

## INTER-RELAÇÕES ENTRE MICROESTRUTURA E PARÂMETROS TÉRMICOS DE SOLIDIFICAÇÃO DE LIGAS MONOTÉTICAS Al-(x)Bi-3%Cu

V. Pinotti, L. Braguin, R.V. Reyes, J.E. Spinelli

Universidade Federal de São Carlos-UFSCar, Departamento de Engenharia de materiais, Rodovia Washington Luís, km 235, São Carlos-SP, CEP. 13565-905.

### RESUMO

*Ligas binárias de alumínio dispersas com bismuto, chumbo e índio apresentam aplicações promissoras em componentes automotivos resistentes ao desgaste. Essas dispersões de elementos de baixa temperatura de fusão diminuem a dureza e escoam facilmente em condições de deslizamento, resultando em um comportamento tribológico favorável. O estudo de ligas binárias permitiu entender que tais ligas possuem uma limitação associada às baixas resistências mecânicas. Portanto, há uma expectativa de que a adição de cobre (Cu) em ligas Al-Bi possa melhorar o comportamento mecânico. O presente trabalho inclui a utilização de técnicas de solidificação direcional, microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura, no intuito de estabelecer inter-relações entre o espaçamento interfásico (entre partículas de Bi) e as variáveis térmicas da solidificação transitória, quais sejam taxa de resfriamento, gradiente térmico e velocidade de solidificação para a liga monotética ternária Al-3,2%Bi-3,0%Cu.*

**Palavras-Chave:** *solidificação, microestrutura, monotéticos, ligas ternárias.*

## INTRODUÇÃO

Ligas de alumínio dispersas com bismuto, chumbo e índio apresentam aplicações promissoras em componentes automotivos resistentes ao desgaste. Essas dispersões de elementos de baixa temperatura de fusão diminuem a dureza e escoam facilmente em condições de deslizamento, resultando em um comportamento tribológico favorável. Estes elementos são considerados sólidos lubrificantes. As ligas monotéticas atraíram atenção devido aos seus potenciais únicos de aplicações, incluindo materiais para mancais, catalisadores, ímãs permanentes, materiais porosos, contatos elétricos e finas partículas supercondutoras, entre outras [1-6].

As ligas monotéticas binárias à base de alumínio são potenciais candidatas considerando as características mencionadas. Ligas binárias Al-Bi, Al-Pb e Al-In já foram bastante estudadas, especialmente no que concerne seu desenvolvimento microestrutural e morfológico [7-10]. A adição de terceiros elementos é tida como positiva no sentido de melhorar a capacidade de suportar cargas destes materiais [1]. Mesmo com essa justificativa, no caso de ligas monotéticas ternárias a literatura é bem mais escassa no que diz respeito a estudos enfatizando a influência dos parâmetros térmicos de solidificação na microestrutura/morfologia, especialmente no caso de condições transitórias de extração de calor.

As microestruturas de solidificação são reconhecidamente dependentes dos parâmetros térmicos do processo de solidificação, quais sejam: o coeficiente de transferência de calor metal/molde ( $h_i$ ), a velocidade de evolução da isoterma liquidus ( $V_L$ ), os gradientes de temperatura ( $G_L$ ), taxas de resfriamento ( $\dot{T}$ ) e tempo local de solidificação ( $t_{sL}$ ). Portanto, a análise térmica do processamento é fundamental na determinação do arranjo microestrutural (tamanho, distribuição) e das características morfológicas de uma liga metálica.

Recentemente Silva [11] relatou que as variações experimentais dos diâmetros das partículas de Bi, Pb e In (ligas binárias à base de Al) em função da velocidade de deslocamento das frentes liquidus e monotética ( $v$ ) podem ser caracterizadas por funções do tipo potência, com expoente -1,5. Os experimentos com as ligas citadas foram realizados em condições transientes de extração de calor. Segundo Costa *et al.* [12] a adição de 1%Sn em peso na liga monotética Al-3,2%Bi provoca a diminuição do espaçamento interfásico, o que indica melhor distribuição da segunda fase na

matriz de Al. As propriedades mecânicas de metais e ligas no estado bruto de solidificação estão diretamente associadas à microestrutura final resultante, ou seja, essas propriedades dependem de tamanho de grão, espaçamentos dendríticos ou celulares, espaçamentos lamelares ou fibrosos, das heterogeneidades de composição química, do tamanho, forma e distribuição de inclusões, de porosidade formada, etc.

O entendimento da formação microestrutural em ligas complexas é um passo fundamental para o incremento de propriedades mecânicas, resistência à corrosão e resistência ao desgaste, uma vez que estas propriedades dependem da microestrutura. Portanto, a viabilidade ou não da utilização em escala comercial de ligas monotéticas Al-Bi-Cu passa por estudos de base como é o caso da presente pesquisa, no intuito de elucidar não somente as características morfológicas como também a relação de dependência entre o arranjo microestrutural, a composição química e os parâmetros térmicos de processamento.

