Al-15%Cu-7%Si e Al-22%Cu-7%Si obtidas por microscopia óptica e mapeamento composicional por espectroscopia por dispersão de energia de energia dispersiva acoplado em um microscópio eletrônico de varredura.

Afirma-se na literatura que esta estrutura é possível devido à altas taxas de resfriamento associado ao efeito de superresfriamento produzido pela presença de Si [2]. Isto é coerente com o raciocínio de que nas condições de reação eutética, com uma taxa de resfriamento suficientemente alta, a solidificação das fases Al e Al₂Cu, que apresentam morfologia de interface difusa, possam avançar em um crescimento acoplado a partir da nucleação da fase Al nas dendritas, como observado para o caso do eutético Al-Si [55], em detrimento da solidificação da fase Si em função da sua cinética de reação.

Com o prolongamento da solidificação acoplada o Si, que é segregado na frente de crescimento das fases Al e Al₂Cu leva a formação de um gradiente composicional que molda a morfologia celular visualizada, fenômeno concordante com a dinâmica de Mullins-Sekerka [44], e a diminuição progressiva da velocidade de crescimento do microconstituente celular, evidenciado pelo aumento do espaçamento eutético e degeneração da morfologia regular visualizados na estrutura celular na direção ortogonal e sentido em direção a interface entre a morfologia celular e a matriz eutética ternária.

Outra consequência deste avanço das células eutéticas de caráter binário é o aumento do Si no líquido remanescente. Este enriquecimento leva o ponto, referente a composição do líquido restante, progressivamente para baixo da superfície *liquidus* da fase Si fazendo com que o superresfriamento relacionado à esta fase aumente na mesma proporção. Este comportamento se sustenta até que o superresfriamento da fase Si seja suficiente para que se irrompa sua solidificação levando a segregação dos outros elementos, que devido sua maior cinética de reação, se solidificam em taxa compatível formando uma matriz eutética com as 3 fases com uma escala de tamanho inferior àquela observada na estrutura celular.

Essa cinética de reação da matriz eutética é indicada por sua microestrutura na qual é possível visualizar a fase Si, sem os aspecto microscópico facetado, circundado pela fase Al e, em volta desta última, a ocorrência da fase Al₂Cu.

Uma representação do raciocínio sobre a evolução microestrutural das ligas Al-Cu-Si com morfologia bimodal e multi-escala citada pode ser vista na Figura 4.24.

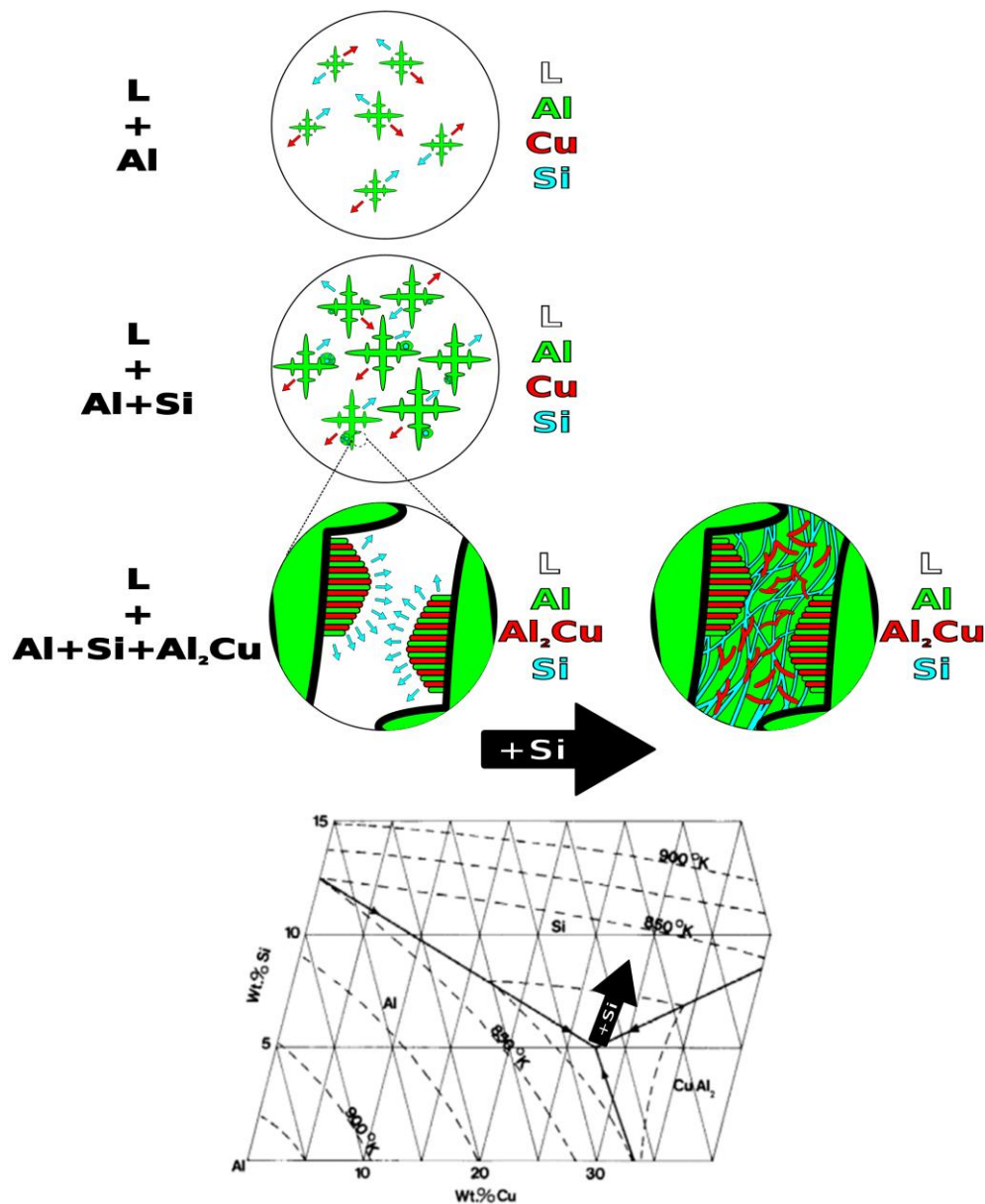


Figura 4.24. – Evolução microestrutural de ligas Al-Cu-Si com morfologia eutética bimodal e multi-escala.

Um recente estudo envolvendo refusão superficial a laser da ligas Al₈₁Cu₁₃Si₆ (em fração atômica) afirma que a estrutura eutética ternária assim como a natureza bimodal da estrutura pode ser inibida em sua formação para

taxas de resfriamento maiores de 4×10^4 °C/s [10]. No presente trabalho foi registrada a existência da matriz eutética refinada ao longo de todas as amostras, significando que este tipo de estrutura é possível de se obter no intervalo de taxa de resfriamento de 0,5 à 37 °C/s.

As características da morfologia eutética bimodal, assim como a distribuição dos elementos químicos, de estruturas obtidas a parti das ligas Al-15%Cu-7%Si e Al-22%Cu-7%Si podem ser vistas nas Figuras 4.25 e 4.26.

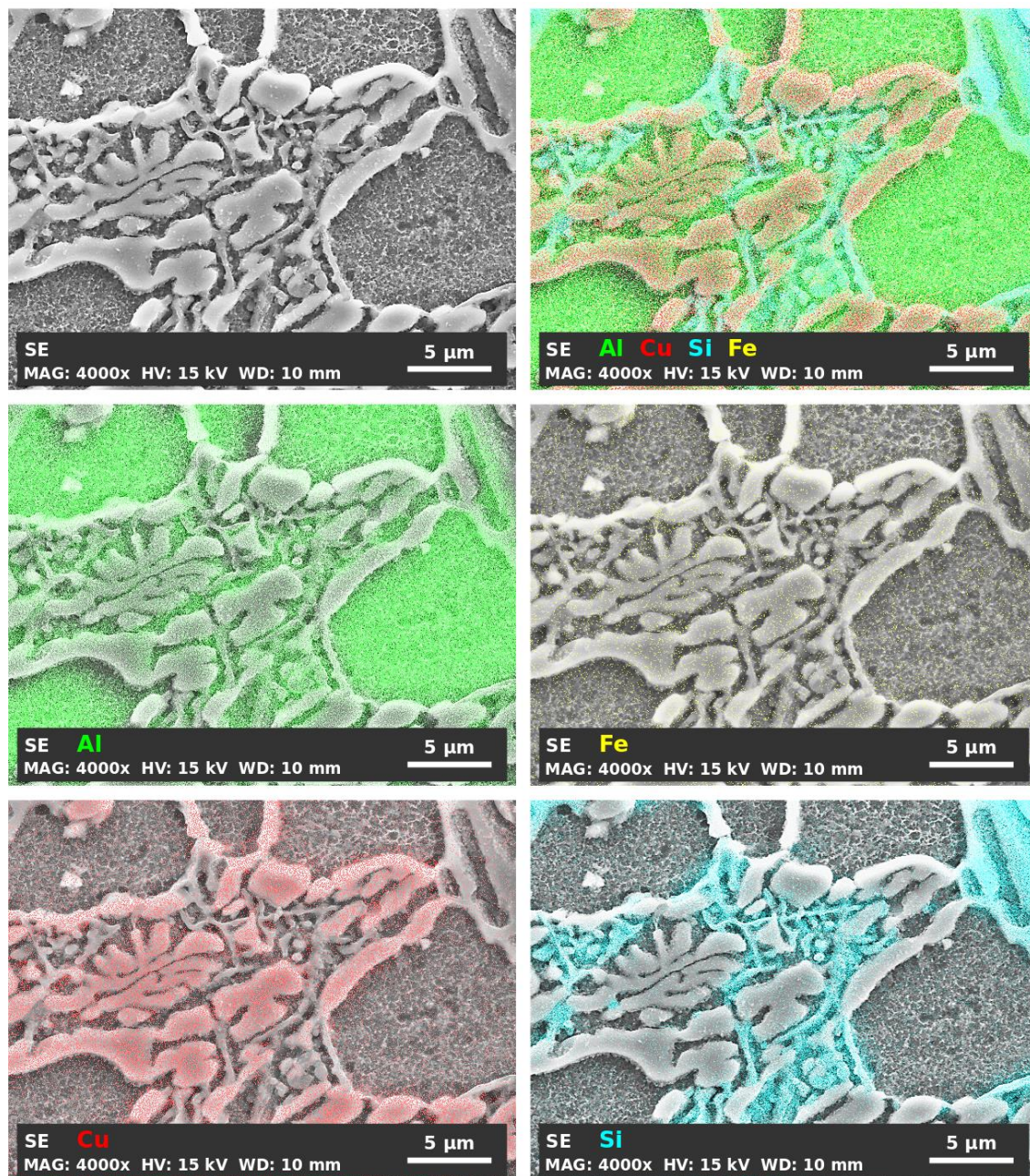


Figura 4.25. – Mapeamento químico através de raios X da liga Al-15%Cu-7%Si utilizando espectroscopia por dispersão de energia acoplado em um microscópio eletrônico de varredura.

