

Influência na microestrutura e na microdureza decorrente da adição de 4%Ag na liga Al-4%Cu solidificada unidirecionalmente

Jonas Dias Faria¹, Crystopher Cardoso de Brito²
Thiago Antônio Paixão de Sousa Costa², Nathália Carolina Verissimo²
Washington Luis Reis Santos², José Marcelino da Silva Dias Filho²
Amauri Garcia², Noé Cheung²

¹ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo - IFSP, Acesso Dr. João Batista Merlin, s/nº, Jardim Itália, CEP 13872-551, São João da Boa Vista, SP, Brasil.

e-mail: jonasdiasfaria@ifsp.edu.br

² Departamento de Engenharia de Manufatura e Materiais, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Rua Mendeleev, 200, CEP 13083-860, Campinas, SP, Brasil.

e-mail: brito87@fem.unicamp.br; thiago.costa@fem.unicamp.br; ncv@fem.unicamp.br; wluis@fem.unicamp.br;

marcelino@fem.unicamp.br; amaurig@fem.unicamp.br; cheung@fem.unicamp.br

RESUMO

Diversas aplicações industriais, tais como nos setores automotivo e aeronáutico, que necessitam de resistência e tenacidade, utilizam ligas do sistema Al-Cu. As ligas do sistema ternário Al-Cu-Ag são empregadas como modelo para o estudo de ligas eutéticas ternárias, além do uso em certo número de aplicações técnicas. Estudos relacionados aos efeitos da adição de Ag em ligas do sistema Al-Cu solidificadas em regime transitório, sob aspectos microestruturais e de microdureza, não são encontrados na literatura. Nesse sentido, o objetivo principal deste trabalho consiste na investigação dos efeitos da adição de 4%Ag na liga Al-4%Cu solidificada unidirecionalmente no sentido vertical ascendente em regime transitório, abordando análises de microestrutura, microdureza e parâmetros de solidificação dados pela velocidade de crescimento (V_L) e pela taxa de resfriamento (\dot{T}). São apresentadas leis experimentais para as ligas Al-4%Cu e Al-4%Cu-4%Ag que correlacionam os espaçamentos dendríticos primário (λ_1) e secundário (λ_2) com V_L e \dot{T} . Foram realizadas análises de Difração de Raios-X (DRX) para a caracterização das fases cristalinas dos compostos presentes na microestrutura das ligas. O difratograma da liga binária mostrou a presença dos intermetálicos θ -Al₂Cu, Al-Cu, Al₄Cu₉ e Al₆Fe e, para o caso da liga ternária, adicionalmente foi detectado o intermetálico μ -Ag₃Al. Composições químicas de regiões do contorno da dendrita, assim como de seu interior, foram obtidas com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) acoplado a um sistema de análise por energia dispersiva (EDS). Diversas posições ao longo do lingote foram analisadas através da técnica de Fluorescência de Raios-X (FRX) com objetivo de se detectar a existência de macrosegregação. Constatou-se que a microdureza não é influenciada pelas duas formas de espaçamentos da matriz rica em Al. Os intermetálicos ρ -Ag₂Al e μ -Ag₃Al são responsáveis pelo aumento de dureza devido a sua interação com o espaçamento dendrítico terciário e outros intermetálicos.

Palavras-chave: solidificação, ligas de alumínio, microestrutura, microdureza, adição de prata.

ABSTRACT

Al-Cu alloys are used in several industrial applications, such as automotive and aerospace manufacturing, which demand mechanical strength and toughness performances. The Al-Cu-Ag ternary alloy system has been investigated to obtain a better understanding on ternary eutectic alloys besides its inherent applications. However, studies concerning the effects on microstructure and hardness due to Ag addition on Al-Cu alloys solidified under transient conditions, are not found in literature. In this sense, the main objective of this work consists in investigating the solidification parameters such as growth (V_L) and cooling (\dot{T}) rate, microstructure and microhardness regarding the effects of adding 4wt% Ag on a Al-4wt%Cu alloy

unidirectionally solidified vertically upwards under unsteady-state solidification conditions. Experimental growth laws correlating the primary (λ_1) and secondary (λ_2) dendritic spacings with growth and cooling rate are proposed for Al-4wt%Cu and Al-4wt%Cu-4wt%Ag alloys. X-Ray Diffraction (XRD) analyses were performed in order to determine the crystalline phases of the compounds present in the alloys microstructure. The diffractogram of the binary alloy showed the presence of θ -Al₂Cu, Al-Cu, Al₄Cu₉ and Al₆Fe intermetallics and, for the case of the ternary alloy, the μ -Ag₃Al intermetallic was detected. Chemical compositions at the boundary regions of the dendrite as also inside the dendrite were obtained using scanning electron microscope (SEM) connected to an Energy-Dispersive Spectrometer (EDS) system. Several positions along the ingot were analyzed through the X-Ray Fluorescence (XRF) technique permitting the detection of macrosegregation occurrence. It is shown that the microhardness is not influenced by both spacing patterns of the Al-rich matrix. The ρ -Ag₂Al and μ -Ag₃Al intermetallics are responsible for the increase in hardness due to the interaction with ternary dendrite arm spacing and other intermetallics.

Keywords: solidification, aluminum alloys, microstructure, microhardness, silver addition.

1. INTRODUÇÃO

As ligas do sistema binário Al-Cu são amplamente utilizadas em aplicações nas quais há solicitação de resistência e tenacidade, sendo usuais nos setores automotivo e aeronáutico [1, 2]. As ligas de alumínio com teor de cobre variando entre 4 e 10% são as que possuem maior interesse industrial [3]. O cobre é um dos mais importantes elementos nas ligas de alumínio em virtude de sua alta solubilidade e por conferir aumento de resistência através do efeito de endurecimento obtido por meio de tratamentos térmicos de precipitação e envelhecimento, com a formação da fase θ na matriz rica em Al [1-3]. As ligas de alumínio que melhor respondem aos tratamentos térmicos são as que contém de 2 a 5% de Cu [3] mas, por outro lado, as adições de cobre em ligas à base de alumínio podem acarretar em redução da resistência às trincas de contração, da fluidez do metal em fusão e da resistência à corrosão [2, 3].

A adição de pequenas quantidades (< 0.2% em peso) de um elemento de liga às ligas de alumínio que são passíveis de endurecimento por precipitação provoca consideráveis alterações nas propriedades mecânicas, sendo a Ag um destes elementos [4, 5]. As ligas do sistema ternário Al-Cu-Ag são de interesse à comunidade científica uma vez que são utilizadas como modelo para o estudo de ligas eutéticas ternárias, além de serem empregadas em certo número de aplicações técnicas como, por exemplo, a soldagem em alta temperatura de Al tendo como metal de adição uma liga Ag-Cu na qual, em sua interface, há a formação de uma liga eutética ternária [6].

A solidificação de metais pode ser realizada em regime estacionário ou transitório de fluxo de calor. Em regime estacionário, as variáveis térmicas de solidificação, como gradiente térmico (G_L) e velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L), são controladas e mantidas constantes ao longo do experimento, como os que utilizam as técnicas Bridgman e Stockbarger, as quais permitem analisar a influência de cada variável de forma independente, o que torna possível a determinação de relações quantitativas entre aspectos da microestrutura [7]. Em condições transitórias de fluxo de calor, as variáveis térmicas de solidificação variam livremente com o tempo e a posição dentro do metal, mas de forma interdependente (Taxa de resfriamento = $G_L \cdot V_L$), o que representa a maioria dos processos industriais que envolvem a solidificação sendo, desta forma, essencial o estudo teórico e experimental do impacto das variáveis térmicas de solidificação sobre as características da macroestrutura e da microestrutura de diversos sistemas metálicos [7]. Por isso, vários estudos têm sido realizados para diversos sistemas de ligas, mas não consta na literatura o estudo dos efeitos nos parâmetros microestruturais e na microdureza em decorrência da adição de Ag em ligas binárias Al-Cu solidificadas em regime transitório.

A formação de defeitos, da macroestrutura e da microestrutura é influenciada significativamente pelas características do material e do processo de solidificação, uma vez que as propriedades do produto final são determinadas pela estrutura que se forma imediatamente após a solidificação [8]. Desta forma, torna-se fundamental a determinação experimental dos parâmetros térmicos de solidificação, tais como V_L e taxa de resfriamento (\dot{T}), no decorrer do processo de solidificação de ligas metálicas, os quais influenciarão os espaçamentos microestruturais [9].

O desenvolvimento de microestruturas otimizadas no decorrer do processo de solidificação é de fundamental importância para o conhecimento das propriedades mecânicas e de corrosão do material solidificado [9, 10]. A literatura relata que os espaçamentos microestruturais diminuem com o aumento de V_L e de \dot{T} [7, 11]. Desta forma, sistemas de solidificação que favoreçam tais condições, ou seja, que promovam a formação de microestruturas refinadas, contribuem para a obtenção de produtos de melhor resistência

mecânica [9, 10].

