

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

AVALIAÇÃO DAS MICROESTRUTURAS DE SOLIDIFICAÇÃO E
PROPRIEDADES DE APLICAÇÃO DE LIGAS MONOTÉTICAS Al-Bi, Al-Bi-Cu
E Al-Bi-Zn

Rodrigo André Valenzuela Reyes

São Carlos-SP
2021

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

**AVALIAÇÃO DAS MICROESTRUTURAS DE SOLIDIFICAÇÃO E
PROPRIEDADES DE APLICAÇÃO DE LIGAS MONOTÉTICAS Al-Bi, Al-Bi-Cu
E Al-Bi-Zn**

Rodrigo André Valenzuela Reyes

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

Orientador: Dr. José Eduardo Spinelli

Agência Financiadora: CNPq - Processo: 142014/2017-6

São Carlos-SP
2021

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais Victor e Gladys, aos meus irmãos, Lorena, Paola e Victor, à minha esposa Vivian e nossa amada filha que está a caminho.

VITAE

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais com ênfase em Metalurgia pela
Universidade Federal de São Carlos – UFSCar (2017)

Graduado em Engenharia Mecânica pela Universidade Estadual Paulista “Júlio
de Mesquita Filho” – UNESP – Campus Bauru (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

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Rodrigo André Valenzuela Reyes, realizada em 16/06/2021.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. José Eduardo Spinelli (UFSCar)

Prof. Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso (UFSCar)

Prof. Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa (UFSCar)

Prof. Dr. Bismarck Luiz Silva (UFRN)

Prof. Dr. Luiz Carlos Casteletti (USP)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. José Eduardo Spinelli pela oportunidade, apoio, confiança, paciência e toda ajuda prestada durante esta jornada.

À minha família, apesar da distância, sempre dando todo apoio possível em cada etapa de minha vida.

À minha esposa Vivian, pelo amor, companheirismo e incentivo durante todos esses anos.

À Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, assim como aos professores do Departamento de Engenharia de Materiais – DEMa e todos os servidores técnicos e administrativos do PPGCEM/DEMa/UFSCar.

Ao Grupo Microestrutura e Propriedades em Processos de Solidificação - M2PS (DEMa-UFSCar) pela infraestrutura disponível para a realização deste estudo.

A todos os colegas de laboratório, com destaque para: Leonardo Gomes, Guilherme Gouveia, Marcella Gautê e Vitor Pinotti, pela parceria e auxílio no preparo das ligas metálicas e análises contidas neste trabalho.

Aos seguintes grupos parceiros: Grupo de Pesquisas em Solidificação (GPS) do DEMa – UNICAMP, coordenado pelo Prof. Amauri Garcia e Noé Cheung; Grupo de Engenharia de Superfícies (EESC – USP), coordenado pelo Prof. Luiz Carlos Casteletti; Grupo IM2NP (Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence) da Aix Marseille Université (AMU), coordenado pela pesquisadora Nathalie Mangelinck-Noel. Estas parcerias produziram importantes resultados, incorporados no presente trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, pela bolsa de Doutorado (Processo 142014/2017-6).

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP pelos Auxílios à Pesquisa 2017/12741-6 e 2019/23673-7.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, envolvendo ainda o financiamento de duas bolsas de doutorado sanduíche (projeto CAPES-COFECUB N. 857/15).

RESUMO

Ligas monotéticas ternárias à base de Al podem resultar em uma boa combinação de resistência ao desgaste e resistência mecânica. Enquanto os elementos macios autolubrificantes contribuem para uma resistência adequada ao desgaste, a modificação com terceiros elementos pode aumentar a capacidade de suportar a carga. O controle dos parâmetros térmicos de solidificação, sob condições de fluxo de calor transiente, proporciona uma distribuição otimizada da fase de baixa dureza minoritária de Bismuto (Bi) incorporada em uma matriz rica em Al. No presente estudo, ligas Al-Bi, Al-Bi-Zn e Al-Bi-Cu foram geradas por solidificação direcional tendo as microestruturas caracterizadas e dimensionadas com base nas taxas de resfriamento (\dot{T}). O objetivo principal é avaliar as influências da adição de elementos - endurecedores típicos em ligas de Al: 3% de zinco, Zn e 3% de cobre, Cu - nas microestruturas (espaçamento interfásico, λ_{Bi}), propriedades mecânicas de tração e resistência ao desgaste da liga monotética Al-3,2%Bi (% em peso). Essas adições contribuem com o desenvolvimento de ligas leves e mais resistentes em novos projetos de mancais de deslizamento, cujas demandas são crescentes. É demonstrado que a adição de Cu promove o refino microestrutural da ordem de 50% (de 88 μm para 44 μm , para $\dot{T} = 1 \text{ }^\circ\text{C/s}$), quase dobra a resistência ao desgaste, com volume médio desgastado, V , reduzindo de 0,43 mm^3 para 0,27 mm^3 para 60 minutos de ensaio, e mais que dobra a resistência à tração (passando de 70 MPa para 165 MPa), com redução na ductilidade (alongamento de 40 % para 25 %) em relação à liga binária Al-3,2%Bi. Com a adição de Zn, embora haja refinamento microestrutural (da ordem de 40 % para $\dot{T} = 1 \text{ }^\circ\text{C/s}$), pouca contribuição foi observada nas propriedades da aplicação. Equações de Hall-Petch correlacionando as propriedades de tração com λ_{Bi} foram propostas, assim como, relações entre o V em função de λ_{Bi} e o tempo de ensaio (t).

Palavras-chave: Solidificação; Desgaste; Ligas ternárias; Ligas monotéticas; Al-Bi; Al-Bi-Zn; Al-Bi-Cu; Propriedades mecânicas.

ABSTRACT

EVALUATION OF AS-SOLIDIFIED MICROSTRUCTURES AND APPLICATION PROPERTIES OF AL-BI, AL-BI-CU AND AL-BI-ZN MONOTECTIC ALLOYS

Monotectic Al-based ternary alloys can result in a good combination of wear resistance and mechanical strength. While the soft self-lubricating elements contribute to an appropriate wear resistance, modification with third elements can increase the load-bearing capacity. The control of thermal solidification parameters, under conditions of transient heat flow, may provide an optimized distribution of the minority soft phase of Bismuth (Bi) incorporated in an Al-rich matrix. In the present study, Al-Bi, Al-Bi-Zn and Al-Bi-Cu alloys were generated by directional solidification technique, having the microstructures characterized and dimensioned based on the cooling rates (\dot{T}). The main objective is to evaluate the influences of the addition of elements - typical hardeners in Al alloys: 3wt.% zinc (Zn) and 3wt.% copper (Cu) - in the microstructures (through Bi spacing, λ_{Bi}), tensile properties and wear resistances of the monotectic Al-3,2 wt.% Bi alloy. These additions contribute to the development of light and more resistant alloys in new designs of sliding bearings, whose demands are increasing. It is shown that the addition of Cu promotes 50% of microstructural refining (from 88 μm to 44 μm , for $\dot{T} = 1^\circ \text{C/s}$), almost doubles the wear resistance (average worn volume, V , reduced from 0.43 mm^3 to 0.27 mm^3 for 60 minutes of testing) and more than doubles the ultimate tensile strength (from 70 MPa to 165 MPa) with a decrease in elongation-to-fracture (from 40% to 25%) compared to the Al-3.2 wt.% Bi alloy. Regarding to the addition of Zn, although there is some microstructural refinement (40% for $\dot{T} = 1^\circ \text{C/s}$), little contribution was observed in the application properties. Hall-Petch equations correlating the tensile properties with the interphase spacing (λ_{Bi}) have been proposed, as well as relationships between the V as a function of both λ_{Bi} and test time (t).

Keywords: Solidification; Wear; Ternary alloys; Monotectic alloys; Al-Bi; Al-Bi-Zn; Al-Bi-Cu; Mechanical properties.

PUBLICAÇÕES

- REYES, RODRIGO V.; PINOTTI, VITOR E. ; AFONSO, CONRADO R. M. ; CASTELETTI, LUIZ C. ; GARCIA, AMAURI ; SPINELLI, JOSÉ E. . Processing, As-Cast Microstructure and Wear Characteristics of a Monotectic Al-Bi-Cu Alloy. JOURNAL OF MATERIALS ENGINEERING AND PERFORMANCE, v. 28, p. 1201-1212, 2019.
- REYES, RODRIGO V.; CASTELETTI, LUIZ C. ; GARCIA, AMAURI ; SPINELLI, JOSÉ E. . Characterization of microstructure and wear resistance of a monotectic Al-Bi-Zn alloy. JOURNAL OF PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS, v. 147, p. 109631, 2020.
- XAVIER, MARCELLA G.C. ; REYES, RODRIGO A.V. ; GOMES, LEONARDO F. ; SPINELLI, JOSÉ E. ; MANGELINCK-NOËL, N. ; NGUYEN-THI, HENRI ; REINHART, GUILLAUME . Combined growth of α -Al and Bi in a Al-Bi-Cu monotectic alloy analyzed by in situ X-ray radiography. JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH, v. 536, p. 125592, 2020.
- VALENZUELA REYES, RODRIGO ANDRÉ; GARCIA, AMAURI ; SPINELLI, JOSÉ EDUARDO . Evaluating Microstructure, Wear Resistance and Tensile Properties of Al-Bi(-Cu, -Zn) Alloys for Lightweight Sliding Bearings. Metals, v. 11, p. 153, 2021.
- PINOTTI, V. ; BRAGUIN, L. ; REYES, R. V. ; Spinelli, J.E. . INTER-RELAÇÕES ENTRE MICROESTRUTURA E PARÂMETROS TÉRMICOS DE SOLIDIFICAÇÃO DE LIGAS MONOTÉTICAS Al-(x)Bi-3%Cu. In: CBECiMat 2016, 2016, Natal-RN. 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016. p. 4771-4782.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxv
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Justificativa	3
1.2 Objetivos	5
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	7
2.1 Aspectos Gerais Do Processo de Solidificação	7
2.2 Transferência De Calor Na Solidificação	8
2.3 Morfologias Dendrítica e Celular.....	10
2.3.1 Estrutura Celular	10
2.3.2 Estrutura Dendrítica	11
2.4 Ligas Monotéticas Binárias: Microestruturas.....	13
2.5 Ligas Ternárias Al-Bi-X: Microestruturas E Propriedades	19
2.6 Desgaste De Ligas Monotéticas.....	30
2.7 Ligas Leves Para Mancais Automotivos	46
3 MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.1 Fusão das Ligas, dos Lingotes e Materiais Utilizados.....	54
3.2 Dispositivo De Solidificação Vertical Ascendente	56
3.3 Determinação Experimental Das Variáveis Térmicas De Solidificação....	58
3.3.1 Determinação Experimental Das Temperaturas De Transformação (T_M e T_L)	58
3.3.2 Tempos De Passagem Da Frente de Solidificação (t)	59
3.3.3 Obtenção Das Coordenadas Posição X Tempo.....	59

3.3.4	Determinação Das Velocidades De Deslocamento Da Frente de Solidificação (v)	60
3.3.5	Determinação Das Taxas De Resfriamento (\dot{T})	61
3.3.6	Determinação Dos Gradientes Térmicos (G)	61
3.4	Caracterização Da Morfologia Macroestrutural E Da Microestrutura De Solidificação	62
3.4.1	Procedimentos Metalográficos Para Revelar As Macroestruturas	62
3.4.2	Procedimentos Metalográficos Para Revelar As Microestruturas	63
3.4.3	Determinação Dos Espaçamentos Interfásicos (λ_{Bi}) E Diâmetros Dos Glóbulos De Bi (d_{Bi})	64
3.5	Ensaio De Tração	65
3.6	Ensaio De Desgaste	66
3.7	Técnicas de Caracterização	68
3.7.1	Análise Por Difração De Raios-X (DRX)	68
3.7.2	Simulações CALPHAD	69
3.7.3	Análises Via MEV Das Calotas De Desgaste	69
3.8	Raios-X <i>In Situ</i>	70
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	73
4.1	Simulações CALPHAD e Perfis Térmicos Experimentais de Solidificação 73	
4.2	Parâmetros Térmicos de Solidificação	80
4.3	Caracterização Da Macroestrutura E Da Microestrutura	86
4.3.1	Análise Da Transição Celular-Dendrítica Da Liga Al-3,2%Bi-3%Cu	92
4.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	101
4.5	Leis De Crescimento Experimentais	109
4.6	Resistência ao Desgaste e Análises de Superfícies Desgastadas	112
4.7	Diagramas Tensão-Deformação E Análises De Superfícies De Fratura	123
4.8	Correlações Entre Parâmetros Microestruturais, Resistência ao Desgaste e Propriedades Mecânicas de Tração	127
5	CONCLUSÕES	131
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	135
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	137

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 – Síntese das leis de crescimento, $\lambda = f(v)$, para ligas imiscíveis baseadas no alumínio (% em peso).	19
Tabela 2.2 – Síntese das leis de crescimento, $d = f(v)$, para ligas imiscíveis baseadas no alumínio (% em peso).	19
Tabela 2.3 – Síntese das leis de crescimento, $d = f(v)$ e $\lambda = f(v)$, para ligas Al-Bi-Sn (% em peso). Adaptado de [50].	23
Tabela 2.4 – Durezas (HIT) das fases de baixa dureza testadas por nanoindentação (GPa). Adaptado de [83].	50
Tabela 3.1 – Composição química (% em peso) dos metais utilizados no preparo das ligas Al-Bi(-X).	55
Tabela 3.2 – Posições transversais a partir da interface metal/molde testadas por meio de ensaios de desgaste.....	66
Tabela 3.3 – Tempos de ensaios de desgaste para as ligas Al-Bi(-x).....	68
Tabela 4.1 – Leis de crescimento experimentais das ligas Al-3,2%Bi, Al-3,2%Bi-3%Zn e Al-3,2%Bi-3%Cu.	112
Tabela 4.2 – Volume desgastado em função de t e λ_{Bi} para as ligas Al-3,2%Bi, Al-3,2%Bi-3%Zn e Al-3,2%Bi-3%Cu.	116
Tabela 4.3 – Relações de Hall-Petch determinadas para as ligas Al-3,2%Bi, Al-3,2%Bi-3%Zn e Al-3,2%Bi-3%Cu.	129

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1 – Número de publicações geradas nos últimos anos utilizando as palavras-chave: (a) microestruturas, solidificação e Al-Bi, (b) microestruturas, solidificação, Al-Bi e desgaste.....	5
Figura 2.1 – Encadeamentos de fenômenos durante a solidificação de um metal. Adaptado de [24].	8
Figura 2.2 – Modos de transferência de calor atuantes em um sistema de solidificação vertical ascendente refrigerado a água. Adaptado de [24, 31].....	10
Figura 2.3 – Formação de região com SRC (área tracejada) no líquido próximo à interface sólido/líquido. Adaptado de [32].	11
Figura 2.4 - Representação esquemática da atuação dos fatores de influência na formação das estruturas de solidificação: SRC - grau de super-resfriamento; G - gradiente térmico à frente da interface; v - velocidade de deslocamento da interface sólido/líquido e C_0 - concentração de soluto. Adaptado de [24].	12
Figura 2.5 – Diagrama de fases mostrando uma reação monotética na temperatura T_m . Adaptado de [33].....	14
Figura 2.6 – Nucleação do líquido L_2 dependente do balanço das tensões superficiais: (a) sem molhamento; (b) molhamento parcial e; (c) molhamento total [24].....	15
Figura 2.7 – Representação esquemática do crescimento unidirecional de uma liga monotética [24].	16
Figura 2.8 – Microestruturas obtidas na solidificação direcional da liga Al–3,2%Bi (%em peso Bi): (a) mostra fibras formadas pelo bismuto na reação monotética; (b) mostra a fase de bismuto organizada como “cordões de pérolas” [3].	17
Figura 2.9 – Microestruturas longitudinais (MO e MEV) da liga Al-1,2%Pb evidenciando as morfologias da fase rica em Pb: (a) fibras; (b) glóbulos. Adaptado de [1]......	18
Figura 2.10 – Imagens de MEV elucidando as diferentes morfologias da seção transversal da liga monotética $Al_{55}Bi_{36}Cu_9$ fundida em um molde de cobre com	

cavidades de diâmetros diferentes: (a) $d = 4$ mm; (b) $d = 6$ mm; (c) $d = 8$ mm [9].	20
Figura 2.11 – Imagens BSE da amostra $Al_{18}Bi_{26}Zn_{56}$ solidificada a 1 K/min: (a) A separação dos dois líquidos, pobre em Bi (L' , área escura) e rica em Bi (L'' , área clara), é óbvia mesmo na amostra solidificada; (b) Detalhe da área escura, onde o crescimento dendrítico de Al' primário durante a reação monovariante $L' = (Al)' + L''$ é visível. O líquido residual L' subsequentemente se decompõe no espaço interdendrítico em $(Zn) + (Al)' + L''$ de acordo com a reação monotética ternária. Adaptado de [49].	22
Figura 2.12 – (a) Isopleta parcial Al-1%Sn-xBi; (b) Microestrutura formada por glóbulos da mistura eutética Sn+Bi. Adaptado de [50].	23
Figura 2.13 – Imagens BSE da liga imiscível $Al_{65}(Bi_{45}Sn_{55})_{35}$ fundida à 1200 K em molde de cobre: (a) morfologia da seção transversal; (b) microestrutura das gotas ricas em Al no núcleo (<i>core</i>) rico em Bi-Sn; (c) microestrutura da casca (<i>shell</i>) rica em Al; (d) microestrutura das partículas ricas em Al em núcleo rico em Bi-Sn. Adaptado de [51].	25
Figura 2.14 – Comparação da evolução da dureza para ligas Al-8%Zn e Al-6%Bi-8%Zn em função dos passes de ECAP. Adaptado de [53].	26
Figura 2.15 – Imagens obtidas por MEV-BSE das ligas Al-25Bi-xLa ($x = 0, 1, 2$ e 5): (a) $x = 0$; (b) $x = 1$; (c) $x = 2$; (d) $x = 5$. Adaptado de [10].	27
Figura 2.16 – Imagens obtidas por MEV e análise EDS para as ligas: (a) $(Al_{0,92}Bi_{0,08})_{99}Sn_1$; (b) $(Al_{0,92}Bi_{0,08})_{99}Si_1$; (c) $(Al_{0,92}Bi_{0,08})_{99}Cu_1$; (d) $(Al_{0,92}Bi_{0,08})_{95}Sn_3Si_1Cu_1$. A fase brilhante é a fase rica em Bi [56].	28
Figura 2.17 Dureza Brinell e propriedades de tração das ligas $Al_{92}Bi_8$, $(Al_{0,92}Bi_{0,08})_{99}Sn_1$, $(Al_{0,92}Bi_{0,08})_{99}Si_1$, $(Al_{0,92}Bi_{0,08})_{99}Cu_1$, e $(Al_{0,92}Bi_{0,08})_{95}Sn_3Si_1Cu_1$: (a) dureza Brinell; (b) Curvas tensão-deformação; (c) Propriedades de tração. Adaptado de [56].	30
Figura 2.18 – Representação esquemática dos elementos de um tribossistema. Adaptado de [61].	32
Figura 2.19 – Comparação da variação do volume de desgaste em relação ao espaçamento interfásico para amostras monotéticas das ligas Al-1,2%Pb e Al-3,2%Bi para um tempo de teste de desgaste de 20 min [16].	34

Figura 2.20 - Imagens obtidas por MEV de superfícies desgastadas da liga Al-20%Bi com diferentes refinadores de grão: (a) sem refinador; (b) 1% Al-3B, (c) 1% Al-5Ti-B, (d) 1% Al-3Ti (% em peso) [65].	35
Figura 2.21 – Microestruturas da liga Al-Bi: (a) sem adição de Nd; (b) com adição de Nd; (c) Taxa de desgaste da liga modificada e não modificada com Nd. Adaptado de [54].	36
Figura 2.22 – Imagem de MEV revelando a microestrutura da liga Al-Bi-Ce. Adaptado de [55].	37
Figura 2.23 – Coeficiente de atrito (a) e taxa de desgaste (b) em função da distância de deslizamento para ligas Al-Bi e Al-Bi-Ce. Adaptado de [55].	37
Figura 2.24 – (a) Taxa de desgaste em função de λ_G ; e (b) Volume desgastado em função de λ_G , considerando distância de deslizamento de 622 m para as ligas Al-2%Bi-1%Sn, Al-3,2%Bi-1%Sn e Al-7%Bi-1%Sn: Adaptado de [14]. ...	38
Figura 2.25 – Propriedades de atrito e de desgaste das ligas $Al_{0,92}Bi_8$, $(Al_{0,92}Bi_{0,08})_{99}Sn_1$, $(Al_{0,92}Bi_{0,08})_{99}Si_1$, $(Al_{0,92}Bi_{0,08})_{99}Cu_1$, e $(Al_{0,92}Bi_{0,08})_{95}Sn_3Si_1Cu_1$: (a) Coeficiente de atrito vs. tempo; (b) Volumes de desgaste. Adaptado de [56].	39
Figura 2.26 – (a) EDS pontual destacando as fases de uma gotícula e (b) mapeamento de elementos de uma das ligas do sistema Al-Bi-Pb. Adaptado de [67].	41
Figura 2.27 – (a) Volume desgastado e (b) Taxa de Desgaste, em função do espaçamento interfásico (λ_G) para distância de deslizamento de 829 m para as ligas Al-3,2%Bi-1%Pb e Al-3,2%Bi-3%Pb. Adaptado de [67].	42
Figura 2.28 – (a) Volume de desgaste (V_w) em função dos espaçamentos celulares ou dendríticos primários ($\lambda_{C,1}$) para diferentes distâncias de deslizamento (SD) e (b) Taxa de desgaste (R_w) e V_w em função de ($\lambda_{C,1}$) para a liga Al-3%Ni-1%Bi. Adaptado de [68].	43
Figura 2.29 – Evolução microestrutural resultante da solidificação horizontal da liga investigada: (a) Celular ($P=2$ mm, $V_L=1,30$ mm/s, $T_R=18,73$ °C/s e $\lambda_c=20,38$ μ m); (b) Dendrítico ($P=40$ mm, $V_L=0,60$ mm/s, $T_R=2,52$ °C/s e $\lambda_1=29,61$ μ m); (c) Dendrítico ($P=80$ mm, $V_L=0,50$ mm/s, $T_R=1,58$ °C/s e $\lambda_1=121,19$ μ m) [68].	44

Figura 2.30 – Variação experimental do volume de desgaste com o espaçamento eutético do Si, medido nas ligas de Al-15%Si e Al-15%Si-1%Bi para um tempo de ensaios de 30 minutos (ou seja, 598,2 m de distância de deslizamento). Adaptado de [69].	45
Figura 2.31 – Mancal de deslizamento. Adaptado de [71].	46
Figura 2.32 – Exemplo esquemático de bronzinas: (a) bimetálicas; (b) trimetálicas. Adaptado de [73].	47
Figura 2.33 – Resistência ao desgaste ($1/V$, sendo V volume desgastado) e σ_u em função do espaçamento do dendrítico primário (λ_1) para ligas ternárias (a) Al-Sn-Cu e (b) Al-Sn-Si. Adaptado de [82].	49
Figura 2.34 – Imagens obtidas por MEVe perfis EDS das ligas ternárias (a) Al-Sn-Si e (b) Al-Sn-Cu. Adaptado de [82].	49
Figura 2.35 – Imagens obtidas por MEV das ligas (a) $Al_{82}Sn_{15}Si_{2,2}Cu_{0,8}$, (b) $Al_{81,46}Sn_{13,1}Bi_{2,44}Si_{2,2}Cu_{0,8}$, (c) $Al_{81,02}Sn_{13,17}Pb_{2,81}Si_{2,2}Cu_{0,8}$. As regiões escuras representam a fase da matriz rica em Al, e as regiões brancas mostram a fase de baixa dureza (rica em Sn ou Bi ou Pb). Adaptado de [83].	51
Figura 3.1 – Fluxograma do procedimento experimental.	54
Figura 3.2 – Esquema representativo do dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente.	57
Figura 3.3 – (a) Perfil Térmico com indicação do tempo de passagem da frente monotética; (b) Deslocamento da posição da frente monotética em função do tempo.	60
Figura 3.4 – Representação esquemática da obtenção do gráfico das velocidades em função do tempo e em função da posição.	61
Figura 3.5 – Resumo da rota de preparo de amostras a partir dos lingotes obtidos via solidificação direcional.	62
Figura 3.6 – Representação do método de medição do espaçamento interfásico, λ_{Bi} [16].	64
Figura 3.7 – Dimensões dos corpos de prova (dimensões em mm).	65
Figura 3.8 – Representação esquemática do ensaio de desgaste e dimensões dos corpos de prova (todas em mm).	67

Figura 3.9 – Componentes aquecedores XRMON-GF e configuração cadinho/amostra para solidificação controlada da liga Al-Bi-Cu.....	70
Figura 3.10 – Módulo do forno XRMON-GF: monitoramento de Raios-x “ <i>in situ</i> ”, consistindo de uma fonte de raios-x microfoco com tamanho de ponto de 3 μm operando a $\sim 3\text{W}$ e um detector de raios-x CCD $\leq 6\text{f.p.s.}$, 18 μm por píxel, resolução de 2012 x 1340 pixels.....	71
Figura 4.1 – Diagramas de Propriedades (solidificação em equilíbrio) das ligas: (a) Al-3,2%Bi; (b) Al-3,2%Bi-3%Cu; (c) Al-3,2%Bi-3%Zn.....	74
Figura 4.2 – Detalhes dos diagramas de Propriedades (solidificação em equilíbrio), para fração mássica $< 10\%$, das ligas: (a) Al-3,2%Bi; (b) Al-3,2%Bi-3%Cu; (c) Al-3,2%Bi-3%Zn.	75
Figura 4.3 – Curvas de resfriamento das ligas: (a) Al-3,2%Bi; (b) Al-3,2%Bi-3%Cu; (c) Al-3,2%Bi-3%Zn.	77
Figura 4.4 – Perfis Térmicos de solidificação direcional das ligas: (a) Al-3,2%Bi; (b) e (c) Al-3,2%Bi-3%Cu; (d) e (e) Al-3,2%Bi-3%Zn.	79
Figura 4.5 – Deslocamento da frente de solidificação das ligas: (a) Al-3,2%Bi; (b) Al-3,2%Bi-3%Cu e (c) Al-3,2%Bi-3%Zn.....	81
Figura 4.6 – Consolidação dos resultados das 3 ligas Al-3,2%Bi; Al-3,2%Bi-3%Cu e Al-3,2%Bi-3%Zn no que tange ao deslocamento da frente de solidificação.....	82
Figura 4.7 – Velocidade de avanço da frente de solidificação das ligas: (a) Al-3,2%Bi; (b) Al-3,2%Bi-3%Cu e (c) Al-3,2%Bi-3%Zn.....	83
Figura 4.8 – Comparação das velocidades de avanço da frente de solidificação das ligas: Al-3,2%Bi; Al-3,2%Bi-3%Cu e Al-3,2%Bi-3%Zn.....	84
Figura 4.9 – Evolução da taxa de resfriamento a partir da base refrigerada para as ligas: (a) Al-3,2%Bi; (b) Al-3,2%Bi-3%Cu e (c) Al-3,2%Bi-3%Zn.....	85
Figura 4.10 – Evolução comparativa dos perfis de taxa de resfriamento das ligas Al-3,2%Bi; Al-3,2%Bi-3%Cu e Al-3,2%Bi-3%Zn.	86
Figura 4.11 – Macrografias das ligas: (a) Al-3,2%Bi; (b) Al-3,2%Bi-3%Cu e (c) Al-3,2%Bi-3%Zn.	87

- Figura 4.12 – Difratoformas de Raios-X de diferentes posições representativas das ligas solidificadas direcionalmente: (a) Al-3,2%Bi; (b) Al-3,2%Bi-3%Cu e (c) Al-3,2%Bi-3%Zn. 89
- Figura 4.13 – Macroestrutura e micrografias ópticas de amostras longitudinais das posições 5 mm e 70 mm da liga Al-3,2%Bi solidificada direcionalmente. . 91
- Figura 4.14 – Macroestrutura e micrografias ópticas de amostras longitudinais das posições 5 mm e 70 mm da liga Al-3,2%Bi-3%Cu solidificada direcionalmente. 91
- Figura 4.15 – Macroestrutura e micrografias ópticas de amostras longitudinais das posições 5 mm e 70 mm da liga Al-3,2%Bi-3%Zn solidificada direcionalmente. 92
- Figura 4.16 – Radiografias típicas da solidificação da liga Al-3,2%Bi-3%Cu sob uma taxa de resfriamento de 0,025 °C/s e um gradiente de temperatura aplicado de 7,5 °C/mm: (a) crescimento de dendritas α -Al em tempo (t) = 33 s após o início do resfriamento; (b) Gotículas de Bi dispersas no α -Al em t = 231 s e (c) monitoramento da frente de solidificação com base em três linhas ao longo do campo de visão (F1, F2, F3)..... 94
- Figura 4.17 – Gráficos experimentais de perfis de velocidade de solidificação em função do tempo medido através do campo de visão da liga Al-3,2%Bi-3%Cu para amostras resfriadas a taxas de 0,5 °C/s e 1,0 °C/s (isto é, resfriamento intermediário e rápido, respectivamente). 96
- Figura 4.18 – Perfis de velocidade de solidificação medidos para amostras da liga Al-3,2%Bi-3%Cu com imposição de taxas de resfriamento lentas : (a) visão geral e (b) detalhe para t < 600 s destacando a reversão da tendência de velocidade para experimentos a 0,01 °C/s e 0,025 °C/s. 96
- Figura 4.19 – Diagrama G-v com as indicações de morfologias: D - dendrítica e C - celular da fase α -Al baseado na observação *in situ* da solidificação da liga Al-3,2%Bi-3%Cu..... 97
- Figura 4.20 – Sequência de radiografias registradas durante a solidificação direcional da liga Al-3,2%Bi-3%Cu para uma taxa de resfriamento de 0,01 °C/s aplicada em ambos os aquecedores, mostrando a ocorrência de uma transição dendrítica para celular: (a) microestrutura dendrítica (t = 188,5 s; v = 3,8 μ m/s e

G = 2,7 °C/mm); (b) etapa de transição (t = 484,0 s; v = 3,1 μm/s e G = 2,5 °C/mm) e (c) microestrutura celular (t = 753,5 s; v = 2,2 μm/s e G = 4,2 °C/mm).

.....	99
Figura 4.21 – Mecanismo de transição morfológica e de nucleação de gotículas (<i>droplets</i>) de Bi proposto para a liga Al-3,2%Bi-3%Cu. (a) Crescimento dendrítico; (b) Nucleação das primeiras gotículas Bi; (c) Transição de crescimento dendrítico para celular; (d) Crescimento celular e formação contínua de gotículas Bi; (e) Crescimento celular e rearranjo de gotículas Bi; (f) Esquema mostrando a evolução da velocidade da frente dendrítica.	101
Figura 4.22 – Imagens de MEV (BSE) de amostras longitudinais da liga Al-3,2%Bi-3%Cu solidificada direcionalmente mostrando, em distintas ampliações, microestruturas relacionadas às taxas de resfriamento (a) 17,6 °C/s, (b) 3,6 °C/s e (c) 0,6 °C/s.....	103
Figura 4.23 – Imagem de MEV mostrando uma cooperação típica entre as fases rica em Bi e Al ₂ Cu que ocorreu durante a reação monotética e medições pontuais de EDS (P1 e P2), obtidas para cada uma dessas fases.	104
Figura 4.24 – Mapeamento químico elementar via MEV/EDS da amostra transversal da posição 5 mm, à partir da interface metal/molde, da liga Al-3,2%Bi-3%Cu: (a) Vista geral da micrografia; (b) Detalhe escolhido para mapeamento; (c-e) imagens do mapeamento elementar via EDS.	105
Figura 4.25 – Imagens de MEV de amostras transversais da liga Al-3,2%Bi-3%Zn solidificada direcionalmente mostrando, em distintas ampliações, as microestruturas relacionadas às taxas de resfriamento (a) 14,8 °C/s, (b) 2,0 °C/s e (c) 0,45 °C/s.....	106
Figura 4.26 – Resultados de medições pontuais de EDS com foco nas estruturas alternadas formadas na amostra de liga Al-3,2%Bi-3%Zn por meio da análise de três pontos diferentes de uma imagem MEV.	108
Figura 4.27 – Imagem de MEV e mapeamento químico elementar via MEV/EDS da amostra Al-3,2%Bi-3%Zn (posição 80 mm): (a) Vista geral da micrografia; (b) Detalhe escolhido para mapeamento; (c-f) imagens do mapeamento elementar via EDS.	109

Figura 4.28 – Variação do espaçamento interfásico (λ_{Bi}) em função da taxa de resfriamento \dot{T} para as ligas: Al-3,2%Bi, Al-3,2%Bi-3%Cu e Al-3,2%Bi-3%Zn.	110
Figura 4.29 – Variação do diâmetro do Bi (d_{Bi}) em função da taxa de resfriamento \dot{T} para as ligas: Al-3,2%Bi, Al-3,2%Bi-3%Cu e Al-3,2%Bi-3%Zn.	111
Figura 4.30 – Resistência ao desgaste traduzida pelo inverso do volume desgastado ($1/V$) em função do λ_{Bi} para 798 m e 1197 m de distância de deslizamento para as ligas Al-Bi (-Cu, -Zn).	113
Figura 4.31 – Evolução do volume desgastado em relação ao espaçamento interfásico e tempos de ensaio das ligas Al-Bi (-Cu, -Zn) de (a) 60 min e (b) 40 min.	115
Figura 4.32 – Imagens das calotas obtidas através dos ensaios de desgaste para a liga Al-3,2%Bi referentes à posição 5 mm ($\lambda_{Bi} = 19,5 \mu\text{m}$) para os tempos de ensaio: (a) 20, (b) 40, e (c) 60 minutos: vista geral (esquerda) e detalhe da região desgastada (direita).	117
Figura 4.33 – Imagens das calotas obtidas através dos ensaios de desgaste para a liga Al-3,2%Bi referentes à posição 43 mm ($\lambda_{Bi} = 52,5 \mu\text{m}$) para os tempos de ensaio: (a) 20, (b) 40, e (c) 60 minutos: vista geral (esquerda) e detalhe da região desgastada (direita).	118
Figura 4.34 – Imagens das calotas obtidas através dos ensaios de desgaste para a liga Al-3,2%Bi-3%Zn referentes à posição 5 mm ($\lambda_{Bi} = 15,4 \mu\text{m}$) para os tempos de ensaio: (a) 20, (b) 40, e (c) 60 minutos: vista geral (esquerda) e detalhe da região desgastada (direita).	119
Figura 4.35 – Imagens das calotas obtidas através dos ensaios de desgaste para a liga Al-3,2%Bi-3%Zn referentes à posição 30 mm ($\lambda_{Bi} = 37,8 \mu\text{m}$) para os tempos de ensaio: (a) 20, (b) 40, e (c) 60 minutos: vista geral (esquerda) e detalhe da região desgastada (direita).	120
Figura 4.36 – Imagens das calotas obtidas através dos ensaios de desgaste para a liga Al-3,2%Bi-3%Cu referentes à posição 0,3 mm ($\lambda_{Bi} = 9,3 \mu\text{m}$) para os tempos de ensaio: (a) 10 e (b) 60 minutos: vista geral (esquerda) e detalhe da região desgastada (direita).	122

Figura 4.37 – Imagens das calotas obtidas através dos ensaios de desgaste para a liga Al-3,2%Bi-3%Cu referente à posição 30 mm ($\lambda_{\text{Bi}} = 36,1 \mu\text{m}$) para os tempos de ensaio: (a) 10 e (b) 60 minutos: vista geral (esquerda) e detalhe da região desgastada (direita).....	123
Figura 4.38 – Curvas Tensão-Deformação representativas para as ligas: (a) Al-3,2%Bi; (b) Al-3,2%Bi-3%Cu e (c) Al-3,2%Bi-3%Zn.....	124
Figura 4.39 – Identificações Vickers realizadas na fase rica em Al para as ligas (a) Al-Bi-Zn e (b) Al-Bi-Cu, considerando mesmo λ_{Bi} de aproximadamente 23 μm	125
Figura 4.40 – Fractografias das amostras após submetidas aos ensaios de tração, observadas em duas diferentes magnificações: (a, b) Al-3,2%Bi; (c, d) Al-3,2%Bi-3%Zn e (e, f) Al-3,2%Bi-3%Cu.	126
Figura 4.41 – Propriedades mecânicas de tração das ligas Al-Bi(-Cu, -Zn) solidificadas direcionalmente: (a) σ_u vs. $\lambda_{\text{Bi}}^{-1/2}$; (b) σ_y vs. $\lambda_{\text{Bi}}^{-1/2}$; (c) δ vs. $\lambda_{\text{Bi}}^{-1/2}$ e (d) U vs. $\lambda_{\text{Bi}}^{-1/2}$	128
Figura 4.42 – Mapeamento das propriedades de aplicação obtidas para a liga Al-Bi-Cu solidificada direcionalmente.	130

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ASTM	American Standard for Testing of Materials
Al	Alumínio
B	Boro
Bi	Bismuto
Ce	Cério
C₀	Concentração de soluto
C₀	Composição inicial
C_L	Composição do líquido
C_S	Composição do sólido
\bar{C}_S	composição média após solidificação
Cu	Cobre
d	Diâmetro médio do grão
d_{Bi}	Diâmetro da partícula de Bi
D_L	Coefficiente de difusão de soluto no líquido
d₁	Densidade do líquido 1
d₂	Densidade do líquido 2
ECAP	Processo de extrusão em canal angular
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
g	Aceleração da gravidade
G	Gradiente térmico
G_L	Gradiente <i>líquidus</i>
h_i	Coefficiente interfacial de transferência de calor metal/molde
k₀	Constante adimensional
k	Coefficiente de distribuição de soluto
La	Lantânio
L₀	Calor latente na base volumétrica
L₁	Líquido 1
L₂	Líquido 2
LE	Limite de escoamento
LRT	Limite de resistência à tração
MEV	Microscopia eletrônica de varredura

MET	Microscopia eletrônica de transmissão
Mg	Magnésio
MO	Microscopia óptica
Nd	Neodímio
Ni	Níquel
Pb	Chumbo
r	Raio
RD	Resistência ao desgaste
SFINX	Solidification Furnace with <i>in situ</i> X-ray radiography
Si	Silício
SRC	Super-resfriamento constitucional
Sn	Estanho
t	Tempo
T	Temperatura
T*	Temperatura de interface
\dot{T}	Taxa de resfriamento
TCE	Transição colunar para equiaxial
Ti	Titânio
T_L	Temperatura <i>liquidus</i>
T_M	Temperatura monotética
t_{SL}	Tempo local de solidificação
T_V	Temperatura de vazamento
T_f	Temperatura de fusão
U	Módulo de tenacidade
v	Velocidade de solidificação
V	Volume desgastado
v_E	Velocidade de avanço da frente eutética
v_L	Velocidade da isoterma <i>liquidus</i>
v_g	Velocidade de deslocamento
v_M	Velocidade de deslocamento da frente monotética
Zn	Zinco
δ	Alongamento Específico

ΔT_v	Superaquecimento
λ	Espaçamento microestrutural
λ_1	Espaçamento dendrítico primário
λ_2	Espaçamento dendrítico secundário
λ_3	Espaçamento dendrítico terciário
λ_{Bi}	Espaçamento interfásico do Bi
λ_E	Espaçamento eutético
σ_{SL}	Tensão superficial sólido-líquido
σ_y	Limite de escoamento
σ_u	Limite de resistência à tração
η	Viscosidade
μ	Coefficiente de atrito

1 INTRODUÇÃO

Uma reação monotética consiste em uma transformação de fase na qual um líquido, L_1 , (com certa composição) forma outro líquido, L_2 , com uma composição diferente e uma fase sólida, S_1 [1–4]. Um líquido homogêneo será formado com uma dispersão de glóbulos no estado líquido em um primeiro estágio de resfriamento. Interações muito complexas podem ocorrer com esses glóbulos colidindo uns contra os outros, promovendo coagulação e agregação. Com a diminuição da temperatura, o volume do metal líquido é separado, na temperatura monotética, em duas fases líquidas imiscíveis em equilíbrio com uma fase sólida.

Estudos encontrados na literatura estabeleceram que as propriedades de aplicação das ligas monotéticas são afetadas pela microestrutura, que por sua vez, é bastante dependente das condições de resfriamento durante o processo de solidificação [5–9]. Ligas monotéticas Al-Bi permitem uma distribuição uniforme do elemento macio (Bi) na matriz metálica mais resistente de Alumínio (Al) desde que aplicados processos adequados de manufatura [10]. Além disso, a capacidade de formar estruturas tipo “*core-shell*” em grande proporção em um componente é reportada para ligas ternárias Al-Bi-Sn. Este tipo de microestrutura também foi relatado como ocorrendo dentro dos glóbulos Bi/Sn em amostras de ligas Al-Bi-Sn obtidas por solidificação direcional [11–14].

A adição de terceiros elementos em ligas monotéticas pode ser uma alternativa para melhorar as propriedades sem sacrificar as características tribológicas. No entanto, os efeitos da adição de elementos como cobre (Cu) e zinco (Zn) em uma liga monotética Al-Bi permanecem desconhecidos.

A escala de tamanho das fases que compõem a microestrutura das ligas metálicas é reconhecida como um importante fator de determinação das propriedades resultantes; sejam estas propriedades mecânicas [15, 16], de corrosão [17, 18] ou desgaste [1, 14, 16, 19]. A determinação dos efeitos da microestrutura envolvem análises abrangentes de morfologia, coesão e distribuição das fases, que podem ser sintetizadas por meio da determinação de parâmetros microestruturais de solidificação.

A presença de elementos com baixo ponto de fusão (por exemplo, Bi) disperso como inclusões no alumínio reduz a dureza global da liga metálica. De acordo com Ratke [4] estas descontinuidades melhoram o desempenho em desgaste em função da formação de uma camada lubrificante constituída por esses elementos, o que reduz tanto o mecanismo de desgaste adesivo, quanto o abrasivo, facilitando deslizamento entre as partes em contato.

Para a liga monotética Al-Bi, glóbulos ricos em Bi funcionam como agentes sólidos auto-lubrificantes, enquanto a matriz rica em Al fornece resistência mecânica durante o processo de desgaste [16]. Inclusões auto-lubrificantes misturando Bi e Sn dispersas na matriz rica em Al caracterizam as microestruturas de ligas ternárias Al-Bi-Sn [14]. Para a liga monotética Al-3,2%Bi submetida a condições de desgaste microadesivo sem lubrificação, para uma mesma distância de deslizamento, o volume desgastado (V) relatado aumentou com o aumento no espaçamento microestrutural (λ_{Bi}) [16]. A mesma tendência experimental foi confirmada para ligas ternárias Al-Bi-Sn [14]. Isto significa que uma dispersão mais homogênea de glóbulos de Bi ou Bi/Sn na microestrutura induz maior resistência ao desgaste.

A adição de cobre em ligas Al-Cu pode melhorar a resistência mecânica da liga, que é principalmente atribuída ao reforço estabelecido pela formação da fase Al_2Cu associado a presença do Cu em solução sólida [20].

A adição de um terceiro elemento em ligas monotéticas à base de Alumínio pode aumentar a capacidade da liga metálica em resistir a cargas mais intensas e, dependendo da natureza deste terceiro elemento, pode ainda conferir ganhos nas propriedades tribológicas do material. As características microestruturais dessas ligas, tais como morfologia, distribuição, homogeneidade, dimensão das fases constituintes e, conseqüentemente, o comportamento em desgaste estão intimamente ligadas aos parâmetros operacionais de solidificação empregados no seu desenvolvimento.

Considerando as principais classes de materiais metálicos não ferrosos podem ser incluídas ligas à base de alumínio, magnésio e titânio, as quais apresentam vantajosa relação resistência/peso, o que desperta interesse nas indústrias aeroespacial e automobilística. Isso porque a possível substituição

de ligas com maior peso específico por materiais mais leves pode ter impactos consideráveis no peso do componente final, incrementando a eficiência energética. As ligas de Al são consideradas preferenciais como elemento de maior concentração em comparação com ligas à base de Mg e Ti tendo em vista alguns aspectos, quais sejam: custo de produção, abundância do elemento na crosta terrestre, trabalhabilidade a elevadas temperaturas e reatividade do Mg e do Ti (sobretudo ao oxigênio) quando comparados com o Al. Ligas à base de Al-Cu, Al-Si e Al-Mg [18, 21–23] têm sido amplamente estudadas, tendo sido constatado potencial de substituição de materiais estruturais tradicionais. Isso por meio da análise destas ligas submetidas a esforços de tração, compressão, cíclicos, desgaste e corrosão.

Sabe-se que as ligas monotéticas podem apresentar morfologias distintas das tradicionais morfologias celulares e dendríticas, o que tem suscitado interesse de pesquisa nos últimos anos. Um dos enfoques em termos de morfologia neste caso fica associado à fase rica em Bi, que pode ocorrer na forma de glóbulos, cordões de pérolas e fibras, na medida em que a velocidade de solidificação é reduzida. Ligas metálicas, em geral, produzidas a partir do estado líquido resultam em estruturas (tanto macro quanto microscópicas) dependentes das condições térmicas impostas durante a transformação sólido/líquido, assim como são dependentes as posteriores deformações obtidas com a aplicação de esforços mecânicos, com ou sem aporte térmico.

1.1 Justificativa

No caso das ligas monotéticas formuladas à base de Al-Bi, portanto, parece claro que o conhecimento dos efeitos dos parâmetros térmicos de solidificação (condições de processo: taxa de resfriamento e velocidade de solidificação) sobre a morfologia da matriz microestrutural resultante é fundamental. E, por conseguinte, sobre o comportamento tribológico da liga. Dessa forma, programações de processo permitindo a obtenção de microestruturas e morfologias que apresentem desempenhos otimizados quanto às resistências mecânica e ao desgaste seria possível.

A aplicação de ligas à base de Al-Bi na fabricação de mancais de deslizamento pode resultar em uma proposta possível para redução de peso e melhoria de desempenho. Mancais de deslizamento são aplicados em vários setores da indústria, como por exemplo, em motores veiculares, de aeronaves e propulsores navais. A adição de terceiros elementos (Cu e Zn) pode afetar a resistência ao desgaste. A formação de segundas fases e soluções sólidas, consequência dessas adições pode não somente alterar a distribuição do Bi como também modificar a resistência da matriz rica em Al, com consequência direta nas propriedades de aplicação.

Na literatura são encontrados poucos trabalhos correlacionando morfologias e espaçamentos microestruturais com a variação de resistência ao desgaste de ligas multicomponentes Al-Bi-X. Além disso, apesar da necessidade premente do desenvolvimento de novas ligas monotéticas tendo como pré-requisito a obtenção de propriedades mecânicas, visando aplicações mais adequadas, estudos correlacionando parâmetros microestruturais, propriedades tribológicas e propriedades mecânicas para ligas monotéticas multicomponentes são bastante escassos na literatura.

Em uma pesquisa realizada na base de dados *Web of Science* foi possível identificar artigos publicados em periódicos, assim como analisar os registros do número de publicações nos últimos anos (contendo os termos da busca conforme indicado na Figura 1.1). Os resultados mostram um crescente interesse científico tecnológico em ligas do sistema Al-Bi e suas propriedades. Os termos utilizados na busca foram: microestruturas, solidificação, Al-Bi e desgaste.

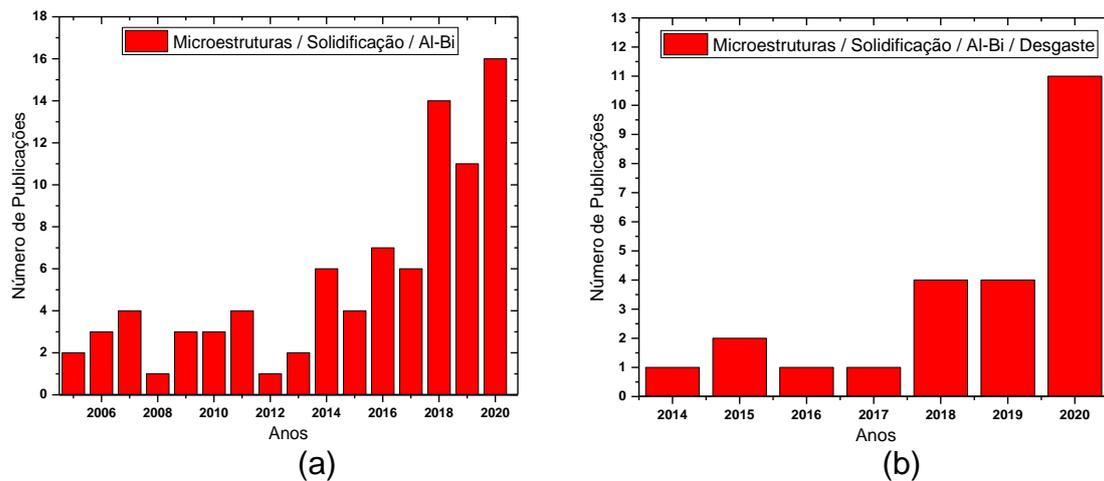


Figura 1.1 – Número de publicações geradas nos últimos anos utilizando as palavras-chave: (a) microestruturas, solidificação e Al-Bi, (b) microestruturas, solidificação, Al-Bi e desgaste.

1.2 Objetivos

O objetivo do presente trabalho é realizar um estudo sistemático das microestruturas das ligas monotéticas ternárias Al-3,2%Bi-3%Cu, Al-3,2%Bi-3%Zn, e binária Al-3,2%Bi, obtidas por solidificação direcional; e correlacionar os aspectos microestruturais (distribuição, morfologia e dimensões das fases formadas) com propriedades de aplicação de interesse e condições de solidificação, quais sejam: taxa de resfriamento, resistência mecânica, ductilidade e resistência ao desgaste.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Aspectos Gerais Do Processo de Solidificação

Uma análise global dos atuais processos de manufatura de peças e componentes metálicos mostra que quase todos os objetos produzidos passam pelo menos uma vez pelo processo de solidificação. A estrutura que se forma imediatamente após a solidificação determina as propriedades do produto final, sendo que as características mecânicas desse produto podem depender do tamanho de grão, espaçamentos dendríticos, espaçamentos lamelares ou fibrosos, das heterogeneidades de composição química, do tamanho, forma e distribuição das inclusões, de porosidade formada, etc [24, 25].

A Figura 2.1 mostra o encadeamento dos fenômenos que ocorrem durante um processo de solidificação. Uma vez fixada a composição química da liga metálica, a dinâmica do processo de solidificação determinará a microestrutura resultante. A temperatura de vazamento (T_V), a intensidade das correntes convectivas durante o preenchimento do molde, a capacidade de absorção de calor pelo molde, são variáveis importantes que determinarão a extração de calor do metal (influenciando diretamente as taxas de resfriamento, \dot{T}) durante a transformação do líquido em sólido. A termodinâmica do processo irá impor uma rejeição de soluto ou de solvente que provocará um movimento de espécies associado à transferência de calor. Essa associação irá impor condições que determinarão a morfologia de crescimento e arranjo microestrutural resultante. A microestrutura, associada à distribuição de defeitos e heterogeneidades químicas, definirá o perfil de características mecânicas e químicas do produto solidificado [24].

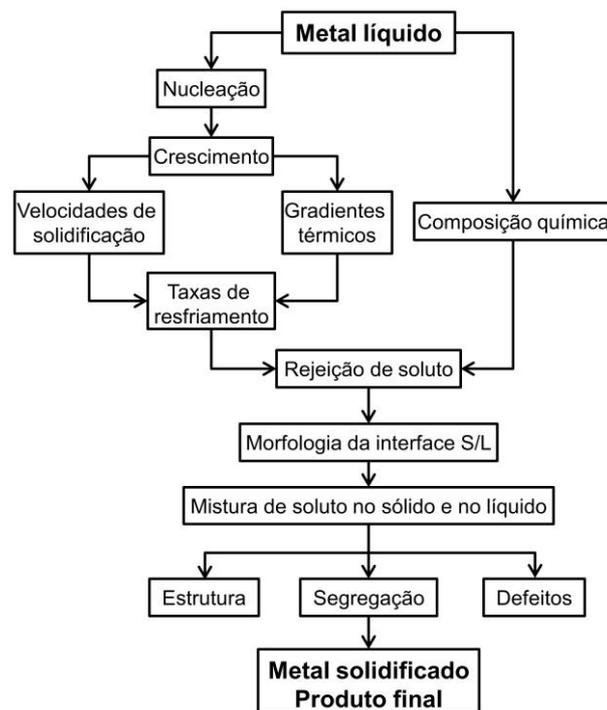


Figura 2.1 – Encadeamentos de fenômenos durante a solidificação de um metal. Adaptado de [24].

2.2 Transferência De Calor Na Solidificação

É usual que o vazamento de metal líquido em moldes ou lingoteiras seja realizado a uma temperatura acima da temperatura de transformação sólido/líquido (T_T) para que o metal possa acomodar-se à geometria do molde antes do início da solidificação. A diferença entre as temperaturas de vazamento (T_V) e T_T é conhecida como superaquecimento ($\Delta T_V = T_V - T_T$), que juntamente com o calor latente liberado na fronteira sólido/líquido, são transferidos através do metal solidificado, da interface metal/molde e do molde, encontrando, em cada uma dessas etapas, uma certa resistência térmica. O calor é transferido através de três mecanismos básicos: condução, convecção e radiação [24].

A condução pode ser considerada como a transferência de energia das partículas mais energéticas para as menos energéticas de uma substância devido às interações entre partículas. A transferência de calor por convecção abrange dois mecanismos. Além de transferência de energia devido ao movimento molecular aleatório (difusão), a energia também é transferida

através do movimento global, ou macroscópico, do fluido. Radiação térmica é a energia emitida pela matéria, que se encontra a uma temperatura não-nula, a partir de superfícies sólidas, gases e líquidos. Além disso, diferentemente da condução e convecção a radiação não requer a presença de um meio material para ocorrer [26, 27].

Na interface entre o material solidificado e o molde, há uma resistência térmica de contato que decorre de um complexo mecanismo de transferência de calor conhecido como transferência newtoniana. Essa resistência de contato é decorrente de vários fatores, tais como: afinidade físico-química entre o material do molde e material a ser solidificado, a rugosidade interna do molde, a utilização de lubrificantes para desmoldagem, contração de solidificação (para certos materiais) após a formação de uma certa camada solidificada, dentre outros [24].