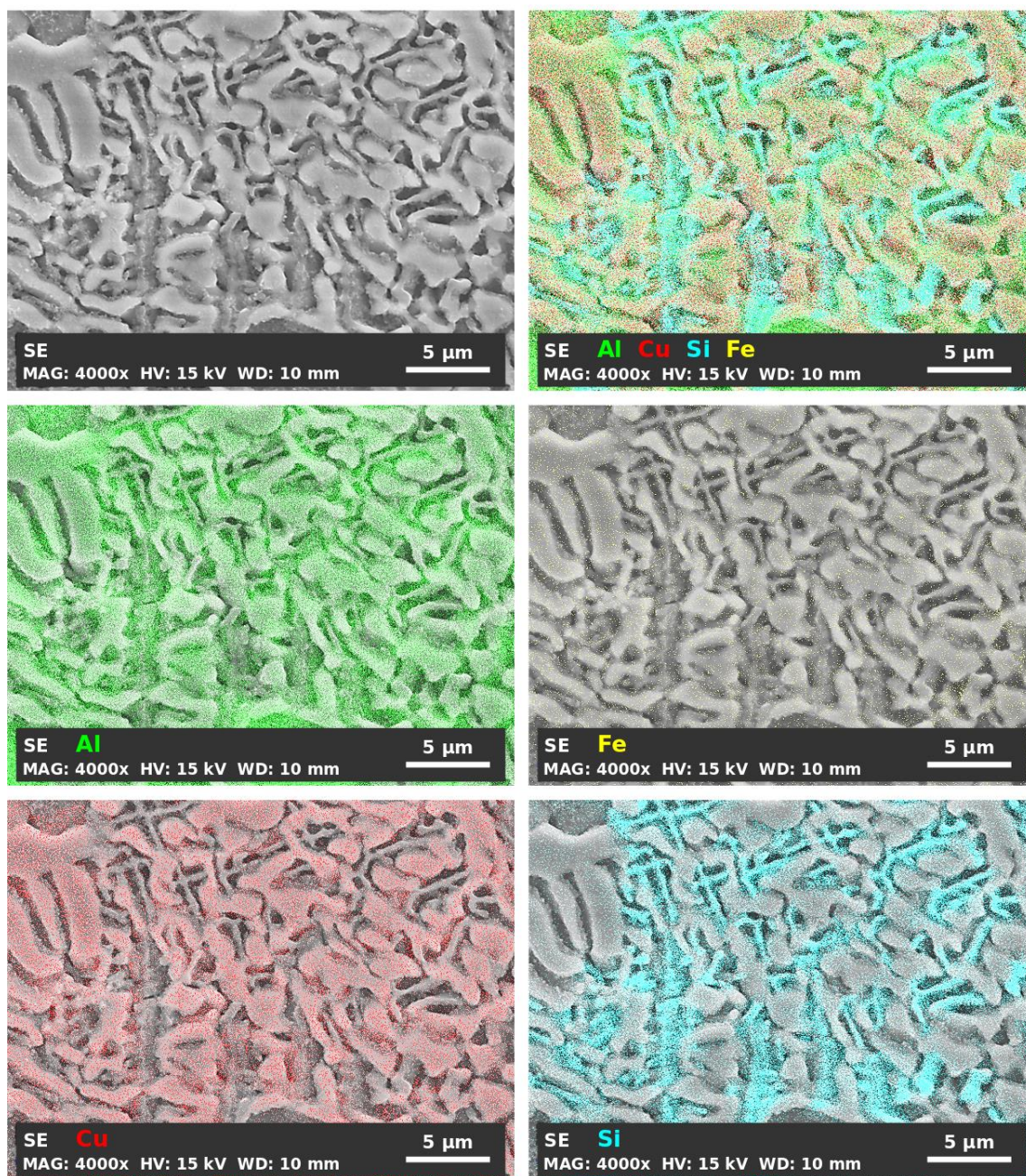


Figura 4.26. – Mapeamento químico através de raios-X da liga Al-15%Cu-7%Si utilizando espectroscopia por dispersão de energia (EDS) acoplado em um microscópio eletrônico de varredura.

4.7 PROPRIEDADES MECÂNICAS DE TRAÇÃO, DE COMPRESSÃO E DUREZA

Na Figura 4.27 são exibidas curvas características de tensão, tratativa e compressiva, em função da deformação para as ligas estudadas com distinção em relação aos parâmetros térmicos através dos quais as amostras foram manufaturadas. A análise destes resultados demonstram uma perda de ductilidade com o aumento da porcentagem de Cu e com a mudança da condição compressiva para tratativa. De modo geral a diminuição da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* e da taxa de resfriamento, relacionada a mesma isoterma, conduziu a uma diminuição das resistências mecânicas e uma queda na ductilidade em ambos os modos de aplicação de tensão, fruto da geração de estruturas mais grosseiras, levando à pior distribuição de fases rígidas e aumento na possibilidade de acúmulo de tensão nos contornos das fases frágeis mais pronunciadas como o Si.

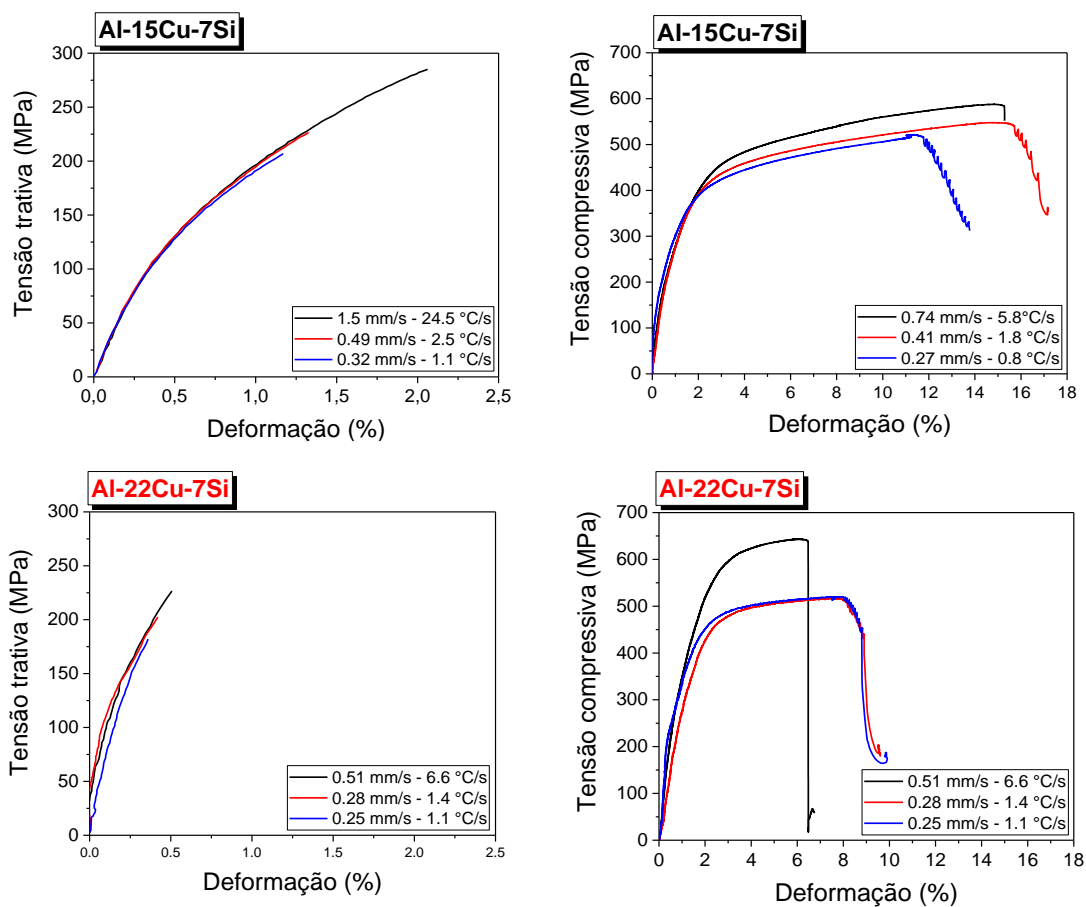


Figura 4.27. – Diagramas tensão x deformação representativos em regime trativo e compressivo de amostras produzidas com diferentes taxas de resfriamento das ligas Al-Cu-Si investigadas.

As variações experimentais do limite de resistência à tração (σ_u) e limite de resistência à compressão (σ_{uc}) obtidos para ambas as ligas estudadas foram correlacionados por funções do tipo Hall-Petch ($\sigma \propto \lambda_1^{-1/2}$) de forma satisfatória quando relacionadas ao espaçamento dendrítico primário, conforme mostra a Figura 4.28. O espaçamento dendrítico primário foi escolhido em ambos os casos de correção pois esta variável nos informa o modo pelo qual a fase dúctil (dendrita de α -Al) está espaçada pelas fases interdendríticas frágeis e refinadas na direção ortogonal a deformação imposta durante os ensaios de tração e compressão.

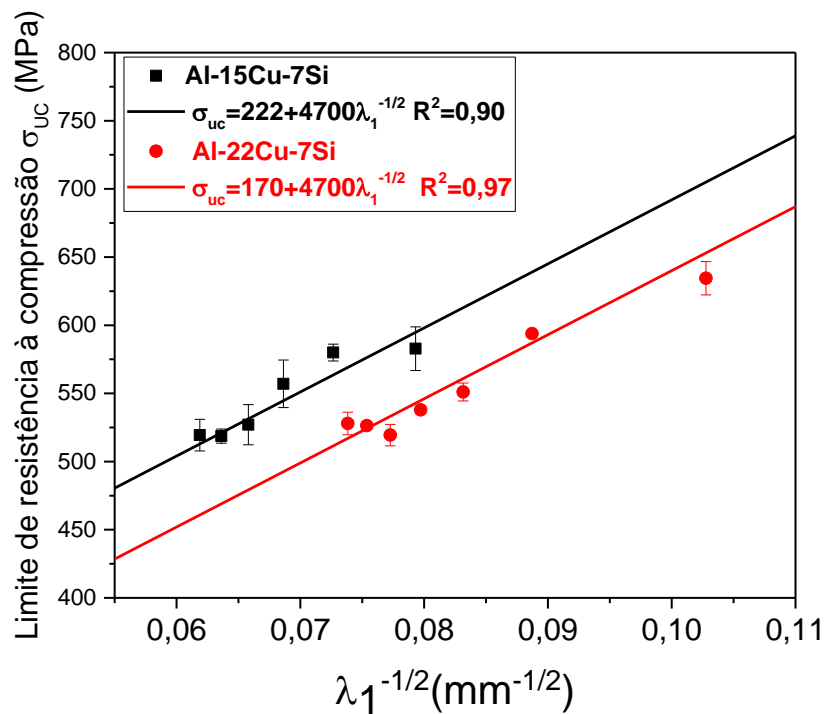
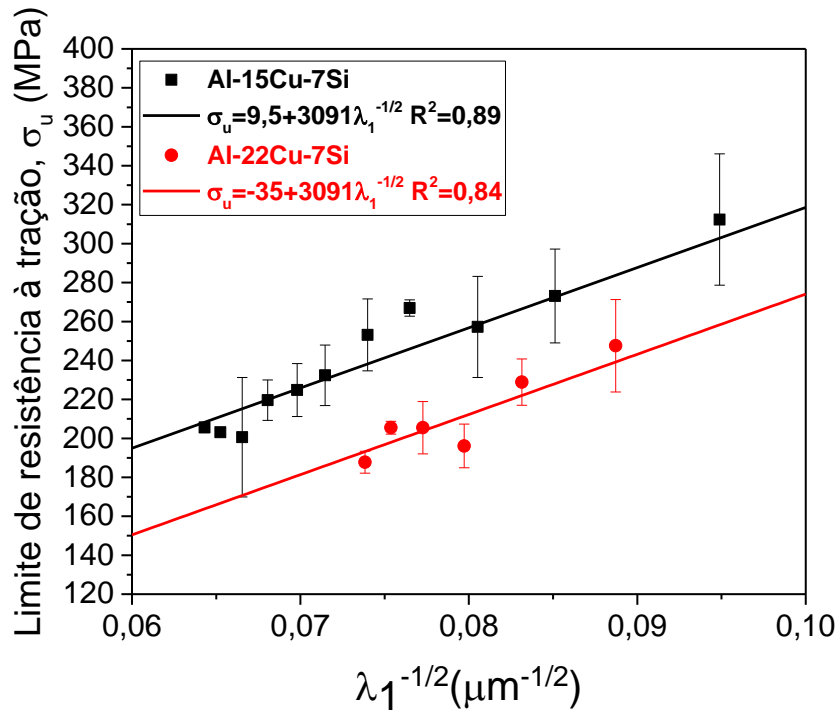


Figura 4.28. – Variações do limite de resistência à tração e à compressão em função do espaçamento dendrítico primário para as ligas Al-15 e 22%Cu-7%Si.

A microestrutura da liga Al-22%Cu-7%Si é constituída por uma quantidade maior de microconstituente eutético ternário (α -Al+Si+Al₂Cu) em escala refinada que a liga Al-15%Cu-7%Si. Quando avaliamos que a maior porção de fases rígidas e refinadas é obtida pela perda da fase dúctil de Al que, por sua natureza, pode acomodar tensão e dificultar a propagação de microtrincas, como tratado na revisão da literatura baseado em [2], fica claro que a resistência potencial do material foi deteriorada em função da ação de concentradores de tensão em defeitos, como aqueles causados pela incompatibilidade plástica de fases vizinhas, e fases rígidas afiladas, como o Si. Isso também vale para o Si e Al₂Cu constituindo o eutético.

Também por esse motivo as propriedades vinculadas a plasticidade do material como o alongamento à ruptura apresentam grande discrepância quando os valores em tensão tratativa e compressiva são comparados, Figura 4.27. Isso ocorre devido ao fato de que no regime compressivo os concentradores de tensão têm seus efeitos deletérios mitigados. Os valores de alongamento à fratura para as amostras ensaiadas por carregamento trativo uniaxial foram bastante reduzidos (de um modo geral inferiores a 1,5%). Dessa forma, estes não foram plotados em função de $\lambda_1^{-1/2}$.

Na Figura 4.29, é possível ver os valores de deformação na fratura exibidos pelas amostras nos ensaios de compressão em função do espaçamento dendrítico primário. Estes dados nos mostram que as amostras com menor porcentagem de Cu apresentaram, de modo geral, maior plasticidade, observação concordante com os dados produzidos em [2]. Neste caso, não foram estabelecidas relações do tipo Hall-Petch tendo em vista as pequenas variações frente à λ_1 . Dessa forma, foram traçadas linhas horizontais correspondentes às médias dos valores obtidos.

