

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

TALES FERREIRA

DESENVOLVIMENTO DE CAMADAS RICAS NO INTERMETÁLICO
 α -Al_x(Fe,Mn,Cr)_ySi_z EM LIGAS Al-Si POR SOLIDIFICAÇÃO
CONTROLADA

DISSERTAÇÃO

PONTA GROSSA

2016

TALES FERREIRA

**DESENVOLVIMENTO DE CAMADAS RICAS NO INTERMETÁLICO
 $\alpha\text{-Al}_x(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_y\text{Si}_z$ EM LIGAS Al-Si POR SOLIDIFICAÇÃO
CONTROLADA**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, do Departamento de Mecânica, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Área de concentração: Fabricação Mecânica e Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Ivanir Luiz de Oliveira

PONTA GROSSA

2016

Ficha catalográfica elaborada pelo Departamento de Biblioteca
da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Ponta Grossa
n.06/16

F383 Ferreira, Tales

Desenvolvimento de camadas ricas no intermetálico $\alpha\text{-Al}_x(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_y\text{Si}_z$ em ligas Al-Si por solidificação controlada / Tales Ferreira. -- Ponta Grossa, 2016.
110 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Ivanir Luiz de Oliveira

Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2016.

1. Ligas de alumínio. 2. Compostos intermetálicos. 3. Solidificação. 4. Engenharia mecânica. I. Oliveira, Ivanir Luiz de. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. III. Título.

CDD 620.1



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Ponta Grossa

Nome da Diretoria
Nome da Coordenação
Nome do Curso



FOLHA DE APROVAÇÃO

Título de Dissertação Nº **5/2016**

DESENVOLVIMENTO DE CAMADAS RICAS NO INTERMETÁLICO α -Al_x(Fe,Mn,Cr)_ySi_z EM LIGAS Al-Si POR SOLIDIFICAÇÃO CONTROLADA

Por

Tales Ferreira

Esta dissertação foi apresentada às **14 horas e 15 minutos de 19 de fevereiro de 2016** como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA, com Área de Concentração em Fabricação Mecânica e Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO.

Prof. Dr. Ivanir Luiz de Oliveira
(PPGEM-UTFPR) - Orientador

Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini
(DEMa – UFSCar)

Prof. Dr. Denilson José Marcolino de Aguiar
(DAMEC – UTFPR)

- A Folha de Aprovação assinada encontra-se arquivada na Secretaria Acadêmica -

Dedico este trabalho primeiramente a Deus por sempre me abençoar e proteger.

Aos meus pais, Rogerio e Cleide e a minha irmã Renata que sempre me apoiaram em todos os momentos da minha vida e que se sacrificaram para que eu pudesse vencer mais esta etapa em minha vida.

A minha namorada Maryane por ser parte de mais esta conquista em minha vida e por sempre ser paciente e estar ao meu lado me apoiando e incentivando.

AGRADECIMENTOS

Certamente estes parágrafos não serão suficientes para expor todo meu agradecimento às pessoas que fizeram de alguma maneira parte dessa trajetória tão importante em minha vida, mas deixo nestas linhas minha completa gratidão; e em especial quero agradecer:

Ao meu orientador Prof. Dr. Ivanir Luiz de Oliveira, por ter sido uma pessoa fundamental na minha formação como pesquisador, mas, além disto, pela sua compreensão, confiança, oportunidade, incentivo e conhecimento compartilhado desde a iniciação científica até a conclusão do meu mestrado. E também pela grande amizade que criamos ao longo destes anos de pesquisa.

A todos os professores da UTFPR/PG e do PPGEM por compartilharem seus conhecimentos e por sempre me incentivar e motivar nesta minha trajetória.

As empresas TALFER e SUPRAMETAL pela concessão da patente e disponibilização do equipamento de solidificação controlada.

A professora Daniele pela parceria e pela participação efetiva e fundamental em toda a parte de espectroscopia fotoacústica realizada neste trabalho e, além disto, pela amizade que criamos ao longo dos ensaios.

Ao professor Romeu do DAFIS pelas várias dicas ao longo dos ensaios de espectroscopia fotoacústica.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro a pesquisa e a Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Ponta Grossa.

A minha família em geral que apesar da distância depositaram um voto de confiança e sempre acreditaram no meu potencial e me ajudaram com orações.

Ao meu pai que é meu melhor amigo, meu maior incentivador e motivador e é a pessoa que mais admiro. Nada disto teria acontecido se não fosse o sacrifício e a confiança em meu potencial que ele sempre teve em mim. Não tenho palavras que expressem o que meu pai representa.

A minha mãe, irmã e namorada que são as mulheres da minha vida e sempre se sacrificaram e me apoiaram em toda minha trajetória.

Agradeço enfim a Deus por ser quem eu sou e por mais essa conquista em minha vida. Agradeço por sempre me conceder graças e bênçãos e por me cercar de pessoas boas que de uma maneira ou outra me ajudam de alguma forma.

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”
(Arthur Schopenhauer)

“The task is not so much to see what no one has seen, but thinking what nobody has thought about that which everybody sees.”
(Arthur Schopenhauer)

RESUMO

FERREIRA, Tales. **Desenvolvimento de Camadas Ricas no Intermetálico $\alpha\text{-Al}_x(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr},\text{Cu})_y\text{Si}_z$ em ligas Al-Si por Solidificação Controlada**. 2016. 109f. Dissertação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2016.

Os intermetálicos com altas propriedades mecânicas e boa estabilidade térmica podem atuar como reforços na matriz de alumínio. O presente estudo avaliou a formação e propriedades de camadas ricas no intermetálico $\alpha\text{-Al}_x(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr},\text{Cu})_y\text{Si}_z$ a partir da solidificação controlada de ligas de alumínio multicomponentes. Sua formação primária se dá sob composições químicas específicas e dependerá da quantidade de Fe, da relação Mn/Fe e da taxa de resfriamento. Neste trabalho realizou-se a fusão e a solidificação controlada de uma liga de alumínio Al-Si-Cu-Fe-Mn, buscando as condições de formação do intermetálico $\alpha\text{-Al}_x(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr},\text{Cu})_y\text{Si}_z$. Análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) desta liga inicial foram realizadas. Com base na patente requerida BR102015013352-9 montou-se um equipamento de solidificação controlada tipo “outward” de escala piloto (10-15kg), acoplado a uma matriz rotacional de Fe-C (substrato) com velocidade periférica controlada. As regiões solidificadas foram avaliadas por espectrometria de emissão óptica, DRX, microscopia óptica e de varredura/EDS. Propriedades mecânicas foram avaliadas pelas técnicas de dureza Rockwell B (HRB) e microdureza Vickers (HV). A técnica de célula fotoacústica aberta (OPC) foi utilizada para análises de propriedades térmicas das amostras solidificadas. Regiões com propriedades mecânicas e composições químicas diferentes foram identificadas no interior do lingote. Verificou-se intensa formação do composto intermetálico $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr},\text{Cu})_4\text{Si}_2$ e, associado a este, intensa segregação química nas regiões adjacentes ao substrato. Variações de dureza HRB foram também observadas nas distintas regiões. O intermetálico primário $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr},\text{Cu})_4\text{Si}_2$ apresentou uma significativa influência na difusividade térmica da liga de alumínio Al-Si-Cu-Fe-Mn-Cr.

Palavras-chave: Ligas de alumínio; Ligas Al-Multicomponentes; Al-Si-Cu-Fe-Mn-Cr; Intermetálicos; $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr},\text{Cu})_4\text{Si}_2$; *Sludge*; Solidificação Controlada.

ABSTRACT

FERREIRA, Tales. **Development Rich Layers in Intermetallic α - $\text{Al}_x(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr},\text{Cu})_y\text{Si}_z$ in Al-Si Alloys by Solidification Controlled**. 2016. 109f. Dissertation at the Graduate Program in Mechanical Engineering - Federal Technological University of Paraná. Ponta Grossa, In 2016.

The intermetallic with high mechanical properties and good thermal stability can act as reinforcement in the aluminum matrix. This study evaluated the formation and properties of layers rich in intermetallic α - $\text{Al}_x(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_y\text{Si}_z$ from the controlled solidification of multicomponent aluminum alloys. Their primary formation takes place under specific chemical compositions and depends on the amount of Fe, the Mn/Fe ratio and cooling rate. In this work the melting and controlled solidification of aluminum alloy Al-Si-Cu-Fe-Mn, seeking the formation conditions of intermetallic α - $\text{Al}_x(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_y\text{Si}_z$. Analysis of differential scanning calorimetry (DSC) were performed this initial alloy. Based on BR102015013352-9 patent pending assembled into a solidification equipment controlled type "outward" pilot scale (10-15kg), coupled to a rotational matrix Fe-C (substrate) controlled peripheral speed. Solidified regions were evaluated by optical emission spectroscopy, XRD, optical microscopy and scanning/EDS. Mechanical properties were evaluated by hardness techniques Rockwell B (HRB) and Vickers hardness (HV). The open cell photoacoustic technique (OPC) was used for analyzing the thermal properties of the solidified samples. Regions having different mechanical properties and chemical compositions have been identified within the ingot. There was intense formation of the intermetallic compound α - $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_4\text{Si}_2$ and, associated with this, severe chemical segregation in the regions adjacent to the substrate. HRB hardness variations were also observed in the different regions. The primary intermetallic α - $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_4\text{Si}_2$ had a significant influence on thermal alloy aluminum Al-Si-Cu-Fe-Mn-Cr diffusivity.

Keywords: Aluminum Alloys; Al-Multicomponent Alloys; Al-Si-Cu-Fe-Mn-Cr; Intermetallic; α - $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_4\text{Si}_2$; Sludge; Controlled Solidification.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Principais elementos e ligas comerciais de alumínio.	21
Figura 2 – Partículas de silício em amostra da liga 390 com aproximadamente 15% Si, sem adição de fósforo e sem ataque químico.	22
Figura 3 – Partículas de silício em amostra da liga 390 com aproximadamente 15% Si, após adição de 0,03% P. Sem ataque químico.	22
Figura 4 – a) Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Al-Si; b) Microestrutura de liga hipoeutética Al-Si bruta de fusão; c) Microestrutura de liga eutética Al-Si bruta de fusão; d) Microestrutura de uma liga hipereutética bruta de fusão.	23
Figura 5 – Microestruturas de uma liga Al-Si a) não modificada e b) modificada.	24
Figura 6- Localização dos planos de maclas e arestas reentrantes em um cristal de silício.	25
Figura 7 – Cristais de silício em uma amostra da liga 356 modificada. Foto de MEV após ataque químico profundo. Note como a morfologia se assemelha a algas.	25
Figura 8 – Adsorção de átomos de impureza na superfície de crescimento dos cristais de silício causa a ocorrência de maclação.	27
Figura 9 – a) Diagrama binário Al-Cu; b) Descrição das fases.	29
Figura 10 – a) Diagrama binário Al-Mg; b) Descrição das fases.	30
Figura 11 – Diagrama ternário Al-Si-Cu.	31
Figura 12 – Diagrama ternário Al-Fe-Si.	33
Figura 13 – Primeira etapa do mecanismo de soldagem.	34
Figura 14 – Segunda etapa do mecanismo de soldagem.	34
Figura 15 – Terceira etapa do mecanismo de soldagem.	35
Figura 16 – Quarta etapa do mecanismo de soldagem.	35
Figura 17 – Quinta etapa do mecanismo de soldagem.	36
Figura 18 – Curva de resfriamento e curva de taxa de resfriamento de uma liga Al-9Si-3Cu-0.5Mg-1.0Fe. Os picos marcados representam as seguintes reações: (1) Al dendrítico primário, (2) β -Al ₅ FeSi, (3) Al-Si eutético, (4) Complexo Mg ₂ Si eutético, (5) Complexo Al ₂ Cu eutético.	37
Figura 19 – Diagrama ternário Al-Si-Fe mostrando o caminho de solidificação do Al primário com teores de Fe crítico em solução sólida, para 5% de Si (x-x'), 7% de Si (y-y') e 9% de Si (z-z') e com 0,8% Fe. Os pontos de interseção com a linha AB indicam onde podem iniciar a formação de grandes plaquetas de fase β antes da formação do eutético em B.	38
Figura 20 – Fase intermetálica tipo β -Al ₅ FeSi.	39
Figura 21 – Microtomografia de raios-X das plaquetas da fase intermetálica tipo β -Al ₅ FeSi obtida durante solidificação da liga Al-8%Si-4%Cu-0,8%Fe.	40

Figura 22 – Projeção da superfície liquidus do diagrama de equilíbrio de fases do sistema Al-Si-Fe, a) sem adição de Mn; b) com adição de 0,1% de Mn.	43
Figura 23 – Projeção da superfície liquidus do diagrama de equilíbrio de fases do sistema Al-Si-Fe para teores de: a) 0,2% Mn, b)0,3% de Mn e c) 0,4% de Mn.....	45
Figura 24 – Projeção da superfície liquidus do diagrama de equilíbrio de fases do sistema Al-Si-Fe para teores de 0,4% de Mn, onde estão representados os caminhos de solidificação de uma liga Al-9,5%Si com teores de Fe de 0,8% (A) e 0,4% (D)...	47
Figura 25 – Fase intermetálica tipo $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ com morfologia tipo “escrita-chinesa”	48
Figura 26 – Imagem de elétrons retro-espalhados do composto intermetálico primário $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ com morfologia poliedral sedimentado a 600°C durante 4 horas..	48
Figura 27 – Gráfico fator <i>sludge</i> X temperatura.	49
Figura 28 – Gráfico IEV “fator <i>sludge</i> ” X temperatura.	49
Figura 29 – Microestrutura de uma liga solidificada em um molde de grafite (6,3°C/s), mostrando o efeito de adições combinadas de Sr e Mn(0,3% massa) (a)sem adição Sr, (b) 0,015% massa.....	51
Figura 30 – Composto intermetálico $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cu})_3\text{Si}_2$ com morfologia:a) poliedral; b)dendrítica; c) “escrita-chinesa”; d) fina; e quadro com suas respectivas composições químicas.	52
Figura 31 – Microestrutura bidimensional da liga Al-6Si-4Fe-2Mn(a-c); cristal tridimensional do intermetálico primário $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ (d-f); resultado da microanálise EDS (g-h).	53
Figura 32 – Morfologia típica do intermetálico $\alpha\text{-Al}(\text{Fe},\text{Mn})\text{Si}$ (a-d) e esquema do mecanismo de crescimento da morfologia dodecaedro rômico (e-g).....	54
Figura 33 – Morfologia típica dendrítica do intermetálico $\alpha\text{-Al}(\text{Fe},\text{Mn})\text{Si}$	55
Figura 34 – Gráfico de limite de resistência e escoamento em função do teor de Mn, % em peso.	58
Figura 35 – Gráfico do alongamento em função do teor de Mn, % em peso.	58
Figura 36 – Detalhe do intermetálico com morfologia poliedral.....	59
Figura 37 – Microfone de eletreto.....	61
Figura 38 – Fluxograma das etapas realizadas neste trabalho	65
Figura 39 – Esquema do processo de solidificação <i>outward</i>	66
Figura 40 – Esquema do equipamento de solidificação <i>outward</i>	66
Figura 41 – Rampas de resfriamento do sistema de solidificação <i>outward</i>	69
Figura 42 – Lingote obtido por solidificação <i>outward</i> mais tubo trocador de calor (substrato de aço carbono).....	70
Figura 43 – Lingote após cortes transversais e horizontais	70
Figura 44 – Amostras seccionadas ao longo da espessura do lingote.....	71
Figura 45 – Arranjo experimental utilizado para a medida da difusividade térmica...73	

Figura 46 – Posicionamento em que foram retiradas as amostras para análise OPC no perfil radial do lingote solidificado.....	74
Figura 47 – Curva de solidificação da análise térmica diferencial (DTA) da liga C ₀ com resfriamento a 5 °C/min.....	79
Figura 48 – Micrografia da liga C ₀ com resfriamento a 5 °C/min obtida por MEV e análise por EDS do intermetálico primário α -Al ₁₅ (Fe,Mn,Cr) ₄ Si ₂	81
Figura 49 – Mapeamento MEV-EDS das fases obtidas na liga C ₀ com resfriamento a 5 °C/min: a)imagem MEV; b)mapeamento Al; c)mapeamento Si; d)mapeamento Fe; e)mapeamento Mn; f)mapeamento Cr; g)mapeamento Cu; h)mapeamento Ni.....	82
Figura 50 – Espectro de difração de raios-X da liga C ₀ AlSiCu(FeMnCr).	83
Figura 51 – Macroestrutura do lingote obtido.....	85
Figura 52 – Micrografia da região A de contato com o tubo resfriador obtida por microscopia ótica.....	87
Figura 53 – Mapeamento MEV-EDS das fases obtidas na Região A de contato com o molde resfriador: a)imagem MEV; b)mapeamento Al; c)mapeamento Fe; d)mapeamento Mn; e)mapeamento Cr; f)mapeamento Ni; g)mapeamento Cu; h)mapeamento Si.	88
Figura 54 – Espectro de difração de raios-X da Região A de contato com o molde resfriador.	89
Figura 55 – Micrografia da Região A a 4 mm da região de contato com o molde resfriador (mostrando a morfologia dendrítica do intermetálico(α -Al ₁₅ (Fe,Mn,Cr) ₄ Si ₂) obtida por MEV e análise por EDS do intermetálico primário α -Al ₁₅ (Fe,Mn,Cr) ₄ Si ₂ ...)	90
Figura 56 – Micrografia da interface entre as Regiões A e B a 4 mm da região de contato com o molde resfriador obtida por MEV mostrando a morfologia poliedral do intermetálico primário α -Al ₁₅ (Fe,Mn,Cr) ₄ Si ₂	91
Figura 57 – Projeção da superfície liquidus do diagrama de equilíbrio de fases do sistema Al-Si-Fe.	93
Figura 58 – Micrografia da região B a 10 mm da região de contato com o molde resfriador mostrando a homogeneidade desta região.	94
Figura 59 – Micrografia da Região B obtida por MEV (a); e microanálises por EDS das fases: b)Al ₃ Cu ₂ Ni; c)Si; d)Al ₅ Mg ₈ Si ₆ Cu ₂ ; e)Al ₂ Cu e f) β -Al ₅ FeSi.....	95
Figura 60. Fissuras geradas por indentação mostrando a fragilidade do intermetálico α -Al ₁₅ (Fe,Mn,Cr) ₄ Si ₂	96
Figura 61 – Varredura de frequência para a amostra 1 da Região A de contato com o molde resfriador: a)Típica amplitude do sinal fotoacústico normalizada (S/) em função da frequência de modulação, e b) típico ajuste linear do sinal OPC normalizado multiplicado por f em função da raiz quadrada de f.	98
Figura 62 – Difusividade térmica média em função da distância da região de contato com molde resfriador.....	101
 Quadro 1 – Termopares e suas respectivas temperaturas monitoradas.....	 67

Quadro 2 – Posicionamento e espessuras das amostras do lingote solidificado para análise OPC.	75
Quadro 3 – Sequência de formação de fases observadas em ligas AlSi7Cu3(Fe,Mn)	79
Quadro 4 - Valores da difusividade térmica para as diferentes regiões formadas ao longo do perfil radial do lingote obtido no processo de solidificação radial tipo <i>outward</i>	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Sequência de precipitação de fases em liga Al-Si hipo-eutéticas.	38
Tabela 2 – Relação entre a razão Mn:Fe e fases esperadas para formar no processo de cristalização de ligas Al-Si-Fe-Mn	46
Tabela 3 – Propriedades térmicas e físicas de alguns materiais.....	60
Tabela 4 – Composição química das pré-ligas de alumínio e liga C ₀ - AlSiCuFeMnCr	67
Tabela 5 – Composição química de uma liga de alumínio com 99% de pureza (% em peso)	75
Tabela 6 – Composição química da liga de alumínio C ₀	78
Tabela 7 – Temperaturas de formação de fases na liga C ₀ AlSiCuFeMn solidificada a 5°C/min obtidas pelo ensaio de DSC	80
Tabela 8 - Composição química das fases identificadas na liga C ₀ AlSiCuFeMnCr (solidificada a 5°C/mm) analisadas por EDS.....	81
Tabela 9 – Fórmula estequiométrica, estrutura cristalina, parâmetro de rede e grupo espacial do intermetálico primário $\alpha\text{-Al}_x(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr},\text{Cu})_y\text{Si}_z$ disponíveis na literatura.	83
Tabela 10 - Composição química da liga C ₀ e das regiões A e B (% em peso).	86
Tabela 11 - Composição química das fases identificadas na região A analisadas por EDS.....	88
Tabela 12 - Composição química do intermetálico $\alpha\text{-Al}_z(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_y\text{Si}_z$ e microanálise HV disponível na literatura.	96
Tabela 13 – Dureza Rockwell B das regiões (A) e (B).	96
Tabela 14 – Valores da difusividade térmica para liga de alumínio de 99% de pureza.	101

LISTA DE SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
EDS	Espectroscopia de dispersão de energia de raios-X
SRC	Super Resfriamento Constitucional
PA	Fotoacústica
OPC	Célula Fotoacústica Aberta
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
MO	Microscopia Ótica
HRB	Dureza Rockwell B
HV	Microdureza Vickers
S/L	Sólido / Líquido
C0	Concentração nominal da liga
VL	Velocidade de deslocamento da isoterma liquidus
GL	Gradiente térmico
K	Coeficiente de distribuição de soluto no equilíbrio
Cs	Concentração de soluto no sólido
CL	Concentração de soluto no líquido
fs	Fração sólida em peso
CE	Concentração eutética
CSM	Concentração máxima de soluto do sólido em equilíbrio com o líquido de concentração eutética
ΔC	Macrossegregação
Al	Alumínio
Si	Silício
Fe	Ferro
Mn	Manganês
Cr	Cromo
Ni	Níquel
Cu	Cobre
Mg	Magnésio
P	Varição de pressão
f	Frequência de modulação
\square	Razão dos calores específicos
P0	Pressão ambiente
T0	Temperatura ambiente
L0	Fluxo de luz monocromática incidente
ℓ_i	Espessura
ki	Condutividade térmica
ai	Difusividade térmica

σ_i Complexo coeficiente de difusão

LISTA DE ACRÔNIMOS

SAE Society of Automotive Engineers
MEV Microscópio Eletrônico de Varredura

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 OBJETIVOS.....	19
1.1.1 Objetivo Geral.....	19
1.1.2 Objetivos Específicos.....	19
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	21
2.1 ALUMÍNIO E SUAS LIGAS	21
2.1.1 Classificação das Ligas de Alumínio.....	21
2.2 SISTEMA AL-SI	21
2.2.1 Mecanismos de modificação cristalina do silício em ligas de alumínio	25
2.3 OUTROS SISTEMAS DE LIGAS DE ALUMÍNIO.....	28
2.3.1 Sistema Binário Al-Cu.....	28
2.3.2 Sistema Binário Al-Mg	29
2.3.3 Sistema Ternário Al-Si-Cu	30
2.3.4 Sistema Ternário Al-Si-Fe.....	32
2.4 INTERFACES DE CONTATO ALUMÍNIO/LIGAS FERROSAS	33
2.5 FASES INTERMETÁLICAS EM LIGAS DE ALUMÍNIO	36
2.5.1 Formação dos compostos intermetálicos.....	36
2.5.2 Formação da fase intermetálica tipo β -Al ₅ FeSi.....	39
2.5.3 Formação do componente intermetálico tipo α -Al ₁₅ (Fe,Mn) ₃ Si ₂	45
2.5.4 Morfologia do componente intermetálico α -Al ₁₅ (Fe,Mn) ₃ Si ₂	50
2.5.5 Estrutura Cristalina e Grupo Espacial do Intermetálico α -AlFeMnSi.....	55
2.5.6 Influência do componente intermetálico α -Al ₁₅ (Fe,Mn) ₃ Si ₂ nas propriedades mecânicas de ligas de alumínio	56
2.6 DIFUSIVIDADE TÉRMICA DE LIGAS DE ALUMÍNIO	59
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	64
3.1 FABRICAÇÃO DE EQUIPAMENTO DE SOLIDIFICAÇÃO CONTROLADA.....	65
3.2 ELABORAÇÃO DE LIGAS.....	67
3.3 SOLIDIFICAÇÃO CONTROLADA TIPO <i>OUTWARD</i>	68
3.4 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS SOLIDIFICADAS.....	69
3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SOLIDIFICADAS	71
3.5.1 Análises Calorimétricas	71
3.5.2 Difusividade térmica da camada intermetálica.....	72
3.5.3 Análises de Macrossegregação	76

3.5.4 Análises Microestruturais	76
3.5.5 Análises Cristalográficas	76
3.5.6 Análises de Propriedades Mecânicas de Dureza	77
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	78
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA LIGA C ₀ – ALSICUFEMNCR	78
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO LINGOTE OBTIDO	84
4.2.1 Caracterização da Região A de Contato com o Molde Resfriador	86
4.2.2 Caracterização da Região Adjacente B	92
4.3 INFLUÊNCIA DA FORMAÇÃO DO INTERMETÁLICO PRIMÁRIO α - AL ₁₅ (FE,MN,CR) ₄ SI ₂ NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DA LIGA ALSICUFEMNCR	95
4.4 INFLUÊNCIA DA FORMAÇÃO DO INTERMETÁLICO PRIMÁRIO α - AL ₁₅ (FE,MN,CR) ₄ SI ₂ NA DIFUSIVIDADE TÉRMICA DA LIGA ALSICUFEMNCR ..	97
5 CONCLUSÕES	103
6 REFERÊNCIAS	105

1 INTRODUÇÃO

Materiais intermetálicos são compostos formados por dois ou mais elementos metálicos, onde grupos de átomos ocupam pontos específicos na rede cristalina da fase. Como são formados por ligações metálicas e covalentes, suas propriedades são muito influenciadas por pequenas alterações no sistema, podendo-se dizer que variações em sua microestrutura podem resultar consequências na tenacidade e ductilidade do composto intermetálico formado (CALIXTO, A., 2010).

O Fe pode solubilizar-se no alumínio fundido, porém no alumínio sólido ele tem baixa solubilidade de 0,04% em massa. Durante o processo de solidificação da liga, somente esta pequena quantidade é retida na matriz de alumínio e todo Fe restante é rejeitado para o líquido interdendrítico. O resultado desta rejeição é a formação de intermetálicos complexos devido à interação do Fe com o Al e os outros elementos químicos (NAJAFABADI, 1996, p. 2).

O composto mais comum nas ligas comerciais do sistema Al-Si é a fase intermetálica β -Al₅FeSi. Esta fase se forma como finas plaquetas, altamente facetadas, que em observações microestruturais convencionais se assemelham a agulhas. Por conta desta morfologia atuam como eficientes concentradores de tensões, o que reduz significativamente a ductilidade e a tenacidade à fratura da liga (LIU, L. et al., 2009, p. 2458).

Para minimizar o efeito desta fase, elementos como manganês (Mn) e cromo (Cr) são adicionados para modificar a sua morfologia. Essa transformação dependerá da quantidade de Fe, da taxa de resfriamento e da relação Mn/Fe da liga (EIDHED, 2008, p. 45 ; NAJAFABADI, 1996, p. 77 ; GONZÁLEZ, et al., 2011, p. 453-454).

Isoladamente ou em combinações, estes elementos podem atuar modificando a morfologia acicular da fase β rica em Fe, para uma morfologia que melhore a ductilidade e a resistência de produtos fundidos (JORSTAD, 1987, p.30).

Segundo Makhoul et al. (2002) quanto maiores os teores de Fe e de elementos modificadores, a exemplo Mn e Cr, maior é a formação de diferentes compostos intermetálicos complexos de alto ponto de fusão que levam à formação do composto intermetálico α -Al₁₅(Fe,Mn)₃Si₂ ou α -Al₁₅(Fe,Mn,Cr)₃Si₂ (constituindo o que normalmente se denomina de *sludge* ou lama).

O nome *sludge* ou lama, como é conhecido em processos de injeção sob pressão, é devido a estas partículas primárias terem uma densidade específica maior do que o alumínio fundido e, portanto, tendem a segregar no fundo dos cadinhos e fornos de espera.

Estes complexos compostos intermetálicos $\alpha\text{-Al}_x(\text{Fe,Mn,Cr})_y\text{Si}_z$ podem ser constituído por óxidos tais como Al_2O_3 e MgO e por cristais primários com Al, Si, Fe, Mn, e/ou Cr. Estes intermetálicos formam-se normalmente ricos em Fe e Mn e provocam uma diminuição destes elementos no banho fundido (MAKHLOUF, et al., 2002, p. 15).

Em contrapartida o composto $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe,Mn})_3\text{Si}_2$ é o menos prejudicial para as propriedades mecânicas devido à sua morfologia compacta (LIU, et al., 2009, p. 2458).

A influência do ferro nas propriedades mecânicas das ligas de alumínio depende do tipo, morfologia e quantidade dos intermetálicos na microestrutura. No entanto, as morfologias dos intermetálicos são mais influentes do que a sua quantidade (TILLOVÁ, et al., 2012, p. 423).

O intermetálico $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe,Mn})_3\text{Si}_2$ é complexo; e mostra em contraste com a fase $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$, que variações na composição química podem levar a morfologias completamente diferentes, dependendo das condições de resfriamento (BACKERUD, et al., 1990, p.73).

Porém, os limites de concentração para os campos de estabilidade do composto $\alpha\text{-Al}_x(\text{Fe,Mn})_y\text{Si}_z$ não foram estabelecidos corretamente nos diagramas de equilíbrios de fase, assim como a temperatura liquidus da liga quaternária (WARMUZEK, et al., 2003, p. 82).

Devido a esta complexidade, poucos trabalhos têm sido realizados para analisar a formação do composto intermetálico $\alpha\text{-Al}_x(\text{Fe,Mn,Cr})_y\text{Si}_z$ e verificar sua influência nas propriedades mecânicas das ligas de alumínio. (FERRARO, et al., 2015, p. 168 – 179)

Por conseguinte, estudos vêm mostrando que os intermetálicos com excelentes propriedades mecânicas a temperaturas elevadas e resistência ao desgaste podem atuar como reforços na matriz de alumínio (COSTA, et al., 2006) (ADAMIAK, M., 2006), (KUMAR, et al., 2011), (ADAMIAK, M., 2008).