Grugel e Hellawell [8], em seus estudos sobre a reação monotética, descobriram que a maioria dos monotéticos obedece à relação entre os espaçamentos interfásicos ( $\lambda$ ) e a velocidade de crescimento ( $V$ ), quando solidificados direcionalmente. A relação  $\lambda^2 v = C$  ( $C =$  constante) é a mesma obedecida por eutéticos regulares e prevista pela solução de Jackson e Hunt [13] do modelo de crescimento eutético. Para os experimentos em regime transiente realizados com a liga monotética Al-3,2%Bi por Silva et al. [11], foi encontrado um valor de  $C$  de  $1,7 \times 10^{-12}$  para a solidificação no sentido vertical ascendente e um valor de  $C$  de  $1,3 \times 10^{-12}$  para a solidificação no sentido vertical descendente. Para os resultados experimentais de ambos os sentidos de processamento uma única lei experimental pode ser aplicada:  $\lambda = 38,5 \cdot (V)^{-1/2}$ , compatível com a proposta de Jackson e Hunt.

Considerando o potencial de aplicação de ligas monotéticas ternárias, associado à quase ausência de estudos de caracterização de monotéticos em condições de solidificação transitória, o presente trabalho é proposto. O objetivo central deste trabalho é determinar as correlações experimentais entre parâmetros da microestrutura da liga Al-3,2%Bi-3%Cu e as variáveis térmicas da solidificação transitória. A distribuição e a forma das partículas de Bi serão examinadas e comparadas com as mesmas características obtidas para a liga binária Al-3,2%Bi.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Foi utilizado um dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente, como é mostrado na Figura 1 para a realização dos experimentos com a liga desejada. Após vazamento do metal líquido na lingoteira bipartida de aço inoxidável e alcance do nível de temperatura desejado, a solidificação direcional vertical é estabelecida fazendo com que a retirada de calor ocorra somente na chapa molde (fabricada em aço 1020), onde há um fornecimento de água que a refrigera. O resfriamento, praticamente, não ocorre pelas laterais da lingoteira, pois foram passadas várias camadas de um refratário na parede do molde, com a finalidade de diminuir ao máximo essa perda de calor lateral. A lingoteira utilizada possui 60mm de diâmetro interno, 157mm de altura e 5mm de espessura de parede.

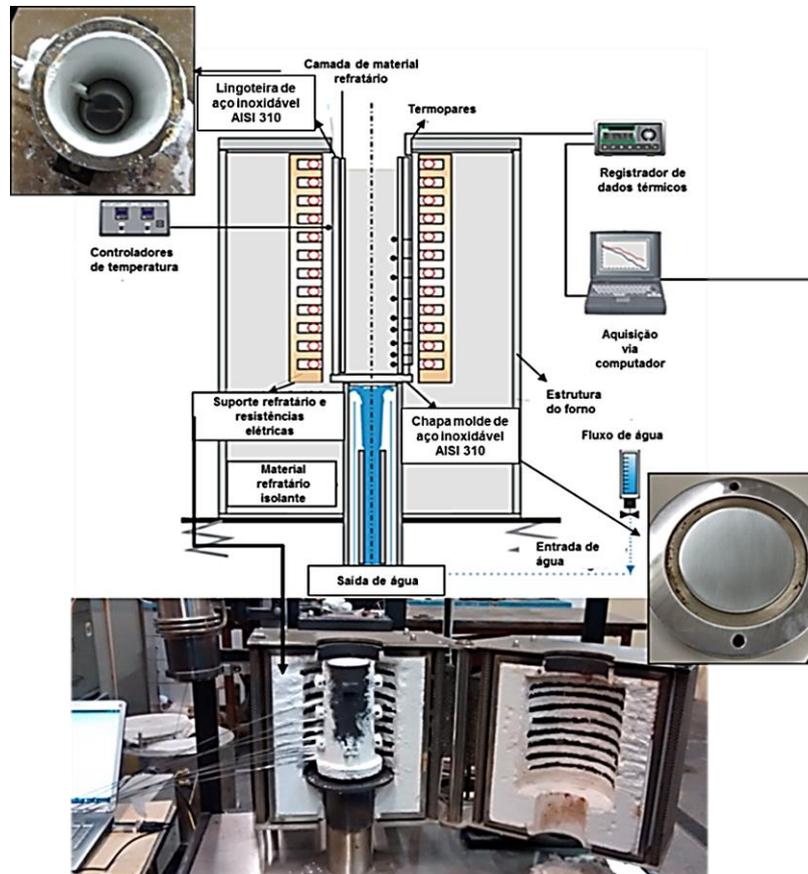


Figura 1 - Dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente e equipamentos envolvidos. Na parte inferior do esquema é mostrada a cavidade do forno com inserção do conjunto lingoteira+chapa molde.