A maioria das ligas em engenharia são solidificadas sob condições de variáveis térmicas transitórias, as quais não são atendidas pelos sistemas Bridgman (estacionário). Assim, espera-se que as variáveis térmicas de solidificação, a microestrutura, e as propriedades finais do lingote sejam funções do tempo e conseqüentemente da posição no componente solidificado [28].

Alguns dispositivos de solidificação direcional são capazes de refletir esta necessidade industrial. Estes dispositivos são aqueles que oferecem regime de extração de calor transitório. De acordo com a literatura, uma ampla faixa de taxas de resfriamento pode ser obtida por meio desta técnica [29], [30], com valores variando entre 0,1 e 45°C/s a depender da liga solidificada e outras condições como acabamento superficial do molde, material do molde, superaquecimento, etc.

Na Figura 2.2 é possível verificar esquematicamente os modos de transferência de calor que podem ocorrer ao longo da solidificação unidirecional ascendente com o molde metálico refrigerado a água, tais como: convecção forçada na água, condução no molde, transferência newtoniana na interface molde/metal, condução no metal, convecção e condução térmica no metal líquido.

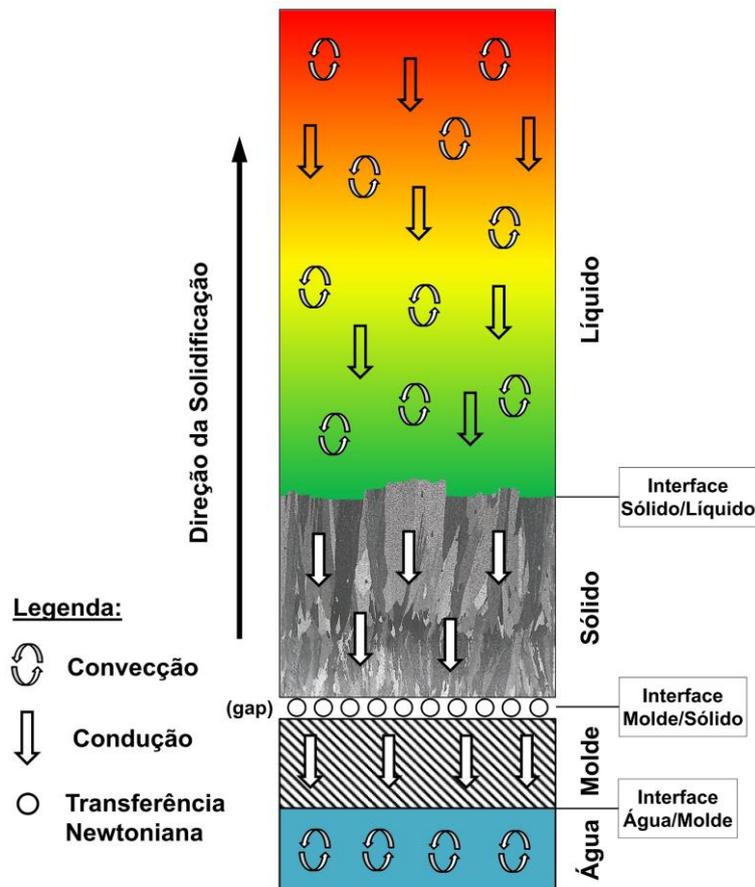


Figura 2.2 – Modos de transferência de calor atuantes em um sistema de solidificação vertical ascendente refrigerado a água. Adaptado de [24, 31].

2.3 Morfologias Dendrítica e Celular

2.3.1 Estrutura Celular

Durante a solidificação de uma liga metálica (com coeficiente de redistribuição – $k < 1$), o soluto é rejeitado pelo sólido. Para uma dada temperatura de interface, T^* , a composição do sólido, C_S , é menor do que a do líquido, C_L , em equilíbrio com o sólido. Como consequência da rejeição de soluto, uma camada limite, mais rica em soluto do que o volume líquido, é formada na interface S/L. Uma consequência direta desse fenômeno é que a temperatura *liquidus* é mais baixa próximo à interface do que longe dela. O fluxo de calor do líquido para o sólido impõe um gradiente térmico, G_T , que determina a temperatura local no fundido. Se o gradiente térmico for inferior ao gradiente *liquidus*, G_L (tangente à T_L na interface S/L), conforme mostrado na

Figura 2.3, a temperatura na camada limite será inferior à temperatura *liquidus* de equilíbrio. Essa condição resulta em uma região de super-resfriamento constitucional, SRC [32].

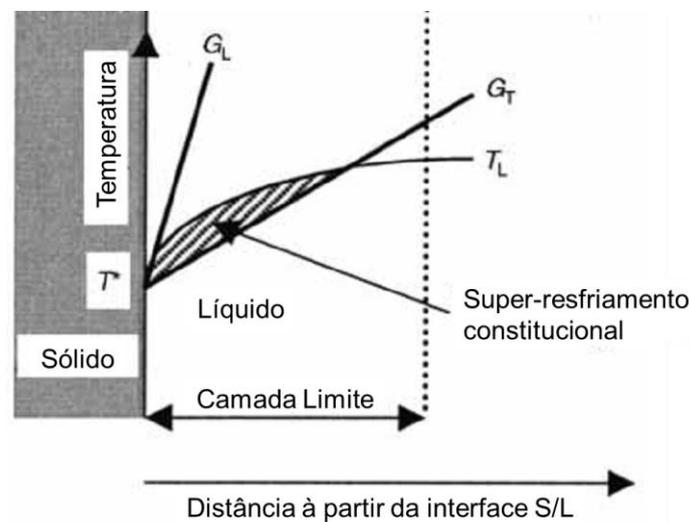


Figura 2.3 – Formação de região com SRC (área tracejada) no líquido próximo à interface sólido/líquido. Adaptado de [32].

Quando o super-resfriamento constitucional é suficiente para iniciar o processo de instabilização da interface S/L, ocorre a formação de uma protuberância que se projeta a partir da interface no líquido super-resfriado até um ponto em que o super-resfriamento seja apenas necessário para manter a força motriz do crescimento. Essa protuberância ao crescer rejeita o soluto tanto longitudinalmente à frente da interface quanto lateralmente, o que provoca uma concentração de soluto, nessas regiões laterais, maior do que em qualquer outro ponto do líquido e a protuberância adquire uma forma estável, já que o líquido que a envolve está em uma condição de super-resfriamento suficiente apenas para manter um regime estacionário de crescimento [24, 25, 33].

2.3.2 Estrutura Dendrítica

O crescimento de células regulares se dá a velocidades baixas e perpendicularmente à interface sólido/líquido e na direção de extração de calor, sendo praticamente independente da orientação cristalográfica. Se o gradiente

de temperaturas no líquido for reduzido e a velocidade aumentada, a região super-resfriada constitucionalmente é estendida e a célula começa a mudar suas características. A direção cristalográfica preferencial passa a exercer um efeito mandatório e o crescimento passa a ser desviado para essa direção, o que é função da estrutura cristalográfica. Simultaneamente, a seção transversal da célula, também devido aos efeitos de natureza cristalográfica, começa a se desviar da forma circular original passando a apresentar uma configuração tipo cruz de malta [24].

A Figura 2.4 mostra uma representação esquemática das dependências entre variáveis de processo e configuração da interface sólido/líquido.

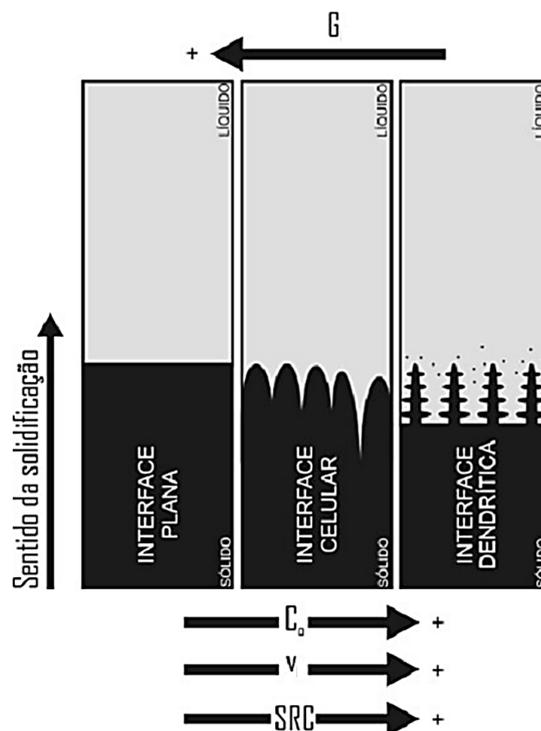


Figura 2.4 - Representação esquemática da atuação dos fatores de influência na formação das estruturas de solidificação: SRC - grau de super-resfriamento; G - gradiente térmico à frente da interface; v - velocidade de deslocamento da interface sólido/líquido e C_0 - concentração de soluto. Adaptado de [24].

A tradicional equação de Hall-Petch [34, 35], mostra que resistência mecânica é proporcional ao inverso da raiz quadrada do diâmetro médio do grão (d). Para estruturas brutas de fusão, o diâmetro médio pode ser substituído por espaçamentos microestruturais, λ , sejam eles celular, dendrítico

ou interfásico [36–41]. Este tipo de análise demonstra a importância do controle dimensional das microestruturas por meio da determinação dos espaçamentos microestruturais.

Outro aspecto importante na estrutura final de um produto fundido é a segregação de soluto. Para ligas monotéticas, a imiscibilidade existente entre o alumínio e o bismuto, por exemplo, associada à diferença de densidades entre estes elementos sugerem a formação de zonas de acúmulo de soluto durante o processo de solidificação, o que pode refletir tanto em modificações microestruturais quanto em alterações significativas nos perfis de segregação de longo alcance. Macrossegregação é a segregação de longo alcance que é causada pelo movimento de líquido ou sólido, e que provoca uma composição química que difere da composição média. É avaliada normalmente através da relação $\Delta C = \bar{C}_S - C_0$, onde C_0 é a composição inicial da liga e \bar{C}_S é a composição média em determinado ponto após a solidificação.

Os fatores que influenciam o surgimento desse tipo de segregação são:

- contração da solidificação e movimento de líquido interdendrítico;
- diferenças de densidade causadas pela formação de uma fase sólida ou por diferenças de composição;
- forças de origem externa ao sistema metal/molde como a ação de forças centrífugas ou a aplicação de campos eletromagnéticos;
- deformação da fase solidificada por ação de tensões térmicas ou pressão [24].

2.4 Ligas Monotéticas Binárias: Microestruturas

Alguns sistemas metálicos que contém ligas de interesse em engenharia podem apresentar características de solubilidade parcial no estado líquido, são os chamados sistemas monotéticos (Al-Pb, Bi-Zn, Al-In e Cu-Pb por exemplo, entre outros). Em um diagrama de fases representativo de um sistema monotético simples (Figura 2.5) pode-se notar que acima de uma determinada temperatura os dois componentes A e B são completamente miscíveis em qualquer proporção, enquanto, abaixo de uma temperatura crítica (T_C) e dentro de certos limites de composição, ocorre a formação de dois líquidos que não se

misturam. A reação monotética acontece quando um líquido de concentração M é resfriado através do patamar monotético (T_m), e o líquido de composição L_1 se decompõe em uma fase sólida α e uma fase líquida de composição L_2 , isto é, $L_1 \rightarrow \alpha + L_2$ [24].

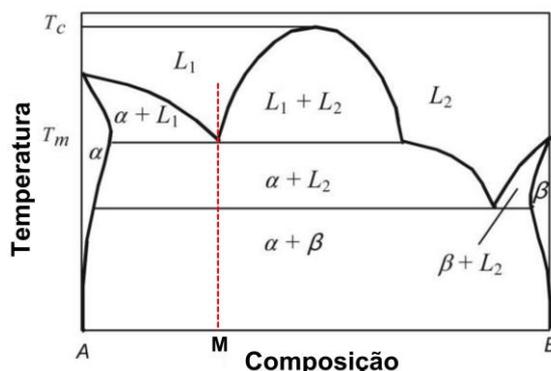


Figura 2.5 – Diagrama de fases mostrando uma reação monotética na temperatura T_m . Adaptado de [33].

A reação monotética é semelhante à reação eutética ($L \rightarrow \alpha + \beta$), exceto, pelo fato de que uma das fases formadas é líquida. Em geral o diagrama de fases monotético produz uma quantidade de fase sólida maior que de fase líquida, produzindo uma microestrutura constituída de matriz contínua de fase sólida, na qual o líquido se encontra distribuído de forma descontínua, ficando isolado em bolsões dentro da matriz [24].

Os produtos da reação monotética são distribuídos aleatoriamente na microestrutura formada, nos casos em que a solidificação não é controlada. Considerando uma liga de composição monotética M, solidificada direcionalmente em condições de fluxo de calor estacionário, na forma vertical e à velocidade constante, quando a fonte de aquecimento é movida para cima ao longo da amostra a temperatura da sua parte mais inferior cai rapidamente a T_m , dando condições para a formação do sólido α , a partir do líquido L_1 . O líquido adjacente à interface sólido/líquido é enriquecido do componente B em função da rejeição de soluto e torna-se dessa forma supersaturado em relação ao líquido L_1 , e gotas de L_2 são nucleadas no sentido de aliviar essa saturação. As posições de nucleação dessas gotas vão depender das magnitudes das tensões superficiais σ_{α/L_1} , σ_{α/L_2} , σ_{L_1/L_2} , e a microestrutura resultante vai depender das relações entre essas energias interfaciais, da diferença de

densidade entre os dois líquidos L_1 e L_2 , e da velocidade de avanço da interface sólido/líquido [24].

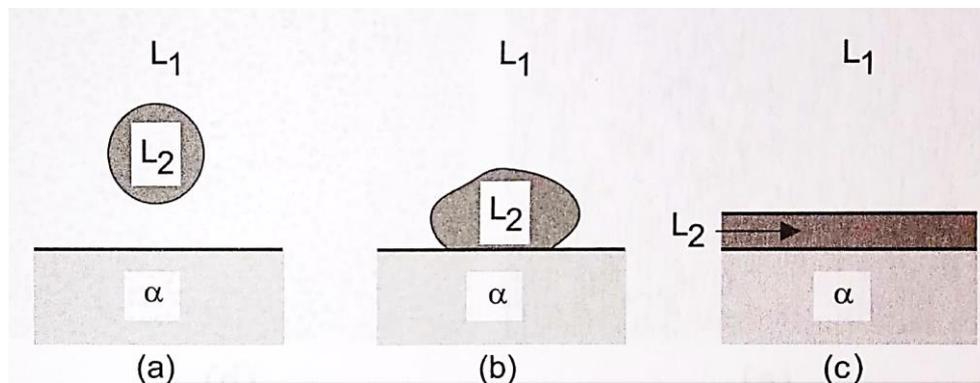


Figura 2.6 – Nucleação do líquido L_2 dependente do balanço das tensões superficiais: (a) sem molhamento; (b) molhamento parcial e; (c) molhamento total [24].

Se a magnitude das tensões superficiais é tal que $\sigma_{\alpha/L_2} > \sigma_{\alpha/L_1} + \sigma_{L_1/L_2}$, a fase L_2 não terá condições de nuclear no substrato sólido (α) e conseqüentemente deverá nuclear dentro do líquido L_1 (Figura 2.6 (a)). As gotas nucleadas irão flutuar ou mover-se em sentido contrário ao crescimento, dependendo da diferença de densidade entre os dois líquidos, e a velocidade de seu deslocamento (v_g), dada pela relação de Stokes (Equação 1), onde r é o raio das gotas, d_1 e d_2 as densidades dos líquidos L_1 e L_2 (respectivamente), η_1 a viscosidade do líquido L_1 e g a aceleração da gravidade.

$$v_g = \frac{2gr^2(d_1 - d_2)}{9\eta_1} \quad (\text{Eq. 1})$$

Se v_g for maior do que a velocidade de deslocamento da interface sólido/líquido (v), as gotas têm condições de flutuar até o topo das amostras sem serem aprisionadas pela interface. Dessa forma, a fase α é progressivamente depositada na parte mais baixa da amostra e a fase β , será localizada na parte superior da amostra.

Se a velocidade da interface for maior do que v_g , as gotas são forçadas a entrar em contato com a fase sólida α , e, com a continuidade do crescimento de α e conseqüente rejeição de átomos do componente B, as gotas vão ficando

envolvidas por α , e os átomos de B continuam a alimentar as gotas de L_2 , que crescem de forma alongada na direção de crescimento, conforme esquema da Figura 2.7 [24].

Com a continuidade do resfriamento desde a T_m até o patamar eutético, uma certa quantidade de α é formada a partir do líquido L_2 e se deposita sobre a fase α já existente na interface L_2/α , o que faz com que o raio dessas barras cilíndricas de L_2 diminua ao longo do resfriamento, até que finalmente L_2 solidifique completamente através da reação eutética, onde, os produtos da reação separam-se completamente, com α sendo depositado sobre a fase α já existente, e β se mantendo como fibra contínua. A distância entre os centros de fibras de β adjacentes (λ_m) tem a mesma dependência funcional com a velocidade de crescimento (v) exibida no crescimento de eutéticos regulares, ou seja, $\lambda_m \propto v^{-a}$, onde $a \cong 1/2$.

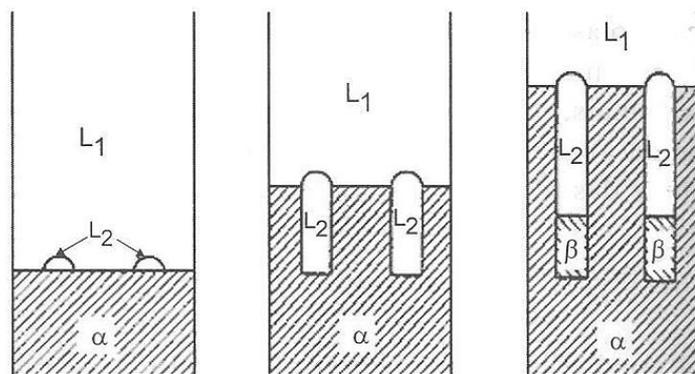


Figura 2.7 – Representação esquemática do crescimento unidirecional de uma liga monotética [24].

Uma microestrutura fibrosa também poderá ser obtida se a nucleação das gotas de L_2 se der na forma mostrada na Figura 2.6(b), o que é atendido se $\sigma_{\alpha/L_2} = \sigma_{\alpha/L_1} + \sigma_{L_1/L_2} \cos\theta$, onde θ é o ângulo de molhamento. Nesse caso uma vez que L_2 tenha nucleado na interface sólido/líquido, os átomos de B rejeitados pelo crescimento de α difundem-se para a gota de L_2 , que cresce de forma alongada simultaneamente com a fase α e novamente uma estrutura fibrosa é obtida.

Ratke e colaboradores possuem vários estudos representativos a respeito de ligas monotéticas [3], [4], [8]. Ligas binárias Al-Bi de composição

monotética foram solidificadas direcionalmente (usando a técnica Bridgman) com velocidades de solidificação de 0,3 $\mu\text{m/s}$ a 5,0 $\mu\text{m/s}$ e gradientes de temperatura de 2,0 K/mm a 6,5 K/mm. Considerando-se elevados gradientes e baixas velocidades de solidificação, a reação monotética produz fibras de bismuto em uma matriz de alumínio (Figura 2.8 (a)). As fibras de Bi são substituídas por uma série de “cordões de pérolas” formados por glóbulos de Bi (Figura 2.8 (b)) em velocidades maiores ou gradientes menores [3].

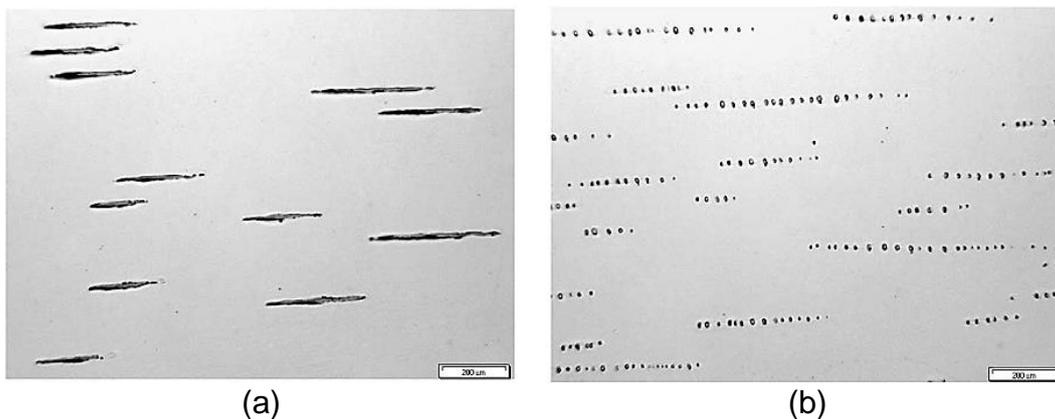


Figura 2.8 – Microestruturas obtidas na solidificação direcional da liga Al–3,2%Bi (%em peso Bi): (a) mostra fibras formadas pelo bismuto na reação monotética; (b) mostra a fase de bismuto organizada como “cordões de pérolas” [3].

Se o ângulo de molhamento for zero, ou seja, ocorra afinidade físico-química total entre L_2 e α , que é o caso da relação $\sigma_{\alpha/L_1} > \sigma_{\alpha/L_2} + \sigma_{L_1/L_2}$, um filme de L_2 irá cobrir completamente a fase sólida α , conforme mostrado na Figura 2.6(c). Nessas condições, o processo de solidificação prosseguirá provavelmente com o crescimento intermitente de α à frente da interface L_2/L_1 e terminando com o subsequente resfriamento do líquido L_2 até o patamar eutético [24].

No estudo das ligas Al-0,9%Pb (hipomonotética) e Al-1,2%Pb (monotética), produzidas por solidificação direcional em regime transitório de extração de calor, Silva e colaboradores [1] apresentaram correlações entre a morfologia da fase rica em Pb e a velocidade de crescimento. Para a liga Al-0,9%Pb, glóbulos predominaram para $v > 1,0$ mm/s e fibras para $v < 0,65$ mm/s.

Para a liga Al-1,2%Pb, glóbulos para $v > 1,1$ mm/s e fibras para $v < 0,87$ mm/s. Para ambas as ligas foram observadas regiões de transição entre glóbulos e fibras, assim como transição de fibras para cordão de pérolas (em regiões próximas ao topo dos lingotes gerados).

A Figura 2.9 mostra as microestruturas observadas (via microscopia óptica – MO e microscopia eletrônica de varredura - MEV) na liga monotética Al-1,2%Pb, para duas posições (P) distintas ao longo do comprimento do lingote solidificado, com as correspondentes taxas de resfriamento, velocidades de crescimento e espaçamentos interfásicos determinados para cada posição de análise.

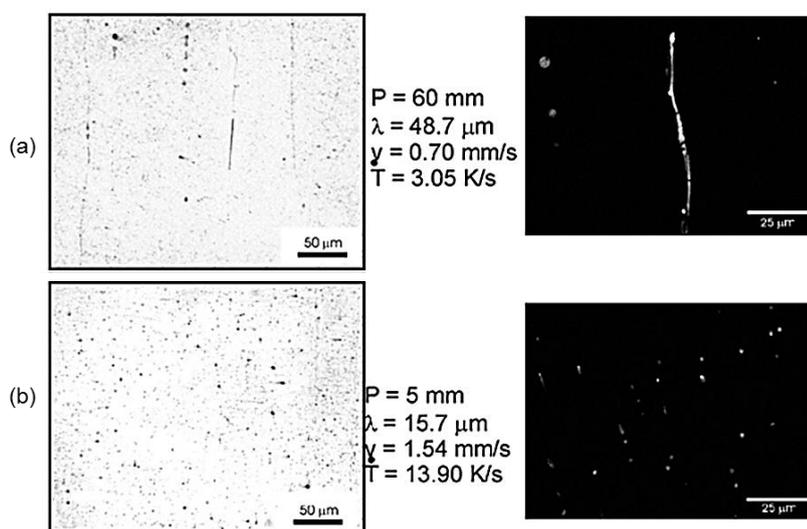


Figura 2.9 – Microestruturas longitudinais (MO e MEV) da liga Al-1,2%Pb evidenciando as morfologias da fase rica em Pb: (a) fibras; (b) glóbulos. Adaptado de [1].

Nota-se, portanto, a relevância do entendimento das associações entre parâmetros térmicos de solidificação (v e G) com as morfologias geradas. Além disso, os espaçamentos interfásicos entre as partículas da fase minoritária também são afetados pela cinética de solidificação.

A Tabela 2.1 apresenta um resumo das leis de crescimento ($\lambda = f(v)$) obtidas para diferentes sistemas binários de ligas imiscíveis, todas obtidas via solidificação direcional transiente, onde λ é o espaçamento interfásico e v a velocidade de crescimento.

Tabela 2.1 – Síntese das leis de crescimento, $\lambda = f(v)$, para ligas imiscíveis baseadas no alumínio (% em peso).

Liga	$\lambda = f(v)$	Referências
Al-3,2%Bi	$\lambda = 41 \cdot (v)^{-1/2}$	[42]
Al-3,2%Bi	$\lambda = 38,5 \cdot (v)^{-1/2}$	[43]
Al-5,0%Bi	$\lambda = 20 \cdot (v)^{-1,1}$	[44]
Al-7,0%Bi - glóbulos	$\lambda = 46 \cdot (v)^{-1,1}$	[44]
Al-0,9%Pb - glóbulos	$\lambda = 20 \cdot (v)^{-1/2}$	[1]
Al-0,9%Pb – fibras	$\lambda = 17 \cdot (v)^{-2,2}$	[1]
Al-1,2%Pb - glóbulos	$\lambda = 25 \cdot (v)^{-1/2}$	[1, 45]
Al-1,2%Pb – fibras	$\lambda = 23 \cdot (v)^{-2,2}$	[1, 45]
Al-5,5%In	$\lambda = 46 \cdot (v)^{-1/2}$	[46]
Al-2,1%Pb - fibras	$\lambda = 46 \cdot (v)^{-2,2}$	[45]

Semelhante à Tabela 2.1, a Tabela 2.2 apresenta um resumo das leis de crescimento ($d = f(v)$) obtidas para diferentes sistemas binários de algumas ligas imiscíveis, todas obtidas via solidificação direcional transiente, onde d é o diâmetro médio das partículas da fase minoritária.

Tabela 2.2 – Síntese das leis de crescimento, $d = f(v)$, para ligas imiscíveis baseadas no alumínio (% em peso).

Liga	$d = f(v)$	Referências
Al-3,2%Bi	$d = 6,3 \cdot (v)^{-1,5}$	[42, 43]
Al-3,2%Bi	$d = 5,0 \cdot (v)^{-1,5}$	[44]
Al-5,0%Bi	$d = 5,0 \cdot (v)^{-1,5}$	[44]
Al-7,0%Bi	$d = 13,0 \cdot (v)^{-1,5}$	[44]
Al-0,9%Pb - glóbulos	$d = 6,4 \cdot (v)^{-1,5}$	[1]
Al-1,2%Pb - glóbulos	$d = 6,4 \cdot (v)^{-1,5}$	[1, 45]

2.5 Ligas Ternárias Al-Bi-X: Microestruturas E Propriedades

A adição de um elemento em uma liga Al-Bi pode provocar algumas modificações importantes, como por exemplo: **i.** modificar as tensões superficiais de interface de solidificação, **ii.** Modificar as densidades dos líquidos L1 e L2, e **iii.** Dar origem a reações monotéticas mais complexas com formação de outras fases secundárias. A literatura especializada mostra

trabalhos realizados na avaliação da adição de terceiros elementos, principalmente Cu, Zn e Sn.

Utilizando moldes de cobre com cavidades de diferentes diâmetros (d), Bo e colaboradores [9] produziram amostras de Al-Bi-Cu, solidificadas com diferentes taxas de resfriamento. As microestruturas de solidificação da liga imiscível $\text{Al}_{55}\text{Bi}_{36}\text{Cu}_9$ (% atômica) foram consideradas muito sensíveis às variações nas taxas de resfriamento de solidificação. Distribuições otimizadas das fases ricas em Al na fase rica em Bi foram obtidas para amostras processadas correspondentes a seções de diâmetros menores, ou seja, aquelas que atingiram taxas de resfriamento superiores.

A Figura 2.10 mostra imagens de MEV revelando as microestruturas das seções transversais de amostras da liga $\text{Al}_{55}\text{Bi}_{36}\text{Cu}_9$ solidificadas em diferentes taxas de resfriamento (seções com diferentes diâmetros), evidenciando o efeito significativo na morfologia resultante da solidificação dessa liga.

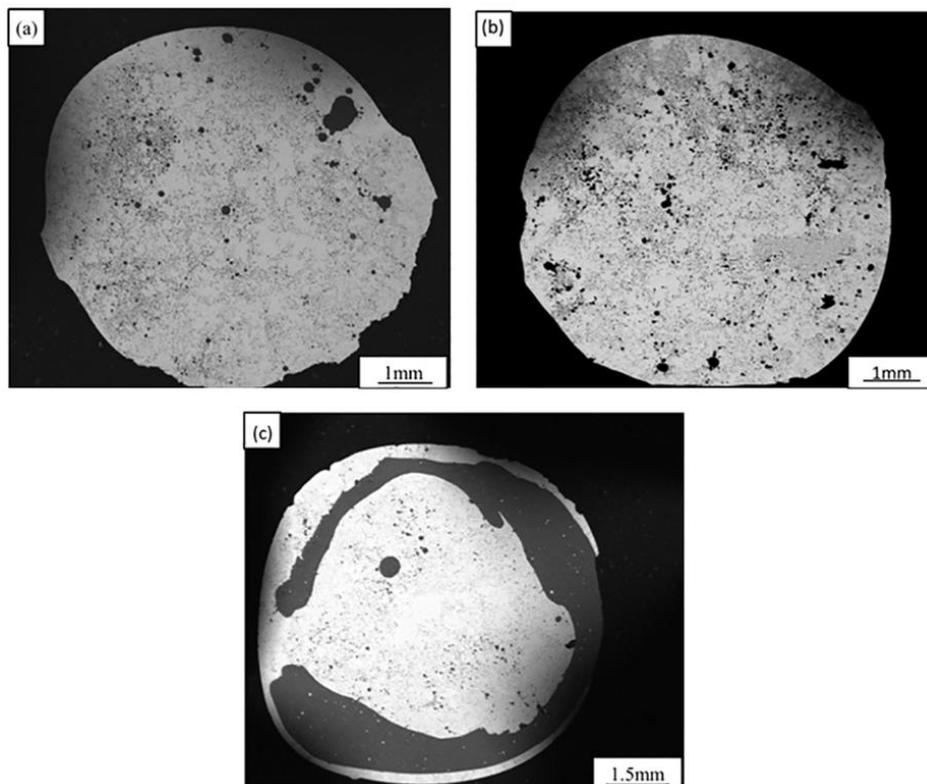


Figura 2.10 – Imagens de MEV elucidando as diferentes morfologias da seção transversal da liga monotética $\text{Al}_{55}\text{Bi}_{36}\text{Cu}_9$ fundida em um molde de cobre com cavidades de diâmetros diferentes: (a) $d = 4$ mm; (b) $d = 6$ mm; (c) $d = 8$ mm [9].

Mirkovic e coautores [47] examinaram os caminhos de solidificação e a formação da microestrutura estabelecendo uma descrição termodinâmica confiável dos sistemas monotéticos Al-Bi-Cu e Al-Bi-Zn. Uma característica das ligas Al-Bi-Cu é que a superfície *liquidus* é dominada pela imiscibilidade da fase líquida. Um aumento drástico do estreito intervalo líquido do sistema Al-Bi binário é observado quando o Cu é adicionado. Durante a solidificação em equilíbrio, dentre as fases possíveis de serem formadas, se considerado todo o sistema Al-Bi-Cu, são citadas β , γAlCu , $\gamma'\text{AlCu}$, $\delta\text{Al}_2\text{Cu}_3$, εAlCu , ηAlCu , $\theta\text{Al}_2\text{Cu}$ e ζAlCu [47, 48].

O sistema Al-Bi-Zn, por sua vez exibe uma reação $L' = L'' + \text{solido}_1 + \text{solido}_2$ no caso mais simples de um ternário sem a presença de intermetálicos binários. Portanto, é mais direto seguir essa gênese monotética de quatro fases neste sistema. Além disso, o caminho de solidificação envolve variações substanciais de composição nos dois líquidos e na solução sólida (Al). Diversas ligas do sistema ternário Al-Bi-Zn permitem que a reação do tipo $L' = L'' + (\text{Al})' + (\text{Zn})$ ocorra [47, 49]. É o caso por exemplo da liga $\text{Al}_{18}\text{Bi}_{26}\text{Zn}_{56}$ (% atômica), cujas micrografias (imagens BSE) são mostradas na Figura 2.11, evidenciando as variações composicionais que ocorreram na solidificação da liga [49].

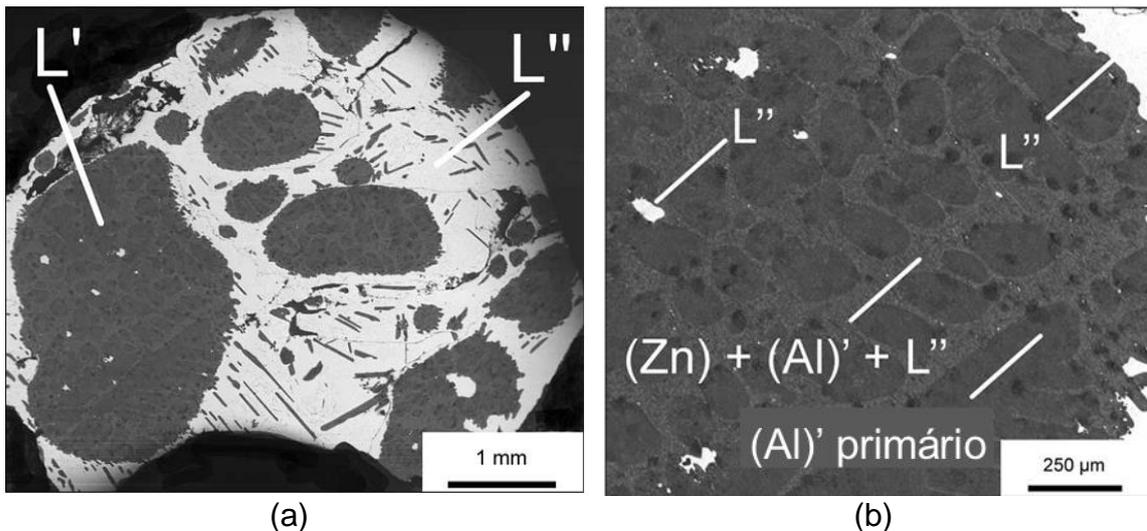


Figura 2.11 – Imagens BSE da amostra $\text{Al}_{18}\text{Bi}_{26}\text{Zn}_{56}$ solidificada a 1 K/min: (a) A separação dos dois líquidos, pobre em Bi (L' , área escura) e rica em Bi (L'' , área clara), é óbvia mesmo na amostra solidificada; (b) Detalhe da área escura, onde o crescimento dendrítico de Al' primário durante a reação monovariante $L' = (\text{Al})' + L''$ é visível. O líquido residual L' subsequentemente se decompõe no espaço interdendrítico em $(\text{Zn}) + (\text{Al})' + L''$ de acordo com a reação monotética ternária. Adaptado de [49].

Costa e colaboradores [50] realizaram simulação computacional, por meio do software Thermo-Calc (método CALPHAD), das isopleias de composições hipomonotética, monotética e hipermonotética do sistema ternário Al-Bi-Sn, fixando 1% de Sn (Figura 2.12 (a)). Com base nas simulações conseguiram compreender melhor a formação microestrutural e interação entre Bi e Sn, observando que as composições das fases são simples porque as solubilidades de Bi e Sn em Al são muito limitadas e não se formam compostos intermetálicos. Uma reação monotética ocorre a 657 °C, isto é: $(\text{Al}) + L \rightarrow (\text{Al}) + L_1 + L_2$, em que L_1 é o líquido rico em Al e L_2 o líquido rico em Bi. O líquido L_2 final é consumido através de uma reação eutética a 141 °C: $(\text{Al}) + L_2 \rightarrow (\text{Bi}) + (\text{Sn})$. A Figura 2.12 (b) mostra a microestrutura típica obtida para as três composições, caracterizada principalmente por glóbulos da mistura eutética, formadas por áreas ricas em Bi (cinza claro), e áreas ricas em Sn (cinza escuro) dispersas na matriz Al (região escura). Além de propor leis de crescimento experimentais do espaçamento interfásico e do diâmetro do

glóbulo para cada liga estudada (resumidas na Tabela 2.3), Costa e colaboradores mediram a dureza Vickers, verificando que a variação no teor de Bi não provocou alteração significativa (variando entre 22 e 25 HV).

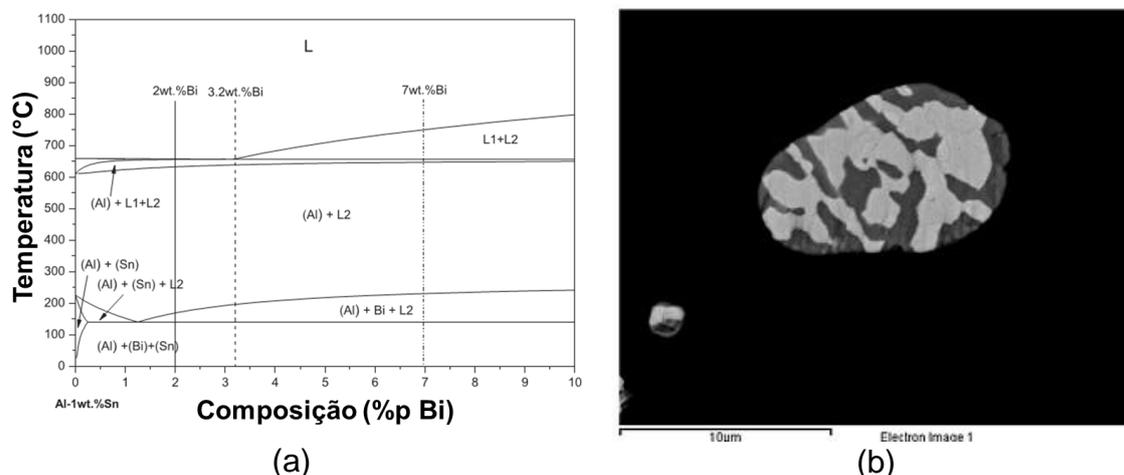


Figura 2.12 – (a) Isopleta parcial Al-1%Sn-xBi; (b) Microestrutura formada por glóbulos da mistura eutética Sn+Bi. Adaptado de [50].

Tabela 2.3 – Síntese das leis de crescimento, $d = f(v)$ e $\lambda = f(v)$, para ligas Al-Bi-Sn (% em peso). Adaptado de [50].

Liga	$\lambda = f(v)$	$d = f(v)$
Al-2%Bi-1%Sn	$\lambda = 19 \cdot (v)^{-1,1}$	$d = 4,8 \cdot (v)^{-0,38}$
Al-3,2%Bi-1%Sn	$\lambda = 23 \cdot (v)^{-1,1}$	$d = 4,4 \cdot (v)^{-0,38}$
Al-7%Bi-1%Sn	$\lambda = 15 \cdot (v)^{-1,1}$	$d = 2,2 \cdot (v)^{-0,38}$

Outros trabalhos recentes também estudaram aspectos relacionados à solidificação e às microestruturas de ligas ternárias Al-Bi-Sn [10, 12, 51, 52]. Wu e coautores [12] verificaram o impacto da taxa de resfriamento nas microestruturas de solidificação da liga $Al_{75}Bi_9Sn_{16}$ (% em peso) solidificada em molde de areia e molde de cobre. Utilizando imagens de MEV observaram a formação da estrutura tipo *core-shell* (núcleo-casca) após solidificação em moldes de Cobre (maiores taxas de resfriamento). Tais estruturas, compostas de núcleo rico em Sn-Bi e casca delgada rica em Al, não foram observadas nas ligas obtidas em moldes de areia (menores taxas de resfriamento). Os autores concluíram que não houve reação monotética de Al-Bi na fundição, mas ocorreram reação eutética Sn-Bi e formação de glóbulos da fase rica em Al

com morfologia esférica ou forma curta e clavada localizados na matriz eutética Sn-Bi.

Jia e colaboradores [51] analisaram as ligas $\text{Al}_{100-x}(\text{Bi}_{45}\text{Sn}_{55})_x$, ($x = 5, 15, 25$ e 35) correlacionando a composição química com os comportamentos de solidificação e formação microestrutural das ligas, solidificadas em molde de cobre (amostras de 6 mm de diâmetro e 60 mm de comprimento). Seus resultados mostraram que as estruturas de solidificação das ligas imiscíveis Al-Bi-Sn mudaram sucessivamente de uma estrutura homogênea fina para a estrutura multicelular, estrutura *core-shell* de duas camadas (Sn-Bi, Al) e *core-shell* de três camadas (Sn-Bi, Al, Sn-Bi). Tais mudanças na estrutura ocorreram com a diminuição do teor de alumínio na composição das ligas, devido ao aumento no grau de agregação das gotas (droplets). O aumento da agregação resultou no aumento do *gap* de miscibilidade (de 0 a 146 K), no aumento da fração volumétrica das partículas da fase minoritária (de 8,91 para 49,98%), e do tempo de separação das fases líquido-líquido (de 0 a 0,46 s) além da diminuição da velocidade de solidificação (de 10,2 para 4,6 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$). A Figura 2.13 mostra as microestruturas de uma amostra da liga $\text{Al}_{65}(\text{Bi}_{45}\text{Sn}_{55})_{35}$.

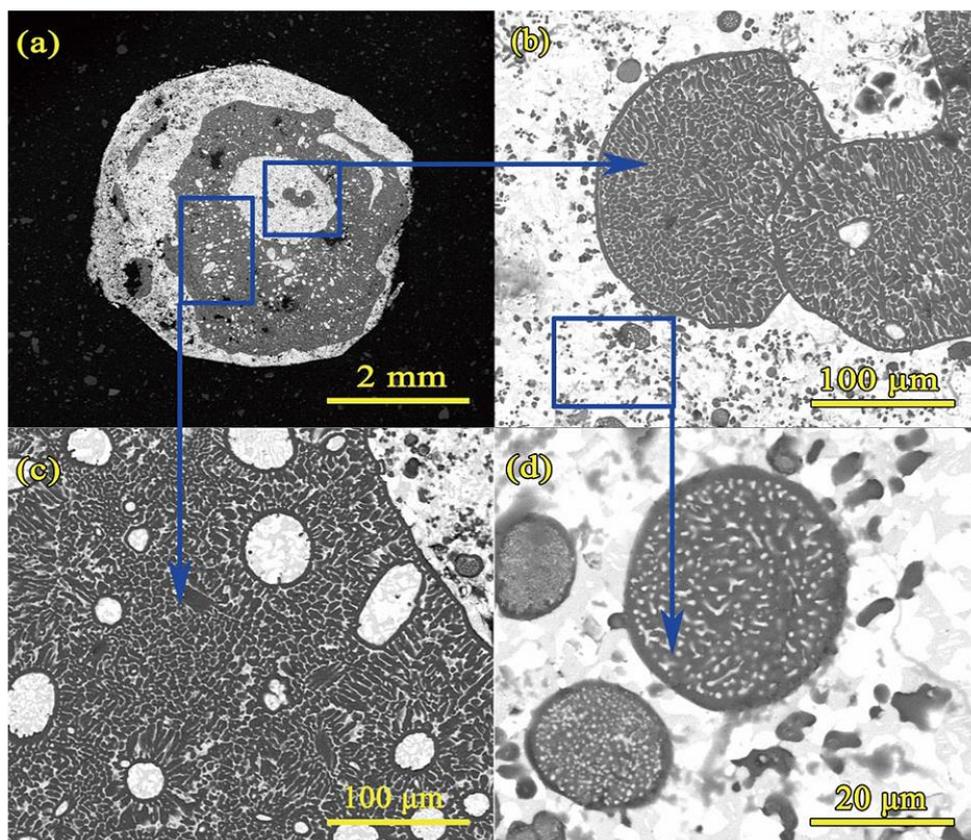


Figura 2.13 – Imagens BSE da liga imiscível $Al_{65}(Bi_{45}Sn_{55})_{35}$ fundida à 1200 K em molde de cobre: (a) morfologia da seção transversal; (b) microestrutura das gotas ricas em Al no núcleo (*core*) rico em Bi–Sn; (c) microestrutura da casca (*shell*) rica em Al; (d) microestrutura das partículas ricas em Al em núcleo rico em Bi–Sn. Adaptado de [51].

Jia e colaboradores [53] analisaram as ligas Al–8%Zn e Al–6%Bi–8%Zn e verificaram o efeito da adição de Bi no refinamento de grãos nas ligas submetidas ao processo de deformação plástica severa (processo de extrusão em canal angular – ECAP). Após 5 passagens de ECAP, microestruturas ultrafinas foram formadas em ambas as ligas, no entanto, a estrutura de grãos da liga Al–6%Bi–8%Zn foi constatada como sendo muito mais fina do que a liga Al–8%Zn, mostrando que as partículas de Bi têm uma forte influência no desenvolvimento do refinamento do grão durante o ECAP. Foram medidas as durezas de ambas as ligas (Figura 2.14), mostrando que a dureza da liga Al–6%Bi–8%Zn resultou maior que a da liga Al–8%Zn. Isso foi observado tanto

para 1 quanto mais passes de ECAP. Esse efeito foi atribuído à contribuição das partículas de Bi na formação de discordâncias.

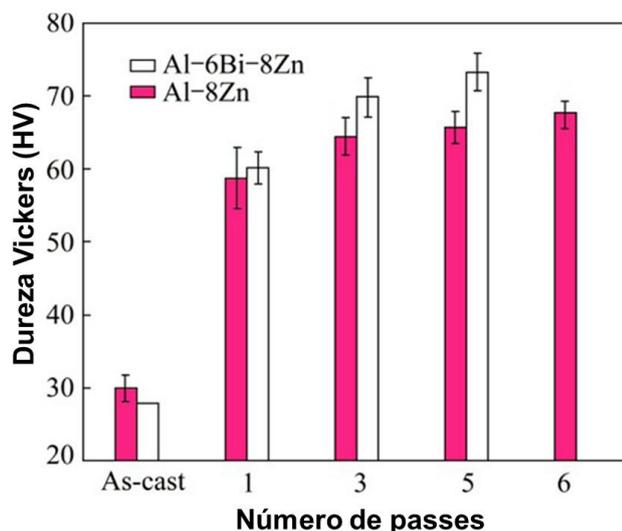


Figura 2.14 – Comparação da evolução da dureza para ligas Al-8%Zn e Al-6%Bi-8%Zn em função dos passes de ECAP. Adaptado de [53].

Recentes estudos buscaram verificar o efeito da adição de algumas terras raras nas microestruturas de ligas imiscíveis Al-Bi [10, 54, 55]. Jia e coautores [10], por exemplo, verificaram a inibição da segregação gravitacional por meio da adição de lantânio em ligas Al-25%Bi-xLa, % em peso, (x = 0, 1, 2 e 5), procurando entender o mecanismo de homogeneização microestrutural. Os resultados mostraram que a adição de La pode suprimir completamente a segregação gravitacional. Isto foi atribuído pelos autores a dois aspectos: 1. nucleação da fase líquida rica em Bi na fase LaBi_2 produzida *in situ* e 2. formação de agulhas LaBi_2 embebidas nas gotas de Bi.

O primeiro aspecto resulta no consumo de Bi, no refinamento de gotículas, na diminuição da velocidade de sedimentação de Stokes, na queda da probabilidade de colisão e na diminuição da probabilidade de coalescência. Já o segundo aspecto também resulta na diminuição da velocidade de sedimentação de Stokes e à queda notável da probabilidade de coalescência. O efeito inoculante e o efeito de forma tornam-se mais significativos com o aumento do teor de La. Este estudo forneceu uma referência útil para a

fabricação de ligas imiscíveis homogêneas. Aspectos citados da microestrutura das ligas Al-Bi-La podem ser observados na Figura 2.15.

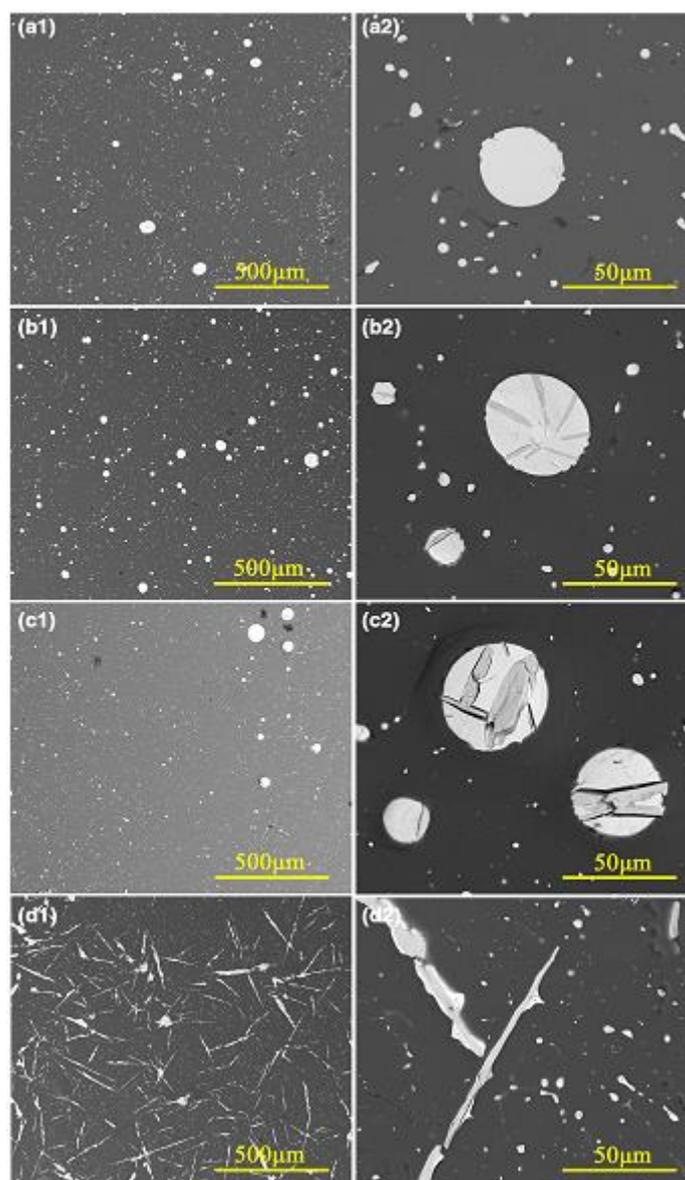


Figura 2.15 – Imagens obtidas por MEV-BSE das ligas Al-25Bi-xLa ($x= 0, 1, 2$ e 5): (a) $x= 0$; (b) $x= 1$; (c) $x= 2$; (d) $x= 5$. Adaptado de [10].

Yang e coautores [56] adicionaram pequenas quantidades de Sn, Si e Cu em ligas hipermonotéticas $Al_{92}Bi_8$ (todas com % em peso) e investigaram os efeitos dessas adições na microestrutura e nas propriedades dessas ligas. Foram analisadas 5 composições: $Al_{92}Bi_8$, $(Al_{0,92}Bi_{0,08})_{99}Sn_1$, $(Al_{0,92}Bi_{0,08})_{99}Si_1$, $(Al_{0,92}Bi_{0,08})_{99}Cu_1$, e $(Al_{0,92}Bi_{0,08})_{95}Sn_3Si_1Cu_1$. Todas as ligas foram solidificadas em molde de cobre. A fase (Sn) se forma e se distribui na fase rica em Bi

através da reação eutética ternária $\text{Al} + \text{L}_{\text{Bi}} \leftrightarrow (\text{Sn}) + (\text{Bi})$ no estágio final da sequência de solidificação. As análises mostram que o Sn provocou refino na fase rica em Bi da liga $\text{Al}_{92}\text{Bi}_8$, estreitando o *gap* de miscibilidade e diminuindo a tensão interfacial entre as fases líquida rica em Al e a rica em Bi.

A adição de 1% em peso de Si na liga $\text{Al}_{92}\text{Bi}_8$ forma a fase (Si) por meio de reações monotéticas ternárias $\text{L}_{\text{Al}} \leftrightarrow \text{L}_{\text{Bi}} + (\text{Al}) + (\text{Si})$ seguidas pela reação eutética ternária. A adição de 1% em peso de Cu pode endurecer e reforçar a matriz rica em Al da liga $\text{Al}_{92}\text{Bi}_8$ por solução sólida. A presença de Si e Cu proporciona aumento de tamanho da fase rica em Bi da liga $\text{Al}_{92}\text{Bi}_8$. Devido à relativa alta solubilidade de Cu na matriz rica em Al, a adição de 1% em peso de Cu não foi suficiente para viabilizar uma reação monotética ternária, sendo que uma fase fina $\theta\text{Al}_2\text{Cu}$ precipitou a partir da matriz rica em Al ao longo da *solvus* durante o resfriamento [56]. Aspectos microestruturais das ligas com adição de Sn, Si e Cu podem ser visualizados na Figura 2.16.