Neste contexto, e ressaltando a importância da previsão das estruturas de solidificação de ligas de alumínio e sua influência no desenvolvimento de materiais

com propriedades mecânicas otimizadas, o presente trabalho foi planejado com o objetivo de avaliar a formação, propriedades térmicas e mecânicas de camadas ricas no composto intermetálico primário $\alpha\text{-Al}_x(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr},\text{Cu})_y\text{Si}_z$ em ligas de alumínio multicomponentes, a partir de solidificação controlada.

Vale ressaltar que este trabalho está inserido no campo de ligas de alumínio multicomponentes e, portanto, uma revisão na literatura a respeito de ligas binárias e ternárias foi necessária; uma vez que, as fases formadas nestes sistemas estão presentes nas ligas comerciais multicomponentes e influenciam diretamente nas propriedades das ligas de alumínio.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar as condições da formação e das propriedades de camadas ricas no intermetálico $\alpha\text{-Al}_x(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr},)_y\text{Si}_z$ a partir da solidificação controlada de ligas de alumínio multicomponentes.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Estabelecer um processo térmico e mecânico, para o crescimento de camadas ricas no composto intermetálico primário $\alpha\text{-Al}_x(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr},\text{Cu})_y\text{Si}_z$ a partir da solidificação controlada de ligas de alumínio multicomponentes;
- Avaliar as condições termodinâmicas (composição química e controle térmico) de formação do composto intermetálico $\alpha\text{-Al}_x(\text{Fe},\text{Mn})_y\text{Si}_z$ para controle da solidificação;
- Determinar a difusividade térmica das camadas obtidas e seu comportamento mecânico de dureza; e avaliar os aspectos microestruturais dos componentes e das fases presentes nestas camadas;

- Correlacionar os dados obtidos e avaliar o potencial tecnológico para o desenvolvimento de novos produtos a partir da presença do intermetálico $\alpha\text{-Al}_x(\text{Fe,Mn})_y\text{Si}_z$.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 ALUMÍNIO E SUAS LIGAS

2.1.1 Classificação das Ligas de Alumínio

O alumínio puro apresenta baixa resistência a esforços mecânicos e baixos níveis de dureza e por isto é necessário que se adicione elementos de liga para que se consiga alcançar melhores níveis de propriedades. Silício, cobre, magnésio, manganês e zinco são os cinco elementos mais utilizados e conforme é mostrado na Figura 1 formam a base para as principais ligas comerciais de alumínio (HATCH, 1986, p. 200).

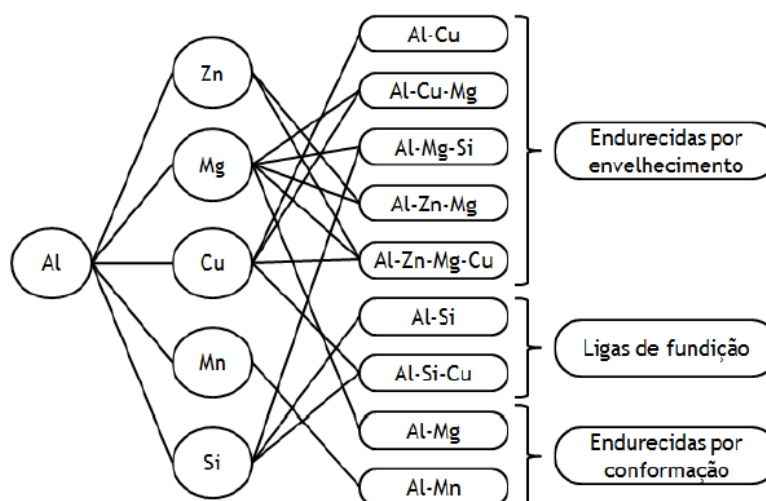


Figura 1 – Principais elementos e ligas comerciais de alumínio.
Fonte: Adaptado de HATCH, 1986, p. 201.

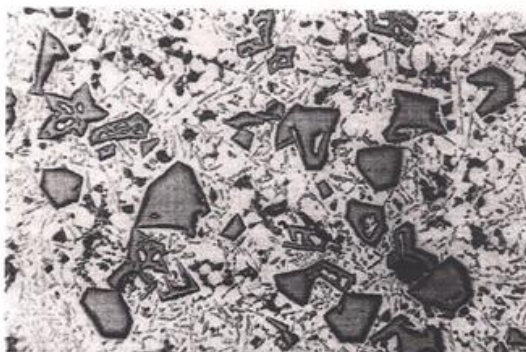
As ligas de alumínio mostradas na Figura 1 são classificadas em ligas de conformação plástica e ligas para fundição, podendo ser subdivididas em tratáveis e não tratáveis termicamente (HATCH, 1986, p. 200). Neste trabalho será dada maior importância às ligas de alumínio de fundição.

2.2 SISTEMA Al-Si

O silício é considerado o elemento de liga de maior importância, devido ao fato de proporcionar um baixo coeficiente de expansão térmica e por melhorar

significativamente a fluidez da liga, acarretando em uma boa moldabilidade, ou seja, a capacidade do metal preencher todo o molde, fazendo desse sistema o mais utilizado nas fundições. O sistema binário Al-Si apresenta, além disto, uma boa resistência à corrosão e ao desgaste. Neste sistema, são formados também precipitados duros de Si, que são responsáveis por promover uma melhora na resistência à abrasão da liga (RANA et al., 2012, p.1).

Segundo Backerud et al. (1990), o composto AIP (fosfeto de alumínio), que está naturalmente presente na maioria das ligas alumínio-silício, é o substrato mais eficiente para a nucleação do silício. Para mostrar tal efeito, o autor adicionou 0,03% de fósforo em uma liga contendo aproximadamente 15% de Si e 3% de Cu, a fim de aumentar o número de partículas de AIP. O resultado deste trabalho antes e depois da adição de 0,03% P é mostrado nas Figuras 2 e 3.



**Figura 2 – Partículas de silício em amostra da liga 390 com aproximadamente 15% Si, sem adição de fósforo e sem ataque químico.
Fonte: BACKERUD, et. al., 1990, p.26.**



**Figura 3 – Partículas de silício em amostra da liga 390 com aproximadamente 15% Si, após adição de 0,03% P. Sem ataque químico.
Fonte: BACKERUD, et. al., 1990, p.26.**

De acordo com a percentagem em peso de silício, as ligas Al-Si são divididas em três categorias principais: ligas hipoeutéticas com 5-10% em peso de silício, ligas eutéticas com 11-13% em peso de silício e hipereutéticas com 14-20% em peso de silício. A Figura 4 mostra o diagrama de equilíbrio de fases do sistema Al-Si que apresenta um eutético simples de composição 12,6% Si que ocorre a 577°C (KUMARI, 2006, p.20).

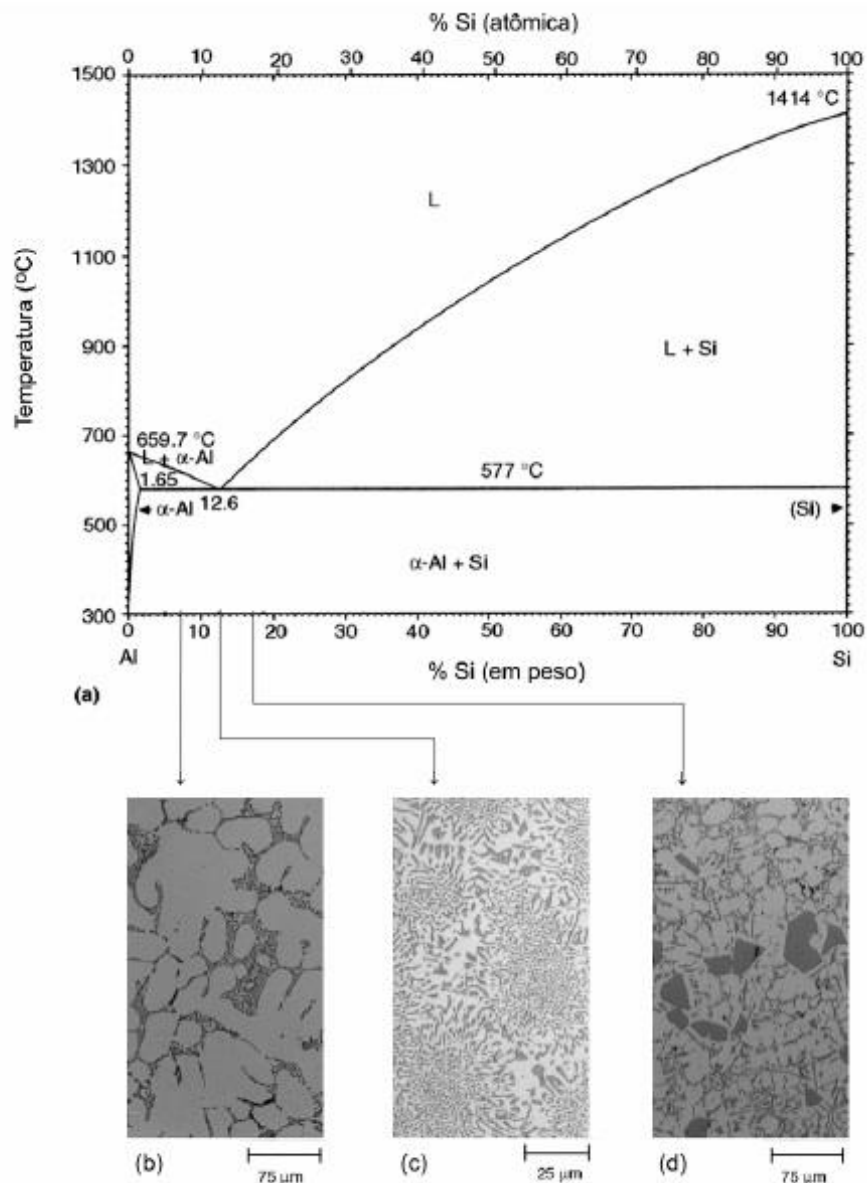


Figura 4 – a) Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Al-Si; b) Microestrutura de liga hipoeutética Al-Si bruta de fusão; c) Microestrutura de liga eutética Al-Si bruta de fusão; d) Microestrutura de uma liga hipereutética bruta de fusão.

Fonte: FERRARINI, 2005, p. 14.

Com base nisto, durante o processo de solidificação das ligas, como exemplo as de composição hipoeutéticas, ocorre primeiramente o surgimento da fase primária

alumínio- α que cresce sob a forma dendrítica. Devido à solubilidade do silício ser baixa (1,65%), ocorre a rejeição de soluto para o líquido interdendrítico, até que seja atingida a composição eutética, dando origem ao eutético Al-Si. Já nas ligas hipereutéticas, as partículas de Si são as fases primárias e ficam envoltas pelo eutético Al-Si. Nas ligas eutéticas, o líquido se transforma no eutético Al-Si logo após atingir a temperatura e a composição eutética, conforme pode ser visto na Figura 4 (FERRARINI, 2005, p.16).

A morfologia do silício eutético, conforme é mostrado na Figura 5 (a), ocorre geralmente na forma de placas (semelhante a flocos) que podem atuar como concentradores de tensão, promovendo o início e a propagação de trincas, e conseqüentemente resulta em baixas propriedades mecânicas na liga, em especial, a ductilidade.

Em condições normais, o crescimento anisotrópico da fase silício presente no eutético é de forma multifacetada (tipo placas), conforme é mostrado na Figura 5 (a), e o crescimento em certas direções cristalográficas é favorecido pela formação de alguns planos de maclas e “arestas reentrantes” (ONYIA, 2013. p.10). Este mecanismo é conhecido como TPPE (aresta reentrante plano de macla). A Figura 6 mostra esquematicamente a localização dos planos gêmeos e arestas reentrantes dos cristais de silício.

Para que ocorra uma melhora destas propriedades, é necessária, a modificação deste eutético para uma morfologia fibrosa, Figura 5 (b). O mecanismo de modificação das ligas Al-Si será abordado a seguir.

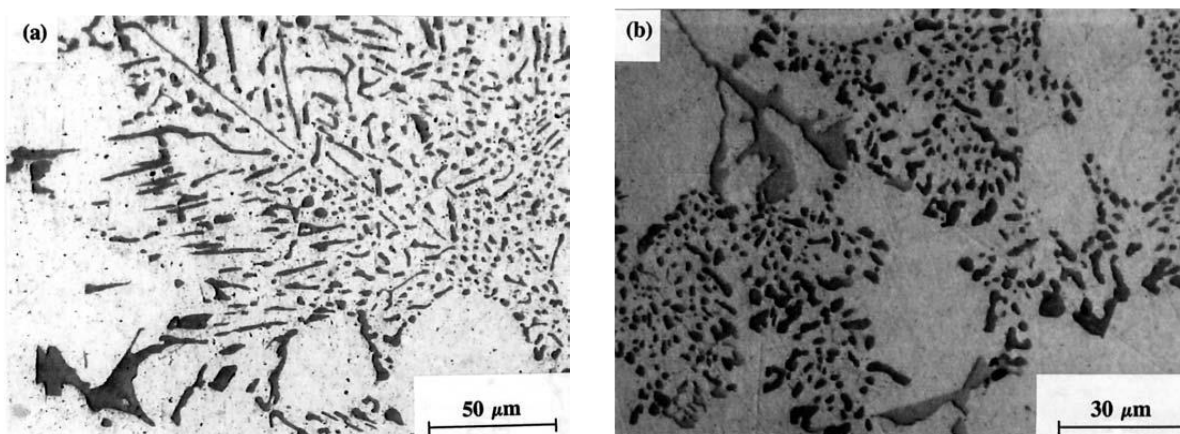


Figura 5 – Microestruturas de uma liga Al-Si a) não modificada e b) modificada
Fonte: TOTTEN et al, 2003, p.607.

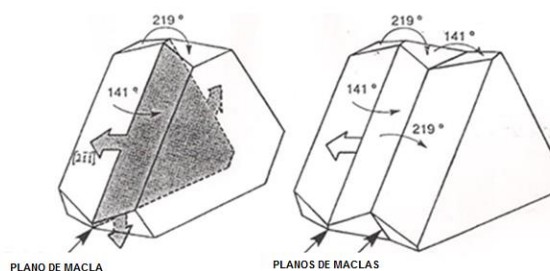


Figura 6- Localização dos planos de maclas e arestas reentrantes em um cristal de silício.
Fonte: BACKERUD, 1990. p.26.

2.2.1 Mecanismos de modificação cristalina do silício em ligas de alumínio

A maioria das ligas de fundição do sistema alumínio-silício utilizam composições próximas ao ponto eutético, a fim de obter propriedades como excelente fluidez e baixo coeficiente de expansão térmica e, então, estas ligas normalmente apresentam de 50 a 90% em volume de alumínio-silício eutético. Portanto, esta fase eutética é importante na determinação das propriedades mecânicas de ligas de fundição Al-Si, e devido a isto, tem-se a necessidade de compreender os mecanismos de solidificação e modificação de ligas alumínio-silício (ONYIA, et al., 2013, p.9).

Existem na literatura vários trabalhos que tentam explicar este mecanismo de modificação do alumínio-silício eutético de morfologia de placas (Figura 7a) para uma morfologia fibrosa (Figura 7b), semelhante à morfologia de algas.

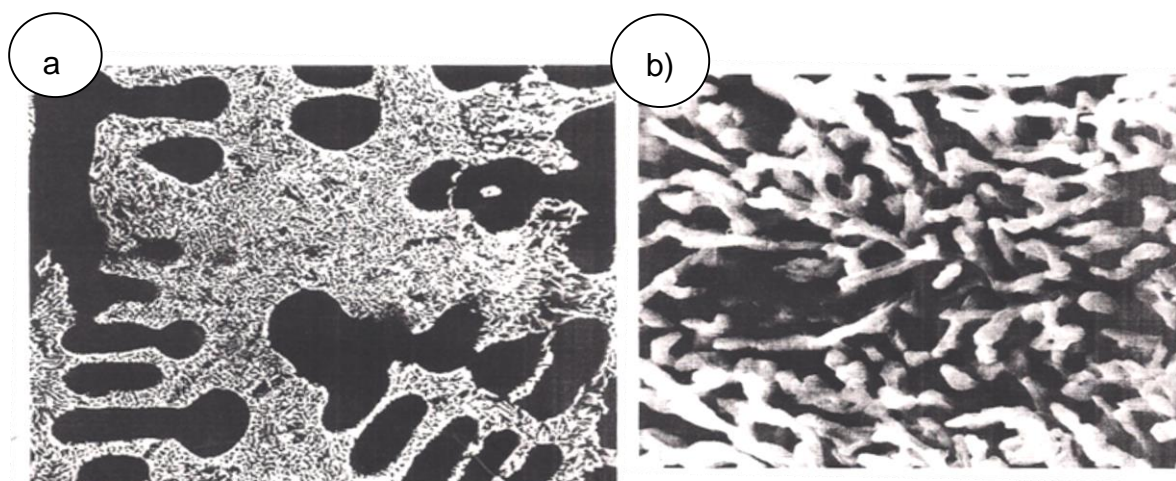


Figura 7 – Cristais de silício em uma amostra da liga 356 modificada. Foto de MEV após ataque químico profundo. Note como a morfologia se assemelha a algas.
Fonte: BACKERUD et al., 1990. p. 30.

Essa modificação pode ser feita por elementos modificadores da família 1a e 2a da tabela periódica, assim como alguns elementos pertencentes às terras raras, mas normalmente se utiliza o sódio e o estrôncio que garantem um bom poder de modificação (TOTTEN, et al., 2003, p. 605).

Uma primeira teoria relacionada ao mecanismo de modificação é denominada de teoria da nucleação restrita. De acordo com esta teoria, os elementos modificadores neutralizam os núcleos heterogêneos de AIP que é um nucleante para o silício eutético. Isso faz com que ocorra uma modificação do super-resfriamento da liga, refinando assim a estrutura do silício eutético.

Segundo Mondolfo (1976), o aditivo clássico sódio, pode influenciar de diversas maneiras na modificação dos cristais de silício:

1. O sódio reage com fósforo para formar o composto Na_3P , que não é um bom nucleante para os cristais de silício. Isso faz com que a nucleação próxima às temperaturas de equilíbrio seja dificultada.
2. O composto AlNaSi pode ser formado com uma adição excessiva de sódio, podendo nuclear silício em baixos níveis de super-resfriamento, neutralizando assim o processo de modificação. Este efeito é comum e é chamado de “excesso de modificação”.
3. O sódio pode alterar a energia de superfície interfacial entre o alumínio e o silício, a partir da redução da tensão superficial do alumínio causada por este elemento, e com isso, influenciar na nucleação, bem como no processo de crescimento dos cristais de silício.
4. O sódio pode corromper a aresta reentrante (Figura 6) na etapa de crescimento dos cristais de silício, e assim, tornar o mecanismo TPRE impossível. Isso faz com que seja necessário um grau maior de super-resfriamento, para conduzir um processo alternativo de crescimento.

Um segundo conceito, chamado de teoria do crescimento restrito ou “plano de macla induzido por impureza”, é proposto por Hellawell et al. (1987), onde os elementos modificadores são localizados preferencialmente nos planos $[1\ 1\ \bar{1}]$ de crescimento da fase silício, conforme é mostrado esquematicamente na Figura 8. A teoria assume que os átomos dos elementos modificadores adsorvidos restringem o crescimento da fase silício eutético, provocando um grande aumento no super-resfriamento. Isto faz com que o silício eutético pare de crescer anisotropicamente

com uma estrutura multifacetada (tipo placa), e cresce de maneira isotrópica, com uma estrutura fibrosa.

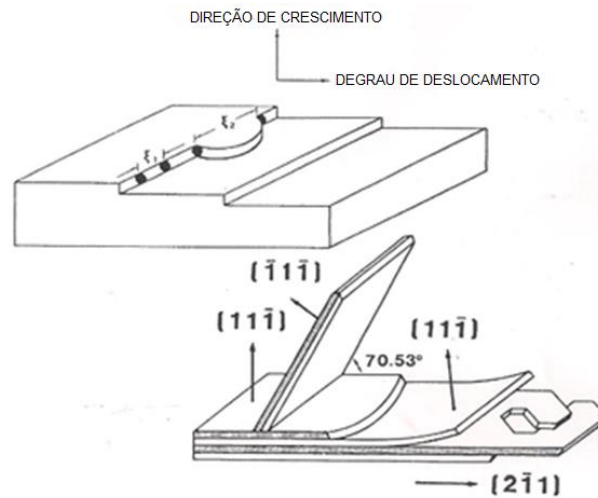


Figura 8 – Adsorção de átomos de impureza na superfície de crescimento dos cristais de silício causa a ocorrência de maclação.
Fonte: BACKERUD et al., 1990. p.31.

Por isso, a modificação é normalmente acompanhada por uma depressão da temperatura eutética (HELLAWELL, et. al., 1987. p. 1733).

Em uma terceira teoria, Shankar et al. (2004), propôs que as fases intermetálicas β -Al₅FeSi presentes nas ligas de alumínio também servem como locais de nucleação para o silício do eutético durante a solidificação eutética. A teoria baseia-se na proposta que as ligas do sistema Al-Si sempre irão conter vestígios do elemento ferro, o qual desempenha um papel importante na nucleação das fases eutéticas. A teoria sustenta que, durante a solidificação das ligas hipo-eutéticas Al-Si, a nucleação das dendritas primárias de alumínio e a nucleação das partículas de β -Al₅FeSi a frente das dendritas de alumínio crescem a uma temperatura igual ou acima da temperatura eutética da liga. O Si do eutético nucleia nas partículas de β -Al₅SiFe, e o Al do eutético nucleia no Si do eutético. O crescimento das dendritas primárias de alumínio é detido quando as dendritas se chocam com os grãos de alumínio do eutético.

Devido à enorme importância da modificação do silício do eutético no campo da engenharia de projeto e produção de ligas do sistema Al-Si que consiste na fabricação de componentes com qualidade superior, faz com que os estudos experimentais sobre a modificação de ligas Al-Si ainda estejam atualmente em andamento (ONYIA, et al., 2013. p. 9).

2.3 OUTROS SISTEMAS DE LIGAS DE ALUMÍNIO

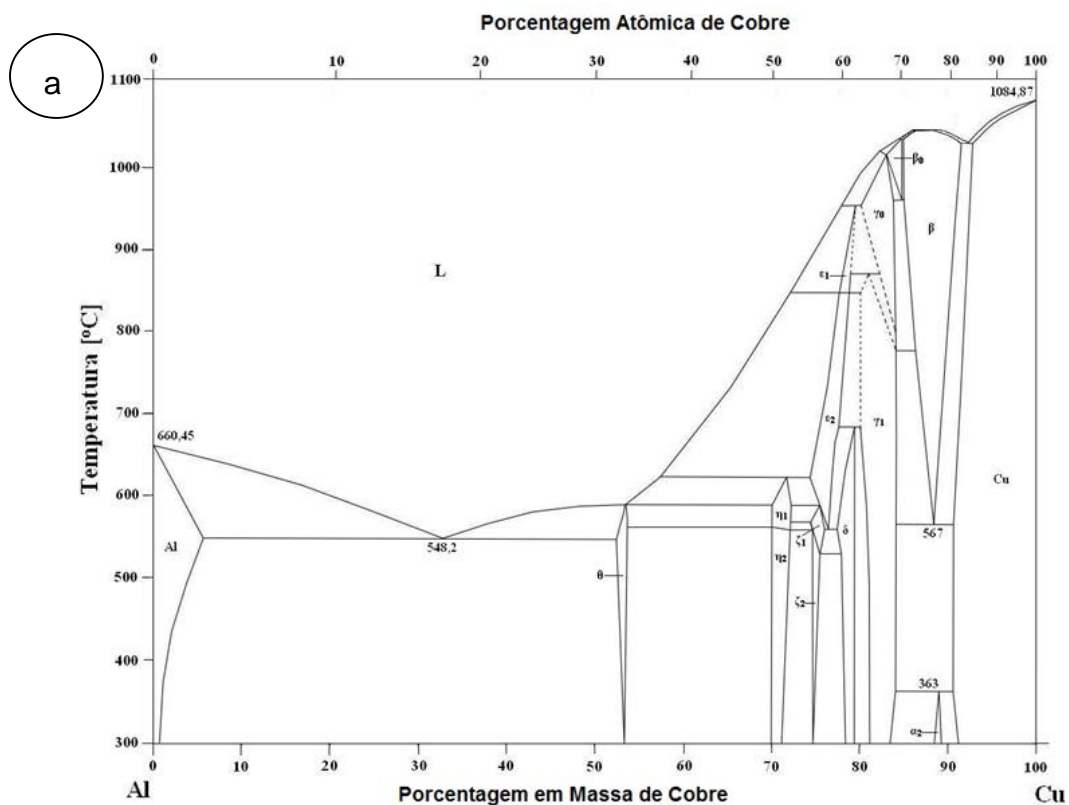
2.3.1 Sistema Binário Al-Cu

O cobre é um elemento de liga que melhora substancialmente a dureza e a resistência mecânica das ligas de fundição de alumínio, passando ou não por tratamento térmico. Essa melhora na dureza torna mais fácil a geração de cavacos, proporcionando uma melhora na usinabilidade da liga (APELIAN, 2009, p. 8).

O cobre normalmente é a base para melhorar as propriedades mecânicas das ligas de fundição de alumínio em temperaturas elevadas, muitas vezes em combinações com outros elementos, a exemplo o níquel (KAUFMAN, et al., 2004, p. 13).

Porém, o cobre geralmente reduz a resistência à corrosão dessas ligas, e dependendo de sua concentração pode tornar as ligas susceptíveis à corrosão sob-tensão (RANA, et al., 2012, p. 2).

A Figura 9 mostra o diagrama binário Al-Cu, que apresenta um eutético simples de composição 32% Cu que ocorre a 548,2°C.



b		Fase	Composição wt% Cu	Símbolo Pearson	Grupo Espacial
	(Al)		0 à 5,65	cF4	$Fm\bar{3}m$
	θ		52,5 à 53,7	tI 12	$I4/mcm$
	η_1		70,0 à 72,2	<i>oP</i> 16 ou <i>oC</i> 16	<i>Pban</i> ou <i>Cmmm</i>
	η_2		70,0 à 72,1	<i>mC</i> 20	<i>C2/m</i>
	ζ_1		74,4 à 77,8	<i>hP</i> 42	<i>P6/mmm</i>
	ζ_2		74,4 à 75,2	(a)	-
	ε_1		77,5 à 79,4	(b)	-
	ε_2		72,2 à 78,7	<i>hP</i> 4	<i>P6₃/mmc</i>
	δ		77,4 à 78,3	(c)	<i>R$\bar{3}m$</i>
	γ^0		77,8 à 84	(d)	-
	γ_1		79,7 à 84	<i>cP</i> 52	<i>P$\bar{4}3m$</i>
	β_0		83,1 à 84,7	(d)	-
	β		85,0 à 91,5	<i>cI</i> 2	<i>Im$\bar{3}m$</i>
	α_2		88,5 à 89	(e)	-
	(Cu)		90,6 à 100	cF4	$Fm\bar{3}m$
Fases metaestáveis					
	θ'		-	<i>IP</i> 6	-
	β'		-	<i>cF</i> 16	$Fm\bar{3}m$
	Al_3Cu_2		61 à 70	<i>hP</i> 5	<i>P$\bar{3}m$</i>

(a) Monoclínico? (b) Cúbico? (c) Romboédrico (d) Desconhecido (e) D022.type longo-período super rede

Figura 9 – a) Diagrama binário Al-Cu; b) Descrição das fases.
Fonte: Adaptado de METALS HANDBOOK, 1992.

2.3.2 Sistema Binário Al-Mg

Apresentam uma boa combinação de resistência mecânica, usinabilidade e soldabilidade. Convencionalmente é a mais leve em comparação com os outros sistemas e a principal propriedade do sistema Al-Mg é a excelente resistência à corrosão, justificando sua grande aplicabilidade em equipamentos de processamento alimentício (KAUFMAN, et al, 2004, p.14).

Os sistemas contendo magnésio podem ter um grande aumento nas suas propriedades mecânicas devido ao fato deste elemento químico fazer ligações com outros elementos e formarem precipitados endurecedores, por exemplo com o silício (Mg_2Si) e com o cobre (Al_2CuMg) (APELIAN, 2009, p. 9).

Porém, este sistema exige um rigoroso controle durante sua fusão, pois o magnésio apresenta uma taxa de oxidação elevada no estado fundido, e isto faz com que sua concentração juntamente com os outros elementos presentes seja reduzida. Portanto, as ligas deste sistema exigem uma proteção no estado fundido, onde técnicas como atmosfera inerte são aplicadas (KAUFMAN, et al, 2004, p.14).

A Figura 10 mostra o diagrama binário Al-Mg.