Para a realização do experimento, um forno de indução foi empregado para fusão da liga Al-3,2%Bi-3,0%Cu. Esta liga de estudo é vertida preliminarmente na lingoteira do dispositivo de solidificação direcional, onde sofre controle de

temperatura com estabelecimento do nível de superaquecimento desejado, ou seja, 10°C acima da temperatura *liquidus*. Em seguida, inicia-se o processo de solidificação direcional através do acionamento do jato d'água na parte inferior do molde.

Uma série de termopares tipo K foi inserida na lingoteira em diferentes posições ao longo do seu comprimento. As posições são estabelecidas na lingoteira, no entanto, esses valores são medidos após a retirada do lingote fundido em relação à sua base. As posições dos termopares dos quais se obtiveram resultados foram: 5mm, 10mm, 15mm, 20mm, 38mm, 53mm, 67mm e 98mm. Os dados obtidos foram armazenados na memória de um computador e posteriormente utilizados para o levantamento das variáveis térmicas de solidificação, como: a velocidade de solidificação, taxa de resfriamento e gradiente térmico. Após o término da solidificação, os lingotes foram seccionados longitudinalmente ao meio. Uma metade foi utilizada para a análise macroestrutural, enquanto as outras para a obtenção do espectro microestrutural da liga Al-Bi-Cu.

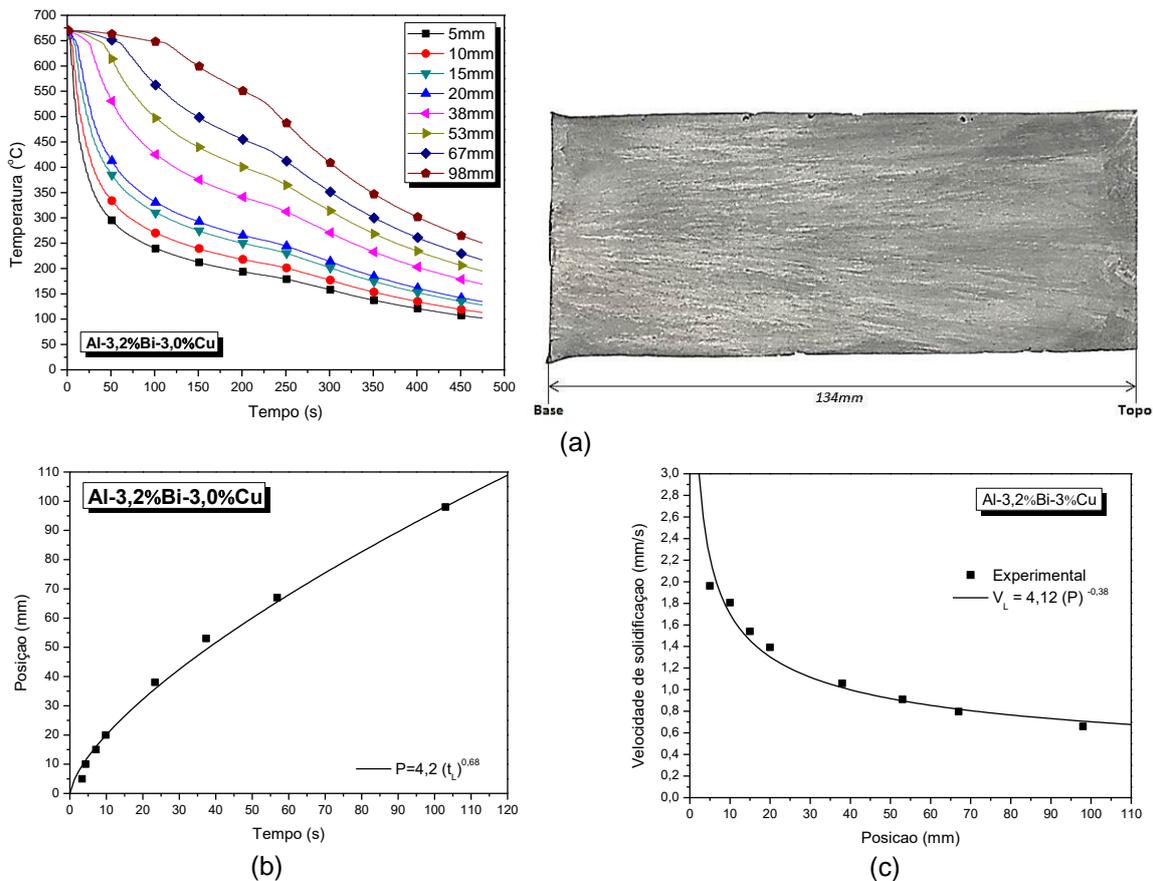
## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os perfis térmicos de solidificação da liga Al-3,2%Bi-3,0%Cu obtidos pelos termopares (tipo K) estão apresentados a seguir na Figura 2(a). As leituras foram obtidas pelos termopares nas posições 5 mm, 10 mm, 15 mm, 20 mm, 38 mm, 53 mm, 67 mm e 98 mm. A determinação dos parâmetros cinéticos de solidificação é feita por meio de cálculos que usam os dados de Temperatura vs. Tempo [10-12]. As leituras dos termopares foram utilizadas para gerar os gráficos relacionando a passagem da isoterma *liquidus* por posição dos termopares, indicados pela variável "P", em função do tempo, representado por "t". A curva encontrada está demonstrada na Figura 2(b) a seguir. Pode-se estabelecer uma relação para os pontos experimentais a partir de uma função de potência que relaciona a posição com o tempo. Essa função apresenta forma  $P = a(t)^b$ , tendo que os valores obtidos de "a" e "b" foram 4,2 e 0,68, respectivamente. A derivada da função citada fornece uma equação  $V_L=f(t)$ . Com isso, pode-se observar a variação de  $V_L$  em função da posição ao longo de todo o lingote (Figura 2(c)).