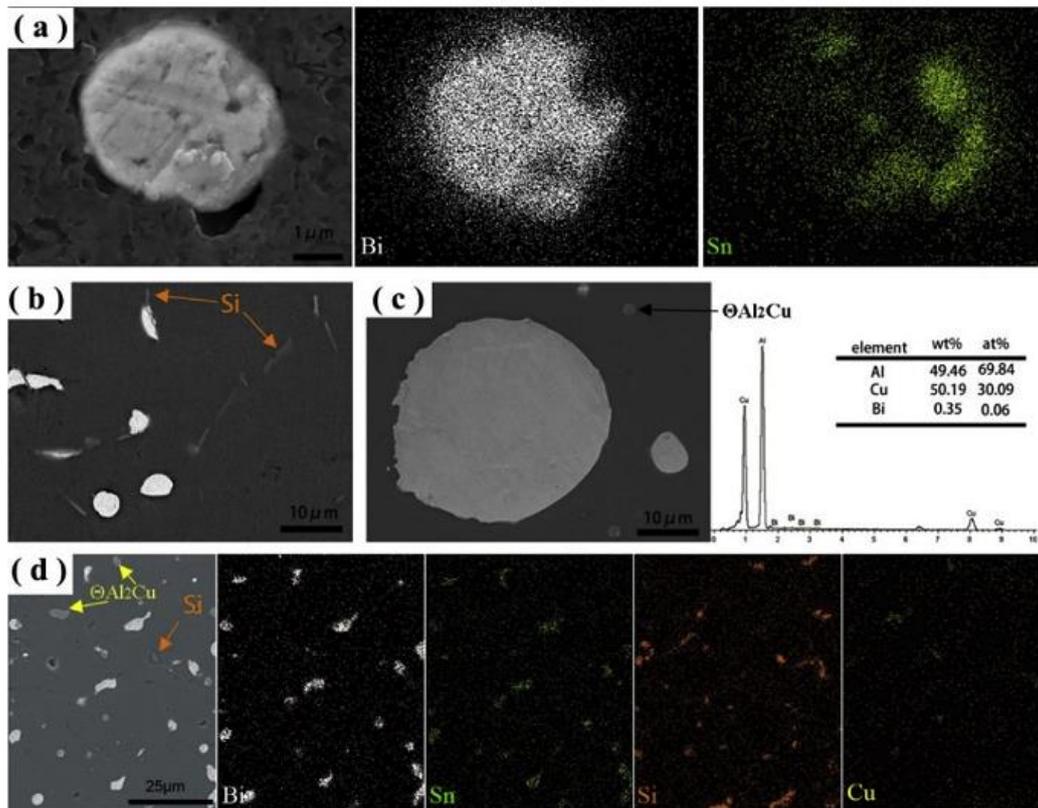


Figura 2.16 – Imagens obtidas por MEV e análise EDS para as ligas: (a) $(\text{Al}_{0,92}\text{Bi}_{0,08})_{99}\text{Sn}_1$; (b) $(\text{Al}_{0,92}\text{Bi}_{0,08})_{99}\text{Si}_1$; (c) $(\text{Al}_{0,92}\text{Bi}_{0,08})_{99}\text{Cu}_1$; (d) $(\text{Al}_{0,92}\text{Bi}_{0,08})_{95}\text{Sn}_3\text{Si}_1\text{Cu}_1$. A fase brilhante é a fase rica em Bi [56].

Na análise de propriedades realizada por Yang e coautores [56] foram observados ligeiros efeitos de endurecimento e reforço por parte do Sn adicionado na liga $Al_{92}Bi_8$, consequência do efeito refinador do Sn sobre as fases ricas em Bi. A fase (Si) se distribuiu por quase toda a matriz rica em Al, endurecendo e reforçando essa fase. A dispersão da fase θAl_2Cu e a solução sólida de Cu também são responsáveis pelo efeito de endurecimento e reforço. Os efeitos de cada elemento adicionado podem apresentar uma sobreposição quando Sn, Si e Cu combinados são adicionados na liga $Al_{92}Bi_8$, como no caso da liga $(Al_{0,92}Bi_{0,08})_{95}Sn_3Si_1Cu_1$. Assim sendo, os efeitos combinados do refino provocado pelo Sn e os mecanismos de reforço predominantes do Cu e Si são observados [56]. A Figura 2.17 mostra a dureza Brinell, curvas tensão-deformação e propriedades de tração das ligas citadas. Pode-se observar que 1% em peso de Sn, Si e Cu melhoraram a dureza e a resistência à tração da liga $Al_{92}Bi_8$ na seguinte ordem: $Si > Cu > Sn$. No entanto, o alongamento específico diminuiu com a adição de 1% em peso de Sn, Si e Cu.

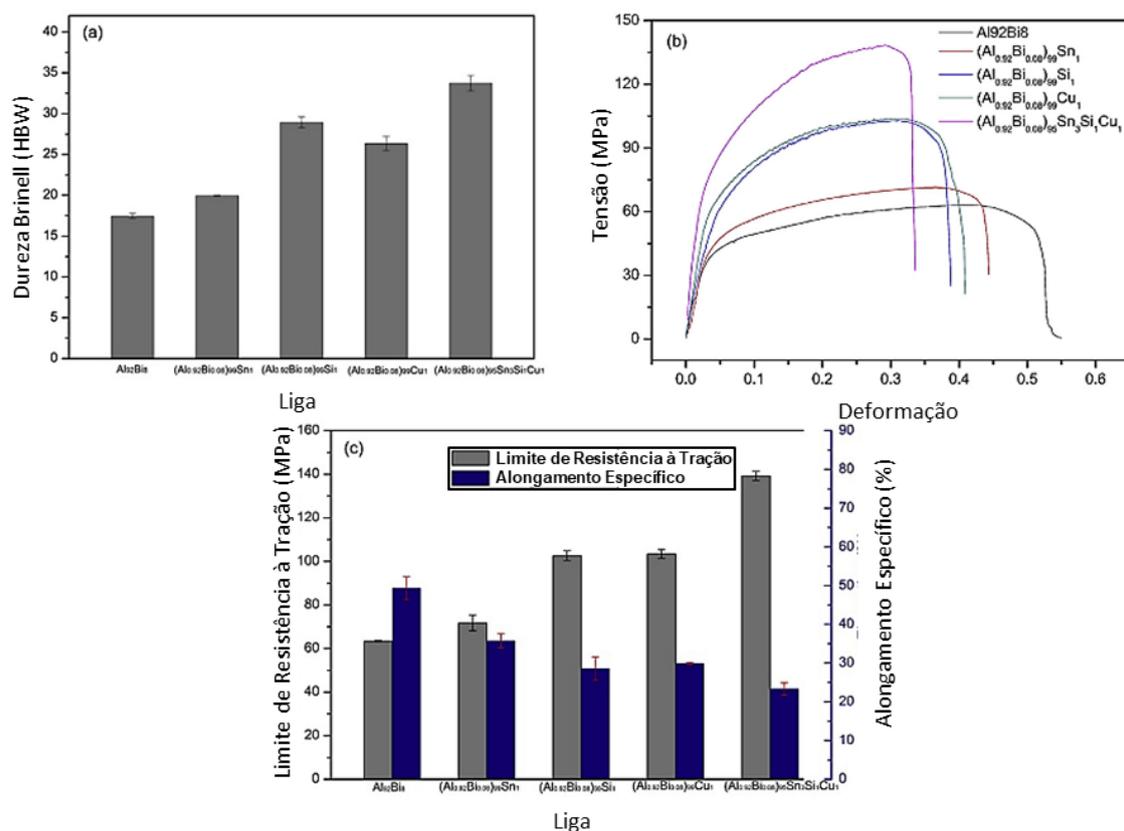


Figura 2.17 Dureza Brinell e propriedades de tração das ligas Al₉₂Bi₈, (Al_{0.92}Bi_{0.08})₉₉Sn₁, (Al_{0.92}Bi_{0.08})₉₉Si₁, (Al_{0.92}Bi_{0.08})₉₉Cu₁, e (Al_{0.92}Bi_{0.08})₉₅Sn₃Si₁Cu₁: (a) dureza Brinell; (b) Curvas tensão-deformação; (c) Propriedades de tração. Adaptado de [56].

Número bastante limitado de estudos foi encontrado na literatura especializada acerca das propriedades mecânicas de ligas monotéticas à base de Al. Isso mostra a necessidade de investigações consistentes no sentido de determinar as correlações entre propriedades mecânicas e microestruturas resultantes do processo de solidificação. O possível aumento da capacidade em resistir a cargas de ligas monotéticas Al-Bi modificadas pela adição de um terceiro elemento ainda precisa ser comprovado e melhor compreendido.

2.6 Desgaste De Ligas Monotéticas

Na indústria, são consideráveis as perdas de capital geradas por interrupções na linha de produção decorrentes do desgaste excessivo de componentes de máquinas rotativas, encarecendo, ou mesmo inviabilizando a

cadeia produtiva de um item manufaturado. Sendo assim, a vida útil de uma peça ou equipamento está intimamente ligada à resistência ao desgaste, quando a mesma está sujeita a contato contínuo, ou intermitente.

O movimento de uma superfície sólida sobre outra é fundamentalmente importante para o funcionamento de muitos tipos de mecanismos, tanto artificiais quanto naturais. O atrito desempenha um papel central no desempenho de muitos sistemas mecânicos. Em alguns casos, o baixo atrito é desejável e até mesmo essencial, no entanto, o baixa atrito não é necessariamente benéfico em todos os casos. Nos freios e embreagens, o atrito adequado e controlado é essencial para dissipar a energia cinética e transferir o torque. Na maioria dos casos, o desgaste é prejudicial, provoca maiores folgas entre os componentes, liberdade indesejada de movimento e perda de precisão, muitas vezes, levando à vibração, ao aumento da carga mecânica e às vezes à falha por fadiga [57].

Alguns diagnósticos de desgaste são muito rápidos e simples. Identificar a causa e o tipo específico de desgaste, atrito ou erosão é de fundamental importância na busca de solução de problemas [58].

Desgaste pode ser definido como alteração de uma superfície sólida por perda progressiva ou deslocamento progressivo do material devido ao movimento relativo entre essa superfície e uma substância (ou substâncias) em contato. As partículas que se soltaram em um processo de desgaste ou erosão são denominadas *debris* [59].

A estrutura de um sistema tribológico (ou tribossistema), que contém um ou mais triboelementos, é caracterizada pelos materiais envolvidos no processo de desgaste, suas propriedades tribologicamente relevantes e interações e efeitos de uns sobre os outros. A Figura 2.18 mostra de forma simplificada um tribossistema de acordo com a norma DIN 50320 [59, 60].

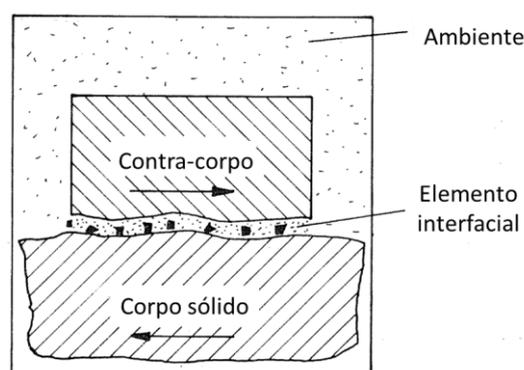


Figura 2.18 – Representação esquemática dos elementos de um tribossistema. Adaptado de [61].

Os mecanismos de desgaste podem ser classificados em quatro principais grupos: desgaste adesivo; desgaste abrasivo; fadiga superficial e reação triboquímica [60], os dois primeiros são definidos à seguir:

- Desgaste Adesivo: desgaste devido às ligações localizadas entre o contato de superfícies sólidas. O deslizamento relativo entre as superfícies de contato provoca a ruptura dessas ligações levando freqüentemente à transferência de material de uma superfície para a outra [59, 61].
- Desgaste Abrasivo: desgaste devido ao deslocamento de material causado pela presença de partículas duras ou protuberâncias duras forçadas uma contra as outras e movendo-se ao longo de uma superfície sólida com uma ou ambas as superfícies em movimento relativo [59, 61].

Em face destes aspectos fundamentais ressaltados, cabe realçar o desenvolvimento necessário de ligas Al-Bi e Al-Bi-x no intuito de melhorar a resistência ao desgaste desses materiais. O interesse crescente recai na possibilidade de aplicação dessas ligas leves como alternativas para mancais de deslizamento, graças à propriedade auto lubrificante do Bi [19, 62].

Além da distribuição da fase minoritária (Bi, Pb ou In) ao longo da microestrutura, essencial para alcançar efeito auto lubrificante, o alcance de propriedades mecânicas suficientes é também importante. São fatores predominantes, por exemplo, no desenvolvimento de mancais de deslizamento.

Os mancais de deslizamento são usados em motores de combustão interna de veículos, uma vez que são capazes de suportar elevadas cargas distribuídas em uma área relativamente grande. Dessa forma, suplantam os mancais de rolamento, que não apresentam características apropriadas para esta aplicação [4, 63, 64].

O crescente aumento das áreas de contato e aumento de cargas em novas aplicações de mancais de deslizamento, além da necessidade de redução de peso dos conjuntos mecânicos, requerem novos materiais e propriedades adequadas. Assim sendo, o desenvolvimento de novos materiais parece viável, desde que sejam obtidas distribuições adequadas das partículas minoritárias ao longo da microestrutura em conjunção com resistência mecânica superior.

Os principais trabalhos da literatura especializada tratando de propriedades de desgaste de ligas monotéticas baseadas no Al são reportados a seguir.

Freitas e coautores estudaram as ligas monotéticas Al-1,2%Pb e Al-3,2%Bi, solidificadas direcionalmente sob condições transitórias de fluxo de calor, verificando o efeito da microestrutura na resistência ao desgaste. Amostras das ligas monotéticas com diferentes espaçamentos interfásicos (medidos entre partículas de Pb ou Bi), λ , foram submetidas a ensaios de desgaste microadesivo. Em seguida, leis experimentais correlacionando o volume de desgaste com o espaçamento microestrutural interfásico e tempo de teste foram propostas. O efeito de λ mostrou-se oposto quando o comportamento de desgaste das duas ligas é comparado (Figura 2.19), ou seja, para uma mesma distância de deslizamento, o volume de desgaste da liga Al-1,2%Pb aumenta com a diminuição de λ , enquanto para a liga Al-3,2%Bi, V aumenta com o aumento em λ . Isto parece estar associado não somente à distribuição da fase autolubrificante (gotículas de Pb e Bi) ao longo da matriz rica em Al, que é expressa por λ (com λ menor, glóbulos de diâmetros menores são mais homoganeamente distribuídos) como também à dureza desses glóbulos (Pb: 38,3HB e Bi: 94,2HB). Por fim, a distribuição de partículas de Pb mais grosseiras ao longo da microestrutura leva a um menor

volume desgastado, isto é, as gotículas mais grosseiras são capazes de proporcionar uma espessura de filme mais extensa e contínua, favorecendo assim a ação lubrificante [16].

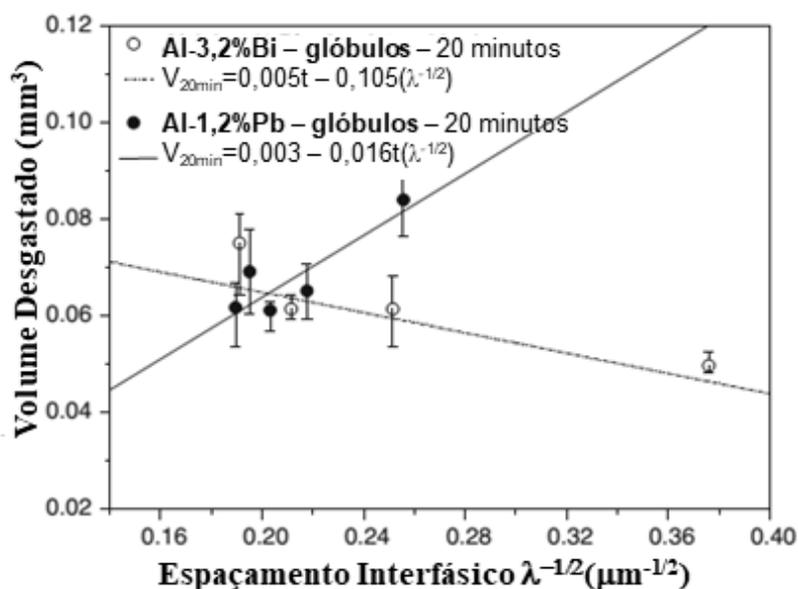


Figura 2.19 – Comparação da variação do volume de desgaste em relação ao espaçamento interfásico para amostras monotéticas das ligas Al-1,2%Pb e Al-3,2%Bi para um tempo de teste de desgaste de 20 min [16].

Em estudo recente, Wang e colaboradores determinaram as relações entre microestruturas e o comportamento de desgaste de ligas Al-20%Bi modificadas com adição de refinadores de grão à base de Ti e B. Com base nas imagens pós-desgaste foi reportada forte “delaminação” nas superfícies desgastadas, conforme pode ser visto na Figura 2.20. Também observaram a presença de riscos ou “groovings”, indicados nas micrografias. Os mecanismos de desgaste presentes, de acordo com estes autores, tornam-se bastante complexos e um modo misto pode ser definido, contando com adesão + abrasão, e um menor nível de delaminação pode ser associado com uma melhor distribuição do Bi em relação à matriz rica em Al [65].

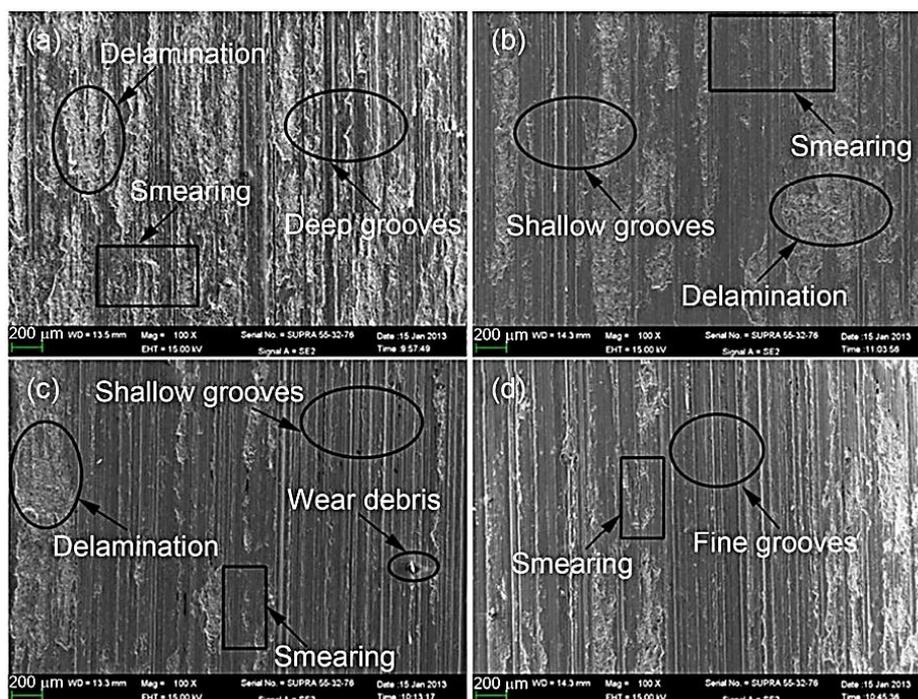


Figura 2.20 - Imagens obtidas por MEV de superfícies desgastadas da liga Al-20%Bi com diferentes refinadores de grão: (a) sem refinador; (b) 1% Al-3B, (c) 1% Al-5Ti-B, (d) 1% Al-3Ti (% em peso) [65].

Wu e coautores também reportaram delaminação da superfície desgastada para ligas Al-Mg₂Si modificadas com Bi. A combinação de desgaste abrasivo, adesivo e delaminação foi observada nas amostras sem Bi. A adição de Bi foi efetiva em reduzir a fratura das partículas Mg₂Si resultando na formação majoritária de marcas adesivas com alguns dimples. No caso dessas ligas, a adição de Bi foi capaz de reduzir a densidade de zonas delaminadas [66].

Três estágios típicos definem desgaste: Interação superficial, Dano superficial e arrancamento de partículas. No caso das ligas Al-Mg, as partículas Mg₂Si proporcionam suporte e proteção para a matriz rica em Al. Particularmente durante o terceiro estágio, partículas Mg₂Si podem fraturar e formar dimples na superfície desgastada [66].

Ligas monotéticas Al-Bi (Al-20%Bi) com adição da terra-rara neodímio foram investigadas por Man e co-autores [54]. Análises por microscopia eletrônica de varredura mostraram a formação do composto intermetálico NdBi₂

durante a solidificação. Semelhantes a bastonetes, os compostos NdBi_2 atuam como locais de nucleação heterogênea para os glóbulos de Bi, o que impede a segregação da fase Bi e refina a microestrutura das ligas Al-Bi. Os resultados em testes de desgaste mostram que a adição de Nd em ligas Al-Bi resulta em aumento da resistência ao desgaste, o que pode ser útil para o desenvolvimento de materiais auto-lubrificantes de alto desempenho [54]. Tanto a microestrutura mais refinada com adição de Nd quanto a melhoria obtida nas curvas de resistência ao desgaste podem ser observadas na Figura 2.21.

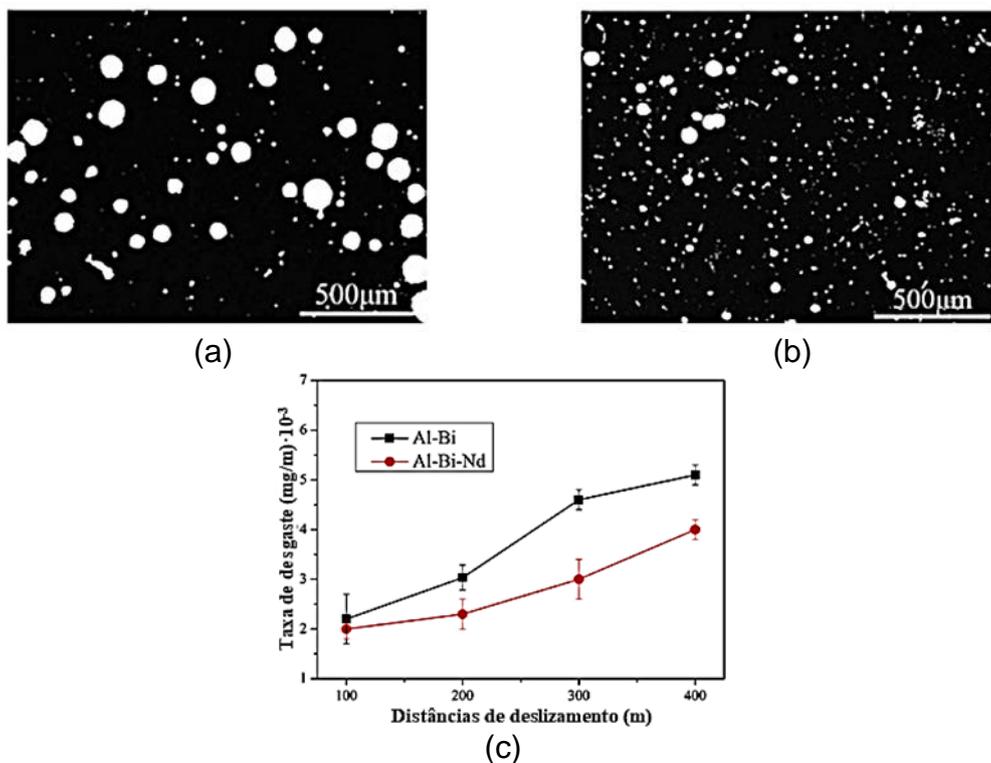


Figura 2.21 – Microestruturas da liga Al-Bi: (a) sem adição de Nd; (b) com adição de Nd; (c) Taxa de desgaste da liga modificada e não modificada com Nd. Adaptado de [54].

Estudo semelhante, realizado por Zhang e colaboradores [55], analisou os efeitos da adição de Ce, em ligas Al-Bi (Al-20\%Bi-2\%Ce , % em massa), tanto na microestrutura quanto no comportamento em desgaste da liga ternária em relação à binária. A adição do elemento Ce nas ligas Al-Bi propiciou a formação do composto CeBi_2 , em forma de haste (Figura 2.22), que provocou o aumento da taxa de nucleação e formação de maior número de gotículas da

fase rica em Bi, reduzindo o tamanho e uniformizando a distribuição dessa fase.

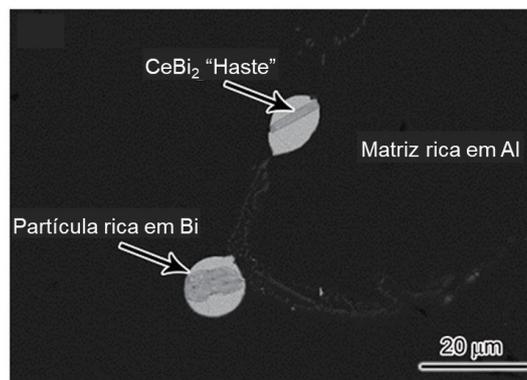


Figura 2.22 – Imagem de MEV revelando a microestrutura da liga Al-Bi-Ce. Adaptado de [55].

A adição de Ce promoveu ainda uma melhora no comportamento em desgaste da liga, isto é, reduziu o coeficiente de atrito e aumentou a resistência ao desgaste, conforme pode ser observado na Figura 2.23.

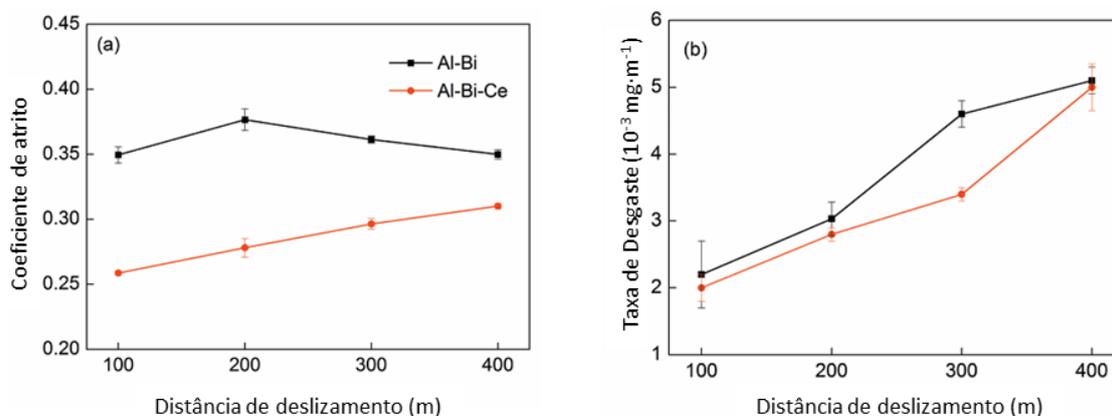
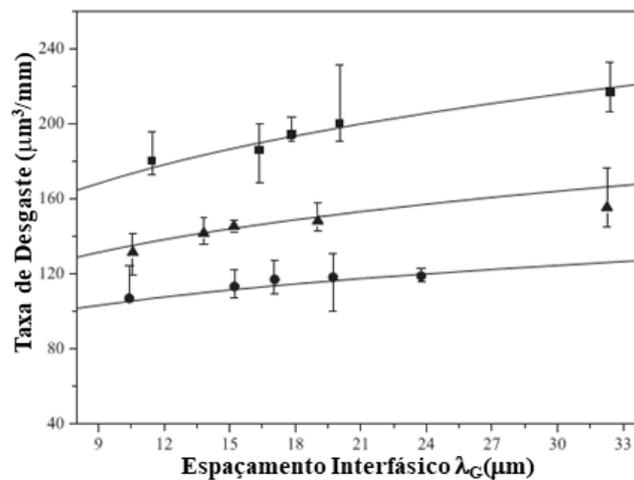


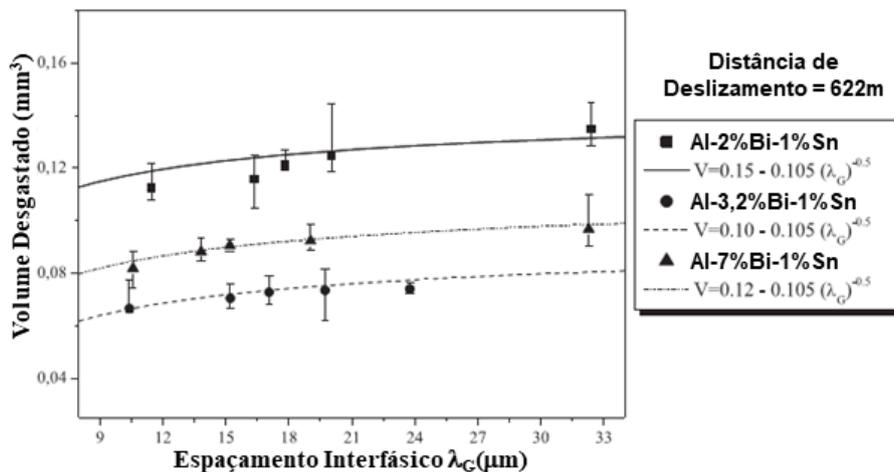
Figura 2.23 – Coeficiente de atrito (a) e taxa de desgaste (b) em função da distância de deslizamento para ligas Al-Bi e Al-Bi-Ce. Adaptado de [55].

Em estudo recente, Costa e colaboradores [14] adicionaram 1,0% de Sn em ligas Al-Bi de composições hipomonotéticas, monotéticas e hipermonotéticas, solidificadas direcionalmente, dando origem a microestruturas caracterizadas por gotículas de uma mistura autolubrificante de Bi e Sn incorporadas na matriz Al. Testes de desgaste microadesivo foram realizados e equações experimentais relacionando o volume de desgaste, V ,

ao espaçamento interfásico foram propostas. Uma distribuição mais homogênea de gotículas de Bi / Sn na microestrutura é mostrada como sendo responsável por um menor volume desgastado (V). As taxas e volumes de desgaste mais baixos são relacionados à composição monotética (Al-3,2%Bi-1%Sn). A Figura 2.24 mostra um exemplo das variações da taxa de desgaste e volume desgastado em função do espaçamento interfásico (λ_G) para as ligas Al-2%Bi-1%Sn, Al-3,2%Bi-1%Sn e Al-7%Bi-1%Sn, para uma distância de deslizamento de 622 m.



(a)



(b)

Figura 2.24 – (a) Taxa de desgaste em função de λ_G ; e (b) Volume desgastado em função de λ_G , considerando distância de deslizamento de 622 m para as ligas Al-2%Bi-1%Sn, Al-3,2%Bi-1%Sn e Al-7%Bi-1%Sn: Adaptado de [14].

Yang e coautores [56] analisaram os efeitos das adições de Sn, Si e Cu em ligas hipermonotéticas $Al_{92}Bi_8$, isto é, as ligas $Al_{92}Bi_8$, $(Al_{0,92}Bi_{0,08})_{99}Sn_1$, $(Al_{0,92}Bi_{0,08})_{99}Si_1$, $(Al_{0,92}Bi_{0,08})_{99}Cu_1$, e $(Al_{0,92}Bi_{0,08})_{95}Sn_3Si_1Cu_1$ foram examinadas. Além de analisarem microestruturas e algumas propriedades mecânicas, dentre outras análises, já mencionadas na seção 2.5, os autores realizaram ensaios de desgaste nas amostras, utilizando um equipamento tipo pino-disco.

A Figura 2.25 mostra os coeficientes de atrito e os volumes de desgaste associados com as ligas. As curvas do coeficiente de atrito (μ) vs. tempo (s) de todas as ligas quase se sobrepõem. O coeficiente de atrito permaneceu constante durante todo o processo de deslizamento com um valor médio típico de 0,44. Embora a adição de Sn, Si e Cu tenha alterado a microestrutura e as propriedades mecânicas da liga $Al_{92}Bi_8$, seu coeficiente de atrito permaneceu inalterado. No entanto, o volume de desgaste do $Al_{92}Bi_8$ diminuiu significativamente com a adição desses elementos, conforme pode ser notado na Figura 2.25 [56].

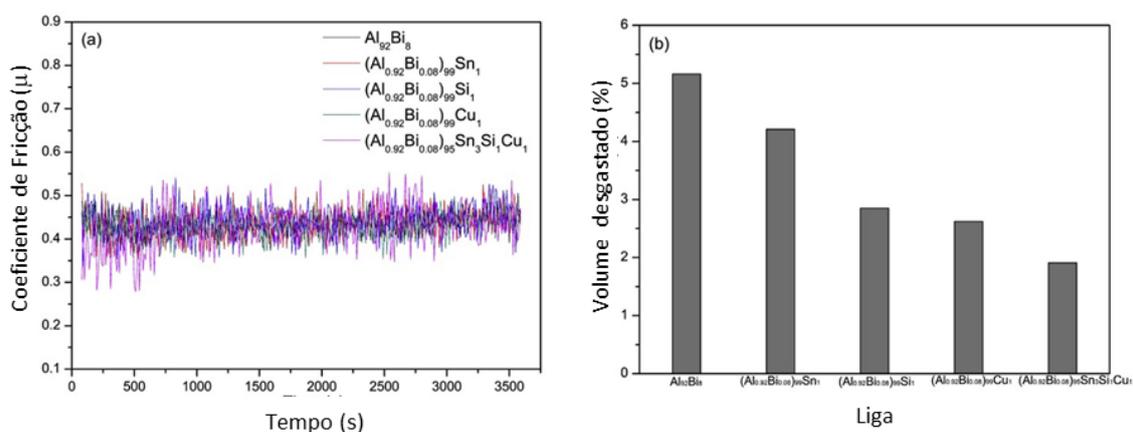


Figura 2.25 – Propriedades de atrito e de desgaste das ligas $Al_{92}Bi_8$, $(Al_{0,92}Bi_{0,08})_{99}Sn_1$, $(Al_{0,92}Bi_{0,08})_{99}Si_1$, $(Al_{0,92}Bi_{0,08})_{99}Cu_1$, e $(Al_{0,92}Bi_{0,08})_{95}Sn_3Si_1Cu_1$: (a) Coeficiente de atrito vs. tempo; (b) Volumes de desgaste. Adaptado de [56].

Alfaia e coautores [67], verificaram a influência conjunta do Bi e do chumbo (Pb) na microestrutura e na resistência ao desgaste das ligas de $Al-3.2\%Bi-(1, 3)\%Pb$ (% em peso). As ligas foram obtidas por meio de

solidificação direcional vertical ascendente, sob uma ampla faixa de taxas de resfriamento durante a solidificação.

A microestrutura resultante (Figura 2.26) é formada por gotículas contendo Pb e Bi, dispersas na matriz rica em Al, cujos espaçamentos interfásico (λ_G) e diâmetro das gotículas (D_G) variaram significativamente com a taxa de resfriamento.

Ensaio de desgaste realizados em amostras com diferentes λ_G e D_G mostraram que o volume de desgaste (V_d) daquelas com microestruturas mais refinadas foi menor [67].

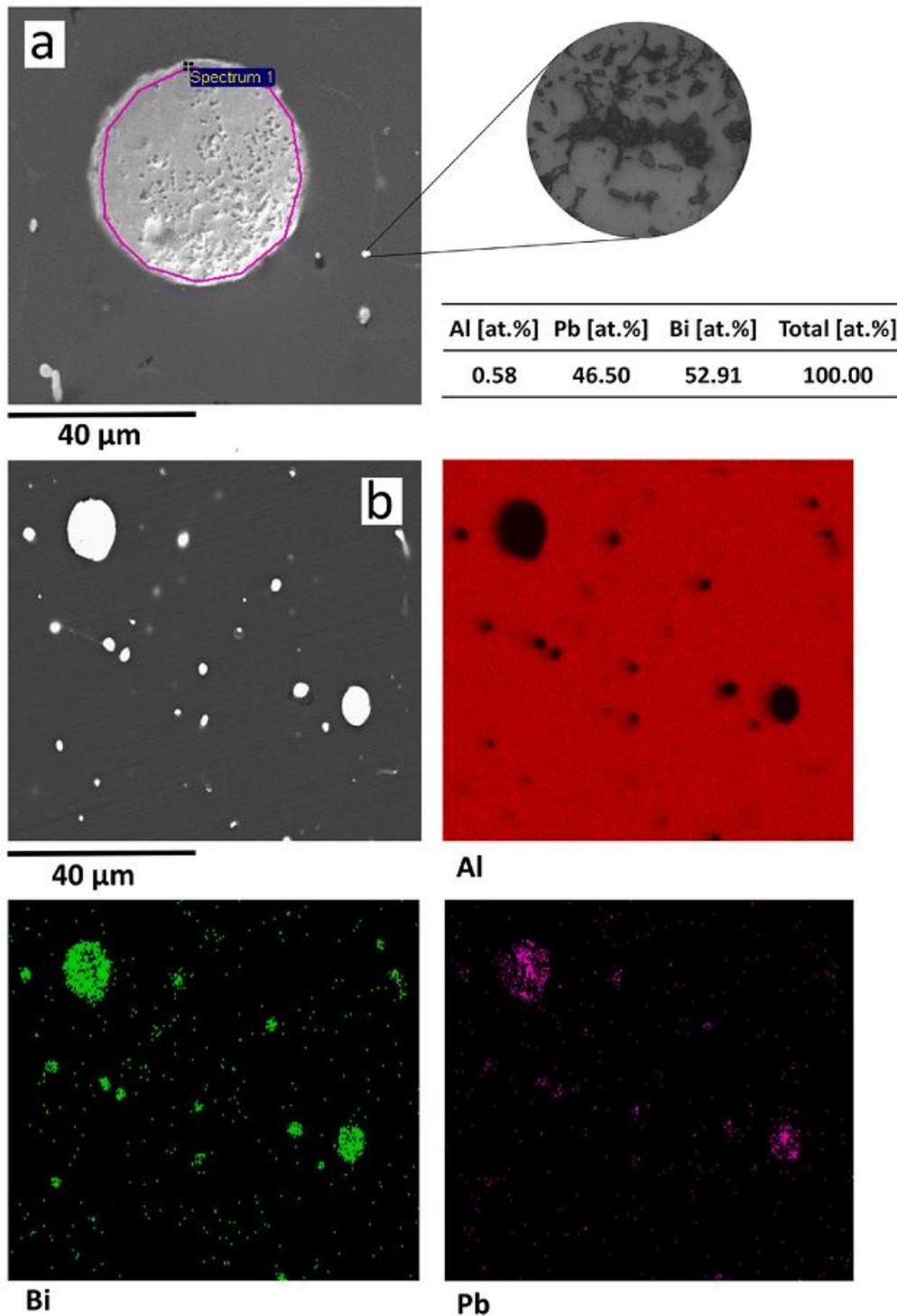


Figura 2.26 – (a) EDS pontual destacando as fases de uma gotícula e (b) mapeamento de elementos de uma das ligas do sistema Al-Bi-Pb. Adaptado de [67].

Em relação ao teor de Pb da liga, foi demonstrado que aquela com maior teor de Pb (3% Pb) apresentou maior resistência ao desgaste (menor V_d) e

menores coeficientes de desgaste para as distâncias de deslizamento examinadas de 207 m, 415 m, 622 m e 829 m, apesar de preservar uma mesma dureza de liga de aproximadamente 25 HV. Nas amostras da liga Al-3,2%Bi-3%Pb houve menor ocorrência de desgaste adesivo em comparação com a amostra da liga Al-3.2%Bi-1%Pb, indicando que quanto maior o teor de Pb da liga, maior a eficiência do filme lubrificante [67].

A Figura 2.27 apresenta o volume desgastado e taxa de desgaste, em função do espaçamento interfásico (λ_G) para ambas as ligas estudadas (com distância de deslizamento de 829 m). Os volumes desgastados foram comparados com resultados, da liga binária Al-3,2%Bi, obtidos anteriormente por Freitas e colaboradores [16].

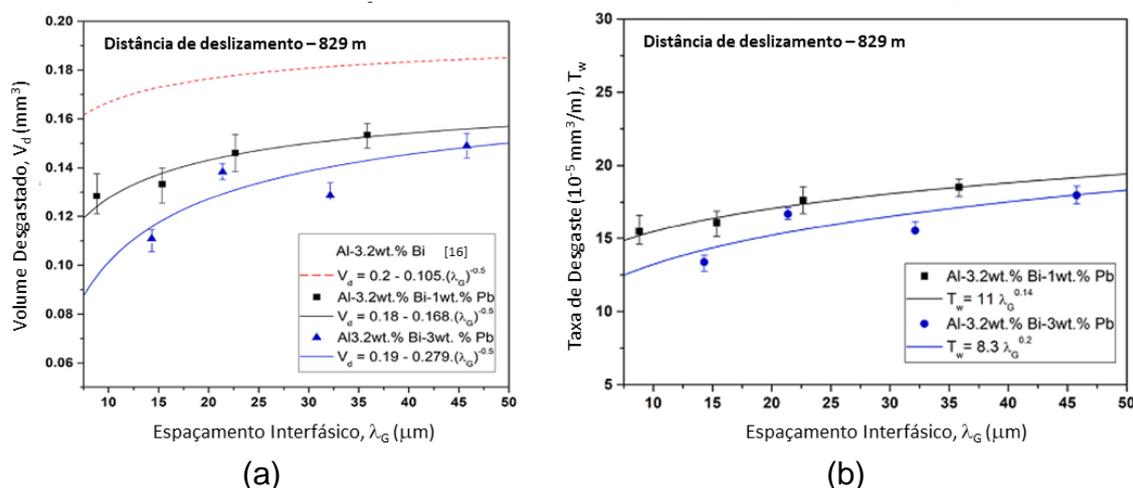


Figura 2.27 – (a) Volume desgastado e (b) Taxa de Desgaste, em função do espaçamento interfásico (λ_G) para distância de deslizamento de 829 m para as ligas Al-3,2%Bi-1%Pb e Al-3,2%Bi-3%Pb. Adaptado de [67].

O comportamento tribológico das ligas de Al-3.2%Bi-1%Pb e Al-3.2%Bi-3%Pb mostrou depender da escala de tamanho das microestruturas, onde microestruturas mais refinadas são associadas a menores volumes de desgaste (V_d). Em outras palavras, quanto mais baixos os valores de λ_G e D_G , e quanto melhor a distribuição das gotículas, melhor é a resistência ao desgaste [67]. Equações experimentais foram determinadas relacionando V_d a λ_G para diferentes distâncias de deslizamento.

Estudos recentes analisaram a influência da adição de Bi em ligas de Al, tanto em termos microestruturais como no comportamento em condições de desgaste [68, 69].

Botelho e coautores [68] analisaram amostras fundidas da liga Al-3%Ni-1%Bi (% em peso), obtida em processo de solidificação direcional horizontal (molde metálico resfriado a água), posteriormente submetida a testes de desgaste microadesivo por esfera rotativa fixa. Os efeitos dos parâmetros térmicos de solidificação, como velocidade de crescimento (v_L) e taxas de resfriamento (T_R), e microestruturais como espaçamentos dendríticos primários (λ_1) e celulares (λ_C), foram avaliados na resistência ao desgaste da liga. Os parâmetros tribológicos analisados foram o volume desgastado (V_w) e a taxa de desgaste (R_w). A Figura 2.28 mostra as variações do volume desgastado e taxa de desgaste em função dos espaçamentos celulares ou dendríticos primários ($\lambda_{C,1}$).

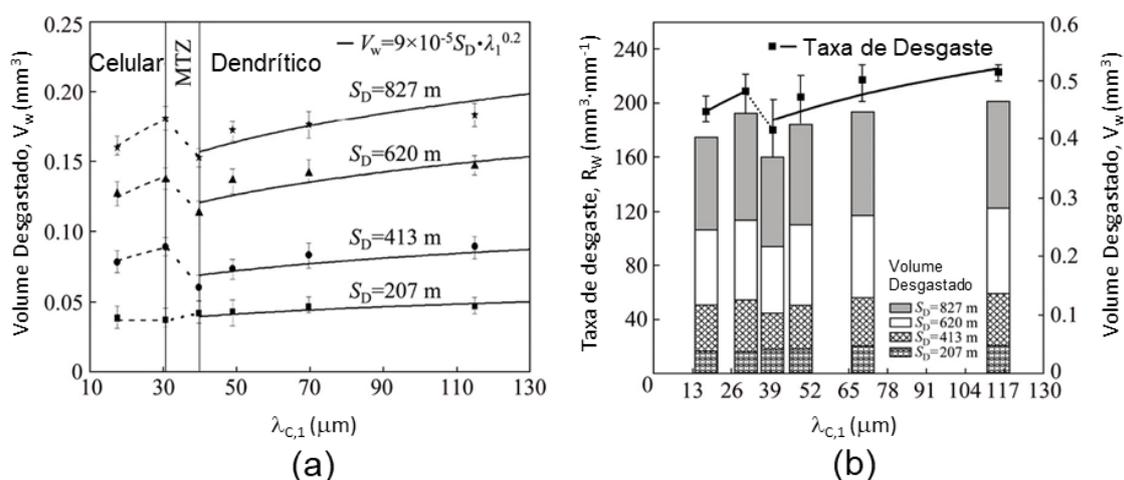


Figura 2.28 – (a) Volume de desgaste (V_w) em função dos espaçamentos celulares ou dendríticos primários ($\lambda_{C,1}$) para diferentes distâncias de deslizamento (S_D) e (b) Taxa de desgaste (R_w) e V_w em função de ($\lambda_{C,1}$) para a liga Al-3%Ni-1%Bi. Adaptado de [68].

Os resultados mostram que menores valores de V_w e R_w correspondem às microestruturas mais finas e a dependência de V_w em relação λ_1 é caracterizada por meio de uma equação matemática experimental.

Uma melhor distribuição de partículas de Bi e partículas intermetálicas duras Al_3Ni é observada na região interdendrítica mais fina e, em consequência, a melhor resistência ao desgaste é alcançada em amostras fundidas com morfologia dendrítica quando comparada com a morfologia celular. A Figura 2.29 mostra as variações microestruturais ao longo de 3 posições representativas da liga Al-3%Ni-1%Ni ao longo do comprimento do lingote, assim como os parâmetros térmicos e microestruturais medidos nessas posições.

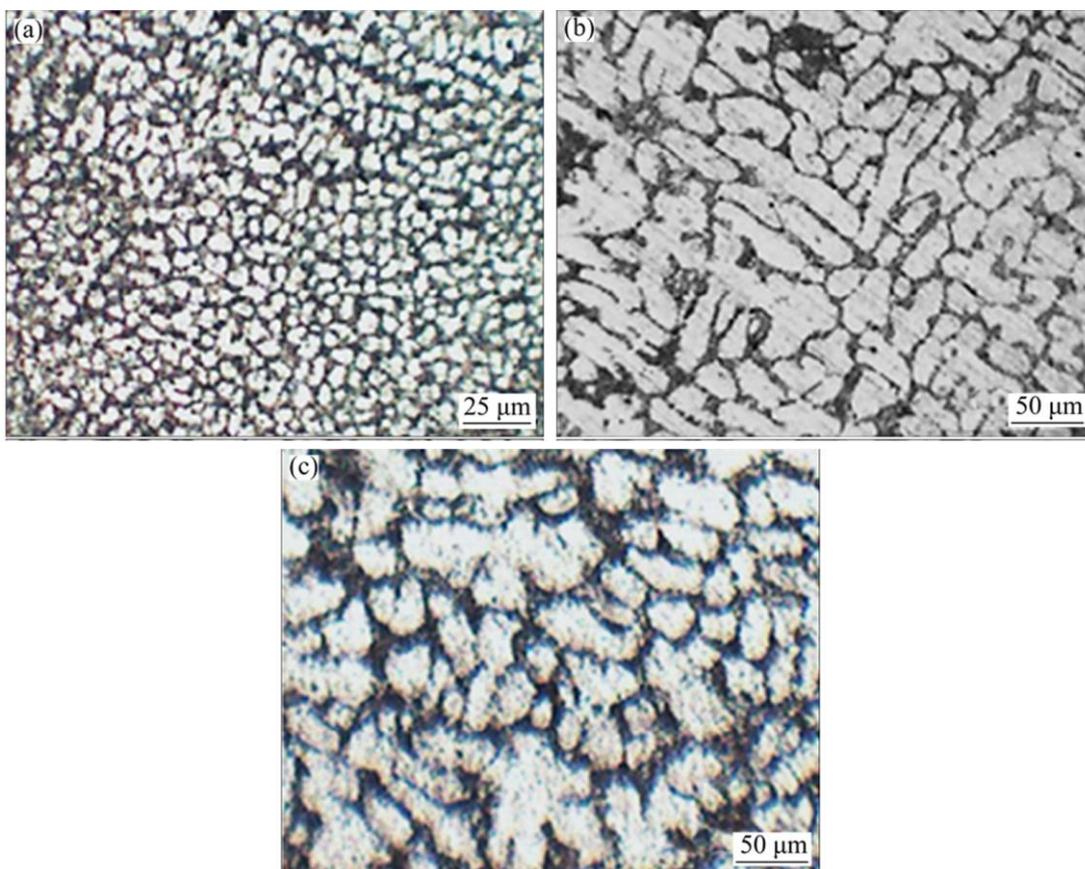


Figura 2.29 – Evolução microestrutural resultante da solidificação horizontal da liga investigada: (a) Celular ($P=2$ mm, $V_L=1,30$ mm/s, $T_R=18,73$ °C/s e $\lambda_c=20,38$ μm); (b) Dendrítico ($P=40$ mm, $V_L=0,60$ mm/s, $T_R=2,52$ °C/s e $\lambda_1=29,61$ μm); (c) Dendrítico ($P=80$ mm, $V_L=0,50$ mm/s, $T_R=1,58$ °C/s e $\lambda_1=121,19$ μm) [68].

Pereira e coautores [69] estudaram os efeitos da adição de 1% de Bi (% em peso) na liga hipereutética Al-15%Si. Os efeitos dessa modificação na morfologia das fases que formam a microestrutura e nas propriedades de

tração e desgaste foram examinados. Amostras caracterizadas por taxas de resfriamento distintas foram geradas por solidificação direcional transitória da liga ternária Al-15%Si-1%Bi.

A microestrutura da liga Al-15%Si-1%Bi mostrou ser caracterizada por uma mistura eutética predominantemente lamelar (α Al + Si) com gotículas de Bi quase globulares dispersas ao longo da microestrutura. Além da caracterização microestrutural, foram realizados ensaios de tração e ensaios de desgaste com esfera rotativa fixa. Verificou-se que com a adição de baixo teor de 1% de Bi foram obtidas resistência à tração e ductilidade de 195 MPa e 14%, respectivamente. Além disso, a resistência ao desgaste é melhorada em até 20% devido à adição de Bi. Para amostras solidificadas sob taxas de resfriamento mais altas, verificou-se que a morfologia do Si eutético começou a se tornar fibrosa. A taxa crítica de resfriamento para essa micromorfologia do Si foi de 22 K/s [69]. A Figura 2.30 mostra a variação do volume desgastado com o espaçamento eutético do Si para as ligas Al-15%Si e Al-15%Si-1%Bi.

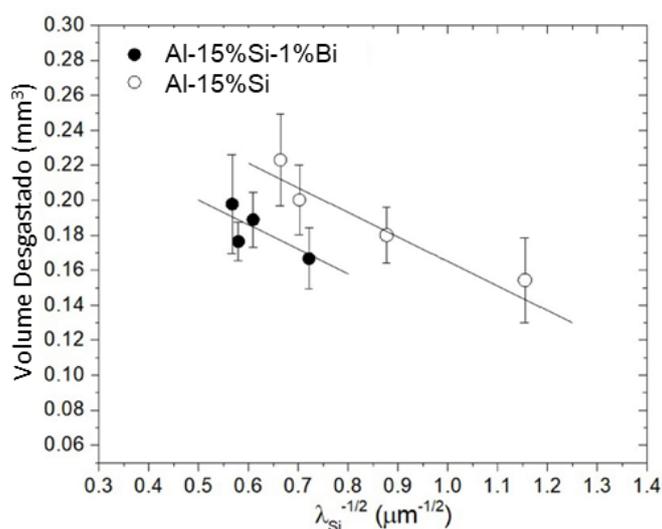


Figura 2.30 – Variação experimental do volume de desgaste com o espaçamento eutético do Si, medido nas ligas de Al-15%Si e Al-15%Si-1%Bi para um tempo de ensaios de 30 minutos (ou seja, 598,2 m de distância de deslizamento). Adaptado de [69].

Em suma, a adição de Bi na liga hipereutética Al-15%Si mostrou promover aumento importante nas propriedades de tração da liga, bem como na resistência ao desgaste [69].

2.7 Ligas Leves Para Mancais Automotivos

É importante aprofundar mais no entendimento de mancais automotivos e suas ligas, haja vista ser uma aplicação importante para ligas monotéticas baseadas no alumínio. Esta seção é dedicada a este entendimento.

Um mancal de deslizamento é formado basicamente de um corpo aproximadamente cilíndrico em torno de um eixo giratório, usado para suportar uma carga radial ou simplesmente como um guia para uma transmissão suave de torque. Duas superfícies deslizam uma sobre a outra e esse movimento pode ser facilitado por meio de um lubrificante que é comprimido pelo movimento dos componentes e pode gerar pressão suficiente para separá-los, reduzindo assim o atrito e o desgaste [70, 71]. Um mancal de deslizamento esquemático é representado na Figura 2.31.

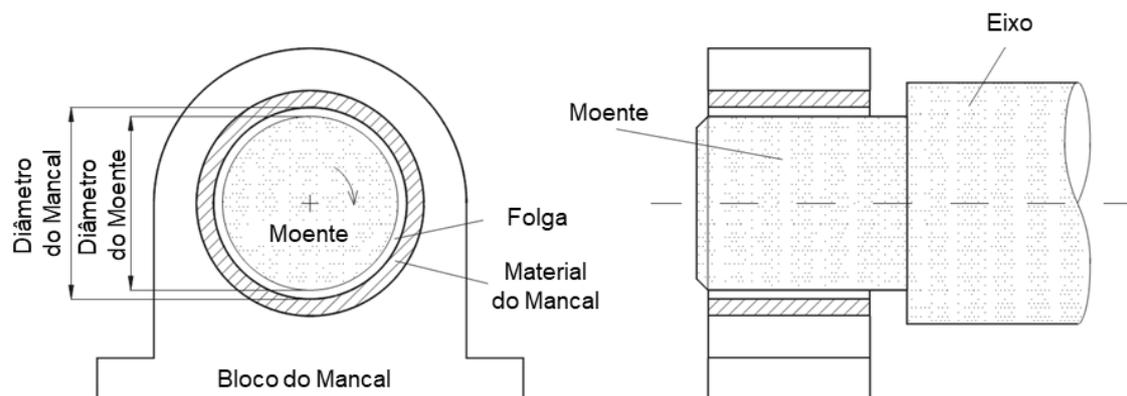


Figura 2.31 – Mancal de deslizamento. Adaptado de [71].

Existem distinções entre bronzinas sólidas, bimetálicas e trimetálicas, sendo todas consideradas mancais de deslizamento. As bronzinas sólidas (geralmente buchas) são compostas principalmente de ligas especiais de bronze. Bronzinas bimetálicas consistem em uma tira de aço com uma camada intermediária revestida com uma liga de alumínio ou bronze ou revestimento de metal branco. Já as bronzinas trimetálicas são formadas por uma tira de aço e uma camada de separação revestida com uma liga de alumínio ou bronze, com uma camada, aplicada galvanicamente ou por pulverização catódica, sobre essa liga [63, 72]. Um exemplo esquemático de bronzinas bimetálicas e trimetálicas está representado na Figura 2.32.