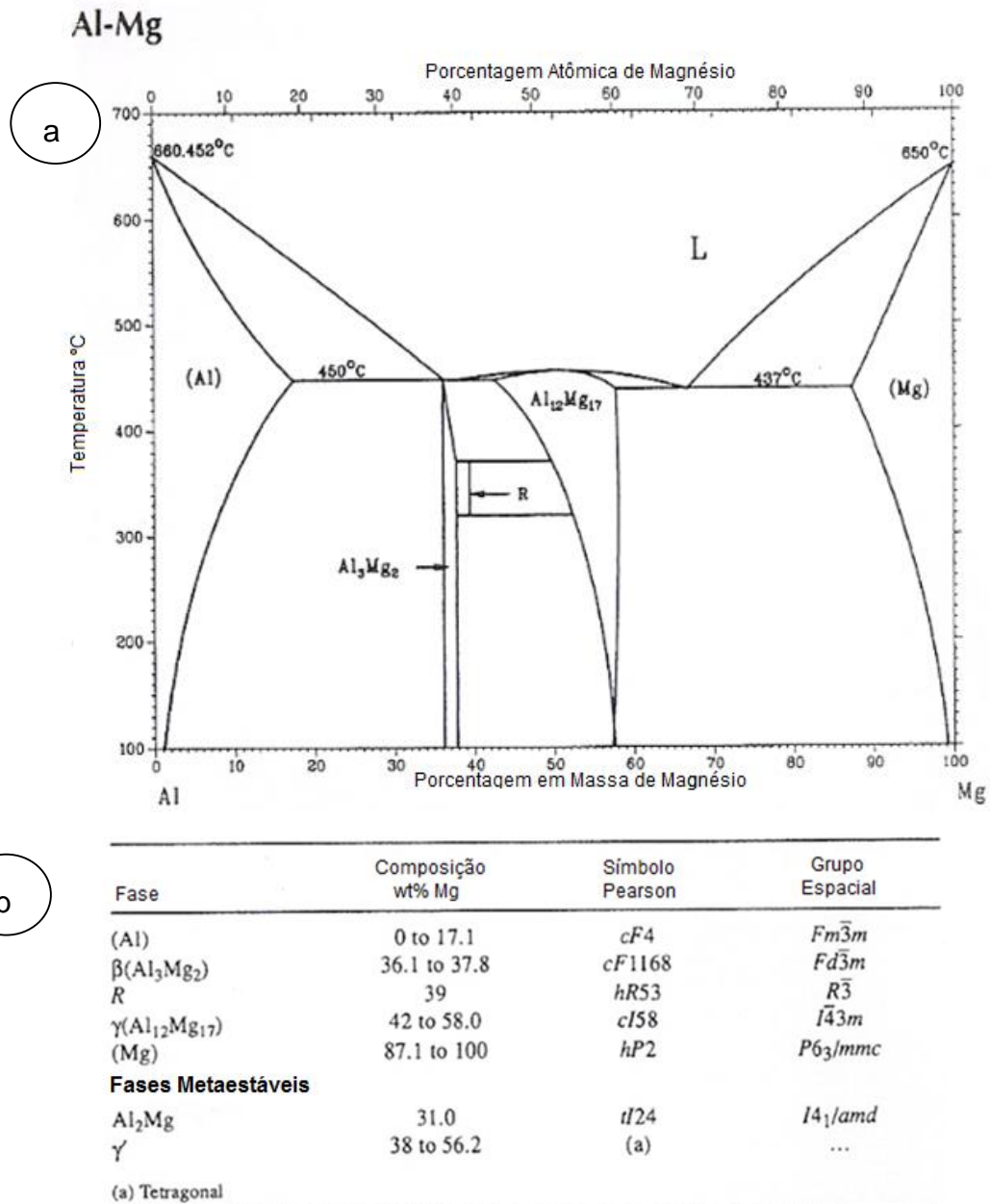


Figura 10 – a) Diagrama binário Al-Mg; b) Descrição das fases.
Fonte: METALS HANDBOOK, 1992.

2.3.3 Sistema Ternário Al-Si-Cu

O cobre é adicionado às ligas do sistema Al-Si em teores superiores a 4,5% quando a resistência mecânica é, sobretudo, o principal aspecto tecnológico da liga. Esta adição também é responsável por provocar um aumento no intervalo de solidificação, tornando a liga susceptível a formação de poros (FERRARINI, 2005, p.18).

Portanto, para se alcançar uma melhora nas propriedades mecânicas e na resistência à fadiga, sem que isto possa maximizar o surgimento de defeitos (poros), o teor do elemento cobre se restringe entre 2 a 4,5%. A Figura 11 apresenta o diagrama ternário do sistema Al-Si-Cu.

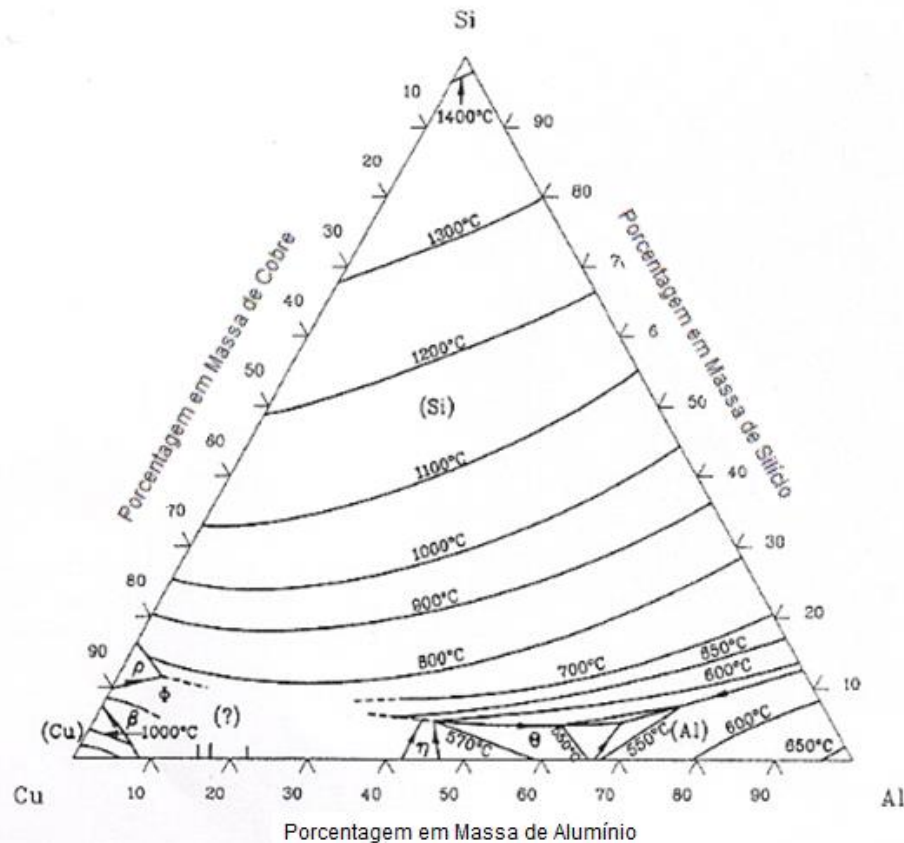


Figura 11 – Diagrama ternário Al-Si-Cu
Fonte: METALS HANDBOOK, 1992.

As ligas deste sistema com teores menores que 5,6% de cobre são tratáveis termicamente. Porém, para se obter uma resposta maior ao tratamento térmico, podem ser feitas adições de magnésio nas ligas deste sistema. Isto faz com que se consiga uma maior gama de propriedades, conferindo maiores valores de resistência mecânica (KAUFMAN, et al., 2004, p. 13).

Nas ligas hipereutéticas (12 a 30% de silício), as fases primárias de silício são responsáveis em conferir maior resistência ao desgaste, enquanto o cobre é responsável pela resistência mecânica em altas temperaturas e por contribuir no endurecimento da matriz (KAUFMAN, et al., 2004, p. 13).

Como as ligas do sistema Al-Si-Cu são muito aplicadas pela indústria automotiva, como por exemplo, a liga ASTM (American Society for Testing and Materials) 319, é exigido que se tenha um rigoroso monitoramento das suas

microestruturas, a fim de garantir as boas propriedades mecânicas dos componentes fundidos.

Alguns autores como Tanski et al (2010) e Labisz et al (2009), investigando as microestruturas das ligas do sistema Al-Si-Cu, identificaram algumas principais fases intermetálicas que são comuns nesse tipo de liga, dentre elas cita-se a fase intermetálica tipo β -Al₅FeSi, silício eutético, Al₂Cu e estruturas complexas.

2.3.4 Sistema Ternário Al-Si-Fe

O ferro é considerado a impureza mais comum e inevitável nas ligas de alumínio. Este elemento pode estar presente em pequenos teores no minério de bauxita, no silício que é adicionado como principal elemento de liga, além de poder ser incorporado durante a fusão do metal líquido através de calhas de vazamento, conchas, escumadeiras e outras ferramentas comuns no processo de fundição.

Este elemento possui uma alta solubilidade no alumínio líquido e, portanto é facilmente dissolvido em todo fundido durante a fusão. Entretanto, a solubilidade deste elemento no estado sólido é muito baixa, cerca de 0,04% em massa (HATCH, 1986, p. 230).

Taylor (2004) investigou o efeito do Fe nas ligas de fundição Al-Si. O autor discute em seu artigo as várias fontes de ferro e como ele é incorporado às ligas de alumínio. O caminho da solidificação resulta na formação de fases intermetálicas complexas, prejudicando as propriedades mecânicas, especialmente a ductilidade, e também, leva a formação de defeitos de porosidade excessiva em peças fundidas. A pesquisa de Taylor sugere diretrizes para o controle dos níveis de ferro e como pode ser tolerado, como manter esses níveis e como minimizar os efeitos negativos do mesmo. A Figura 12 apresenta o diagrama ternário Al-Si-Fe.

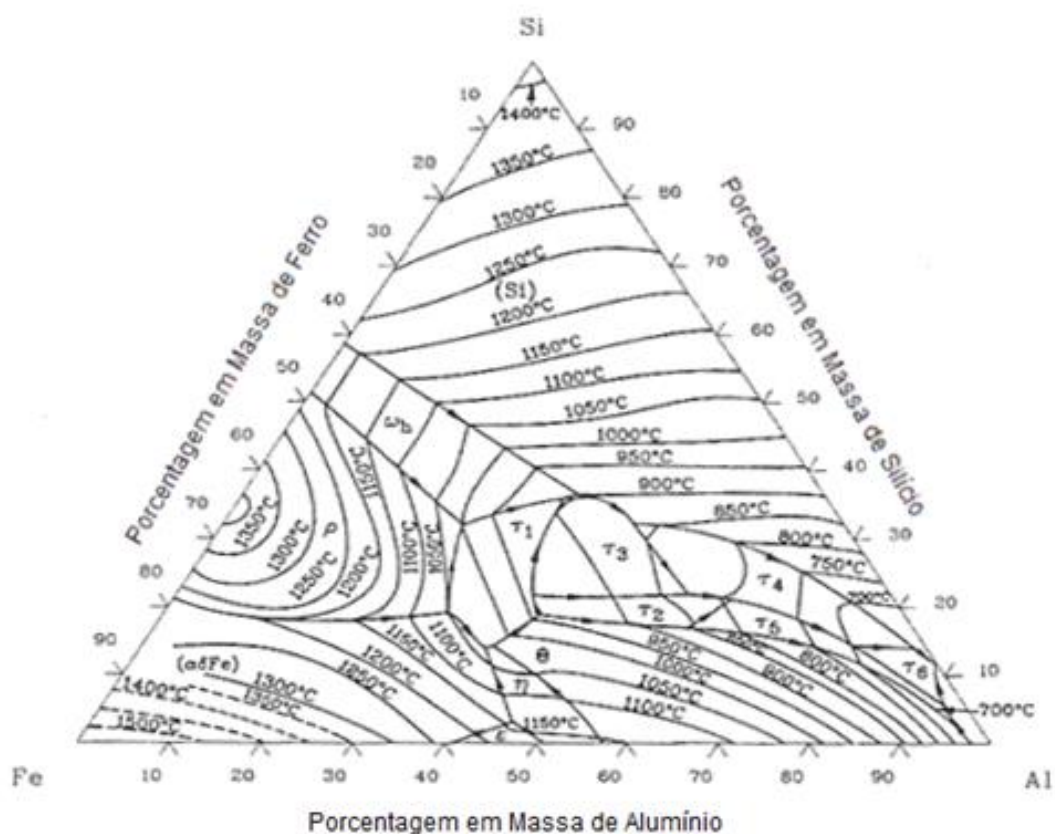


Figura 12 – Diagrama ternário Al-Fe-Si
Fonte: METALS HANDBOOK, 1992.

O ferro nas concentrações de 0,8 a 1,2% é empregado em ligas de fundição sob pressão para evitar um fenômeno tecnicamente conhecido como soldagem em matrizes metálicas que será abordado mais profundamente a seguir.

2.4 INTERFACES DE CONTATO ALUMÍNIO/LIGAS FERROSAS

É tradicional que o elemento ferro seja adicionado às ligas de alumínio para evitar a soldagem entre a peça e a matriz metálica.

Apelian (2009) mostra que a concentração de Fe sendo fixada um pouco acima do nível de formação do eutético ternário Al-Si-Fe (0,8% Fe), faz com que a liga fundida de alumínio supersaturada tenha pouca tendência em dissolver a ferramenta de aço desprotegida.

Esse fenômeno de soldagem ocorre devido a grande afinidade química entre os elementos ferro e alumínio. Essa interação acontece quando a liga de alumínio no estado líquido reage fisico-quimicamente com o ferro da matriz ou molde.

O mecanismo de soldagem, onde uma camada de alumínio por meio de difusão adere à ferramenta de aço, é explicado por uma sequência de cinco etapas: (MAKHLOUF, et al. 2002, p. 11)

a) O alumínio líquido em um primeiro contato com a ferramenta metálica inicia um ataque aos contornos de grãos e as agulhas de martensita, conforme o esquema da Figura 13.

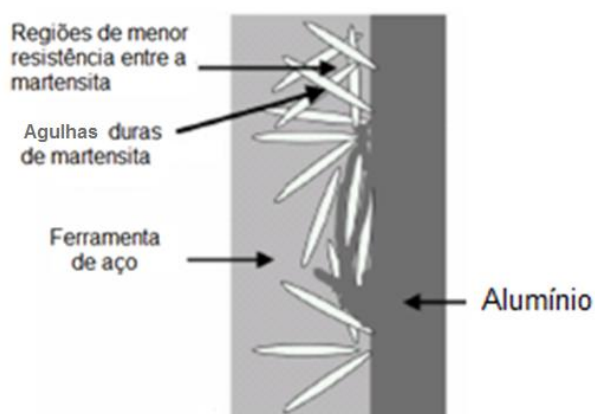


Figura 13 – Primeira etapa do mecanismo de soldagem
Fonte: MAKHLOUF et al. 2002, p. 11.

b) No segundo momento, conforme esquematizado na Figura 14, a erosão nos contornos de grão da superfície faz com que ocorra a formação das primeiras fases binárias Fe-Al, devido a maior penetração do metal nos vazios do material da ferramenta metálica.

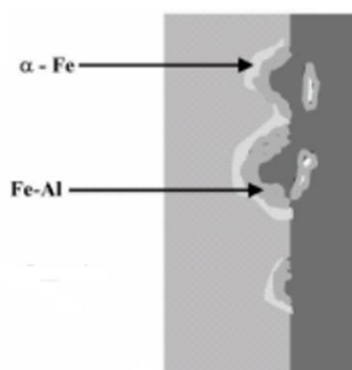


Figura 14 – Segunda etapa do mecanismo de soldagem
Fonte: MAKHLOUF et al. 2002, p. 11.

c) Logo após a formação das fases binárias, em um terceiro momento, inicia-se a formação de “pirâmides” de fases ternárias (AlFeSi) conforme o esquema da Figura 15, que servirão de pontos de ancoragem para o fenômeno de soldagem.

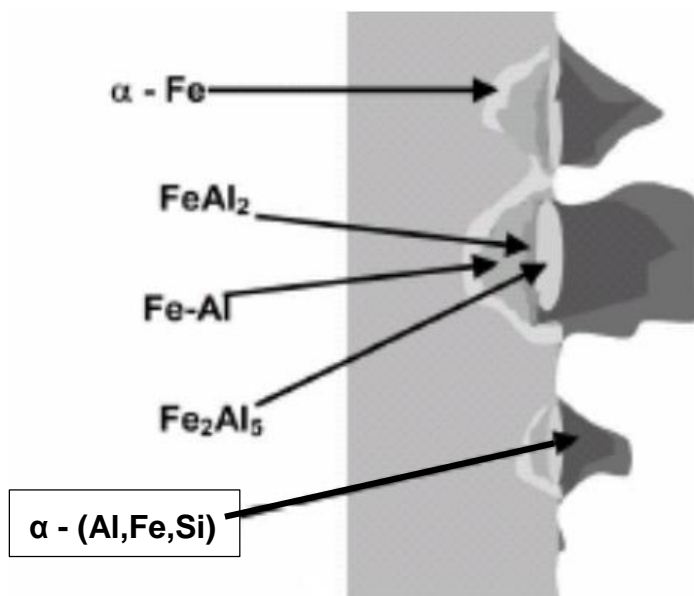


Figura 15 – Terceira etapa do mecanismo de soldagem
Fonte: MAKHLOUF et al. 2002, p. 11.

d) Nesta quarta etapa, o crescimento das camadas intermetálicas acontece de forma intensa após a formação das pirâmides, dando início então à aderência do alumínio na fase ternária (AlFeSi), conforme o esquema da Figura 16.

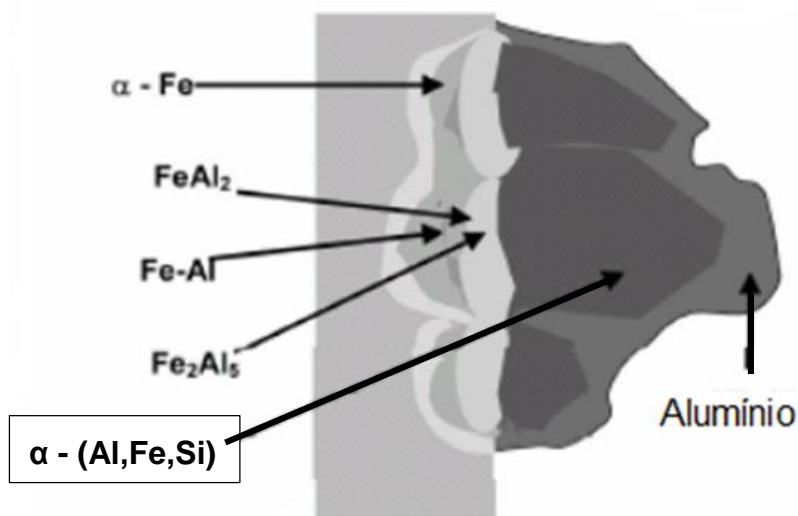


Figura 16 – Quarta etapa do mecanismo de soldagem
Fonte: MAKHLOUF et al. 2002, p. 11.

e) A última etapa do mecanismo de soldagem é definida pelo crescimento da camada de liga de alumínio sobre as duas camadas intermetálicas formadas anteriormente, conforme é mostrado no esquema da Figura 17.

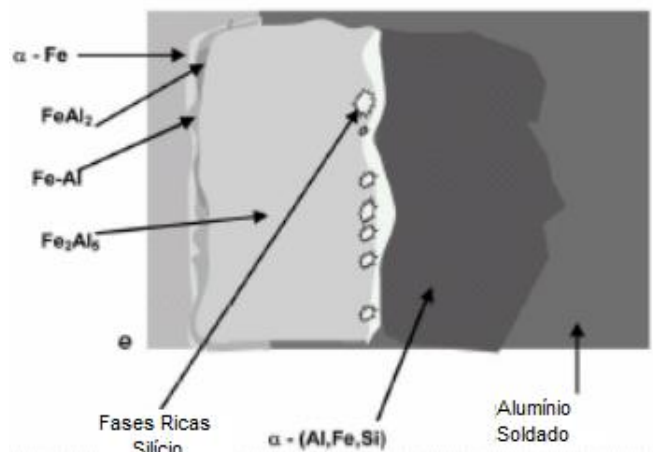


Figura 17 – Quinta etapa do mecanismo de soldagem
Fonte: MAKHLOUF et al. 2002, p. 11.

2.5 FASES INTERMETÁLICAS EM LIGAS DE ALUMÍNIO

2.5.1 Formação dos compostos intermetálicos

Devido à baixa solubilidade do elemento Fe na matriz de alumínio de apenas 0,04%, conforme estudado no item 2.3.4, quase todo o ferro residual tende a combinar com outros elementos presentes, por exemplo com o Si, Mn, Mg, Ni e Cr, formando partículas de segunda fase (fases intermetálicas) (HATCH, 1986, p. 230).

No sistema Al-Si-Fe existem cinco principais fases ricas em ferro: Al_3Fe , $\alpha-Al_8Fe_2Si$ (eventualmente $\alpha-Al_{12}Fe_3Si_2$), $\beta-Al_5FeSi$, $\delta-Al_4FeSi_2$ e $\gamma-Al_3FeSi$. A fase $\delta-Al_4FeSi_2$ é frequentemente presente em ligas com alto teor de silício. A fase $\gamma-Al_3FeSi$ ocorre em ligas com alto teor de Fe e Si. Já a estrutura hexagonal de equilíbrio $\alpha-Al_8Fe_2Si$ só é termodinamicamente estável em ligas de alta pureza Al-Si-Fe (CAO et al., 2006. p.1303).

Os fatores que determinam quais as fases intermetálicas que se formam e qual o seu tamanho de partícula, é a composição química e principalmente a taxa de resfriamento ocorrida durante o processo de solidificação (KHALIFA, et al. , 2003, p. 807).

Taylor (2004) investigando uma curva típica de resfriamento da liga Al-Si-Cu-Mg-Fe mostrada na Figura 18, indicou os locais de formação das fases intermetálicas desse sistema. O autor mostrou que as fases intermetálicas formadas antes do surgimento da rede dendrítica de alumínio (ou seja, que crescem livremente no líquido), ou que se formam ao mesmo tempo que a rede dendrítica (mas dentro do líquido restante), tendem a apresentar um tamanho muito maior do que as fases formadas mais tarde, que se formam durante ou após a solidificação do Al-Si eutético, devido ao fato de haver menos espaço disponível de líquido para ocorrer o crescimento destas fases posteriores.

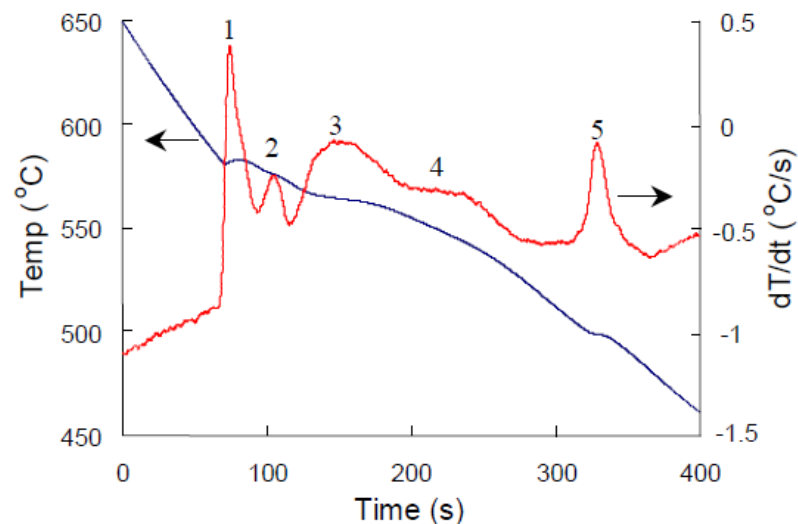


Figura 18 – Curva de resfriamento e curva de taxa de resfriamento de uma liga Al-9Si-3Cu-0.5Mg-1.0Fe. Os picos marcados representam as seguintes reações: (1) Al dendrítico primário, (2) β -Al₅FeSi, (3) Al-Si eutético, (4) Complexo Mg₂Si eutético, (5) Complexo Al₂Cu eutético. Fonte: TAYLOR, 2004, p. 151.

Segundo Kaufman (2004), as fases intermetálicas (que são formadas pelo fenômeno de difusão) apresentam uma morfologia grosseira e em maiores concentrações quando o processo de solidificação ocorre em taxas de resfriamento mais lentas. Quando este processo ocorre em taxas mais altas de resfriamento, consegue-se obter partículas menores e mais finas, além de resultar em maiores concentrações em solução sólida.

Outra maneira de se conseguir maiores graus de solução sólida é através do posicionamento da composição química no diagrama de fases. Observando um corte no diagrama ternário Al-Si-Fe mostrado na Figura 19, pode-se observar que o nível crítico de Fe absorvido pela matriz de alumínio, está diretamente relacionado com a concentração de silício da liga. Observa-se que conforme o teor de silício aumenta

maior é a quantidade de Fe em solução sólida admitida antes da formação da fase β . Com 5 % de silício, o teor de ferro em solução sólida é ~ 0,35%, em 7% de Si aumenta para ~ 0,5, em 9% é ~ 0,6% e em 11 % de Si pode chegar a ~ 0,75% (TAYLOR, 2004, p. 152).

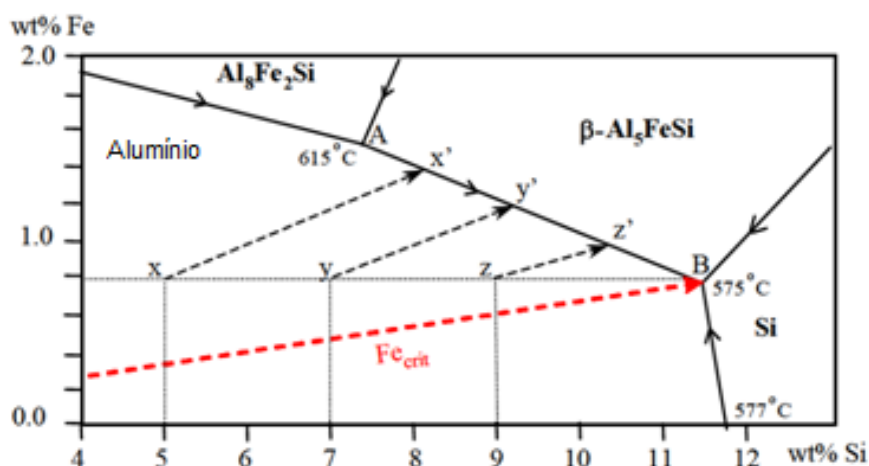


Figura 19 – Diagrama ternário Al-Si-Fe mostrando o caminho de solidificação do Al primário com teores de Fe crítico em solução sólida, para 5% de Si (x-x'), 7% de Si (y-y') e 9% de Si (z-z') e com 0,8% Fe. Os pontos de interseção com a linha AB indicam onde podem iniciar a formação de grandes plaquetas de fase β antes da formação do eutético em B.

Fonte: TAYLOR, 2004, p. 152.

As fases mais comuns presentes em ligas de alumínio de fundição são β - Al_5FeSi e $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$. Perto do final do processo de solidificação Mg_2Si , Al_2Cu e outras fases mais complexas, tais como $\pi - \text{Al}_5\text{Fe}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$, precipitam a partir do líquido remanescente. A Tabela 1 resume a sequência de precipitação destas fases em ligas hipo-eutéticas Al-Si contendo Fe, Mn, Cu e Mg (BACKERUD et al., 1990. p.72).

Tabela 1– Sequência de precipitação de fases em liga Al-Si hipo-eutéticas.

TEMPERATURA °C	FASE PRECIPITADA	FORMAÇÃO
650	Primário $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ (SLUDGE)	Pré-Dendrico
600	Dendritas de alumínio e $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ e/ou $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$	Dendricos
		Pós-Dendricos
		Pré-Eutético
550	Eutético Al + Si + $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ $\leftarrow \text{Mg}_2\text{Si}$	Eutético
500	Al_2Cu e mais fases complexas	Co-Eutético Pós-Eutético

Fonte: BACKERUD et al., 1990. p.77

2.5.2 Formação da fase intermetálica tipo β -Al₅FeSi

A fase intermetálica β -Al₅FeSi é vista como nociva às propriedades mecânicas. O intermetálico β -Al₅FeSi apresenta estrutura cristalina monoclinica com morfologia de plaquetas altamente facetadas que em observações microestruturais se assemelham a agulhas, conforme é mostrado na Figura 20. Por conta desta morfologia atuam como eficientes concentradores de tensão, reduzindo significativamente as propriedades mecânicas da liga tais como, ductilidade e a tenacidade à fratura (TILLOVÁ, et al., 2012. p. 416).

Problemas de capacidade de alimentação de líquidos interdendríticos muitas vezes estão ligados à morfologia natural das plaquetas da fase β , podendo associar à ocorrência de porosidade às plaquetas de β (LIU, I. et al., 2009, p. 2461).

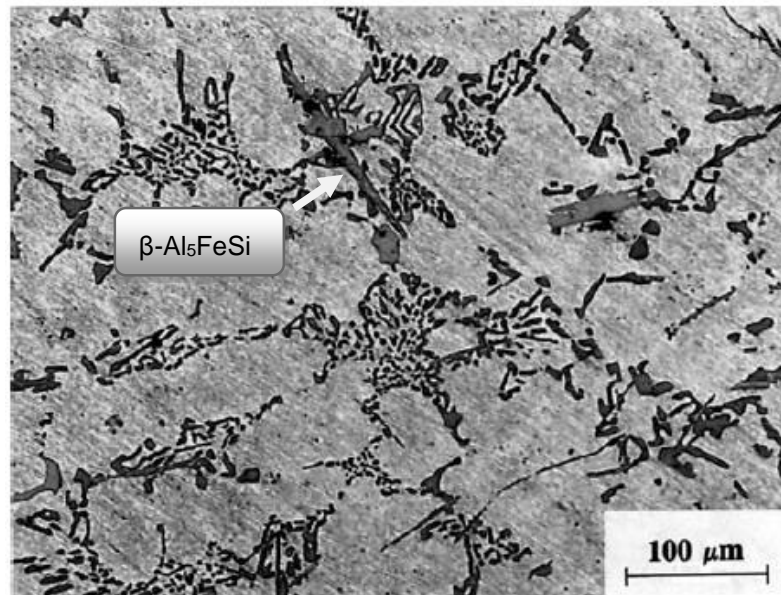


Figura 20 – Fase intermetálica tipo β -Al₅FeSi
Fonte: TOTTEN, G. E. et al, 2003. p. 609.

Terzi et al. (2010), estudando a solidificação de uma liga Al-8%Si-4%Cu-0,8%Fe, mostrou por meio de microtomografia de raios-X, que a fase β -Al₅FeSi apresenta configuração complexa, formando ramificações cujo crescimento é lateral, conforme é mostrado na Figura 21.