Para calcular a taxa de resfriamento ( $\dot{T}$ ), Figura 2 (d), foi determinada a inclinação (ou derivada) de cada curva de resfriamento registrada por meio de termopar no intervalo de temperaturas, considerando um ponto acima e um ponto

abaixo de  $T_L$ . Os gradientes térmicos ( $G$ ) foram obtidos a partir dos valores experimentais de velocidade de solidificação e da taxa de resfriamento pela relação  $G_L = \frac{T_L}{V_L}$ . Os resultados estão representados na Figura 2 (e). É possível notar pelos resultados que os valores dos parâmetros térmicos avaliados tendem a diminuir para termopares mais distantes da chapa molde. Esse comportamento dos parâmetros térmicos é comum e é esperado nos procedimentos de solidificação direcional com fluxo transitório de calor [10-12]. O comportamento descrito ocorre devido à formação de uma barreira térmica (metal solidificado) entre a fonte de extração de calor e o metal líquido. A variação do fluxo de calor tende a tornar a microestrutura próxima à chapa molde mais refinada, enquanto as mais distantes tendem a ser mais grosseiras.

A Figura 2(a) (imagem à direita) apresenta a macroestrutura do lingote da liga Al-3,2%Bi-3,0%Cu. A macroestrutura obtida revela predominância de grãos colunares ao longo do lingote.



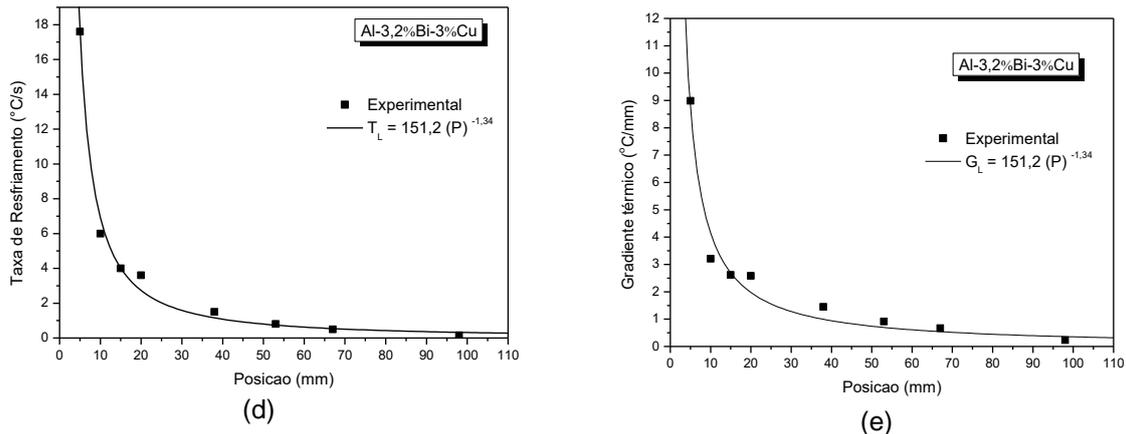


Figura 2 – (a) Perfis térmicos (temperatura x tempo) durante a solidificação direcional ascendente e estrutura de grãos colunares; (b) evolução da frente de solidificação representada pelo avanço da isoterma *liquidus*; (c) Velocidade da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ); (d) taxa de resfriamento e (e) gradiente térmico em função da posição para a liga ternária Al-3,2%Bi-3,0%Cu.

Analisando a evolução da microestrutura da liga em estudo por meio da Figura 3, pode-se notar que o crescimento dendrítico da fase rica em Al predomina para todas as posições analisadas. Microestruturas dendríticas mais grosseiras podem ser observadas para posições mais afastadas da base do lingote Al-Bi-Cu.