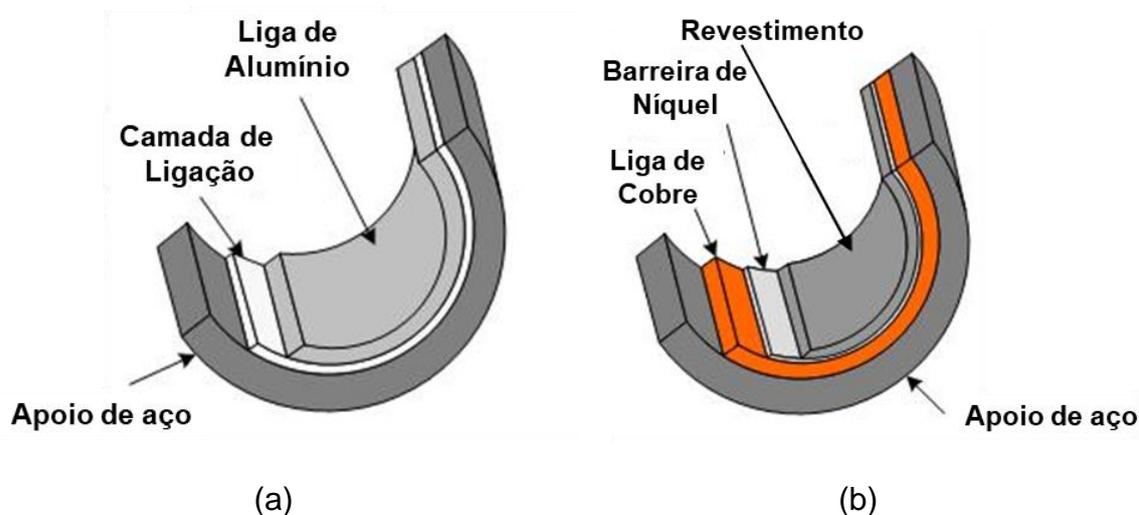


Figura 2.32 – Exemplo esquemático de bronzinas: (a) bimetálicas; (b) trimetálicas. Adaptado de [73].

O Sn é o principal elemento de adição usado em ligas de Al desenvolvidas para aplicações em mancais de deslizamento [74–76]. Isso ocorre por consequência das excelentes propriedades tribológicas que podem ser alcançadas quando a fase rica em Sn é dispersa homogeneamente na matriz de Al. A presença da fase de baixa dureza de Sn promove a formação de uma película protetora, aumentando a vida útil do mancal de deslizamento [77, 78]. As principais desvantagens dessas ligas são a baixa resistência mecânica e dureza, além de falhas de fundição. A eliminação dessas desvantagens requer a adição de outros elementos de liga. A adição de Cu, por exemplo, pode aumentar a dureza e a resistência mecânica, sendo que ligas Al-Sn que contêm Cu são endurecíveis por precipitação e podem ser tratadas termicamente [79, 80].

Diversas ligas comerciais de alumínio são utilizadas em mancais de deslizamento automotivos (bronzinas e buchas), dentre as quais, cabem destacar os sistemas Al-Sn-Cu-(Ni, ou Mn), Al-Sn-Si-Cu-(Ni, Mn ou V) e Al-Zn-Si-Cu [63, 72]. Apesar disso, diversos estudos recentes, buscam melhorar propriedades mecânicas e/ou tribológicas de ligas Al-Sn e Al-Zn, tanto pela compreensão microestrutural e dos mecanismos de formação e transformações de fases decorrentes da adição de elementos de liga [81–85], quanto pela

diversificação no processamento e produção dessas ligas para mancais de deslizamento [86–89]. A seguir são apresentados alguns exemplos.

Bertelli e colaboradores [82] analisaram as inter-relações da microestrutura de ligas ternárias Al-Sn-(Cu; Si), produzidas por solidificação direcional, com propriedades mecânicas e tribológicas. Com o objetivo de analisar a influência do teor de Sn no comportamento tribológico dessas ligas, ensaios de desgaste do tipo esfera-contra-disco foram realizados a seco e contra uma esfera de alumina (Al_2O_3).

As correlações entre a resistência à tração, alongamento específico e volume de desgaste (V) com o espaçamento dendrítico primário (λ_1) foram determinadas para as ligas Al-15%Sn-5%Si, Al-25%Sn-5%Si, Al-10%Sn-10%Cu e Al-20%Sn-10%Cu (% em peso). A análise das superfícies desgastadas revelou uma mudança do mecanismo de desgaste abrasivo para adesivo para ligas Al-Sn-Cu e apenas prevalência de desgaste adesivo para ligas Al-Sn-Si [82].

Para as ligas Al-Sn-Cu, a melhor resistência ao desgaste foi relacionada a microestruturas mais grosseiras (maior λ_1), enquanto microestruturas refinadas melhoraram as propriedades de tração, indicando uma tendência inversa entre as propriedades de tração e tribológicas (Figura 2.33). Regiões com fase dendrítica α -Al mais grosseira e regiões interdendríticas formadas por bolsões maiores de Sn e partículas Al_2Cu mostraram ser o melhor arranjo microestrutural para resistência ao desgaste. A resistência ao desgaste das ligas Al-Sn-Si não foi afetada pelo tamanho de λ_1 , no entanto, a resistência à tração aumentou significativamente com a diminuição de λ_1 (Figura 2.33 (b)).

Microestruturas refinadas (menores λ_1) apresentaram distribuição homogênea de partículas de Sn e Al_2Cu / Si para as ligas Al-Sn-Cu e Al-Sn-Si, respectivamente, sendo associadas a propriedades de tração mais altas.

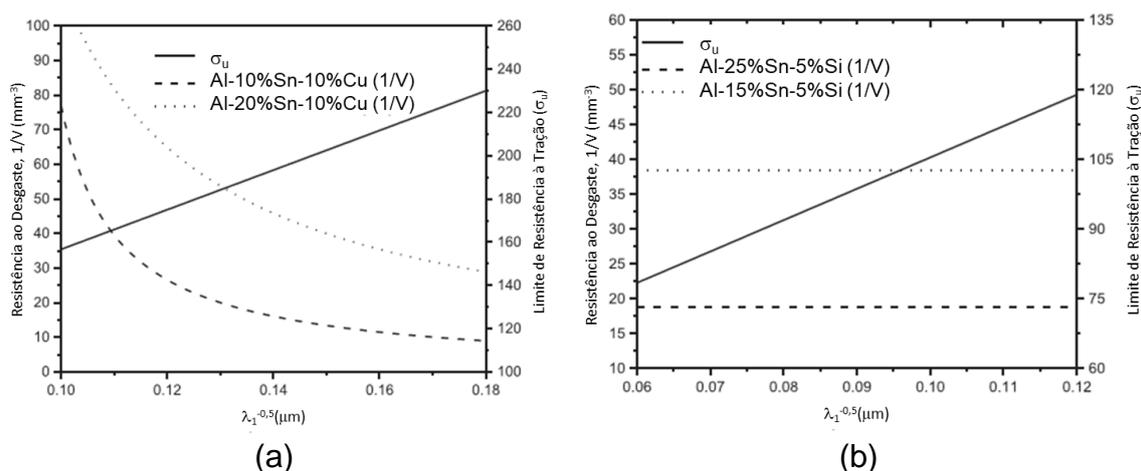


Figura 2.33 – Resistência ao desgaste ($1/V$, sendo V volume desgastado) e σ_u em função do espaçamento do dendrítico primário (λ_1) para ligas ternárias (a) Al-Sn-Cu e (b) Al-Sn-Si. Adaptado de [82].

A Figura 2.34 apresenta as microestruturas típicas das ligas Al-Sn-Si e Al-Sn-Cu, evidenciando as regiões interdendríticas de ambas as ligas.

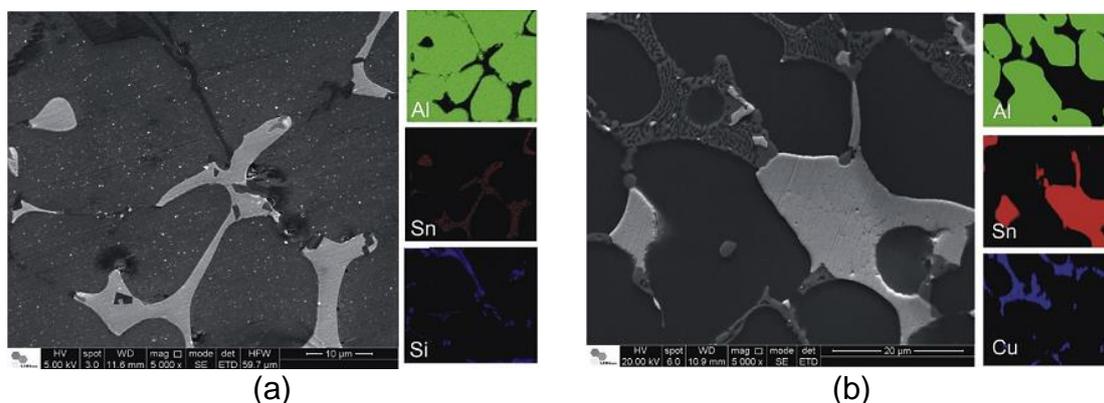


Figura 2.34 – Imagens obtidas por MEVE perfis EDS das ligas ternárias (a) Al-Sn-Si e (b) Al-Sn-Cu. Adaptado de [82].

Estudo realizado por Wang e coautores [83] analisou os efeitos da adição de Bi ou Pb nos constituintes, na morfologia 3D e na dureza da fase de baixa dureza de ligas à base de Al-Sn ($\text{Al}_{82}\text{Sn}_{15}\text{Si}_{2,2}\text{Cu}_{0,8}$), todas em % em peso. A partir de análises feitas nas ligas $\text{Al}_{82}\text{Sn}_{15}\text{Si}_{2,2}\text{Cu}_{0,8}$, $\text{Al}_{81,46}\text{Sn}_{13,1}\text{Bi}_{2,44}\text{Si}_{2,2}\text{Cu}_{0,8}$ e $\text{Al}_{81,02}\text{Sn}_{13,17}\text{Pb}_{2,81}\text{Si}_{2,2}\text{Cu}_{0,8}$, foi observado que devido à imiscibilidade com o alumínio, as adições de Bi e Pb tendem a “quebrar” a estrutura ramificada da fase de baixa dureza rica em Sn na liga

$Al_{82}Sn_{15}Si_{2,2}Cu_{0,8}$ além de produzir fases esféricas de Bi<Sn> e Pb<Sn>, respectivamente.

Foi mostrado que Bi aumentou significativamente a dureza da fase rica em Sn devido ao endurecimento por solução sólida, mas o Pb tem apenas um leve efeito neste quesito. A fase mista Bi<Sn> produzida pela adição de Bi não é mais de baixa dureza do que a fase rica em Sn na liga $Al_{82}Sn_{15}Si_{2,2}Cu_{0,8}$, mas a fase Pb<Sn> produzida pela adição de Pb é muito mais de baixa dureza. A dureza é a propriedade primária relacionada às propriedades de desgaste e fricção de ligas de mancais de deslizamento. A dureza das fases de baixa dureza ramificadas e esféricas foi avaliada por nanoindentação, conforme os resultados mostrados na Tabela 2.4 [83].

Tabela 2.4 – Durezas (HIT) das fases de baixa dureza testadas por nanoindentação (GPa). Adaptado de [83].

Ligas	Fases Ramificadas	Fases Esféricas
$Al_{82}Sn_{15}Si_{2,2}Cu_{0,8}$	$0,246 \pm 0,017$ (Sn)	
$Al_{81,46}Sn_{13,1}Bi_{2,44}Si_{2,2}Cu_{0,8}$	$0,370 \pm 0,046$ (Sn < Bi >)	$0,250 \pm 0,033$ (Bi < Sn >)
$Al_{81,02}Sn_{13,17}Pb_{2,81}Si_{2,2}Cu_{0,8}$	$0,265 \pm 0,023$ (Sn < Pb >)	$0,159 \pm 0,011$ (Pb < Sn >)

Embora as fases de baixa dureza nas ligas estudadas tenham durezas diferentes, não foi observada diferença na dureza da liga. Isso porque a dureza das ligas depende principalmente de suas matrizes ricas em Al, que têm a mesma dureza para as ligas estudadas. As conclusões indicam que para substituir o Pb (tóxico) em ligas de mancais de deslizamento à base de Al-Sn, os esforços devem ser concentrados na redução adicional da dureza da fase de baixa dureza na liga, seja por meio da adição de elementos de liga ou outros meios [83]. As ligas foram solidificadas em um molde de grafite (taxa de resfriamento na temperatura *liquidus* em torno de 10 K/s), e as microestruturas são mostradas na Figura 2.35.

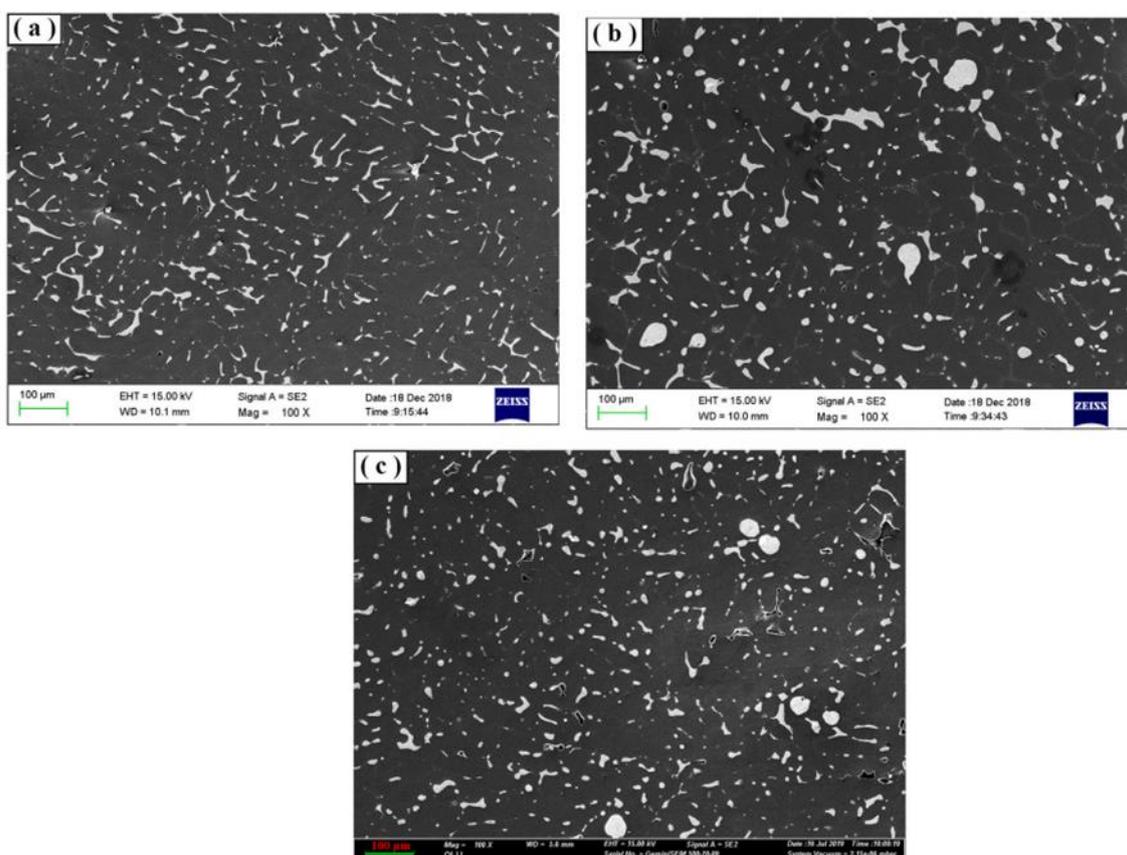


Figura 2.35 – Imagens obtidas por MEV das ligas (a) $\text{Al}_{82}\text{Sn}_{15}\text{Si}_{2,2}\text{Cu}_{0,8}$, (b) $\text{Al}_{81,46}\text{Sn}_{13,1}\text{Bi}_{2,44}\text{Si}_{2,2}\text{Cu}_{0,8}$, (c) $\text{Al}_{81,02}\text{Sn}_{13,17}\text{Pb}_{2,81}\text{-Si}_{2,2}\text{Cu}_{0,8}$. As regiões escuras representam a fase da matriz rica em Al, e as regiões brancas mostram a fase de baixa dureza (rica em Sn ou Bi ou Pb). Adaptado de [83].

Transformações de fase em ligas Al-Cu-Si-Sn foram estudadas por Belov e coautores [81], usando cálculos termodinâmicos e métodos experimentais. Seções isotérmicas e verticais calculadas confirmaram a presença de campos de imiscibilidade da fase líquida e reações monotéticas. Verificaram que apenas as fases dos sistemas binários, Al_2Cu , (Si) e (Sn), podem estar presentes em equilíbrio com a solução sólida de Al.

O efeito das adições de Cu e Si na estrutura das ligas contendo 20% (% em peso) e 6% de Sn, tanto na estrutura bruta de fusão quanto após tratamento térmico, mostrou que o recozimento a 500 °C, seguido de têmpera, modifica significativamente a morfologia das partículas da fase Sn, que devido à fusão local durante este tratamento, adquirem forma globular. A adição de 4% de Cu aumenta significativamente a dureza da liga após têmpera e

envelhecimento, mas diminui fortemente a condutividade elétrica e a capacidade de fabricação durante a laminação a frio. O Si também aumenta a dureza e melhora a capacidade de fabricação durante a fundição, mas reduz a condutividade elétrica. Foi mostrado que a liga Al6Sn4Cu5Si não é inferior ao bronze anti-fricção Cu4Sn4Zn17Pb em termos de características tribológicas, mas apresenta vantagens significativas em densidade, dureza e condutividade térmica [81].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização desta Tese de Doutorado foi utilizada uma metodologia onde as seguintes etapas experimentais (representadas no fluxograma da Figura 3.1) foram desenvolvidas:

i. Solidificação unidirecional vertical ascendente das ligas ternárias Al-3,2%Bi-3%Cu, Al-3,2%Bi-3%Zn e da liga binária Al-3,2%Bi, em regime transiente de extração de calor, utilizando superaquecimento (ΔT_v) com valores entre 2 e 3% acima da temperatura monotética (T_M) ou *liquidus* (T_L) de cada liga;

ii. Determinação de parâmetros térmicos de solidificação transitória: velocidade de solidificação, taxa de resfriamento e gradiente térmico ($v_{M,L}$, \dot{T} e G respectivamente);

iii. Mapeamento da morfologia microestrutural ao longo do comprimento dos lingotes solidificados unidirecionalmente, assim como medição dos diâmetros dos glóbulos de Bi (d_{Bi}) e dos respectivos espaçamentos interfásicos (λ_{Bi});

iv. Determinação das correlações dos espaçamentos interfásicos e diâmetros do Bi com os parâmetros térmicos de solidificação para as ligas analisadas, estabelecendo leis experimentais de crescimento monotético;

v. Realização de ensaios de tração e desgaste em amostras retiradas ao longo dos lingotes produzidos, ou seja, associadas com taxas de resfriamento distintas; analisando amostras representativas dentro da faixa de variação microestrutural encontrada em cada uma das ligas estudadas;

vi. Determinação de leis experimentais correlacionando as propriedades determinadas com os espaçamentos interfásicos, diâmetros de Bi e demais características microestruturais advindas das segundas fases formadas.

vii. Comparar os resultados obtidos no presente estudo entre si e com resultados disponíveis na literatura especializada, desde que, seja possível, relevante e coerente fazê-lo.

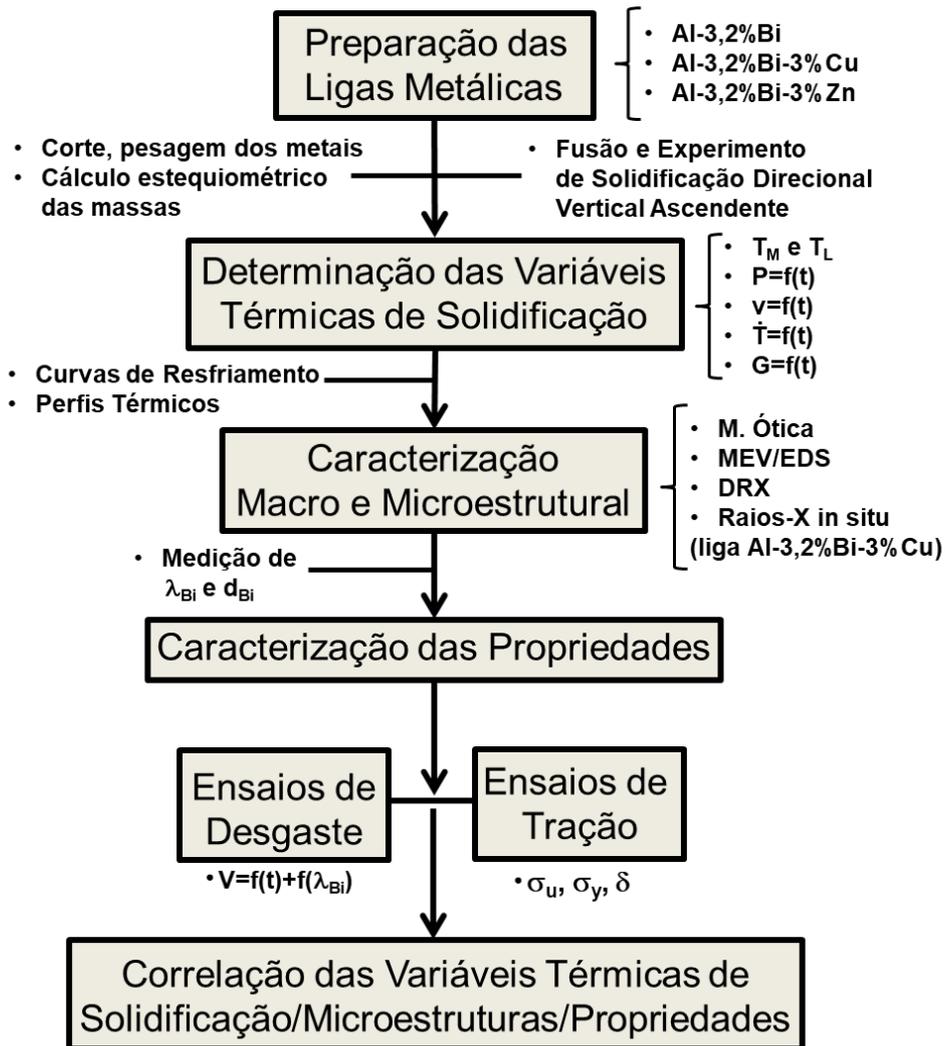


Figura 3.1 – Fluxograma do procedimento experimental.

3.1 Fusão das Ligas, dos Lingotes e Materiais Utilizados

Os lingotes de alumínio primário foram cortados utilizando uma serra de fita Franho FM-50, e o bismuto fragmentado em pequenos pedaços, buscando facilitar a dissolução deste componente na etapa de fundição. O cobre e o zinco também foram fragmentados e previamente decapados, com soluções adequadas, antes de serem incorporados às ligas.

Conhecendo a capacidade volumétrica da lingoteira e do cadinho de carbetto de silício, assim como as densidades de cada um dos elementos de liga, foi calculada a quantidade de metal líquido suficiente para preencher tanto

a lingoteira quanto o cadinho (este contendo um termopar fixo em seu interior) para cada liga estudada.

Os metais foram pesados em uma balança eletrônica de precisão (modelo AB-204 da marca Mettler Toledo), buscando uma exata estequiometria das massas na elaboração das ligas. Os componentes comercialmente puros utilizados no preparo das ligas, assim como, seus respectivos teores de impurezas presentes, estão apresentados na Tabela 3.1, com exceção do cobre. Foi utilizado cobre eletrolítico de alta pureza (99,999%). Os metais foram fundidos em um forno de indução Indutherm VIP, modelo Power-trak 50-30R equipado com um cadinho da marca Carbosil modelo AS 6.

Tabela 3.1 – Composição química (% em peso) dos metais utilizados no preparo das ligas Al-Bi(-X).

Elementos (% em peso)	Al	Zn	Bi	Cu	Fe	Si	Sn	Cd	Pb	As	Sb
Al	99,85	0,01	-	-	0,09	0,05	-	-	-	-	-
Zn	0,0001	99,997	-	0,0002	0,0001	-	0,0001	0,0006	-	-	-
Bi	-	0,0005	99,99	0,0005	0,001	-	0,001	0,0005	0,001	0,001	0,0005

Inicialmente foi fundido o alumínio completamente para depois serem adicionados os elementos de liga (Cu ou Zn) e por último o Bi. Uma vez fundidas, as ligas foram submetidas a um processo de desgaseificação, com gás argônio 4.8 de pureza, por aproximadamente 3 minutos. Esta é uma etapa importante para remover o hidrogênio solubilizado no alumínio, evitando porosidades no lingote a ser formado, que prejudicam as propriedades mecânicas das ligas de alumínio [90].

Uma parte do metal líquido é vertida na lingoteira pré-aquecida (a aproximadamente 450°C) acoplada ao dispositivo de solidificação direcional e a outra no cadinho de carbetto de silício. O cadinho com a liga é alojado dentro do forno de indução, onde o resfriamento foi lento o suficiente, possibilitando a obtenção da curva experimental de resfriamento e a obtenção experimental da T_M ou T_L , valor este, fundamental para o cálculo e aplicação dos valores de superaquecimento estabelecidos para a sequência das etapas experimentais.

O aquecimento do forno à resistência elétrica, existente no dispositivo de solidificação direcional, é acionado e programado de maneira a manter o metal no estado líquido. Uma vez que todo o volume esteja líquido, o forno é desligado e a temperatura do metal fundido começa a cair lentamente. Ao atingir a temperatura do superaquecimento desejado, verificado através do primeiro termopar mais próximo à chapa-molde, a bomba de água é acionada, passando a resfriar a chapa-molde montada na parte inferior da lingoteira. O resfriamento forçado permanece acionado até a completa solidificação do lingote.

As temperaturas do interior das lingoteiras (ou seja, no metal líquido) foram medidas com termopares localizados em 8 diferentes posições ao longo do lingote (5, 10, 15, 20, 25, 45, 55 e 90 mm à partir da base), sendo estes posicionados de maneira a preservar parte do volume de metal solidificado, que foram utilizadas nas análises posteriores (preparo de todos os corpos de prova e amostras metalográficas).

Todos os termopares utilizados nos experimentos são da marca ECIL do tipo K, isto é, constituído de termoelementos Chromel/Alumel, com faixa de utilização de 0°C a 1260°C e limite de erro de $\pm 2,2^\circ\text{C}$. Todos os termopares são conectados ao sistema de aquisição de dados e este a um computador.

O sistema de aquisição de dados é 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. Os dados foram são registrados utilizando-se software do mesmo fabricante.

3.2 Dispositivo De Solidificação Vertical Ascendente

O dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente é mostrado na representação esquemática da Figura 3.2. O metal é fundido e vazado dentro da lingoteira, no dispositivo, e quando a temperatura atinge valor de superaquecimento conforme pré-determinado, a solidificação é iniciada, através do acionamento de uma bomba, que aplica um jato de água na parte inferior do molde. Dessa forma, a solidificação do lingote se desenvolve de forma vertical, de baixo para cima. A série de termopares, inserida no metal

líquido, ao longo da lingoteira, possibilita a análise da evolução térmica do processo de solidificação. Os dados são armazenados em um computador e posteriormente utilizados para levantamento das variáveis térmicas de solidificação.

O dispositivo é equipado com um forno com resistências elétricas, que são montadas dentro de uma cerâmica refratária, formando uma cavidade cilíndrica externa onde a lingoteira é posicionada internamente. O forno possui um controlador de potência que permitiu a aplicação das temperaturas de superaquecimentos almejadas no metal líquido dos experimentos realizados.

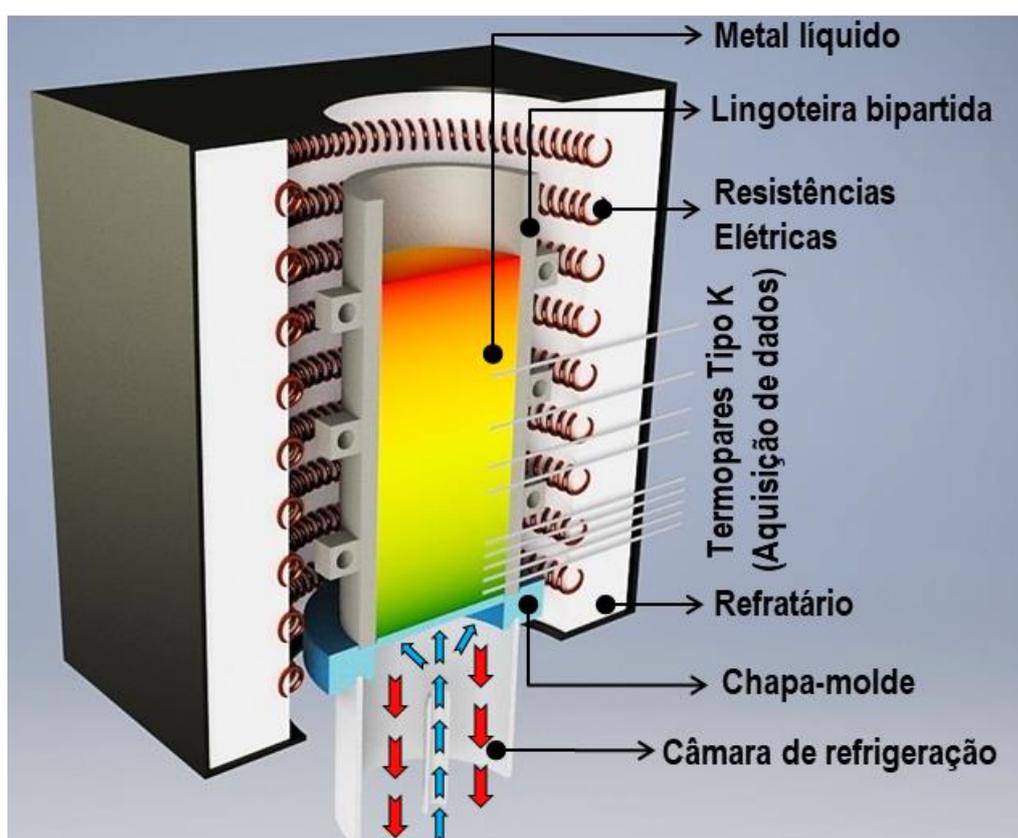


Figura 3.2 – Esquema representativo do dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente.

As lingoteiras bipartidas utilizadas nos experimentos são feitas em aço inoxidável AISI 310 e as chapas-molde de aço carbono SAE 1020 com 3 mm de espessura, as quais foram lixadas sucessivamente com lixas de granulação 240 até 1200 mesh. As dimensões das lingoteiras são: 60 mm de diâmetro interno, 157 mm de altura e 5 mm de espessura de parede.

As paredes internas das lingoteiras foram revestidas com uma camada de aproximadamente 1,5 mm de cimento a base de fibra cerâmica sílico-aluminosa QF-180. O revestimento tem como finalidade minimizar o fluxo de calor na direção radial, vedar possíveis frestas da lingoteira evitando vazamentos do metal líquido e facilitar a desmoldagem dos lingotes sólidos. Após o fechamento das lingoteiras, com os termopares devidamente posicionados, foram revestidas também, externamente, todas as juntas das lingoteiras, sujeitas a possíveis vazamentos.

3.3 Determinação Experimental Das Variáveis Térmicas De Solidificação

O tempo de passagem da frente monotética ou *liquidus* ($t_{M, L}$) foi obtido para cada posição associada aos termopares inseridos nos lingotes. Velocidade de solidificação (v), taxa de resfriamento (\dot{T}) e gradiente térmico (G) foram obtidos a partir de análises dos perfis térmicos obtidas durante os experimentos de solidificação direcional.

Com informações do registrador de temperaturas associado ao computador foi gerado um arquivo de dados, em formato de bloco de notas, organizados em pares ordenados, tempo e temperatura (t, T), para cada termopar e para cada experimento. Os cálculos dos parâmetros térmicos de solidificação foram realizados de acordo com os procedimentos a seguir:

3.3.1 Determinação Experimental Das Temperaturas De Transformação (T_M e T_L)

O ponto de partida para cada experimento de solidificação direcional foi a aquisição das temperaturas de transformação (T_M e T_L) das ligas (a depender da liga), sendo possível, a partir daí, calcular o superaquecimento a ser aplicado em cada liga (entre 2 e 3% acima de T_M ou T_L). As temperaturas de transformação foram obtidas através da análise das curvas de resfriamento obtidas durante o resfriamento lento (taxas de resfriamento inferiores a

1°C/min) do metal líquido, o qual foi vertido nos cadinhos de carvão de silício com um termopar tipo K fixo em seu interior para aquisição dos dados.

As temperaturas T_M e T_L são observadas nas curvas de resfriamento, identificadas na região onde ocorre a primeira recalescência da curva ou estabelecimento de um patamar. As temperaturas de transformação obtidas experimentalmente foram confrontadas com os valores das temperaturas de transformação de fases verificados nos diagramas de propriedades obtidos via simulação termodinâmica pelo método CALPHAD, utilizando a base TCAL7, para ligas de alumínio.

3.3.2 Tempos De Passagem Da Frente de Solidificação (t)

A obtenção dos pares ordenados, posição do termopar em relação à base refrigerada do lingote e tempo (P,t), permitiram que fossem traçados gráficos experimentais da posição da frente monotética com o tempo. Esses tempos foram obtidos a partir da intersecção de uma reta horizontal indicativa da temperatura de transformação (T_M ou T_L) com os perfis térmicos da solidificação direcional, relativas a cada posição dos termopares (P). Nas intersecções dessa reta com as perfis térmicos, verificam-se (nos eixos das abscissas) os tempos correspondentes a cada uma dessas intersecções, tempos estes, definidos como sendo os tempos de passagem da frente monotética ou isoterma *liquidus* (t) em cada posição monitorada pelos termopares.

Foi criado, então, um novo arquivo de dados de tempo e posição (t, posição). A Figura 3.3 (a) representa esquematicamente a indicação dos tempos em que a T_M ou T_L é atingida para diferentes posições de termopares, sendo P_1 o termopar mais próximo da superfície do molde com seu respectivo tempo t_1 e P_4 o mais afastado, com a indicação do tempo t_4 .

3.3.3 Obtenção Das Coordenadas Posição X Tempo

A obtenção das coordenadas “posição x tempo” permitiu que fossem traçados os gráficos experimentais para o deslocamento da posição da frente monotética ou isoterma *liquidus* em função do tempo, durante o processo de

solidificação. Para gerar uma curva que represente o deslocamento desta frente em todo o lingote solidificado (dentro da faixa medida pelos termopares), os dados foram ajustados matematicamente, gerando uma função $P(t) = a \cdot t^b$. A Figura 3.3 (b) apresenta um esquema do gráfico com os pontos experimentais de coordenadas (tempo, posição) e o respectivo ajuste matemático.

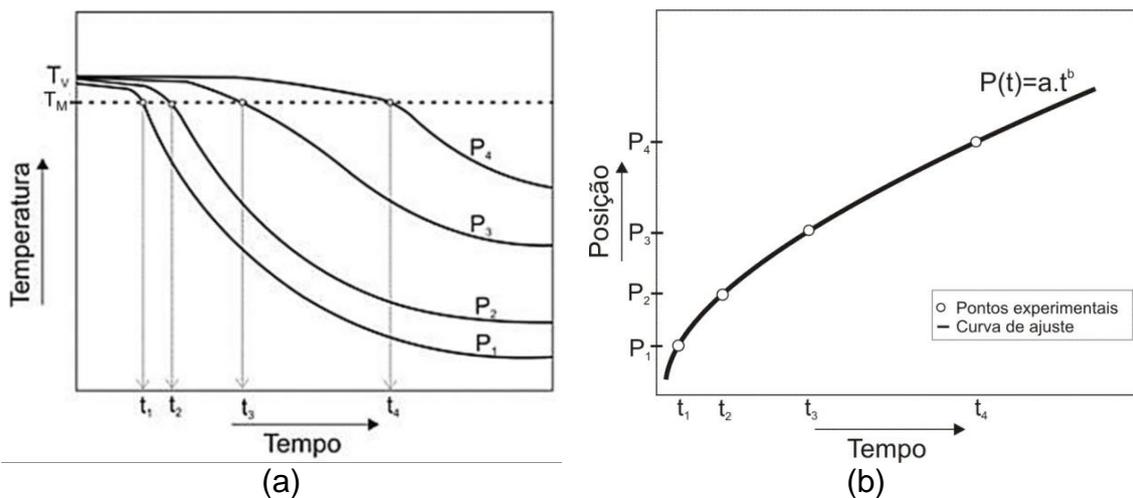


Figura 3.3 – (a) Perfil Térmico com indicação do tempo de passagem da frente monotética; (b) Deslocamento da posição da frente monotética em função do tempo.

3.3.4 Determinação Das Velocidades De Deslocamento Da Frente de Solidificação (v)

As velocidades experimentais de solidificação (v), para todas as ligas, foram determinadas pela derivada da função experimental $P(t)$, isto é, $v = \frac{dP}{dt}$.

A derivada da função P é aplicada em cada instante de tempo de passagem da frente monotética correspondente a cada termopar, gerando outro arquivo de dados com as derivadas pontuais tabeladas com seus respectivos tempos (tempo, $P'(t)$). Para obtenção do gráfico de velocidade em função da posição (posição, $P'(t)$), a variável tempo é substituída pela posição. Porém, para obtenção de uma função do tipo potencial que represente esse novo gráfico, é necessário fazer outro ajuste, conforme exemplificado na Figura 3.4.

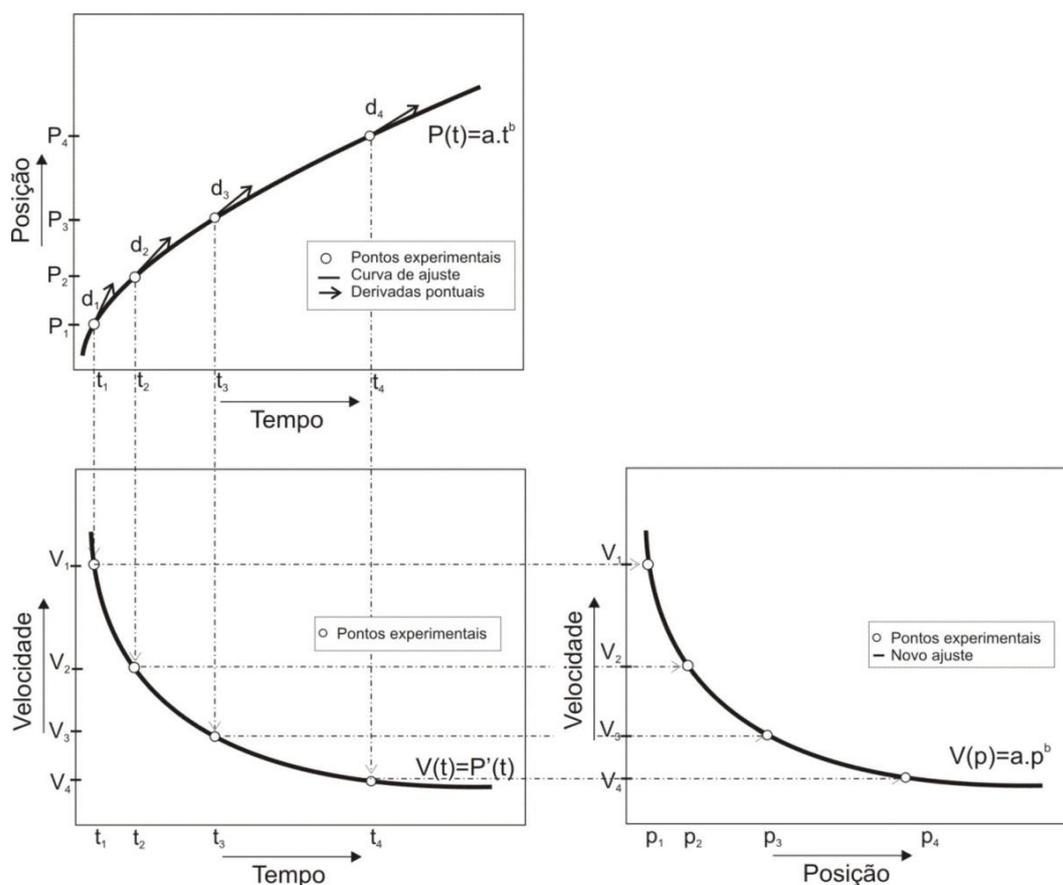


Figura 3.4 – Representação esquemática da obtenção do gráfico das velocidades em função do tempo e em função da posição.

3.3.5 Determinação Das Taxas De Resfriamento (\dot{T})

As taxas de resfriamento $\dot{T} = \frac{\Delta T}{\Delta t}$, em relação à frente monotética ou da isoterma *liquidus*, são calculadas por meio da utilização de um ponto anterior e um posterior ao tempo de passagem da t , sendo possível determinar os valores locais de ΔT e Δt . A taxa de resfriamento é expressa pela inclinação da curva de resfriamento associada com a passagem da frente monotética em cada posição medida com um termopar ao longo do lingote.

3.3.6 Determinação Dos Gradientes Térmicos (G)

Após obtidos os valores das taxas de resfriamento (\dot{T}) e das velocidades de solidificação (v), os gradientes térmicos foram calculados através da expressão $G = \frac{\dot{T}}{v}$.

3.4 Caracterização Da Morfologia Macroestrutural E Da Microestrutura De Solidificação

Todos os lingotes produzidos nos experimentos de solidificação direcional passaram por uma sequência de cortes que possibilitam, após os devidos preparos, análises macroestrutural e microestrutural, assim como produção de corpos de prova para ensaios de tração uniaxial e desgaste. A Figura 3.5 representa um resumo da forma de obtenção das amostras a partir do corte dos lingotes cilindricos. Os primeiros cortes foram realizados utilizando uma serra fita modelo FM-500 e os cortes para análise microestrutural foram feitos usando uma cut-off da marca Buehler, modelo IsoMet 1000.

As amostras para análise macro e microestrutural foram obtidas obedecendo as recomendações da normas E340 – 15 [91] e E3 – 11 (2017) [92], respectivamente.

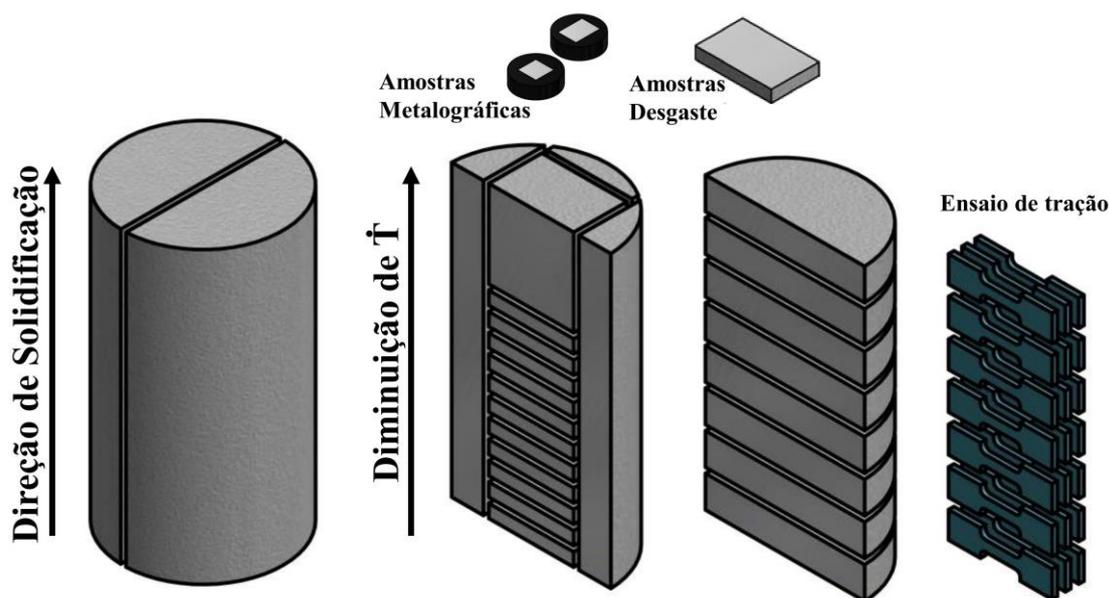


Figura 3.5 – Resumo da rota de preparo de amostras a partir dos lingotes obtidos via solidificação direcional.

3.4.1 Procedimentos Metalográficos Para Revelar As Macroestruturas

As análises das macroestruturas revelam o grau de direcionalidade que ocorre na solidificação por meio das morfologias estruturais, assim como as

morfologias associadas com a presença de grãos coquilhados, equiaxiais, colunares e os eventuais locais de transição entre um tipo e outro.

As partes selecionadas para análises macrográficas foram lixadas sucessivamente com lixas de granulometrias 120, 180, 240, 320, 400 e 600 mesh. Após isso, foram submetidas à ataque químico por aproximadamente 1 minuto com o uso do reagente Poulton (12 ml de HCl (38%), 6 ml de HNO₃ (70%), 1 ml de HF (48%) e 1 ml de H₂O). Os ataques foram realizados com a face da amostra sendo imersa no reagente e, após o tempo de contato da solução, foram imediatamente lavadas em água corrente. Após secagem foram registradas as imagens das macrografias.

3.4.2 Procedimentos Metalográficos Para Revelar As Microestruturas

A técnica de solidificação unidirecional em regime transitório de extração de calor permite a obtenção de um perfil de taxas de resfriamento ao longo do lingote, onde a posição 0 mm corresponde à interface metal/molde. Amostras longitudinais e transversais, embutidas à frio, foram retiradas de posições a partir dessa interface, sendo selecionadas amostras das posições 3 mm, 5 mm, 10 mm, 20 mm, 30 mm, 40 mm, 70 mm e 90 mm. Dessa maneira, se busca obter microestruturas provenientes do maior intervalo de variações da taxa de resfriamento, cujos valores de taxas foram indexados para cada microestrutura revelada.

As amostras metalográficas foram sucessivamente lixadas com lixas de granulação de 150, 240, 320, 400, 600, 1500 e 2500 mesh, e na sequência polidas com auxílio de uma politriz rotativa Aropol 2V – Arotec com o auxílio de suspensão metalográfica de alumina de granulometria 1 µm. Tanto na última etapa de lixamento (lixa 2500 mesh) quanto na etapa de polimento foram adicionadas pequenas quantidades de detergente neutro de uso doméstico, melhorando a qualidade do preparo da amostra metalográfica.

O reagente químico usado para revelar a microestrutura das ligas Al-Bi e Al-Bi-Cu foi uma solução de 0,5% de ácido fluorídrico (HF) em água. Para Al-Bi-Zn utilizou-se solução de 0,2% de HF em água. Os ataques foram todos

realizados por imersão das amostras nas soluções, por poucos segundos, repetindo o ataque quando necessário.

3.4.3 Determinação Dos Espaçamentos Interfásicos (λ_{Bi}) E Diâmetros Dos Glóbulos De Bi (d_{Bi})

As medidas dos espaçamentos interfásicos (λ_{Bi}) e dos diâmetros dos glóbulos de Bi, foram realizadas a partir das análises das imagens adquiridas por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para cada posição foram feitas entre 40 e 50 medidas nas imagens com ampliação acentuada de 500 X. O λ_{Bi} é determinado pela média da distância horizontal entre os centros de partículas Bi adjacentes (Figura 3.6), conforme procedimento realizado por Freitas e colaboradores [16]. Dessa forma foram obtidos os valores médios dos espaçamentos e diâmetros dos glóbulos de Bi, e suas respectivas dispersões em cada posição analisada, ou seja, para diferentes taxas de resfriamento e velocidades de solidificação experimentais.

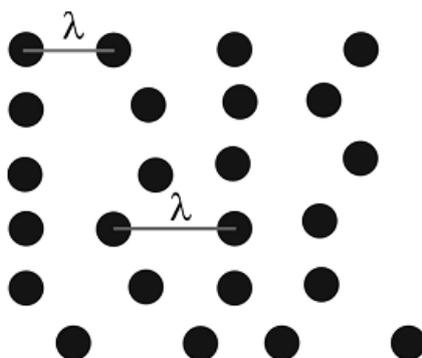


Figura 3.6– Representação do método de medição do espaçamento interfásico, λ_{Bi} [16].

As micrografias ópticas foram obtidas com auxílio de um microscópio óptico da marca Olympus BX41M-LED, com câmera INFINITY1 acoplada, e aumentos de até 1000X. O software para registro das imagens utilizado é o INFINITY V6.3.0. As imagens e análises via microscopia eletrônica de varredura foram utilizando um MEV Philips XL-30 FEG equipado com detectores de EDS (espectroscopia de energia dispersiva) da marca Bruker, possibilitando a realização de microanálise química (quantificação e

mapeamento químico). O microscópio eletrônico está localizado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) – UFSCar/DEMa.

Os espaçamentos λ_{Bi} e diâmetros d_{Bi} foram medidos utilizando o software ImageJ.

3.5 Ensaios De Tração

Os ensaios de tração uniaxiais foram realizados à temperatura ambiente e seguindo recomendações da norma ASTM/E8-E8M-21 [93], utilizando um equipamento universal de ensaios mecânicos Instron modelo 5500R. A taxa de deformação nominal utilizada foi de $3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ e, conseqüentemente, a velocidade de deformação foi de 1,38 mm/min. A Figura 3.7 mostra a geometria e dimensões dos corpos de prova ensaiados durante este Doutorado.

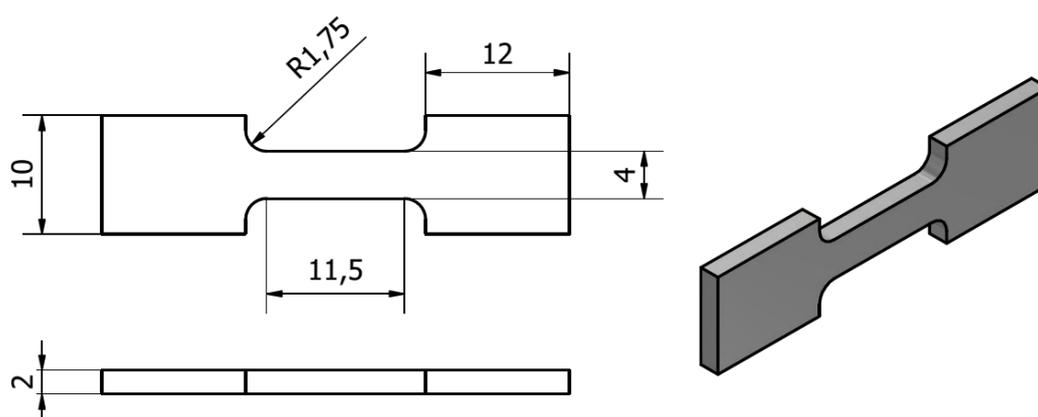


Figura 3.7 – Dimensões dos corpos de prova (dimensões em mm).

De cada lingote foram usinadas no mínimo 21 amostras provenientes de cortes transversais, realizados a cada 12 mm à partir da base refrigerada, de maneira a representarem todo o espectro microestrutural resultante das taxas de resfriamentos obtidas durante os experimentos. As posições de retirada de corpos de prova foram 0-12 mm, 14-26 mm, 28-40 mm, 42-54 mm, 56-68 mm, 70-82 mm e 84-96 mm a partir da interface metal-molde. Os corpos de prova associados com cada faixa de posição são, portanto, representativos de um determinado valor médio de espaçamento microestrutural, experimentalmente determinado para cada posição. Dessa forma é possível correlacionar um valor

médio do parâmetro microestrutural de solidificação com as propriedades de resistência à tração em cada posição. A linha central, de cada corpo de prova ensaiado, corresponde nominalmente à sua posição no lingote.

A tenacidade é um parâmetro que compreende tanto a resistência mecânica do material quanto a ductilidade. Uma forma de determinar o módulo de tenacidade (U) é através do somatório de elementos de área realizados na curva tensão-deformação [94]. Dessa forma os módulos de tenacidade, das ligas analisadas, foram obtidos pelos calculo da integral das curvas tensão-deformação experimentais, desde o início da curva até o ponto de ruptura, utilizando ferramenta do software Origin.

3.6 Ensaios De Desgaste

Amostras transversais dos lingotes obtidos foram testadas por meio de ensaios de desgaste microadesivo por esfera rotativa fixa. As posições testadas, a partir da interface metal/molde estão exibidas na Tabela 3.2 e os detalhes acerca dos ensaios realizados são descritos a seguir.

Tabela 3.2 – Posições transversais a partir da interface metal/molde testadas por meio de ensaios de desgaste.

Ligas	Posições testadas (mm)											
	0,3	2	5	8	13	15	22	30	37	43	49	60
Al-3,2%Bi	-	•	•	•	•	-	•	•	-	•	-	•
Al-3,2%Bi-3%Cu	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
Al-3,2%Bi-3%Zn	•	•	•	•	•	-	•	•	-	•	-	•

Uma esfera de aço (AISI 52100) com diâmetro de 25,4 mm e dureza de 818 HV, rotaciona contra uma amostra, produzindo uma cratera com formato de calota esférica. A esfera é fixada a um eixo rotativo e a amostra é pressionada contra a esfera giratória por meio de cargas de teste colocadas no suporte fixo na outra extremidade (oposta ao porta-amostra). Na medida em que a duração do teste (número de rotações ou distância de deslizamento) aumenta, o tamanho da calota tende a aumentar. A velocidade de deslizamento da esfera utilizada foi de 0,33 m/s (250 RPM) e a carga de contato normal aplicada foi de 0,9 N. O volume de desgaste (V) é calculado de

acordo com Equação 1, onde d é o diâmetro da calota e R é o raio da esfera [95].

$$V = \frac{\pi \cdot d^4}{64 \cdot R} \quad (\text{Eq. 2})$$

A Figura 3.8 representa um esquema do ensaio de desgaste, com a montagem do aparato e dimensões dos corpos de prova. A rotação foi ajustada com o auxílio de um tacômetro digital (MINIPA – T-2238A). As imagens das calotas esféricas foram feitas com um estereomicroscópio Olympus SZ61 com câmera acoplada de mesma marca, modelo LC30. Os diâmetros das calotas foram medidos (quatro medidas por calota), utilizando o software ImageJ.