Como observado na Tabela 1, e também pode ser visto no corte do diagrama de equilíbrio de fases do sistema Al-Si-Fe, Figura 19, a formação da fase β -Al₅FeSi

pode ser prevista para ocorrer em dois momentos. Esta formação pode ser na reação pré-eutética ternária (reação eutética binária $L \rightarrow Al + \beta-Al_5FeSi$) e/ou na reação eutética ternária (reação eutética ternária $L \rightarrow Al + Si + \beta-Al_5FeSi$).

Segundo Liu, et al. (2009), a fase β formada antes da reação eutética ternária, apresenta uma dimensão muito maior do que as partículas da fase β que se formam na reação eutética ternária, onde apresenta uma morfologia mais refinada. O autor afirma que a diferença no tamanho da fase β está relacionada com a taxa de difusão dos átomos de ferro em relação à temperatura em que os dois tipos de plaquetas precipitam.

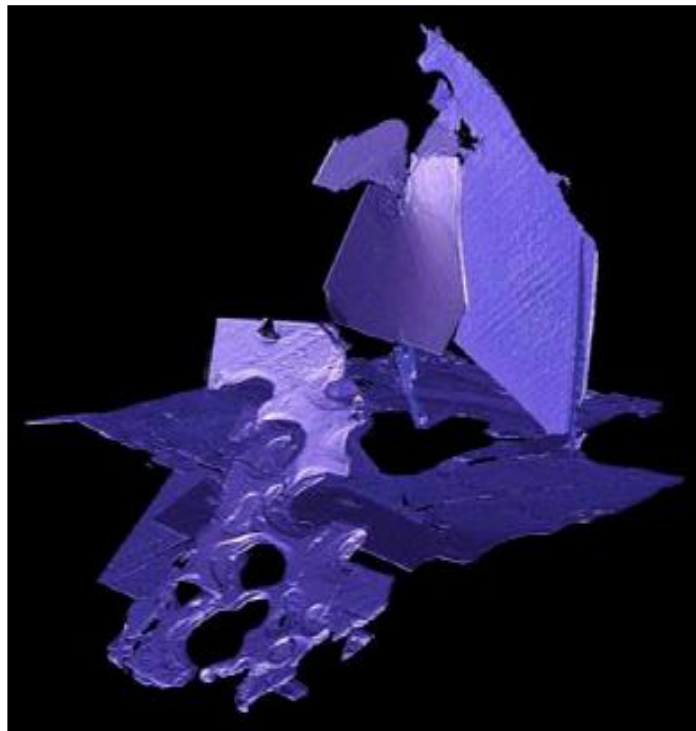


Figura 21 – Microtomografia de raios-X das plaquetas da fase intermetálica tipo $\beta-Al_5FeSi$ obtida durante solidificação da liga Al-8%Si-4%Cu-0,8%Fe
Fonte: TERZI et al., 2010. p. 1277.

Várias técnicas são adotadas com o objetivo de minimizar ou até mesmo neutralizar os efeitos nocivos do intermetálico $\beta-Al_5FeSi$, tais como:

(a) Solidificação rápida;

Rios et al. (2002) investigando as ligas ASTM 380 e 319, concluíram que o comprimento da fase $\beta-Al_5FeSi$ diminui com o aumento da taxa de resfriamento.

Liu et al. (2009) estudando os fatores que afetam à precipitação da fase intermetálica tipo β -Al₅FeSi da liga 319, concluíram que o parâmetro mais importante para controlar o tamanho e a distribuição dessa fase é a taxa de resfriamento que ocorre durante o processo de solidificação.

Existem duas explicações possíveis: (LIU et al., 2009, p. 2465)

- i. Uma velocidade de resfriamento mais elevada irá aumentar a solubilidade máxima de ferro na matriz de alumínio, o que resulta em partículas mais finas de β ;
- ii. Uma velocidade de resfriamento mais elevada irá resultar em menores espaçamentos dendríticos (DAS), e o refinamento global da microestrutura irá resultar na precipitação de partículas mais finas de β .

(b) Sobreaquecimento;

Quando o banho fundido é sobreaquecido a temperaturas elevadas (200 a 300°C acima da temperatura liquidus), os compostos de ferro tendem a cristalizar-se como α -Al₁₅(Fe,Mn)₃Si₂.

Admite-se que a alumina- γ , a qual se forma em baixas temperaturas de fusão (750°C) podem atuar como um núcleo para a cristalização de β . Quando o banho fundido é sobreaquecido a altas temperaturas (850°C) a alumina- γ se transforma em alumina- α , que é um pobre nucleante para β , no entanto, é um bom nucleante para o intermetálico α -Al₁₅(Fe,Mn)₃Si₂. Consequentemente, ocorre uma redução do número de partículas β -Al₅FeSi (CAO et al., 2003, p. 1419)

(c) Modificação por estrôncio;

Como estudado no item 2.2, o fosfeto de alumínio (AIP) é um potente nucleante para o eutético Al-Si. (BACKERUD et al., 1990, p. 25)

Cho et al. (2008), estudando o efeito do Sr e do P na nucleação do eutético Al-Si e a formação da fase β -Al₅FeSi em ligas hipo-eutéticas Al-Si, sugere que o AIP é um local de nucleação comum para o eutético Al-Si e a fase β -Al₅FeSi. Realizando simulações de Scheil, o autor mostrou que a formação da fase β pré-eutética ternária ocorre após a formação das dendritas de alumínio e de Al₂Si₂Sr. Portanto a presença

de $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$, segundo o autor, parece suprimir a formação da fase $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$, causando a desativação dos núcleos AIP.

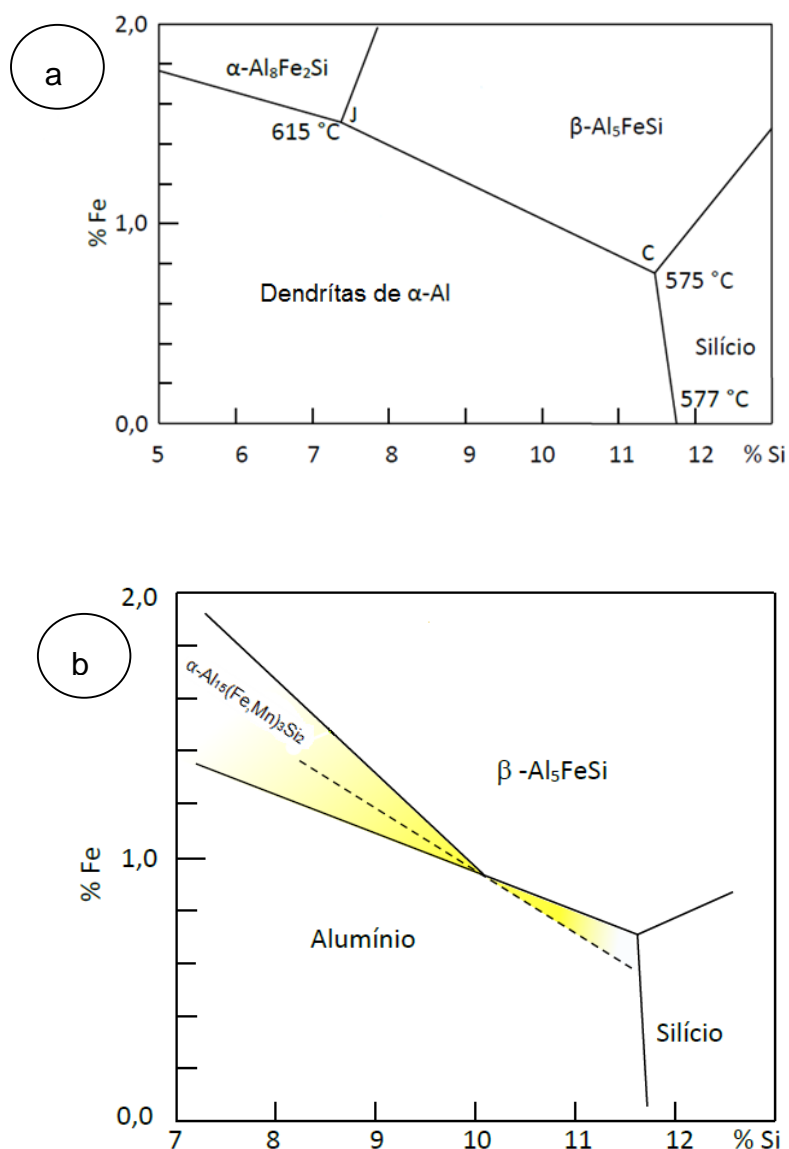
Ashtari et al. (2003), estudando a influência de adições de Sr na morfologia dos intermetálicos presentes em ligas Al-Si-Cu-Fe, concluíram que o Sr revelou ser um elemento eficaz para alterar o tamanho, quantidade e a morfologia dos compostos intermetálicos. Os resultados mostraram redução do tamanho, fração de volume, e no número de partículas por unidade de superfície da fase $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$, sob uma solidificação com taxa de arrefecimento rápido num molde de ferro por adição de Sr. O mesmo efeito, mas em menor extensão ocorreu sob uma taxa de arrefecimento lenta da solidificação. Os autores concluíram que este mecanismo de modificação pode ser explicado com relação a (i) nucleação e (ii) crescimento da fase β .

O mecanismo sugerido por Ashtari et al. (2003) estabelece que o elemento Sr reduz a energia de superfície interfacial entre a fase $\alpha\text{-Al}$ e β , influenciando no processo de nucleação da fase β . Já com relação ao crescimento das partículas β , o autor explica que o crescimento do Si eutético (discutido no item 2.2.1) e da fase β ocorrem em determinados planos cristalográficos preferenciais, e a adsorção de Sr nestes planos suprime o crescimento de ambas as fases. O mesmo efeito do Sr também foi observado com o Mn.

(d) Adição de outros elementos neutralizadores da fase $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$.

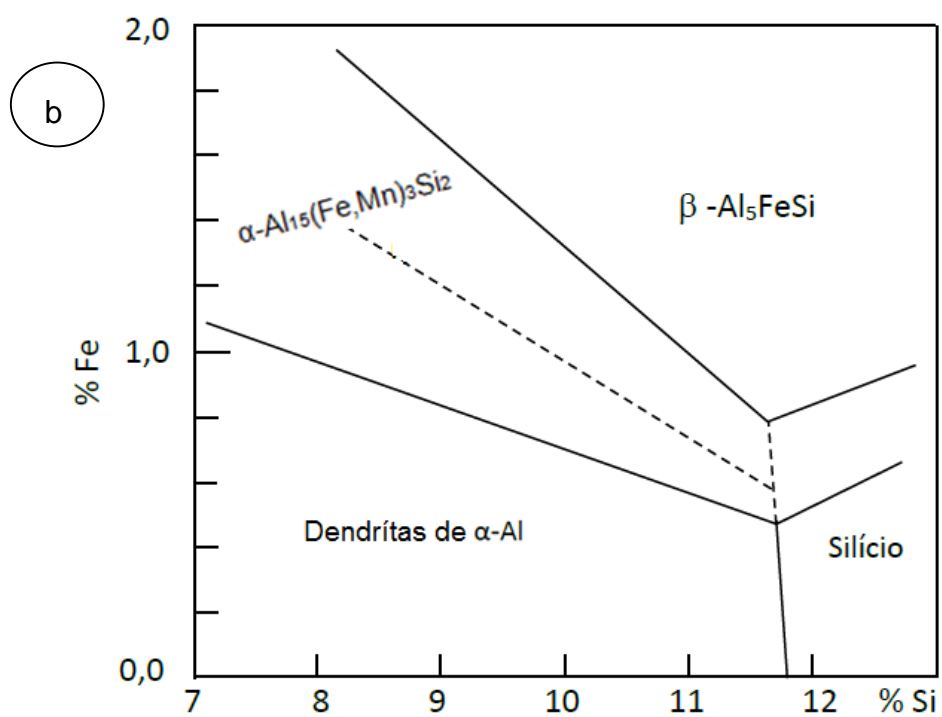
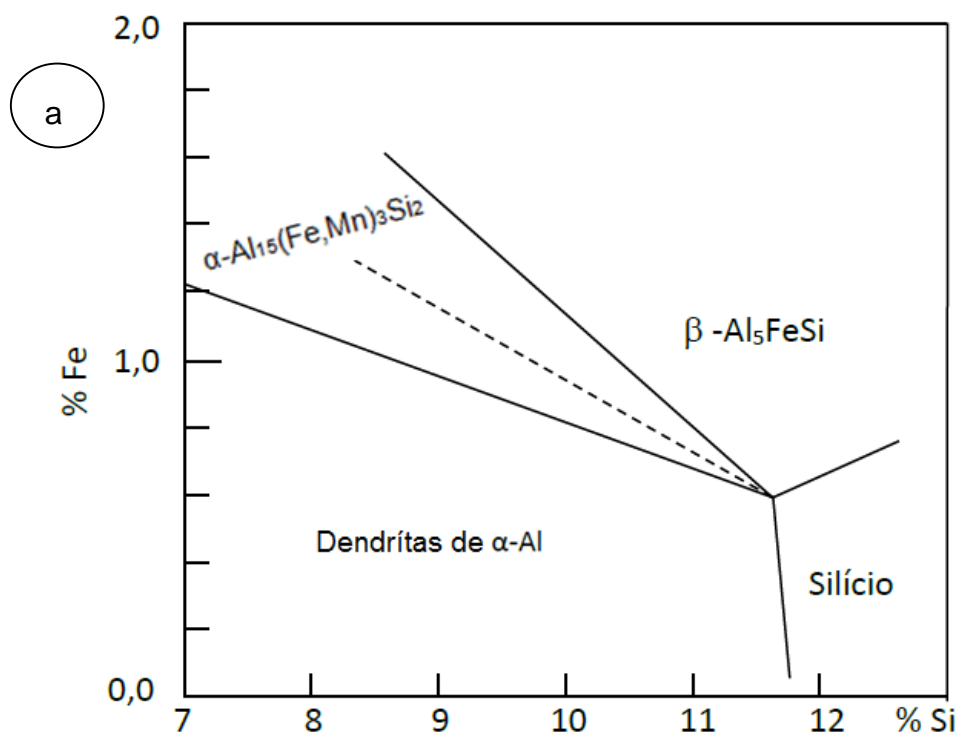
O manganês tem sido amplamente utilizado, pois além do seu custo significativamente mais baixo e a maior disponibilidade, a fase $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ de estrutura monoclnica tende a ser suprimida e no seu lugar formar o composto $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ de estrutura cúbica de corpo centrado (CAO et al., 2006, p. 1304).

De acordo com o corte do diagrama de equilíbrio de fases do sistema Al-Si-Fe, Figura 22-a, observa-se que a fase $\alpha\text{-Al}_3\text{Fe}_2\text{Si}$ (hexagonal) é termodinamicamente estável em ligas Al-Si-Fe de alta pureza. A partir da adição de 0,1% de Mn, Figura 22-b, surge um novo campo de equilíbrio com o intermetálico tipo $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ (CCC).



**Figura 22 – Projeção da superfície liquidus do diagrama de equilíbrio de fases do sistema Al-Si-Fe, a) sem adição de Mn; b) com adição de 0,1% de Mn.
Fonte: Adaptado de BACKERUD, L. et al., 1990, p. 81.**

Com o aumento do teor de manganês, o campo de equilíbrio do componente intermetálico $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe,Mn})_3\text{Si}_2$ aumenta, conforme pode ser observado nos diagramas de fases simplificados do sistema Al-Si-Fe com adições de manganês de 0,2% à 0,4% (Figura 23).



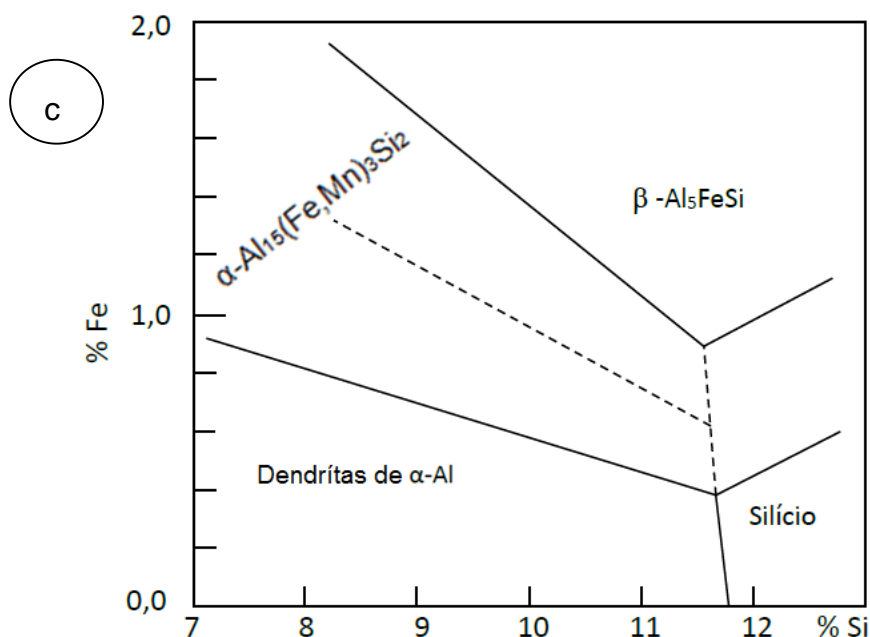


Figura 23 – Projeção da superfície liquidus do diagrama de equilíbrio de fases do sistema Al-Si-Fe para teores de: a) 0,2% Mn, b) 0,3% de Mn e c) 0,4% de Mn.
Fonte: Adaptado de BACKERUD, L. et al., 1990. p. 81

No entanto, os limites de concentração para os campos de estabilidade do composto $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ não foram estabelecidos corretamente nos diagramas de equilíbrios de fase, assim como a temperatura liquidus da liga quaternária (WARMUZEK et al., 2003, p. 82).

2.5.3 Formação do componente intermetálico tipo $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$

O composto intermetálico $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_3\text{Si}_2$ é tradicionalmente conhecido, em processos de injeção sob pressão, como *sludge* ou lama. A formação do *sludge*, depende da combinação de temperatura com as concentrações de ferro, manganês e cromo presentes na liga (TILLOVÁ et al., 2012, p. 417).

Segundo Nikolay et al. (2005), existe uma relação entre, a razão Mn:Fe presente nas ligas de alumínio com as fases esperadas no sistema Al-Si-Fe-Mn, conforme é mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Relação entre a razão Mn:Fe e fases esperadas para formar no processo de cristalização de ligas Al-Si-Fe-Mn

RAZÃO Mn:Fe	FASES A SEREM FORMADAS	COMPLETA CRISTALIZAÇÃO (°C)
Mn:Fe = 1:1	(Al), α -Al ₁₆ (Fe,Mn) ₄ Si ₃ e (Si)	576
Mn:Fe < 1:1	(Al), α -Al ₁₆ (Fe,Mn) ₄ Si ₃ , β -Al ₅ FeSi e (Si)	574
Mn:Fe > 1:1	(Al), α -Al ₁₆ (Fe,Mn) ₄ Si ₃ , Al ₁₅ Mn ₃ Si ₂ e (Si)	575

Fonte: Adaptado de NIKOLAY et al., 2005. p. 19

O intermetálico α -Al₁₅(Fe,Mn)₃Si₂ mostra que dependendo das condições de resfriamento e das variações na composição química, pode levar a morfologias completamente diferentes (BACKERUD et al., 1990, p. 73). Para uma melhor compreensão, duas sequências de solidificação de ligas do sistema Al-Si-Fe com 9,5% de Si, teores crescentes de Fe (0,4% e 0,8%) e com teor de 0,4% de Mn são mostradas na Figura 24.

De acordo com o diagrama de fases (Figura 24), o ponto D indica o início da solidificação da liga Al-9,5%Si-0,4%Fe-0,4%Mn. Deste ponto até o ponto E ocorre a formação das dendritas de α -Al. Após o ponto E, a linha de solidificação atinge rapidamente o vale entre as fases α -Al e β -Al₅FeSi. Uma vez que existe a presença de Mn nesta liga, este elemento pode reagir com o líquido durante o caminho E-C, formando o intermetálico α -Al₁₅(Fe,Mn)₃Si₂. Como este componente se formou em uma reação secundária, ou seja, após a formação das dendritas de alumínio, este intermetálico irá apresentar morfologia do tipo “escrita-chinesa” (Figura 25). Ao atingir a composição eutética, ponto C, as fases Al, Si e β -Al₅FeSi irão se cristalizar em conjunto dentro de uma reação eutética ternária.

Continuando a análise no diagrama de fases (Figura 24), o ponto A indica o início do processo de solidificação da liga Al-9,5%Si-0,8%Fe-0,4%Mn. Esta composição reflete a precipitação primária do composto intermetálico α -Al₁₅(Fe,Mn)₃Si₂, e portanto, irá apresentar uma morfologia poliedral (Figura 26). Durante a precipitação de α -Al₁₅(Fe,Mn)₃Si₂ primário, caminho A-B na Figura 24, parte do Mn é consumido, e o campo de α -Al₁₅(Fe,Mn)₃Si₂ desaparece, momento em que a linha de solidificação atinge o vale entre as fases α -Al e β -Al₅FeSi. Após este ponto, caminho B-C, irá ocorrer à formação de β -Al₅FeSi e α -Al, até que a composição eutética, ponto C seja atingido. A partir deste ponto, as fases Al, Si e β -Al₅FeSi irão se cristalizar dentro de uma reação eutética ternária.

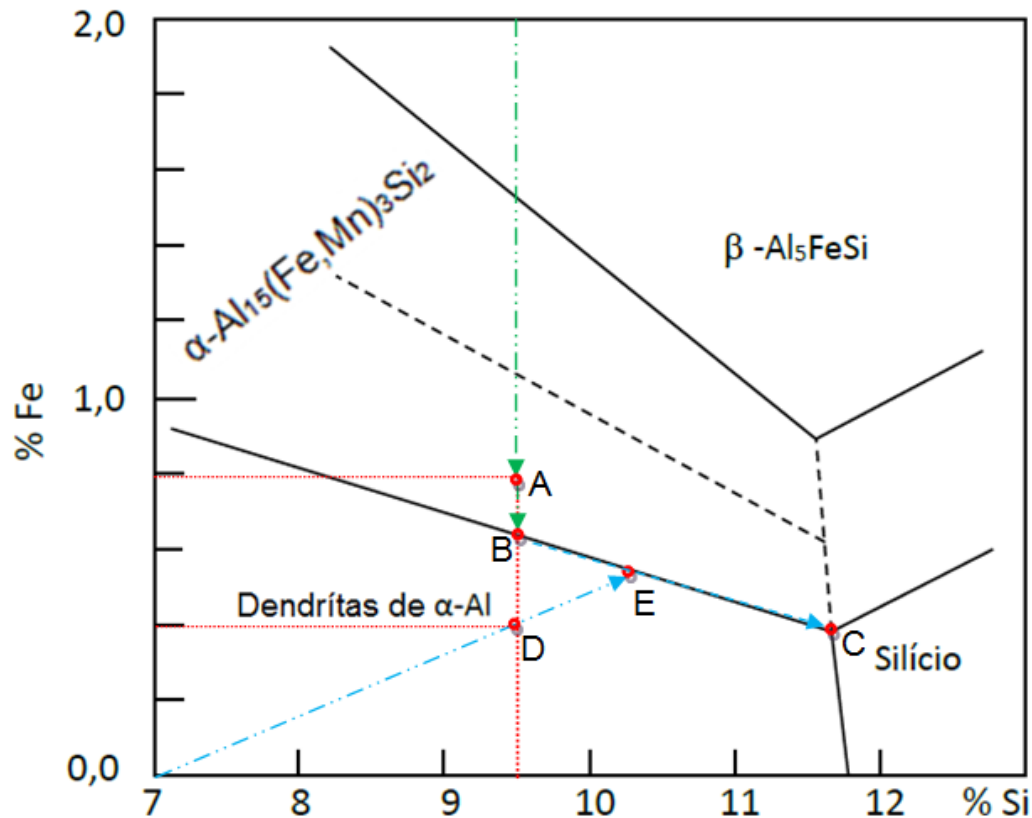


Figura 24 – Projeção da superfície liquidus do diagrama de equilíbrio de fases do sistema Al-Si-Fe para teores de 0,4% de Mn, onde estão representados os caminhos de solidificação de uma liga Al-9,5%Si com teores de Fe de 0,8% (A) e 0,4% (D).
Fonte: Adaptado de BACKERUD et al., 1990, p. 81

Vale ressaltar que, a presença de outros elementos químicos, como por exemplo, Cu, Ni e Mg, pode levar a formação de outras fases após a reação eutética ternária principal.

Segundo Backerud et al. (1990), a presença de Cu, pode levar a precipitação da fase Al_2Cu , geralmente formada no intervalo de temperatura de 520-500°C.

Ainda no final da solidificação, uma baixa porcentagem de líquido residual em torno de 500-480°C pode desenvolver fases complexas de baixo ponto de fusão com os elementos remanescentes, tais como Si, Fe, Mg, Ni, Cu e Zn (SAMUEL, et al., 1996); (BACKERUD, et al., 1990).

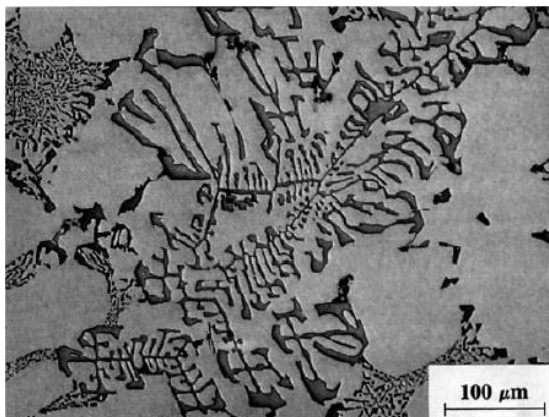


Figura 25 – Fase intermetálica tipo $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe,Mn})_3\text{Si}_2$ com morfologia tipo “escrita-chinesa”
Fonte: TOTTEN et al, 2003, p. 609.

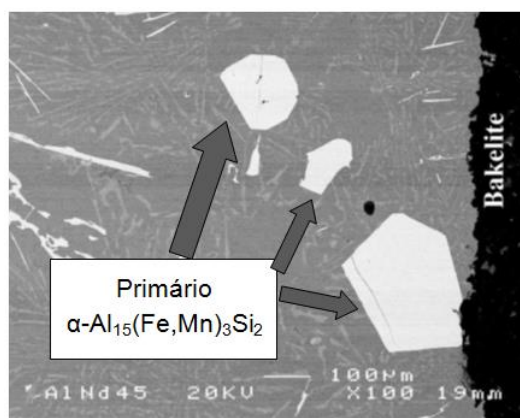


Figura 26 – Imagem de elétrons retro-espalhados do composto intermetálico primário $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe,Mn})_3\text{Si}_2$ com morfologia poliedral sedimentado a 600°C durante 4 horas.
Fonte: MAKHLOUF et al. 2002, p. 39.

O primário $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe,Mn})_3\text{Si}_2$ de estrutura cúbica de corpo centrado, é relativamente rico em Fe, Mn e Cr e apresenta um maior peso específico do que o material fundido, podendo formar-se a temperaturas bem acima do liquidus. Como a temperatura liquidus da liga quaternária não foi estabelecida, devido à complexidade deste intermetálico, vários autores vêm desenvolvendo fórmulas empíricas para relacionar os teores de Fe, Mn e Cr presentes na liga com uma temperatura crítica de precipitação. O valor equivalente de ferro (IEV), “fator *sludge*” ou “fator de segregação” é uma tentativa de integrar os efeitos combinados das importantes impurezas de Fe, Mn e Cr (CAO et al., 2003, p. 1410).

A equação empírica mais comum e aceita é expressa como: (JORDSTAD, 1987. p.30)

$$\text{FATOR SLUDGE (FS)} = 1\text{Fe} + 2\text{Mn} + 3\text{Cr} \quad (1)$$

Onde os valores dos elementos são expressos em porcentagem de peso.

Jordstad (1987) após várias análises plotou um gráfico (fator *sludge* X temperatura) para as ligas A380, conforme é mostrado na Figura 27, para auxiliar na precipitação do componente primário $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$.

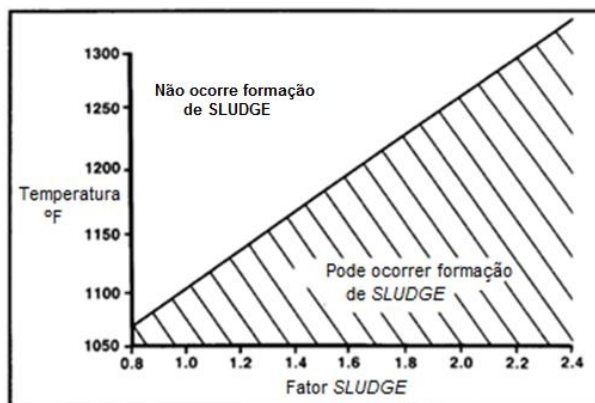


Figura 27 – Gráfico fator *sludge* X temperatura.
Fonte: Adaptado de JORDSTAD 1987, p. 32.

Gobrecht (1975), também fez um estudo abrangente sobre a relação entre a temperatura de precipitação crítica e o IEV “fator *sludge*”, explorando várias ligas de fundição. Os seus resultados, incluindo aqueles de Jordstad (1987), são apresentados na Figura 28.