Nas imagens obtidas para posições mais distantes, por exemplo, a partir de 90mm da interface metal/molde, observa-se a presença de lamelas  $Al_2Cu$  (indicado por setas). Ao longo do lingote estão precipitadas partículas de Bi, com tendência de formato esférico, com tamanho crescente da base até o topo do lingote Al-3,2%Bi-3,0%Cu. Além disso, pode-se citar a maior concentração de “*droplets*” de Bi nas partes inferiores do lingote. As microestruturas obtidas por MEV elucidam basicamente os mesmos aspectos microestruturais citados anteriormente, ou seja, a formação de fase rica em Al (cinza), que caracteriza a matriz dendrítica, partículas arredondadas de Bi (brancas) e lamelas  $Al_2Cu$  conforme destacados por círculos brancos na Figura 4. No caso da liga binária Al-3,2%Bi solidificada também em condições transientes <sup>[10,11]</sup>, foi reportado de maneira assemelhada, a prevalência de estruturas monotéticas na forma gotas ricas em bismuto ao longo dos lingotes solidificados tanto na ascendente quanto na descendente.

Por meio da observação das diferentes posições caracterizadas, quais sejam 5mm, 20mm, 30mm e 70mm nota-se claramente que tanto o arranjo dendrítico quanto o tamanho das partículas de Bi aumentam em função do aumento da posição relativa à base do lingote Al-Bi-Cu solidificado direcionalmente. As diferenças de

escala dos aspectos microestruturais ao longo do lingote Al-Bi-Cu justificam-se pela variação tanto da velocidade de solidificação (entre 1,96 e 0,8mm/s) quanto da taxa de resfriamento (entre 17,6°C/s e 0,5°C/s).

As referidas microestruturas de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura (Figuras 3 e 4) foram utilizadas para determinação do espaçamento interfásico, ou seja, da distância entre as partículas de Bi ao longo do lingote produzido.