ÇADIRLI [12] estudou a evolução da microestrutura das ligas do sistema Al-Cu com cinco diferentes concentrações de soluto durante a solidificação direcional ascendente em regime estacionário de fluxo de calor utilizando um dispositivo de solidificação do tipo Bridgman e notou que a microdureza aumentou com os crescimentos de \bar{T} e da concentração de soluto, mas diminuiu com o aumento do espaçamento dendrítico.

BÖYÜK, *et al.* [13] realizaram experimentos de solidificação direcional vertical ascendente em regime estacionário de fluxo de calor, utilizando um dispositivo de solidificação Bridgman, com a composição eutética do sistema Al-Cu-Ag, ou seja, Al-17.6%Cu-42.2%Ag. Os autores constataram que a microdureza aumentou com o crescimento de \bar{T} e de G_L , mas diminuiu com o aumento do espaçamento lamelar da estrutura eutética.

O presente trabalho tem como objetivo principal a investigação dos efeitos da adição de 4%Ag nos parâmetros de solidificação (V_L e \bar{T}), na microestrutura e na microdureza da liga Al-4%Cu solidificada unidirecionalmente no sentido vertical ascendente e em regime transitório. Adicionalmente, objetiva-se correlacionar os espaçamentos dendríticos primários (λ_1) e secundários (λ_2) com V_L e \bar{T} e bem como o perfil de microdureza com λ_2 .

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As ligas Al-4%Cu e Al-4%Cu-4%Ag analisadas neste trabalho foram elaboradas a partir de metais comercialmente puros, cujas composições químicas são apresentadas na Tabela 1. Os metais, alumínio, cobre e prata foram pesados em uma balança eletrônica analítica com precisão de 0.01 g obedecendo-se a proporção em peso da composição nominal das ligas. Inicialmente, o alumínio foi introduzido em um cadinho de carvão de silício previamente recoberto com uma camada de alumina para evitar a contaminação das ligas e, em seguida, levado a um forno tipo mufla com capacidade de operação até 1200 °C. Após a completa fusão do alumínio, os demais metais foram adicionados e se difundiram dentro da matriz líquida através do mecanismo da difusão. Uma vareta de aço recoberta com uma camada de alumina foi utilizada para homogeneizar a mistura favorecendo a incorporação dos solutos pela matriz de alumínio. Após a homogeneização, o cadinho com a liga foi retirado do forno tendo a abertura do cadinho coberta com material refratário para minimizar a perda de calor ao ambiente. O conjunto foi deixado para resfriar lentamente ao ambiente e a curva de resfriamento da liga foi registrada posicionando-se um termopar em seu interior. Este procedimento visa confirmar as temperaturas *liquidus* e *solidus* da liga conforme os diagramas de fases da Figura 1.

Tabela 1: Análise química por espectrometria de fluorescência de raios-X dos materiais utilizados na preparação das ligas Al-4%Cu e Al-4%Cu-4%Ag.

Elemento	COMPOSIÇÃO QUÍMICA (% EM PESO)									
	Ag	Al	Ca	Cu	Fe	Ni	Pb	Si	Sn	Zn
Ag	balanço									
Al	-	balanço	-	0.010	0.073	0.006	0.006	0.055	0.005	0.050
Cu	-	-	0.002	balanço	0.014	-	-	-	-	-

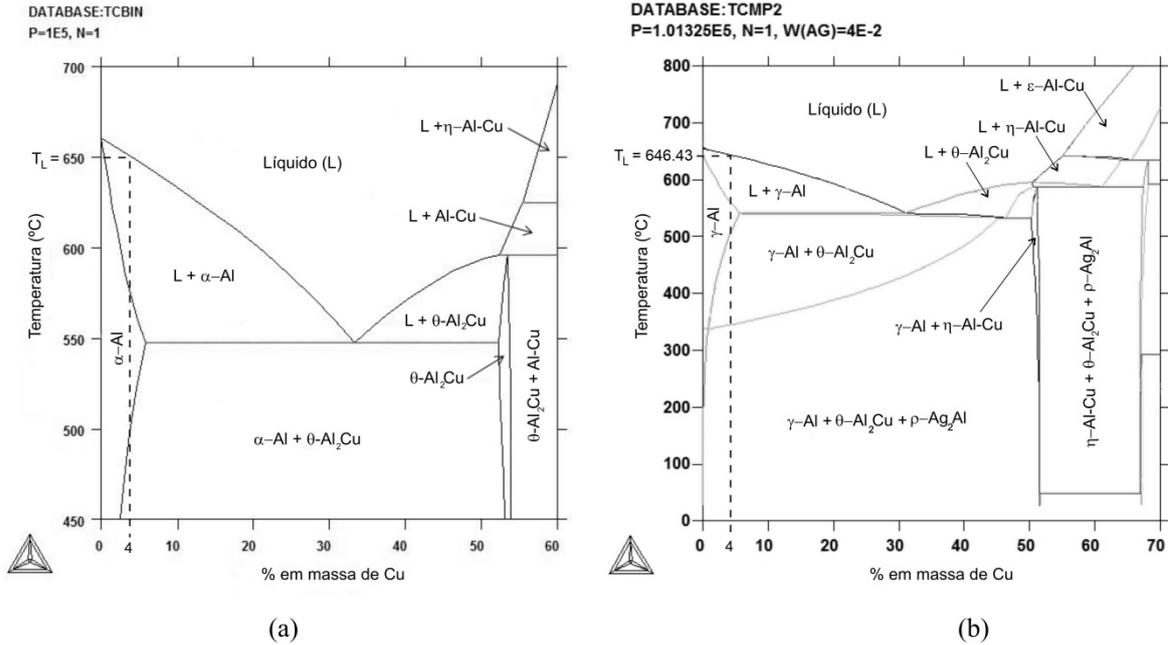


Figura 1: Diagrama de fases em equilíbrio: (a) parcial do sistema Al-Cu; (b) pseudo-binário do sistema Al-Cu-Ag, com a quantidade de Ag fixada em 4% [14].

A Figura 2 mostra a representação esquemática do dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente. A lingoteira bipartida foi usinada em aço inoxidável AISI 310, com 60 mm de diâmetro interno, 160 mm de altura e 7 mm de espessura de parede. A lingoteira tem nove furos laterais, com 1.6 mm de diâmetro, para acomodar os termopares transversalmente à direção do fluxo de calor. Este posicionamento dos termopares foi adotado pois esta configuração minimiza os erros de distorção da temperatura real. Portanto, quando os termopares são instalados paralelamente às isotermais no metal, os erros tornam-se menos agravados do que na situação de posicionamento na direção preferencial do fluxo de calor [15]. Após a solidificação, o lingote é serrado longitudinalmente ao meio revelando a posição real dos termopares, que pode diferir da posição nominal devido às pequenas flexões dos termopares durante a montagem. A base da lingoteira é uma chapa usinada em aço ao carbono SAE 1020 com 3 mm espessura. A extração de calor do metal líquido é realizada através da refrigeração a água desta chapa, cuja superfície, que fica em contato com o metal líquido, é preparada com acabamento até a lixa com granulometria de 1200 *mesh*. O metal, uma vez refundido no interior da lingoteira bipartida e, ao atingir o superaquecimento (10 °C sobre a temperatura *liquidus* da liga) acionado pelo termopar mais próximo da base da lingoteira, as resistências elétricas são desligadas e a solidificação é realizada por meio do acionamento do sistema de refrigeração a água localizado na parte inferior deste dispositivo. Durante a solidificação, dependendo do par soluto/solvente, pode haver a formação de um líquido interdendrítico mais denso que o restante do volume global de líquido. Neste dispositivo experimental, o processamento da solidificação ocorre completamente estável sob o ponto de vista de movimentação do líquido. Ou seja, não há ocorrência de correntes convectivas nem por diferenças de temperatura nem por diferenças de concentração, uma vez que o líquido mais denso está localizado junto à fronteira de transformação sólido/líquido em virtude do perfil de temperaturas no líquido ser crescente em direção ao topo do lingote. Desta forma, como a transferência de calor dentro do lingote é realizada essencialmente por condução térmica unidirecional, a análise experimental pode ser realizada sem a consideração de correntes convectivas.