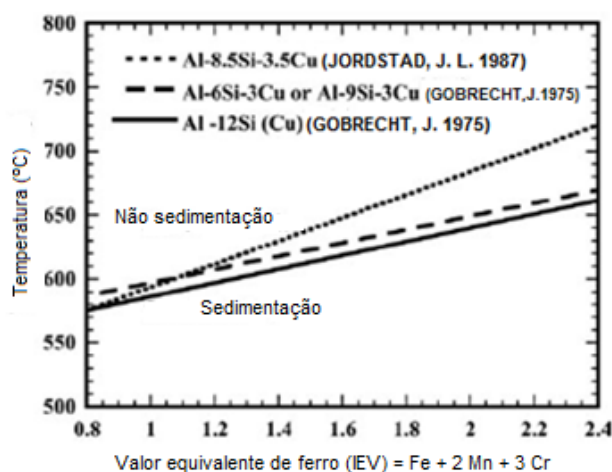


Figura 28 – Gráfico IEV “fator *sludge*” X temperatura.
Fonte: JORDSTAD 1987, p. 32. ; GROBRECHT 1975, p. 264.

Os resultados de Jordstad (1987), particularmente não estão em boa concordância com os de Gobrecht (1975), para as ligas Al-Si nominalmente idênticas.

No entanto, essa diferença pode ser resultado das diferentes condições experimentais.

Segundo Jordstad (1987) existirá divergências entre os autores quanto a posição e inclinação da linha que separa as regiões de precipitação e não-precipitação do componente intermetálico primário $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$. Segundo o autor, isto irá depender das características de cada liga, como por exemplo, o teor de silício ou a presença ou ausência do elemento cobre.

2.5.4 Morfologia do componente intermetálico $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$

Como foi visto no item anterior, o componente intermetálico $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$, pode apresentar morfologia poligonal, quando sua precipitação ocorre a partir de uma reação primária, ou pode apresentar morfologia do tipo “escrita-chinesa”, quando se forma a partir de uma reação pós-dendrítica. Estas características são determinadas pelo teor de Mn e Fe presentes na liga.

No entanto, o componente intermetálico $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ pode ter sua morfologia determinada pela taxa de resfriamento. Em taxas mais baixas, este componente é formado como cristal primário. Já em taxas mais altas de resfriamento, esses cristais mudam sua morfologia para “escrita-chinesa” (NOWOTNIK, et al., 2007. p. 73).

Ashtari et al. (2003), estudando a influência de adições combinadas de Sr (0,015% em massa) e Mn na morfologia dos intermetálicos presentes em ligas Al-Si-Cu-Fe com taxas de resfriamento diferentes, conclui que em condições de alta velocidade de arrefecimento (17,4°C/s), houve uma redução do número de partículas da fase $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ e a formação do intermetálico $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ com morfologia do tipo “escrita-chinesa”. Já em condições de baixa taxa de resfriamento (6,3°C/s), as adições combinadas de Sr e Mn causaram a eliminação de um grande número de partículas $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ e provocaram a formação de uma alta quantidade do componente intermetálico primário $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ com morfologia poliedral (Figura 29).

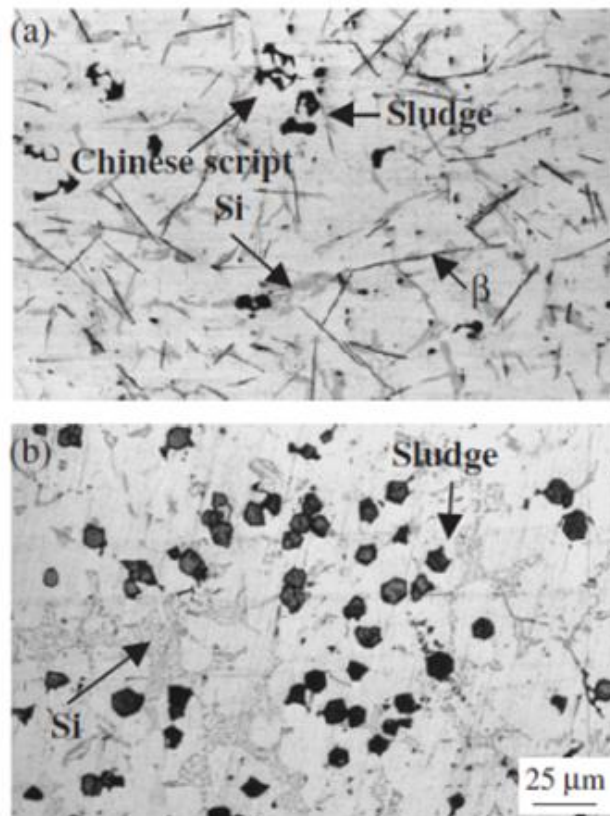


Figura 29 – Microestrutura de uma liga solidificada em um molde de grafite (6,3°C/s), mostrando o efeito de adições combinadas de Sr e Mn(0,3% massa) (a)sem adição Sr, (b) 0,015% massa.

Fonte: ASHTARI et al. 2003, p. 2616.

Backerud et al. (1990) demonstrou algumas variações de composição química e morfologia do componente intermetálico $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cu})_3\text{Si}_2$ em relação a taxa de arrefecimento, considerando uma amostra com composição dentro do campo primário $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$. Se a amostra é resfriada lentamente (0,1°C/s), obtêm-se cristais primários $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ com morfologia poliedral, como discutido acima. A Figura 30 – a) mostra a morfologia e as composições químicas do componente poliedral encontrado pelo autor.

Se a velocidade de arrefecimento é um pouco mais elevada (0,3°C/s), o componente primário $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ pode apresentar uma morfologia em forma dendrítica, conforme é mostrado na Figura 30 – b).

Em velocidades de arrefecimento superiores a 0,5°C/s, o α -alumínio vai desenvolver-se como fase primária, e o componente $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ terá a morfologia de um precipitado pós-dendrítico com morfologia típica "escrita-chinesa", (Figura 30 – c)).

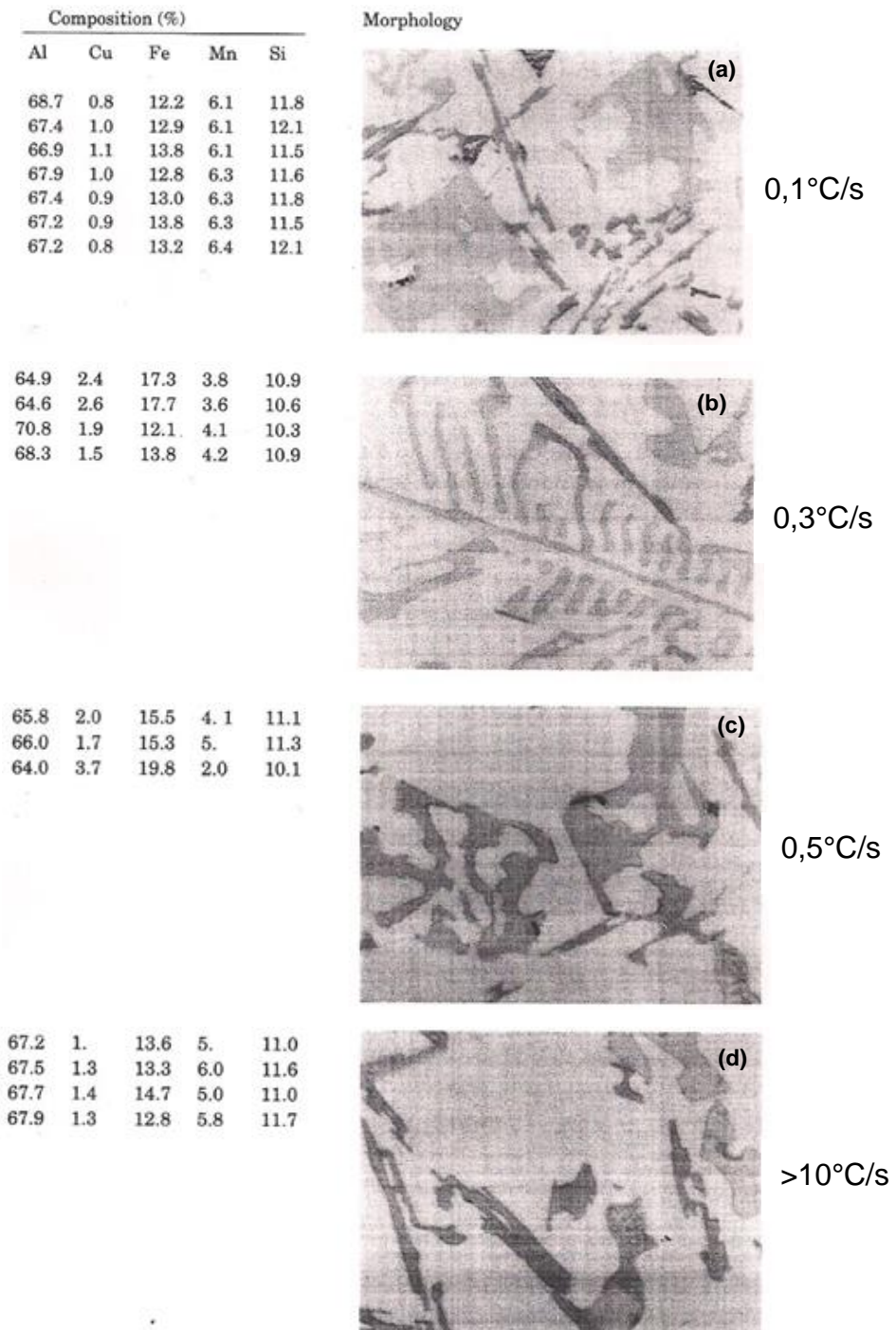


Figura 30 – Composto intermetálico $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe,Mn,Cu})_3\text{Si}_2$ com morfologia: a) poliedral; b) dendrítica; c) “escrita-chinesa”; d) fina; e quadro com suas respectivas composições químicas.

Fonte: BACKERUD, L. et al., 1990, p. 78.

Já em altas taxas de resfriamento, ou seja, $>10^\circ\text{C/s}$, o intermetálico $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe,Mn})_3\text{Si}_2$ irá, no entanto, assumir morfologia de finas partículas, conforme mostrado na Figura 30 – d) (BACKERUD et al. 1990, p. 78).

Segundo Mondolfo (1976), esta variação de composição química é devido aos metais de transição, tais como Mn e Cr, poderem substituir o Fe na mesma estrutura cristalina, enquanto o teor de alumínio é ligeiramente variado.

Em estudos recentes, Gao et al., (2013), estudando a morfologia e mecanismos de crescimento do intermetálico $\alpha\text{-Al}(\text{Fe},\text{Mn})\text{Si}$ em liga Al-Si-Fe-Mn, verificou que a fase primária $\alpha\text{-Al}(\text{Fe},\text{Mn})\text{Si}$ pode desenvolver dois tipos de morfologia: dodecaedro rômbo e dendrítica. O autor mostra que as várias morfologias típicas de observação microestrutural (bidimensional): bloco, estrela, polígono perfurado ou dendritas, mostradas na Figura 31 a-c, são morfologias tridimensionais incompletas do poliedro dodecaedro rômbo (Figura 31 d-e) e/ou de dendritas bem desenvolvidas (Figura 31 f). O autor explica que devido aos ângulos de corte aleatórios, o intermetálico $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ na secção polida (com análise de EDS mostrada na Figura 31 g-h) pode apresentar uma variedade de contornos poligonais, conforme pode ser visto na Figura 31.

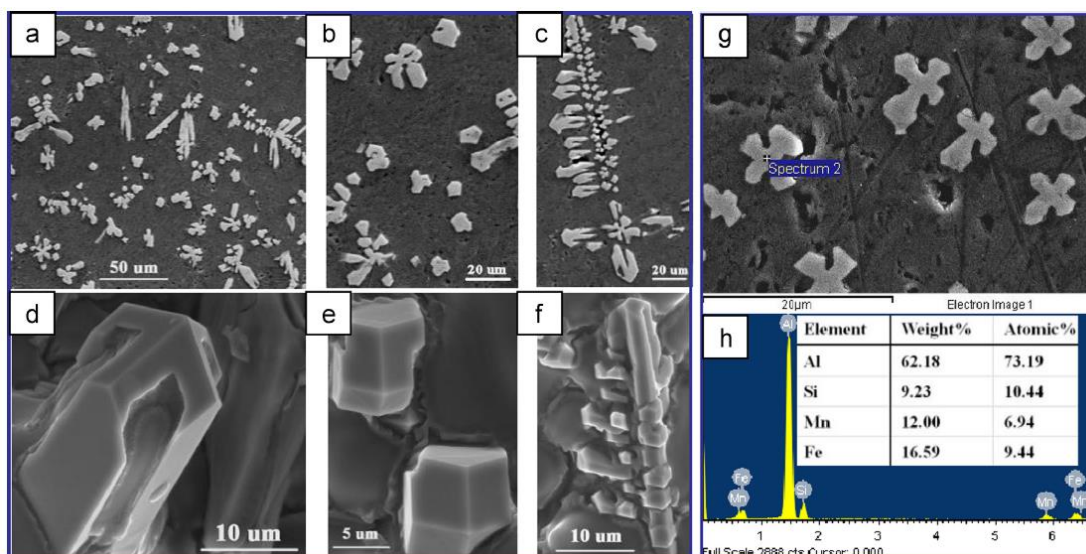


Figura 31 – Microestrutura bidimensional da liga Al-6Si-4Fe-2Mn(a-c); cristal tridimensional do intermetálico primário $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ (d-f); resultado da microanálise EDS (g-h).

Fonte: GAO et al., 2013, p. 192.

Gao et al., (2013) em seu trabalho, explicando as etapas de crescimento do intermetálico $\alpha\text{-Al}(\text{Fe},\text{Mn})\text{Si}$ com morfologia dodecaedro rômbo (Figura 32 a-d), verifica que a etapa inicial de crescimento deste intermetálico apresenta uma morfologia que se assemelha a um ramo, mostrado na Figura 32 “e”. O autor explica que conforme indicado na Figura 32 “e”, o braço principal do intermetálico cresce na

direção preferencial $\langle 001 \rangle$, e logo em seguida surge braços secundários nas direções $\langle 111 \rangle$. Logo após esta etapa, Figura 32 “f”, ocorre à união dos braços secundários formando uma superfície com algumas cavidades, que são referentes ao plano (110). A partir do crescimento sucessivo, as cavidades são preenchidas, e no final, forma-se o cristal de $\alpha\text{-Al(Fe,Mn)Si}$ com morfologia dodecaedro rômbo, composto por doze planos “faces” (110), conforme o esquema da Figura 32 “g”.

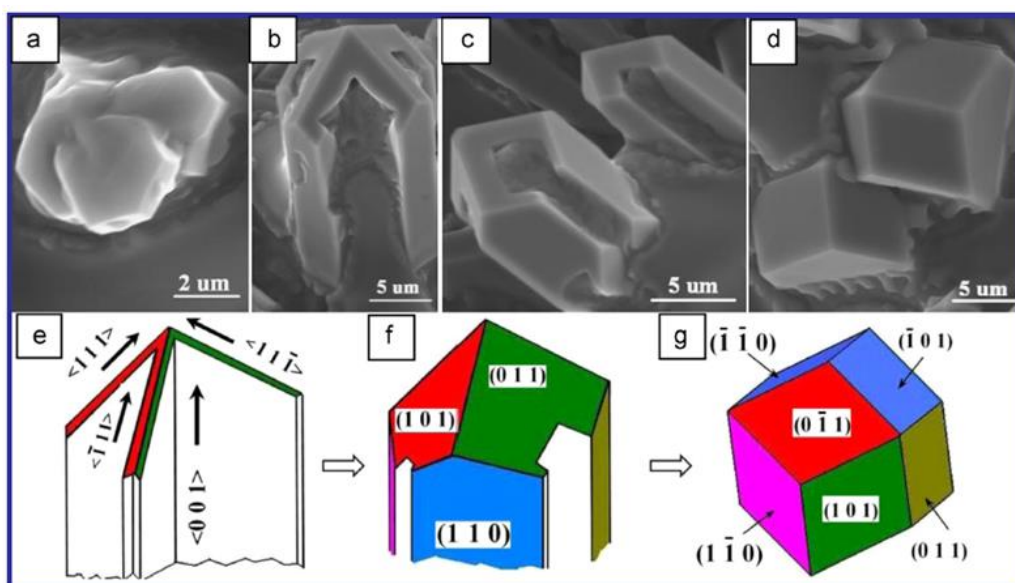
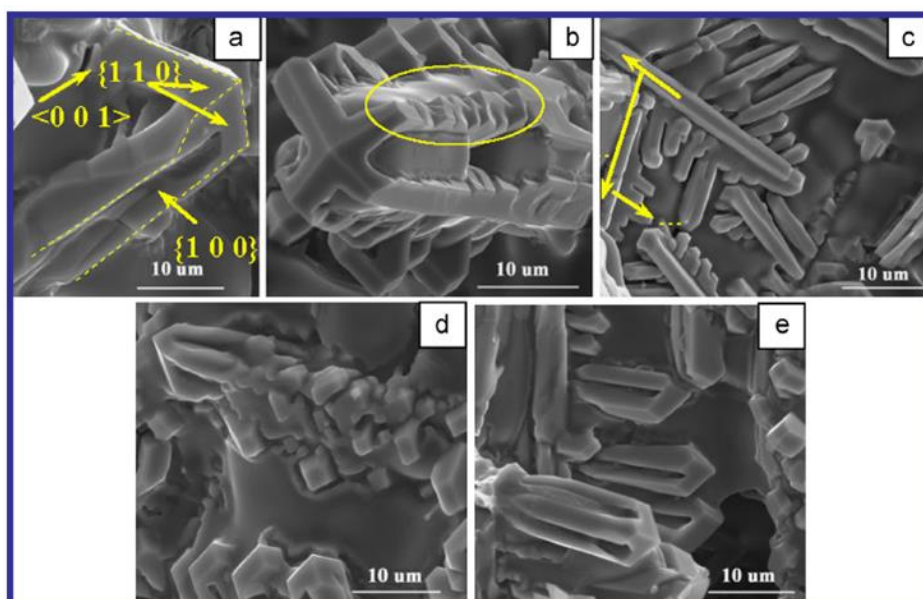


Figura 32 – Morfologia típica do intermetálico $\alpha\text{-Al(Fe,Mn)Si}$ (a-d) e esquema do mecanismo de crescimento da morfologia dodecaedro rômbo (e-g).

Fonte: (GAO, et. al., 2013.p.192)

Com relação à morfologia dendrítica do intermetálico $\alpha\text{-Al(Fe,Mn)Si}$, Gao et al., (2013) verifica que a etapa inicial de crescimento da dendrita é semelhante a do cristal com morfologia dodecaedro rômbo. Ou seja, o braço principal da dendrita cresce na direção preferencial $\langle 001 \rangle$, e logo em seguida ocorre o surgimento de braços secundários na direção $\langle 111 \rangle$ (grosseiros neste caso, ao contrário da morfologia dodecaedro rômbo), conforme indicado na Figura 33 “a”. Na etapa seguinte, a partir da instabilidade dos braços secundários grosseiros, surgem braços terciários, conforme mostra a Figura 33 “b” e “c”; formando o cristal de $\alpha\text{-Al(Fe,Mn)Si}$ com morfologia dendrítica. As Figuras 33 “d” e “f” mostram que o braço principal e os braços secundários podem ser vistos em ambas as morfologias (dendrítica ou dodecaedro rômbo).



**Figura 33 – Morfologia típica dendrítica do intermetálico α -Al(Fe,Mn)Si.
Fonte: (GAO, et. al., 2013.p.192)**

2.5.5 Estrutura Cristalina e Grupo Espacial do Intermetálico α -AlFeMnSi

A estrutura cristalina, o grupo espacial, as variações de morfologia e as diferentes composições químicas do intermetálico α -AlFeMnSi estão sendo discutidos até os dias atuais (YANG, 2014).

De acordo com Mondolfo (1976), o parâmetro de rede da estrutura cúbica de α -Al₁₅Mn₃Si₂ decresce com o aumento da concentração de Fe na solução sólida da fase de 12,65 Å (0%Fe) até 12,5 Å (31.1% Fe).

Este intermetálico foi primeiramente descrito por COOPER, (1967) como α -Al₁₉Fe₄MnSi₂ com estrutura CCC, parâmetro de rede a: 12,56 Å, grupo espacial Lm3. O autor verificou uma densidade de 3,59 +/- 0.06 g.cm⁻³ e descreveu 138 átomos na estrutura cristalina da fase- α , sendo 100 átomos de Al, 14 de Si e 24 átomos de Fe.

No entanto, BACKERUD, (1990) estudando uma liga Al-Fe-Mn-Si(-Cu) mostra uma grande variação na morfologia e na composição química deste intermetálico e descreve a fórmula Al₁₅(CuFeMn)₃Si₂ com estrutura CS, parâmetro de rede a:12,65-12,68 Å, grupo espacial Pm3.

Após estes relatos, LAI, (1993) estudando a fase quaternária Al-Mn-Fe-Si verificou que o intermetálico- α apresentava composição química média de 61%wt de Al, 27%wt de Fe, 6%wt de Mn e 6%wt de Si e se aproximava da fórmula α -

$\text{Al}_{19}(\text{Fe},\text{Mn})_5\text{Si}_2$, mas que sua estrutura cristalina não era realmente estável, podendo ser CCC e CS. O autor verificou que a estrutura cristalina do intermetálico α - $\text{Al}_{19}(\text{Fe},\text{Mn})_5\text{Si}_2$, bruta de fusão era CCC com parâmetro de rede a : 12,5 Å, grupo espacial $\text{Lm}3$. No entanto, após o intermetálico passar por tratamento térmico (530°C durante 24 horas) verificou-se que a estrutura CCC se transformou em uma estrutura metaestável CS sem alterar o seu tamanho, ou seja, com o mesmo parâmetro de rede a : 12,5 Å, porém pertencente ao grupo espacial $\text{Pm}3$. Lai, (1993) descreve que na estrutura CCC, os diferentes tipos de átomos em solução sólida do intermetálico- α , ocupam de maneira desordenada e aleatória os sítios disponíveis. Já quando o intermetálico- α passa por tratamento térmico, ocorre um ordenamento atômico, onde os átomos segregam de tal maneira que um ou mais tipos passam a ocupar alguns conjuntos fixos de sítios e, portanto a transformação “ordem-desordem” assim chamada pelo autor não altera o tamanho da estrutura. O autor ainda relata que esta transformação pode ocorrer de acordo com as diferentes proporções de Fe e Mn e embora a relação crítica não seja clara, quando o teor de manganês é muito mais baixo do que a de Fe (Mn/Fe for entre 0,2 e 1), a estrutura cristalina estável prefere ser uma estrutura CCC.

Já em estudos um pouco mais recentes, KRAL, (2004) e (2005), a partir de uma combinação de técnicas de EDS, EBSD e TEM, identificou o intermetálico- α como α - $\text{Al}_{19}(\text{Fe},\text{Mn})_5\text{Si}_2$ com estrutura cristalina CCC, parâmetro de rede a : 12,56 Å e grupo espacial $\text{Lm}3$.

Yang, (2014) utilizando ultramicrotomia SEM 3D e microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM) identificou o intermetálico α - AlFeMnSi de composição química média de 76%wt de Al, 12%wt de Fe, 6%wt de Si e 6%wt de Mn como α - $\text{Al}_{12}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}$ com uma estrutura cristalina CCC e parâmetro de rede a : 12,65 Å.

2.5.6 Influência do componente intermetálico α - $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ nas propriedades mecânicas de ligas de alumínio

Tillová et al., (2012), estudando as fases intermetálicas em ligas recicladas Al-Si, verificou que o intermetálico primário α - $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ com morfologia poliedral, apresenta uma microdureza de 483 HV (Vickers).

Chen et al., (2009), utilizando nanoindentação verificou que o intermetálico α - $\text{Al}_x(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr},\text{Cu})_y\text{Si}_z$ também apresenta um alto módulo de elasticidade, em torno de 175,3 GPa. Esta propriedade reduz seu valor ligeiramente com o aumento da temperatura; 146,0 GPa em 200°C e 132,7 GPa para 350°C. Outro fator, é esta fase mantém sua dureza a temperaturas elevadas (350°C), o que proporciona uma boa resistência a deformação. Portanto, o intermetálico α - $\text{Al}_x(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr},\text{Cu})_y\text{Si}_z$ possui boas propriedades mecânicas em temperaturas elevadas (CHEN, et al., 2010. p. 505-506).

Segundo Jordstad (1987), os cristais duros do tipo *sludge* em peças injetadas, são como pequenos abrasivos para a ferramenta de corte. Segundo o autor, isto pode ser uma vantagem ou uma desvantagem, dependendo do ponto de vista. É um fato que as frações de maior volume do *sludge* tendem a encurtar a vida útil das ferramentas de corte. Mas, por outro lado, reduz a formação de aresta postiça em ferramentas de corte, o que para muitas empresas é o aspecto mais problemático de usinagem de peças fundidas em alumínio.

Em estudos recentes, Yang et al., (2014) verificou que o intermetálico α - $\text{Al}_x(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr},\text{Cu})_y\text{Si}_z$ possui uma interface de ligação semi-coerente com a matriz dúctil de alumínio. Foi verificado que o plano [111] α - $\text{Al}_x(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr},\text{Cu})_y\text{Si}_z$ é paralelo ao plano [110] α -Al com um desvio de cerca de 6 graus ([111] α - $\text{Al}_x(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr},\text{Cu})_y\text{Si}_z$ // [110] α -Al ~ 6 graus). Além disto, foi visto que em altas temperaturas este desvio diminui, devido ao coeficiente de expansão térmica (CET) entre o intermetálico α - $\text{Al}_x(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr},\text{Cu})_y\text{Si}_z$ e a matriz dúctil α -Al.

Malavazi (2013), estudando o comportamento mecânico das ligas Al-9%Si-0,8%Fe com adições de Mn, concluiu que houve um aumento na resistência mecânica da liga, a partir de adições de 0,4%Mn com a formação do componente intermetálico α - $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ de morfologia poligonal (Figura 34). Nota-se também na Figura 34 que houve uma suave tendência a queda do limite de escoamento.

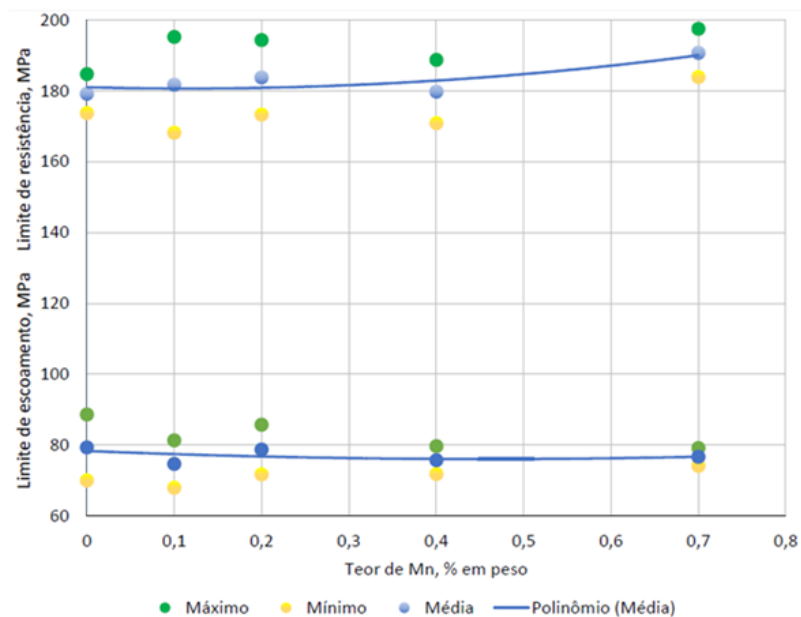


Figura 34 – Gráfico de limite de resistência e escoamento em função do teor de Mn, % em peso.
Fonte: Malavazi, J., 2013, p. 70.

O autor ainda mostra em seus resultados uma tendência a queda de alongamento a partir dos teores de 0,4%Mn com a formação primária de α - $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ de morfologia poligonal (Figura 35).

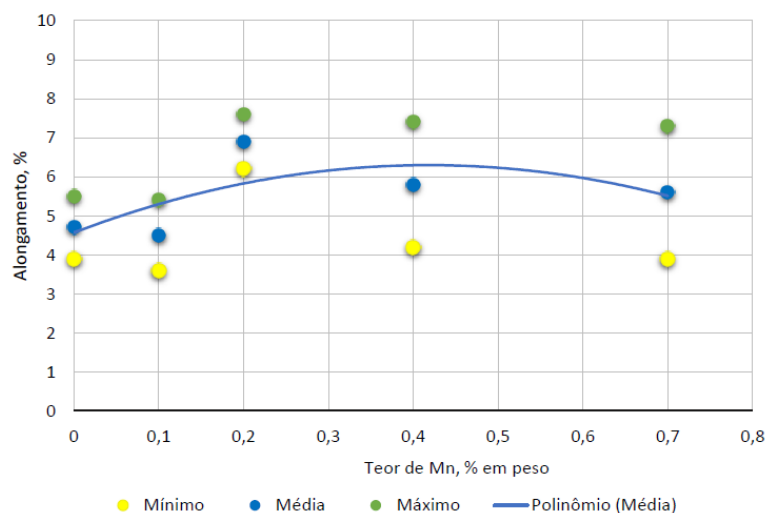


Figura 35 – Gráfico do alongamento em função do teor de Mn, % em peso.
Fonte: Malavazi, J., 2013, p. 70.

Segundo este autor, este aumento de resistência mecânica é devido a formação de uma fase dúctil (alumínio- α) junto a um componente frágil α - $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ (Figura 36).

Malavazi (2013), também conclui que a tendência a queda do limite de escoamento e alongamento é devido ao crescimento do intermetálico frágil α - $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ (de longa extensão), em função do aumento do teor de Mn.