Na referência citada [2] as ligas solidificadas rapidamente Al₈₆Cu₇Si₇ (Al-15%Cu-6,6%Si, em fração mássica) e Al₈₁Cu₁₁Si₈ (Al-22,5%Cu-7,2%Si, em fração mássica), as quais apresentam composições químicas bastante próximas das ligas analisadas neste trabalho, apresentaram respectivamente alongamentos em compressão de 21,5% e 8,5%, ou seja o aumento de 50% em Cu levou a diminuição de 60,5% na ductilidade em compressão. No presente

trabalho foram obtidos alongamentos de aproximadamente 14 e 9% para as ligas Al-15%Cu-7%Si e Al-22%Cu-7%Si respectivamente.

Contudo, embora haja alguma similaridade (especialmente quando comparadas as ligas de maior teor de cobre) é necessário ressaltar que os níveis distintos de taxas de resfriamento aplicados nestas amostras levaram a obtenção de microestruturas em escalas diferentes, se comparadas ambas as situações, e diferentes tipo de eutético. Por exemplo, no caso da liga Al₈₆Cu₇Si₇ foi constatada a formação de um eutético simples em contraste com o eutético bimodal obtido nas amostras Al-15%Cu-7%Si do presente estudo.

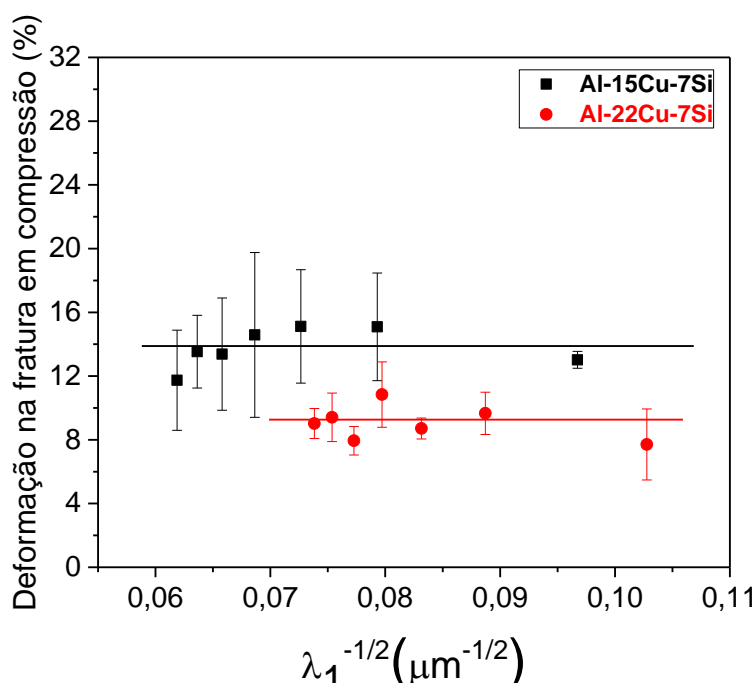


Figura 4.29. – Deformação na fratura em compressão versus espaçamento dendrítico primário para as ligas Al-15 e 22%Cu-7%Si.

A variação da dureza Vickers experimentais obtidas para ambas as ligas estudadas, de forma semelhante aos limites de resistência à tração e à compressão, foram satisfatoriamente correlacionados com o espaçamento dendrítico primário através de uma função do tipo Hall-Petch ($HV \times \lambda_1^{-1/2}$), Figura 4.30. Neste caso foi observado um comportamento no qual a liga Al-22%Cu-7%Si apresentou maior resistência, evidenciado pelos maiores valores de

dureza, que a liga Al-15%Cu-7%Si. Segundo Chen et al [63] as durezas das fases Si, Al₂Cu e α-Al, obtidas por meio de experimentos de nanoindentação, são 11,13 GPa, 5,77 GPa e 1,45 GPa, respectivamente. Portanto, o desempenho é condizente com a maior proporção dos microconstituintes refinados binários e ternários contendo as fases rígidas Al₂Cu e Si.

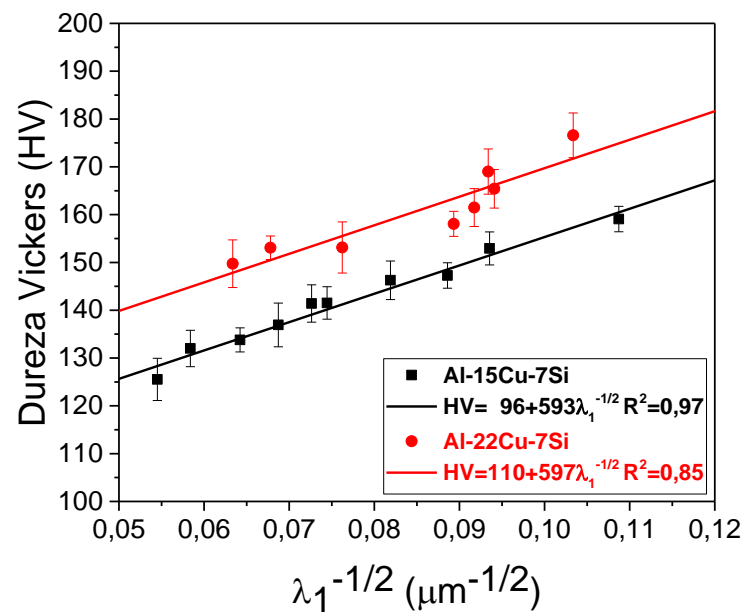


Figura 4.30. – Variações da dureza Vickers em função do espaçamento dendrítico primário para as ligas Al-15 e 22%Cu-7%Si.

5 CONCLUSÕES

A estrutura eutética bimodal constituída de células de microconstituente eutético binário (α -Al + Al₂Cu) dispersas e uma matriz eutética ternária (α -Al + Al₂Cu + Si) foi identificada ao longo de todo comprimento dos lingotes das duas ligas Al-15 e 22%Cu-7%Si, abrangendo dessa forma as taxas de resfriamento de 0,5 a 37 °C/s.

As fases Al, Al₂Cu e Si foram as únicas observadas ao longo das diferentes posições dos lingotes solidificados direcionalmente para as duas ligas estudadas, com variação de proporção entre as mesmas. Os padrões de difração de raios-X indicam que uma maior fração de Al₂Cu e Si pode ser relacionada às regiões com maiores taxas de resfriamento.

As correlações de crescimento mostraram que ocorreram diminuições dos espaçamentos dendríticos primário e terciário, para um mesmo valor de taxa de resfriamento, com o aumento da porcentagem de Cu. Outros pontos de destaque foram as correlações únicas para ambas as ligas tanto para o espaçamento dendrítico secundário em relação à velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* quanto para λ_2 vs. taxa de resfriamento.

O espaçamento interfásico Al₂Cu refere-se a um constituinte compondo a morfologia celular do eutético binário Al+Al₂Cu e se mostrou concordante com a lei de crescimento eutético formulada por Jackson e Hunt para eutéticos binários e estendida para eutéticos binários univariantes com crescimento acoplado.

A liga com maior concentração de Cu mostrou limites de resistência à tração e à compressão menores quando considerado um mesmo espaçamento dendrítico primário. Este fenômeno pode ser explicado pelo aumento da concentração de fases frágeis nesta liga, as quais induzem concentração de tensão nos contornos de estruturas afiladas; além de defeitos pontuais gerados pela incompatibilidade plástica gerada em torno das fases frágeis.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista as promissoras resistências mecânicas obtidas pela manufatura adequada das ligas Al-15 e 22%Cu-7%Si com estrutura bimodal em taxas moderadas de resfriamento, são propostos os seguintes trabalhos futuros:

1. comparação dos dados experimentais obtidos com o modelo teórico de Rappaz e Boettinger de correlação de λ_2 e t_{sl} (tempo local de solidificação);
 2. realização do perfil de macrossegregação através de análise por FRX (espectroscopia de fluorescência de raios-X)
-
1. utilização de técnicas de solidificação rápida para avaliar a extensão de formação dos eutéticos ultrafinos e possíveis impactos de melhoria da ductilidade das ligas de alto teor de cobre Al-Cu-Si.
 2. adição de Na e Sr para inibir a formação do Si primário especialmente presente na liga Al-22%Cu-7%Si, o que pode incrementar as propriedades mecânicas.
 3. adição de elementos como Ni na liga ternária Al-15%Cu-7%Si no intuito de gerar fases AlNi ou AlCuNi: avaliar as morfologias resultantes e propriedades mecânicas para corpos de prova ensaiados à quente.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] G. Zhao, C. Ding, and M. Gu, Effects of cooling rate and initial composition on the solidification path and microstructure of Al-Cu- Si alloys, **Int. J. Cast Met. Res.**, vol. 32, no. 1, pp. 36–45, 2019.
- [2] J. T. Kim, S. W. Lee, S. H. Hong, H. J. Park, J. Y. Park, N. Lee, Y. Seo, W. M. Wang, J. M. Park, and K. B. Kim, Understanding the relationship between microstructure and mechanical properties of Al-Cu-Si ultrafine eutectic composites, **Mater. Des.**, vol. 92, pp. 1038–1045, 2016.
- [3] A. N. Konstantinov, O. A. Chikova, and K. V. Nikitin, Method for obtaining ingots of the A34 solder based on an investigation into the relation between the structure and properties of liquid and solid metals, **Russ. J. Non-Ferrous Met.**, vol. 54, no. 6, pp. 484–488, 2013.
- [4] S. W. Lee, J. T. Kim, S. H. Hong, H. J. Park, J. Y. Park, N. S. Lee, Y. Seo, J. Y. Suh, J. Eckert, D. H. Kim, J. M. Park, and K. B. Kim, Micro-to-nano-scale deformation mechanisms of a bimodal ultrafine eutectic composite, **Sci. Rep.**, vol. 4, pp. 1–5, 2014.
- [5] K. V. Nikitin, O. A. Chikova, I. Y. Timoshkin, and A. N. Konstantinov, Effect of Heating Temperature and Modification of Al – 27% Cu – 6% Si Melt on the Structure and Phase Composition of Crystallized Specimens, **Met. Sci. Heat Treat.**, vol. 55, no. 3–4, pp. 197–202, Jul. 2013.
- [6] J. M. Park, S. Pauly, N. Mattern, D. H. Kim, K. B. Kim, and J. Eckert, Microstructural modulations enhance the mechanical properties in Al-Cu-(Si, Ga) ultrafine composites, **Adv. Eng. Mater.**, vol. 12, no. 11, pp. 1137–1141, 2010.
- [7] J. M. Park, K. B. Kim, D. H. Kim, N. Mattern, R. Li, G. Liu, and J. Eckert, Multi-phase Al-based ultrafine composite with multi-scale microstructure, **Intermetallics**, vol. 18, no. 10, pp. 1829–1833, 2010.
- [8] J. M. Park, N. Mattern, U. Kühn, J. Eckert, K. B. Kim, W. T. Kim, K. Chattopadhyay, and D. H. Kim, High-strength bulk al-based bimodal

- ultrafine eutectic composite with enhanced plasticity, **J. Mater. Res.**, vol. 24, no. 8, pp. 2605–2609, 2009.
- [9] N. Ponweiser and K. W. Richter, New investigation of phase equilibria in the system Al-Cu-Si, **J. Alloys Compd.**, vol. 512, no. 1, pp. 252–263, 2012.
- [10] B. P. Ramakrishnan, Q. Lei, A. Misra, and J. Mazumder, Effect of laser surface remelting on the microstructure and properties of Al-Al₂Cu-Si ternary eutectic alloy, **Sci. Rep.**, vol. 7, no. 1, pp. 1–10, 2017.
- [11] A. Garcia, **Solidificação: Fundamentos e aplicações**, 2nd ed. Unicamp: Editora da Unicamp, 2011.
- [12] H. Biloni and W. J. Boettinger, **Physical Metallurgy**, 4 th. Amsterdam: North Holland, 1996.
- [13] D. M. Stefanescu, **Science and Engineering of Casting Solidification**, 3rd ed. Cham: Springer International Publishing, 2015.
- [14] A. L. Greer, A. M. Bunn, A. Tronche, P. V. Evans, and D. J. Bristow, Modelling of inoculation of metallic melts: application to grain refinement of aluminium by Al-Ti-B, **Acta Mater.**, vol. 48, no. 11, pp. 2823–2835, 2000.
- [15] W. Kurz and D. J. Fisher, **Fundamentals of Solidification**, 3 rd. Trans Tech Publications Ltd, 1992.
- [16] J. Campbell, **Castings - The New Metallurgy of Cast Metals**, 2.ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2003.
- [17] D. M. Rosa, **Estruturas Celulares , Transição Celular / Dendrítica e Estruturas Dendríticas na Solidificação Unidirecional Transitória**, Tese, p. 171, 2007.
- [18] F. P. Incropera, **Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa**, 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.
- [19] D. Bouchard and J. S. Kirkaldy, Prediction of dendrite arm spacings in unsteady-and steady-state heat flow of unidirectionally solidified binary alloys, **Metall. Mater. Trans. B**, vol. 28, no. 4, pp. 651–663, Aug. 1997.