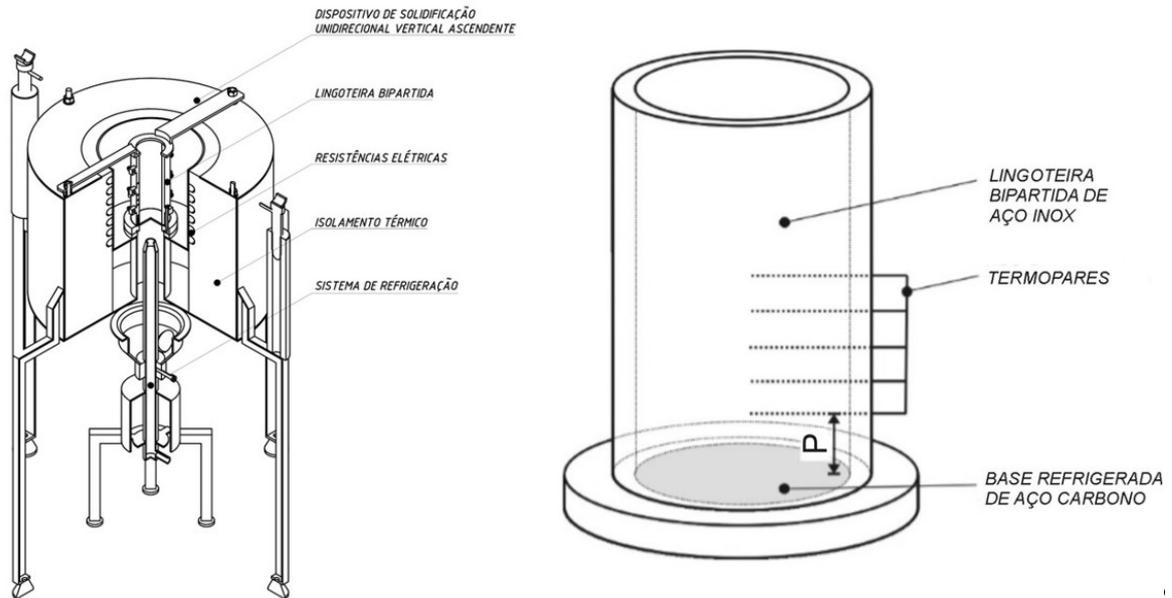


Figura 2: Desenho esquemático do dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente, à esquerda, juntamente com o detalhamento da lingoteira, à direita. “P” representa a posição a partir da interface metal/molde.

Realizou-se o monitoramento da extração de calor durante o experimento por meio de termopares do tipo K, inseridos no metal líquido em nove posições nominais a partir da base da lingoteira (P), que possibilitaram o mapeamento térmico em tempo real durante o resfriamento dos lingotes, uma vez que os termopares foram conectados ao sistema de aquisição de dados interligado a um computador. Posteriormente, os dados obtidos foram tratados para determinação dos parâmetros térmicos envolvidos no processo de solidificação [15].

Submetaram-se os lingotes a técnicas metalográficas apropriadas para caracterização da macroestrutura e da microestrutura. Para revelar as macroestruturas, as amostras foram atacadas quimicamente com reagente de Poulton (60 mL HCl, 30 mL HNO₃, 5 mL HF e 5 mL H₂O). Já as microestruturas foram reveladas por meio de ataque químico com reagente de Keller modificado, composto por uma solução 0.5 mL HF, 2 mL HNO₃, 1.5 mL HCl e 50 mL H₂O. As microestruturas foram observadas no microscópio óptico da marca Leica, modelo DM IL M LED, cujas imagens foram capturadas por meio do software Leica Application Suite, versão 4.4.0.

Utilizou-se o software ImageJ, versão 1.49o para medição dos espaçamentos microestruturais. As medições de λ_1 foram realizadas sobre as amostras transversais dos lingotes, empregando o método do triângulo [16] e as medições de λ_2 , sobre as amostras longitudinais dos lingotes, por meio do método da interceptação [16]. Foram efetuadas, pelo menos, 50 medições para cada posição analisada e, ao final, foram obtidos a média dos valores e o respectivo intervalo de dispersão. A Figura 3 ilustra o braço dendrítico secundário e os espaçamentos dendríticos primário (λ_1) e terciário (λ_3) na seção transversal do lingote (P = 70 mm) da liga Al-4%Cu-4%Ag.

BRAÇO DENDRÍTICO SECUNDÁRIO

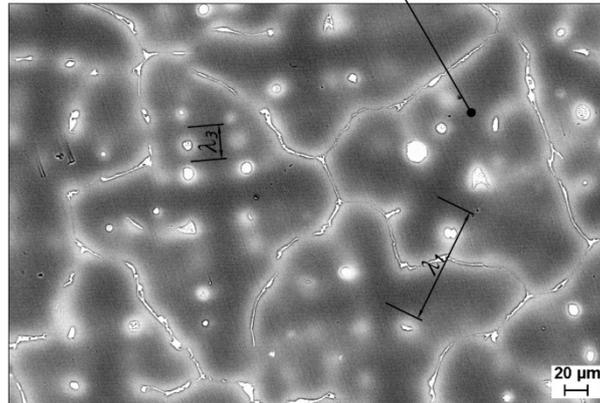


Figura 3: Microestrutura transversal da posição 70 mm a partir da interface metal/molde da liga Al-4%Cu-4%Ag, indicando o braço dendrítico secundário e os espaçamentos dendríticos primário (λ_1) e terciário (λ_3).

Efetuararam-se análises por difração de raios-X (DRX) para a identificação das fases obtidas nas amostras. Os ensaios de DRX foram executados pelo difratômetro da marca Panalytical, modelo X'pert PRO com detector PIXcel e com tubos de raios-X com alvo de Cu - $K\alpha$ com filtro de Ni e radiação com comprimento de onda igual a 1.5604 angstroms. Nas análises, o difratômetro foi configurado com tensão de 40 kV, corrente de 30 mA e intervalo de varredura de $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$. Foram obtidas as composições químicas de regiões do contorno da dendrita, assim como do seu interior, com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) acoplado a um sistema de análise por energia dispersiva (*Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy* - EDS) de marca Zeiss, modelo EVO MA15. Adicionalmente, foram realizados ensaios de fluorescência de raios-X, nas mesmas amostras submetidas às análises metalográficas, empregando o espectrômetro da marca Rigaku, modelo RIX3100, com objetivo de levantamento do perfil de composições ao longo do comprimento dos lingotes solidificados unidirecionalmente.

Levantou-se um perfil de microdureza Vickers para cada liga, em função de posições ao longo da direção longitudinal do lingote a partir de sua base. Para garantir uma boa amostragem de dados, efetuaram-se 20 medidas para cada posição. O ensaio constitui na aplicação de uma carga de 1 kgf durante 15 s empregando um durômetro da marca Future-Tech, modelo FV-800.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As macroestruturas típicas das ligas Al-4%Cu e Al-4%Cu-4%Ag, conforme procedimento experimental descrito anteriormente, estão apresentadas na Figura 4, na qual pode-se confirmar a unidirecionalidade de extração de calor a partir da base refrigerada por meio da observação da predominância do crescimento colunar ao longo do comprimento dos lingotes.

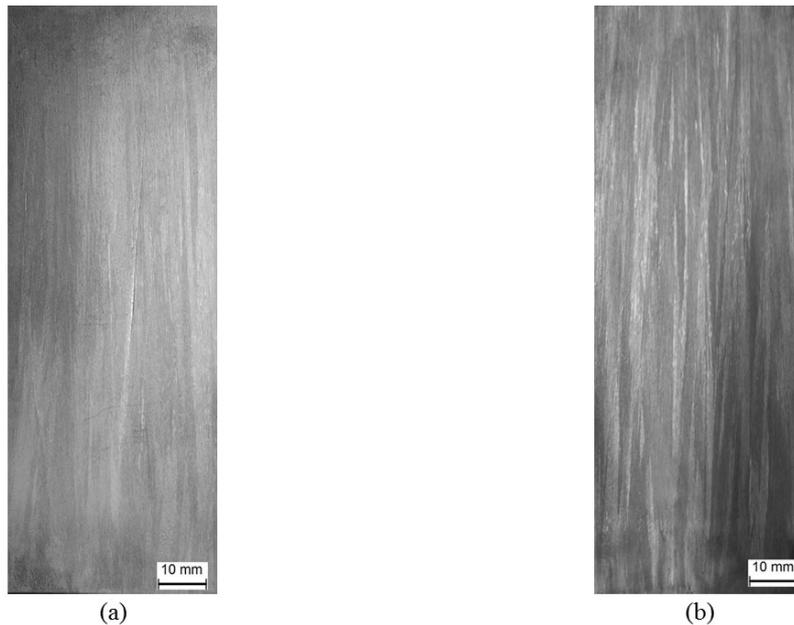


Figura 4: Macroestruturas de lingotes obtidos das ligas em estudo: (a) Al-4%Cu; (b) Al-4%Cu-4%Ag.