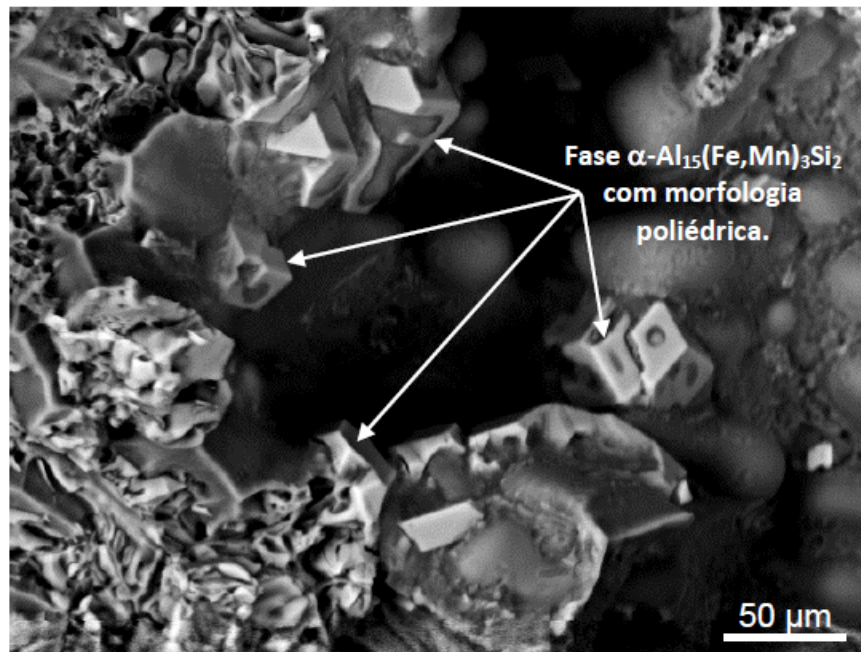


Figura 36 – Detalhe do intermetálico com morfologia poliedral.
Fonte: Malavazi, J., 2013, p. 70.

2.6 DIFUSIVIDADE TÉRMICA DE LIGAS DE ALUMÍNIO

O interesse pelos estudos dos intermetálicos envolve a utilização de ligas em temperaturas elevadas. Propriedades térmicas de intermetálicos ainda são escassas na literatura, em especial, a fase intermetálica α - $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$.

A difusividade térmica é importante na seleção de materiais metálicos. Esta propriedade é determinada a partir da relação $(k/\rho.c)$ onde k é a condutividade térmica, ρ é a densidade e c é o calor específico e cujos parâmetros podem ser obtidos em tabelas comerciais (TAM, A. C., 1986). A Tabela 3 compara algumas propriedades térmicas e físicas entre o alumínio e alguns materiais.

Tabela 3 – Propriedades térmicas e físicas de alguns materiais.

Material	Densidade (kg/m ³)	Calor específico (J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	Condutividade térmica (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	Difusividade térmica (×10 ⁻⁶ m ² /s)
Alumínio (puro)	2700	945	238	93,28
Cobre (puro)	8933	385	401	116,6
Ouro	19300	129	317	127,32
Ferro (puro)	7870	447	80,2	22,8
Chumbo	11340	129	35,3	24,13
Prata	10500	235	429	173,86
Aço (AISI 1010)	7832	434	63,9	18,8
Aço (AISI 316)	8238	468	13,4	3,48
Titânio	4500	522	21,9	9,32
Tungstênio	19300	132	174	68,3
Diamante	3500	509	2300	1291,05
Germânio	5360	322	59,9	34,71
Silício	2330	712	148	89,21
Vidro	2210	730	1,4	0,87
Ar	1,16	1007	0,026	22,26

Fonte: Adaptado de (ALMOND et al., 1996)

A determinação da difusividade térmica em camadas finas e em materiais multicamadas exige técnicas não convencionais. Uma técnica que vem sendo amplamente estudada é a fotoacústica.

A técnica de célula fotoacústica aberta (OPC) permite a obtenção indireta da propriedade térmica da difusividade e pode ser utilizada para diversas aplicações, como por exemplo, polímeros (DIAS et al., 2005), tecidos biológicos (NUGLISCH, L. E. R., 2004), madeira (LEON et al., 2000), metais (SOMER, et al., 2014). A partir desta técnica, é possível medir a difusividade térmica (DIAS et al., 2014) correlacionando-a a parâmetros, tais como, microdefeitos, impurezas composicionais e outros aspectos microestruturais.

O alumínio por possuir condutividade térmica e calor específico elevados (Tabela 3) responde significativamente aos efeitos fototérmicos de difusão de calor. É, portanto, um dos melhores metais para se analisar termicamente pela técnica de fotoacústica, pois permite a geração de sinais fotoacústicos elevados (PRANDEL, L. V., 2009).

O efeito fotoacústico é gerado a partir do processo de absorção de uma radiação periodicamente modulada sob um material. Tal calor ocorre a partir da absorção da radiação pelo material que terá os elétrons excitados a novos níveis de

energia eletrônicos que ao decaírem de forma não radioativa causam um aquecimento periódico local (MANSANARES, A. M., 1991).

Para a análise OPC, a amostra é colocada diretamente sobre a câmara de ar a frente de um microfone, podendo ser de eletreto comercial (conforme esquema da Figura 37). Neste arranjo, quando a luz modulada por um “chopper” mecânico a uma determinada frequência ω incide sobre a amostra, fará com que a mesma aqueça e transfira este calor para o gás da câmara; produzindo flutuações periódicas de pressão, na mesma frequência ω , que serão captadas pelo microfone.

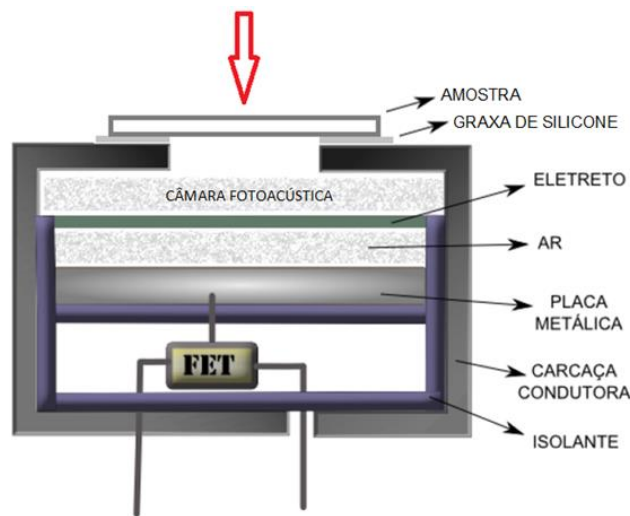


Figura 37 – Microfone de eletreto.
Fonte: Adaptado de (SOMER, A., 2012, p. 40).

Estas flutuações podem ser calculadas utilizando o modelo de difusão térmica proposto por Rosencwaig e Gersho (RG) (ROSENCWAIG et al., 1976). Para uma amostra opaca, a variação de pressão $P(\omega)$ sobre uma lâmina de eletreto é dada por (PERONDI et al., 1987):

$$P(\omega) = \frac{\gamma P_0 l_0 (\alpha_g \alpha_s)^{1/2}}{\ell_g T_0 K_S \omega} X \frac{\exp[j(\omega t - \frac{\pi}{2})]}{\sinh(\sigma_s \ell_s)} \quad (2)$$

$P(\omega)$ é uma função da amplitude de modulação da luz com $\omega = 2\pi f$, onde f é a frequência de modulação. Na Equação 2, γ = razão dos calores específicos (C_p/C_v); P_0 e T_0 são a pressão e temperatura ambiente; l_0 é o fluxo de luz monocromática incidente; ℓ_i , k_i e α_i são a espessura, a condutividade e a difusividade térmica,

respectivamente; e $\sigma_i = (1 + j) \alpha_i$ é o coeficiente complexo de difusão, que é dependente da frequência e com α_i sendo o coeficiente de difusão térmica. O subíndice i pode ser “s” ou “g” para indicar a amostra ou o gás, respectivamente.

Nota-se no modelo teórico (2) que a expressão geral para a variação de pressão é de difícil interpretação. Entretanto, a partir das propriedades ópticas e térmicas da amostra podem-se analisar casos especiais, tornando a expressão geral relativamente mais simples.

Neste sentido, determina-se que o parâmetro térmico é o comprimento de difusão térmica μ_s que nos oferece a informação do quanto à onda térmica gerada na superfície absorvedora penetrou na amostra num determinado tempo. Ou seja, é o tempo necessário para que um novo pulso de luz incida sobre a superfície da amostra. Com isso,

se $\mu_s \gg$ espessura da amostra \rightarrow amostra termicamente fina

se $\mu_s \ll$ espessura da amostra \rightarrow amostra termicamente grossa.

Define-se $\mu_s = \sqrt{\frac{f 2 \alpha_i}{\omega}}$ com $\omega = 2 \pi f$ em que f é a frequência de modulação da radiação incidente. O parâmetro α_i é uma constante de difusão denominada difusividade térmica do material i .

A dependência de μ_s com f também possibilita a variação de μ_s e, portanto uma amostra pode passar de termicamente fina para termicamente grossa aumentando-se a frequência de modulação f . A frequência na qual ocorre essa transição é denominada frequência de corte f_c (ROUSSET, et al., 1983) e, é dada por:

$$\mu_s = l \rightarrow f_c = \frac{\alpha_s}{\pi l^2} \quad (3)$$

Neste contexto, para o regime termicamente grosso ($l_s \alpha_s \gg 1$), a amplitude OPC, Equação (2), é substancialmente simplificada (MARQUEZINE et al., 1991). A expressão resultante é:

$$P = \left(\frac{A}{f}\right) \times \exp(-b\sqrt{f}). \quad (4)$$

A constante A inclui além de parâmetros geométricos independentes da amostra, fatores como propriedades térmicas do gás, intensidade do feixe de luz e

temperatura ambiente. Portanto, a difusividade térmica pode ser calculada a partir da dependência exponencial da varredura de frequência da amostra que permite ajustar o parâmetro $b = \sqrt{\pi l^2 / \alpha_s}$, onde a espessura l é conhecida.

Com base nisto, será possível analisar as diferentes regiões formadas ao longo do perfil radial do lingote solidificado, podendo associar a influência da formação do intermetálico $\alpha\text{-Al}_x(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr})_y\text{Si}_z$ à difusividade térmica da liga Al-Si-Cu-Fe-Mn-Cr estudada.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Termotransformação de Materiais (CETEM) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná/Campus Ponta Grossa e em parceria com duas empresas de base tecnológica.

Para atingir os objetivos propostos, foram estabelecidas 06 etapas. Ou seja: (1) fabricação da bancada de teste para solidificação controlada; (2) escolha e elaboração de uma liga de alumínio multicomponente a base de Al-Si-Cu-Fe-Mn-Cr; (3) realização do experimento com a fusão/solidificação controlada; (4) preparação das amostras solidificadas; (5) caracterização das amostras; e finalmente, (6) análises dos resultados obtidos.

O fluxograma da Figura 38 resume os passos utilizados no trabalho e as análises realizadas. Análises por calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas no equipamento marca SETARAM (LABSYS EVO) e análises químicas foram realizadas num espectrômetro de emissão ótica modelo SHIMADZU PDA 7000.

Conforme mostra o Quadro 1, condições térmicas do processo de solidificação foram monitoradas e coletadas simultaneamente por um sistema de aquisição de dados da National Instruments NIPXI 1050.

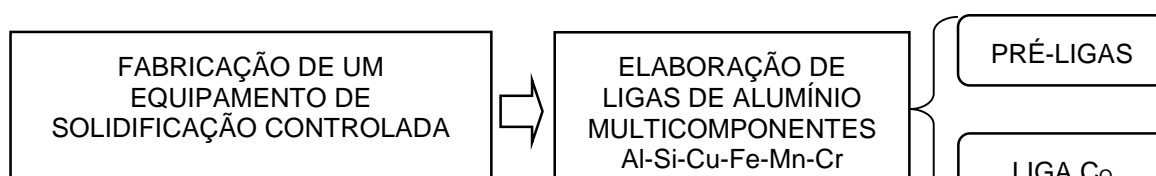
A caracterização microestrutural foi realizada por microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDS).

A técnica de difratometria de raios X (DRX) foi realizada em regiões de interesse para identificação das fases. Em especial foi avaliada a fase intermetálica α -Al₁₅(Fe,Mn)₃Si₂ e seus parâmetros de rede em função da composição química utilizada; conforme discutido no item 2.5.5.

Propriedades mecânicas foram avaliadas pelas técnicas de dureza Rockwell B (HRB) e microdureza Vickers (HV).

A técnica de célula fotoacústica aberta (OPC) foi utilizada para análises de propriedades térmicas das amostras solidificadas.

Na sequência deste capítulo serão descritas todas as etapas deste trabalho, apresentando as metodologias empregadas, bem como as especificações dos equipamentos utilizados.



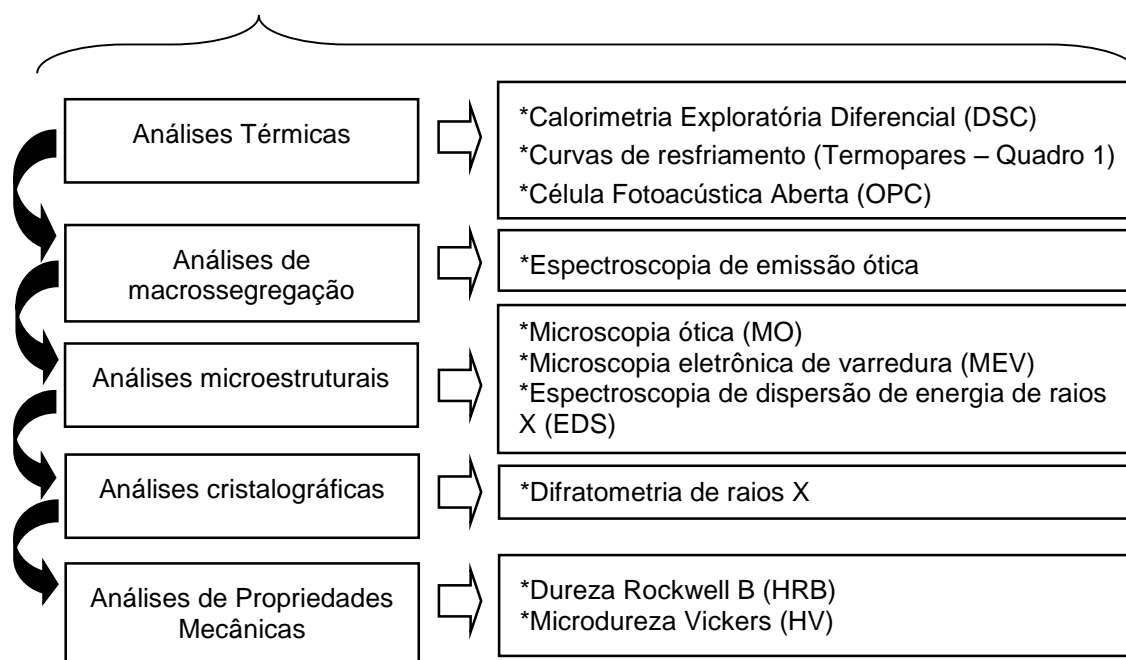


Figura 38 – Fluxograma das etapas realizadas neste trabalho

3.1 FABRICAÇÃO DE EQUIPAMENTO DE SOLIDIFICAÇÃO CONTROLADA

Com base na patente requerida BR102015013352-9 montou-se um equipamento de solidificação controlada conforme esquematiza a Figura 39. A solidificação ocorre de forma radial (*outward*) do centro para a periferia. Para isto, emprega um tubo resfriador central imerso no banho líquido com velocidade periférica controlada.

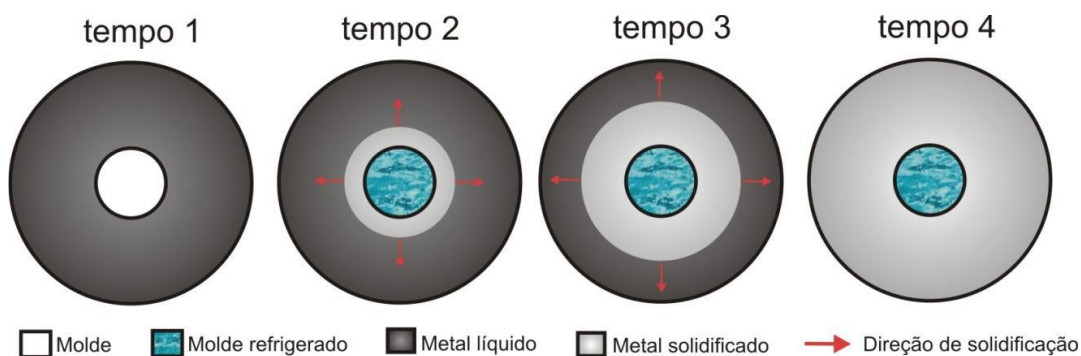


Figura 39 – Esquema do processo de solidificação *outward*
Fonte: BERTELLI, F., 2012, p. 75.

Neste equipamento é possível realizar uma fusão zonal com camadas sendo depositadas em função da composição química inicial (C_o) das ligas e da taxa de extração de calor. O equipamento permite obter amostras com 48mm de diâmetro interno, 127mm de diâmetro externo e 500mm de altura.

O uso de um sistema rotacional com velocidade periférica de 260 mm/s foi utilizado para garantir uma solidificação homogênea na superfície do tubo trocador de calor (substrato de ferro/carbono).

O sistema foi monitorado por 03 termopares tipo K, conforme pode ser observados no esquema da Figura 40, e são descritos no Quadro 1.

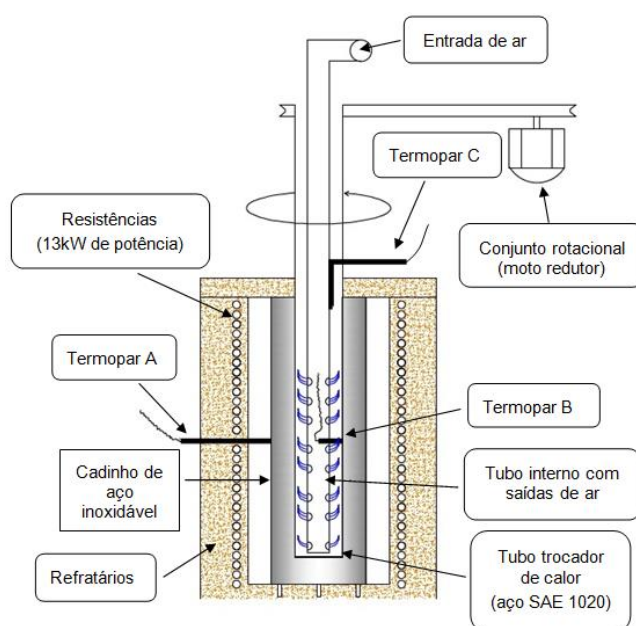


Figura 40 – Esquema do equipamento de solidificação *outward*
Fonte: O Autor

Com este equipamento, foi possível direcionar a solidificação a partir de um substrato e promover mecanismos de convecção forçada para manter homogênea à frente da solidificação.

TERMOPARES	TEMPERATURA MONITORADA
Termopar A	Externa do cadinho de aço inoxidável
Termopar B	Interna do substrato
Termopar C	Alumínio Líquido

Quadro 1 – Termopares e suas respectivas temperaturas monitoradas

Fonte: O Autor

3.2 ELABORAÇÃO DE LIGAS

Pré-ligas de alumínio foram elaboradas a partir de matérias primas comerciais. A partir destas pré-ligas fundiu-se a liga de composição química C_0 utilizada no trabalho. A Tabela 4 apresenta as composições químicas das pré ligas e da liga final C_0 . A elaboração da liga (C_0) pertencentes ao sistema Al-Si-Cu-Fe-Mn-Cr foi realizada dentro dos limites de composição química de formação primária do intermetálico $\alpha\text{-Al}_x(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_y\text{Si}_z$ e componentes fásicos tradicionalmente encontrados em ligas comerciais.

Tabela 4 – Composição química das pré-ligas de alumínio e liga C_0 - AlSiCuFeMnCr

	Pré Ligas														
	Cu	Si	Mg	Zn	Fe	Mn	Ni	Ti	Cr	Sn	Pb	V	P	Al	FS*
Pré-Liga 1	2,64	8,89	0,26	0,06	0,32	0,31	0,42	0,03	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	Bal.	-
Pré-Liga 2	0,89	5,16	1,16	0,06	1,58	0,26	0,39	0,03	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	Bal.	-
Liga C_0	3,05	7,68	0,73	0,08	1,41	0,28	0,41	0,03	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00	Bal.	2,42

*O Fator Sludge (FS) foi obtido de acordo com a equação (1)

Fonte: O Autor

Todas as matérias primas para as pré-ligas foram fundidas em um forno elétrico a indução de 100 kW/3000hz tipo phasor e vazadas em lingoteiras de ferro fundido protegidas. Já a liga C_0 foi obtida no forno de fusão controlada. Todas as composições químicas foram acompanhadas por um espectrômetro de emissão ótica modelo SHIMADZU PDA 7000.

Após toda carga estar no estado líquido, à adição de Fe e Mn na liga de alumínio ocorreu a partir de pastilhas Altab 75% de Mn e Altab 75% Fe fornecidas pela empresa AMG Aluminium Brasil.

3.3 SOLIDIFICAÇÃO CONTROLADA TIPO *OUTWARD*

Conforme dito anteriormente, a preparação da liga (C_0) foi feita a partir da fusão dos lingotes (pré-ligas) no forno vertical construído. Depois de toda a carga atingir o estado líquido, foi retirada uma amostra e analisada pela técnica de espectrometria de emissão ótica. Correções de composição química foram feitas, e uma nova amostra foi retirada do banho fundido confirmando a composição C_0 .

Com a temperatura do banho líquido estável em 713°C (13,5 Kg de liga fundida), foi acoplado ao forno o sistema de resfriamento, inserindo o tubo resfriador (substrato de aço carbono). O sistema rotacional foi acionado a 260 mm/s (periférica), promovendo uma agitação no banho e uma maior homogeneidade dos componentes químicos da liga.

Assim que a temperatura de todo sistema se estabilizou em 713°C, foi acionado o sistema de resfriamento a ar, dando início ao processo de solidificação radial tipo *outward*. A partir deste momento, foi promovido um resfriamento no interior do tubo com ar forçado; permitindo avançar à frente de solidificação do substrato (centro do banho) para as paredes internas do cadinho.

As condições térmicas impostas durante o processo de solidificação e a aquisição dos dados térmicos realizados durante o ensaio (conforme descrito no Quadro 1), são apresentados na Figura 41. Durante a realização do ensaio de solidificação, as condições térmicas do processo foram monitoradas e coletadas simultaneamente por um sistema de aquisição de dados National Instruments NIPXI 1050.

Como a potência do forno foi mantida ligada após o início da inserção de ar, foi possível promover mecanismos de convecção forçada para manter homogênea à frente da solidificação. Nota-se na Figura 41, que as condições térmicas impostas ao processo de solidificação ocorreram a partir de patamares térmicos. A intenção disto foi fazer com que a temperatura ao redor do tubo trocador de calor fosse próxima da temperatura de nucleação do intermetálico $\alpha\text{-Al}_x(\text{Fe,Mn,Cr})_y\text{Si}_z$. Ou seja, oferecer

condições químicas e térmicas favoráveis à precipitação deste intermetálico primário (JORDSTAD, 1987. p.30), (GOBRECHT, 1975), (BACKERUD, et al., 1990, p.73), (TIMELLI et al., 2015), (FERRARO, et al., 2015).

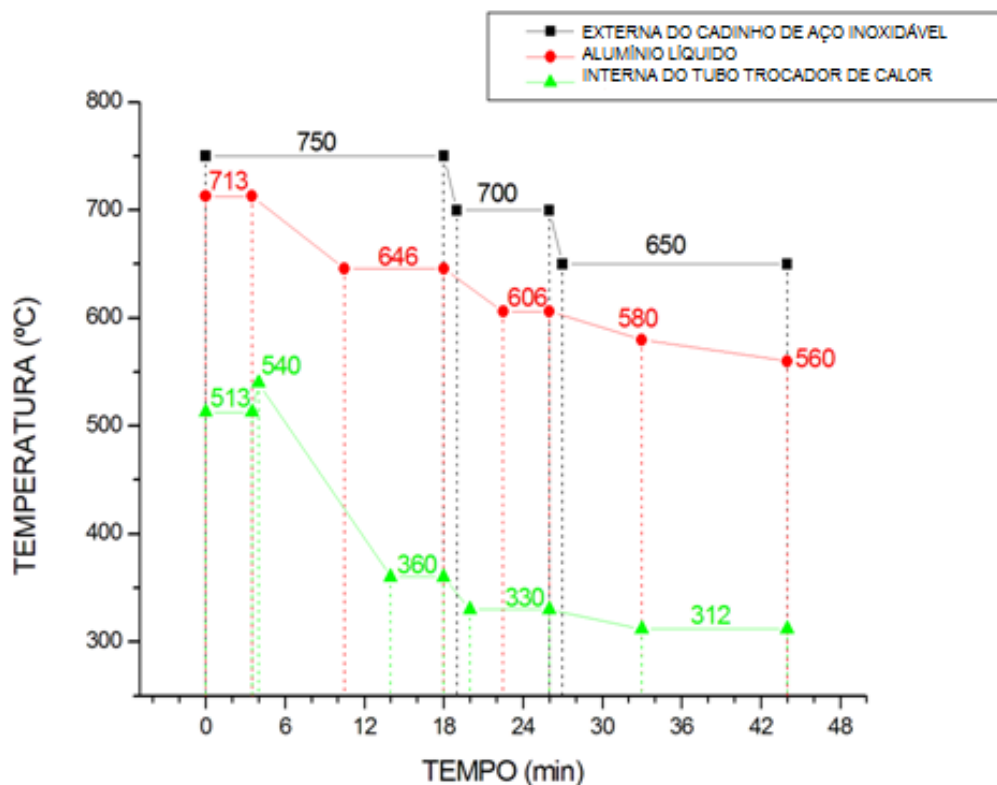


Figura 41 – Rampas de resfriamento do sistema de solidificação *outward*
Fonte: O Autor

3.4 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS SOLIDIFICADAS

Após todo o processo de solidificação, removeu-se do cadinho de aço inoxidável, o lingote (que apresentou 400 mm de altura e 127 mm de diâmetro) juntamente com o tubo resfriador, conforme é mostrado na Figura 42.



Figura 42 – Lingote obtido por solidificação *outward* mais tubo trocador de calor (substrato de aço carbono)
Fonte: O Autor

Este lingote foi em seguida cortado de maneira longitudinal com disco abrasivo de corte de 1 mm de espessura. A Figura 43 ilustra o corte realizado. Cada “meio cilindro” foi aplainado por fresamento, removendo a menor quantidade possível de material.

Após estes procedimentos, através de uma serra fita foram feitos cortes transversais ao longo do comprimento da amostra (400 mm) de 50 em 50 mm de comprimento, resultando em 8 amostras (identificadas por letras e números) conforme detalha o esquema da Figura 43.

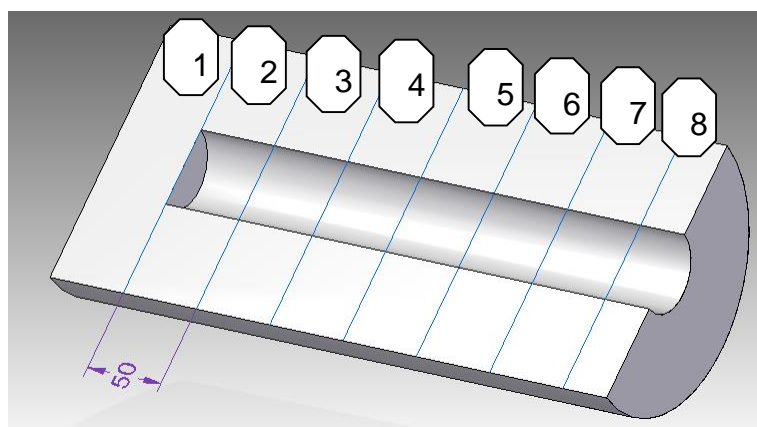


Figura 43 – Lingote após cortes transversais e horizontais
Fonte: O Autor

Após as análises químicas, os meios cilindros foram cortados com disco abrasivo, a fim de preparar amostras para análises microestruturais, conforme mostrado no esquema da Figura 44. As amostras foram preparadas na seção transversal através de lixamento (600 e 1200#), e polidas com pasta diamantada (1 μm) e sílica coloidal (0,04 μm).

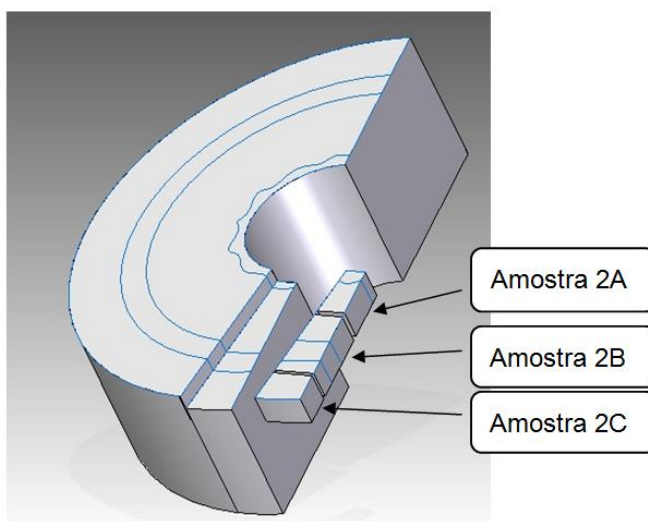


Figura 44 – Amostras seccionadas ao longo da espessura do lingote
Fonte: O Autor

3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SOLIDIFICADAS

3.5.1 Análises Calorimétricas

A liga C_0 Al-Si-Cu-Fe-Mn-Cr deste trabalho, foi avaliada por análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC), marca SETARAM (LABSYS evo) no sentido de determinar as temperaturas de transformações de fases desta liga e também auxiliar a estabelecer condições térmicas ao processo de solidificação controlada favoráveis à formação do intermetálico primário $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{Si}_2$.