- [20] J. D. Hunt, Cellular and primary dendrite spacings,” in Solidification and Casting of Metals: **Proceedings of International Conference on Solidification**, 1979, pp. 3–9.
- [21] W. Kurz and D. J. Fisher, Dendrite growth at the limit of stability: tip radius and spacing, **Acta Metall.**, vol. 29, no. 1, pp. 11–20, Jan. 1981.
- [22] R. Trivedi, Interdendritic Spacing: Part II. A Comparison of Theory and Experiment, **Metall. Mater. Trans. A**, vol. 15, no. 6, pp. 977–982, Jun. 1984.
- [23] J. D. Hunt and S. Lu, Numerical modeling of cellular and dendrite array growth: spacing and structure predictions, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 173, pp. 79–83, 1993.
- [24] U. Feurer, Influence of alloy composition and solidification conditions on dendrite arm feeding and hot tearing properties of aluminum alloys, in **Proceeding of the Symposium on Quality Control of Engineering Alloys**, 1997, pp. 131–145.
- [25] A. Mortensen, On the rate of dendrite arm coarsening, **Metall. Trans. A**, vol. 22, no. 2, pp. 569–574, Feb. 1991.
- [26] M. Rappaz and W. J. Boettinger, Dendritic Solidification of Multicomponent Alloys With Unequal Liquid Diffusion Coefficients, **Acta Metall**, vol. 47, no. 11, 1999.
- [27] F. Sá, O. L. Rocha, C. A. Siqueira, and A. Garcia, The effect of solidification variables on tertiary dendrite arm spacing in unsteady-state directional solidification of Sn–Pb and Al–Cu alloys, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 373, no. 1–2, pp. 131–138, May 2004.
- [28] O. L. Rocha, C. A. Siqueira, and A. Garcia, Heat flow parameters affecting dendrite spacings during unsteady-state solidification of Sn-Pb and Al-Cu alloys, **Metall. Mater. Trans. A**, vol. 34, no. 4, pp. 995–1006, Apr. 2003.
- [29] D. M. Rosa, J. E. Spinelli, and A. Garcia, Tertiary dendrite arm spacing during downward transient solidification of Al–Cu and Al–Si alloys, **Mater.**

- Lett.**, vol. 60, no. 15, pp. 1871–1874, Jul. 2006.
- [30] M. D. Peres, **Desenvolvimento da Macroestrutura e da Microestrutura na Solidificação Unidirecional Transitória de Ligas Al-Si.**, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.
- [31] P. R. Goulart, **Caracterização da microestrutura de solidificação de ligas Al-Fe e correlação com propriedades mecânicas**, Universidade Estadual de Campinas, 2010.
- [32] K. A. S. da Cruz, **Microestrutura de Solidificação, Resistência Mecânica e ao Desgaste de Ligas Al-Sn e Al-Si**, Universidade Estadual de Campinas, 2008.
- [33] M. V. Cante, **Solidificação transitoria, microestrutura e propriedades de ligas Al-Ni**, Universidade Estadual de Campinas, 2009.
- [34] R. Duarte, **Solidificação Unidirecional Transitória , Microestrutura e Propriedades Termofísicas e Mecânicas de Ligas Al-Ag-(Cu)**, Universidade Estadual de Campinas, 2016.
- [35] J. D. Faria, **Correlações entre variáveis térmicas, microestrutura e propriedades mecânicas das ligas Al-4%Cu e Al-4%Cu-4%Ag solidificadas em regime transitório**, Universidade Estadual de Campinas, 2015.
- [36] A. P. Silva, P. R. Goulart, A. Garcia, and J. E. Spinelli, **Microstructural development during transient directional solidification of a hypomonotectic Al-In alloy**, *Philos. Mag. Lett.*, vol. 92, no. 9, pp. 442–450, Sep. 2012.
- [37] D. J. C. Moutinho, **Análise da Evolução Microestrutural e da Formação de Macrossegregação e Microporosidade na Solidificação Unidirecional Transitória de Ligas Ternárias Al-Cu-Si**, Universidade Estadual de Campinas, 2012.
- [38] L. G. GOMES, **Microestrutura Dendrítica, Macrossegregação e Microporosidade na Solidificação de Ligas Ternárias Al-Si-Cu**,

Universidade Estadual de Campinas, 2012.

- [39] B. Donadoni, L. Gomes, A. Garcia, and J. Spinelli, Tailoring of Microstructures and Tensile Properties in the Solidification of Al-11Si(-xCu) Brazing Alloys, **Metals (Basel)**, vol. 8, no. 10, p. 784, Sep. 2018.
- [40] C. Brito, T. A. Costa, T. A. Vida, F. Bertelli, N. Cheung, J. E. Spinelli, and A. Garcia, Characterization of Dendritic Microstructure, Intermetallic Phases, and Hardness of Directionally Solidified Al-Mg and Al-Mg-Si Alloys, **Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.**, vol. 46, no. 8, pp. 3342–3355, 2015.
- [41] L. Gomes, **Análise da Microestrutura, Parâmetros Térmicos e de Propriedades Mecânicas na Solidificação Direcional de Ligas Al-Mg-Fe**, Universidade Federal de São Carlos, 2017.
- [42] P. Shemon, **Transformation in metals**, 1st ed. New York: McGraw-Hill, 1969.
- [43] D. Ma and Y. A. Chang, Competitive formation of ternary metallic glasses, **Acta Mater.**, vol. 54, no. 7, pp. 1927–1934, 2006.
- [44] S. Akamatsu, M. Perrut, S. Bottin-Rousseau, and G. Faivre, Spiral two-phase dendrites, **Phys. Rev. Lett.**, vol. 104, no. 5, pp. 1–4, 2010.
- [45] W. Kurz and D. J. Fisher, Dendrite growth in eutectic alloys: the coupled zone, **Int. Met. Rev.**, vol. 24, no. 1, pp. 177–204, Jan. 1979.
- [46] K. A. Jackson and J. D. Hunt, Lamellar and Rod Eutectic Growth, **Dyn. Curved Front.**, vol. 236, pp. 363–376, 1988.
- [47] D. G. McCartney, J. D. Hunt, and R. M. Jordan, The Structures Expected in a Simple Ternary Eutectic System: Part I. Theory, **Metall. Trans. A**, vol. 11, no. August, pp. 1243–1249, 1980.
- [48] L. F. Mondolfo, **Aluminum Alloys: Structure and Properties**, 1 st. London: Butterworth-Heinemann, 1976.
- [49] M. Glazoff, V. Zolotarevsky, and N. Belov, **Casting Aluminum Alloys**, 1st

ed. Amsterdam: Elsevier Science, 2007.

- [50] A. Darlapudi, M. Felberbaum, R. H. Mathiesen, and A. K. Dahle, The Influence of Cu on Eutectic Nucleation and Morphology in Hypoeutectic Al-Si Alloys, **ICAA13 13th Int. Conf. Alum. Alloy.**, no. February 2017, pp. 1475–1482, 2012.
- [51] C. Morando, O. B. Garbellini, O. Fornaro, and H. A. Palacio, Morphology and phase formation during the solidification of {AlCuSi} ternary eutectic system, **65th ABM Int. Congr. 18th IFHTSE Congr. 1st TMS/ABM Int. Mater.**, vol. 6, no. 2, pp. 4610–4617, 2010.
- [52] K. Nogita, S. D. McDonald, K. Tsujimoto, K. Yasuda, and A. K. Dahle, Aluminium phosphide as a eutectic grain nucleus in hypoeutectic Al-Si alloys, **J. Electron Microsc. (Tokyo)**, vol. 53, no. 4, pp. 361–369, 2004.
- [53] J. Li, F. S. Hage, X. Liu, Q. Ramasse, and P. Schumacher, Revealing heterogeneous nucleation of primary Si and eutectic Si by AIP in hypereutectic Al-Si alloys, **Sci. Rep.**, vol. 6, no. April, pp. 1–8, 2016.
- [54] A. K. Dahle, K. Nogita, S. D. McDonald, J. W. Zindel, and L. M. Hogan, Eutectic nucleation and growth in hypoeutectic Al-Si alloys at different strontium levels, **Metall. Mater. Trans. A**, vol. 32, no. 4, pp. 949–960, Apr. 2001.
- [55] K. Nogita and A. . Dahle, Eutectic solidification in hypoeutectic Al–Si alloys: electron backscatter diffraction analysis, **Mater. Character.**, vol. 46, no. 4, pp. 305–310, Apr. 2001.
- [56] ASTM E3-11(2017) Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. **ASTM International**, Conshohocken, p. 12, 2017.
- [57] M. Gündüz and E. Çadirli, “Directional solidification of aluminium-copper alloys,” **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 327, no. 2, pp. 167–185, 2002.
- [58] ASTM E8/E8M-16a Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials. **ASTM International**, West Conshohocken, p. 30, 2016.

- [59] ASTM E9-09(2018) Standard Test Methods of Compression Testing of Metallic Materials at Room Temperature. **ASTM International**, West Conshohocken, p. 9, 2018.
- [60] ASTM E92-17 Standard Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic Materials. **ASTM International**, West Conshohocken, p. 27, 2017.
- [61] T. Kerlin and M. Johnson, **Practical Thermocouple Thermometry**, 2nd ed. Durham: (ISA), International Society of Automarion, 2012.
- [62] J. M. V. Quaresma, C. A. Santos, and A. Garcia, Correlation between unsteady-state solidification conditions, dendrite spacings, and mechanical properties of Al-Cu alloys, **Metall. Mater. Trans. A**, vol. 31, no. 12, pp. 3167–3178, 2000.
- [63] C. L. Chen, G. D. West, and R. C. Thomson, Characterisation of Intermetallic Phases in Multicomponent Al-Si Casting Alloys for Engineering Applications, **Mater. Sci. Forum**, vol. 519–521, pp. 359–364, 2006.

APÊNDICE A: ANÁLISE BIBLIOMÉTRICA

Os documentos relacionados ao assunto do presente trabalho, contidos na base de dados web of science e atualizados pela última vez na data de 22/01/2019, foram analisados a fim de se obter o estado atual da produção científica nesta área em termos de volume de publicação ao longo do tempo; principais autores e países participantes deste cenário. A pesquisa bibliométrica foi realizada a partir das buscas dos termos *ultrafine eutectic*, *directional solidification* e *Al-Cu-Si*, além de suas intersecções.

As análises bibliométricas foram conduzidas de forma a avaliar as 250 mais recorrentes categorias de áreas de conhecimento para efetuar o refinamento, eliminando àquelas que se distanciavam do foco do presente trabalho. Dentro das avaliações posteriores das áreas analisadas foram consideradas apenas os 25 itens mais relevantes em termos de anos (considerando os 25 anos mais recentes onde ocorreram registros positivos de atividade de divulgação), tipos de documentos inclusos no montante de registros analisados, países de origem que mais produziram registros, autores que mais produziram registros.

A Figura A.1 exhibe em termos gerais o volume e distribuição do material encontrado.

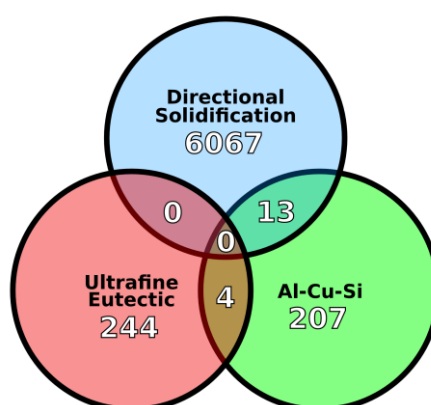


Figura A.1. – Distribuição dos registros divididos por chaves de busca analisadas.

Os resultados relacionados a pesquisa utilizando a chave de pesquisa *directional solidification* estão dispostos nas Figuras A.1- A.5 nas quais são expostos graficamente o volume de produção científica em função do tempo, dos tipos de documentos, dos países de origem, dos autores e, por fim dos meios de publicação.