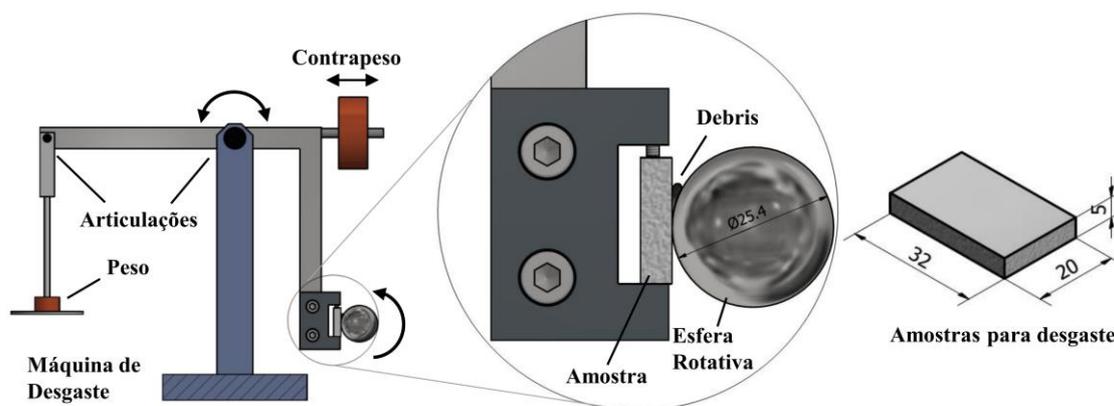


Figura 3.8 – Representação esquemática do ensaio de desgaste e dimensões dos corpos de prova (todas em mm).

As superfícies das amostras para os ensaios de desgaste foram preparadas com sucessivos lixamentos (320, 600, 1200, 1500 e 2500 mesh). Nenhuma solução abrasiva ou lubrificante foi utilizada, buscando, dessa forma permitir a análise dos efeitos microestruturais no comportamento em desgaste, de cada liga, minimizando a presença e interferência de elementos interfaciais diferentes dos constituintes presentes tanto na amostra testada quanto na esfera. Os tempos de ensaios para cada posição testada de cada liga são mostrados na Tabela 3.3. Todos os tempos ensaiados foram realizados em triplicata, para cada posição de interesse, ao longo do comprimento do lingote.

Tabela 3.3 – Tempos de ensaios de desgaste para as ligas Al-Bi(-x).

Ligas	Tempos de ensaios (min)				
	10	20	30	40	60
Al-3,2%Bi	–	●	–	●	●
Al-3,2%Bi-3%Cu	●	●	●	●	●
Al-3,2%Bi-3%Zn	–	●	–	●	●

A liga Al-3,2%Bi-3%Cu foi a primeira liga produzida e analisada, dentre o conjunto de ligas estudadas. Como consequência, um número maior de posições e tempos de ensaio foram realizados para a liga Al-Bi-Cu. Esses ensaios serviram de base para a seleção das posições e tempos a serem testados nas ligas subsequentes (Al-Bi e Al-Bi-Zn), permitindo um melhor planejamento do tempo necessário para testar cada liga. Dessa forma foi possível reduzir os períodos de testes, contribuindo para que os ensaios fossem realizados dentro de faixas de temperatura e umidade mais próximas, minimizando a interferência dessas variáveis ambientais nos resultados, sem prejudicar a obtenção de uma amostragem representativa.

A máquina de desgaste está localizada no Laboratório de Engenharia de Superfícies do Departamento de Engenharia de Materiais – EESC/USP.

3.7 Técnicas de Caracterização

3.7.1 Análise Por Difração De Raios-X (DRX)

A análise de difração é útil sempre que for necessário conhecer o estado da combinação química dos elementos envolvidos ou as fases particulares em que estão presentes. Comparado com a análise química comum, o método de difração tem vantagens adicionais: geralmente é muito mais rápido, requer apenas uma amostra muito pequena, além de ser um teste não destrutivo [96].

Antes de realizar os ensaios de desgaste, as amostras das posições 5 mm, 10 mm, 40 mm e 90 mm de cada lingote foram lixadas com lixas 600 mesh para, em seguida, serem testadas no difratômetro de raios-X, marca Bruker, modelo D8 Advance, com radiação Cu-K α com comprimento de onda de $\lambda = 0,15406$ nm, em intervalo de varredura de 20 a 80° e passo de 2 °·min⁻¹.

A finalidade de se obter os espectros de difração de raios-X (DRX), de diferentes posições ao longo dos lingotes, é de identificar as fases presentes, assim como, correlacionar as intensidades dos picos com as taxas de resfriamento que ocorreram em cada posição analisada. Este equipamento está localizado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) – DEMa/UFSCar.

3.7.2 Simulações CALPHAD

Utilizando o software de simulação termodinâmica Thermo-Calc®, versão 2021a, e base de dados para ligas de alumínio (TCAL7), foi possível simular os sistemas Al-Bi, Al-Bi-Cu e Al-Bi-Zn. Dentre as simulações efetuadas, destacam-se os os diagramas de propriedades, onde é possível observar a variação das proporções de cada fase formada, para cada composição analisada, em função da temperatura para reações e transformações de fases ocorrendo em equilíbrio termodinâmico.

3.7.3 Análises Via MEV Das Calotas De Desgaste

As características da superfície desgastada foram examinadas utilizando microscopia eletrônica de varredura. Dessa forma, podem ser observados aspectos topográficos da superfície desgastada, além de inferida a maneira como cada fase atuou nos mecanismos de desgaste identificados e também a realização de microanálises elementares nas regiões desgastadas. Para tal, foram utilizados detectores de elétrons secundários e retroespalhados, assim como espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS). Para estas análises foram utilizados os microscópios eletrônicos de varredura Philip XL-30 FEG e FEI Inspect S50. Estes equipamentos estão localizados no LCE – DEMa/UFSCar.

No caso de avaliação das superfícies de calotas por MEV, para as ligas Al-Bi e Al-Bi-Zn foram analisados os tempos de desgaste de 20, 40 e 60 min. Para a liga Al-Bi-Cu, foram examinados os tempos de 10 e 60 minutos.

3.8 Raios-X *In Situ*

Análises adicionais foram realizadas especificamente no estudo da liga ternária Al-3,2%Bi-3%Cu por meio de solidificação no dispositivo de radiografia por raios-x SFINX (*Solidification Furnace with IN situ X-ray radiography*), equipado com uma fonte de raios-x com um alvo de molibdênio que fornece um fluxo de fótons com dois picos de energia a 17,4 keV e 19,6 keV. Dessa forma, foi possível a observação das interações entre as fases Al_2Cu e Bi, as quais ocorrem durante o processo de solidificação, assim como identificar transições micromorfológicas da fase rica em Al (α -Al) e parâmetros térmicos em que elas ocorrem. Foram realizadas medidas das velocidades monotéticas da liga Al-Bi-Cu e determinação do tamanho e morfologia das fases minoritárias.

O equipamento de solidificação SFINX (representado nas Figuras 3.9 e 3.10) possui um forno de gradiente tipo Bridgman (GF) chamado de XRMON-GF contendo dois componentes aquecedores controlados independentemente e separados por um “gap” adiabático, coincidindo com a localização da janela fonte de raios-x “*in situ*” de 5 mm².

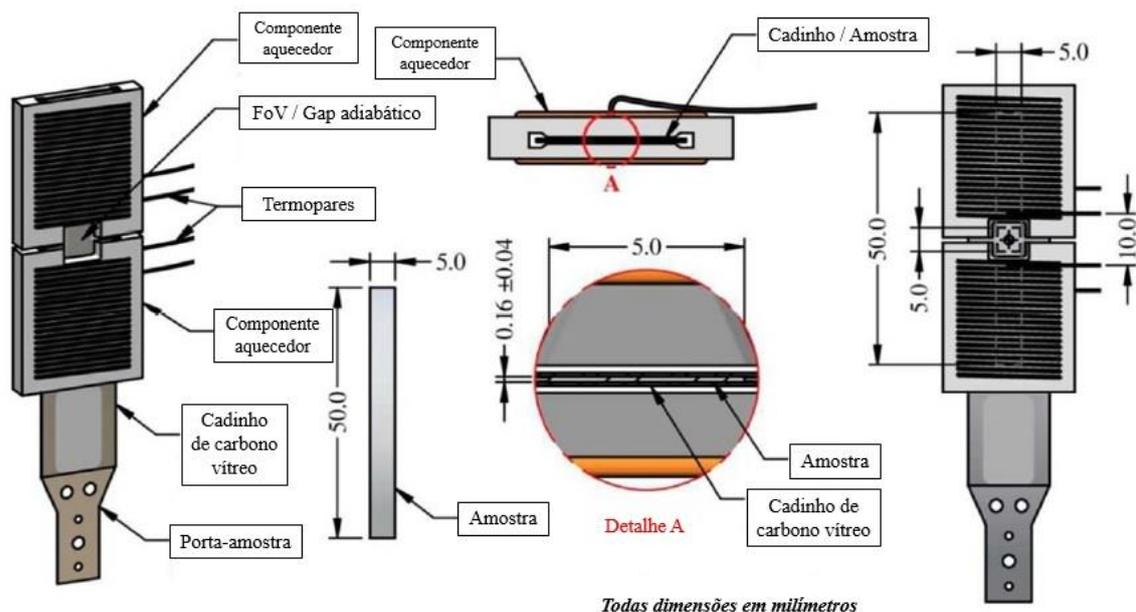


Figura 3.9 – Componentes aquecedores XRMON-GF e configuração cadinho/amostra para solidificação controlada da liga Al-Bi-Cu.

Os aquecedores são controlados e monitorados por meio de termopares embutidos e posicionados simetricamente em cada lado do campo de visão, separados por 10 mm de distância. Uma amostra delgada da liga Al-Bi-Cu (5 mm x 50 mm x 200 μm) foi alocada em um porta-amostra, projetado para maximizar o fluxo de calor, e envolta em um cadinho de carbono vítreo transparente. O cadinho montado foi então fixado dentro da cavidade do componente aquecedor e conectado a um mecanismo que monitora e permite controlar a posição da amostra digitalmente. Uma vez que, as amostras estejam completamente fundidas, no campo de visão, dá-se início a solidificação a partir de uma taxa de resfriamento pré-definida nos aquecedores ou então pelo avanço ou recuo da amostra em direção à zona fria através da aplicação de um gradiente térmico que pode ser constante ou variável.

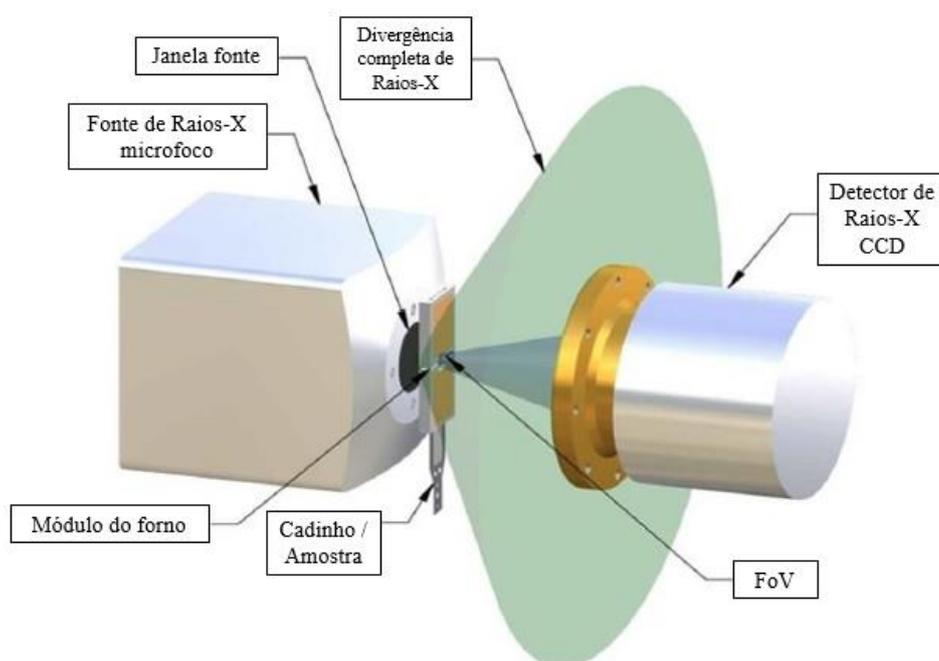


Figura 3.10 – Módulo do forno XRMON-GF: monitoramento de Raios-x “*in situ*”, consistindo de uma fonte de raios-x microfoco com tamanho de ponto de 3 μm operando a $\sim 3\text{W}$ e um detector de raios-x CCD $\leq 6\text{f.p.s.}$, 18 μm por píxel, resolução de 2012 x 1340 pixels.

As amostras ensaiadas (filmagem dos experimentos “*in situ*”) foram extraídas do lingote previamente solidificado direcionalmente, cortadas por eletroerosão à fio atingindo a dimensão de 50 mm x 5 mm e espessura de 0,7 a 1 mm. A espessura desejada (aproximadamente 200 μm) foi atingida após sucessivas etapas de lixamento seguidas de polimento com pasta de diamante de 1 μm .

As sequências de ciclos de fusão/solidificação foram realizadas com diferentes taxas de resfriamento (\dot{T}): 0,01 °C/s; 0,025 °C/s; 0,5 °C/s e 1,0 °C/s.

O dispositivo citado pertence ao grupo IM2NP (*Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence*) localizado na Aix Marseille Université (AMU), em Marselha - França.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Simulações CALPHAD e Perfis Térmicos Experimentais de Solidificação

A seqüência de formação das fases e suas proporções são informações fundamentais para o controle da solidificação de ligas metálicas. Considerando que a adição de terceiros elementos pode variar a seqüência de precipitação do simples ao complexo, o método CALPHAD torna-se uma ferramenta crucial para modelar ligas multicomponentes [97]. Para melhor compreensão das ligas de interesse, as evoluções das frações das fases formadas em função da temperatura são apresentadas na Figura 4.1. Os cálculos termodinâmicos de equilíbrio foram realizados com emprego da base de dados TCAL7.

Para a liga monotética Al-3,2% nota-se a ocorrência da reação monotética $L_1 \rightarrow \alpha\text{-Al} + L_2$, prevista na temperatura monotética, T_M , de 658 °C. As linhas geradas pela ferramenta CALPHAD “diagrama de propriedades” – Figura 4.1a confirmam a sequencia descrita, com o líquido L_2 transformando-se em Bi na temperatura de 270,2 °C. A fração prevista de Bi é de 3,2 %.

Já no caso da liga Al-3,2%Bi-3%Cu (Figura 4.1 (b)) a reação monotética binária ($L_1 \rightarrow \alpha\text{-Al} + L_2$) é prevista a uma temperatura inferior, caracterizada pela estabilização dos patamares FCC_A1 e LIQUID#2 em torno de 570 °C. A temperatura *liquidus*, T_L , é de 650 °C e o líquido L_2 transforma-se em Bi à 270,2 °C.

A seqüência evolutiva de frações de fases da liga Al-3,2%Bi-3%Zn (Figura 4.1 (c)) mostra uma reação monotética binária ocorrendo a uma temperatura de 652 °C e temperatura *liquidus* de 653,3 °C. A precipitação de Bi ocorre a uma temperatura inferior, de 239,2 °C, se comparada às demais ligas. Não há evidências, portanto, de reações monotéticas ternárias ao longo do resfriamento das ligas estudadas de acordo com estes resultados de simulações em condições de equilíbrio.

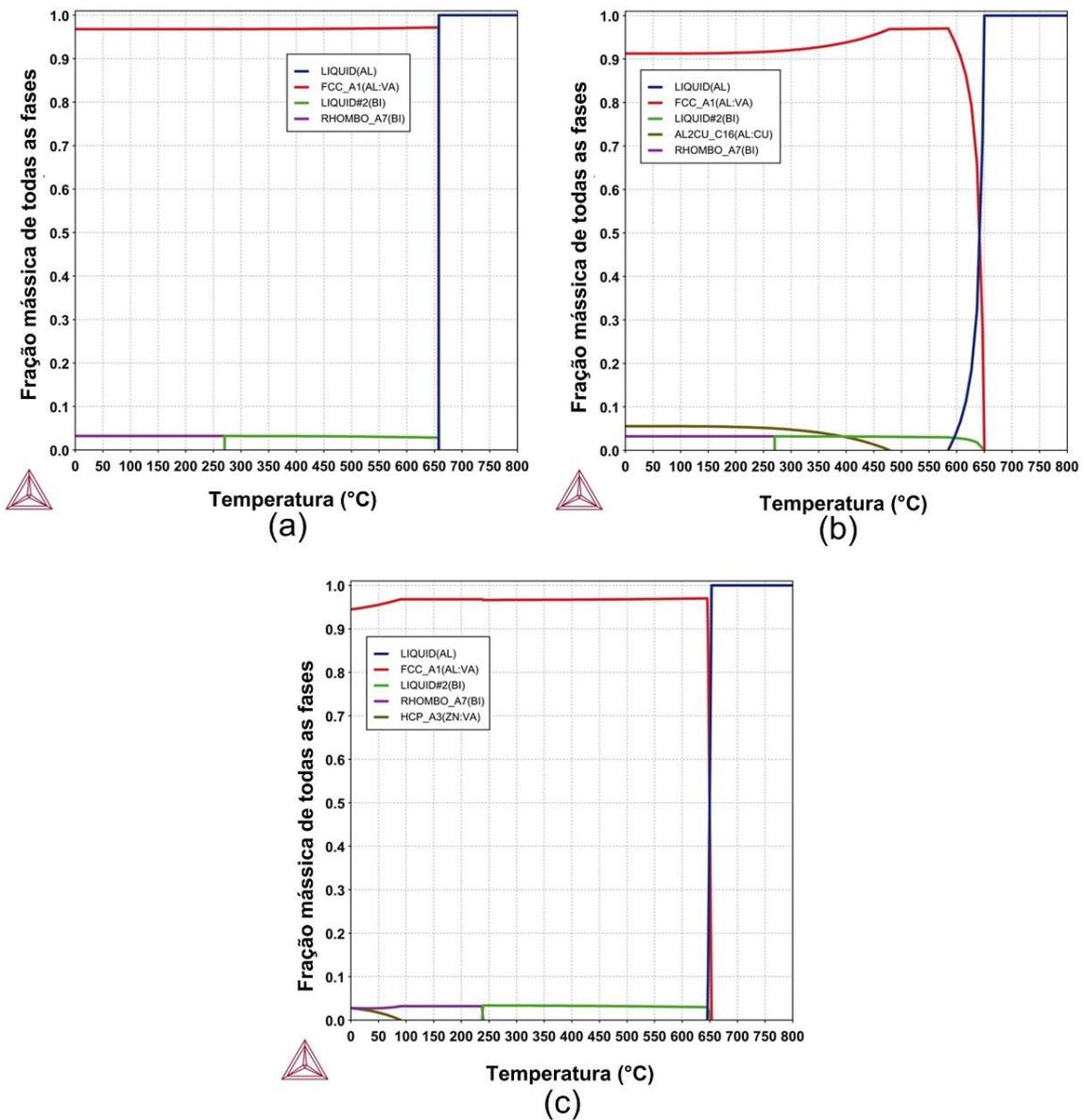


Figura 4.1 – Diagramas de Propriedades (solidificação em equilíbrio) das ligas: (a) Al-3,2%Bi; (b) Al-3,2%Bi-3%Cu; (c) Al-3,2%Bi-3%Zn.

A Figura 4.2 mostra detalhamentos dos diagramas de propriedades para fração mássica <math><10\%</math>. Dessa forma, a visualização das fases minoritárias é facilitada.

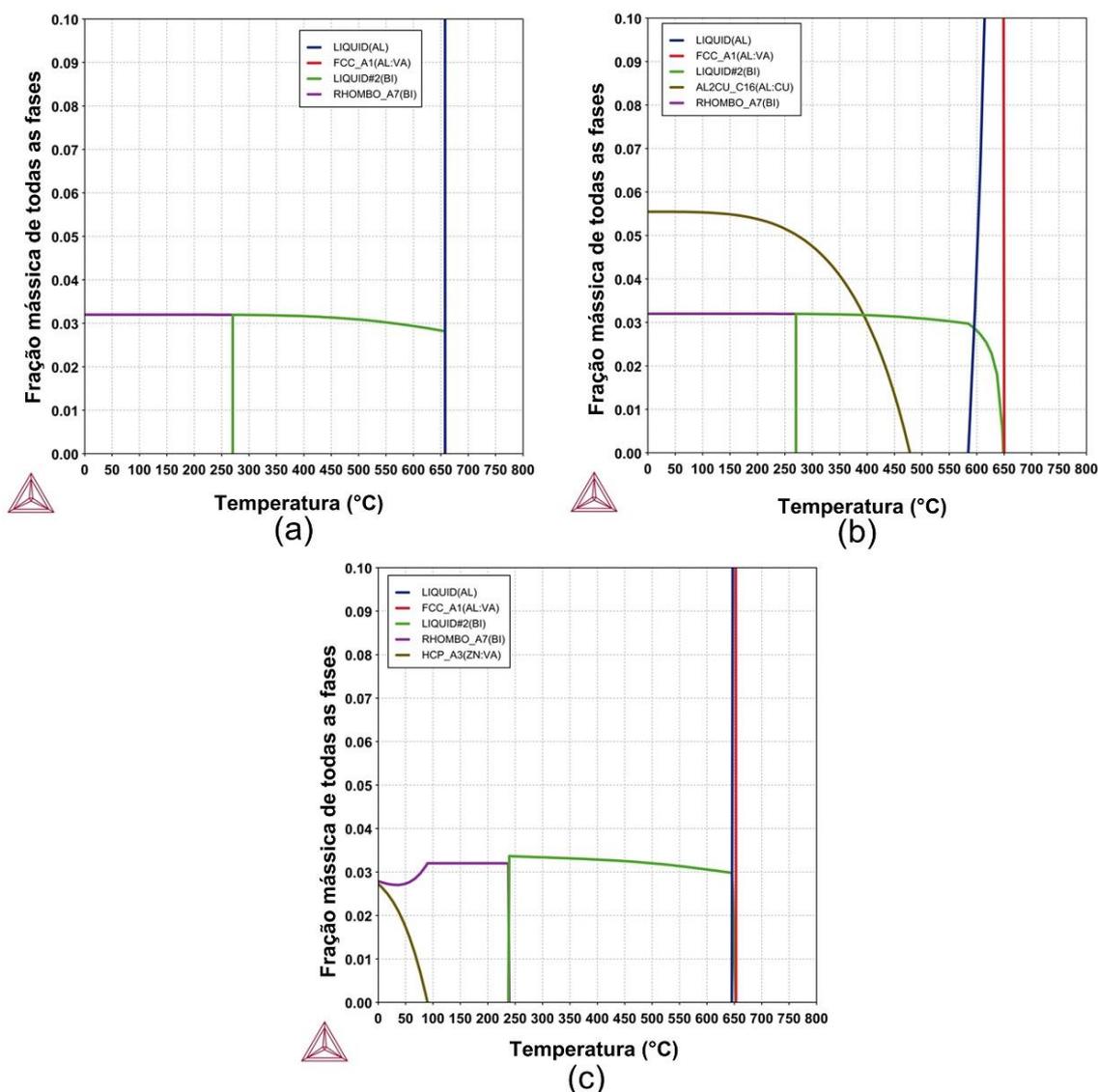
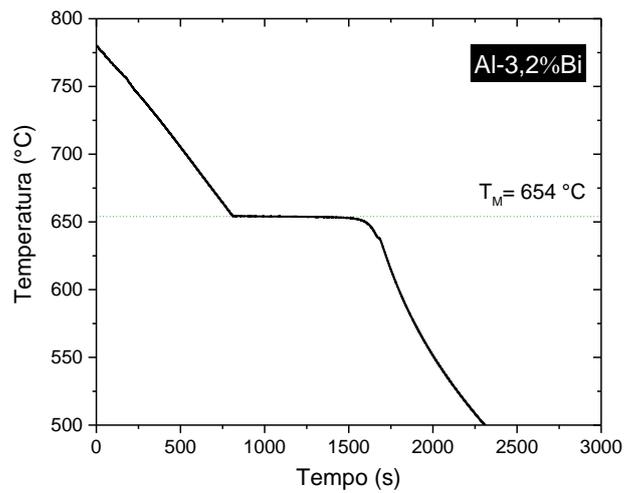


Figura 4.2 – Detalhes dos diagramas de Propriedades (solidificação em equilíbrio), para fração mássica <10 %, das ligas: (a) Al-3,2%Bi; (b) Al-3,2%Bi-3%Cu; (c) Al-3,2%Bi-3%Zn.

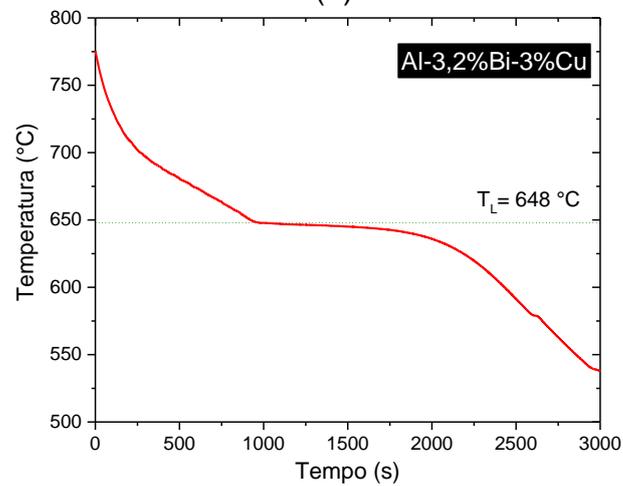
Foi tentada ainda a aplicação do modelo de Scheil. O modelo de Scheil pode resultar em informações relevantes uma vez que considera condições de solidificação fora do equilíbrio, com base nas seguintes premissas principais: i. ausência de difusão na fase sólida; ii. difusão rápida no líquido resultando na mistura completa do soluto. No entanto, os gráficos de Scheil para as ligas estudadas falharam com as bases de dados TCAL7 e TCAL5. Os cálculos retornaram erros antes de terminar, dessa forma não sendo apresentados nesta Seção.

Para a determinação dos parâmetros térmicos de solidificação torna-se essencial o conhecimento das temperaturas de transformação de interesse para as ligas de estudo. Para tanto, foram realizados experimentos controlados de determinação das curvas de resfriamento, cujos resultados são mostrados na Figura 4.3. As mudanças de inclinação foram bem nítidas no sentido de indicar as temperaturas de transformação: $T_M = 654 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_L = 648 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_L = 651 \text{ }^\circ\text{C}$ para as ligas Al-Bi, Al-Bi-Cu e Al-Bi-Zn respectivamente. Portanto, essas temperaturas foram adotadas como referências para determinação experimental de v e \dot{T} . Nos 3 casos, as temperaturas de transformação estão associadas ao crescimento da fase α -Al.

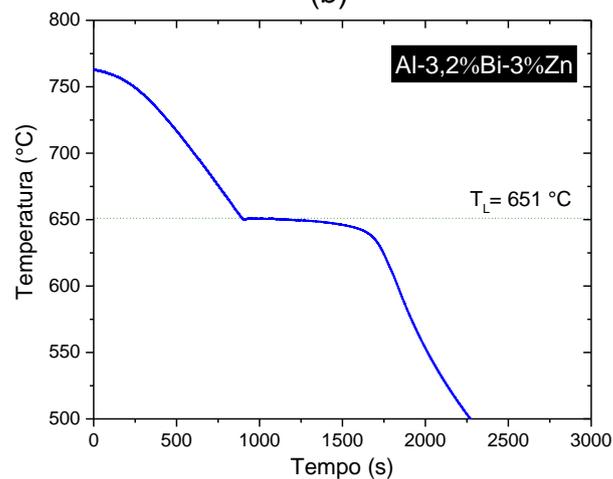
Ressalta-se ainda que estas temperaturas experimentais tiveram ótima equivalência com aquelas determinadas pelo método CALPHAD.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.3 – Curvas de resfriamento das ligas: (a) Al-3,2%Bi; (b) Al-3,2%Bi-3%Cu; (c) Al-3,2%Bi-3%Zn.

A Figura 4.4 mostra os perfis térmicos experimentais registrados no processo de solidificação direcional transiente das 3 ligas. Nota-se em todos os

casos que para termopares mais próximos da base refrigerada (posição 5mm por exemplo) a variação de temperatura é mais acentuada para um mesmo intervalo de tempo, conforme esperado. Isso se deve a uma maior condutância térmica nestas posições, consequência da menor resistência térmica da camada solidificada, a qual ainda é relativamente fina nos instantes iniciais de solidificação. Esses perfis foram registrados e examinados de tal forma que pudessem ser determinados v e \dot{T} a partir deles.

São apresentados resultados de 5 experimentos de solidificação (Ligas 1 a 5). Isso porque mais 2 lingotes precisaram ser gerados para as ligas ternárias. Essa necessidade deveu-se à retirada de corpos de prova de tração, o que não foi possível de ser feito adequadamente com os primeiros lingotes de cada liga ternária.

Em todos os experimentos pode ser notado um perfil de temperaturas associado com tempo 0 s. Esse tipo de gradiente inicial é inerente ao dispositivo utilizado. Dessa forma, o termopar mais próximo da interface metal/molde foi aquele tomado como referência para temperatura inicial.

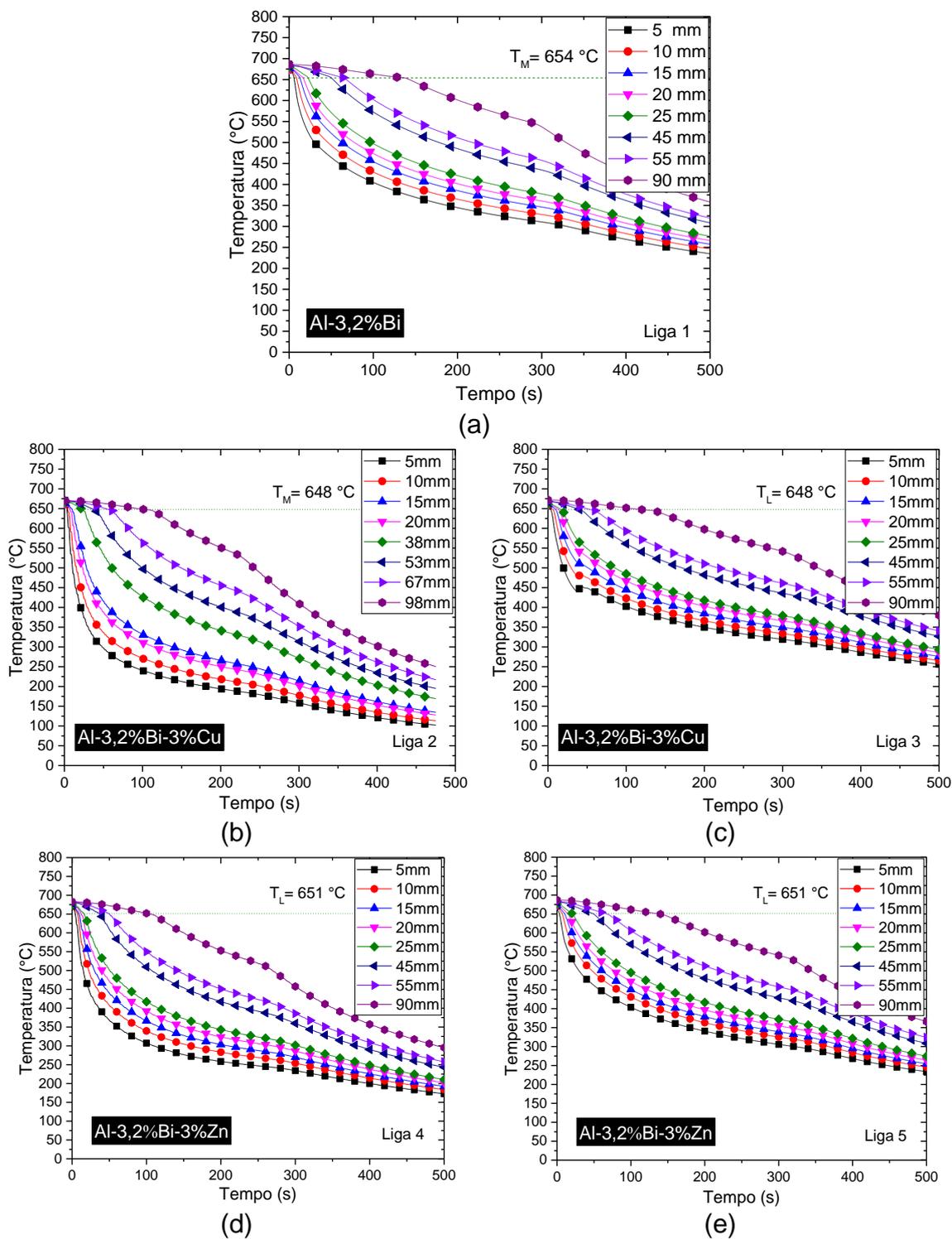
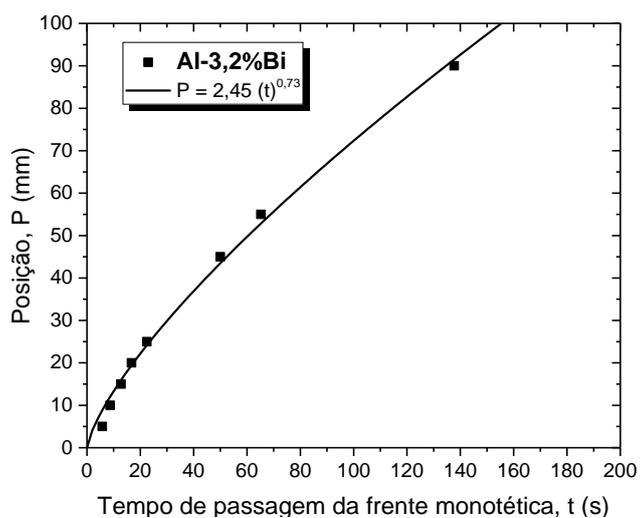


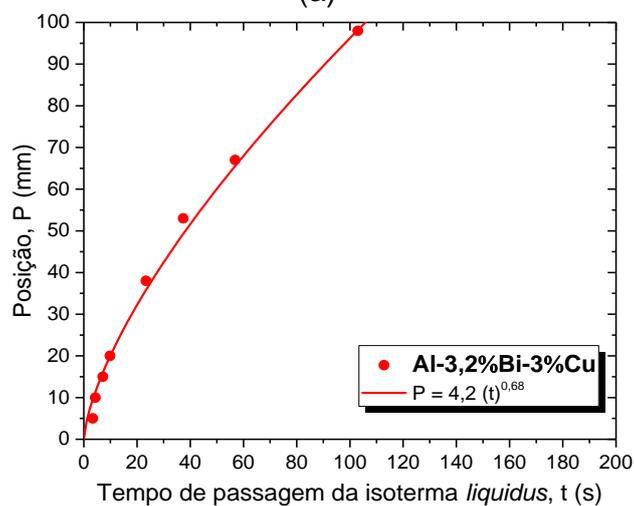
Figura 4.4 – Perfis Térmicos de solidificação direcional das ligas: (a) Al-3,2%Bi; (b) e (c) Al-3,2%Bi-3%Cu; (d) e (e) Al-3,2%Bi-3%Zn.

4.2 Parâmetros Térmicos de Solidificação

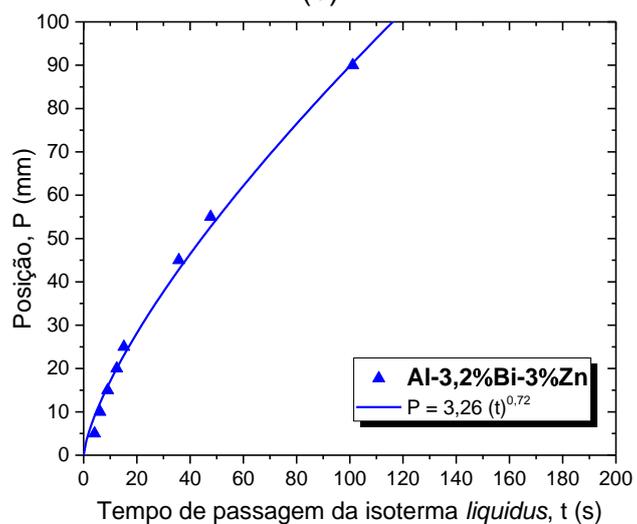
As Figuras 4.5 e 4.6 mostram as evoluções dos tempos (t) de passagem das isothermas monotética e *liquidus* em relação à posição (P) da interface metal/molde. A qualidade dos ajustes $P=f(t)$ é bastante satisfatória nos 3 casos apresentados. Se considerados tempos de até 10 s, as 3 ligas mostram perfis bastante próximos, os quais vão se afastando entre eles para tempos maiores. Enquanto as ligas ternárias mostram perfis bastante próximos, a liga binária Al-Bi mostra um perfil mais lento. Ou seja, se considerada uma mesma posição, tempos maiores de passagem correspondem a esta liga.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.5 – Deslocamento da frente de solidificação das ligas: (a) Al-3,2%Bi; (b) Al-3,2%Bi-3%Cu e (c) Al-3,2%Bi-3%Zn.

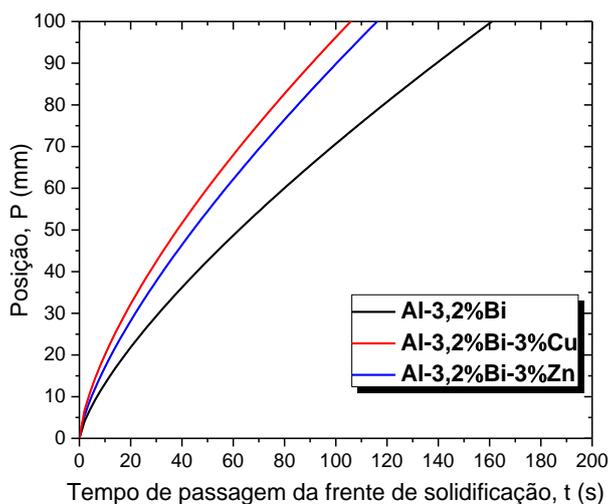
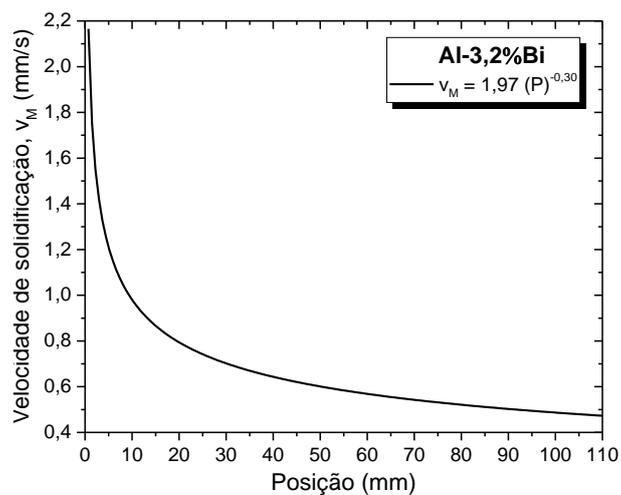


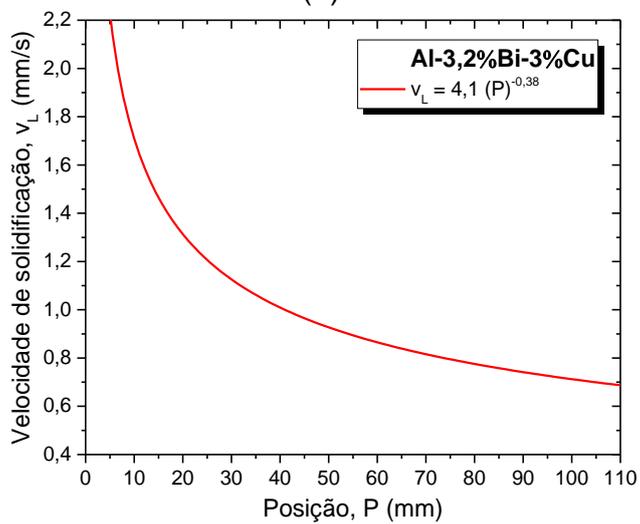
Figura 4.6 – Consolidação dos resultados das 3 ligas Al-3,2%Bi; Al-3,2%Bi-3%Cu e Al-3,2%Bi-3%Zn no que tange ao deslocamento da frente de solidificação.

No sentido de estabelecer um padrão das ligas estudadas neste trabalho, a liga binária refere-se a v_M ao passo que as ligas ternárias a v_L . Quando se fala de um modo geral de velocidade de solidificação, v , refere-se a ambas. Como ambas v_M e v_L envolvem frentes de solidificação α -Al em contato com L_2 (líquido rico em Bi), a avaliação do efeito cinético do deslocamento de α -Al no crescimento das gotas de Bi é válida para os três casos.

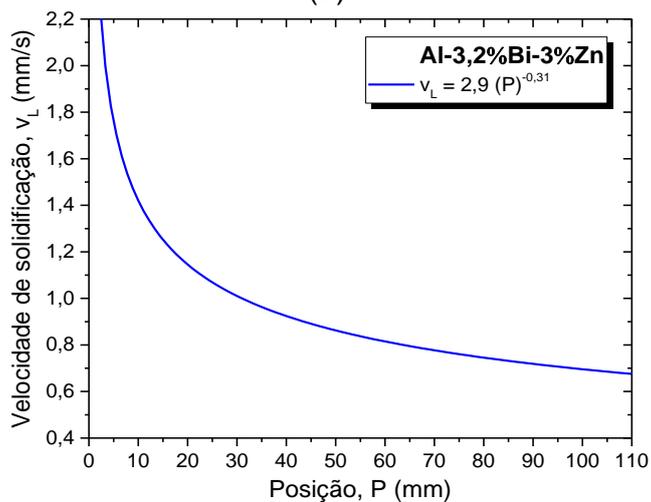
Sabendo que a velocidade de solidificação advém dos gráficos Pxt (Figuras 4.5 e 4.6) nota-se nas Figuras 4.7 e 4.8 um mesmo comportamento experimental, se comparadas as 3 ligas. Ou seja, a liga contendo cobre (Cu) parece proporcionar um melhor contato entre o metal líquido e o molde, resultando em velocidades de solidificação mais elevadas.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.7 – Velocidade de avanço da frente de solidificação das ligas: (a) Al-3,2%Bi; (b) Al-3,2%Bi-3%Cu e (c) Al-3,2%Bi-3%Zn.

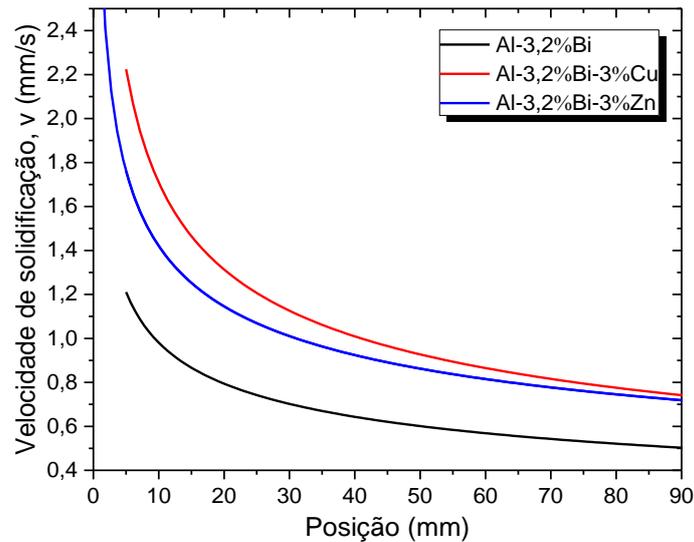
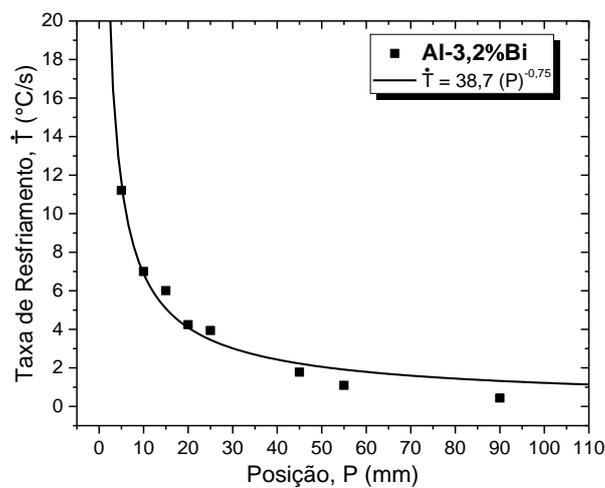


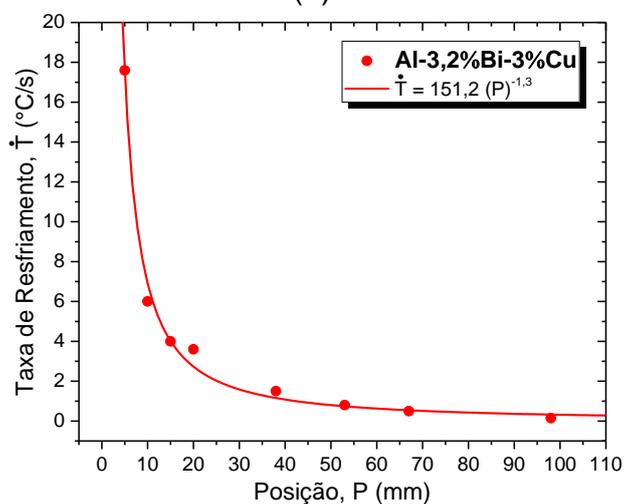
Figura 4.8 – Comparação das velocidades de avanço da frente de solidificação das ligas: Al-3,2%Bi; Al-3,2%Bi-3%Cu e Al-3,2%Bi-3%Zn.

Os perfis de taxa de resfriamento (Figuras 4.9 e 4.10) relacionados com a passagem da frente de solidificação se mostram bastante verticais nos primeiros 10 mm solidificados. A partir da posição 30 mm todos os perfis se estabilizam com alterações menores de valores a partir desse ponto. Funções do tipo potência mostram-se representativas dos pontos experimentais, assim como observado no caso das velocidades de solidificação.

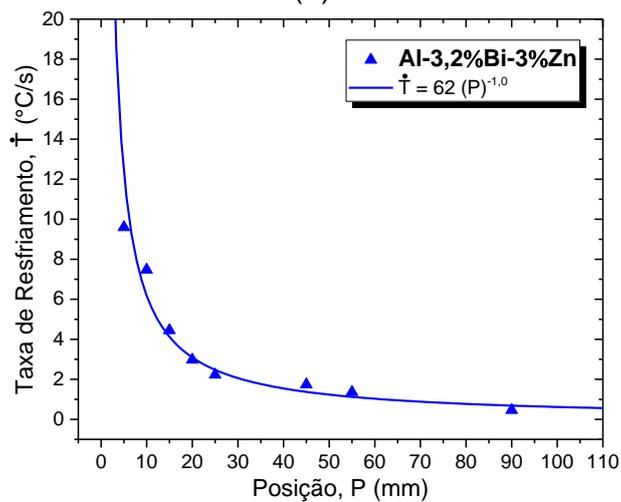
Embora os 3 perfis sejam relativamente próximos, valores mais elevados de taxa de resfriamento podem ser observados para a liga contendo cobre nas posições mais próximas da base refrigerada.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.9 – Evolução da taxa de resfriamento a partir da base refrigerada para as ligas: (a) Al-3,2%Bi; (b) Al-3,2%Bi-3%Cu e (c) Al-3,2%Bi-3%Zn.

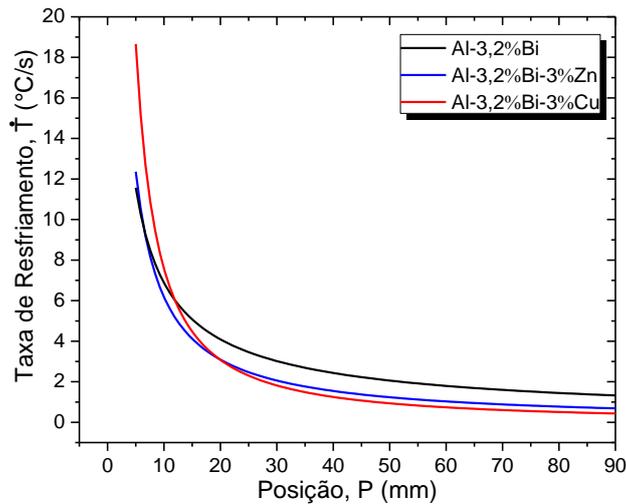


Figura 4.10 – Evolução comparativa dos perfis de taxa de resfriamento das ligas Al-3,2%Bi; Al-3,2%Bi-3%Cu e Al-3,2%Bi-3%Zn.

4.3 Caracterização Da Macroestrutura E Da Microestrutura

Na Figura 4.11 são exibidas as macroestruturas resultantes dos experimentos de solidificação direcional vertical ascendente das ligas Al-3,2%Bi; Al-3,2%Bi-3%Cu e Al-3,2%Bi-3%Zn.

Para as 3 composições analisadas foram observadas, nos planos médios longitudinais, macroestruturas predominantemente colunares, caracterizadas por grãos que cresceram coincidentemente à direção de extração de calor (e sentido oposto), perpendicularmente à chapa resfriada (chapa-molde). No entanto foi observada a presença de poucos grãos equiaxiais mais próximos do topo das peças fundidas.

Lingotes com macroestrutura colunar são anisotrópicos, diferentemente dos lingotes de macroestrutura predominantemente equiaxial, que são isotrópicos. Dessa forma é mais fácil realizar processos de conformação, como laminação e forjamento em lingotes cuja estrutura consiste em cristais equiaxiais do que em lingotes com uma estrutura de cristais colunares. Isso não significa necessariamente que seja sempre desejável que as estruturas fundidas consistam em cristais equiaxiais. Por exemplo, as lâminas de turbinas a gás para uso em altas temperaturas e materiais magnéticos são facilmente danificadas se possuírem em sua estrutura cristais equiaxiais. Neste caso, é

preferível que o metal seja constituído apenas de cristais colunares unidireccionais [98].

É possível observar que a macroestrutura da liga Al-3,2%Bi-3%Cu possui grãos colunares mais estreitos que as outras duas composições, isso se deve provavelmente às maiores taxas de resfriamento e velocidades de crescimento obtidas no preparo dessa liga, como pode ser visto nas Figuras 4.8 e 4.10.

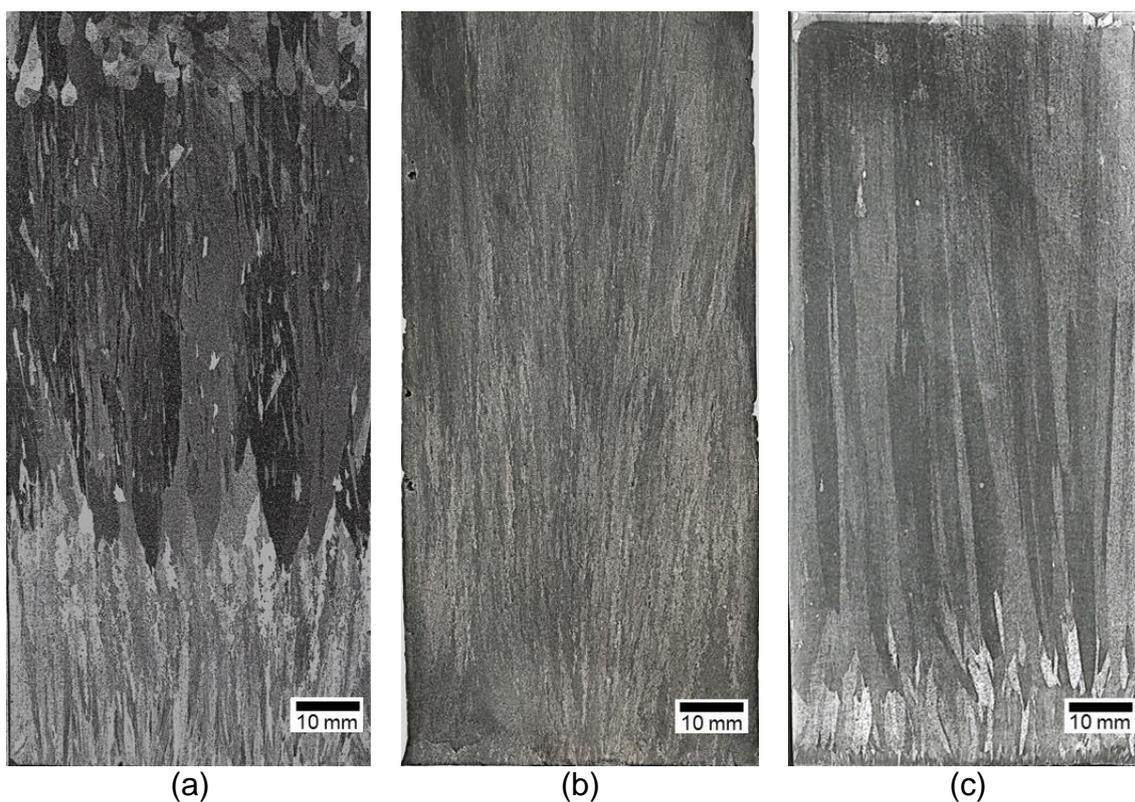


Figura 4.11 – Macrografias das ligas: (a) Al-3,2%Bi; (b) Al-3,2%Bi-3%Cu e (c) Al-3,2%Bi-3%Zn.

A Figura 4.12 mostra os difratogramas de raios-X (DRX) obtidos para amostras das 3 ligas do presente estudo, quais sejam: Al-3,2%Bi (Figura 4.12a), Al-3,2%Bi-3%Cu (Figura 4.12b) e Al-3,2%Bi-3%Zn (Figura 4.12c). Foram analisadas 4 posições representativas, obtidas por cortes transversais, tendo como referência a interface metal/molde ($P = 0$ mm) de cada uma das ligas, ou seja, amostras cujas microestruturas foram formadas a partir de taxas de resfriamento muito distintas.