Amostras de aproximadamente 30 miligramas (cortadas com disco diamantado) foram fundidas em cadinho de alumina (100 miligramas de capacidade), com taxas de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ da temperatura de 30°C até 1100°C . Esta temperatura alta foi para garantir que todos os elementos estivessem dissolvidos no

alumínio, e também devido a temperatura de formação do intermetálico α - $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ ser elevada (MAKHLOUF, et al., 2002, p. 15-16).

A amostra permaneceu a esta temperatura (1100°C) por 5 minutos e posteriormente foi resfriada a 5°C/min até a temperatura ambiente. Todo este experimento foi realizado com fluxo de gás argônio analítico com 10 ml/min a fim de minimizar ou evitar processos corrosivos na amostra.

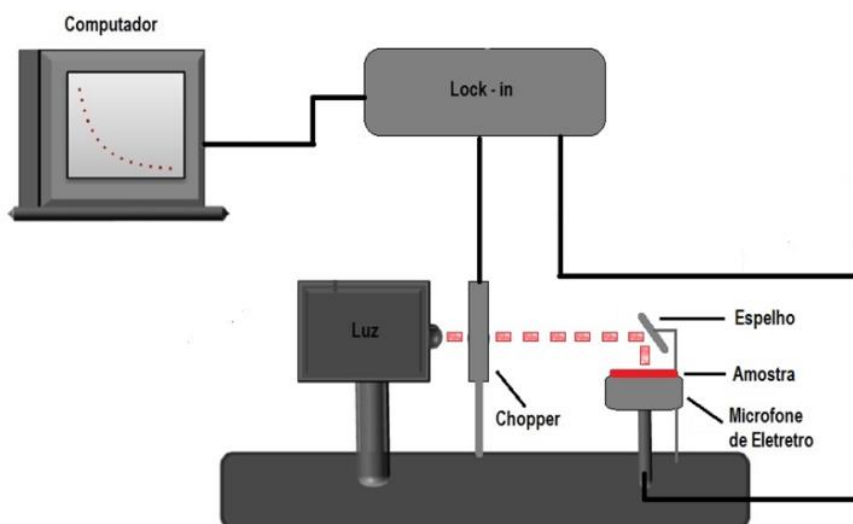
Calibrações do equipamento foram realizadas com elementos químicos padrões. A correção da linha de base foi realizada com o cadinho vazio. Os dados coletados foram tratados e, portanto, curvas de resfriamento foram obtidas, analisadas e discutidas.

3.5.2 Difusividade térmica da camada intermetálica

Devido a ausência na literatura de dados sobre a condutividade térmica do intermetálico α - $\text{Al}_{15}(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{Si}_2$ e sendo está em conjunto com a densidade, necessária para se estabelecer a difusividade térmica; neste trabalho determinou a difusividade térmica das camadas formadas na solidificação controlada.

Estas análises de difusividade térmica foram realizadas através da técnica fotoacústica (ROSENCWAIG, A., 1980) com célula aberta (OPC - Open Photoacoustic Cell). Conforme discutido no item 2.6, nesta análise a amostra foi colocada diretamente sobre a câmara de ar a frente de um microfone de eletreto comercial. Para posicionar a amostra sobre o microfone de maneira que não haja vazamento de ar no interior da célula fotoacústica, foi utilizada uma graxa de silicone para alto vácuo para a fixação da mesma. A Figura 45 mostra o arranjo experimental adotado para os experimentos.

Neste experimento foi utilizado como fonte de luz um laser de estado sólido Radius 637 nm, 25 mW (Coherent) modulado mecanicamente por um “chopper” modelo SR540 (Stanford Research Systems). A radiação modulada é focalizada na amostra, através de um espelho de 25 mm de diâmetro, cujo foco é de 50 mm. O sinal é detectado por um microfone de eletreto comercial e registrado pelo amplificador (Lockin) modelo SR830 (Stanford Research Systems). Portanto, após a varredura de frequência de modulação e aquisição de dados (registro da amplitude do sinal fotoacústico e da diferença de fase) pelo computador a medida pode ser analisada.



**Figura 45 – Arranjo experimental utilizado para a medida da difusividade térmica.
Fonte: O Autor**

Como a resposta dos microfones de eletreto em geral não são lineares em frequências de 4-150 Hz é preciso determinar a função resposta do mesmo. Sua frequência resposta foi obtida fazendo uma varredura de frequência em uma amostra de alumínio de 102 μm de espessura. Esta amostra é termicamente fina ($l_{\text{sa}} \ll 1$) até 10 kHz, e se espera que a dependência do sinal fotoacústico (PA) na frequência de modulação seja $f^{-1.5}$ (PERONDI et al., 1987). Portanto, a varredura de frequência permite obter a função resposta do microfone (χ) (MARQUEZINI et al., 1991).

As amostras para a análise da difusividade térmica foram obtidas com o auxílio de uma serra de precisão (BUEHLER IsoMet 4000). Cinco amostras foram retiradas ao longo do perfil radial do lingote obtido no processo de solidificação utilizado neste trabalho. Ou seja, da região de contato alumínio/resfriador de aço carbono para o interior do lingote, conforme é mostrado na Figura 46.

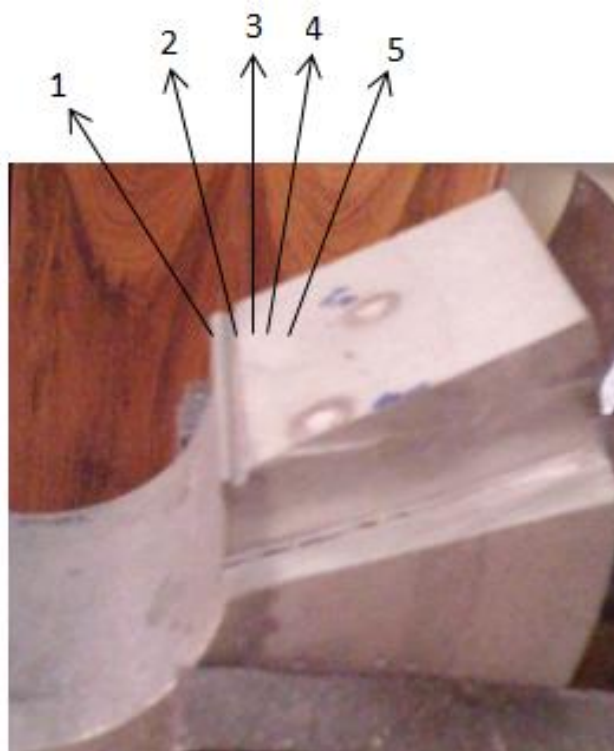


Figura 46 – Posicionamento em que foram retiradas as amostras para análise OPC no perfil radial do lingote solidificado.

Fonte: O Autor

Todas as amostras passaram por um processo de lixamento em lixa d'água de 600 mesh e posteriormente foram polidas em lixa de 1000 mesh. As espessuras e o posicionamento das amostras no lingote obtido são mostrados no Quadro 2. Foi utilizado para mensuração um micrômetro (MITUTOYO) de resolução 5 micrometros.

Com base nisto, foram analisadas diferentes regiões formadas ao longo do perfil radial do lingote solidificado, podendo associar a influência da formação do intermetálico $\alpha\text{-Al}_x(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_y\text{Si}_z$ à difusividade térmica da liga Al-Si-Cu-Fe-Mn-Cr estudada.

AMOSTRA	POSICIONAMENTO DOS CORTES	LOCALIZAÇÃO DA AMOSTRA	ESPESSURA "Is" DA AMOSTRA (μm)
1		REGIÃO A Contato com molde resfriador	640 ± 2
2		INTERFACE REGIÃO A/B Localizada a 4 mm do molde resfriador (amostra de transição)	688 ± 2
3		INTERMEDIÁRIA Localizada a 6 mm do molde resfriador	718 ± 2
4		REGIÃO B Localizada a 10 mm do molde resfriador	742 ± 2
5		REGIÃO B Localizada a 13 mm do molde resfriador	1075 ± 2

Quadro 2 – Posicionamento e espessuras das amostras do lingote solidificado para análise OPC.

Fonte: O Autor

Foram estabelecidos como padrões de referência três amostras de um mesmo lingote de alumínio de 99% de pureza preparadas com espessuras de $(892 \pm 2) \mu\text{m}$, $(960 \pm 2) \mu\text{m}$ e $(1116 \pm 2) \mu\text{m}$. A composição química deste material obtida por espectroscopia de emissão ótica (SHIMADZU PDA 7000) é apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 – Composição química de uma liga de alumínio com 99% de pureza (% em peso)

LIGA C ₀														
Cu	Si	Mg	Zn	Fe	Mn	Ni	Ti	Cr	Sn	Pb	V	P	Ca	Al
0,007	0,272	0,336	0,097	0,113	0,05	0,128	0,014	0,005	0	0	0	0	0,002	99,092

Fonte: O Autor

Para cada amostra (Quadro 2) repetiu-se o ensaio 03 vezes; para isto retirava-se e reposicionava-se cada amostra na célula fotoacústica e, em cada procedimento,

as medidas do sinal fotoacústico eram tomadas na faixa de frequência de modulação de 25-70 Hz (de 1 em 1 Hz) com uma média de 10 pontos/ frequência.

3.5.3 Análises de Macrossegregação

Conforme discutido no item 1.1, o intermetálico $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ forma-se normalmente rico em Fe e Mn e provoca uma diminuição destes elementos no banho fundido (MAKHLOUF et al., 2002, p. 15).

Portanto, com o objetivo de analisar macrossegregações químicas nas diferentes regiões formadas no lingote solidificado, associando as variações de composições químicas com a formação deste intermetálico, as amostras foram analisadas por um espectrômetro de emissão ótica, modelo SHIMADZU PDA 7000.

3.5.4 Análises Microestruturais

Após as análises químicas, a microestrutura resultante foi analisada com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca VEGA 3 TESCAN e microscópio ótico, marca OLYMPUS BX60. Análises semi-quantitativas das amostras foram realizadas por espectroscopia de dispersão de energia (EDS), acoplado ao MEV. Estas análises têm como objetivo visualizar a morfologia das fases formadas e principalmente possíveis variações na morfologia e composição química do intermetálico $\alpha\text{-Al}_x(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_y\text{Si}_z$, conforme discutido no item 2.5.4.

3.5.5 Análises Cristalográficas

Para identificação das fases formadas e principalmente para verificação da formação do intermetálico $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$, as amostras foram analisadas por difratometria de raios X (DRX), marca Rigaku - Ultima IV, no Laboratório Multiusuário da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Conforme discutido no item 2.5.5, a partir desta técnica, análises cristalográficas foram realizadas para verificação de modificações da estrutura cristalina e variações do parâmetro de rede do intermetálico $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$.

3.5.6 Análises de Propriedades Mecânicas de Dureza

A dureza Rockwell B (HRB) foi medida nas diferentes regiões formadas no lingote solidificado, utilizando um durômetro, marca pantec RBS com esfera de 1/16 polegadas, uma pré carga de 10 kgf e uma carga aplicada sobre a amostra de 100 kgf. O valor da dureza HRB em cada região foi obtido por uma média de, pelo menos, seis medições. Este ensaio tem como objetivo associar a formação do intermetálico $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ com um aumento de dureza da liga Al-Si-Cu-Fe-Mn-Cr. Conforme discutido no item 2.5.5, o intermetálico $\alpha\text{-Al}_x(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_y\text{Si}_z$ apresenta uma alta dureza e pode proporcionar um aumento na resistência mecânica da liga, conforme relato em estudos recentes por (MALAVAZI, J. 2013, p. 69).

A microdureza Vickers (HV) foi avaliada através de um microdurômetro SHIMADZU HMV-G, sob uma carga de 10 gramas-força durante 10 segundos (HV 0,01). Dezoito medidas foram tomadas no intermetálico poliedral α -alfa e a microdureza média foi determinada. Devido aos altos valores de dureza do intermetálico $\alpha\text{-Al}_x(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_y\text{Si}_z$ descritos na literatura (TILLOVÁ, E. et. al., 2012), este ensaio teve como objetivo avaliar a fragilidade intrínseca desta fase nas amostras.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA LIGA C₀ – AlSiCuFeMnCr

Conforme foi visto no item 3.2, a Tabela 6 apresenta a composição química da liga de alumínio C₀ que encontra-se dentro do campo de formação primária da fase intermetálica $\alpha\text{-Al}_x(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_y\text{Si}_z$.

Tabela 6 – Composição química da liga de alumínio C₀

LIGA C ₀															
Cu	Si	Mg	Zn	Fe	Mn	Ni	Ti	Cr	S n	P b	V	P	Ca	Al	FS*
3,05	7,67	0,7	0,08	1,41	0,28	0,41	0,02	0,14	0	0	0,00	0	0,00	Bal	2,41
4	8	3	4	2	1	4	5	7	0	0	1	0	1	.	5

*O Fator Sludge (FS) foi obtido de acordo com a equação (1)

Fonte: O Autor

A sequência de formação de fases no equilíbrio na liga C₀ é comparado com a sequência de reações definidas por Backerud et al. (1990) que estudou a cinética de solidificação de ligas secundárias do sistema AlSiCu(Fe,Mn) por análise térmica (Quadro 3). Com base em um review em diagramas de fases multicomponentes para ligas de alumínio comerciais (Nikolay et al., 2005.), foi adicionada neste trabalho a coluna das possíveis reações de formação das fases definidas por pesquisas de (Backerud et al., 1990).

LIGA	Nº REAÇÃO	FASES PRECIPITADAS	REAÇÕES (Nikolay et al., 2005.)
C ₀	1	Fase primária rica em Fe (sludge)	L --> Al ₁₅ (Fe,Mn) ₃ Si ₂
	2	Desenvolvimento de dendritas de alumínio	L --> (Al)
	3	Precipitação de fases ricas em Fe pró-eutéticas - Al ₁₅ (Fe,Mn) ₃ Si ₂ e/ou Al ₅ FeSi	L --> (Al) + Al ₁₅ (Fe,Mn) ₃ Si ₂ e/ou Al ₅ FeSi
	4	Reação eutética principal envolvendo precipitação de (Si) e fases contendo-Fe	L --> (Al) + (Si) + Al ₅ FeSi ou L + Al ₅ FeSi --> (Al) + (Si) + Al ₁₅ (Fe,Mn) ₃ Si ₂
	5	Precipitação de Al ₂ Cu	L --> (Al) + (Si) + Al ₂ Cu
	6	Compostos eutéticos de baixo ponto de fusão	Reações complexas com Al ₂ Cu, Al ₃ Cu ₂ Ni e/ou Al ₅ Mg ₈ Si ₆ Cu ₂

Quadro 3 – Sequência de formação de fases observadas em ligas AlSi7Cu3(Fe,Mn)

Fonte: Adaptado de BACKERUD et al., 1990.

A Figura 47 apresenta a curva de solidificação da análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) da liga C₀.

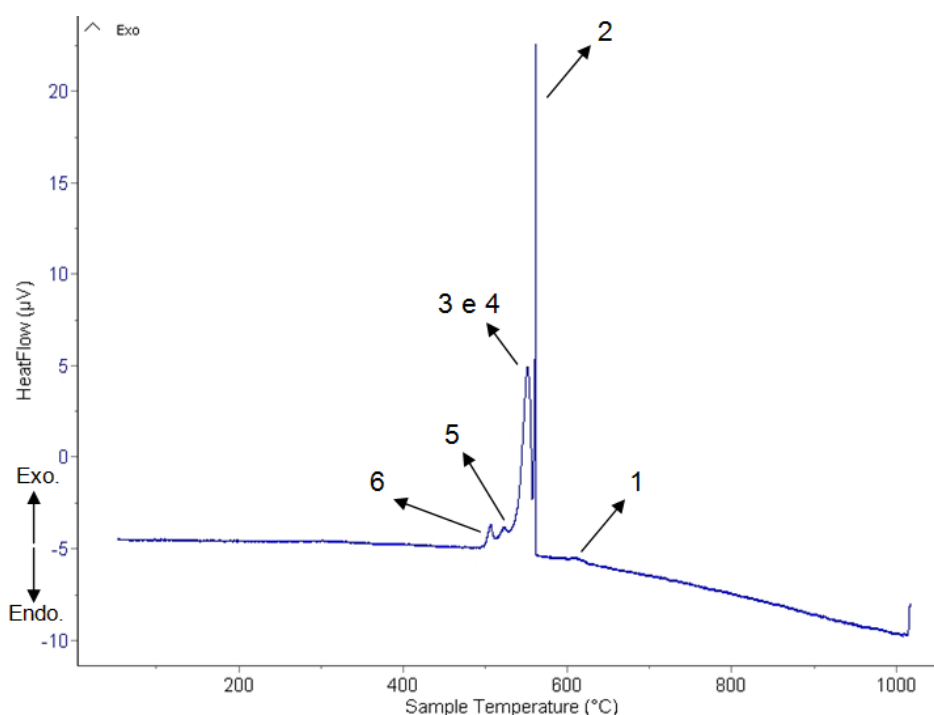


Figura 47 – Curva de solidificação da análise térmica diferencial (DTA) da liga C₀ com resfriamento a 5 °C/min.

Fonte: O Autor

Com base na discussão feita no item 2.5.3 e na sequência de formação de fases em ligas AlSiCu(Fe,Mn) definidas por Backerud et al. (1990), o pico (1) está relacionado à formação primária da fase intermetálica $\alpha\text{-Al}_x(\text{Fe,Mn,Cr})_y\text{Si}_z$. Logo após, observa-se o pico (2) de alta intensidade que reflete uma intensa formação de ($\alpha\text{-Al}$).

Em seguida, os picos referentes às reações 3 e 4 encontram-se sobrepostos na curva DSC, e indicam respectivamente, a formação de fases ricas em Fe pró-eutéticas e a reação eutética principal, que reflete a formação de (Si), $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ e ($\alpha\text{-Al}$). Este resultado também foi observado em estudos recentes por (FERRARO, S. et al., 2015) que analisou a formação de partículas intermetálicas *sludge* em ligas de alumínio secundárias (Al-Si-Cu-Fe-Mn) pela técnica de DSC. Segundo este autor, isto ocorre principalmente devido à composição química da liga, onde dependendo da

razão Fe:Mn e dos teores dos elementos Mn e Cr, pode levar a intensa formação da fase primária rica em Fe ($\alpha\text{-Al}_x(\text{Fe,Mn})_y\text{Si}_z$) e, portanto, um pequeno número de plaquetas pró-eutéticas ($\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$) são favoráveis. De acordo com Ferraro et al. (2015), os picos referentes as reações 3 e 4 se sobrepõem de tal forma que eles são mesclados nos traços térmicos.

Por fim, os picos (5) e (6) de intensidade um pouco menor, estão relacionados respectivamente às reações de formação da fase Al_2Cu e das fases eutéticas complexas de baixo ponto de fusão, $\text{Al}_5\text{Mg}_8\text{Si}_6\text{Cu}_2$ e $\text{Al}_3\text{Cu}_2\text{Ni}$. A Tabela 7 mostra as temperaturas experimentais obtidas pelo ensaio de DSC para a sequência de reações na liga C0 solidificada a $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Tabela 7 – Temperaturas de formação de fases na liga C0 AlSiCuFeMn solidificada a $5^\circ\text{C}/\text{min}$ obtidas pelo ensaio de DSC

LIGA	Nº REAÇÃO	REAÇÕES	TEMPERATURAS EXPERIMENTAIS ($^\circ\text{C}$)
C ₀	1	$\text{L} \rightarrow \alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe,Mn,Cr})_4\text{Si}_2$	639-558
	2	$\text{L} \rightarrow (\text{Al})$	558-555
	3	$\text{L} \rightarrow (\text{Al}) + \beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$	555-529
	4	$\text{L} \rightarrow (\text{Al}) + (\text{Si}) + \beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$	
	5	$\text{L} \rightarrow (\text{Al}) + (\text{Si}) + \text{Al}_2\text{Cu}$	529-511
	6	Reações complexas com Al_2Cu , $\text{Al}_3\text{Cu}_2\text{Ni}$ e/ou $\text{Al}_5\text{Mg}_8\text{Si}_6\text{Cu}_2$	511-496

Fonte: O Autor

A Figura 48 apresenta uma micrografia obtida por MEV da amostra da liga C₀ após o ensaio de DSC (solidificada a $5^\circ\text{C}/\text{min}$). Conforme foi visto no item 2.5.4 e pode-se observar na Figura 48, a baixa taxa de resfriamento proporcionou uma morfologia poliedral ao intermetálico primário $\alpha\text{-Al}_x(\text{Fe,Mn,Cr})_y\text{Si}_z$. A composição química desta fase foi analisada pela técnica semi quantitativa por EDS (Tabela 8), confirmando que este intermetálico trata-se de um típico $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe,Mn,Cr})_4\text{Si}_2$.

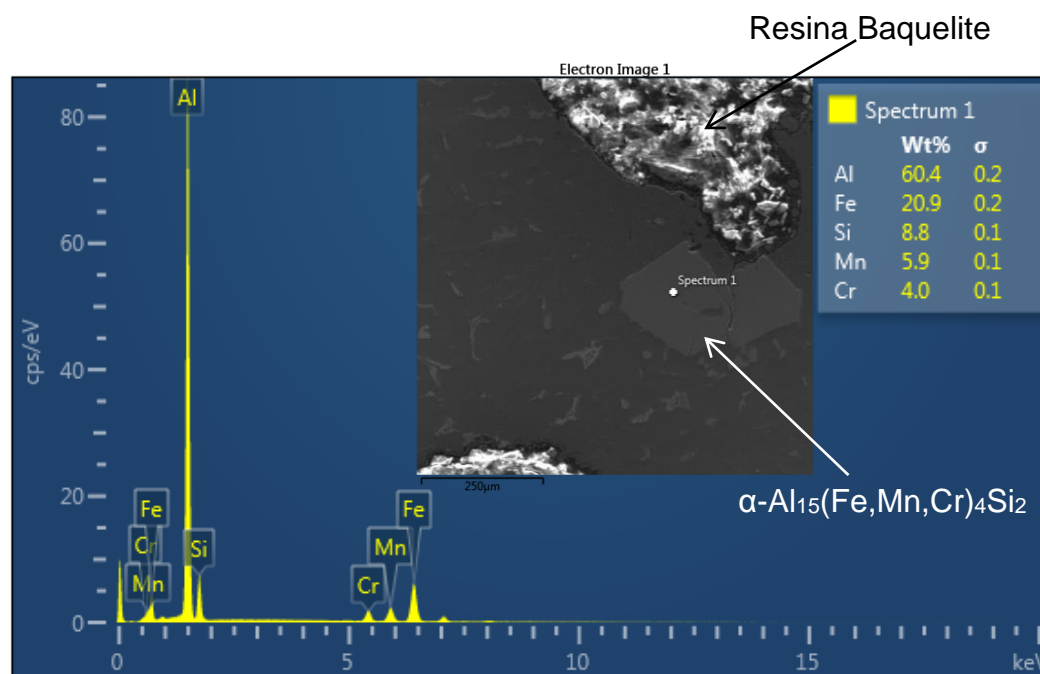


Figura 48 – Micrografia da liga C₀ com resfriamento a 5 °C/min obtida por MEV e análise por EDS do intermetálico primário $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe,Mn,Cr})_4\text{Si}_2$.

Fonte: O Autor

Tabela 8 - Composição química das fases identificadas na liga C₀ AlSiCuFeMnCr (solidificada a 5°C/mm) analisadas por EDS.

FASES IDENTIFICADAS	PESO (%)							ATÔMICO (%)						
	Al	Fe	Mn	Cr	Si	Cu	Ni	Al	Fe	Mn	Cr	Si	Cu	Ni
$\text{Al}_{15}(\text{Fe,Mn,Cr})_4\text{Si}_2$	60,4	20,9	5,9	4,0	8,8	-	-	72,0	12,0	3,5	2,5	10,1	-	-
Si	0,8	-	-	-	99	-	-	0,8	-	-	-	99,2	-	-
Al_2Cu	51,2	-	-	-	-	48,8	-	71,2	-	-	-	-	28,8	-
$\text{Al}_3\text{Cu}_2\text{Ni}$	42,2	-	-	-	-	-	14	62,8	-	-	-	-	27,5	9,8

Fonte: O Autor.

As fases eutéticas (Si), Al_2Cu e $\text{Al}_3\text{Cu}_2\text{Ni}$ previstas no ensaio de DSC tiveram uma formação predominante nas regiões interdendríticas, conforme pode ser observada em um mapeamento MEV-EDS desta região da liga C₀ (Figura 49). As composições químicas destas fases também foram analisadas por EDS e são mostradas na Tabela 8.

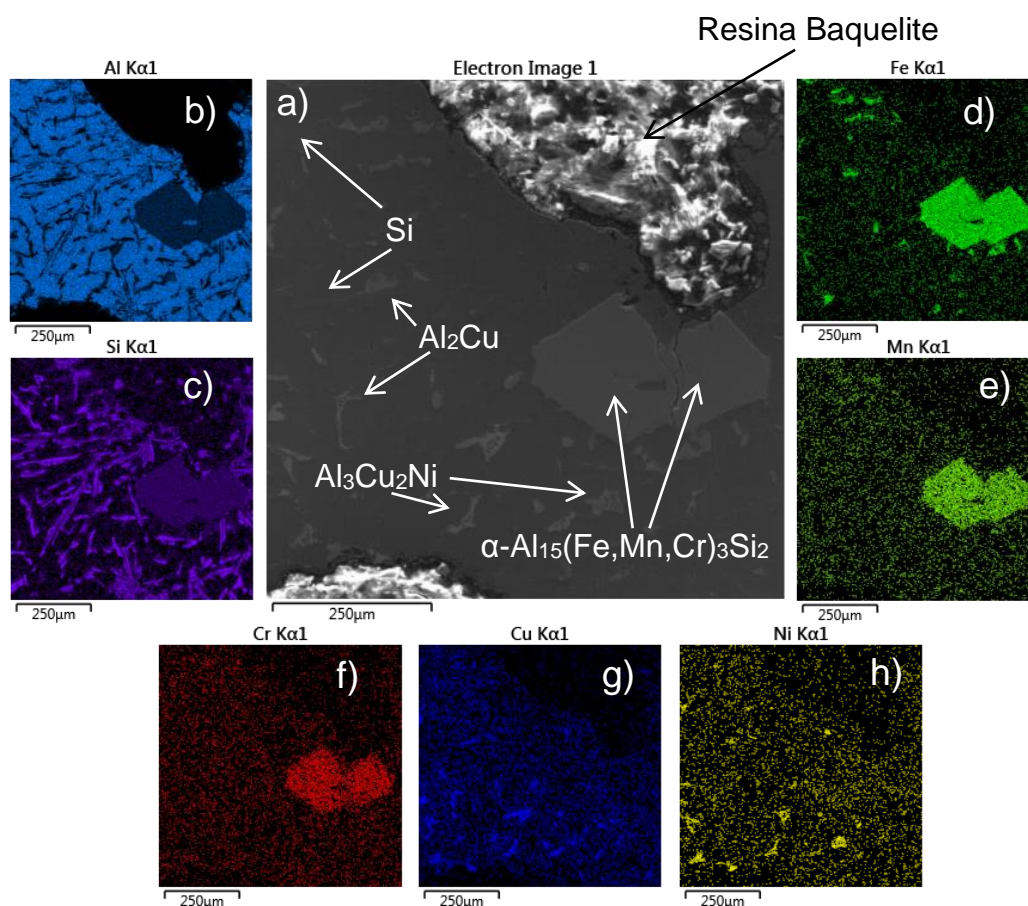


Figura 49 – Mapeamento MEV-EDS das fases obtidas na liga C_0 com resfriamento a $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$: a) imagem MEV; b) mapeamento Al; c) mapeamento Si; d) mapeamento Fe; e) mapeamento Mn; f) mapeamento Cr; g) mapeamento Cu; h) mapeamento Ni.

Fonte: O Autor

No entanto, a fase $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ prevista no ensaio de DSC, foi observada em uma quantidade insignificante quando comparada a presença da fase $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_4\text{Si}_2$. Conforme foi discutido anteriormente, altos teores de Mn e Cr podem levar a intensa formação da fase primária rica em Fe ($\alpha\text{-Al}_x(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_y\text{Si}_z$) e, portanto, um pequeno número de plaquetas pró-eutéticas ($\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$) são favoráveis. Este resultado está de acordo com os trabalhos de (FERRARO, S. et al., 2015) e (TIMELLI, G. et al., 2015), e reforça o resultado observado na Figura 47, onde ocorreu a sobreposição dos picos referentes as reações 3 e 4 (Quadro 3) na curva de DSC da Liga C_0 solidificada a $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

A Figura 50 mostra uma análise por difratometria de raios X (Cu-k α) da liga Co AlSiCuFeMnCr. Conforme previsto anteriormente, foram identificadas, portanto, as fases α -Al₁₅(Fe,Mn,Cr)₄Si₂, α -Al, Si, Al₂Cu e Al₃Cu₂Ni.