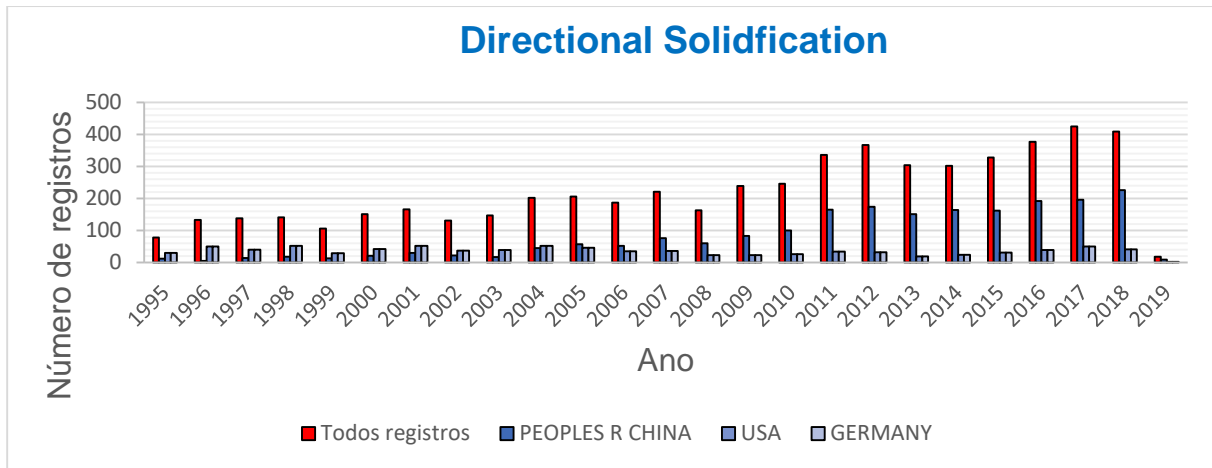


Figura A.2. – Produção de material relacionado a chave de busca *directional solidification* aos longo dos últimos 25 anos onde ocorreram registro de produção.

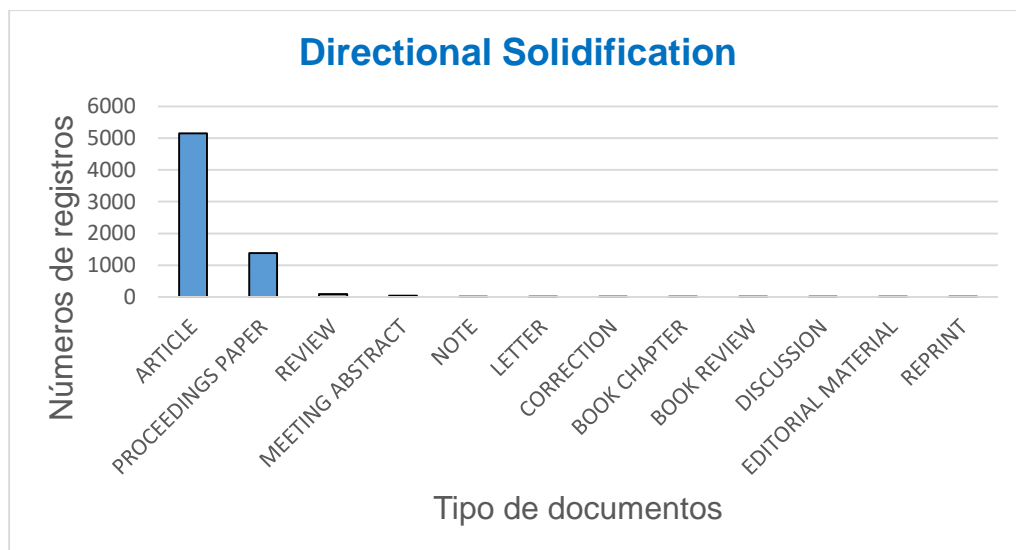


Figura A.3. – Distribuição dos registros avaliados na pesquisa utilizando a chave de busca *directional solidification*.

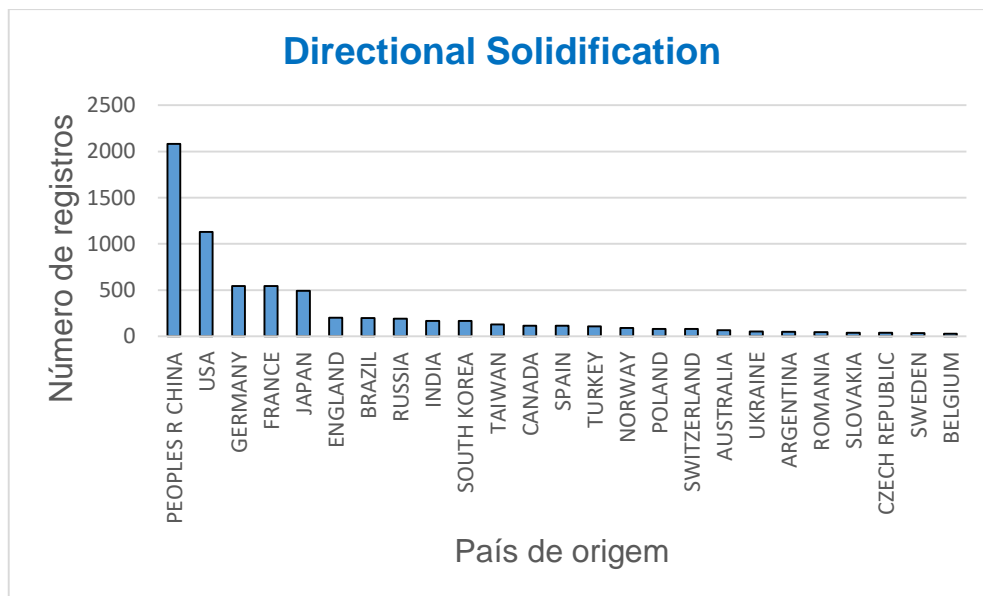


Figura A.4. – Distribuição dos registros pelos países mais produtivos na população avaliada pela chave de busca *directional solidification*.

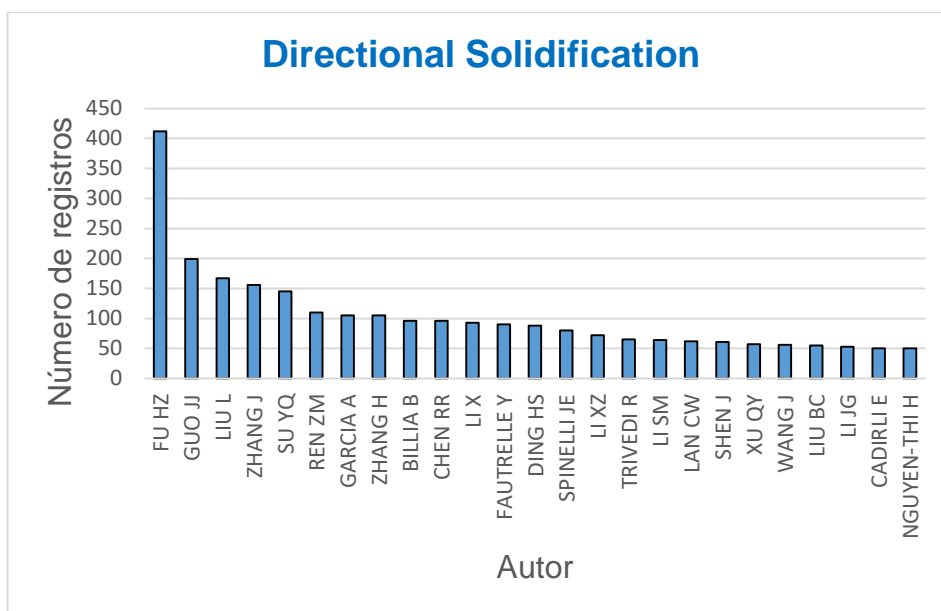


Figura A.5. – Distribuição dos registros pelos autores mais produtivos na população avaliada pela chave de busca *directional solidification*.

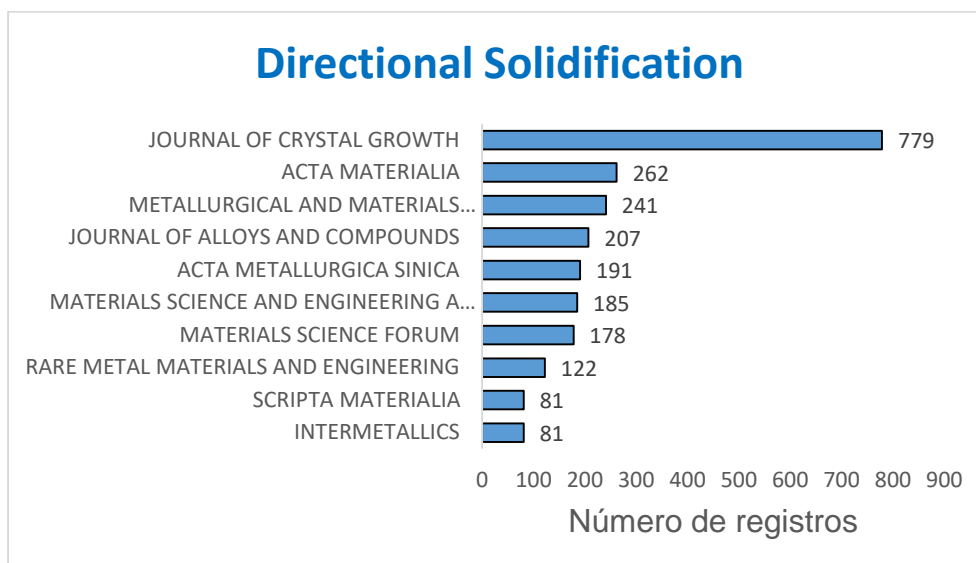


Figura A.6. – Distribuição dos artigos contidos na população avaliada pela chave de busca *directional solidification* pelos 10 principais meios de publicação.

A análise dos dados na população dos registros relacionados à chave de busca *directional solidification* nos indica uma tendência crescente no volume de publicações ao longo dos últimos 25 anos, em grande parte alavancada pela atuação da República Popular da China, e a concentração dos registros na forma de artigos. Tal cenário se reflete na concentração dos grupos de pesquisa e pesquisadores chineses em posições de destaque.

Contudo é inegável a importância do Brasil e mais especificamente dos pesquisadores professores Dr. Amauri Garcia, chefe do grupo de pesquisa em solidificação (GPS) pertencente a Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), e Dr. José E. Spinelli, chefe do grupo de pesquisa microestrutura e propriedades em processos de solidificação (M2PS) pertencente a Universidade Federal de São Carlos, no cenário mundial em função da relevância dos estudos realizados ao longo das suas carreiras. Esse fato também atua como justificativa pela qual o motivo da realização deste trabalho ser realizado sob a orientação do professor Dr. Spinelli e auxiliado por colaborações entre o M2PS e o GPS é explicado.

Os resultados relacionados a pesquisa utilizando a chave de pesquisa ultrafine eutectic estão dispostos nas Figuras A.6-A.10 nas quais são expostos graficamente o volume de produção científica em função do tempo, dos tipos de documentos, dos países de origem, dos autores e, por fim dos meios de publicação.

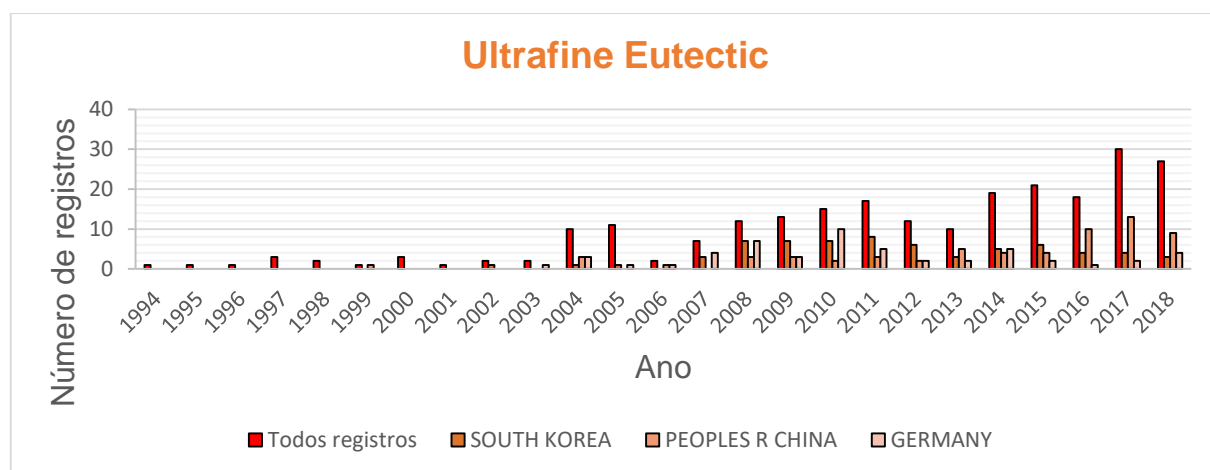


Figura A.7. – Produção de material relacionado a chave de busca ultrafine eutectic aos longo dos últimos 25 anos onde ocorreram registro de produção.