Como esperado, as fases α -Al e Bi prevaleceram ao longo das indexações dos padrões de difração da Figura 4.12. Para a liga Al-Bi-Zn as fases contendo Zn não puderam ser distinguidas. O Zn está provavelmente em solução sólida devido às condições de solidificação fora do equilíbrio sob as quais a liga Al-3,2%Bi-3%Zn foi obtida. Isso pode preservar os átomos de Zn saturados na matriz α -Al. Além disso, a solubilidade do Zn no Al é bastante elevada, conforme relatado por Mondolfo [80].

Fases como Al_2Cu (para a liga Al-Bi-Cu) e AlFeSi também foram identificadas. A fase AlFeSi origina-se da presença de Si e Fe como impurezas nos elementos, comercialmente puros, utilizados no preparo das ligas.

Picos de Al_2Cu de menor intensidade surgem da nucleação desta fase no decorrer da solidificação da liga Al-Bi-Cu. Os picos de baixa intensidade sugerem que a reação $L_{\text{Al}} \rightarrow \text{Al}_2\text{Cu} + (\text{Al}) + L_{\text{Bi}}$ ocorreu apenas parcialmente na liga Al-3,2%Bi-3%Cu durante a solidificação graças à relativa alta solubilidade do Cu na fase rica em Al, embora essa reação pudesse ser esperada devido à proximidade do sistema Al-Bi ao se analisar a liga ternária Al-Bi-Cu [99, 100]. Considerando o baixo teor de Cu adicionado à liga, a elevada solubilidade do Cu em Al e o processo de solidificação da liga, que se deu fora de equilíbrio, mesmo que a simulação termodinâmica (em equilíbrio) não preveja a formação de Al_2Cu durante a reação monotética (Figura 4.1 (b)), esta parece ter ocorrido.

As microestruturas da liga Al-3,2%Bi-3%Cu e das demais ligas poderão ser observadas e melhor compreendidas na seção 4.4 (Figura 4.22).

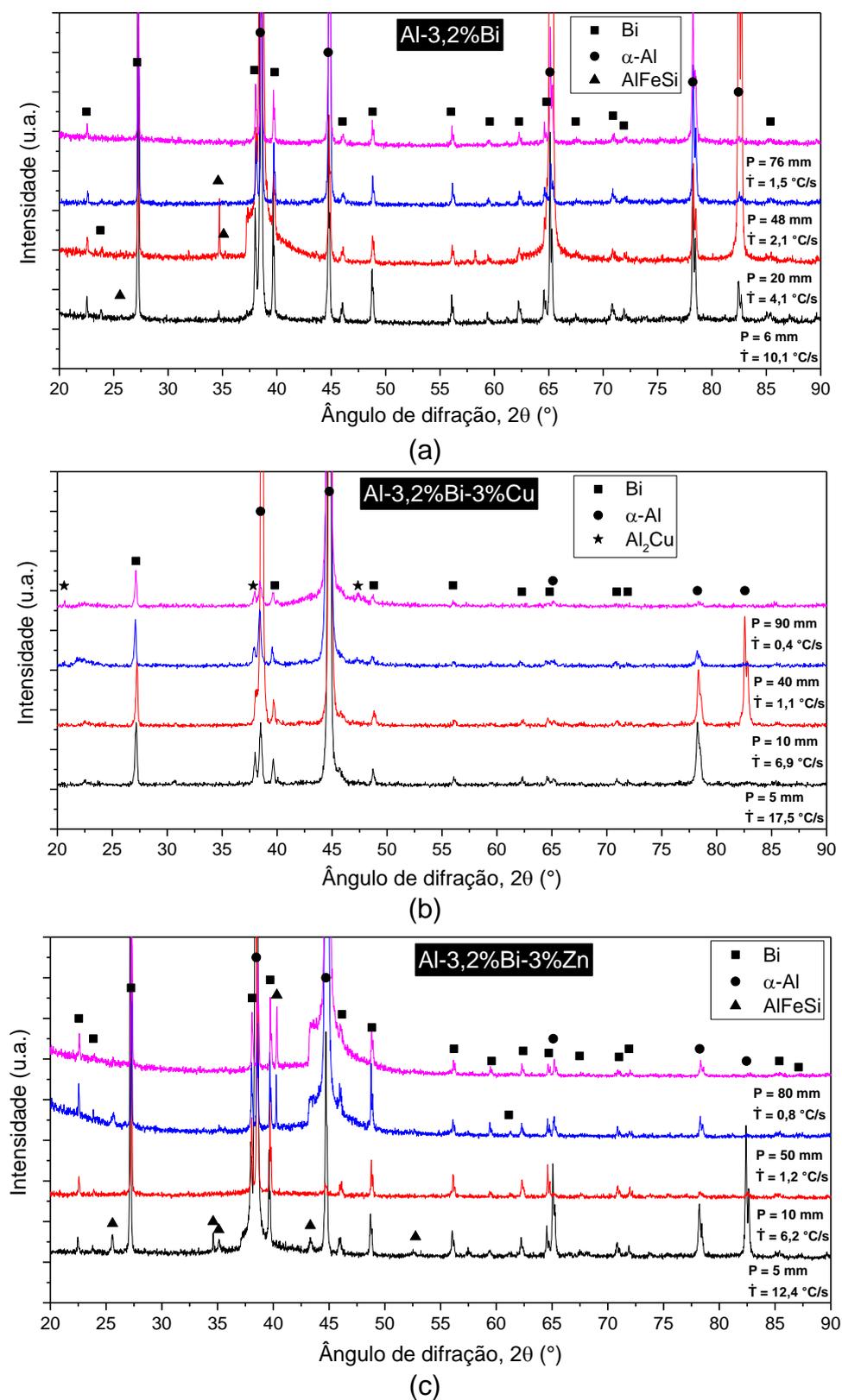


Figura 4.12 – Difratoformas de Raios-X de diferentes posições representativas das ligas solidificadas direcionalmente: (a) Al-3,2%Bi; (b) Al-3,2%Bi-3%Cu e (c) Al-3,2%Bi-3%Zn.

Micrografias de microscopia óptica em 2 diferentes posições ($P = 5 \text{ mm}$ e 70 mm) e ampliações (200 e 500 X) são mostradas nas Figuras 4.13, 4.14 e 4.15, para as ligas Al-Bi, Al-Bi-Cu e Al-Bi-Zn, respectivamente.

As regiões associadas às microestruturas são aquelas indicadas pelas linhas horizontais das macroestruturas. As posições escolhidas mostram as diferenças microestruturais em duas regiões da liga produzida, ou seja, mais próximas da superfície refrigerada (Base) e, portanto, correspondendo a maiores taxas de solidificação, e mais distantes, ou seja, desenvolvidas em menores taxas de solidificação. Pode ser visto que as partículas Bi são maiores para regiões mais distantes da base da peça fundida, isto é, para regiões com uma taxa de resfriamento mais baixa. Este comportamento foi explicado por Ratke e coautores [8] onde é descrito que taxas elevadas provocam o aprisionamento dos glóbulos de Bi, impedindo o crescimento por mecanismos de difusão e coalescimento. Em oposição, taxas de resfriamento baixas permitem o crescimento difusional (maior tempo de difusão) por colisão e coalescimento dos glóbulos de Bi.

Para as medições dos parâmetros microestruturais do presente estudo (λ_{Bi} e d_{Bi}), foram utilizadas imagens obtidas por MEV, com exceção da liga binária (Al-3,2%Bi), os quais foram determinados com base nas imagens de ótico.

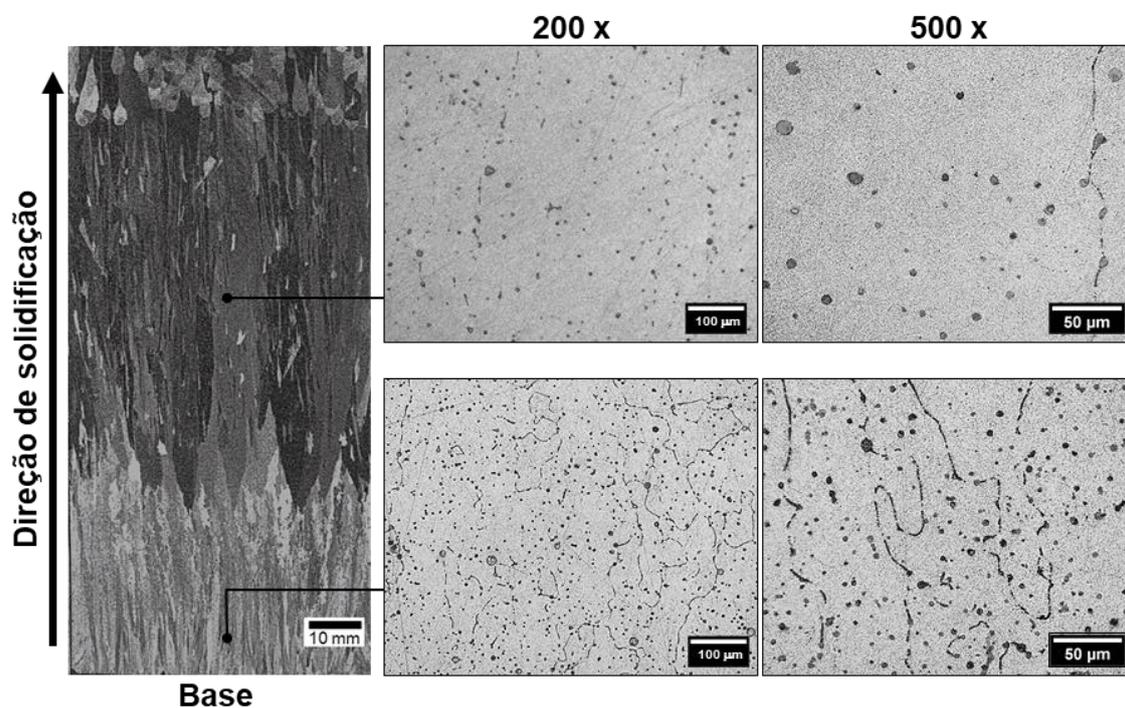


Figura 4.13 – Macroestrutura e micrografias ópticas de amostras longitudinais das posições 5 mm e 70 mm da liga Al-3,2%Bi solidificada direcionalmente.

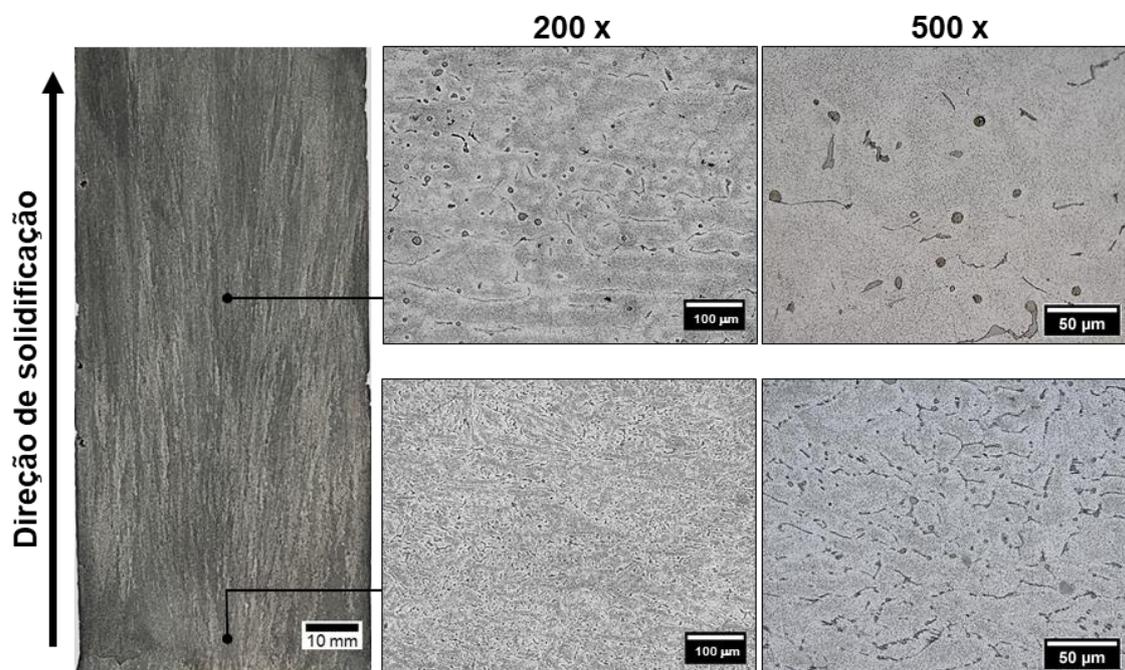


Figura 4.14 – Macroestrutura e micrografias ópticas de amostras longitudinais das posições 5 mm e 70 mm da liga Al-3,2%Bi-3%Cu solidificada direcionalmente.

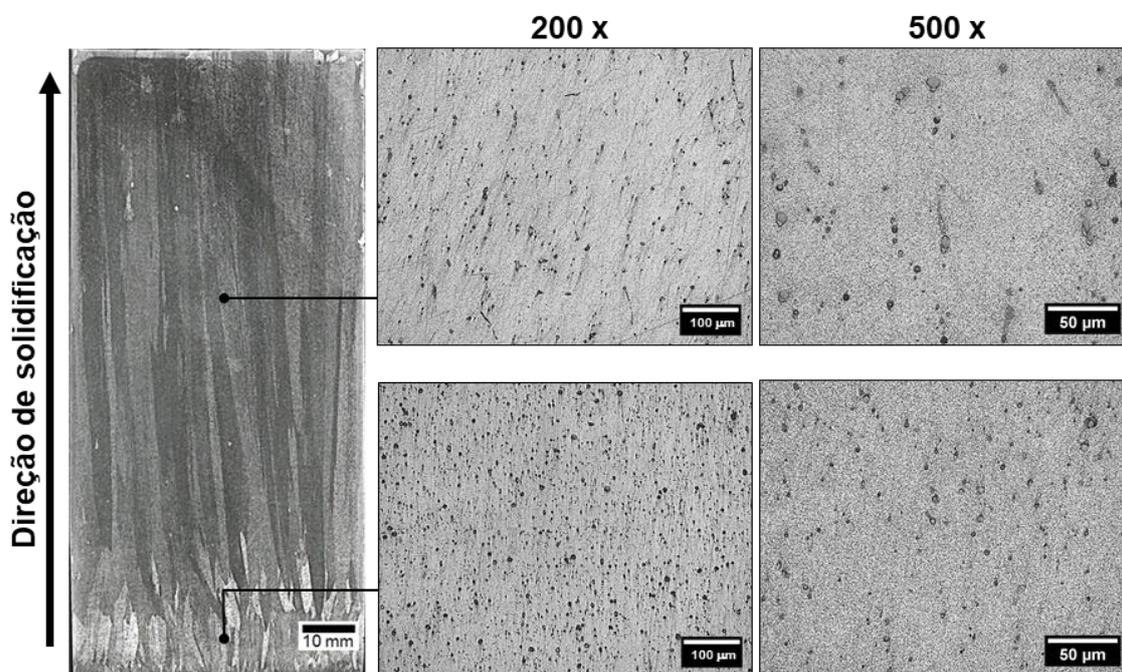


Figura 4.15 – Macroestrutura e micrografias ópticas de amostras longitudinais das posições 5 mm e 70 mm da liga Al-3,2%Bi-3%Zn solidificada direcionalmente.

4.3.1 Análise Da Transição Celular-Dendrítica Da Liga Al-3,2%Bi-3%Cu

Amostras obtidas a partir de cortes de lingote da liga Al-3,2%Bi-3%Cu, obtidas por meio de solidificação direcional vertical ascendente, foram preparadas para análises complementares de solidificação no dispositivo de radiografia por raios-x SFINX (*Solidification Furnace with IN situ X-ray radiography*) pertencente ao grupo IM2NP (Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence) localizado na Aix Marseille Université (AMU), em Marselha - França.

Das 3 composições, objeto deste estudo, apenas a liga contendo cobre foi analisada por essa técnica. Isso foi possível, graças à colaboração internacional já existente entre o grupo francês e o grupo brasileiro desde 2015 (projeto CAPES-COFECUB N. 857/15) e manifestada, nesta ocasião, por meio de dois projetos de doutorado sanduiche.

Sequências de ciclos de fusão/solidificação foram realizadas com diferentes taxas de resfriamento (\dot{T}): 0,01 °C/s; 0,025 °C/s; 0,5 °C/s e 1,0 °C/s.

Sucessivas imagens, da interface sólido-líquido, foram registradas para mostrar a evolução da solidificação da liga Al-3,2%Bi-3%Cu em função do tempo. Algumas imagens características são mostradas na Figura 4.16. Foi possível identificar o contraste caracterizando duas regiões principais, quais sejam: dendritas α -Al (cinza claro) cercadas por um líquido contendo soluto (cinza escuro) como pode ser visto em Figura 4.16 (a). Devido à rejeição de soluto durante a solidificação, a camada limite enriquecida com soluto (cinza escuro) é visível logo adiante da frente de solidificação. As eventuais mudanças na microestrutura e na morfologia de solidificação durante o crescimento são visíveis. As gotículas do líquido Bi formadas a partir da reação monotética L_1 (Al-Bi-Cu) \rightarrow L_2 (Bi) + α -Al estão evidenciadas nas imagens como pontos pretos (Figura 4.16 (b)).

Diversas características da microestrutura e parâmetros térmicos de solidificação podem ser obtidas das imagens *in situ*, ou seja, a velocidade de solidificação α -Al, o gradiente térmico e o raio das partículas de Bi. Durante os experimentos, um gradiente de temperatura constante, G , é imposto. Diversas taxas de resfriamento são aplicadas para induzir a solidificação das amostras. A velocidade de solidificação instantânea $v(y,t)$ é medida usando os comprimentos transversais solidificados em duas radiografias de raios-X sucessivas em função do tempo. Para cada experimento (ou seja, para cada taxa de resfriamento), três dendritas α -Al são monitoradas e suas velocidades medidas (Figura 4.16 (c)).

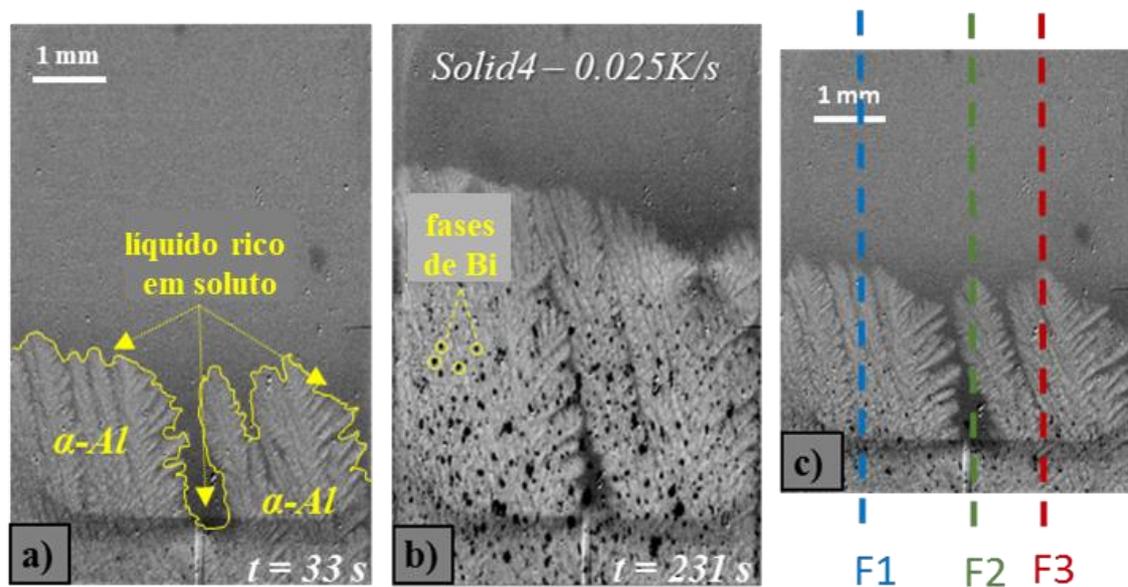


Figura 4.16 – Radiografias típicas da solidificação da liga Al-3,2%Bi-3%Cu sob uma taxa de resfriamento de 0,025 °C/s e um gradiente de temperatura aplicado de 7,5 °C/mm: (a) crescimento de dendritas α -Al em tempo (t) = 33 s após o início do resfriamento; (b) Gotículas de Bi dispersas no α -Al em t = 231 s e (c) monitoramento da frente de solidificação com base em três linhas ao longo do campo de visão (F1, F2, F3).

O monitoramento das frentes de solidificação α -Al realizados em 4 testes de amostras diferentes, com taxas de resfriamento distintas, permitiu traçar as velocidades médias de deslocamento das dendritas α -Al em função do tempo, como pode ser visto nas Figuras 4.17 e 4.18. Os experimentos foram classificados como resfriamento intermediário/rápido para taxas de resfriamento mais altas (0,5 °C/s e 1,0 °C/s) na Figura 4.17 e como resfriamento lento para taxas de resfriamento mais baixas (0,01 °C/s e 0,025 °C/s) na Figura 4.18.

Embora algumas flutuações experimentais inevitáveis nos valores de v possam ser vistas na Figura 4.17, o processo em condições de resfriamento intermediário/rápido parece ser bastante estável no que diz respeito a este parâmetro. Por exemplo, as velocidades de solidificação variam de 200 a 300 $\mu\text{m/s}$ para a amostra solidificada a uma taxa de 0,5 °C/s. Nem a aceleração nem a desaceleração da frente α -Al foram notadas aqui. Todas as frentes

dendríticas escolhidas demonstraram um perfil semelhante em valor e evolução de v . Em contraste, o perfil de velocidade de solidificação relacionado com a amostra solidificada a $1,0\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ exibe claramente uma aceleração inicial até se estabilizar em valores v em torno de $400\text{ }\mu\text{m/s}$. No entanto, é importante notar que o patamar da velocidade de solidificação é atingido logo após 6 segundos de resfriamento quando o experimento dura cerca de 14 s. Neste caso, a aceleração é devida à etapa transitória quando a taxa de resfriamento é aplicada, logo seguida pelo crescimento estacionário.

O comportamento é diferente para as velocidades de solidificação medidas nas amostras solidificadas sob taxas de resfriamento mais baixas, conforme observado na Figura 4.18. A velocidade diminui durante os experimentos. O acúmulo contínuo de solutos (Bi e Cu: elementos mais densos em comparação ao Al) no líquido, imediatamente à frente da frente de solidificação, pode contribuir para a desaceleração da velocidade. No caso de taxas de resfriamento rápidas e intermediárias, o acúmulo de soluto na interface sólido-líquido não é suficiente para induzir uma diminuição da velocidade de crescimento durante o crescimento da frente dendrítica e o efeito da convecção é minimizado devido à alta velocidade comparada ao fluxo convectivo [101].

Além das tendências de solidificação de dendritas, mencionadas anteriormente, é importante notar que uma reversão da tendência experimental de v ocorre após cerca de 100 s e 200 s em amostras solidificadas a $0,025\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ e $0,01\text{ }^{\circ}\text{C/s}$, respectivamente. A velocidade de crescimento aumenta repentinamente antes de retornar à evolução da tendência geral, isto é, uma diminuição de v até o final da solidificação dentro do campo de visão. Tais características podem ser claramente observadas na Figura 4.18 (b). Os valores de v retornam aos seus valores anteriores em cerca de 350 s e 500 s, respectivamente. Esta evolução pode estar relacionada à transição celular-dendrítica e à formação de gotículas Bi, conforme será discutido mais adiante.

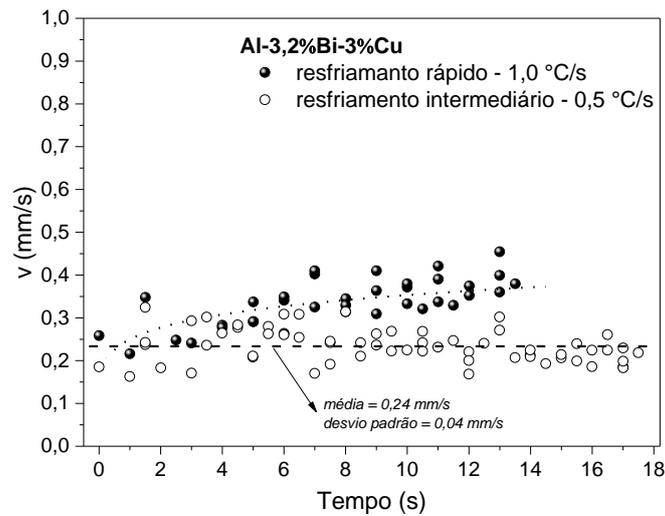


Figura 4.17 – Gráficos experimentais de perfis de velocidade de solidificação em função do tempo medido através do campo de visão da liga Al-3,2%Bi-3%Cu para amostras resfriadas a taxas de 0,5 °C/s e 1,0 °C/s (isto é, resfriamento intermediário e rápido, respectivamente).

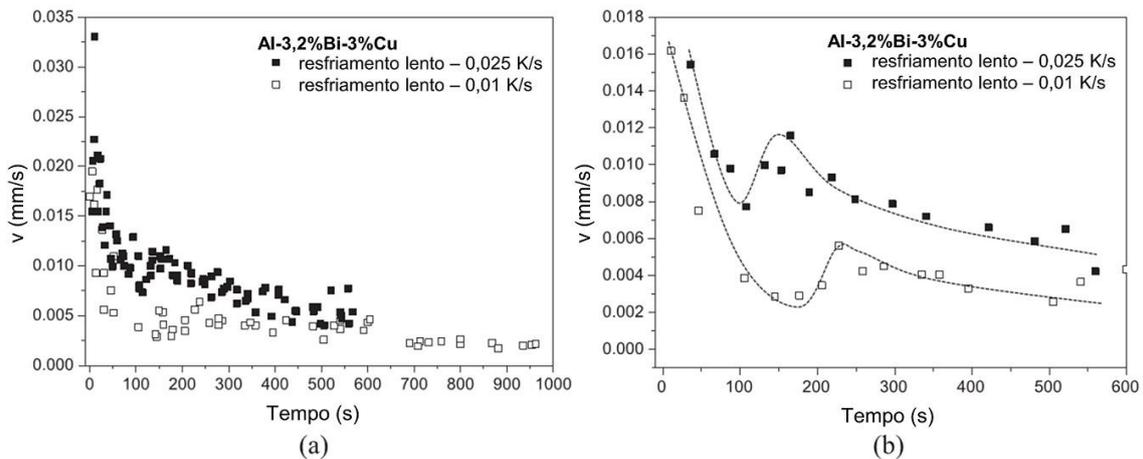


Figura 4.18 – Perfis de velocidade de solidificação medidos para amostras da liga Al-3,2%Bi-3%Cu com imposição de taxas de resfriamento lentas : (a) visão geral e (b) detalhe para $t < 600$ s destacando a reversão da tendência de velocidade para experimentos a 0,01 °C/s e 0,025 °C/s.

Embora vários estudos tenham sido realizados buscando melhor compreender as morfologias distintas da fase minoritária obtidas pela reação monotética [4, 43], até o presente momento, poucos foram realizados visando o domínio da descrição micromorfológica da fase principal α -Al durante o crescimento monotético de uma liga ternária.

Os presentes resultados experimentais permitiram determinar os parâmetros de transição da liga Al-3,2%Bi-3%Cu. A partir desses experimentos, um diagrama da transição celular-dendrítica em função de v e G foi obtido, demonstrando que as dendritas se desenvolvem para maiores velocidades de solidificação e menores gradientes térmicos, enquanto as estruturas celulares se desenvolvem para menores v e maiores G , conforme a solidificação progride, como também mostrado na literatura [25, 102]. Foi possível determinar com boa precisão a transição em α -Al em função das condições locais de solidificação. O mapa de crescimento proposto para a liga Al-3,2%Bi-3%Cu pode ser visto na Figura 4.19. A região delimitada por linhas tracejadas representa uma extrapolação dos dados experimentais. As regiões das microestruturas dendríticas (D) e celulares (C) são delimitadas por meio desse diagrama.

De uma forma geral, este mapa de crescimento é uma forma útil de categorizar a influência das condições de solidificação na morfologia da fase α -Al nesta liga.

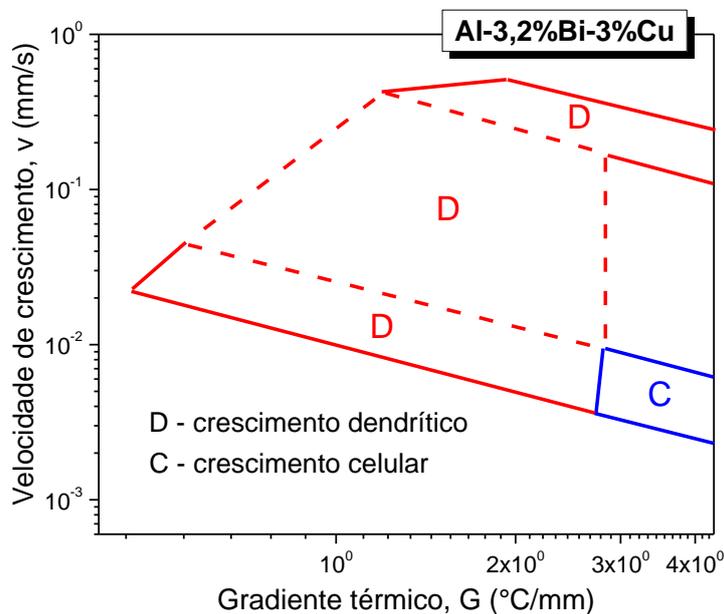


Figura 4.19 – Diagrama G-v com as indicações de morfologias: D - dendrítica e C - celular da fase α -Al baseado na observação *in situ* da solidificação da liga Al-3,2%Bi-3%Cu.

A sequência de imagens registradas durante o crescimento da fase α -Al mostra as morfologias predominantes para os diferentes estágios durante a solidificação a 0,01 °C/s (Figura 4.20). A morfologia dendrítica nos estágios iniciais gradualmente evolui para formação de células paralelas mais finas (Figura 4.20 (c)). Uma imagem obtida durante o estágio de transição é mostrada na Figura 4.20 (b) ($v = 3,1 \mu\text{m/s}$ e $G = 2,5 \text{ °C/mm}$). A sequência de imagens examinada aqui é representativa do comportamento em vários experimentos para taxas de resfriamento lentas de 0,01 °C/s e 0,025 °C/s.

Durante os primeiros estágios de crescimento, pouquíssimas gotas de Bi podem ser observadas, conforme mostrado na Figura 4.20 (a). Gotículas Bi se desenvolvem apenas após alguns milímetros de solidificação. Isso se deve ao fato de que a solidificação começa com um estágio transitório durante o qual o super-resfriamento do líquido pode não ser suficiente para induzir a nucleação das gotículas de Bi (*droplets*).

A área delimitada por um quadrado na Figura 4.20 (b) mostra o crescimento inicial de gotículas Bi logo acima da interface. A nucleação ocorre próximo à ponta da dendrita, mas também na parte superior do canal interdendrítico. Se a reação monotética for alcançada, a decomposição de L_1 explicitamente força L_2 a nuclear. A nucleação é dita heterogênea se começa em uma frente α -Al pré-existente, ou homogênea se a reação monotética é iniciada no líquido L, o que aparenta ser o presente caso.

As regiões definidas por círculos mostram, como alternativa, o crescimento de gotículas de Bi ocorrendo abaixo da interface. Assim, as condições de reação monotética são alcançadas em diversas regiões à medida que a solidificação progride.

No que diz respeito à fase Al_2Cu , da liga em estudo (Al-Bi-Cu), a fase Al_2Cu está prevista para começar a crescer a uma temperatura em torno de 475 °C como pode ser visto na Figura 4.2 (b). Como tal, esta fase não participa na reação monotética nas condições impostas aqui, à medida que a formação de gotículas de Bi é observada em temperaturas mais elevadas.

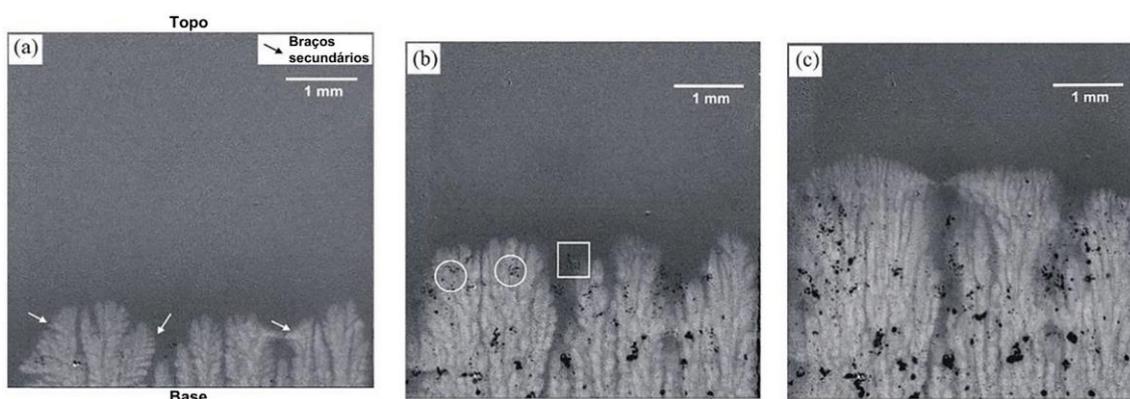


Figura 4.20 – Sequência de radiografias registradas durante a solidificação direcional da liga Al-3,2%Bi-3%Cu para uma taxa de resfriamento de 0,01 °C/s aplicada em ambos os aquecedores, mostrando a ocorrência de uma transição dendrítica para celular: (a) microestrutura dendrítica ($t = 188,5$ s; $v = 3,8$ $\mu\text{m/s}$ e $G = 2,7$ °C/mm); (b) etapa de transição ($t = 484,0$ s; $v = 3,1$ $\mu\text{m/s}$ e $G = 2,5$ °C/mm) e (c) microestrutura celular ($t = 753,5$ s; $v = 2,2$ $\mu\text{m/s}$ e $G = 4,2$ °C/mm).

Mudanças locais na morfologia da interface sólido/líquido acontecem conforme demonstrado anteriormente. São causadas por interações térmicas e composicionais que ocorrem durante uma janela de processo estreita.

A Figura 4.21 mostra uma representação esquemática do mecanismo de transição morfológica derivado dos experimentos para a liga Al-Bi-Cu sob baixas taxas de resfriamento (ou seja, 0,025 °C/s e 0,01 °C/s). O primeiro período é caracterizado por dendritas crescendo nas velocidades v_1 e v_2 na Figura 4.21 (a). O primeiro estágio (Figura 4.21 (a)) pode ser descrito como um período de intensa segregação, uma vez que ocorre alta rejeição de soluto na frente de solidificação. Por causa do líquido altamente enriquecido em soluto à frente das pontas das dendritas, uma redução na velocidade de solidificação ocorre de v_1 para v_3 . Finalmente, as condições para a reação monotética e para a nucleação das gotículas Bi podem ser alcançadas. Conseqüentemente, o número de gotículas Bi aumenta notavelmente. A alta densidade de partículas Bi pode ser observada acima ou ligeiramente abaixo da interface. A desaceleração da frente de solidificação atinge seu maior grau em v_3 . Sob tais condições, o líquido enriquecido em Bi acima da interface é consumido para

gerar gotículas de Bi devido à reação monotética que ocorre homogeneamente nos canais interdendríticos ou heterogeneamente usando a fase rica em Al como um substrato de nucleação. Depois de algum tempo, o líquido à frente da frente α -Al se encontra esgotado em Bi. Assim, o conteúdo de soluto no líquido próximo às pontas da frente diminui, o que permite o início da transição morfológica para a morfologia celular [103].

A fase de crescimento relacionada com v_4 está associada a um aumento das velocidades de crescimento de α -Al, que é representado pelo comportamento de reversão de v conforme discutido anteriormente (Figura 4.18 (b)). Uma aceleração repentina da frente celular/dendrítica (ou seja, forma não definida durante o estágio de transição) ocorre simultaneamente com o consumo de Bi na forma de gotículas. Nesta etapa, o processo de nucleação da decomposição de L_1 também é observado nas regiões interdendríticas distantes da frente de solidificação. No entanto, a velocidade de solidificação, v , permanece inferior à velocidade limite para uma nova transição para a estrutura dendrítica nesta composição, mantendo a microestrutura de crescimento celular.

Nos estágios posteriores de crescimento (isto é, v_5 na Figura 4.21), a tendência da velocidade de crescimento é recuperada e não são observadas mais oscilações. É provável que um número maior de células se desenvolvam na forma de estruturas paralelas mais finas.

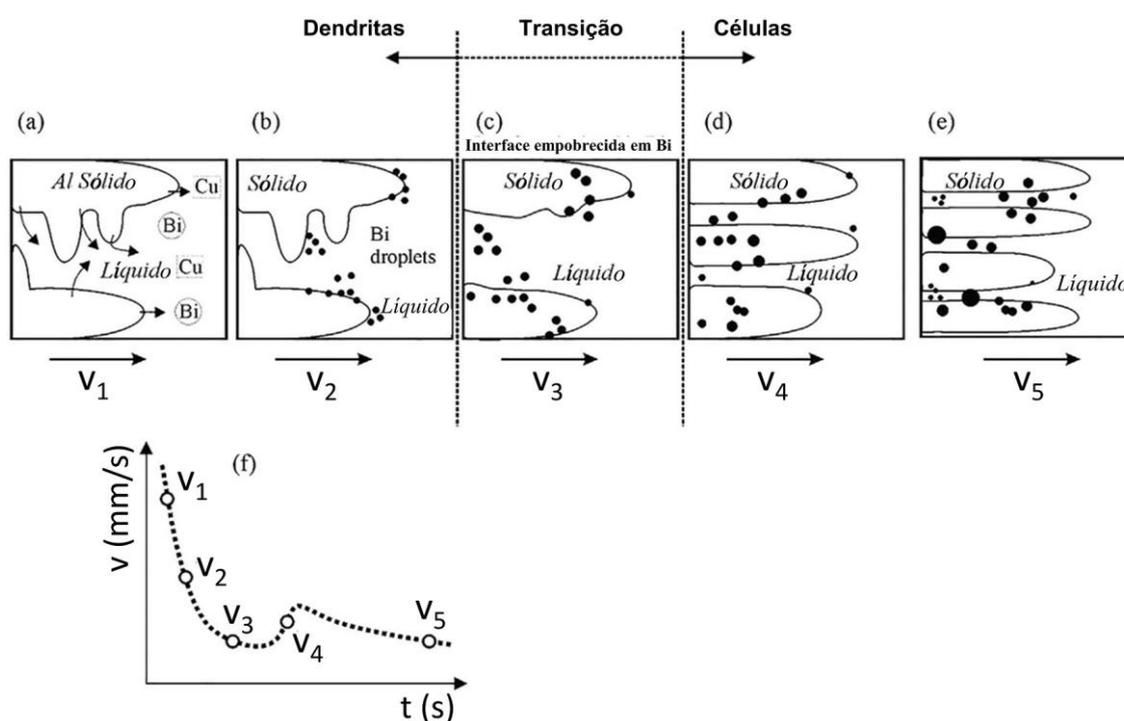


Figura 4.21 – Mecanismo de transição morfológica e de nucleação de gotículas (*droplets*) de Bi proposto para a liga Al-3,2%Bi-3%Cu. (a) Crescimento dendrítico; (b) Nucleação das primeiras gotículas Bi; (c) Transição de crescimento dendrítico para celular; (d) Crescimento celular e formação contínua de gotículas Bi; (e) Crescimento celular e rearranjo de gotículas Bi; (f) Esquema mostrando a evolução da velocidade da frente dendrítica.

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Após estudo mais dedicado às características morfológicas da liga Al-Bi-Cu, serão retomados nesta Seção os estudos envolvendo solidificação direcional em condições transitórias de extração de calor. Análises via microscopia eletrônica de varredura (MEV), com uso de espectroscopia de dispersão de energia (EDS), foram realizadas nas ligas ternárias do presente estudo (Al-3,2%Bi-3%Cu e Al-3,2%Bi-3%Zn), visando uma melhor compreensão de aspectos da formação microestrutural.

As microestruturas de solidificação da liga Al-3,2%Bi-3%Cu são constituídas por dispersões de partículas de Bi e Al_2Cu em uma matriz rica em Al, como pode ser visto na Figura 4.22 para três amostras solidificadas sob taxas de resfriamento bastante diferentes. As fases mais claras na Figura 4.22

referem-se aos glóbulos da fase de baixa dureza de Bi, incorporados ao longo da matriz rica em Al. Todo o comprimento do molde solidificado direcionalmente foi caracterizado pela morfologia do tipo globular do Bi. Uma diferença notável no tamanho das partículas Bi pode ser vista na Figura 4.22, com partículas maiores associadas a taxas de resfriamento e velocidades de crescimento mais baixas.

Na técnica utilizada para obtenção das ligas do presente estudo (solidificação direcional) valores mais elevados de taxas de resfriamento são impostos para regiões próximas à superfície resfriada com um perfil decrescente ao longo do comprimento da fundição (Figura 4.5b). Este perfil se traduz no crescimento de fases dentro da microestrutura. Dessa forma, espaçamentos interfásicos de Bi (λ_{Bi}) menores, bem como glóbulos de Bi (d_{Bi}) menores são formados na parte inferior e maiores nas proximidades do topo do lingote solidificado direcionalmente.

Ratke e coautores [3, 4] sugerem que a morfologia das partículas de Bi em ligas binárias Al-Bi poderia ser explicada por um diagrama de estabilidade de fase, isto é, considerando um gradiente térmico fixo, a morfologia das partículas de Bi varia de fibras (para baixas velocidades de solidificação) a partículas alinhadas denominadas cordão de pérolas ou arranjos irregulares de glóbulos com velocidades crescentes. No presente estudo, tanto o gradiente térmico quanto a velocidade de solidificação variam livremente no tempo e são interdependentes, o que é bastante distinto se comparado ao regime estacionário imposto durante os experimentos de Ratke [3, 4]. A faixa de velocidade de crescimento alcançada nos presentes experimentos está entre 0,75 mm/s e 2,1 mm/s, em que todas as áreas foram caracterizadas pela morfologia do Bi do tipo globular. Silva e colaboradores [42] realizaram um experimento de solidificação direcional em regime transitório com a liga monotética Al-3,2%Bi. Eles também observaram uma predominância de glóbulos em todo o comprimento do lingote. Essa morfologia foi associada a velocidades de crescimento variando de 0,65 mm/s a 1,0 mm/s.

Com base nas imagens de maior magnificação, no lado direito na Figura 4.22, o crescimento de Al-Al₂Cu lamelar pode ser reconhecido como indicado

por setas pontilhadas. Lamelas mais finas de Al_2Cu foram desenvolvidas para amostras associadas com taxas de resfriamento mais altas (Figura 4.22 (a)) enquanto partículas de Al_2Cu mais grosseiras e mais interconectadas cresceram durante estágios de resfriamento lento, como pode ser visto nas Figuras 4.22 (b e (c)).

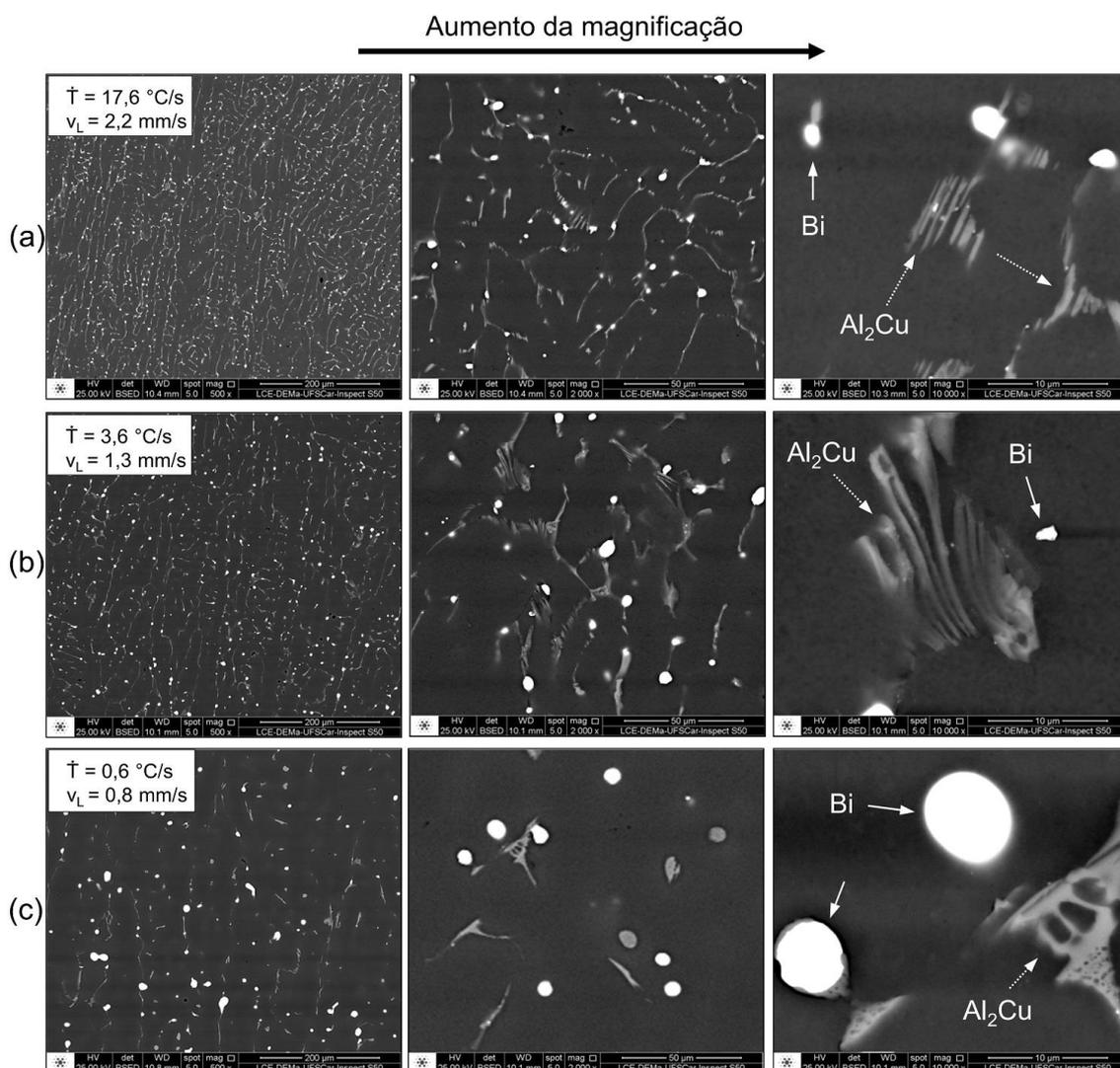


Figura 4.22 – Imagens de MEV (BSE) de amostras longitudinais da liga Al-3,2%Bi-3%Cu solidificada direcionalmente mostrando, em distintas ampliações, microestruturas relacionadas às taxas de resfriamento (a) 17,6 °C/s, (b) 3,6 °C/s e (c) 0,6 °C/s.

Considerando que microestruturas de glóbulos com fases de zonas combinadas foram documentadas em ligas monotéticas multicomponentes Al-Bi-Sn [11–14], é importante destacar que algumas gotículas formadas na liga

Al-Bi-Cu se assemelham àquelas, como pode ser visto em Figura 4.23. Para ligas Al-Bi-Sn, o crescimento de zonas isoladas em uma única gota foi explicado com base na reação eutética durante a solidificação. No presente estudo, parece que as partículas lamelares Al_2Cu nucleiam primeiro (como demonstrado pelas simulações termodinâmicas na Figura 4.1 (b)) e, em seguida, atuam como sítios de nucleação heterogêneos para o Bi.

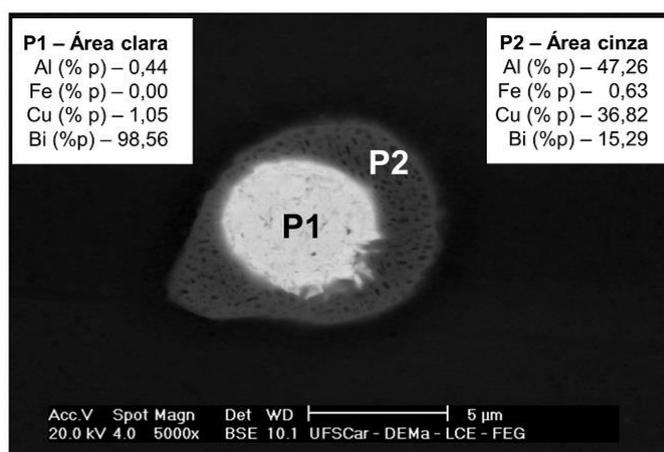


Figura 4.23 – Imagem de MEV mostrando uma cooperação típica entre as fases rica em Bi e Al_2Cu que ocorreu durante a reação monotética e medições pontuais de EDS (P1 e P2), obtidas para cada uma dessas fases.

A Figura 4.24 exibe o mapeamento químico elementar realizado via MEV EDS em uma amostra transversal retirada da posição 5 mm a partir da interface metal molde da liga Al-3,2%Bi-3%Cu solidificada direcionalmente. Esta análise foi feita com objetivo de verificar a distribuição dos elementos de liga (Bi e Cu) na microestrutura resultante.

É possível observar a distribuição de Bi com morfologia de glóbulos na matriz rica em Al, assim como a presença do Cu na formação dos intermetálicos Al_2Cu .

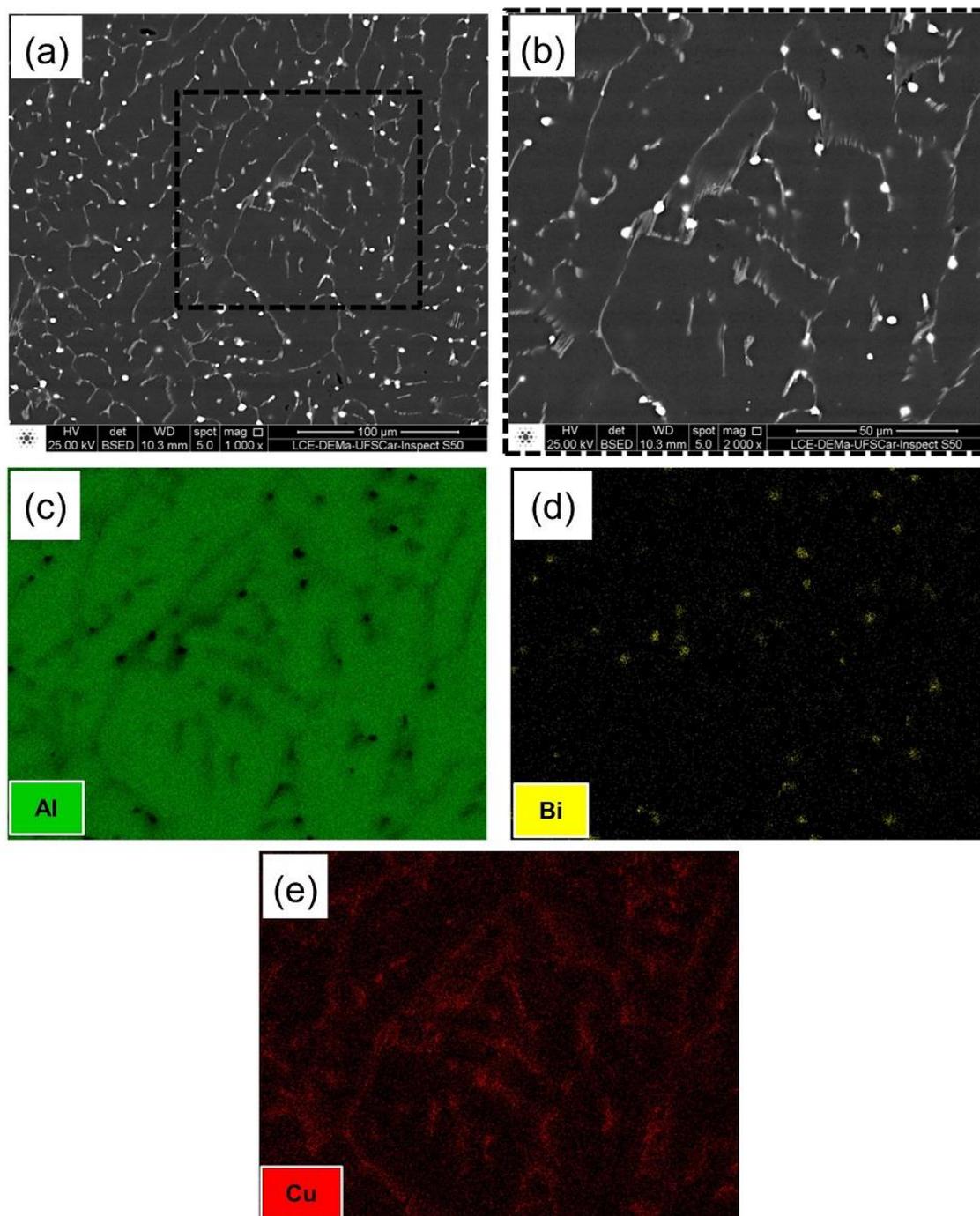


Figura 4.24 – Mapeamento químico elementar via MEV/EDS da amostra transversal da posição 5 mm, à partir da interface metal/molde, da liga Al-3,2%Bi-3%Cu: (a) Vista geral da micrografia; (b) Detalhe escolhido para mapeamento; (c-e) imagens do mapeamento elementar via EDS.

A Figura 4.25 fornece uma visão geral das microestruturas resultantes associadas às variações da taxa de resfriamento e velocidade de solidificação

referentes à liga Al-3,2%Bi-3,0%Zn, conforme já mostrado nas Figuras 4.7 (c) e 4.9 (c). A visualização das imagens das microestruturas obtidas por MEV na Figura 4.25 permite que os efeitos da taxa de resfriamento no tamanho e distribuição das partículas de Bi sejam notados, sendo que a morfologia globular do Bi é predominante ao longo de todo comprimento do lingote solidificado direcionalmente. A microestrutura é formada por glóbulos de Bi (regiões claras) e um constituinte lamelar (regiões cinza claro) embebidos na matriz rica em Al (regiões cinza escuro). A natureza e a composição desse constituinte serão discutidas a seguir.