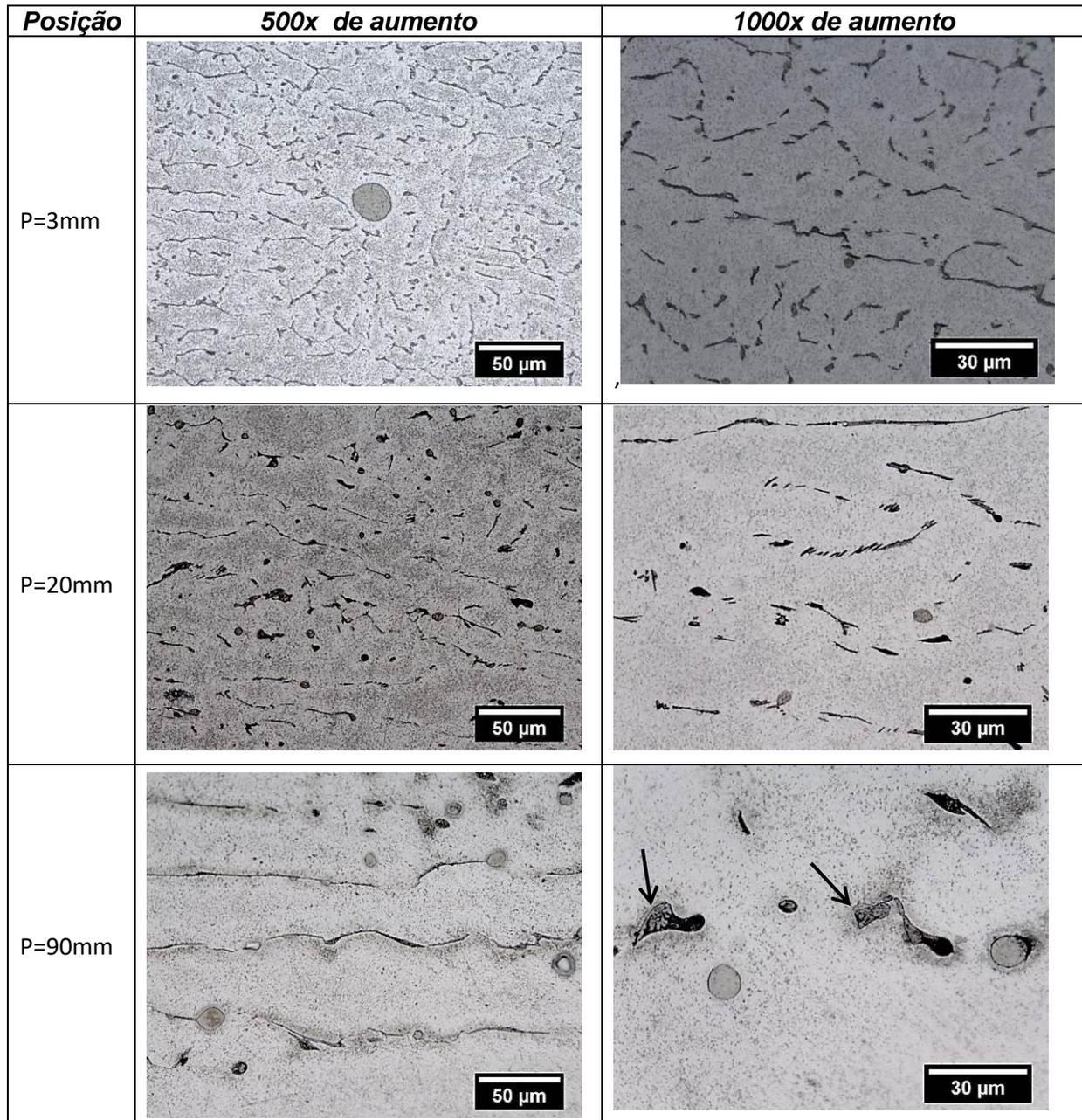


Figura 3 - Microestruturas da seção longitudinal da liga Al-3,2%Bi-3,0%Cu solidificada direcionalmente, obtidas por microscopia ótica. P é a posição a partir da interface metal/molde.

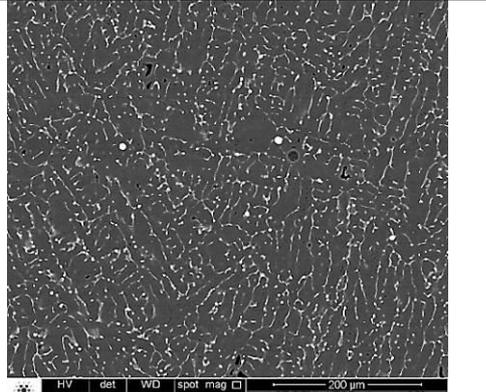
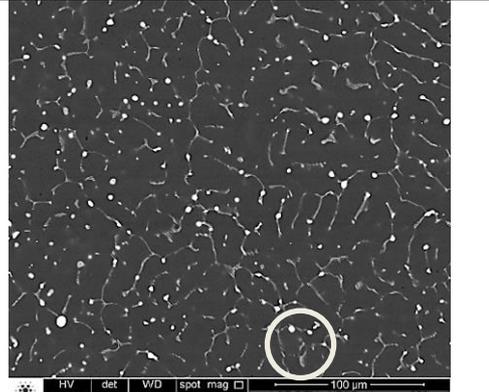
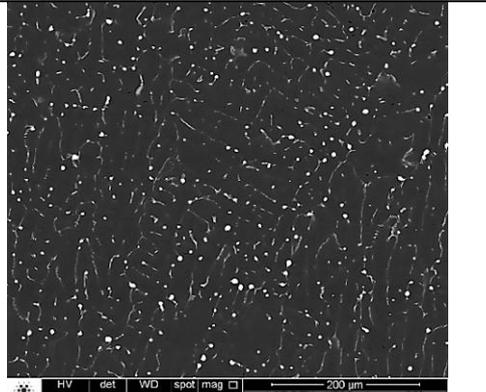
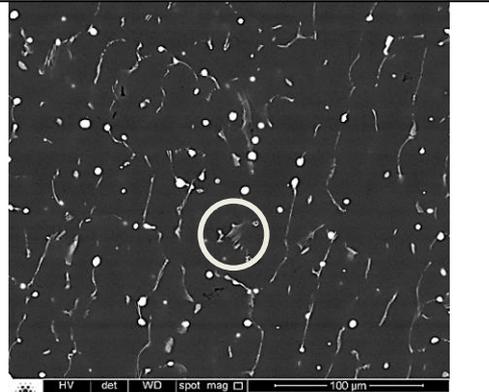
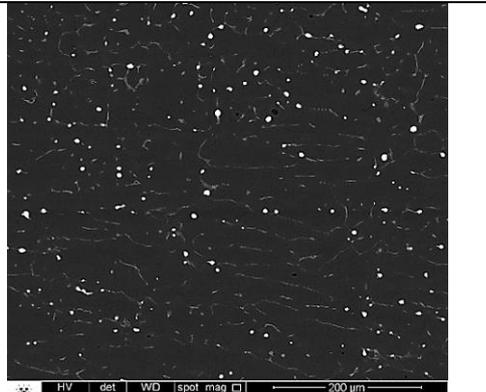
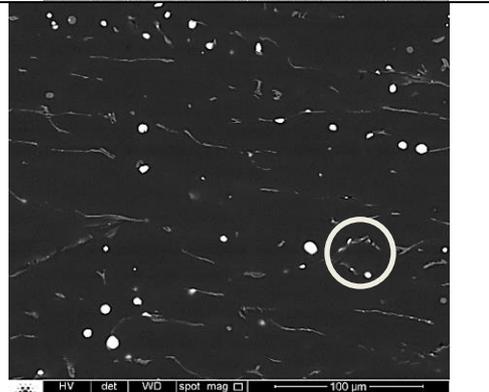
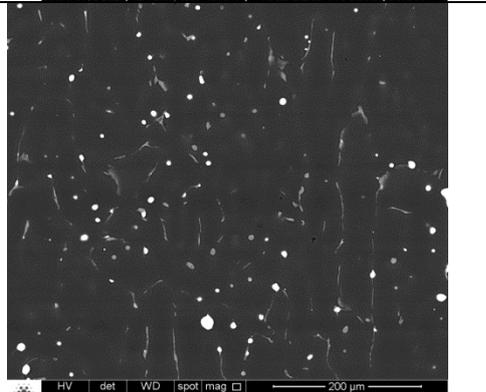
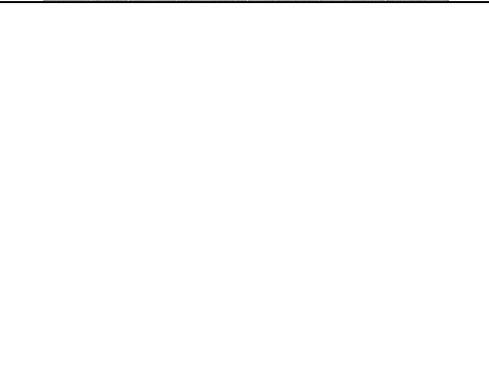
Posição e par. térmicos	500x de aumento	1000x de aumento
<p><b>P=5mm</b>  <b>V=1,96mm/s</b>  <math>\dot{T} = 17,6^{\circ}\text{C/s}</math></p>		
<p><b>P=20mm</b>  <b>V=1,40mm/s</b>  <math>\dot{T} = 3,6^{\circ}\text{C/s}</math></p>		
<p><b>P=30mm</b>  <b>V=1,13mm/s</b>  <math>\dot{T} = 1,6^{\circ}\text{C/s}</math></p>		
<p><b>P=70mm</b>  <b>V=0,8mm/s</b>  <math>\dot{T} = 0,5^{\circ}\text{C/s}</math></p>		