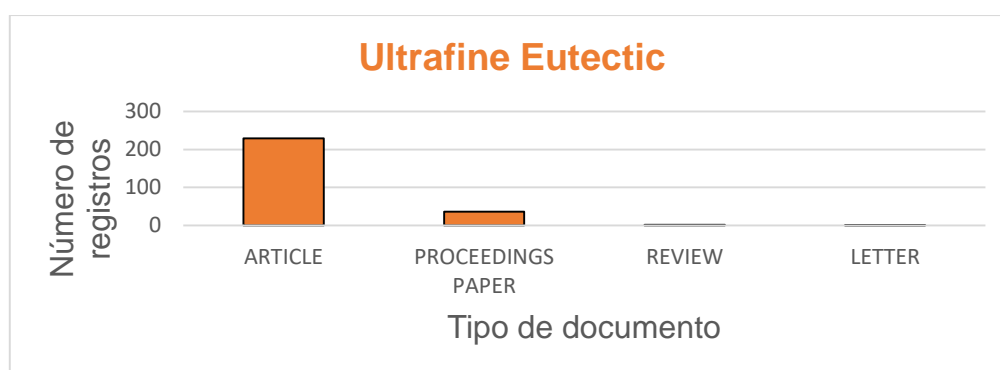


Figura A.8. – Distribuição dos registros avaliados na pesquisa utilizando a chave de busca ultrafine eutectic.

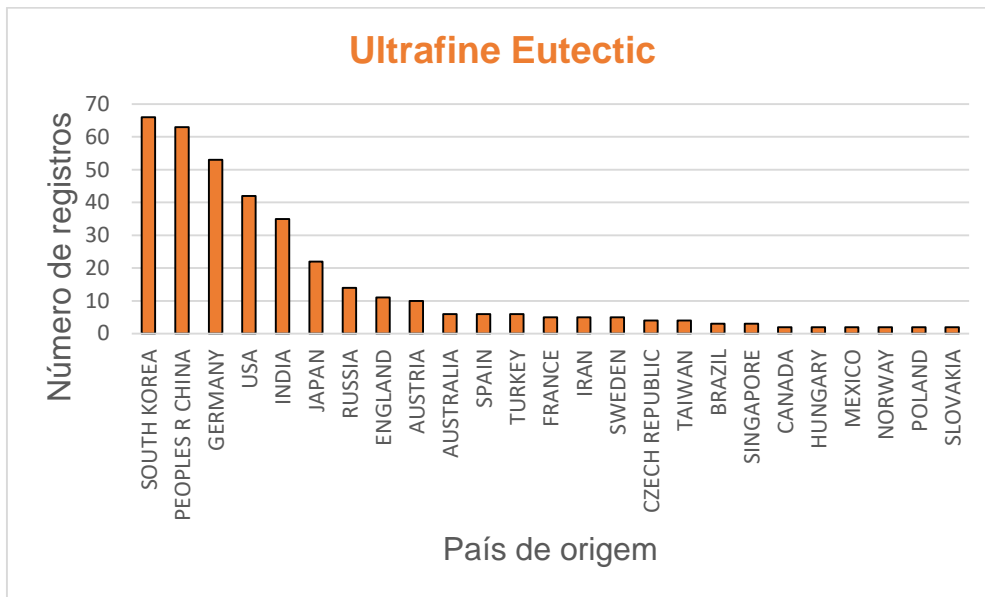


Figura A.9. – Distribuição dos registros pelos países mais produtivos na população avaliada pela chave de busca ultrafine eutectic.

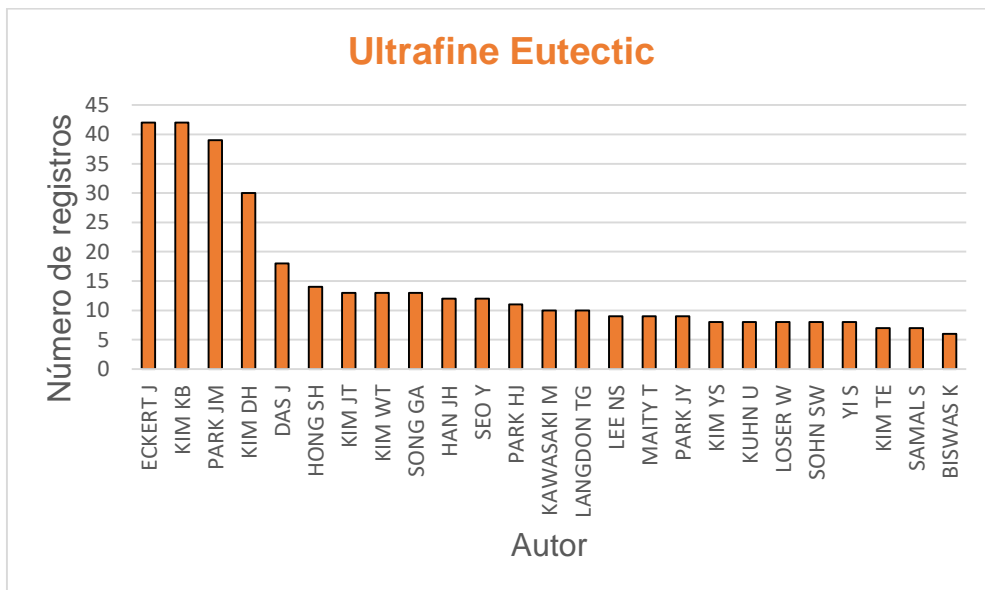


Figura A.10. – Distribuição dos registros pelos autores mais produtivos na população avaliada pela chave de busca ultrafine eutectic.

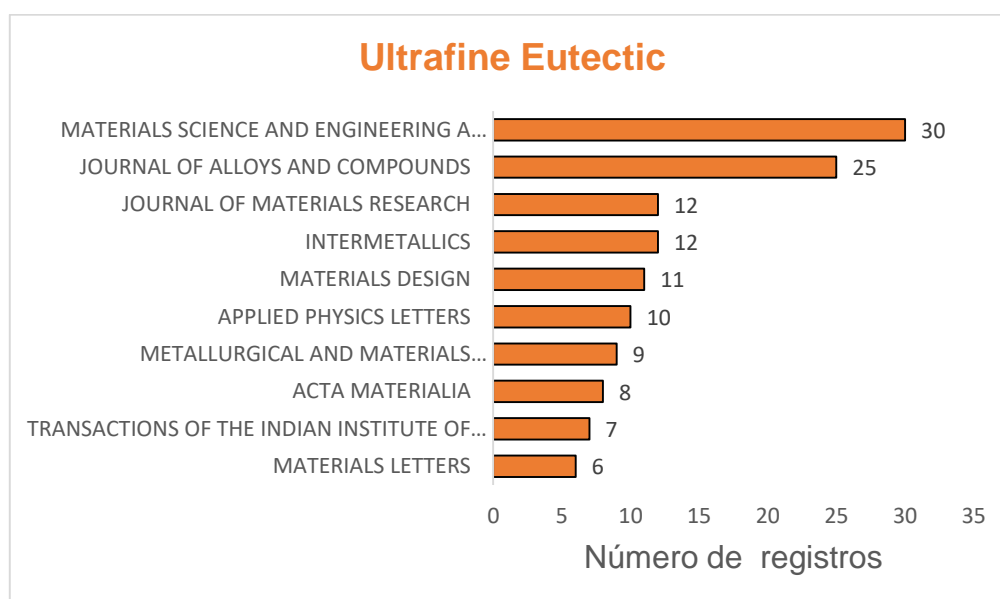


Figura A.11. – Distribuição dos artigos contidos na população avaliada pela chave de ultrafine eutectic.

A análise dos dados na população dos registros relacionados à chave de busca ultrafine eutectic nos indica uma tendência crescente no volume de publicações ao longo dos últimos 25 anos, em parte alavancada pela atuação da República Popular da China principalmente nos últimos 3 anos, e a concentração dos registros na forma de artigos.

Embora exista essa tendência recente da predominância chinesa nessa área, a avaliação da distribuição de registros pelos países de origem exibem a predominância da Coreia do Sul e a avaliação dos principais autores exibem a predominância de alemães e coreanos.

A avaliação desta tendência em conjunto com o plano chinês de predominância tecnológica chinês “made in China 2025” nos indica o potencial tecnológico advindo do domínio desta área de conhecimento nos próximos anos.

Os resultados relacionados a pesquisa utilizando a chave de pesquisa Al-Cu-Si estão dispostos nas Figuras A.11-A.15 nas quais são expostos graficamente o volume de produção científica em função do tempo, dos tipos de documentos, dos países de origem, dos grupos de pesquisa, dos autores e, por fim dos meios de publicação.

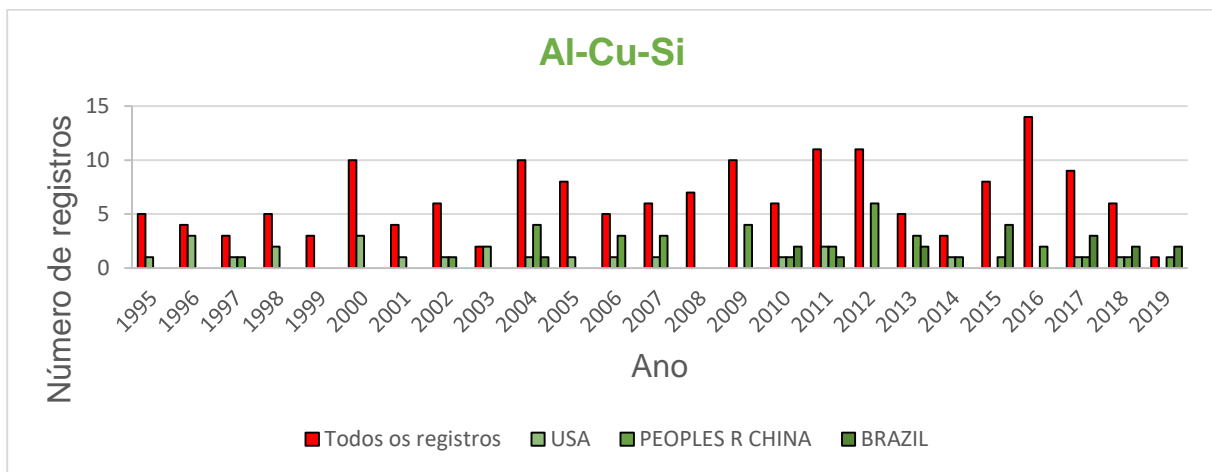


Figura A.12. – Produção de material relacionado a chave de busca Al-Cu-Si aos longo dos últimos 25 anos onde ocorreram registro de produção.

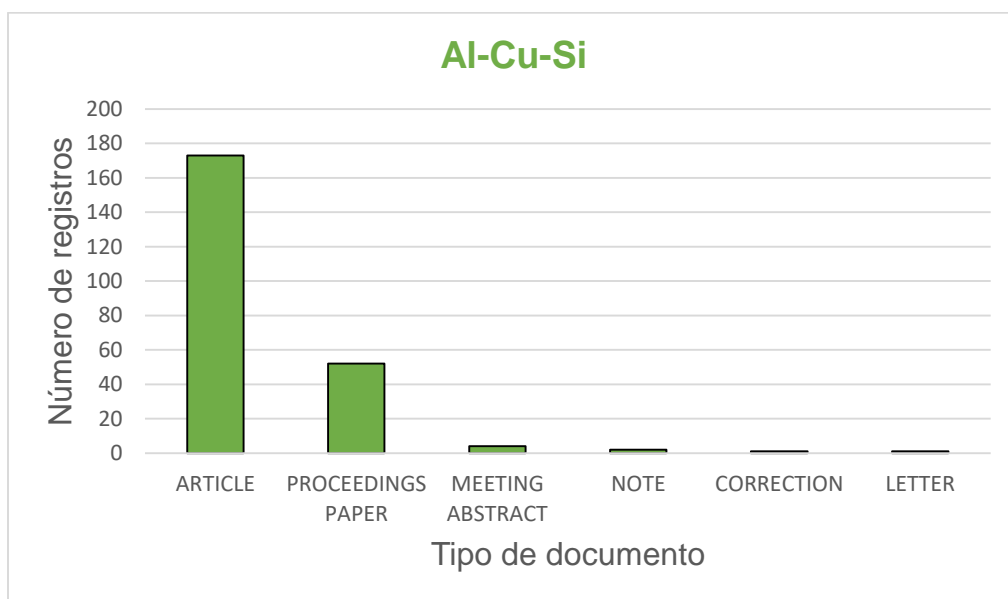


Figura A.13. – Distribuição dos registros avaliados na pesquisa utilizando a chave de busca Al-Cu-Si.