As Figuras 5(a) e 5(b) mostram os perfis térmicos experimentais de solidificação para termopares localizados no lingote, a partir da superfície de extração de calor. Observa-se que os dois termopares mais próximos da interface metal/molde acusaram um reaquecimento em torno de 5 s, o que pode ser explicado pela súbita contração diferencial entre a liga e a chapa molde. Os perfis térmicos foram utilizados para determinar a posição da isoterma *liquidus* em função do tempo. A função $P = f(t)$ foi obtida por meio da interseção da reta horizontal equivalente à temperatura *liquidus* (T_L) da liga com a curva de resfriamento correspondente à posição de cada termopar, ou seja, é o tempo de passagem da isoterma *liquidus* naquela posição. A derivada desta função $P = f(t)$ em relação ao tempo, ou seja, dP/dt , permitiu determinar as velocidades de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L) para posições a partir da interface metal/molde conforme perfis de V_L apresentados na Figura 5(c). Os valores de taxa de resfriamento (\dot{T}) para cada uma das posições dos termopares foram calculadas, a partir da interseção da reta horizontal de T_L com a curva de resfriamento para cada posição dos termopares, tomando-se como resultado da leitura direta do quociente entre as temperaturas imediatamente antes e depois de T_L (ΔT) e os intervalos de tempo correspondentes (Δt). Nota-se que os perfis de velocidade para ambas as ligas são praticamente coincidentes enquanto que para a liga Al-4%Cu-4%Ag, o perfil de taxa de resfriamento (Figura 5(d)) foi ligeiramente superior em relação à liga Al-4%Cu. Este comportamento provavelmente se deve, nos instantes iniciais (até 10 s) em que V_L e \dot{T} são altos, à pequena influência da adição de Ag sobre a molhabilidade da liga na chapa molde e, para os instantes posteriores, a dinâmica de aumento do espaço na interface metal/molde foi semelhante para as duas ligas, o que permite afirmar que a adição de Ag também não alterou a forma que o lingote contrai.

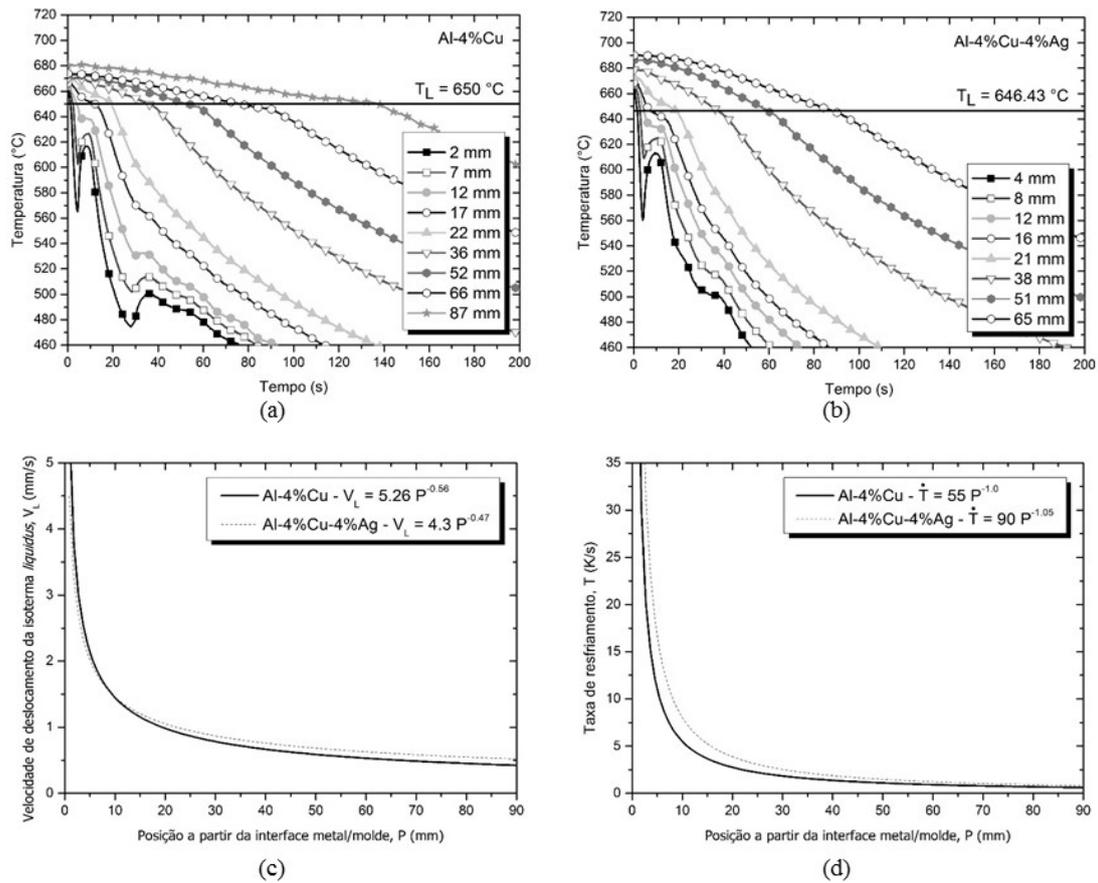


Figura 5: Curvas experimentais das ligas analisadas: (a) perfil térmico da liga Al-4%Cu; (b) perfil térmico da liga Al-4%Cu-4%Ag; (c) velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*; (d) taxa de resfriamento.

Estão apresentados, na Figura 6, exemplos das microestruturas longitudinais e transversais nas posições 20 mm e 70 mm a partir da interface metal/molde. Nota-se que, devido a um menor valor de taxa de resfriamento em 70 mm, conforme mostra a Figura 5(d), a microestrutura nesta posição é mais grosseira do que a de 20 mm para as duas ligas. Os braços dendríticos terciários foram significativamente observados nas amostras de ambas as ligas, Al-4%Cu e Al-4%Cu-4%Ag, a partir da posição $P = 20$ mm.

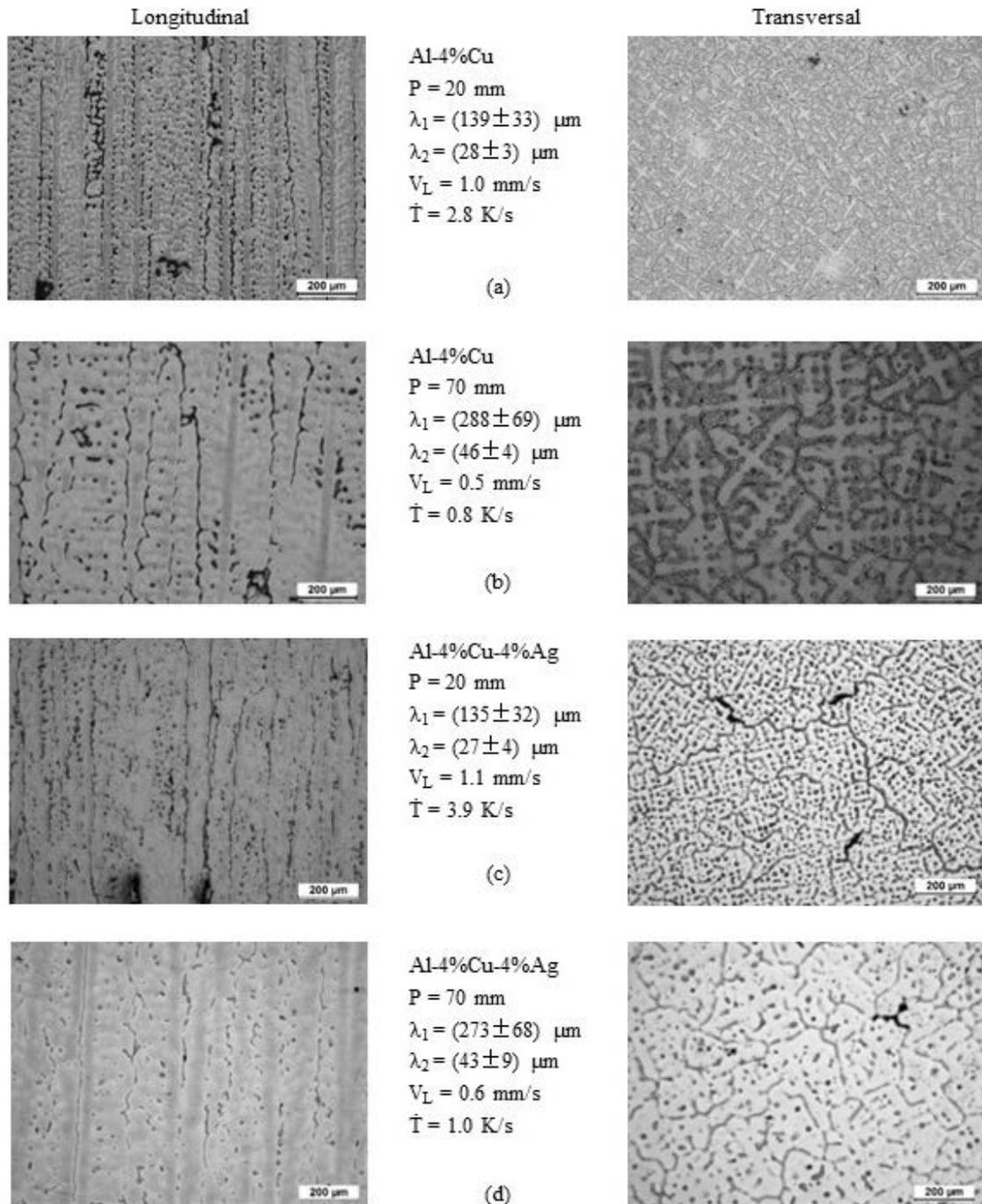


Figura 6: À esquerda, tem-se microestruturas longitudinais e, à direita, microestruturas transversais das ligas: (a) e (b) Al-4%Cu; (c) e (d) Al-4%Cu-4%Ag.