Figura 4 - Microestruturas das seções longitudinais da liga Al-3,2%Bi-3,0%Cu, solidificada direcionalmente, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A Figura 5 mostra a evolução do espaçamento interfásico para a liga ternária Al-3,2%Bi-3%Cu. Os valores de  $\lambda$  variaram expressivamente entre 12,4 $\mu\text{m}$  e 56,6 $\mu\text{m}$ . Relações experimentais de crescimento do tipo  $\lambda=a(V)^{-1/2}$  e  $\lambda=b(\dot{T})^{-1/4}$  representam razoavelmente bem a variação experimental de  $\lambda$  em função do comprimento do lingote.

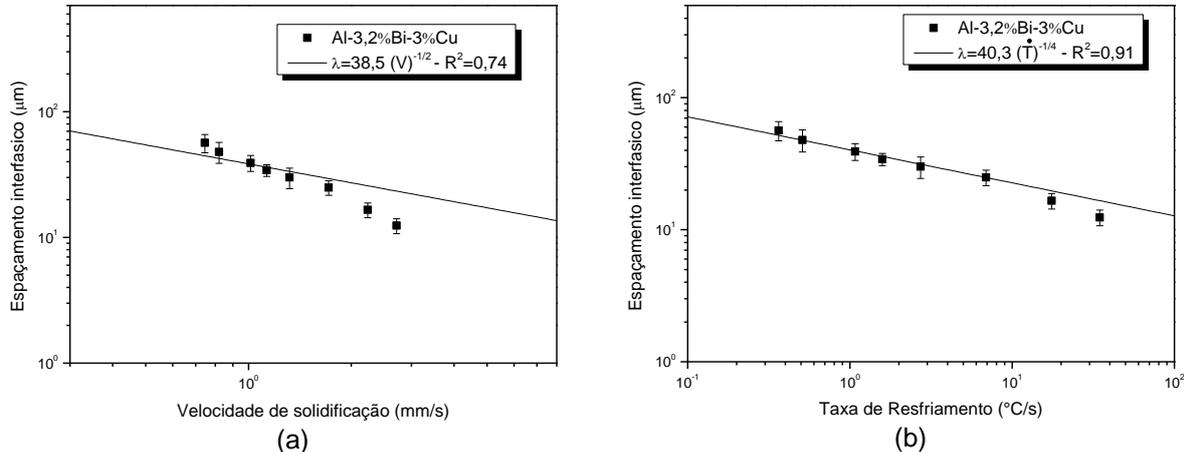


Figura 5 - Variação dos espaçamentos interfásicos de Bi em função (a) da velocidade de solidificação e (b) da taxa de resfriamento para a liga Al-3,2%Bi-3,0%Cu.  $R^2$  é o coeficiente de correlação.

## CONCLUSÕES

A solidificação direcional transiente da liga Al-3,2%Bi-3,0%Cu permitiu a obtenção de uma ampla variação de valores de velocidades de solidificação e taxas de resfriamento, o que foi extremamente positivo no sentido de se obter uma variação microestrutural expressiva. Diversos aspectos da microestrutura puderam ser observados de forma mais geral, como por exemplo, a formação de arranjos dendríticos e a presença não somente de partículas esféricas de Bi como também de intermetálicos alongado  $\text{Al}_2\text{Cu}$ . Relações de crescimento experimental foram derivadas gerando expressões funcionais do tipo  $\lambda=f(V)$  e  $\lambda=f(\dot{T})$ .