Com as imagens obtidas, foi possível realizar as medições e quantificações dos diâmetros do Bi (d_{Bi}) e dos espaçamentos interfásicos do Bi (λ_{Bi}), tornando possível a descrição das leis de crescimento, as quais serão discutidas na Seção 4.5.

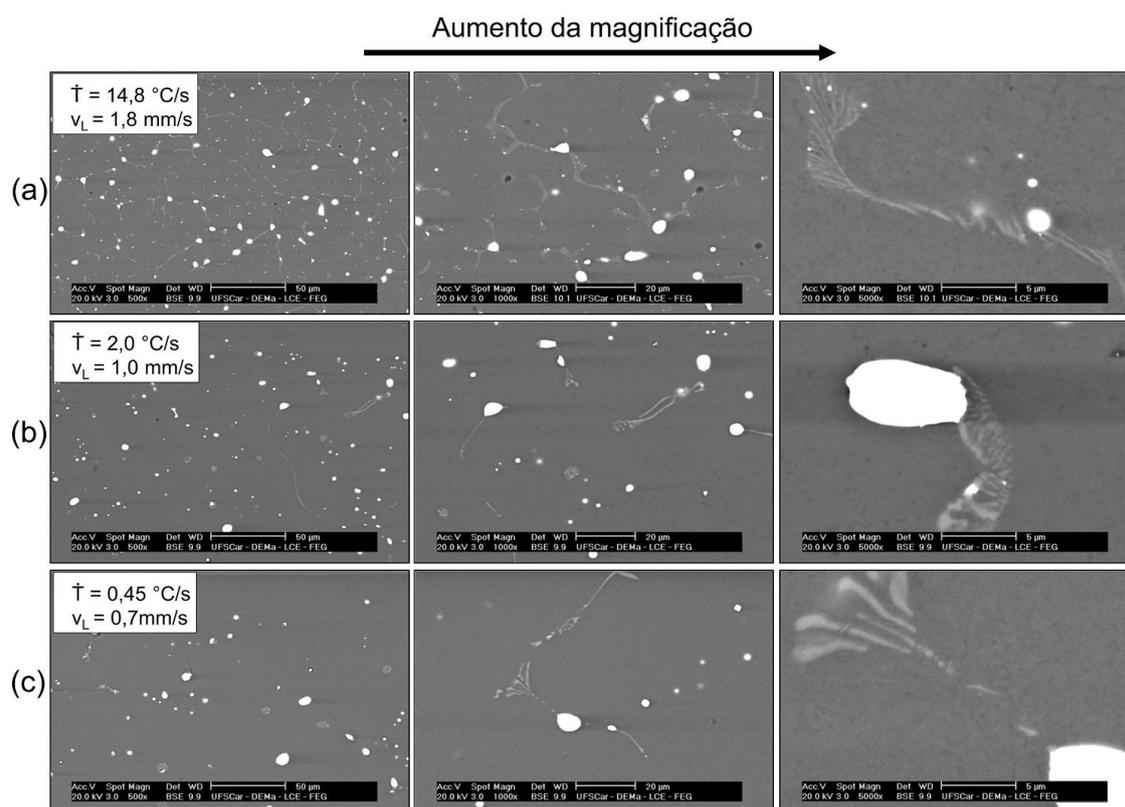


Figura 4.25 – Imagens de MEV de amostras transversais da liga Al-3,2%Bi-3%Zn solidificada direcionalmente mostrando, em distintas ampliações, as microestruturas relacionadas às taxas de resfriamento (a) 14,8 °C/s, (b) 2,0 °C/s e (c) 0,45 °C/s.

Na Figura 4.25 também pode ser notada a diferença no tamanhos das partículas de Bi, com partículas maiores associadas a menores taxas de resfriamento e menores velocidades de solidificação.

Ao analisar os padrões de DRX na Figura 4.12 (c), os picos das fases α -Al, Bi e AlFeSi foram indexados. Fases baseadas no Si ou no Zn não foram identificadas através da interpretação dos picos 2θ coletados em todas as amostras examinadas. Isso possivelmente foi causado pela condição de extração de calor, fora de equilíbrio durante a solidificação do lingote Al-Bi-Zn. Portanto, a ausência dessas fases pode ser consequência das condições de solidificação.

Análises via MEV/EDS para uma amostra da liga Al-3,2%Bi-3%Zn solidificada à 0,8 °C/s são mostradas nas Figuras 4.26 e 4.27. As composições foram medidas usando EDS em pontos específicos (Figura 4.26) enquanto as distribuições elementares foram estabelecidas em certas áreas (Figura 4.27). Atenção particular foi dada à composição das estruturas lamelares existentes distribuídas na fase α -Al. Assim, regiões selecionadas dentro da amostra da liga solidificada direcionalmente foram usadas para essas medições. Depois de avaliar as composições em conjunto com resultados de DRX, a microestrutura encontrada na liga foi constituída de áreas de Bi (regiões brancas na Figura 4.26 e Figura 4.27) incorporadas em uma matriz de α -Al e partículas de AlFeSi (regiões cinza claro na Figura 4.26). Como pode ser visto na Figura 4.27, o Fe (em azul) está concentrado na partícula AlFeSi, pois os pontos de maior intensidade se referem a ele.

As tabelas relacionadas aos pontos medidos nas regiões cinza claro da Figura 4.26 mostram a presença de Fe e Zn constituindo as partículas intermetálicas. Em contraste, a composição relacionada à região cinza escuro indica apenas certo conteúdo de Zn na matriz α -Al. A presença de Zn em solução sólida é bastante esperada considerando dois fatores. Em primeiro lugar, a solidificação foi conduzida em condições de não equilíbrio, o que poderia reter átomos de Zn saturados na estrutura de Al. Em segundo lugar, a solubilidade de Zn em Al é a maior entre todos os elementos da liga, apresentando um máximo de 67% (% atômica) à 654 K [80]. O Zn também é

notado como parte da composição das partículas intermetálicas AlFeSi com indicação de contraste suave para Zn na Figura 4.27. De acordo com Liu e coautores [104], os compostos ternários Al-Fe-Si demonstraram permitir a solubilidade de Zn de 0,7 a 2,3% (% atômica). Parece ser o caso aqui. Os resultados na Figura 4.26 e Figura 4.27 mostram evidências sobre a formação de intermetálicos contendo Zn.

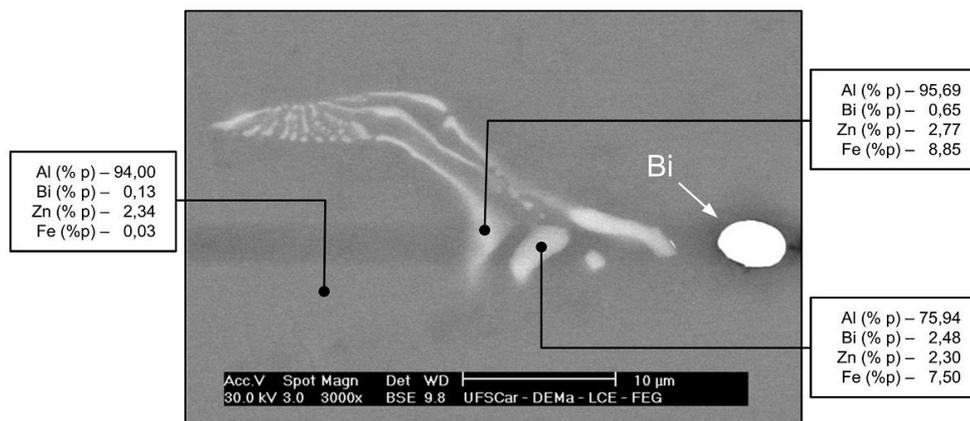


Figura 4.26 – Resultados de medições pontuais de EDS com foco nas estruturas alternadas formadas na amostra de liga Al-3,2%Bi-3%Zn por meio da análise de três pontos diferentes de uma imagem MEV.

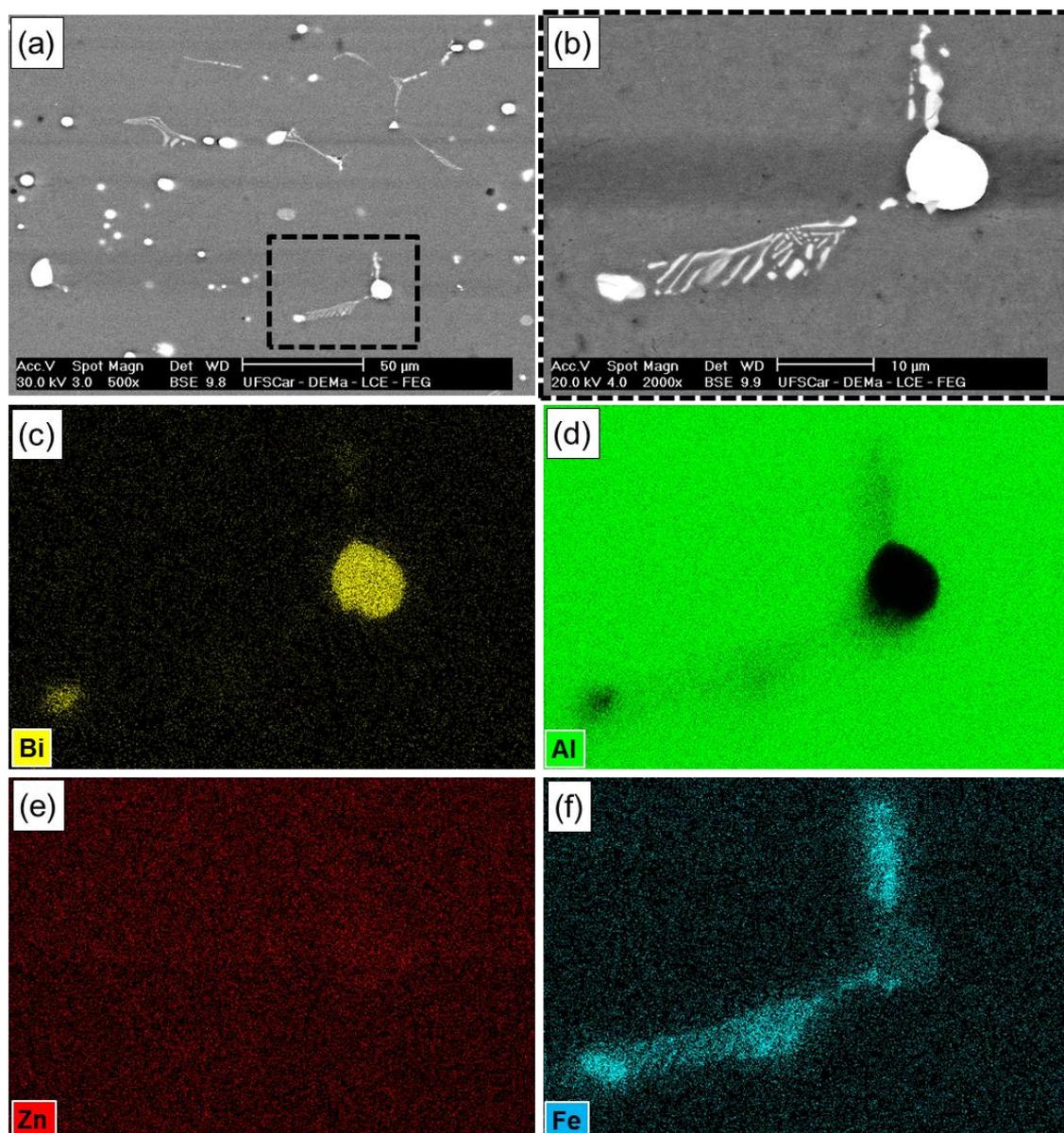


Figura 4.27 – Imagem de MEV e mapeamento químico elementar via MEV/EDS da amostra Al-3,2%Bi-3%Zn (posição 80 mm): (a) Vista geral da micrografia; (b) Detalhe escolhido para mapeamento; (c-f) imagens do mapeamento elementar via EDS.

4.5 Leis De Crescimento Experimentais

Microestruturas formadas em várias regiões ao longo dos lingotes obtidos por solidificação direcional vertical ascendente, das ligas Al-3,2%Bi, Al-3,2%Bi-3%Cu e Al-3,2%Bi-3%Zn foram caracterizadas em termos de espaçamento interfásico (λ_{Bi}) e diâmetro das partículas de Bi (d_{Bi}). Uma vez

cumpridas essas etapas de medição e determinação desses parâmetros microestruturais, foi possível correlacionar tais parâmetros com as variáveis térmicas de solidificação (taxas de resfriamento), apresentadas anteriormente na seção 4.2, possibilitando o estabelecimento de leis de crescimento experimentais.

Os gráficos apresentados nas Figuras 4.28 e 4.29 correlacionam, respectivamente, o espaçamento interfásico (λ_{Bi}) e diâmetro do Bi (d_{Bi}) com a taxa de resfriamento (\dot{T}). Esses gráficos de processo são importantes para controlar o tamanho e a distribuição de Bi, além de fornecer uma perspectiva comparativa entre as três ligas avaliadas de Al-Bi-X.

Essas correlações foram determinadas devido à importância da taxa de resfriamento, enquanto parâmetro industrial, resultando numa determinada microestrutura, podendo ser estabelecido o vínculo deste parâmetro térmico de forma direta com as subseqüentes propriedades de aplicação. Além disso, a Taxa de resfriamento (\dot{T}) é uma variável térmica de solidificação cujos valores estão descritos em função do gradiente térmico (G) e velocidade de solidificação (v), isto é, $\dot{T} = G \times v$ [105].

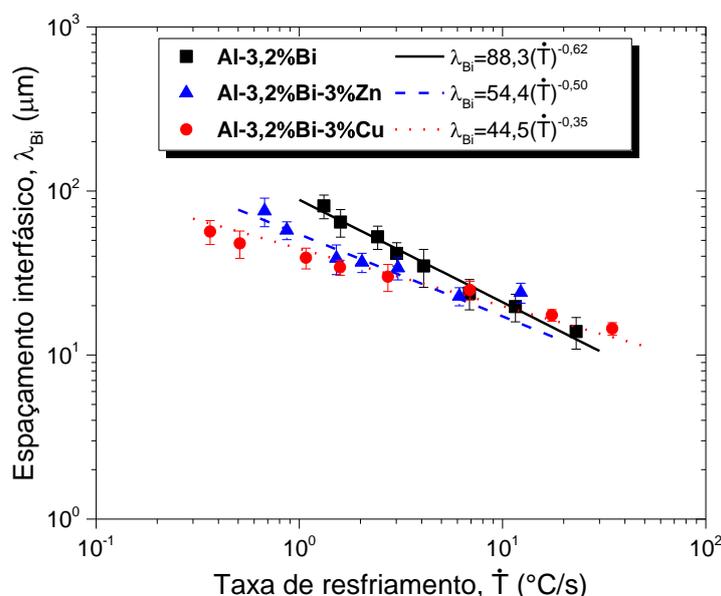


Figura 4.28 – Variação do espaçamento interfásico (λ_{Bi}) em função da taxa de resfriamento \dot{T} para as ligas: Al-3,2%Bi, Al-3,2%Bi-3%Cu e Al-3,2%Bi-3%Zn.

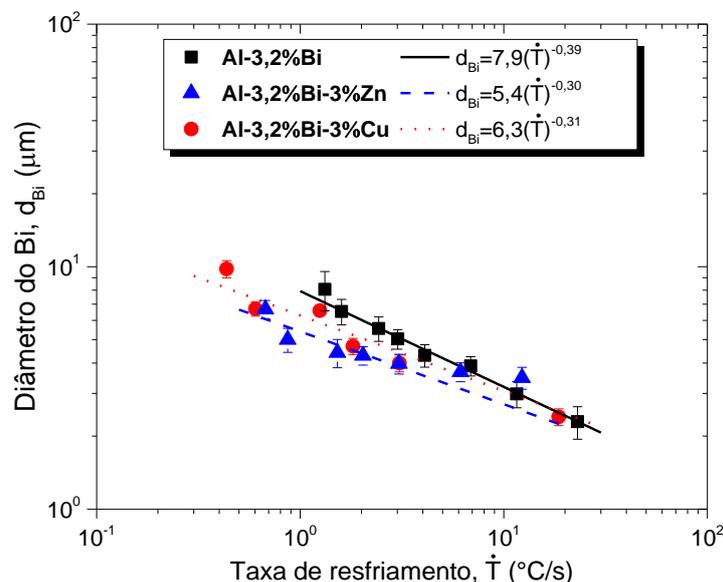


Figura 4.29 – Variação do diâmetro do Bi (d_{Bi}) em função da taxa de resfriamento \dot{T} para as ligas: Al-3,2%Bi, Al-3,2%Bi-3%Cu e Al-3,2%Bi-3%Zn.

Devido à diferença nos expoentes da função potência determinados para representar cada liga, a avaliação pode ser dividida em duas fases. Em primeiro lugar, para taxas de resfriamento de solidificação superiores a 6,0 °C/s, parece que a adição de um terceiro elemento tem pouco ou nenhum efeito no espaçamento Interfásico ou no diâmetro de Bi. Em segundo lugar, para taxas de resfriamento mais baixas (< 6,0 °C/s), tanto Cu quanto Zn influenciam reduzindo λ_{Bi} e d_{Bi} . Portanto, tanto o Zn quanto o Cu resultaram em um efeito de refino microestrutural positivo. Pode-se inferir que Cu e Zn afetaram a formação das gotículas de Bi no sentido de que o contato dos elementos adicionados pode aumentar a taxa de nucleação da fase minoritária, como já demonstrado em estudos prévios [10, 54, 106]. Taxas de resfriamento mais altas relacionadas às ligas de Al-3,2%Bi-3%Zn e Al-3,2%Bi-3%Cu também justificam as microestruturas resultantes como sendo mais refinadas.

As leis de crescimento experimentais determinadas são mostradas na Tabela 4.1, onde: λ_{Bi} (μm), d_{Bi} (μm) e \dot{T} ($^{\circ}\text{C/s}$).

Tabela 4.1 – Leis de crescimento experimentais das ligas Al-3,2%Bi, Al-3,2%Bi-3%Zn e Al-3,2%Bi-3%Cu.

Liga	λ_{Bi}	d_{Bi}
Al-3,2%Bi	$\lambda_{Bi} = 88,3(\dot{T})^{-0,62}$	$d_{Bi} = 7,9(\dot{T})^{-0,39}$
Al-3,2%Bi-3%Zn	$\lambda_{Bi} = 54,4(\dot{T})^{-0,50}$	$d_{Bi} = 5,4(\dot{T})^{-0,30}$
Al-3,2%Bi-3%Cu	$\lambda_{Bi} = 44,5(\dot{T})^{-0,35}$	$d_{Bi} = 6,3(\dot{T})^{-0,31}$

4.6 Resistência ao Desgaste e Análises de Superfícies Desgastadas

Os resultados de volumes desgastados obtidos por meio dos ensaios de desgaste microadesivo por esfera rotativa fixa serão exibidos a seguir no intuito de estabelecer correlações experimentais dos volumes com os espaçamentos interfásicos do Bi, λ_{Bi} , para as ligas Al-3,2%Bi, Al-3,2%Bi-3%Cu e Al-3,2%Bi-3%Zn. O inverso do volume desgastado ($1/V$) foi adotado como uma grandeza de resistência ao desgaste, ou seja, menores volumes desgastados implicam em maior resistência ao desgaste, conforme mostrado na Figura 4.30. Pode ser notado ainda o aumento da resistência ao desgaste para menores valores de λ_{Bi} .

A Figura 4.30 mostra as resistências ao desgaste relacionadas às distâncias de deslizamento de 798 m e 1197 m, calculadas para os tempos de ensaio 40 min e 60 min. Foram escolhidos estes tempos, uma vez que os resultados de dos ensaios para o tempo 20 min não demonstraram variações significativas de V .

É bastante claro que a resistência ao desgaste da liga contendo Cu é quase o dobro se comparada com aquelas das outras duas ligas. O papel do cobre será discutido nas seções subsequentes. Além disso, a resistência ao desgaste é melhorada no caso de amostras com microestruturas mais refinadas, ou seja, menores λ_{Bi} . Uma distribuição mais fina da fase minoritária Bi promove um melhor efeito de autolubrificação, reduzindo os danos por desgaste. Para as ligas sem adição e contendo Zn, o comportamento de desgaste é bastante semelhante, com alguma superioridade para a liga Al-3,2%Bi-3%Zn.

Maiores valores de λ_{Bi} parecem estar associados com um menor espalhamento da fase autolubrificante na ação de proteção da matriz rica em Al. Como consequência, maior desgaste é observado para amostras com λ_{Bi} superior. Freitas [107] reportou efeito similar com evidências encontradas para a liga Al-2%Bi. Neste caso, o menor espalhamento foi reportado para células ricas em Al mais grosseiras, cujas regiões ricas em Bi concentraram-se nos contornos das células. De forma similar, menor espalhamento do Bi resultou em maior desgaste.

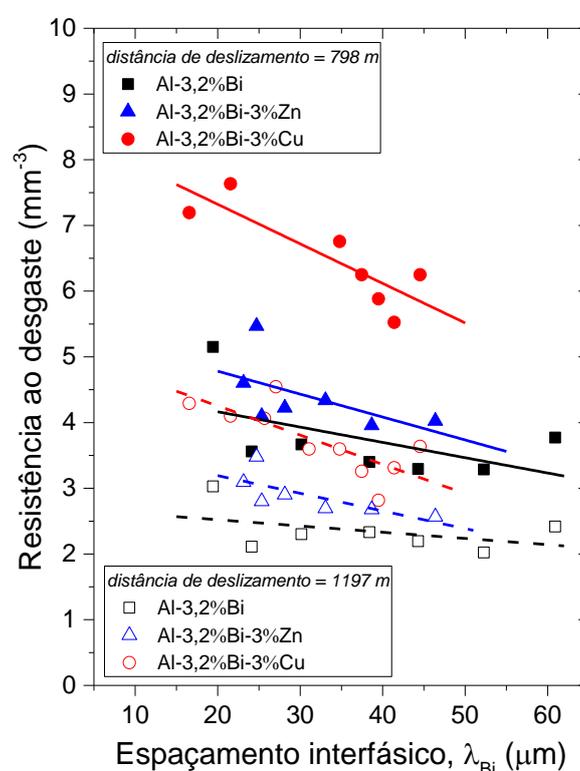


Figura 4.30 – Resistência ao desgaste traduzida pelo inverso do volume desgastado ($1/V$) em função do λ_{Bi} para 798 m e 1197 m de distância de deslizamento para as ligas Al-Bi (-Cu, -Zn).

Os resultados experimentais do volume de desgaste, V , em função do espaçamento interfásico (λ_{Bi}) são representados na Figura 4.31 para diferentes tempos durante de testes de desgaste. Esses tempos correspondem às distâncias de deslizamento durante os testes de desgaste de amostras das ligas Al-Bi (-Cu, -Zn).

No caso dos tempos de teste mais baixos, realizados para as 3 composições (t: 20 min), a variação do volume de desgaste não foi considerada significativa, no entanto, para tempos de ensaios mais elevados (t: 40 e 60 min), equações experimentais relacionando V ao inverso da raiz quadrada de λ_{Bi} e ao tempo (t) foram determinadas.

Para as faixas de λ_{Bi} e tempo analisados pode-se observar que o volume de desgaste, V, diminui com a diminuição em λ_{Bi} , e também é significativamente afetado pelo tempo de teste, t. Uma única relação empírica, incorporando λ_{Bi} e t, é proposta para representar variações de V, para cada liga investigada.

Uma distribuição mais homogênea de gotículas de Bi na microestrutura (traduzida por $\lambda_{Bi}^{-1/2}$ mais alto) é benéfica para diminuir V. O volume mínimo de desgaste encontrado foi de 0,13 mm³, para a liga Al-3,2%Bi-3%Cu considerando os testes de desgaste de 40 min.

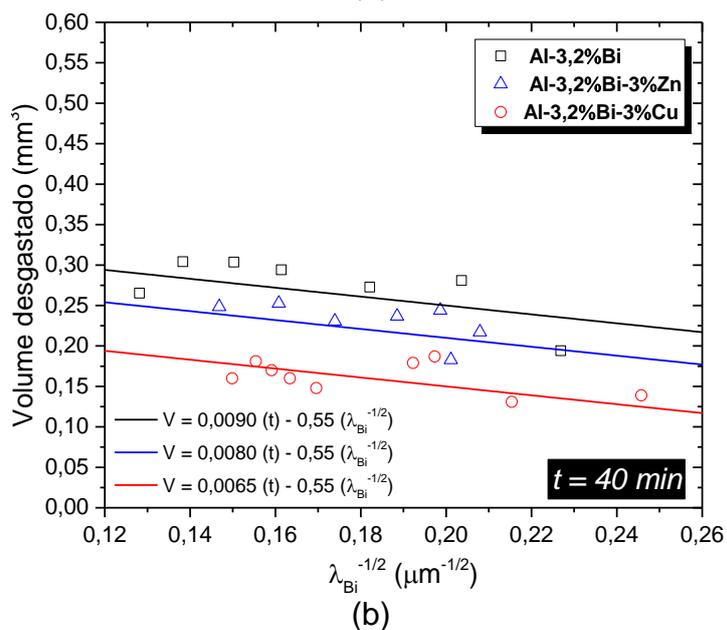
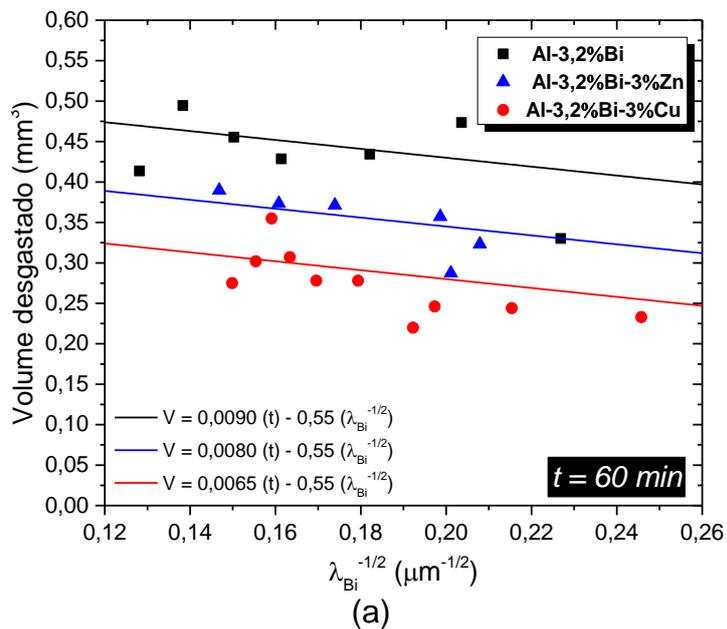


Figura 4.31 – Evolução do volume desgastado em relação ao espaçamento interfásico e tempos de ensaio das ligas Al-Bi (-Cu, -Zn) de (a) 60 min e (b) 40 min.

A Tabela 4.2 mostra as equações experimentais propostas que relacionam o volume desgastado com o inverso da raiz quadrada de λ_{Bi} e com o tempo (t), para cada liga analisada, onde: V (mm³), t (min) e λ_{Bi} (μm).

Tabela 4.2 – Volume desgastado em função de t e λ_{Bi} para as ligas Al-3,2%Bi, Al-3,2%Bi-3%Zn e Al-3,2%Bi-3%Cu.

Liga	Volume desgastado
Al-3,2%Bi	$V = 0,0090 (t) - 0,55 (\lambda_{Bi}^{-1/2})$
Al-3,2%Bi-3%Zn	$V = 0,0080 (t) - 0,55 (\lambda_{Bi}^{-1/2})$
Al-3,2%Bi-3%Cu	$V = 0,0065 (t) - 0,55 (\lambda_{Bi}^{-1/2})$

Considerando que os volumes desgastados são determinados com base nas calotas geradas no contato esfera/amostra, as Figuras 4.32 a 4.37 mostram panoramas gerais das impressões das superfícies de desgaste para as três ligas de interesse. Nestes conjuntos de impressões foram escolhidas apenas duas posições (2 valores de λ_{Bi} médios característicos) a partir da base dos lingotes solidificados direcionalmente e diferentes tempos de ensaio para cada liga, demonstrando assim que maiores diâmetros de calotas são obtidos para maiores tempos de ensaio.

Os resultados relacionados a duas condições microestruturais - refinada e grosseira - foram escolhidos para cada liga para fins comparativos. Ressalta-se que para as ligas Al-3,2%Bi e Al-3,2%Bi-3%Zn houve predomínio de mecanismos de desgaste adesivo, isto é, resultando em expressiva delaminação superficial devido aos altos níveis de deformação plástica, como pode ser observado nas Figuras 4.32 a 4.35. A menor tenacidade das amostras dessas ligas na ordem de $20 \text{ N}\cdot\text{m}\cdot\text{m}^{-3}$ (conforme será observado em resultados subsequentes) facilitou a ocorrência de delaminação nas ligas.

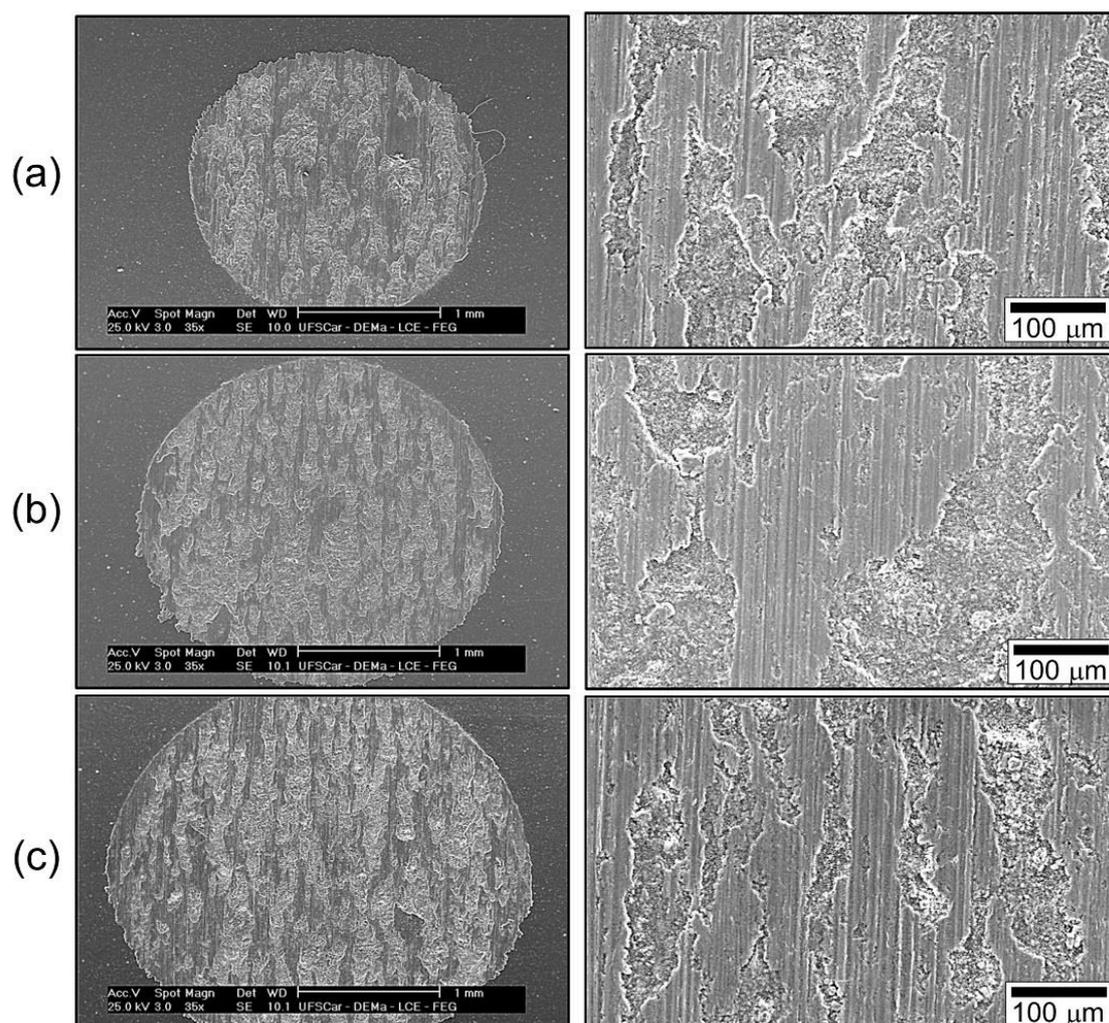


Figura 4.32 – Imagens das calotas obtidas através dos ensaios de desgaste para a liga Al-3,2%Bi referentes à posição 5 mm ($\lambda_{Bi} = 19,5 \mu\text{m}$) para os tempos de ensaio: (a) 20, (b) 40, e (c) 60 minutos: vista geral (esquerda) e detalhe da região desgastada (direita).

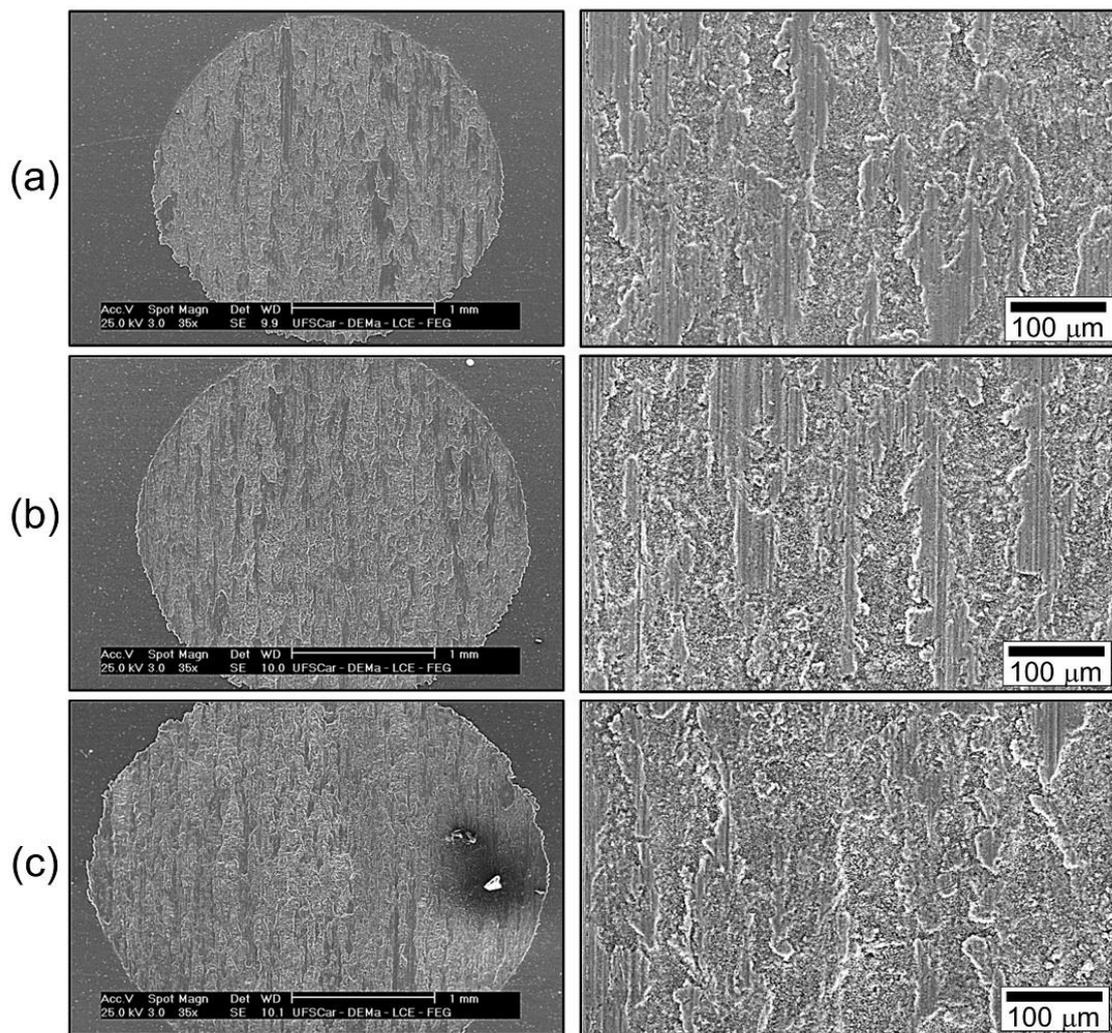


Figura 4.33 – Imagens das calotas obtidas através dos ensaios de desgaste para a liga Al-3,2%Bi referentes à posição 43 mm ($\lambda_{Bi} = 52,5 \mu\text{m}$) para os tempos de ensaio: (a) 20, (b) 40, e (c) 60 minutos: vista geral (esquerda) e detalhe da região desgastada (direita).

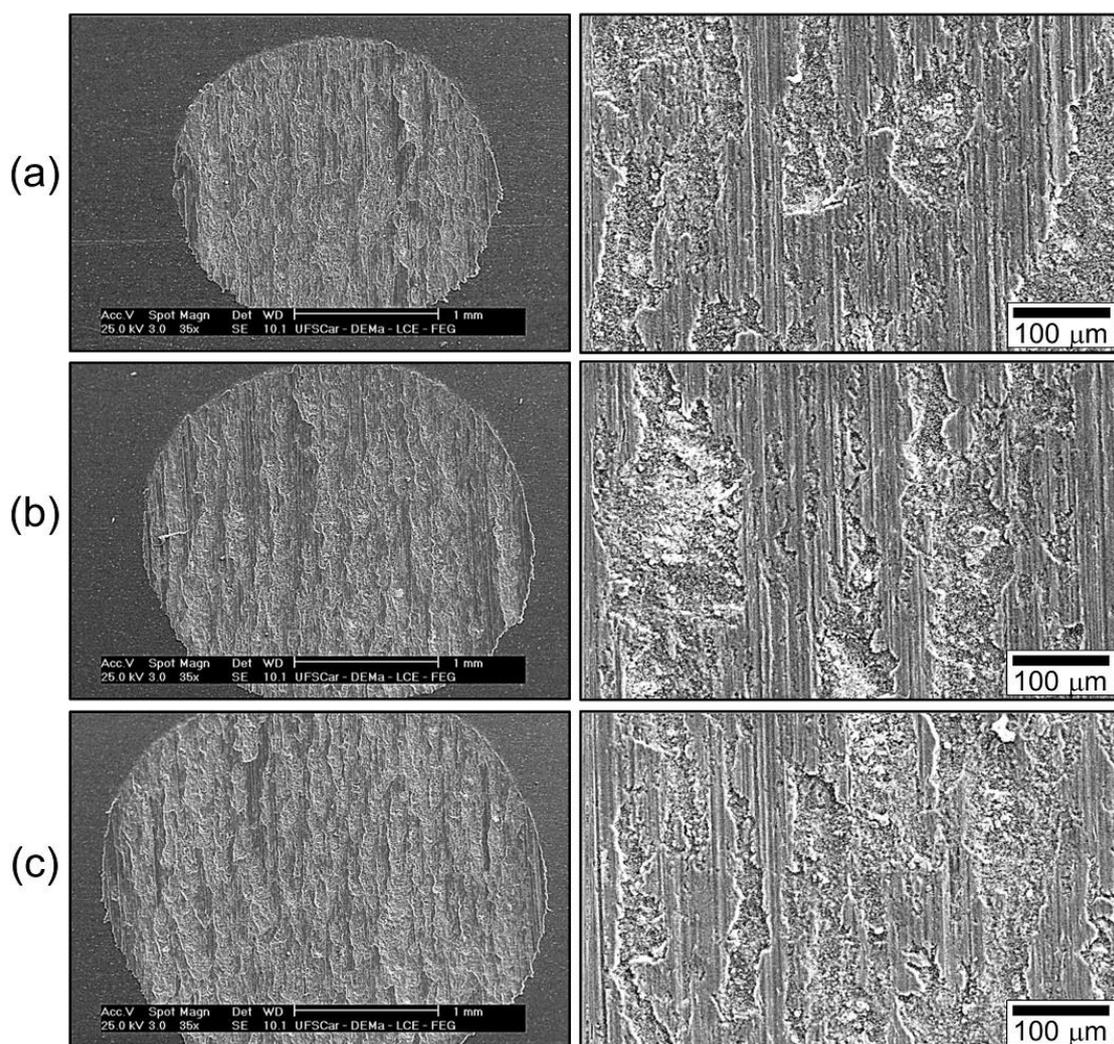


Figura 4.34 – Imagens das calotas obtidas através dos ensaios de desgaste para a liga Al-3,2%Bi-3%Zn referentes à posição 5 mm ($\lambda_{Bi} = 15,4 \mu\text{m}$) para os tempos de ensaio: (a) 20, (b) 40, e (c) 60 minutos: vista geral (esquerda) e detalhe da região desgastada (direita).

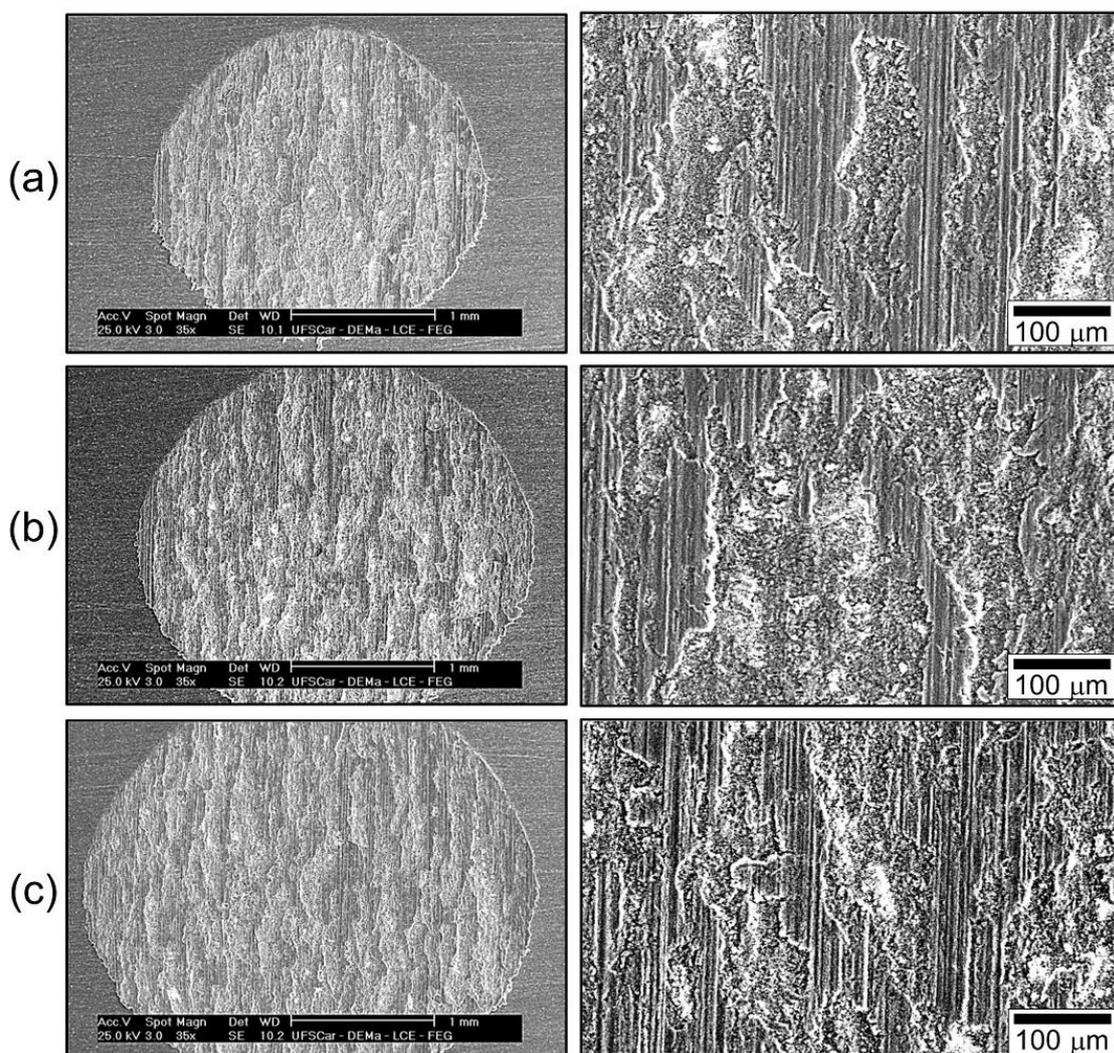


Figura 4.35 – Imagens das calotas obtidas através dos ensaios de desgaste para a liga Al-3,2%Bi-3%Zn referentes à posição 30 mm ($\lambda_{Bi} = 37,8 \mu\text{m}$) para os tempos de ensaio: (a) 20, (b) 40, e (c) 60 minutos: vista geral (esquerda) e detalhe da região desgastada (direita).

Na Figura 4.33 (c) é possível observar uma pequena região clara (imagem à esquerda) que ocorreu devido uma impureza que se alojou na amostra, após os ensaios, e não foi removida antes da análise via MEV. No entanto, ela em nada prejudicou os resultados e análises posteriores.

Por causa das deformações plásticas extremas, a maior tenacidade das amostras de liga Al-Bi-Cu foi capaz de minimizar os processos de destacamentos. Como tal, consegue-se uma maior resistência ao desgaste. Por outro lado, superfícies mais riscadas, concorrendo com o padrão de

deslizamento, são visualizadas em riscos mais finos e rasos resultantes dos ensaios de desgaste na liga Al-3,2%Bi-3%Cu (Figura 4.36 e 4.37).

Superfícies contendo morfologias diferentes foram identificadas dependendo da posição das amostras da liga Al-Bi-Cu. É possível notar que o desgaste adesivo é maior para as superfícies de amostras com λ_{Bi} de 36,1 μm (Figura 4.37). Isso é identificado pela superfície rugosa, que é consequência da maior proporção de destacamento de material, aderido na esfera rotativa, ou seja, delaminação, em relação às amostras com λ_{Bi} de 9,3 μm (Figura 4,36), que possuem sulcos finos e rasos evidenciando uma superfície muito mais riscada.

Mecanismos de desgaste semelhantes foram relatados em um estudo sobre as superfícies desgastadas de ligas hipermonotéticas de Al-20%Bi com emprego de diferentes refinadores de grãos à base de B e Ti [65]. Ao examinar as superfícies desgastadas foi relatada forte delaminação. Também observaram e mostraram a presença de riscos ou "grooves". Segundo esses autores, os mecanismos de desgaste presentes tornam-se bastante complexos e um modo de desgaste misto pode ser caracterizado por abrasão + adesão, estando um menor nível de delaminação associado a uma melhor distribuição de Bi na matriz rica em Al.

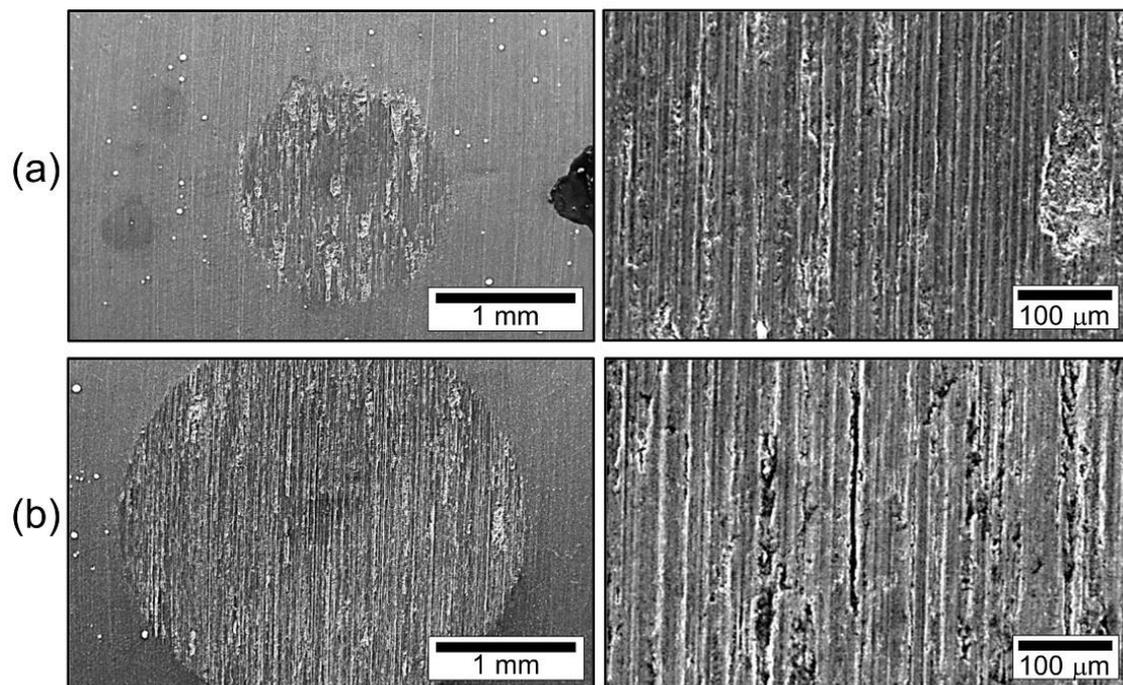


Figura 4.36 – Imagens das calotas obtidas através dos ensaios de desgaste para a liga Al-3,2%Bi-3%Cu referentes à posição 0,3 mm ($\lambda_{Bi} = 9,3 \mu\text{m}$) para os tempos de ensaio: (a) 10 e (b) 60 minutos: vista geral (esquerda) e detalhe da região desgastada (direita).

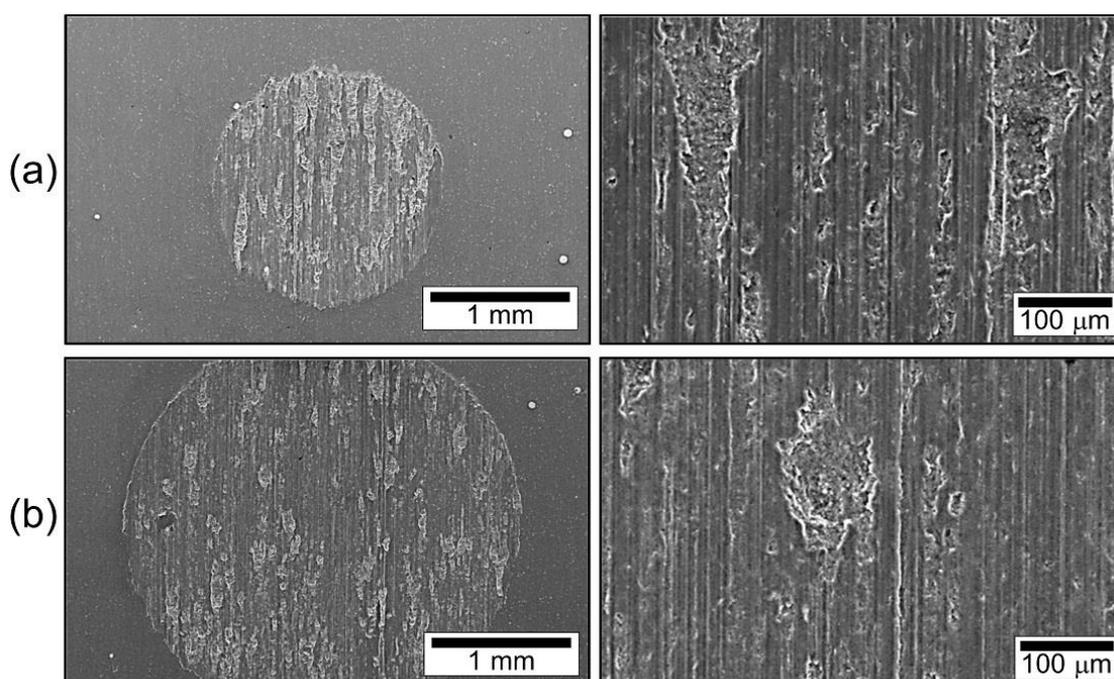


Figura 4.37 – Imagens das calotas obtidas através dos ensaios de desgaste para a liga Al-3,2%Bi-3%Cu referente à posição 30 mm ($\lambda_{Bi} = 36,1 \mu\text{m}$) para os tempos de ensaio: (a) 10 e (b) 60 minutos: vista geral (esquerda) e detalhe da região desgastada (direita).

4.7 Diagramas Tensão-Deformação E Análises De Superfícies De Fratura

Os resultados da Figura 4.38 mostram curvas tensão-deformação representativas das três ligas de Al-Bi (-X) para amostras associadas a diferentes taxas de resfriamento. As posições 6 mm, 48 mm e 90 mm em relação à superfície refrigerada do lingote representam condições de solidificação rápida, intermediária e lenta dentro de uma faixa experimental de taxas de resfriamento variando de $0,5 \text{ }^\circ\text{C/s}$ a $15 \text{ }^\circ\text{C/s}$. Nota-se também que as adições de Zn e Cu reduziram o alongamento na fratura, mesmo com a consequente melhor distribuição do Bi, conforme resultados anteriores mostrados nas Figuras 4.28 e 4.29. Isso parece estar associado à interação dos terceiros elementos com os glóbulos de Bi. Por outro lado, apenas a adição de Cu foi eficaz em termos de melhoria da resistência à tração. Isso justifica-se pela formação de uma matriz rica em Al altamente endurecida contendo Cu,

além da presença de Al_2Cu . Em contraste, o endurecimento da matriz enriquecida em Al não foi eficaz no caso da adição de Zn.

A adição de Cu tem se mostrado eficiente em promover o endurecimento por solução sólida como demonstrado por [108]. Outro mecanismo de endurecimento eficaz no caso da adição de Cu em Al é a presença de uma fração de Al_2Cu constituindo a microestrutura, também conhecida como fase de reforço mecânico [109]. As correlações das propriedades de tração com aspectos microestruturais serão discutidas na seção 4.8.