As Figuras 7(a) e 7(b) apresentam os resultados experimentais das medições de λ_1 correlacionados com os parâmetros térmicos de solidificação. As linhas contínuas equivalem às equações experimentais obtidas e representam as leis de crescimento desse espaçamento dendrítico em função de V_L e de \dot{T} , indicando espaçamentos mais refinados para valores crescentes destes parâmetros térmicos. Observa-se, em ambos casos, um alto coeficiente de correlação ($R^2 > 0.8$) entre os pontos e as curvas correspondentes. Os expoentes -1.1 e -0.55 que caracterizam as leis experimentais de λ_1 em função de V_L e de \dot{T} , respectivamente, foram também constatados para diversos sistemas binários como: Al-Cu, Al-Fe, Al-Ni, Al-Si, Al-Sn, Pb-Sb e Sn-Pb [7, 17-19].

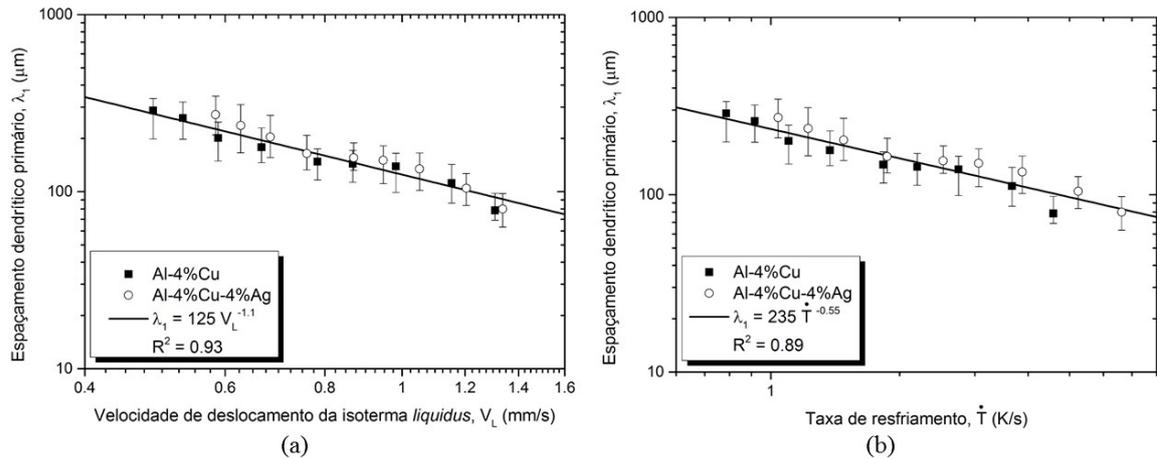


Figura 7: Espaçamento dendrítico primário para as ligas Al-4%Cu e Al-4%Cu-4%Ag em função de: (a) velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*; (b) taxa de resfriamento.

De forma semelhante ao realizado para λ_1 , procurou-se estabelecer correlações entre as medidas experimentais de λ_2 e os parâmetros térmicos V_L e \dot{T} , conforme mostram as Figuras 8(a) e 8(b). As funções de λ_2 são tipo potência nas quais os expoentes $-2/3$ e $-1/3$ que caracterizam as leis experimentais de λ_2 em função de V_L e de \dot{T} , foram também constatados para diversos sistemas binários como: Al-Ni, Pb-Bi e Sn-Pb [20-22]. A partir das Figuras 7 e 8, observa-se que as ligas dos sistemas Al-Cu e Al-Cu-Ag tiveram as mesmas leis de crescimento para λ_1 e λ_2 , podendo-se afirmar que a adição de prata no sistema Al-Cu não interferiu na dinâmica do crescimento das microestruturas, fato que não deixa de ser intrigante já que em publicação recente [23] em que foram analisados os sistemas ternários Al-Sn-Cu e Al-Sn-Si e, comparando-se com os sistemas binários Al-Cu, Al-Sn e Al-Si, notou-se mudança da lei de espaçamento dendrítico versus taxa de resfriamento, com a adição do terceiro elemento no sistema binário.

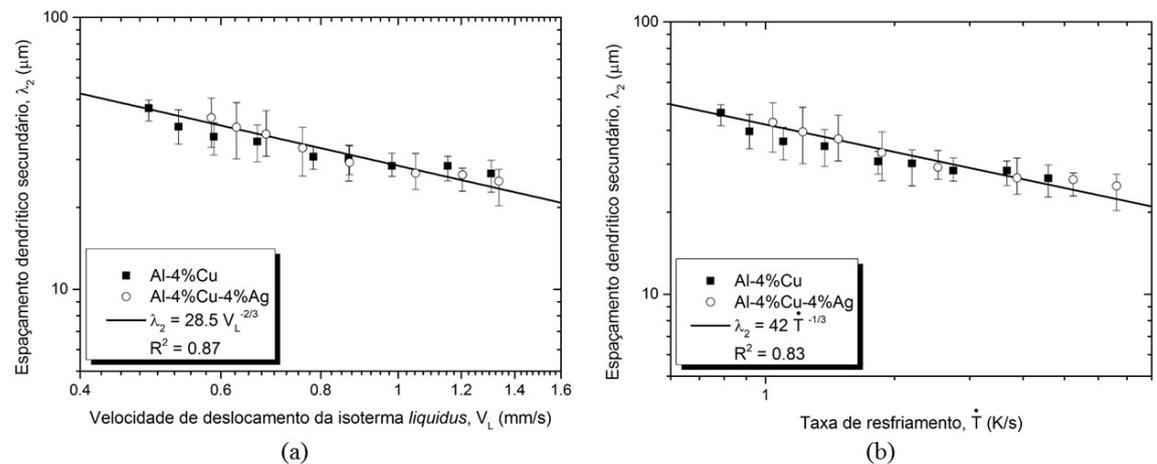
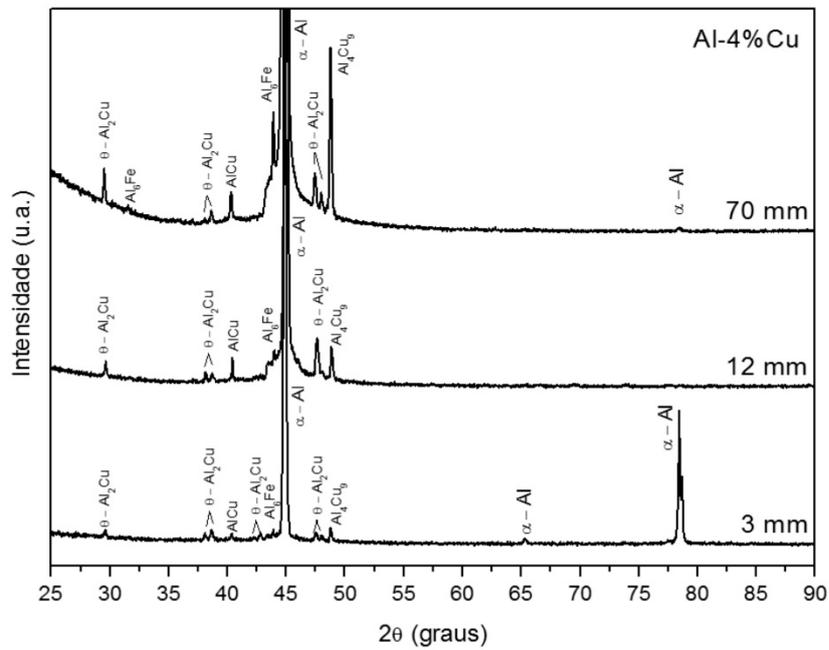