## AGRADECIMENTOS

Agradeço o apoio de todos os integrantes Grupo de Microestrutura e Propriedades em Processos de Solidificação ( $M^2PS$ ) do DEMa-UFSCar, e ao financiamento da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), processo IC N° 2016/04016-7.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. RAN, G.; ZHOU, J.; XI, S.; LI, P. Microstructure and morphology of Al–Pb bearing alloy synthesized by mechanical alloying and hot extrusion. *J. Alloys Compd.*, v. 419, p. 66-70, 2006.
2. ZHENG, H.; MA, W.; ZHENG, C.; GUO, X.; LI, J. Rapid solidification of undercooled monotectic alloy melts, *Mater. Sci. Eng. A*, v.330, p.7-13, 2003.
3. ZHAO, J. Z.; DREES, S.; RATKE, L. Strip casting of Al–Pb alloys - a numerical analysis, *Mater. Sci. Eng. A*, v. 282, p. 262-269, 2000.
4. BHATTACHARYA, D.; CHATTOPADDHYAY, K. Microstructure and tribological behavior of nano-embedded Al alloys, *Scr. Mater.*, v. 44, p. 1677-1682, 2001.
5. YASUDA, H.; OHNAKA, I.; FUJIMOTO, S.; SUGIYAMA, A.; HAYASHI, Y.; YAMAMOTO, M.; TSUCHIYAMA, A.; NAKANO, T.; UESUGI, K.; KISHIO, K. Fabrication of porous aluminum with deep pores by using Al-In monotectic solidification and electrochemical etching, *Mater. Lett.*, v. 58, p. 911-915, 2004.
6. FREITAS, E.S.; SILVA, A.P.; SPINELLI, J.E.; CASTELETTI, L.C.; GARCIA, A. Inter-relation of microstructural features and dry sliding wear behavior of monotectic Al-Bi and Al-Pb alloys, *Tribol. Lett.*, v.55, p. 1392-1400, 2014.
7. RATKE L. Theoretical considerations and experiments on microstructural stability regimes in monotectic alloys, *Mater. Sci. Eng. A*, v. 413-414, p. 504-508, 2005.
8. GRUGEL, R. N.; HELLAWELL, A. Alloy Solidification in Systems Containing a Liquid Miscibility Gap, *Metall. Trans. A*, v. 12 A, p. 669-681, 1981.
9. KAUKLER, W. F.; ROSEMBERGER, F.; CURRERI, P. A. In situ studies of precipitate formation in Al-Pb monotectic solidification by x-ray transmission microscopy, *Metall. Mater. Trans. A*, v. 28 A, p. 1705-1710, 1997.
10. SILVA, A. P.; SPINELLI, J. E.; GARCIA, A. Thermal parameters and microstructure during transient directional solidification of a monotectic Al-Bi alloy, *J. Alloys Compd.*, v. 475, p. 347-351, 2009.
11. SILVA, A.P. Solidificação transitória de ligas dos sistemas monotéticos Al-Bi, Al-Pb e Al-In. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Mecânica, Unicamp, 140p, 2011.
12. COSTA, TA, FREITAS, ES, DIAS, M, BRITO, C, CHEUNG, N, GARCIA, A. 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.*, v. 653, p. 243-254, 2015.

13. JACKSON, K. A.; HUNT, J. D. Binary eutectic solidification. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, v. 236, p. 1129-1142, 1967.

## **ABSTRACT**

### **RELATIONSHIPS BETWEEN MICROSTRUCTURE AND COOLING THERMAL PARAMETERS OF MONOTECTIC Al(-XBi)-3wt.%Cu ALLOYS**

*The presence of Bi, Pb and In elements added in binary Aluminum alloys reveals a promising class of alloys, which could enable applications in wear-resistant automotive components. Such dispersions of low melting temperature elements decrease hardness and flow easily under sliding conditions, resulting in favorable tribological behavior. The research on binary alloys allows understanding one of limitations for such alloys to be largely used in industry, which is related to their low mechanical resistances. Hence, there is an expectancy regarding to the addition of a third element, as for instance Cu, in Al-Bi alloys in order to improve the alloy mechanical strength. The present research work is devoted on using a series of experimental approaches such as directional solidification, optical microscopy and scanning electron microscopy so that the experimental growth relationships between the interphase spacing (between Bi particles) and the solidification thermal variables like growth rate, thermal gradient and cooling rate for the ternary monotectic Al-3.2wt.%Bi-3.0wt.%Cu alloy could be established.*

*Keywords: Monotectics, ternary alloys, solidification, microstructure.*