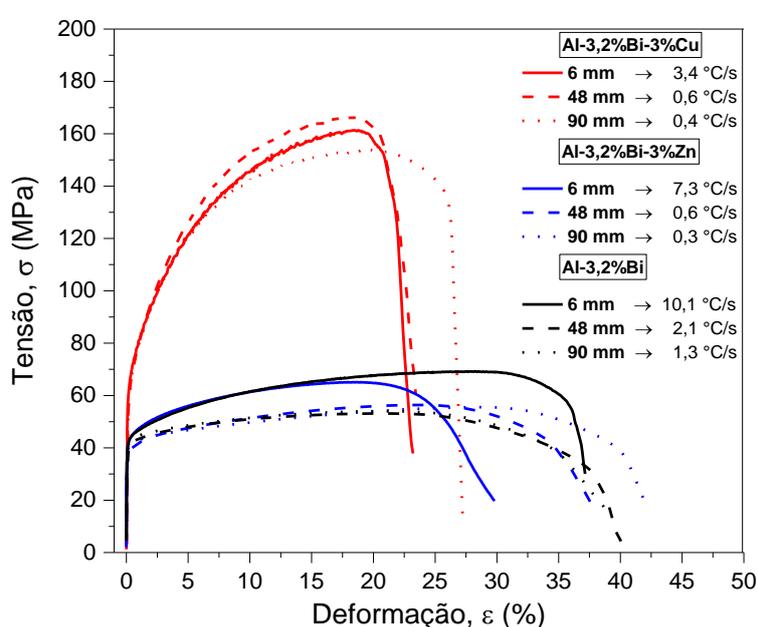


Figura 4.38 – Curvas Tensão-Deformação representativas para as ligas: (a) Al-3,2%Bi; (b) Al-3,2%Bi-3%Cu e (c) Al-3,2%Bi-3%Zn.

Em ambos os casos (de adição de Zn ou Cu), foram observadas tendências de formação de soluções sólidas em α -Al. Dessa forma, foram medidas as durezas Vickers das matrizes ricas em Al para verificar os níveis de endurecimento (15 medidas em cada amostra). As durezas médias foram 33 ± 2 HV e 56 ± 4 HV para as amostras de liga Al-3,2%Bi-3%Zn e Al-3,2%Bi-3%Cu, respectivamente. Ambas foram solidificadas com aproximadamente a mesma taxa de resfriamento de 6 °C/s. Exemplos das impressões, realizadas pelo método de microdureza Vickers (carga de 98,07 mN por 15 s), podem ser observados nas Figura 4.39. Embora ambas as ligas sejam endurecidas por

solução sólida, nota-se que este tipo de mecanismo de endurecimento é mais efetivo para a liga contendo Cu, o que explica (em parte) a maior resistência mecânica relacionada a esta liga.

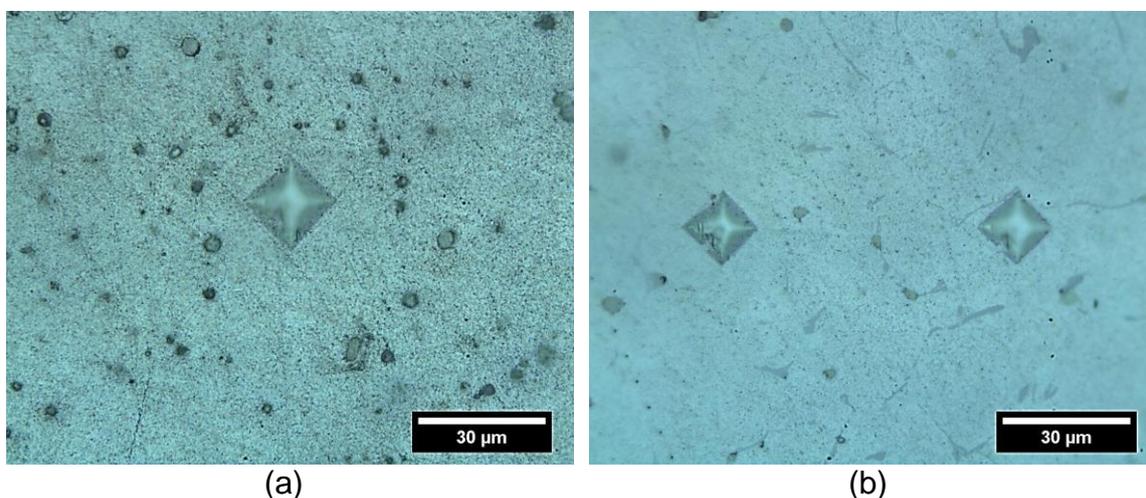


Figura 4.39 – Identações Vickers realizadas na fase rica em Al para as ligas (a) Al-Bi-Zn e (b) Al-Bi-Cu, considerando mesmo λ_{Bi} de aproximadamente 23 μm .

A Figura 4.40 mostra imagens de MEV das superfícies de fratura de algumas das amostras representativas das ligas Al-Bi(-x) testadas. Núcleos de fratura (*dimples*) foram formados em torno das partículas de baixa dureza, ricas em Bi, e caracterizaram as superfícies de fratura das três ligas, sugerindo um modo de fratura dúctil. O alongamento específico elevado, da mesma forma, leva a *dimples* profundos [56]. Enquanto os *dimples* são mais profundos para as ligas Al-3,2%Bi e Al-3,2%Bi-3%Zn, o que significa que essas ligas são mais dúcteis, *dimples* mais rasos foram formados para a amostra da liga Al-3,2%Bi-3%Cu.

Enquanto as amostras da liga Al-3,2%Bi-3%Cu foram caracterizadas por λ_{Bi} menores, que podem favorecer o início de trincas e o crescimento gerando grandes *dimples*, suas resistências à tração foram maiores do que as das outras ligas. Isso se deve principalmente à matriz rica em Al, que tem sua resistência melhorada pela presença de Cu em solução sólida.

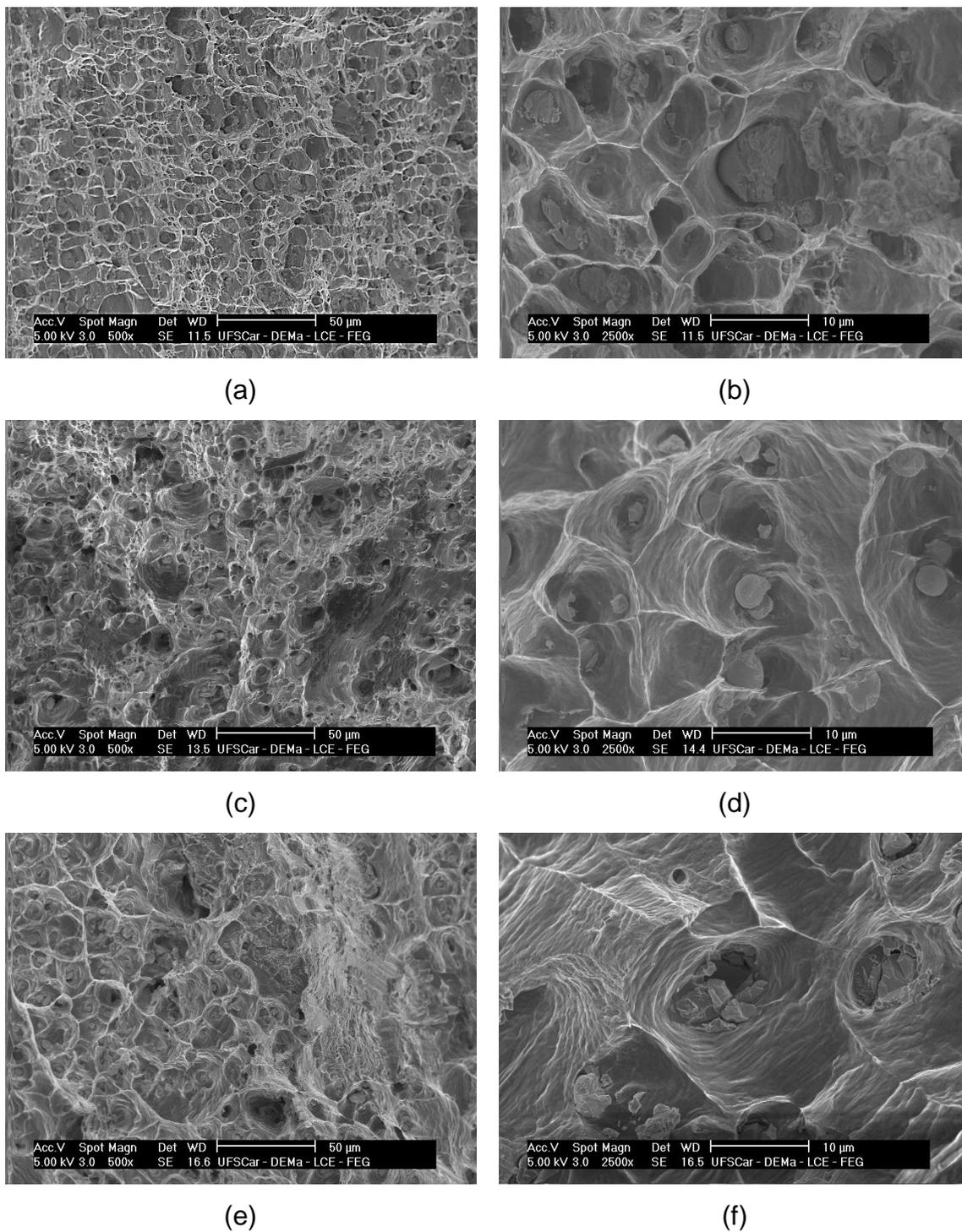


Figura 4.40 – Fractografias das amostras após submetidas aos ensaios de tração, observadas em duas diferentes magnificações: (a, b) Al-3,2%Bi; (c, d) Al-3,2%Bi-3%Zn e (e, f) Al-3,2%Bi-3%Cu.

4.8 Correlações Entre Parâmetros Microestruturais, Resistência ao Desgaste e Propriedades Mecânicas de Tração

Uma maneira interessante de comparar os resultados provenientes dos ensaios de tração e investigar a influência da microestrutura é gerar gráficos das propriedades mecânicas de tração em função de $\lambda_{\text{Bi}}^{-1/2}$, conforme mostrado na Fig. 4.41. Por meio dessas tendências experimentais, fica claro que não somente a resistência mecânica da liga Al-Bi-Cu (limite de resistência à tração, σ_u , e limite de escoamento, σ_y) é superior em comparação com as outras (ver Figura 4.41 (a) e Figura 4.41 (b)), como também nota-se a ineficiência do Zn adicionado à liga Al-3,2%Bi, resultando em pouca ou nenhuma alteração nas propriedades de tração se considerada a faixa examinada de valores de λ_{Bi} .

As variações nas propriedades mecânicas de tração em função de $\lambda_{\text{Bi}}^{-1/2}$ foram caracterizadas principalmente por relações de Hall-Petch. A exceção se deu no alongamento específico (δ) da liga Al-Bi-Cu (Fig. 4.41 (c)) e no módulo de tenacidade (U) das ligas Al-Bi e Al-Bi-Zn (Fig. 4.41 (d)), os quais não variaram significativamente com λ_{Bi} . Nestes casos, devido à pouca variabilidade, foram adotadas constantes horizontais representativas desses comportamentos.

Na análise de ligas Al-Sn, também desenvolvidas para mancais de deslizamento e autolubrificantes, Bertelli e colaboradores [82] demonstraram que a adição de 10% de Cu à liga Al-20%Sn proporcionou um aumento de até 3 vezes em σ_u . Da mesma forma, um aumento significativo em σ_u da ordem de (2,5 x) pode ser notado comparando os resultados das ligas Al-3,2%Bi e Al-3,2%Bi-3%Cu.

Yang e coautores [56] estudaram os efeitos da adição de elementos de ligas (Sn, Si e Cu) nas propriedades mecânicas da liga hipermonotética $\text{Al}_{92}\text{Bi}_8$ (% em peso). Foi demonstrado que após adição de 1% de Cu ocorreu um aumento de aproximadamente 60% nos valores do limite de resistência à tração (atingindo σ_u de 105 MPa) e redução de 40% no alongamento específico ($\delta \sim 30\%$) em relação a liga binária. Estas variações, em diferentes escalas,

também ocorreram com a adição de 3% de Cu na liga Al-3,2%Bi do presente estudo.

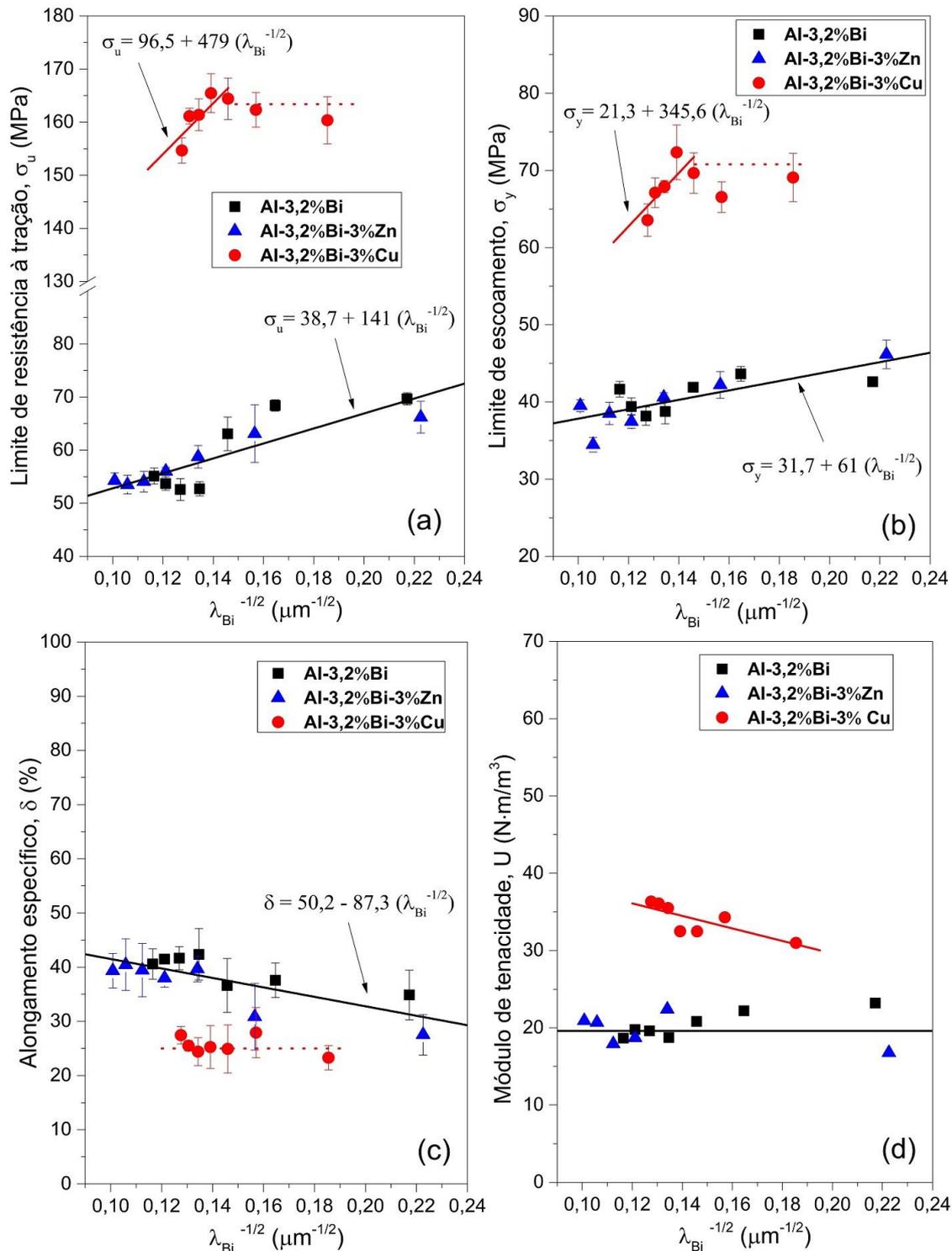


Figura 4.41 – Propriedades mecânicas de tração das ligas Al-Bi(-Cu, -Zn) solidificadas direcionalmente: (a) σ_u vs. $\lambda_{Bi}^{-1/2}$; (b) σ_y vs. $\lambda_{Bi}^{-1/2}$; (c) δ vs. $\lambda_{Bi}^{-1/2}$ e (d) U vs. $\lambda_{Bi}^{-1/2}$.

A Tabela 4.3 mostra as relações de Hall-Petch determinadas para σ_u , σ_y e δ para as 3 composições analisadas, onde: λ_{Bi} (μm), σ_u e σ_y (MPa) e δ (%).

Tabela 4.3 – Relações de Hall-Petch determinadas para as ligas Al-3,2%Bi, Al-3,2%Bi-3%Zn e Al-3,2%Bi-3%Cu.

Liga	Hall-Petch
Al-3,2%Bi	$\sigma_u = 38,7 + 141(\lambda_{Bi}^{-1/2})$ $\sigma_y = 31,7 + 61(\lambda_{Bi}^{-1/2})$ $\delta = 50,2 + 87,3(\lambda_{Bi}^{-1/2})$
Al-3,2%Bi-3%Zn	$\sigma_u = 38,7 + 141(\lambda_{Bi}^{-1/2})$ $\sigma_y = 31,7 + 61(\lambda_{Bi}^{-1/2})$ $\delta = 50,2 + 87,3(\lambda_{Bi}^{-1/2})$
Al-3,2%Bi-3%Cu	$\sigma_u = 96,5 + 479(\lambda_{Bi}^{-1/2})$ $\sigma_y = 21,3 + 345,6(\lambda_{Bi}^{-1/2})$ $\delta \rightarrow \text{Não se aplica}$

A tenacidade corresponde à capacidade que o material apresenta de absorver energia até a fratura. É quantificada pelo módulo de tenacidade (U), que consiste na energia absorvida por unidade de volume. Pode ser determinada medindo a área sob a curva tensão-deformação do início do ensaio até o ponto de ruptura [94]. Os valores de tenacidade apresentados nesta Seção foram previamente utilizados como subsídios para explicar alguns dos aspectos de desgaste na Seção 4.6.

A Figura 4.42 mostra resultados que combinam as propriedades de aplicação investigadas até agora para o Al-3,2%Bi-3%Cu. Enquanto o limite de resistência à tração e a resistência ao desgaste mostram um comportamento pareado nas tendências da Figura 4.42 (a), o módulo de tenacidade e a resistência ao desgaste (Figura 4.42 (b)) evoluem de maneira oposta em função de λ_{Bi} . Pode-se inferir que a redução da tenacidade na faixa em que ocorre para as amostras desta liga não afeta de forma decisiva a melhora da resistência ao desgaste, que depende majoritariamente da resistência à tração.

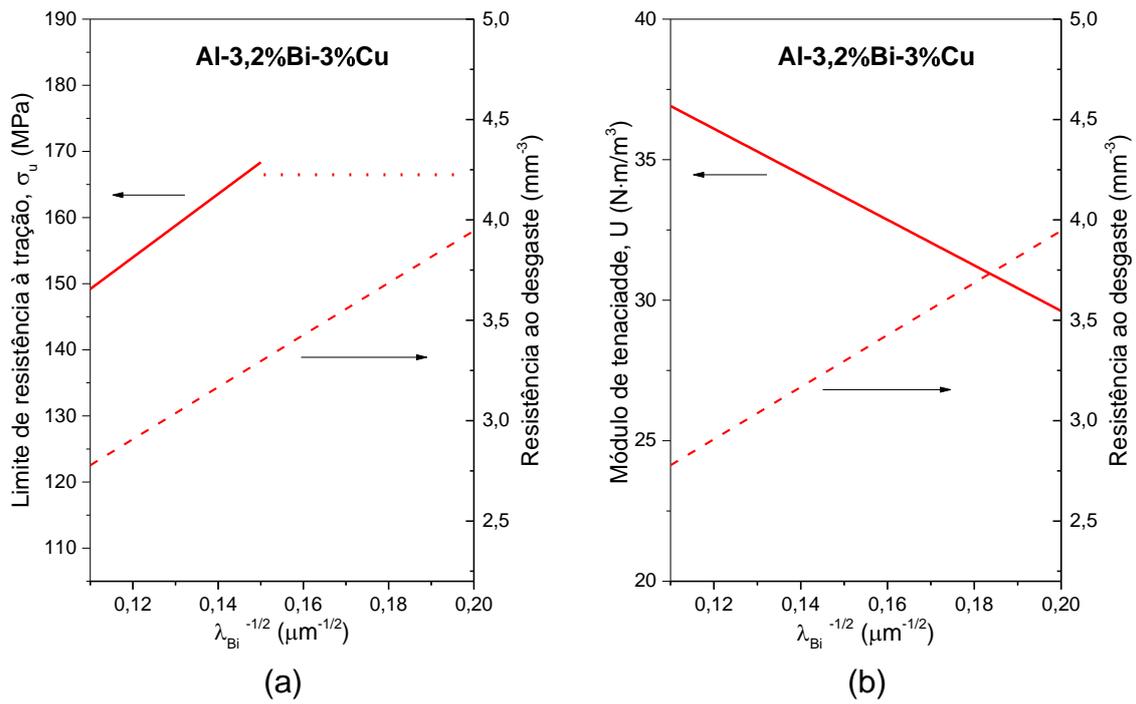


Figura 4.42 – Mapeamento das propriedades de aplicação obtidas para a liga Al-Bi-Cu solidificada direcionalmente.

5 CONCLUSÕES

Após a realização dos experimentos de solidificação direcional vertical ascendente, em regime transitório de extração de calor, das ligas Al-3,2%Bi, Al-3,2%Bi-3%Cu, e Al-3,2%Bi-3%Zn, seguidos de sistemática avaliação metalográfica/microestrutural e análises decorrentes de ensaios de tração uniaxial e desgaste microadesivo, as seguintes conclusões foram inferidas:

Variáveis Térmicas De Solidificação

Experimentos de solidificação direcional vertical ascendente das ligas Al-3,2%Bi -(3%Zn / 3%Cu) foram realizados com sucesso. Dessa forma, uma considerável faixa de variação nos parâmetros térmicos de solidificação foi observada ao longo dos lingotes produzidos. Para a taxa de resfriamento, foi observada a variação: $17,6 \text{ }^\circ\text{C/s} > \dot{T} > 0,15 \text{ }^\circ\text{C/s}$ e para velocidade de solidificação: $2,1 \text{ mm/s} > v > 0,75 \text{ mm/s}$, possibilitando posterior correlação com parâmetros microestruturais (λ_{Bi} e d_{Bi}).

Microestruturas

- As microestruturas brutas de solidificação das ligas Al-3,2%Bi -(3%Zn / 3%Cu), solidificadas direcionalmente, foram constituídas essencialmente por uma matriz rica em α -Al e partículas de Bi, distribuídas ao longo do lingote.
- Para a liga contendo Zn, as fases contendo Zn não puderam ser distinguidas, uma vez que o Zn se encontra, em solução sólida no Al, devido às condições experimentais de solidificação fora de equilíbrio. Para a liga contendo Cu, o Cu foi observado, tanto em solução sólida no Al, quanto compondo o intermetálico Al_2Cu .
- O espaçamento interfásico, entre as partículas de Bi (λ_{Bi}), e o diâmetro das partículas de Bi (d_{Bi}), representando a escala de tamanho da microestrutura, foram correlacionados com a taxa de resfriamento de solidificação (\dot{T}) para cada liga examinada. Para taxas de resfriamento mais baixas ($< 6,0 \text{ }^\circ\text{C/s}$), as adições de Cu e Zn resultaram em de refino microestrutural, reduzindo λ_{Bi} e d_{Bi} .

Propriedades De Aplicação

- As propriedades mecânicas de tração, ou seja, limite de resistência à tração (σ_u), limite de escoamento (σ_y) e alongamento específico (δ), foram determinadas experimentalmente e relacionadas à λ_{Bi} através da análise de amostras de cada liga solidificada, dentro de uma faixa experimental de taxas de resfriamento (\dot{T}) de 0,5 °C/s a 15 °C/s.
- Relações de Hall-Petch relacionando σ_u , σ_y e δ a $\lambda_{Bi}^{-1/2}$ foram determinadas. Apenas a adição de Cu mostrou-se eficaz em termos de melhora da resistência à tração, enquanto as adições de Zn e Cu reduziram o alongamento específico, mesmo para as maiores taxas de resfriamento, as quais resultaram em amostras com melhor distribuição de Bi.
- A resistência ao desgaste (RD) das ligas estudadas foi examinada experimentalmente em função de λ_{Bi} . Foi demonstrado que a RD da liga contendo Cu é quase o dobro das outras duas ligas, uma vez que uma distribuição mais fina da fase minoritária Bi promove um melhor efeito autolubrificante, reduzindo assim os danos por desgaste.
- Equações experimentais relacionando o volume desgastado com o inverso da raiz quadrada de λ_{Bi} e com o tempo (t) foram propostas.
- A área sob a curva tensão-deformação até o ponto de fratura, também foi medida para a liga Al-3,2%Bi-3%Cu, a fim de permitir a determinação do módulo de tenacidade U. Um gráfico conjunto das propriedades da aplicação, ou seja, (σ_u e RD) vs. $\lambda_{Bi}^{-1/2}$ e (U e RD) vs. $\lambda_{Bi}^{-1/2}$ demonstrou que a redução em U, na faixa em que ocorreu, para as amostras desta liga, não afeta decisivamente a melhoria da resistência ao desgaste, que depende majoritariamente da resistência à tração.
- O processamento via solidificação direcional transiente foi bem-sucedido no controle da microestrutura de uma liga alternativa de Al-Bi-Cu para mancais de deslizamentos. Isso foi possível devido ao controle da taxa de resfriamento alcançando elevadas propriedades de tração (limite de

resistência à tração de 165 MPa e alongamento específico de 27%), bem como resistência ao desgaste superior. Os resultados da liga Al-3,2%Bi-3%Cu são compatíveis com os valores de resistência à tração determinados para ligas de mancais de deslizamento Al-Sn-Cu, sendo a ductilidade superior em relação a essas ligas. Esses resultados são importantes ao se considerar as crescentes demandas em novos projetos de mancais de deslizamentos.

Raios-X in Situ Da Liga Al-3,2%Bi-3%Cu

Experimentos de solidificação, em regime estacionário, da liga Al-3,2%Bi-3%Cu, monitorados por meio da filmagem de radiografias em tempo real, usando o dispositivo SFINX, permitiram verificar:

- A ocorrência de transição micromorfológica celular/dendrítica a partir de reduzidas taxas de resfriamento, quais sejam: 0,025 °C/s e 0,01 °C/s.
- Medições da velocidade de crescimento das dendritas α -Al e parâmetros de crescimento das gotículas de Bi durante a solidificação também foram amplamente realizadas, permitindo a criação de um mapa de crescimento, proposto a partir de dados experimentais e extrapolações, delimitando microestruturas dendríticas e celulares em função de G e v.
- Um modelo para a transição morfológica celular/dendrítica para a liga Al-Bi-Cu é proposto. O modelo considera a interação entre o crescimento da fase α -Al e gotas de Bi durante a evolução da solidificação, e seu impacto na microestrutura.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Analisar *debris* derivados e coletados em ensaios de desgaste microadesivo das ligas Al-3,2%Bi, Al-3,2%Bi-3%Cu, e Al-3,2%Bi-3%Zn, utilizando microscopia eletrônica de transmissão (MET), realizando microanálises elementares, buscando identificar de que maneira cada fase e/ou constituinte atuou nos mecanismos de desgaste identificados.
- Realizar experimentos de solidificação direcional vertical ascendente em ligas Al-3,2%Bi-xNd contribuindo com estudos focados no crescente interesse da compreensão dos efeitos da adição de terras-raras em ligas do sistema Al-Bi. O intuito é verificar a influência da adição do Nd na microestrutura e propriedades mecânicas (ensaios de tração) e desgaste.
- Avaliar o comportamento em corrosão das ligas Al-3,2%Bi, Al-3,2%Bi-3%Cu, e Al-3,2%Bi-3%Zn, complementando o entendimento destas ligas frente a critérios de interesse, necessários para possibilitar a aplicação de ligas baseadas no sistema Al-Bi.
- Analisar as alterações de propriedades da liga Al-3,2%Bi-3%Cu após submetidas à tratamentos térmicos.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. P. Silva, A. Garcia, and J. E. Spinelli, *Microstructure morphologies during the transient solidification of hypomonotectic and monotectic Al-Pb alloys*, **J. Alloys Compd.**, vol. 509, no. 41, pp. 10098–10104, 2011.
- [2] R. N. Grugel, T. A. Lograsso, and A. Hellawell, *The solidification of monotectic alloys—Microstructures and phase spacings*, **Metall. Trans. A**, vol. 15, no. 6, pp. 1003–1012, 1984.
- [3] L. Ratke and A. Müller, *On the destabilisation of fibrous growth in monotectic alloys*, **Scr. Mater.**, vol. 54, no. 6, pp. 1217–1220, 2006.
- [4] L. Ratke, *Theoretical considerations and experiments on microstructural stability regimes in monotectic alloys*, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 413–414, pp. 504–508, 2005.
- [5] I. Ohnuma, T. Saegusa, Y. Takaku, C. P. Wang, X. J. Liu, R. Kainuma, and K. Ishida, *Microstructural evolution of alloy powder for electronic materials with liquid miscibility gap*, **J. Electron. Mater.**, vol. 38, no. 1, pp. 2–9, 2009.
- [6] H. Xie, G. C. Yang, P. Q. La, W. X. Hao, J. F. Fan, W. M. Liu, and L. J. Xu, *Microstructure and wear performance of Ni-20 wt.% Pb hypomonotectic alloys*, **Mater. Charact.**, vol. 52, no. 2, pp. 153–158, 2004.
- [7] C. P. Wang, X. J. Liu, I. Ohnuma, R. Kainuma, and K. Ishida, *Formation of immiscible alloy powders with egg-type microstructure*, **Science (80-)**, vol. 297, no. 5583, pp. 990–993, 2002.
- [8] L. Ratke and S. Diefenbach, *Liquid immiscible alloys*, **Mater. Sci. Eng. R Reports**, vol. 19, no. July 1994, pp. 263–347, 1995.
- [9] L. Bo, S. Li, L. Wang, D. Wu, M. Zuo, and D. Zhao, *Liquid-liquid phase separation and solidification behavior of Al₅₅Bi₃₆Cu₉ monotectic alloy with different cooling rates*, **Results Phys.**, vol. 8, pp. 1086–1091, 2018.

- [10] P. Jia, J. Zhang, H. Geng, X. Teng, D. Zhao, Z. Yang, Y. Wang, S. Hu, J. Xiang, and X. Hu, *High-Efficiency Inhibition of Gravity Segregation in Al–Bi Immiscible Alloys by Adding Lanthanum*, **Met. Mater. Int.**, vol. 24, no. 6, pp. 1262–1274, 2018.
- [11] R. Dai, J. F. Zhang, S. G. Zhang, and J. G. Li, *Liquid immiscibility and core-shell morphology formation in ternary Al–Bi–Sn alloys*, **Mater. Charact.**, vol. 81, pp. 49–55, 2013.
- [12] C. Wu, M. Li, P. Jia, R. Liu, S. Cui, and H. Geng, *Solidification of immiscible Al₇₅Bi₉Sn₁₆ alloy with different cooling rates*, **J. Alloys Compd.**, vol. 688, pp. 18–22, 2016.
- [13] L. Wang, S. Li, L. Bo, D. Wu, and D. Zhao, *Liquid-liquid phase separation and solidification behavior of Al–Bi–Sn monotectic alloy*, **J. Mol. Liq.**, vol. 254, pp. 333–339, 2018.
- [14] T. A. Costa, M. Dias, E. S. Freitas, L. C. Casteletti, and A. Garcia, *The effect of microstructure length scale on dry sliding wear behaviour of monotectic Al–Bi–Sn alloys*, **J. Alloys Compd.**, vol. 689, pp. 767–776, 2016.
- [15] S. Engin, U. Büyük, and N. Maraşlı, *The effects of microstructure and growth rate on microhardness, tensile strength, and electrical resistivity for directionally solidified Al–Ni–Fe alloys*, **J. Alloys Compd.**, vol. 660, pp. 23–31, 2016.
- [16] E. S. Freitas, A. P. Silva, J. E. Spinelli, L. C. Casteletti, and A. Garcia, *Inter-relation of microstructural features and dry sliding wear behavior of monotectic al–bi and al–pb alloys*, **Tribol. Lett.**, vol. 55, no. 1, pp. 111–120, 2014.
- [17] W. R. Osório, E. S. Freitas, and A. Garcia, *Corrosion performance based on the microstructural array of Al-based monotectic alloys in a NaCl solution*, **J. Mater. Eng. Perform.**, vol. 23, no. 1, pp. 333–341, 2014.

- [18] C. Brito, T. Vida, E. Freitas, N. Cheung, J. E. Spinelli, and A. Garcia, *Cellular/dendritic arrays and intermetallic phases affecting corrosion and mechanical resistances of an Al-Mg-Si alloy*, **J. Alloys Compd.**, vol. 673, pp. 220–230, 2016.
- [19] E. S. Freitas, J. E. Spinelli, L. C. Casteletti, and A. Garcia, *Microstructure-wear behavior correlation on a directionally solidified Al-In monotectic alloy*, **Tribol. Int.**, vol. 66, pp. 182–186, 2013.
- [20] *ASM Metals Handbook - Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, 10th ed., vol. 2. **American Society for Metals**, 1990.
- [21] R. V. Reyes, T. S. Bello, R. Kakitani, T. A. Costa, A. Garcia, N. Cheung, and J. E. Spinelli, *Tensile properties and related microstructural aspects of hypereutectic Al-Si alloys directionally solidified under different melt superheats and transient heat flow conditions*, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 685, no. October 2016, pp. 235–243, 2017.
- [22] J. M. V. Quaresma, A. Carlos, and A. Garcia, *Correlation between unsteady-state solidification conditions, dendrite spacings, and mechanical properties of Al-Cu alloys*, **Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.**, vol. 31, no. 12, pp. 3167–3178, 2000.
- [23] L. F. Gomes, B. L. Silva, A. Garcia, and J. E. Spinelli, *Dendritic Growth, Solidification Thermal Parameters, and Mg Content Affecting the Tensile Properties of Al-Mg-1.5 Wt Pct Fe Alloys*, **Metall. Mater. Trans. A**, vol. 48, pp. 1841–1855, 2017.
- [24] A. Garcia, *Solidificação: fundamentos e aplicações*, 2nd ed. **Campinas: Editora da Unicamp**, 2007.
- [25] W. Kurz and D. J. Fisher, *Fundamentals of Solidification*. **Trans Tech Publications Ltd, Switzerland**, 1992.

- [26] T. L. Bergman, A. S. Lavine, F. P. Incropera, and D. P. DeWitt, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, 7th ed., vol. 1. **Wiley**, 2011.
- [27] Y. A. Çengel and A. J. Ghajar, *Heat and Mass Transfer: Fundamentals and Applications*, 6th ed. **New York: McGraw-Hill**, 2020.
- [28] 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, 1997.
- [29] C. Brito, C. A. Siqueira, J. E. Spinelli, and A. Garcia, *Cellular growth during the transient directional solidification of Zn-rich Zn-Cu monophasic and peritectic alloys*, **J. Phys. Chem. Solids**, vol. 73, no. 9, pp. 1173–1181, 2012.
- [30] B. L. Silva, A. Garcia, and J. E. Spinelli, *The effects of microstructure and intermetallic phases of directionally solidified Al-Fe alloys on microhardness*, **Mater. Lett.**, vol. 89, pp. 291–295, 2012.
- [31] D. M. Rosa, *Estruturas Celulares , Transição Celular / Dendrítica e Estruturas Dendríticas na Solidificação Unidirecional Transitória*, Universidade Estadual de Campinas, 2007.
- [32] D. M. Stefanescu and R. Ruxanda, *Fundamentals of Solidification*, in *ASM Handbook*, vol. 9, 2004, pp. 71–92.
- [33] D. M. Stefanescu, *Science and engineering of casting solidification: Third edition*, 3rd ed. 2015.
- [34] E. O. Hall, *The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results*, **Proc. Phys. Soc. Sect. B**, vol. 64, p. 747, 1951.
- [35] N. J. Petch, *The Cleavage Strength of Polycrystals*, **J. Iron Steel Inst.**, vol. 173, no. 5, pp. 25–28, 1953.

- [36] E. Ghassemali, M. Riestra, T. Bogdanoff, B. S. Kumar, and S. Seifeddine, *Hall-Petch equation in a hypoeutectic Al-Si cast alloy: Grain size vs. secondary dendrite arm spacing*, **Procedia Eng.**, vol. 207, pp. 19–24, 2017.
- [37] R. Kakitani, R. V. Reyes, A. Garcia, J. E. Spinelli, and N. Cheung, *Relationship between spacing of eutectic colonies and tensile properties of transient directionally solidified Al-Ni eutectic alloy*, **J. Alloys Compd.**, vol. 733, pp. 59–68, 2018.
- [38] G. L. De Gouveia, R. Kakitani, L. F. Gomes, C. R. M. Afonso, N. Cheung, and J. E. Spinelli, *Slow and rapid cooling of Al-Cu-Si ultrafine eutectic composites: Interplay of cooling rate and microstructure in mechanical properties*, **J. Mater. Res.**, vol. 34, no. 8, pp. 1381–1394, 2019.
- [39] T. A. Costa, M. Dias, C. Silva, E. Freitas, A. P. Silva, N. Cheung, and A. Garcia, *Measurement and interrelation of length scale of dendritic microstructures, tensile properties, and machinability of Al-9 wt% Si-(1 wt% Bi) alloys*, **Int. J. Adv. Manuf. Technol.**, vol. 105, no. 1–4, pp. 1391–1410, 2019.
- [40] M. S. Nascimento, A. T. Rogério Franco, C. Frajuca, F. Y. Nakamoto, G. A. Dos Santos, and A. A. Couto, *An experimental study of the solidification thermal parameters influence upon microstructure and mechanical properties of Al-Si-Cu alloys*, **Mater. Res.**, vol. 21, no. 5, pp. 1–8, 2018.
- [41] E. Acer, E. Çadırlı, H. Erol, and M. Gündüz, *Effect of Growth Rate on the Microstructure and Microhardness in a Directionally Solidified Al-Zn-Mg Alloy*, **Metall. Mater. Trans. A**, vol. 47, no. 6, pp. 3040–3051, 2016.
- [42] A. P. Silva, J. E. Spinelli, and A. Garcia, *Thermal parameters and microstructure during transient directional solidification of a monotectic Al-Bi alloy*, **J. Alloys Compd.**, vol. 475, no. 1–2, pp. 347–351, 2009.

- [43] A. P. Silva, J. E. Spinelli, and A. Garcia, *Microstructural evolution during upward and downward transient directional solidification of hypomonotectic and monotectic Al-Bi alloys*, **J. Alloys Compd.**, vol. 480, no. 2, pp. 485–493, 2009.
- [44] A. P. Silva, J. E. Spinelli, N. Mangelinck-Noël, and A. Garcia, *Microstructural development during transient directional solidification of hypermonotectic Al-Bi alloys*, **Mater. Des.**, vol. 31, no. 10, pp. 4584–4591, 2010.
- [45] A. P. Silva, A. Garcia, and J. E. Spinelli, *Microstructural morphologies and experimental growth laws during solidification of monotectic and hypermonotectic al-pb alloys*, **J. Mater. Sci. Technol.**, vol. 30, no. 4, pp. 401–407, 2014.
- [46] 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, 2012.
- [47] D. Mirković, J. Gröbner, and R. Schmid-Fetzer, *Solidification paths of multicomponent monotectic aluminum alloys*, **Acta Mater.**, vol. 56, no. 18, pp. 5214–5222, 2008.
- [48] J. Gröbner, D. Mirković, and R. Schmid-Fetzer, *Phase Formation in Multicomponent Monotectic Al-Based Alloys*, **Phase Transform. Multicomponent Melts**, pp. 1–17, 2009.
- [49] J. Gröbner, D. Mirković, and R. Schmid-Fetzer, *Monotectic four-phase reaction in Al-Bi-Zn alloys*, **Acta Mater.**, vol. 53, no. 11, pp. 3271–3280, 2005.
- [50] T. A. Costa, E. S. Freitas, M. Dias, C. Brito, N. Cheung, and A. Garcia, *Monotectic Al-Bi-Sn alloys directionally solidified: Effects of Bi content, growth rate and cooling rate on the microstructural evolution and hardness*, **J. Alloys Compd.**, vol. 653, pp. 243–254, 2015.

- [51] P. Jia, Y. Li, X. Hu, J. Zhang, X. Teng, D. Zhao, Q. Chen, M. Zuo, Q. Liu, and C. Yang, *Formulation of Al–Bi–Sn immiscible alloys versus the solidification behaviors and structures*, **J. Mater. Sci.**, vol. 54, no. 5, pp. 4384–4399, 2019.
- [52] P. Jia, D. Zhao, X. Y. Teng, Z. Yang, J. Zhang, and X. Hu, *Liquid phase separation and core–shell morphology of Al₇₅Bi₉Sn₁₆ immiscible alloy*, **Phys. Chem. Liq.**, vol. 58, no. 2, pp. 230–245, 2020.
- [53] H. JIA, K. MARTHINSEN, and Y. LI, *Effect of soft Bi particles on grain refinement during severe plastic deformation*, **Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)**, vol. 27, no. 5, pp. 971–976, 2017.
- [54] T. Man, L. Zhang, Z. Xiang, W. Wang, M. Huang, and E. Wang, *Improvement of Microstructure and Wear Property of Al–Bi Alloys by Nd Addition*, **JOM**, vol. 70, no. 7, pp. 1344–1348, Jul. 2018.
- [55] L. Zhang, T. Man, and E. Wang, *Influence of Dispersed Solid Particles on the Liquid-Liquid Separation Process of Al–Bi Alloys*, **Jinshu Xuebao/Acta Metall. Sin.**, vol. 55, no. 3, pp. 399–409, 2019.
- [56] Q. Yang, Z. Sun, and Z. Wang, *Effects of Sn, Si, and Cu addition on the microstructure and properties of hypermonotectic Al 92 Bi 8 alloy*, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 756, no. March, pp. 71–81, 2019.
- [57] I. Hutchings and P. Shipway, *Tribology*, 2nd ed. **Cambridge, MA: Butterworth-Heinemann**, 2017.
- [58] K. G. Budinski, *Guide to Friction, Wear, and Erosion Testing*. **West Conshohocken, PA: ASTM International**, 2007.
- [59] ASTM Standard, *G40 – 17 Standard Terminology Relating to Wear and Erosion*, **ASTM International**. ASTM International, West Conshohocken, PA, pp. 1–9, 2017.

- [60] DIN 50320, *DIN 50530 Wear - Terms - Systems Analysis of Wear Processes - Classification Of The Field of Wear*. German Institute for Standardisation, Berlin, pp. 1–9, 1979.
- [61] K.-H. Zum Gahr, *Microstructure and Wear of Materials*. 1987.
- [62] G. Phanikumar, P. Dutta, R. Galun, and K. Chattopadhyay, *Microstructural evolution during remelting of laser surface alloyed hypermonotectic Al-Bi alloy*, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 371, no. 1–2, pp. 91–102, 2004.
- [63] MAHLE GmbH, *Bearings*, in *Cylinder components Properties, applications, materials*, **Vieweg+Teubner**, 2010, pp. 49–68.
- [64] L. Ratke, S. Diefenbach, S. Drees, J. Alkemper, B. Prinz, A. Romero, and H. Ahlborn, *Multi-droplet Marangoni motion in immiscible AlSiBi alloys - Results of a D-2 experiment*, **Adv. Sp. Res.**, vol. 16, no. 7, pp. 185–190, 1995.
- [65] T. M. Wang, F. Cao, Z. N. Chen, H. J. Kang, J. Zhu, Y. N. Fu, T. Q. Xiao, and T. J. Li, *Three dimensional microstructures and wear resistance of Al-Bi immiscible alloys with different grain refiners*, **Sci. China Technol. Sci.**, vol. 58, no. 5, pp. 870–875, 2015.
- [66] X. F. Wu, G. A. Zhang, and F. F. Wu, *Influence of Bi addition on microstructure and dry sliding wear behaviors of cast Al-Mg₂Si metal matrix composite*, **Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)**, vol. 23, no. 6, pp. 1532–1542, 2013.
- [67] M. Â. O. de Alfaia, R. Oliveira, T. S. Lima, F. E. Mariani, L. C. Casteletti, N. Cheung, and A. Garcia, *Effects of cooling rate and microstructure scale on wear resistance of unidirectionally solidified Al-3.2wt.%Bi-(1; 3) wt.%Pb alloys*, **Mater. Today Commun.**, vol. 25, pp. 1–12, 2020.

- [68] T. M. BOTELHO, H. M. AZEVEDO, G. H. MACHADO, C. R. BARBOSA, F. S. ROCHA, T. A. COSTA, and O. L. ROCHA, *Effect of solidification process parameters on dry sliding wear behavior of AlNiBi alloy*, **Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)**, vol. 30, no. 3, pp. 582–594, 2020.
- [69] C. L. Pereira, L. F. Gomes, and J. E. Spinelli, *Effects of bi addition on si features, tensile properties and wear resistance of hypereutectic al-15si alloy*, **Mater. Res.**, vol. 23, no. 2, 2020.
- [70] M. M. Khonsari and E. R. Booser, *Applied Tribology: Bearing Design and Lubrication*, 3rd ed. **John Wiley & Sons Ltd**, 2017.
- [71] P. R. N. Childs, *Mechanical Design Engineering Handbook*, 2nd ed. **Butterworth-Heinemann**, 2019.
- [72] MAHLE, *PISTONS , CYLINDERS , KITS AND BEARINGS*. 2020.
- [73] M. Kaushik, *Properties, Types of Main Bearings of Marine Engines and their Properties*, *Marine Insight*, 2021. [Online]. Available: <https://www.marineinsight.com/main-engine/types-of-main-bearings-of-marine-engines-and-their-properties/>. [Accessed: 22-Apr-2020].
- [74] I. I. Kurbatkin, N. A. Belov, O. N. Ozerskiy, T. I. Muravyeva, O. O. Stolyarova, and A. N. Alabin, *Tribological and structural study of new aluminum-based antifriction materials*, **J. Frict. Wear**, vol. 35, no. 2, pp. 93–97, 2014.
- [75] E. Feyzullahoğlu and N. Şakiroğlu, *The wear of aluminium-based journal bearing materials under lubrication*, **Mater. Des.**, vol. 31, no. 5, pp. 2532–2539, 2010.
- [76] Z. C. Lu, Y. Gao, M. Q. Zeng, and M. Zhu, *Improving wear performance of dual-scale Al-Sn alloys: The role of Mg addition in enhancing Sn distribution and tribolayer stability*, **Wear**, vol. 309, no. 1–2, pp. 216–225, 2014.

- [77] J. P. Pathak and S. Mohan, *Wear of conventional and experimental aluminium bearing alloys sliding under lubrication*, **Zeitschrift fuer Met. Res. Adv. Tech.**, vol. 96, no. 3, pp. 297–303, 2005.
- [78] N. A. Bushe, I. G. Goryacheva, and Y. Y. Makhovskaya, *Effect of aluminum-alloy composition on self-lubrication of frictional surfaces*, **Wear**, vol. 254, no. 12, pp. 1276–1280, 2003.
- [79] J. G. Kaufman and E. L. Rooy, *Aluminum Alloy Castings: Properties, Processes And Applications*. **Materials Park - Ohio: ASM International**, 2004.
- [80] L. F. Mandolfo, *Aluminum Alloys: Structure and Properties*, 1st ed. **Butterworth**, 1976.
- [81] N. A. Belov, T. K. Akopyan, I. S. Gershman, O. O. Stolyarova, and A. O. Yakovleva, *Effect of Si and Cu additions on the phase composition, microstructure and properties of Al-Sn alloys*, **J. Alloys Compd.**, vol. 695, pp. 2730–2739, 2017.
- [82] F. Bertelli, E. S. Freitas, N. Cheung, M. A. Arenas, A. Conde, J. de Damborenea, and A. Garcia, *Microstructure, tensile properties and wear resistance correlations on directionally solidified Al-Sn-(Cu; Si) alloys*, **J. Alloys Compd.**, vol. 695, pp. 3621–3631, 2017.
- [83] Z. M. Wang, Q. Yang, Z. P. Sun, B. R. Zhang, W. Zhao, and W. F. Rao, *The effects of Bi and Pb on the soft phase in Al₈₂Sn₁₅Si_{2.2}Cu_{0.8} sliding bearing alloy*, **Mater. Charact.**, vol. 170, pp. 1–7, 2020.
- [84] S. Ilangovan, S. Arul, and A. Shanmugasundaram, *Effect of Zn and Cu content on microstructure, hardness and tribological properties of cast Al-Zn-Cu alloys*, **Int. J. Eng. Res. Africa**, vol. 27, pp. 1–10, 2016.
- [85] J. Sreejith and S. Ilangovan, *Optimization of wear parameters of binary Al-25Zn and Al-3Cu alloys using design of experiments*, **Int. J. Miner. Metall. Mater.**, vol. 25, no. 12, pp. 1465–1472, 2018.

- [86] M. C. Lucchetta, F. Saporiti, and F. Audebert, *Improvement of surface properties of an Al–Sn–Cu plain bearing alloy produced by rapid solidification*, **J. Alloys Compd.**, vol. 805, pp. 709–717, 2019.
- [87] K. Q. Song, Z. C. Lu, M. Zhu, R. Z. Hu, and M. Q. Zeng, *A remarkable enhancement of mechanical and wear properties by creating a dual-scale structure in an Al–Sn–Si alloy*, **Surf. Coatings Technol.**, vol. 325, pp. 682–688, 2017.
- [88] X. Wu, D. Wang, V. De Andrade, Y. Jiang, W. Wang, S. Wen, K. Gao, H. Huang, S. Chen, and Z. Nie, *Dry sliding wear of microalloyed Er-containing Al–10Sn–4Si–1Cu alloy*, **J. Mater. Res. Technol.**, vol. 9, no. 6, pp. 14828–14840, 2020.
- [89] M. Q. Zeng, R. Z. Hu, K. Q. Song, L. Y. Dai, and Z. C. Lu, *Enhancement of Wear Properties of Ultrafine-Structured Al–Sn Alloy-Embedded Sn Nanoparticles Through In Situ Synthesis*, **Tribol. Lett.**, vol. 67, no. 3, pp. 1–11, 2019.
- [90] R. N. Lumley, *Fundamentals of aluminium metallurgy: Production, processing and applications*, 1st ed. **Woodhead Publishing**, 2011.
- [91] ASTM Standard, *E340 - 15 Standard Practice for Macroetching Metals and Alloys*, **ASTM International**. West Conshohocken, PA, pp. 1–11, 2015.
- [92] ASTM Standard, *E3 - 11(2017) Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens*, **ASTM International**. West Conshohocken, PA, pp. 1–12, 2017.
- [93] ASTM Standard, *E8/E8M - 21 Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials*, **ASTM International**. West Conshohocken, PA, pp. 1–30, 2021.
- [94] A. Garcia, J. A. Spim, and C. A. dos Santos, *Ensaio dos Materiais*, 2nd ed. **Rio de Janeiro: LTC**, 2012.

- [95] K. S. Cruz, E. S. Meza, F. A. P. Fernandes, J. M. V. Quaresma, L. C. Casteletti, and A. Garcia, *Dendritic arm spacing affecting mechanical properties and wear behavior of Al-Sn and Al-Si alloys directionally solidified under unsteady-state conditions*, **Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.**, vol. 41, no. 4, pp. 972–984, 2010.
- [96] B. D. Cullity and S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, 3rd ed. **Harlow: Pearson**, 2014.
- [97] A. Kroupa, *Modelling of phase diagrams and thermodynamic properties using Calphad method - Development of thermodynamic databases*, **Comput. Mater. Sci.**, vol. 66, pp. 3–13, 2013.
- [98] A. Ohno, *Solidification The Separation Theory and its Practical Applications*. **Springer-Verlag**, 1987.
- [99] D. Mirković, J. Gröbner, I. Kaban, W. Hoyer, and R. Schmid-Fetzer, *Integrated approach to thermodynamics, phase relations, liquid densities and solidification microstructures in the Al–Bi–Cu system*, **Int. J. Mater. Res.**, vol. 100, no. 2, 2009.
- [100] U. R. Kattner and B. P. Burton, *The Al-Bi-Cu System*, **J. Phase Equilibria**, vol. 13, pp. 629–635, 1992.
- [101] Y. Z. Li, N. Mangelinck-Noël, G. Zimmermann, L. Sturz, and H. Nguyen-Thi, *Comparative study of directional solidification of Al-7 wt% Si alloys in Space and on Earth: Effects of gravity on dendrite growth and Columnar-to-equiaxed transition*, **J. Cryst. Growth**, vol. 513, no. January, pp. 20–29, 2019.
- [102] R. Trivedi, *Interdendritic Spacing: Part II. A Comparison of Theory and Experiment*, **Metall. Trans. A**, vol. 15 A, pp. 977–982, 1984.
- [103] J. A. Dantzig and M. Rappaz, *Solidification*, 1st ed. **Boca Raton: Taylor & Francis Group**, 2009.

- [104] L. Liu, X. Pan, L. Lu, Y. Liu, X. Su, and J. Wang, *Phase Equilibria of 600 °C Isothermal Section of Zn-Al-Fe-Si Quaternary System*, **J. Phase Equilibria Diffus.**, vol. 37, no. 6, pp. 693–701, 2016.
- [105] W. Hearn, A. A. Bogno, J. Spinelli, J. Valloton, and H. Henein, *Microstructure Solidification Maps for Al-10 Wt Pct Si Alloys*, **Metall. Mater. Trans. A**, vol. 50, no. 3, pp. 1333–1345, 2019.
- [106] T. Man, L. Zhang, N. Xu, W. Wang, Z. Xiang, and E. Wang, *Effect of Rare-Earth ce on macrosegregation in Al-Bi immiscible alloys*, **Metals (Basel)**., vol. 6, no. 8, pp. 2–11, 2016.
- [107] E. S. F. Feitosa, *Desenvolvimento de Correlações entre Microestruturas de Solidificação e Resistências ao Desgaste e à Corrosão*, Universidade Estadual de Campinas, 2013.
- [108] K. Maki, Y. Ito, H. Matsunaga, and H. Mori, *Solid-solution copper alloys with high strength and high electrical conductivity*, **Scr. Mater.**, vol. 68, no. 10, pp. 777–780, 2013.
- [109] S. G. Shabestari and H. Moemeni, *Effect of copper and solidification conditions on the microstructure and mechanical properties of Al-Si-Mg alloys*, **J. Mater. Process. Technol.**, vol. 153–154, no. 1–3, pp. 193–198, 2004.