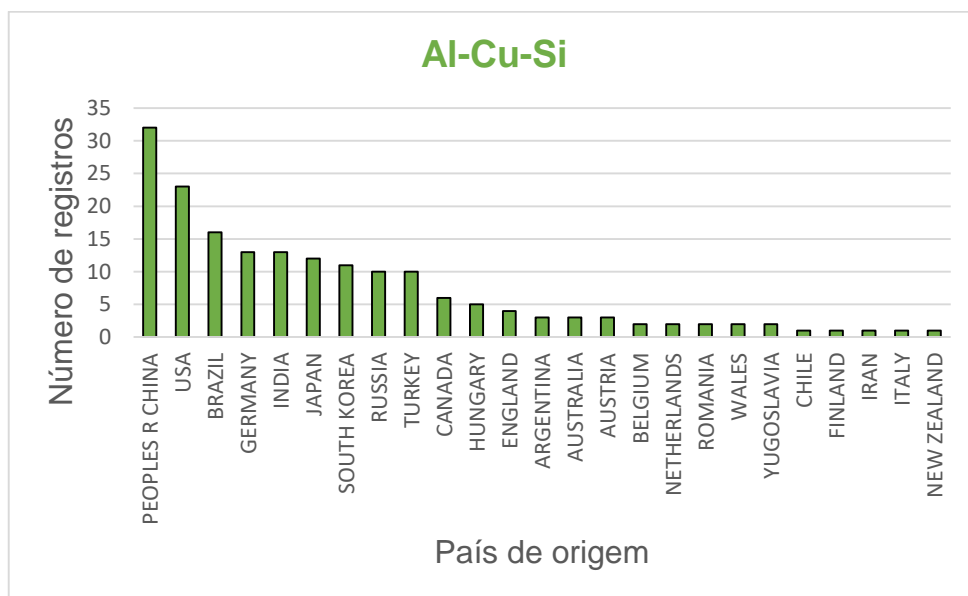


Figura A.14. – Distribuição dos registros pelos países mais produtivos na população avaliada pela chave de busca Al-Cu-Si.

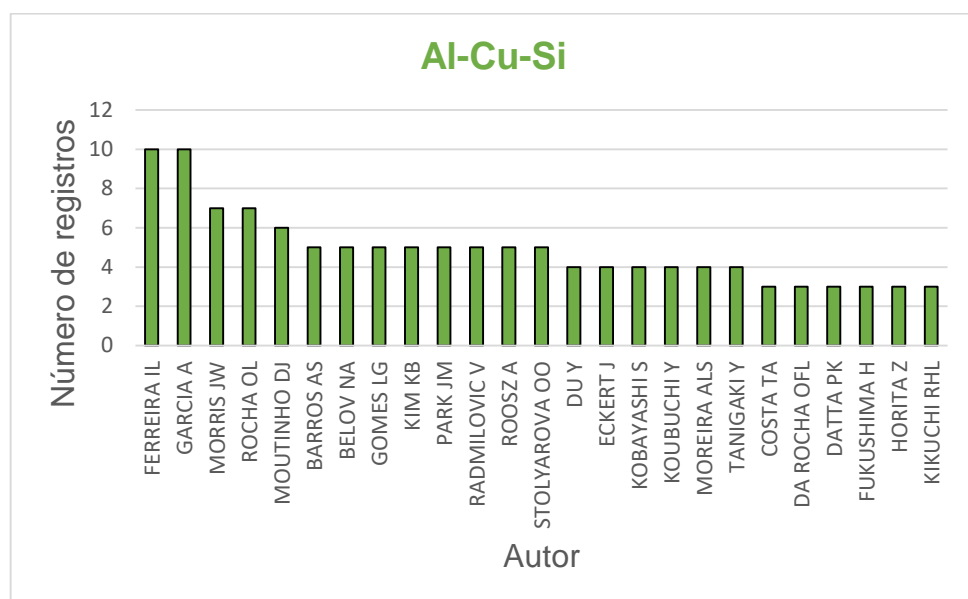


Figura A.15. – Distribuição dos registros pelos autores mais produtivos na população avaliada pela chave de busca Al-Cu-Si.

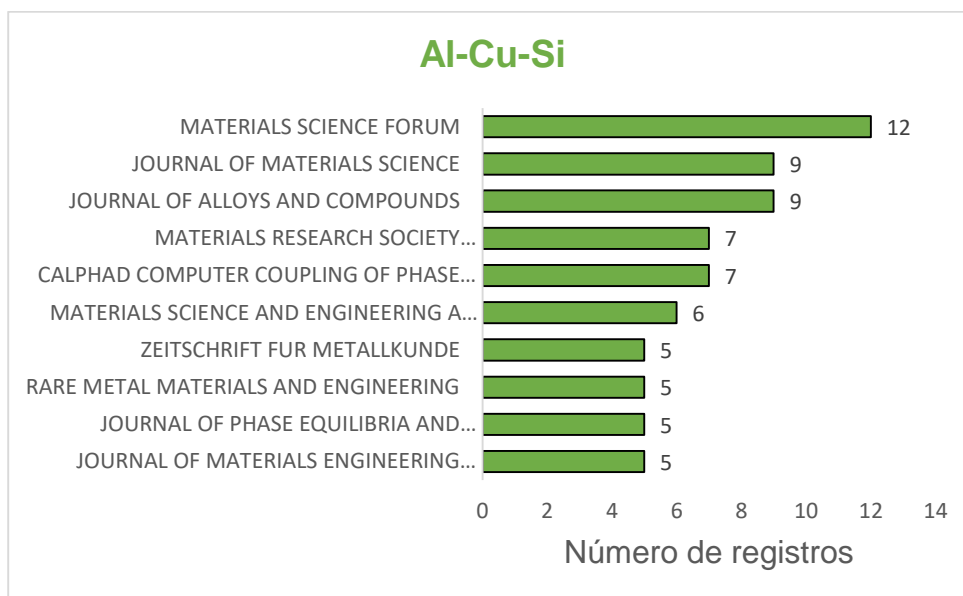


Figura A.16. – Distribuição dos artigos contidos na população avaliada pela chave de busca Al-Cu-Si pelos 10 principais meios de publicação.

A análise dos dados na população dos registros relacionados à chave de busca Al-Cu-Si nos indica uma tendência de constância no volume de publicações ao longo dos últimos 25 anos, como uma tendência descendência da participação dos Estados Unidos da América e aumento da relevância brasileira nos anos mais recentes, embora a pequena quantidade de registros torna o comportamento desta área instável à análises. Somado a isso, de forma semelhante às demais áreas avaliadas, foi observado a concentração dos registros na forma de artigos.

A confrontação entre os dados de quantidade de registros relacionados aos países de origem, grupos de pesquisa e autores nos revelam a predominância de e autores brasileiros nesta área do conhecimento, embora o Brasil desponte como o 3º país que mais produz.

A avaliação supracitada nos indica que a produção científica nacional nesta área de conhecimento encontra-se concentrada em polos tecnológicos específicos sob a tutela de poucos pesquisadores tornando-os relevantes em um cenário no qual a produção mundial se encontra diluída em vários grupos de

pesquisa e o peso de cada publicação é elevado devido a pequena quantidade de material produzido.

Os resultados relacionados a pesquisa utilizando a intersecção entre as chaves de pesquisas *directional solidification* e *Al-Cu-Si* estão dispostos nas Figuras A.16-A.20 nas quais são expostos graficamente o volume de produção científica em função do tempo, dos tipos de documentos, dos países de origem, dos grupos de pesquisa, dos autores e, por fim dos meios de publicação.

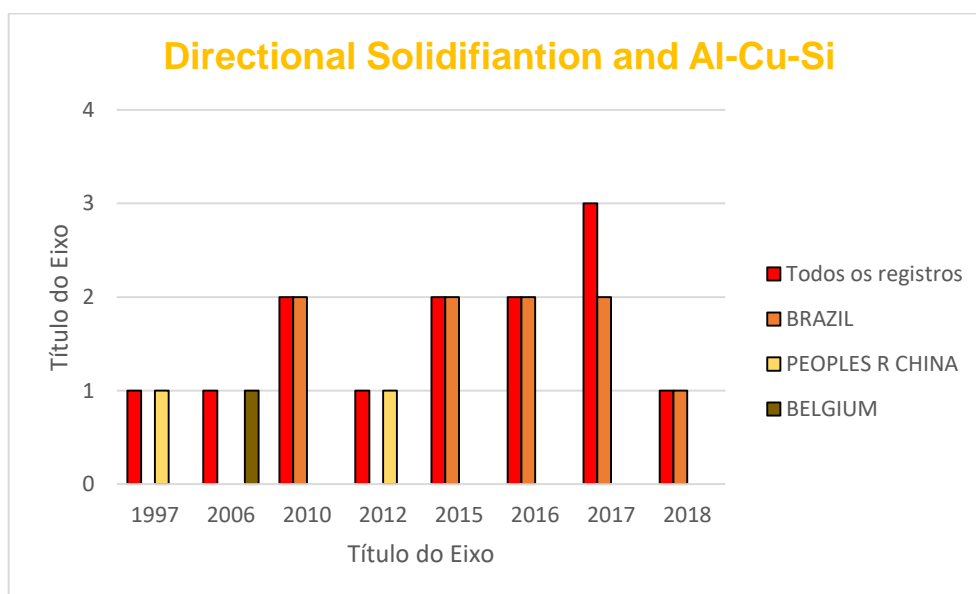


Figura A.17. – Produção de material relacionado a chave de busca *directional solidification and Al-Cu-Si* aos longo dos últimos 25 anos onde ocorreram registro de produção

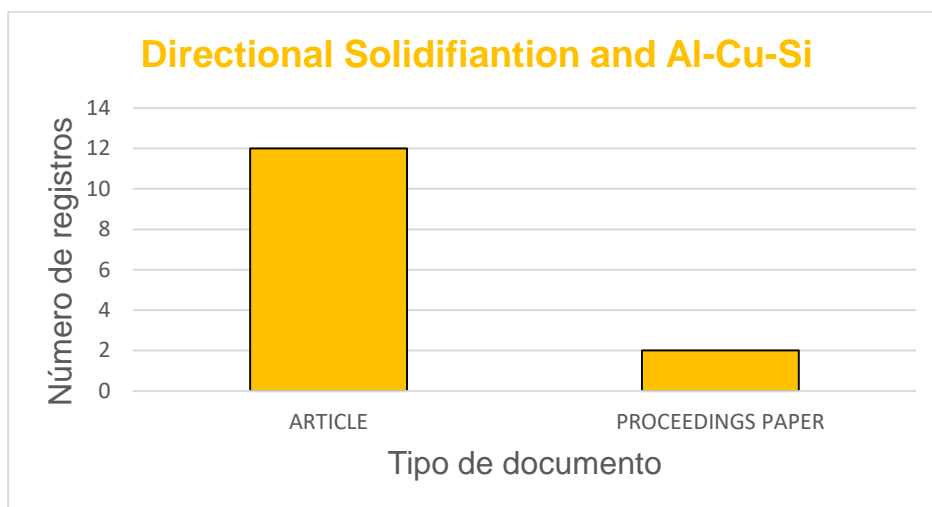


Figura A.18. – Distribuição dos registros avaliados na pesquisa utilizando a chave de busca direction solidification and Al-Cu-Si.

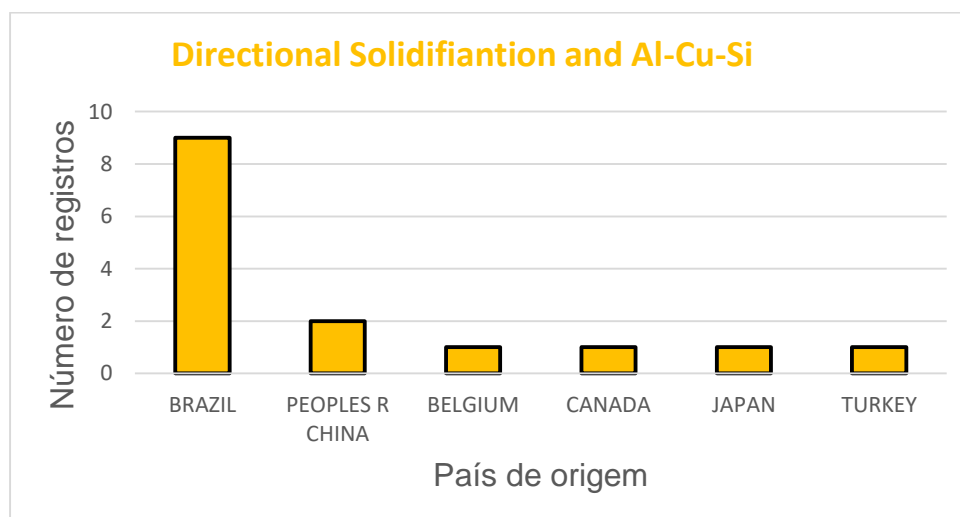


Figura A.19. – Distribuição dos registros pelos países mais produtivos na população avaliada pela chave de busca direction solidification and Al-Cu-Si.