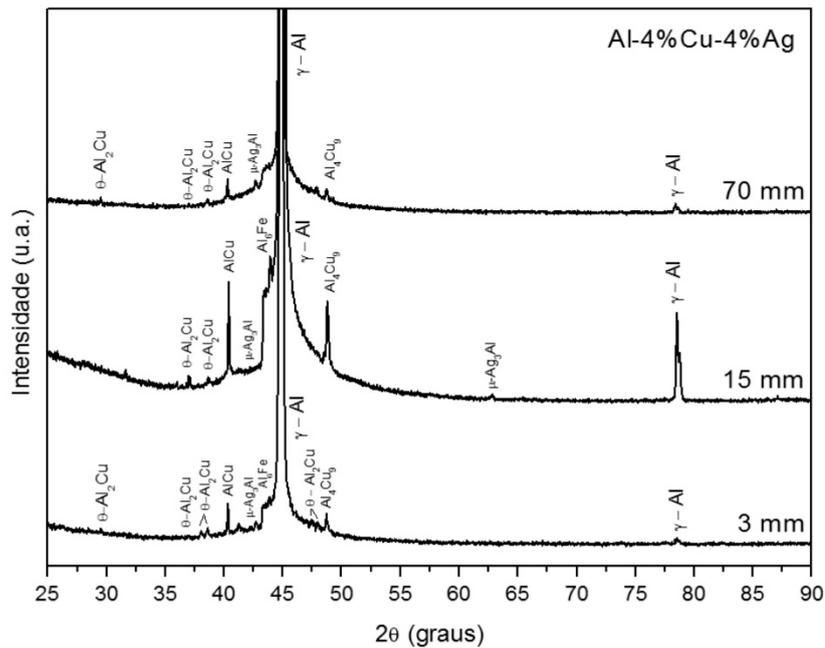
Figura 8: Espaçamento dendrítico secundário para as ligas Al-4%Cu e Al-4%Cu-4%Ag em função de: (a) velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*; (b) taxa de resfriamento.

As análises de DRX apresentadas nas Figuras 9(a) e 9(b) foram realizadas com o objetivo de caracterizar as fases cristalinas dos compostos presentes na microestrutura das ligas. A partir do diagrama da Figura 1(a), da liga Al-4%Cu, há a previsão de formação das fases α -Al (solução sólida de Al + Cu) e θ -Al₂Cu. O difratograma da Figura 9(a) mostra que, além das fases mencionadas, foram detectadas outras não previstas, como a Al-Cu e Al₄Cu₉, provavelmente originadas pela imposição do regime transitório de solidificação, isto é, fora do equilíbrio. De forma semelhante, o diagrama de fases da liga Al-4%Cu-4%Ag, Figura 1(b), prevê as fases γ -Al (solução sólida de Al + Cu + Ag), θ -Al₂Cu e ρ -Ag₂Al. O difratograma da liga Al-4%Cu-4%Ag, além das fases em equilíbrio, exceto ρ -Ag₂Al, revela também a existência das fases Al-Cu,

Al_4Cu_9 e $\mu\text{-Ag}_3\text{Al}$. A presença da fase Al_6Fe se deve à existência de Fe na composição do alumínio comercialmente puro, além da afinidade entre o Al e o Fe em altas temperaturas, favorecendo a difusão do Fe presente na lingoteira para a liga. A intensidade do pico desta fase Al_6Fe se mostrou aumentar, para ambas as ligas, à medida que se distancia da interface metal/molde, já que a macrosegregação do Fe em alumínio é direta [24]. A fase em equilíbrio $\rho\text{-Ag}_2\text{Al}$ não foi detectada pelo ensaio de Difração de Raios-X o que pode ser explicado pela sensibilidade da técnica que necessita de, pelo menos, 5% em peso da fase. Os picos da fase $\mu\text{-Ag}_3\text{Al}$ são pouco intensos pelo mesmo motivo. Parte da prata é consumida para a formação da solução sólida $\gamma\text{-Al}$, parte para a formação da fase $\mu\text{-Ag}_3\text{Al}$ e parte para a formação da fase $\rho\text{-Ag}_2\text{Al}$, já que invariavelmente a estrutura eutética, devido à microsegregação, deve se formar entre os braços dendríticos.



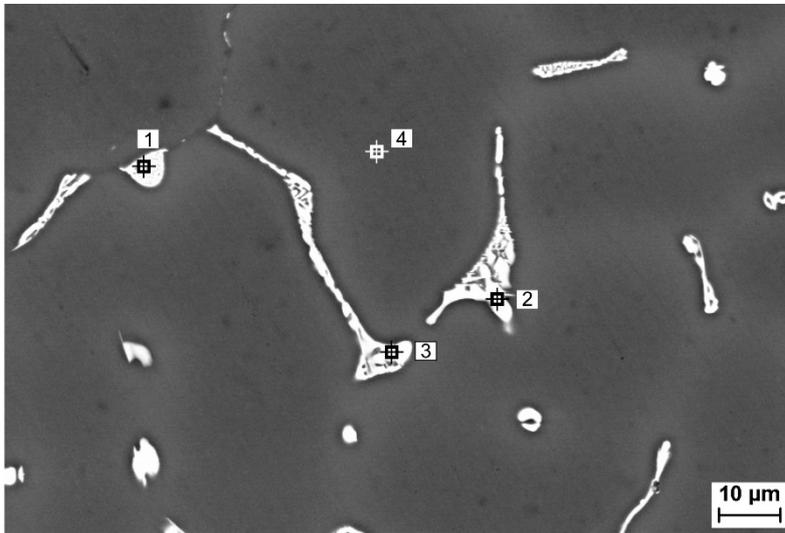
(a)



(b)

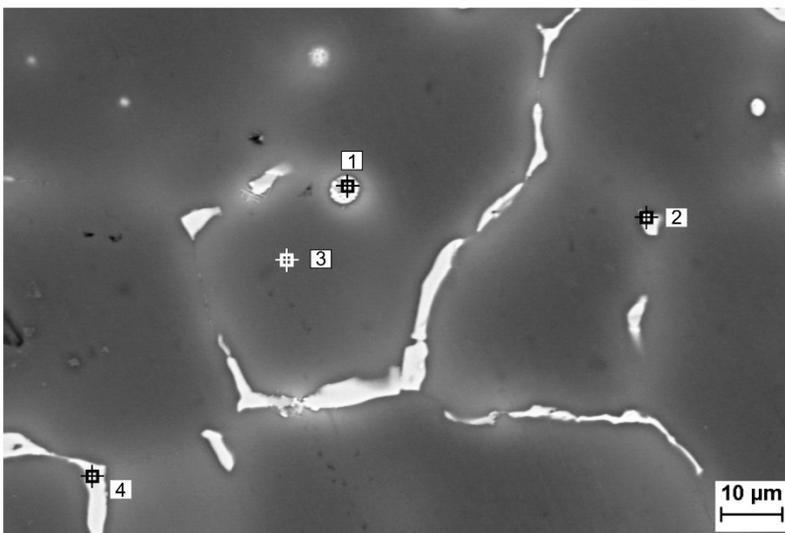
Figura 9: Padrões de DRX das ligas: (a) Al-4%Cu; (b) Al-4%Cu-4%Ag.

Para complementar os resultados obtidos por DRX, foi realizada a análise de EDS em alguns pontos das amostras de posição $P = 12$ mm para a liga Al-4%Cu e $P = 15$ mm para a liga Al-4%Cu-4%Ag. O ponto (4) da Figura 10(a) caracteriza a fase α -Al, com Cu em solução sólida na matriz de Al. Os demais pontos (1 a 3), nesta mesma figura, indicam a formação de intermetálicos constituídos de Al, Fe e Cu nos contornos dos braços dendríticos. O ponto (3) da Figura 10(b) caracteriza a fase γ -Al, com Cu e Ag em solução sólida na matriz de Al. Os demais pontos (1, 2 e 4), nesta mesma figura, indicam a formação de intermetálicos constituídos de Al, Fe, Cu e Ag.



Al-4%Cu			
Concentração em peso (%)			
Posição Medida	Al	Fe	Cu
1	57.56	2.16	40.28
2	61.23	0.11	38.65
3	58	0.73	41.27
4	98.67	0.00	1.33

(a)



Al-4%Cu-4%Ag				
Concentração em peso (%)				
Posição Medida	Al	Fe	Cu	Ag
1	59.41	8.19	22.97	9.43
2	61.98	0.36	36.60	1.05
3	94.26	0.00	2.09	3.66
4	52.73	2.93	42.51	1.84

(b)

Figura 10: Pontos de análise de EDS: (a) Al-4%Cu, $P = 12$ mm; (b) Al-4%Cu-4%Ag, $P = 15$ mm.

As Figuras 11(a) e 11(b) mostram a concentração dos solutos Cu e Ag ao longo do comprimento dos lingotes. A liga Al-4%Cu apresenta uma leve segregação de cobre na base do lingote ($P = 0$), mas não foi evidenciada na liga Al-4%Cu-4%Ag. De uma forma geral, observa-se que os perfis de concentração permanecem praticamente constantes, podendo ser representados por uma reta horizontal. Estes resultados indicam que tanto a liga binária quanto a ternária não apresentaram macrosegregação expressiva.