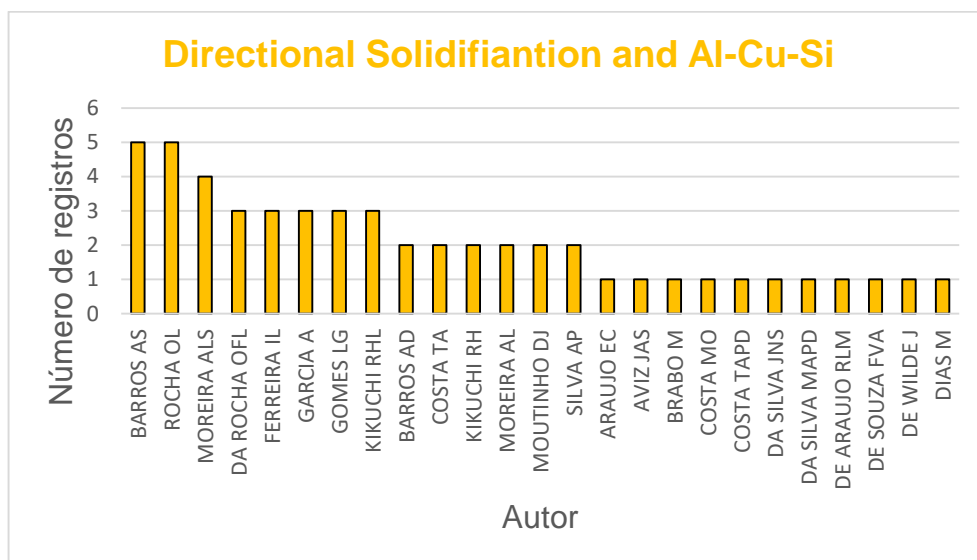


Figura A.20. – Distribuição dos registros pelos autores mais produtivos na população avaliada pela chave de busca direction solidification and Al-Cu-Si.

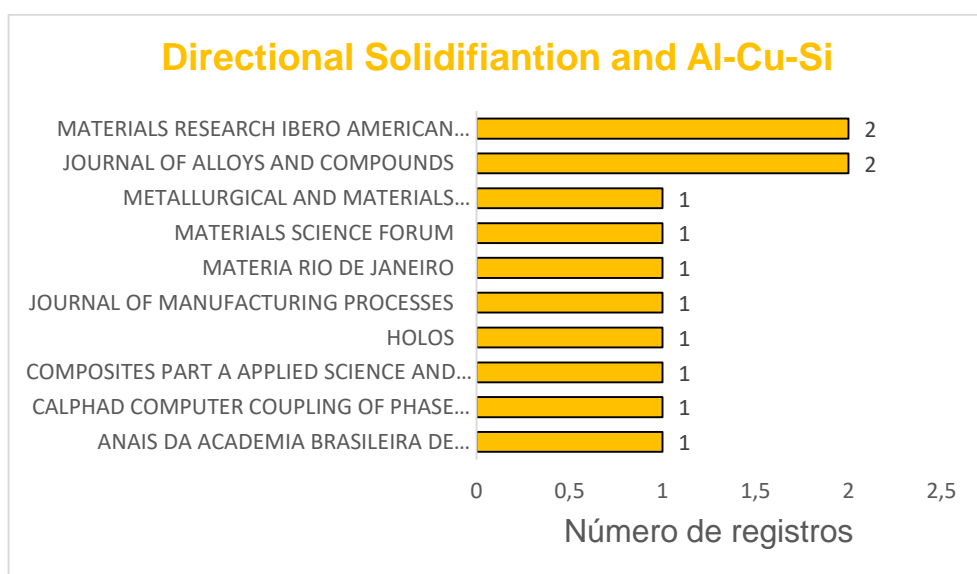


Figura A.21. – Distribuição dos artigos contidos na população avaliada pela chave de busca direction solidification and Al-Cu-Si pelos 10 principais meios de publicação.

A análise dos dados na população dos registros relacionados à intersecção entre as chaves de pesquisas directional solidification e Al-Cu-Si nos

revela uma concentração dos registros na forma de artigo com uma avaliação de tendência ao longo do tempo prejudicada pela pequena quantidade de registros analisados. A desenvoltura dos pesquisadores brasileiros nos campos de pesquisa avaliados, em especial Al-Cu-Si, produzem a liderança do Brasil em termos de autores de pesquisa.

Os resultados relacionados a pesquisa utilizando a intersecção entre as chaves de pesquisas ultrafine eutectic e Al-Cu-Si estão dispostos nas Figuras A.21-A.25 nas quais são expostos graficamente o volume de produção científica em função do tempo, dos tipos de documentos, dos países de origem, dos autores e, por fim dos meios de publicação.

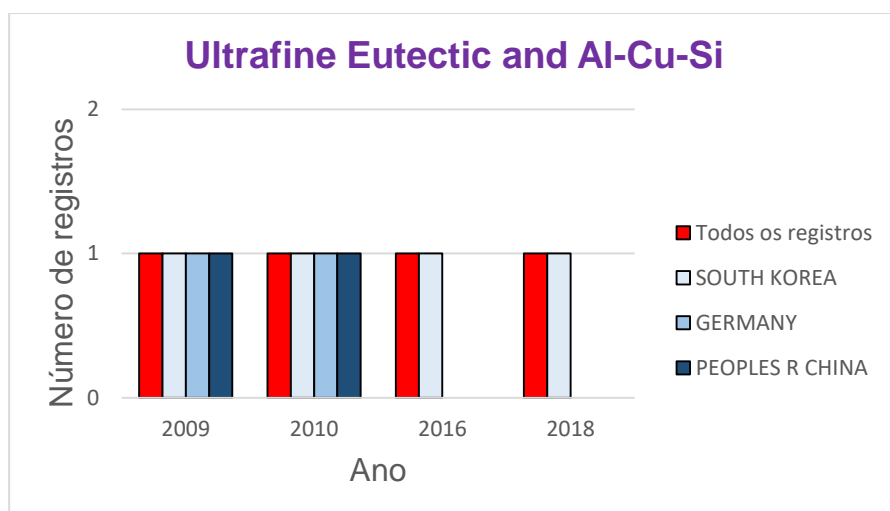


Figura A.22. – Produção de material relacionado a chave de busca ultrafine eutectic and Al-Cu-Si aos longo dos últimos 25 anos onde ocorreram registro de produção

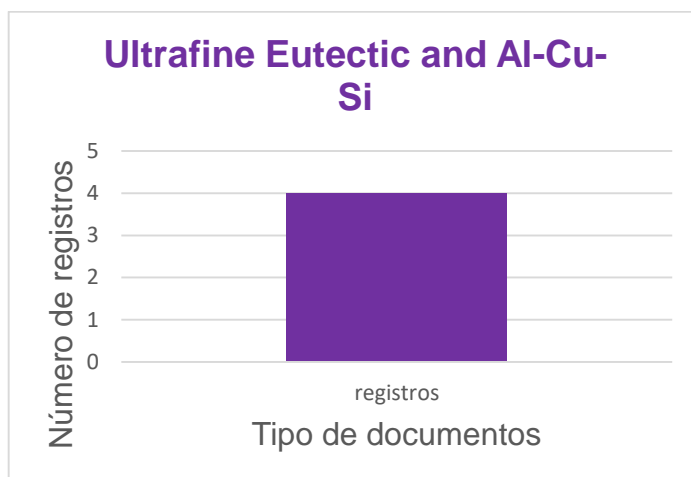


Figura A.23. – Distribuição dos registros avaliados na pesquisa utilizando a chave de busca ultrafine eutectic and Al-Cu-Si.

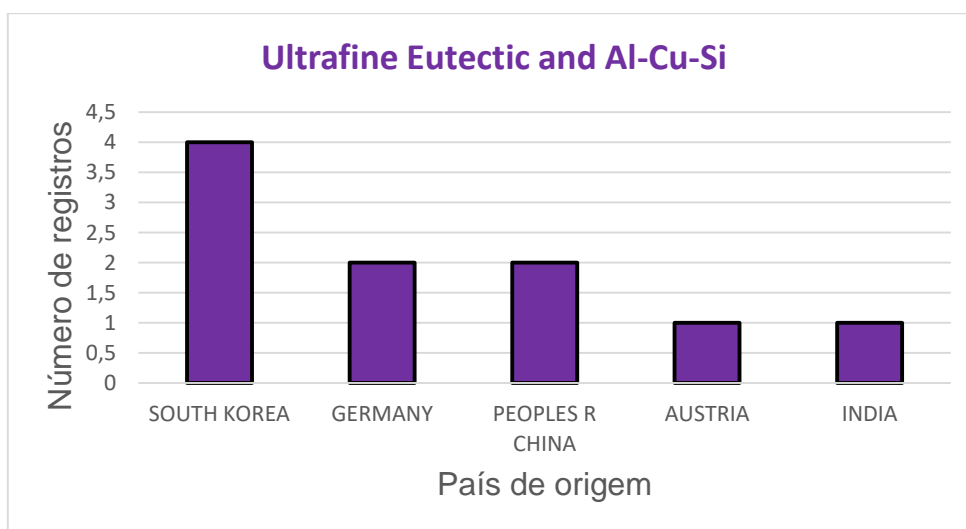


Figura A.24. – Distribuição dos registros pelos países mais produtivos na população avaliada pela chave de busca ultrafine eutectic and Al-Cu-Si.

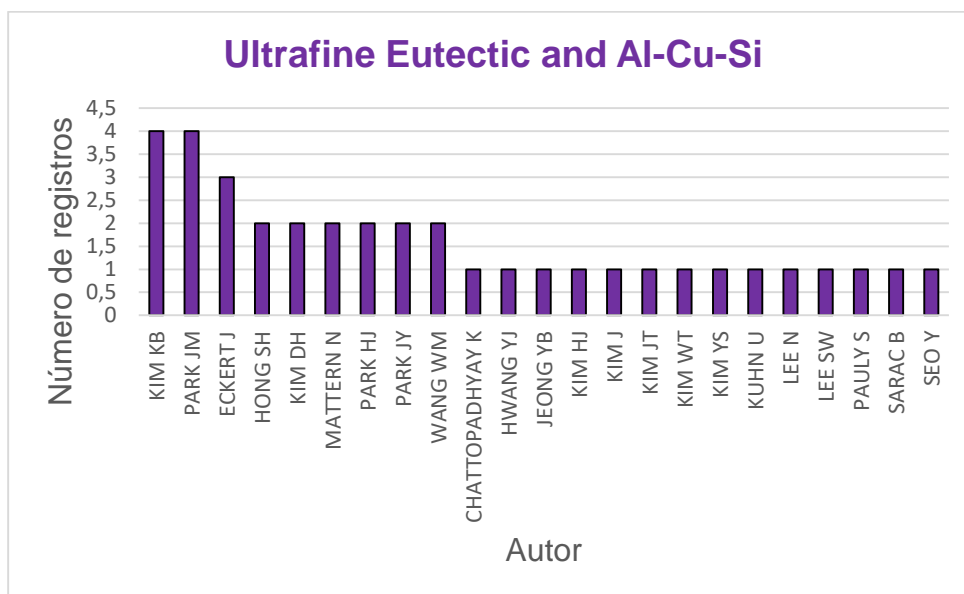


Figura A.25. – Distribuição dos registros pelos autores mais produtivos na população avaliada pela chave de busca ultrafine eutectic and Al-Cu-Si.

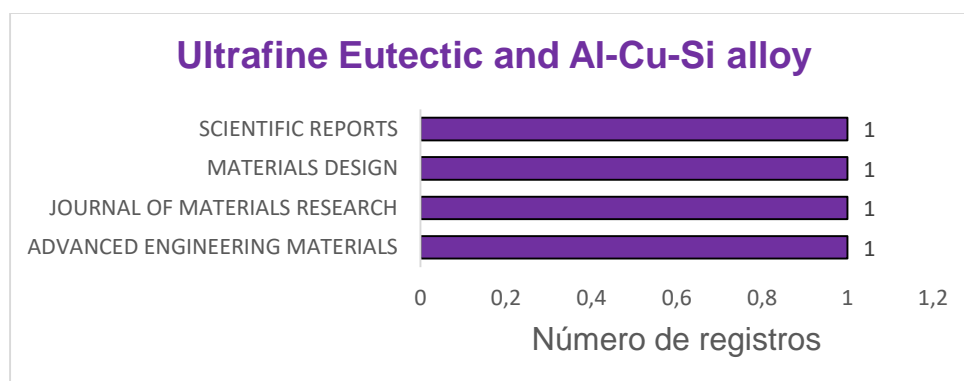


Figura A.26. – Distribuição dos artigos contidos na população avaliada pela chave de busca ultrafine eutectic and Al-Cu-Si pelos principais meios de publicação.

A análise dos dados na população dos registros relacionados à intersecção entre as chaves de pesquisas ultrafine eutectic e Al-Cu-Si nos revela a ocorrência dos registros apenas na forma de artigo publicados por pesquisadores coreanos em parceria com pesquisadores alemães e chineses, principalmente. Essa colaboração parece ser resultado da atuação do

pesquisador Jin Man Park (que atua tanto na Universidade de Yonsei quanto na Instituição Leibniz de pesquisa em estado sólido e materiais) na união dos pesquisadores Jürgen Eckert (que atua na Universidade tecnológica de Dresden quanto na Instituição Leibniz de pesquisa em estado sólido e materiais) e o pesquisador Ki Buem Kim (que atua na Universidade de Sejong) junto com os outros colaboradores.

As avaliações dos principais meios de distribuição de informação na forma de artigo ofereceu um norte aos meios de publicação que poderiam ser utilizados na divulgação das informações desenvolvidas no presente trabalho.