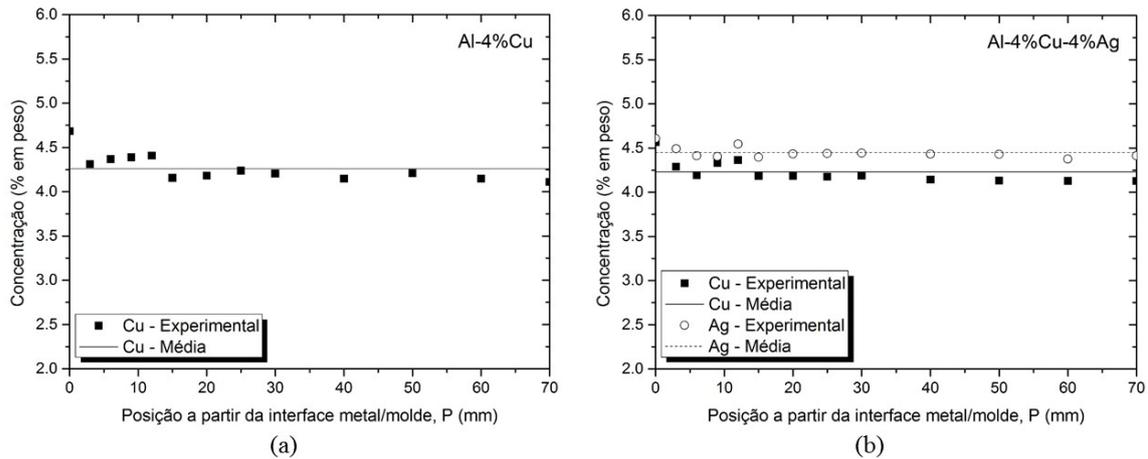


Figura 11: Perfis de concentração de Cu e Ag das ligas em estudo: (a) Al-4%Cu; (b) Al-4%Cu-4%Ag.

As medições de microdureza ao longo da seção transversal do lingote da liga Al-4%Cu mostrou que não houve alteração significativa mesmo com a variação de λ_2 , permanecendo num valor constante de 52 HV, conforme se nota na Figura 12(a). Os intermetálicos θ -Al₂Cu, Al-Cu, Al₄Cu₉ e Al₆Fe, identificados no difratograma da Figura 9(a), localizados nas regiões interdendríticas, deveriam funcionar como fases de reforço, bloqueando o movimento das discordâncias. Provavelmente, a quantidade volumétrica destes intermetálicos não foi suficiente para provocar um reforço significativo. A Figura 12(b) mostra que a equação tipo Hall-Petch ($HV = H_0 + K.\lambda_2^{-1/2}$) pode ser empregada para correlacionar a microdureza Vickers (HV) como função do espaçamento dendrítico secundário, ou seja, microdureza versus o inverso da raiz quadrada de λ_2 . Tomando-se a equação com o comportamento linear, quando se utiliza como variável “ $\lambda_2^{-1/2}$ ” ao invés de “ λ_2 ”, é possível determinar os coeficientes H_0 e K através de regressão linear, ou seja, pelo Método dos Mínimos Quadrados. No caso da liga ternária Al-4%Cu-4%Ag verificou-se que o perfil de microdureza cresce com o aumento de λ_2 , o que não concorda com a definição clássica da literatura para o aumento de dureza em função da redução do tamanho de grão e do espaçamento dendrítico, ou seja, do refino da microestrutura, que emprega a equação de Hall-Petch [25, 26]. A partir dos perfis de microdureza, pode-se afirmar que o acréscimo da microdureza ocorrido na liga ternária, mesmo com o aumento dos espaçamentos entre os braços secundários, deveu-se à prata em solução sólida na fase γ -Al, assim como a presente nos intermetálicos ρ -Ag₂Al e μ -Ag₃Al agindo como um reforço da matriz rica em Al juntamente com os demais intermetálicos mencionados (θ -Al₂Cu, Al-Cu, Al₄Cu₉ e Al₆Fe) a partir de 20 mm da base, quando os braços terciários são significativamente observados, o que tem como decorrência uma morfologia dendrítica que fica mais complexa e provoca uma distribuição cada vez mais homogênea destes intermetálicos. De acordo com a Figura 5(d), a taxa crítica que corresponde ao surgimento expressivo destes braços terciários é em torno de 3 K/s para a liga Al-4%Cu e de 4 K/s para a liga Al-4%Cu-4%Ag. Conforme mostrado nas Figuras 7 e 8, mesmo com a adição de prata, foram conservados os espaçamentos dendríticos primário e secundário originais do sistema binário, mas a estrutura recebeu um reforço com a introdução dos intermetálicos (μ -Ag₃Al e ρ -Ag₂Al) e da prata presente na solução sólida γ -Al.

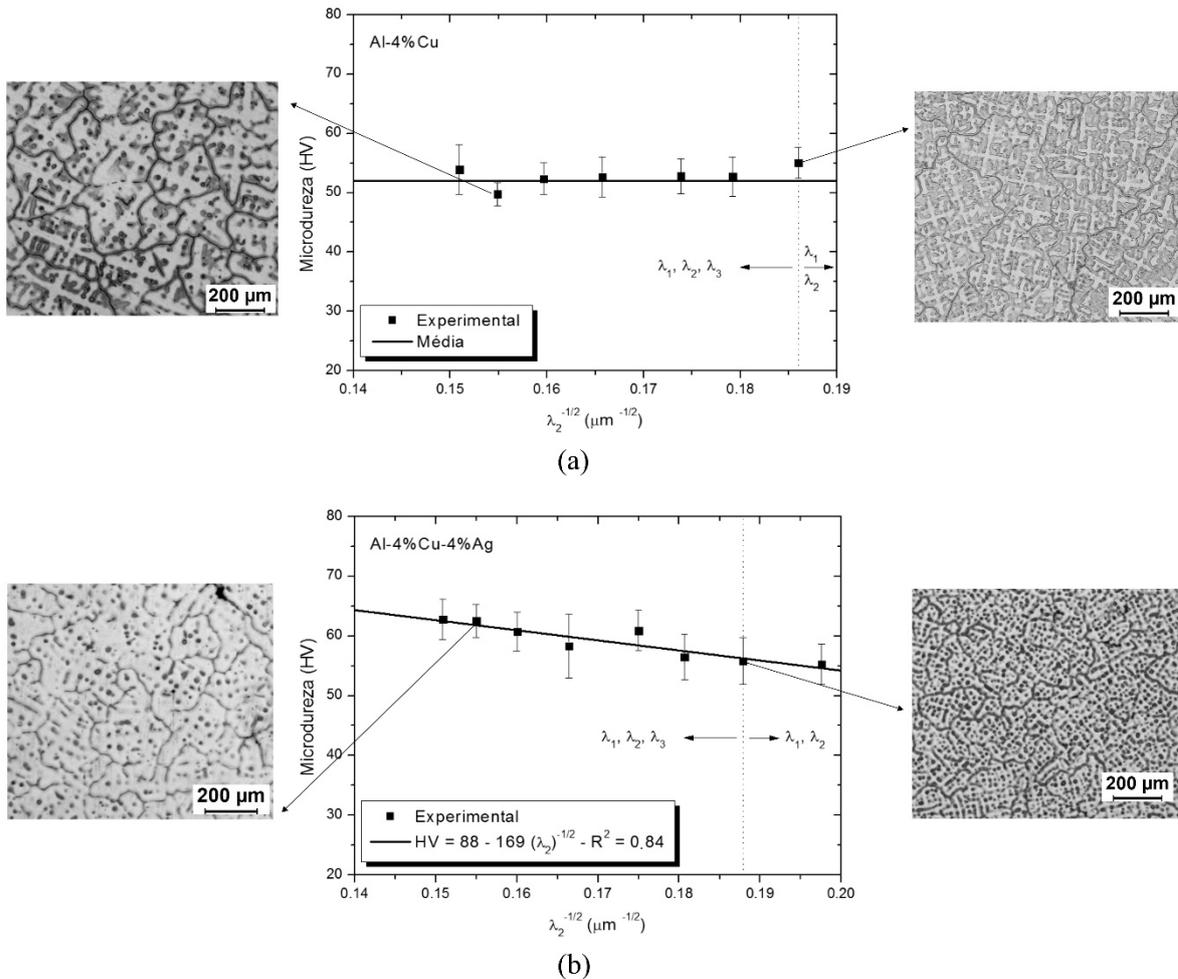


Figura 12: Microdureza em função do espaçamento dendrítico secundário (a) Al-4%Cu; (b) Al-4%Cu-4%Ag.

4. CONCLUSÕES

Os lingotes apresentaram estrutura dendrítica predominante em toda a sua extensão com somente ramos primários e secundários até a posição de 20 mm. A partir de 20mm até o restante do lingote, os ramos terciários foram observados significativamente. A taxa de resfriamento crítica para observação significativa destes braços foi em torno de 3 K/s para a liga Al-4%Cu e de 4 K/s para a liga Al-4%Cu-4%Ag.

Foram propostas leis experimentais de crescimento para as ligas Al-4%Cu e Al-4%Cu-4%Ag, relacionando λ_1 e λ_2 em função de V_L e de \dot{T} . Mesmo com a adição de Ag na liga binária, não houve alteração na cinética do crescimento de λ_1 e de λ_2 , isto é, as duas ligas puderam ser representadas pelas mesmas leis experimentais de $\lambda_1 = f(\dot{T})$, $\lambda_1 = f(V_L)$, $\lambda_2 = f(\dot{T})$ e $\lambda_2 = f(V_L)$. Estas leis demonstram que os espaçamentos interdendríticos reduzem à medida que se aumenta V_L e \dot{T} .

A liga binária Al-4%Cu não apresentou variação notável da microdureza em função de λ_2 . Já os valores de microdureza da liga ternária Al-4%Cu-4%Ag aumentaram, mesmo com o aumento dos espaçamentos entre os braços secundários, e isto pode ser atribuído à prata dissolvida na fase γ -Al, ao surgimento das fases intermetálicas μ -Ag₃Al e ρ -Ag₂Al atuando juntamente com outros intermetálicos (θ -Al₂Cu, Al-Cu, Al₄Cu₉ e Al₆Fe) como bloqueio de movimentação de discordâncias e à disseminação progressiva de braços terciários, que permitem uma distribuição cada vez mais homogênea dos intermetálicos pela microestrutura. Isto significa que os resultados não concordam com a proposição da equação de Hall-Petch, o que demonstra que uma análise mais aprofundada sobre interação entre os microconstituintes dentro do contorno do grão, em particular os intermetálicos e espaçamentos dendríticos, pode ser necessária para explicar o comportamento mecânico de ligas.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao IFSP, CNPq e à FAPESP (processos 2012/08494-0, 2013/09267-0, 2013/23396-7) pelo apoio dado a este trabalho.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] D'ELIA, F., RAVINDRAN, C., SEDIAKO, D., *et al.*, "Solidification analysis of Al-5 wt-%Cu alloy using in situ neutron diffraction", *Canadian Metallurgical Quarterly*, v. 54, n. 1, pp. 9-15, Jan. 2015.
- [2] TOTTEN, G.E.(Ed.), MACKENZIE, D.S.(Ed.), *Handbook of aluminum: physical metallurgy and processes*, v. 1, New York, Marcel Dekker, Inc., 2003.
- [3] SPINELLI, J.E., ROSA, D.M., FERREIRA, I.L., *et al.*, "Influence of melt convection on dendritic spacings of downward unsteady-state directionally solidified Al-Cu alloys", *Materials Science and Engineering A*, v. 383, pp. 271-282, Oct. 2004.
- [4] HORITA, Z., OHASHI, K., FUJITA, T., *et al.*, "Achieving high strength and high ductility in precipitation-hardened alloys", *Advanced Materials*, v. 17, pp. 1599-1602, Jul. 2005.
- [5] HUTCHINSON, C.R., FAN, X., PENNYCOOK, S.J., *et al.*, "On the origin of the high coarsening resistance of Ω plates in Al-Cu-Mg-Ag alloys", *Acta Materialia*, v. 49, pp. 2827-2841, Aug. 2001.
- [6] BRILLO, J., PLEVACHUK, Y., EGRY, I., "Surface tension of liquid Al-Cu-Ag ternary alloys", *Journal of Materials Science*, v. 45, pp. 5150-5157, Oct. 2010.
- [7] BOUCHARD, D., KIRKALDY, J.S., "Prediction of dendrite arm spacings in unsteady-and steady-state heat flow of unidirectionally solidified binary alloys", *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 28B, pp. 651-663, Aug. 1997.
- [8] GARCIA, A., *Solidificação: fundamentos e aplicações*, 2 ed., Campinas, Editora da Unicamp, 2007.
- [9] CRUZ, K.A.S., CHEUNG, N., GARCIA, A., "Parâmetros térmicos, macroestrutura e microestrutura na solidificação direcional da liga Al-20%Sn", *Tecnologia em Metalurgia e Materiais*, v. 4, n. 4, pp. 21-26, Abr. 2008.
- [10] REIS, B.P., FRANÇA, R.P., SPIM, J.A., *et al.*, "The effects of dendritic arm spacing (as-cast) and aging time (solution heat-treated) of Al-Cu alloy on hardness", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 549, pp. 324-335, Feb. 2013.
- [11] HUNT, J.D., LU, S.Z., "Numerical modeling of cellular/dendritic array growth: spacing and structure predictions", *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 27A, pp. 611-623, Mar. 1996.
- [12] ÇADIRLI, E., "Effect of solidification parameters on mechanical properties of directionally solidified Al-rich Al-Cu alloys", *Metals and Materials International*, v. 19, n. 3, pp. 411-422, May. 2013.
- [13] BÖYÜK, U., MARAŞLI, N., ÇADIRLI, E., *et al.*, "Variations of microhardness with solidification parameters and electrical resistivity with temperature for Al-Cu-Ag eutectic alloy", *Current Applied Physics*, v. 12, pp. 7-10, Jan. 2012.
- [14] THERMO-CALC Software, Version 4, Stockolm, Thermo-Calc Inc., 1 CD-ROM, 2008.
- [15] PIWONKA, T.S., WOODBURY, K.A., WIEST, J.M., "Modeling casting dimensions: effect of wax rheology and interfacial heat transfer", *Materials and Design*, v. 21, pp. 365-372, Aug. 2000.
- [16] GÜNDÜZ, M., ÇADIRLI, E., "Directional solidification of aluminium-copper alloys", *Materials Science and Engineering A*, v. 327, pp. 167-185, Apr. 2002.
- [17] SPINELLI, J.E., CHEUNG, N., GARCIA, A., "On array models theoretical predictions versus measurements for the growth of cells and dendrites in the transient solidification of binary alloys", *Philosophical Magazine*, v. 91, n. 12, pp. 1705-1723, Apr. 2011.
- [18] CARVALHO, D.L.B., COSTA, T.A.P.S., MOREIRA, A.L.S., *et al.*, "Solidification thermal parameters and dendritic growth during the horizontal directional solidification of Al-7wt.%Si alloy", *Revista Escola de Minas*, v. 67, n. 3, pp. 265-270, Jul. 2014.
- [19] VASCONCELOS, A.J., SILVA, C.V.A., MOREIRA, A.L.S., *et al.*, "Influence of thermal parameters on the dendritic arm spacing and the microhardness of Al-5.5wt.%Sn alloy directionally solidified", *Revista Escola de Minas*, v. 67, n. 2, pp.173-179, Apr. 2014.

- [20] CANTÉ, M.V., SPINELLI, J.E., FERREIRA, I.L., *et al.*, “Microstructural development in Al-Ni alloys directionally solidified under unsteady-state conditions”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 39A, pp. 1712-1726, Jul. 2008.
- [21] CASTANHO, M.A.P., GOULART, P.R., BRITO, C., *et al.*, “Steady and unsteady state peritectic solidification”, *Materials Science and Technology*, v. 31, n. 1, pp. 105-114, Jan. 2015.
- [22] SOUZA, E.N., CHEUNG, N., GARCIA, A., “The correlation between thermal variables and secondary dendrite arm spacing during solidification of horizontal cylinders of Sn-Pb alloys”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 399, pp. 110-117, Aug. 2005.
- [23] BERTELLI, F., BRITO, C., FERREIRA, I.L., *et al.*, “Cooling thermal parameters, microstructure, segregation and hardness in directionally solidified Al-Sn-(Si;Cu) alloys”, *Materials and Design*, v. 72, pp. 31-42, Feb. 2015.
- [24] GOULART, P.R., SPINELLI, J.E., CHEUNG, N., *et al.*, “The effects of cell spacing and distribution of intermetallic fibers on the mechanical properties of hypoeutectic Al-Fe alloys”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 119, pp. 272-278, Jan. 2010.
- [25] CALLISTER JR., W.D., RETHWISCH, D.G., *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*, 8 ed., Rio de Janeiro, Editora LTC, 2012.
- [26] KAYA, H., ÇADIRLI, E., BÖYÜK, U., *et al.*, “Variation of microindentation hardness with solidification and microstructure parameters in the Al based alloys”, *Applied Surface Science*, v. 255, pp. 3071-3078, Dec. 2008.