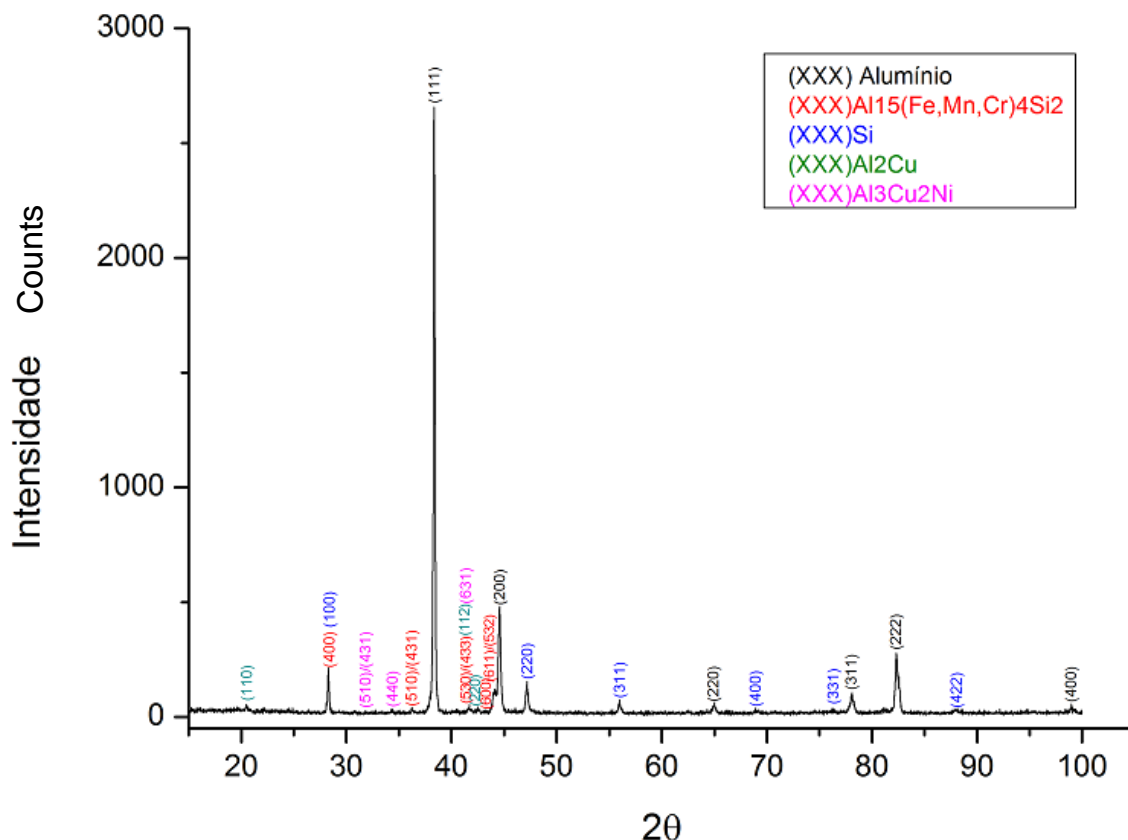


Figura 50 – Espectro de difração de raios-X da liga C₀ AlSiCu(FeMnCr).
Fonte: O Autor

A fase intermetálica primária α -Al₁₅(Fe,Mn,Cr)₄Si₂ foi identificada com estrutura cúbica de corpo centrado e parâmetro de rede $a=12,60$ Å. Conforme foi discutido no item 2.5.5, e pode ser visto na Tabela 9, além das variações de composição química desta fase, o parâmetro de rede do intermetálico primário α -Al_x(Fe,Mn,Cr,Cu)_ySi_z pode variar entre 12,65 Å à 12,5 Å.

Tabela 9 – Fórmula estequiométrica, estrutura cristalina, parâmetro de rede e grupo espacial do intermetálico primário α -Al_x(Fe,Mn,Cr,Cu)_ySi_z disponíveis na literatura.

AUTORES	FÓRMULA	ESTRUTURA CRISTALINA	PARÂMETRO DE REDE (Å)	GRUPO ESPACIAL
NESTE TRABALHO	α -Al ₁₅ (Fe,Mn,Cr) ₄ Si ₂	CCC	12,6	Lm3
BACKERUD,1990	α -Al ₁₅ (Cu,Fe,Mn) ₃ Si ₂	CS	12,65 - 12,68	Pm3
LAY, 1993	α -Al ₁₉ (Fe,Mn) ₅ Si ₂	CCC	12,5	Lm3
		CS	12,5	Pm3
YANG, 2014	α -Al ₁₂ (Fe,Mn) ₃ Si	CCC	12,65	Lm3

De acordo com Mondolfo (1976), o parâmetro de rede da estrutura cúbica de $\alpha\text{-Al}_{15}\text{Mn}_3\text{Si}_2$ decresce com o aumento da concentração de Fe na solução sólida da fase de 12.65 Å (0%Fe) até 12.5 Å (31.1% Fe). Isto está de acordo com o parâmetro de rede de 12,60 Å encontrado, uma vez que, o intermetálico primário $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_4\text{Si}_2$ identificado neste trabalho possui 20,9% Fe (em peso) em solução sólida (Tabela 8).

Com base, portanto, em todo este estudo de formação de fases na liga Co AlSiCuFeMnCr , partiu-se para o processo de solidificação controlada tipo *outward* desenvolvido neste trabalho. Os resultados são apresentados a seguir.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO LINGOTE OBTIDO

Conforme foi visto no item 3.3 e observado na Figura 41, as condições térmicas impostas ao processo de solidificação ocorreram a partir de patamares térmicos. A intenção disto, e com base na análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) da liga Co discutida no item anterior, é fazer com que a temperatura ao redor do molde resfriador seja próximo da temperatura de nucleação do intermetálico $\alpha\text{-Al}_x(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_y\text{Si}_z$.

Portanto, a partir do estudo feito no item 4.1, foram impostas as condições químicas e térmicas ao redor do molde resfriador, favoráveis à precipitação primária da fase $\alpha\text{-Al}_x(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_y\text{Si}_z$. A macroestrutura do lingote obtido após a remoção do molde resfriador de aço carbono (substrato) pode ser vista na Figura 51.

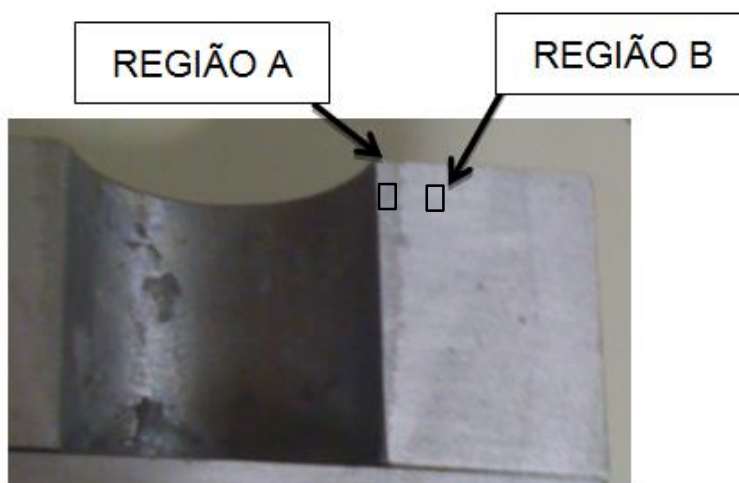


Figura 51 – Macroestrutura do lingote obtido
Fonte: O Autor

Observa-se na macroestrutura (Figura 51), a formação de diferentes regiões ao longo do perfil radial do lingote. A superfície cilíndrica interna (região A) representa o contato com o molde de aço carbono que foi removido no corte do lingote. Conforme foi visto no item 2.4, quando a concentração de Fe é fixada acima do nível de formação do eutético ternário Al-Si-Fe (0,8% Fe), faz com que a liga fundida supersaturada tenha pouca tendência em interagir com a matriz de aço desprotegida (Apelian, D. 2009). Portanto, conforme previsto pela literatura, não foi observado nenhum tipo de interação entre a interface alumínio/molde de aço carbono.

As composições químicas da região A e a adjacente (região B) são apresentadas na Tabela 10. Observa-se que ambas possuem composições químicas diferentes da composição inicial C₀.

Tabela 10 - Composição química da liga C₀ e das regiões A e B (% em peso).

MÉDIA DAS COMPOSIÇÕES QUÍMICAS							
	Cu	Si	Mg	Fe	Mn	Ni	Cr
Liga C ₀	3,054	7,678	0,73	1,412	0,281	0,414	0,147
Região A	3,935	12,621	0,491	<2,989	<2,783	0,344	0,475
Região B	2,631	6,306	0,717	0,624	0,082	0,397	0,024

Fonte: O Autor.

Na região A, em contato com o tubo trocador de calor, os teores de Si, Fe, Cr e Mn atingiram valores elevados em relação à liga inicial C₀. Já a região B, mostra redução de todos os elementos químicos em relação à composição inicial. De acordo com o estudo no item 4.1, é esperado para a liga C₀ a formação primária do intermetálico $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_4\text{Si}_2$. Portanto, é previsto um consumo simultâneo destes elementos químicos na proporção estequiométrica de formação desta fase primária. Assim sendo, a formação do intermetálico primário pode provocar uma diminuição destes elementos no banho fundido adjacente (MAKHLOUF, et al. 2002, p. 15).

4.2.1 Caracterização da Região A de Contato com o Molde Resfriador

A Figura 52 mostra a microestrutura da região A de contato com o molde resfriador. Conforme previsto no item 4.1, e devido às condições térmicas impostas ao processo de solidificação (discutidas no item 3.3), proporcionou-se a esta região

uma intensa formação do intermetálico primário $\alpha\text{-Al}_x(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_y\text{Si}_z$ de morfologia poligonal. Com base em uma contagem em malha de 800 pontos, verificou-se que a percentagem desta fase primária $\alpha\text{-Al}_x(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_y\text{Si}_z$ formada nesta região A foi de 53%.

Esta fase primária está bem caracterizada na micrografia obtida por MEV mostrada na Figura 53 “a)”. Com o intuito de analisar a distribuição dos elementos químicos no intermetálico primário $\alpha\text{-Al}_x(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_y\text{Si}_z$ foi realizado um mapeamento detalhado MEV-EDS, e os resultados são mostrados na Figura 53 “b) – h)”.

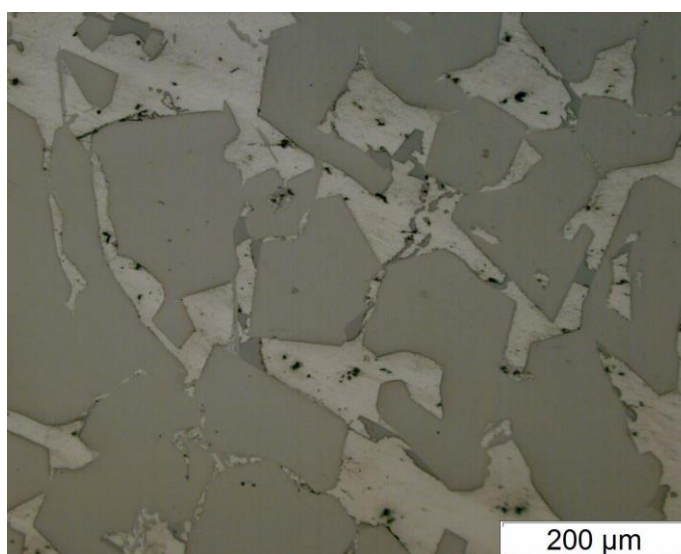


Figura 52 – Micrografia da região A de contato com o tubo resfriador obtida por microscopia óptica.

Fonte: O Autor

Nota-se na Figura 53 “b) – e)” a presença significativa dos elementos Al, Fe, Mn e Cr na fase α . No entanto a presença do elemento Si (Figura 53 “h)”) não ficou tão clara; o que é esperado, uma vez que este elemento possui uma concentração menor no intermetálico primário $\alpha\text{-Al}_x(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_y\text{Si}_z$ (MAKHLOUF, et al. 2002, p. 15). A análise por EDS, mostrada na Tabela 11, comprova que este intermetálico trata-se de um componente típico $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_4\text{Si}_2$.

Este resultado confirma a formação do mesmo composto estequiométrico $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_4\text{Si}_2$ identificado na amostra da liga C_0 analisada pelo DSC (solidificada a $5^\circ\text{C}/\text{min}$), visto no item anterior (Tabela 8). Isto comprova que a composição química estequiométrica desta fase não foi alterada pelo processo de solidificação radial tipo *outward* empregado.

Tabela 11 - Composição química das fases identificadas na região A analisadas por EDS.

FASES IDENTIFICADAS	PESO (%)							ATÔMICO (%)						
	Al	Fe	Mn	Cr	Si	Cu	Ni	Al	Fe	Mn	Cr	Si	Cu	Ni
$\text{Al}_{15}(\text{Fe,Mn,Cr})_4\text{Si}_2$	60,5	20,9	4,9	4,9	8,7	-	-	72,1	12	2,9	3	10	-	-
Si	1.1	-	-	-	98.9	-	-	1.1	-	-	-	98.9	-	-
Al_2Cu	50,2	-	-	-	-	49,8	-	70,4	-	-	-	-	29,6	-
$\text{Al}_3\text{Cu}_2\text{Ni}$	44,5	-	-	-	-	-	13	64,9	-	-	-	-	26,3	8,7

Fonte: O Autor.

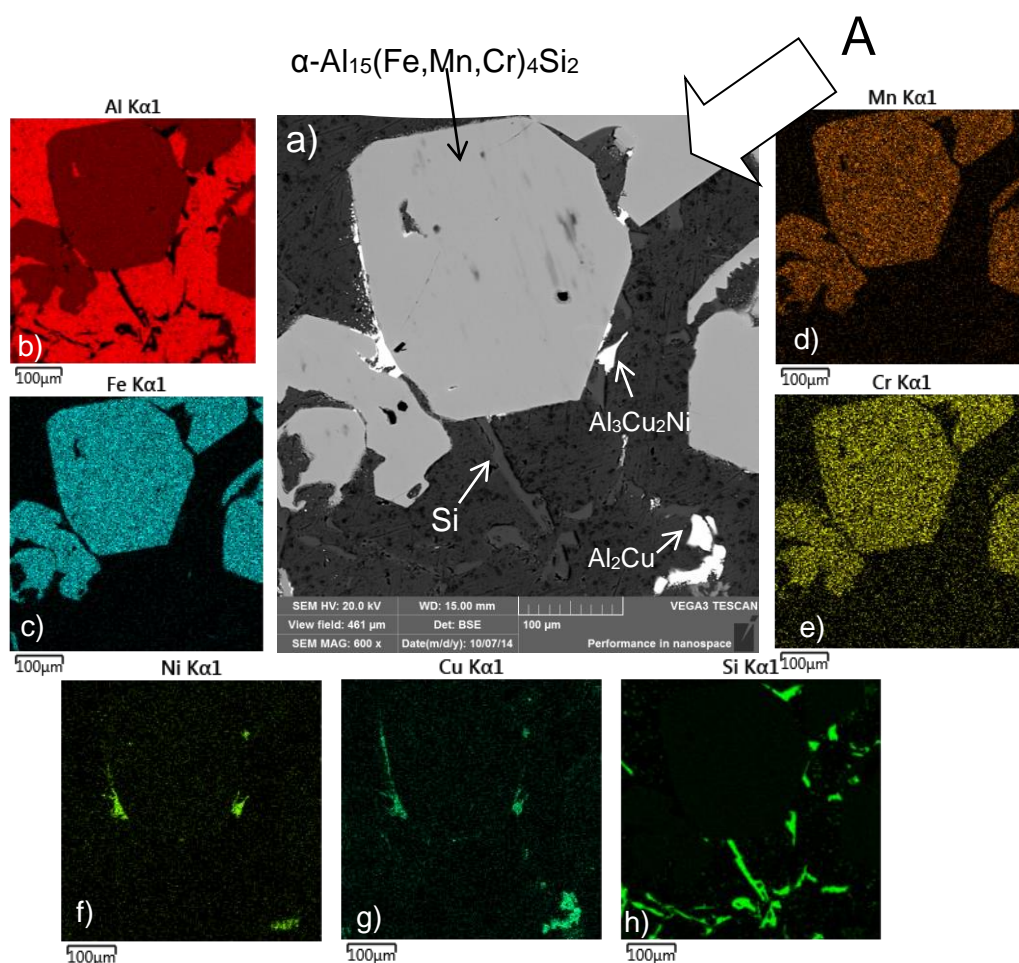


Figura 53 – Mapeamento MEV-EDS das fases obtidas na Região A de contato com o molde resfriador: a) imagem MEV; b) mapeamento Al; c) mapeamento Fe; d) mapeamento Mn; e) mapeamento Cr; f) mapeamento Ni; g) mapeamento Cu; h) mapeamento Si.

Fonte: O Autor

Pode-se perceber também na Figura 53 “b)” que a fase primária está envolvida por grãos de α -Al. Isto pode ser explicado devido ao consumo de elementos químicos, tais como, Fe, Mn, Cr e Si na interface deste intermetálico. Ou seja, a composição química local é deslocada para o lado do Al no diagrama de fases, facilitando a formação primária de α -Al em torno deste intermetálico (TIMELLI et al., 2015). Yang

et al., (2014) utilizando ultramicrotomia 3D MEV e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, propôs que as partículas primárias do intermetálico α -AlFeMnSi podem atuar como substratos potentes e eficazes para a nucleação heterogênea de α -Al.

Ainda na Figura 53 “f), g) e h)” é observado a presença Ni, Cu e Si na região interdendrítica. Trata-se de três compostos eutéticos previstos no item 4.1, e de acordo com a análise por EDS (Tabela 11) são eles Al_2Cu , $\text{Al}_3\text{Cu}_2\text{Ni}$ e (Si).

A Figura 54 mostra uma análise por difratometria de raios X ($\text{Cu-K}\alpha$) da região A; de contato com o molde resfriador. Com base em todo o estudo de formação de fases da liga Co AlSiCuFeMnCr feito no item 4.1, esta análise confirma, portanto, a formação das mesmas fases $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe,Mn,Cr})_4\text{Si}_2$, $\alpha\text{-Al}$, Si, Al_2Cu e $\text{Al}_3\text{Cu}_2\text{Ni}$ previstas anteriormente.

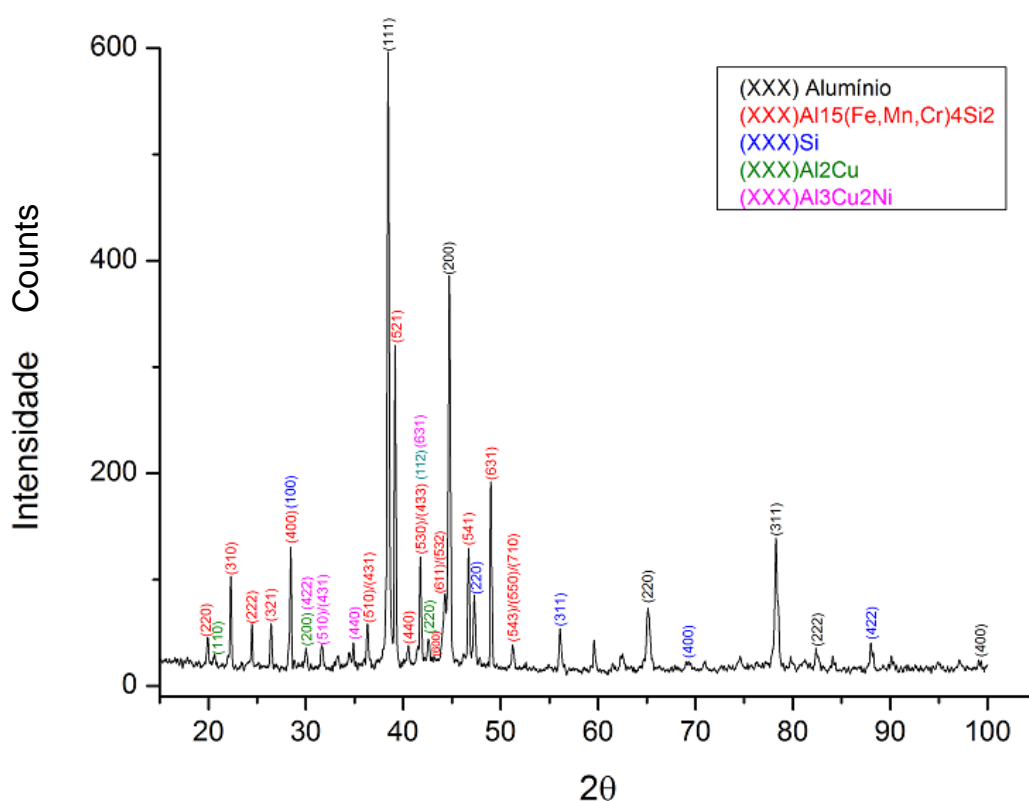


Figura 54 – Espectro de difração de raios-X da Região A de contato com o molde resfriador.
Fonte: O Autor

Nota-se na Figura 54, que os picos referentes aos planos (521) e (631) da fase intermetálica primária $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe,Mn,Cr})_4\text{Si}_2$ apresentaram uma alta intensidade. Esta fase foi identificada com estrutura cúbica de corpo centrado e parâmetro de rede $a=12,60 \text{ \AA}$. Conforme foi visto no item anterior, trata-se do mesmo parâmetro de rede

identificado para esta fase solidificada a 5 °C/min. Portanto, este resultado comprova que o parâmetro de rede e a estrutura cristalina do intermetálico $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_4\text{Si}_2$ não foi alterado pelo processo de solidificação controlada tipo *outward* empregado neste trabalho.

Continuando a caracterização microestrutural da região A, foi observado dentro desta região uma transição na morfologia poligonal para dendrítica e dendrítica para poligonal do intermetálico primário $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_4\text{Si}_2$ na faixa de 2-4 mm de distância da região de contato com o molde resfriador. A Figura 55 mostra a microestrutura dendrítica desta região a 4 mm de distância da região de contato com o molde resfriador. A análise por EDS, mostra que este intermetálico trata-se do mesmo componente $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_4\text{Si}_2$.

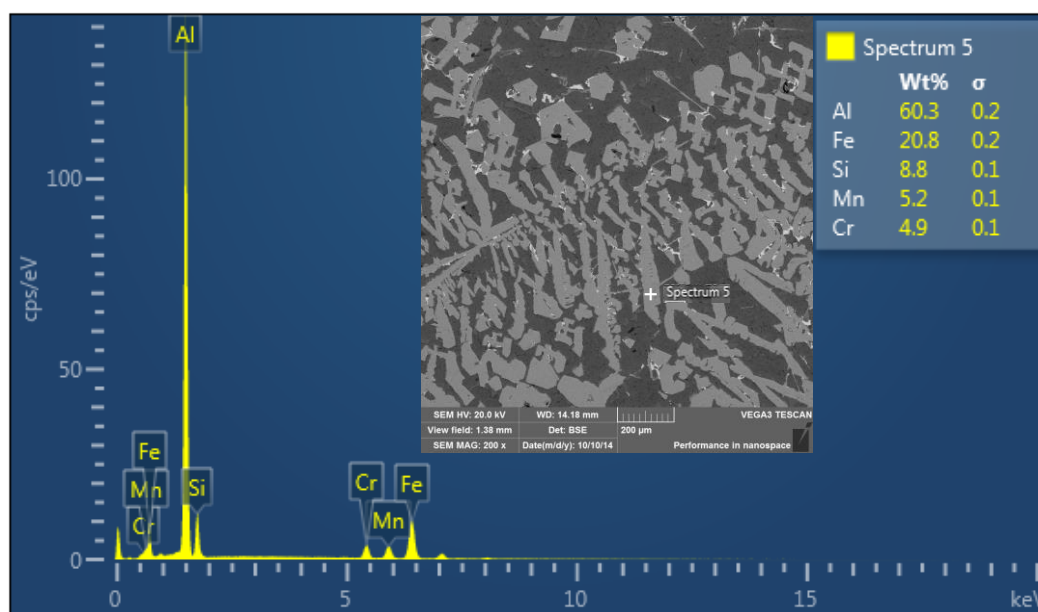


Figura 55 – Micrografia da Região A a 4 mm da região de contato com o molde resfriador (mostrando a morfologia dendrítica do intermetálico $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_4\text{Si}_2$) obtida por MEV e análise por EDS do intermetálico primário $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_4\text{Si}_2$.

Fonte: O Autor

Conforme foi visto no item 2.5.4, o intermetálico primário $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_4\text{Si}_2$ apresenta uma morfologia poliedral; no entanto, pode-se desenvolver uma morfologia dendrítica (BACKERUD et al. 1990, p. 78), (GAO et al., 2013).

A partir do conceito, em que o crescimento das partículas de $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_4\text{Si}_2$ é controlado por difusão (YANG et al., 2015) e, portanto, se dá em função da temperatura de manutenção do banho fundido. No início do processo de

solidificação, a temperatura ao redor do molde resfriador foi ajustada próximo a temperatura de formação do intermetálico primário $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe,Mn,Cr})_4\text{Si}_2$. Como as condições térmicas impostas ao processo de solidificação ocorreram a partir de patamares térmicos (e este patamar térmico foi mantido no início do processo de solidificação), conseqüentemente, isto levou a uma intensa formação deste intermetálico primário α com morfologia poliedral na região de contato com o molde resfriador, visto na Figura 52 e caracterizado na Figura 53.

Porém, durante o crescimento desta camada A; observou-se o surgimento de dendritas de 0,6 milímetros de comprimento. Posteriormente, o intermetálico primário $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe,Mn,Cr})_4\text{Si}_2$ na interface entre as regiões A e B, a uma distância entre 4-5 mm da região de contato com o molde resfriador, volta a apresentar morfologia poliedral, conforme pode ser observado na Figura 56.

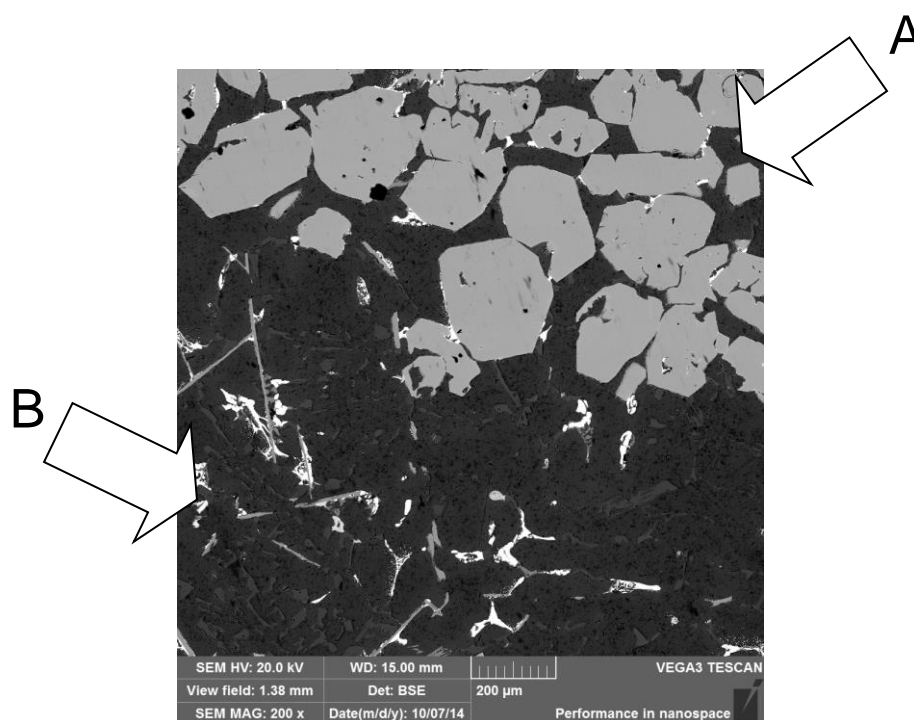


Figura 56 – Micrografia da interface entre as Regiões A e B a 4 mm da região de contato com o molde resfriador obtida por MEV mostrando a morfologia poliedral do intermetálico primário $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe,Mn,Cr})_4\text{Si}_2$.

Fonte: O Autor

De acordo com Müller, A. (2002), este tipo de transição microestrutural progressiva, trata-se de um mecanismo de transição complexo, causado pela

acumulação de soluto, redução dos gradientes térmicos no líquido e agitação mecânica do mesmo.

Já quando as variações de morfologia ocorrem a partir da taxa de resfriamento, este intermetálico α tende a apresentar variações na composição química. Segundo Kaufman (2004), quando o processo de solidificação ocorre em taxas de resfriamento mais lentas, os intermetálicos (que são formados pelo fenômeno de difusão) apresentam uma morfologia mais grosseira (dendrítica). Já em taxas mais elevadas de resfriamento, resulta em partículas menores e mais finas, além de resultar em maiores graus de solução sólida. Isto está de acordo com o trabalho de Backerud et al. (1990), visto no item 2.5.4, que demonstrou algumas variações de morfologia e composição química do intermetálico primário $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ em relação a taxa de resfriamento.

No entanto, pode-se observar que comparando a microanálise por EDS do intermetálico primário $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_4\text{Si}_2$ de morfologia poliedral (Tabela 11), com a microanálise desta fase com morfologia dendrítica (Figura 55), não foi observada nenhuma mudança significativa com relação a composição química estequiométrica das mesmas.

Portanto, o uso de um processo de solidificação controlada específico, capaz de promover mecanismos de convecção forçada no banho fundido e, conseqüentemente, causar mudanças nos gradientes térmicos no líquido, demonstrou ser uma potencial ferramenta para controle da morfologia do intermetálico primário $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_4\text{Si}_2$ mantendo sua estequiometria.

4.2.2 Caracterização da Região Adjacente B

Conforme foi visto no item 4.2 (Tabela 10), a Região B apresentou uma redução de todos os elementos químicos em relação à composição C_0 . Destacam-se a redução de 55% de Fe, 70% de Mn, 83% de Cr e 17% de Si. Ou seja, conforme foi previsto (MAKHLOUF, et al. 2002, p. 15), a intensa formação do intermetálico primário $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_4\text{Si}_2$ provocou uma diminuição destes elementos no banho fundido adjacente. A partir disto, a sequência de formação de fases para região B, não se equivale à sequência definida no item 4.1 (Quadro 3) para a liga C_0 , uma vez que,

trata-se de uma nova composição química, com baixos teores dos elementos de transição Fe, Mn e Cr.

Ao plotarmos a composição química da Região B (Tabela 10) no diagrama de equilíbrio de fases simplificado do sistema Al-Si-Fe (Figura 57), pode-se verificar que esta composição encontra-se dentro do campo de formação da fase α -Al (reação 1 indicada na Figura 57). Ou seja, ao contrário da Região A, não é esperado para a Região B a formação do intermetálico primário α -Al₁₅(Fe,Mn,Cr)₄Si₂, uma vez que, quase todo Mn e Cr foi consumido por este intermetálico na Região A.

A reação 2 indicada no diagrama da Figura 57, mostra a formação de plaquetas de β -Al₅FeSi a partir de uma reação pró-eutética. Logo em seguida, a reação 3 indica um eutético ternário (L → Al + Si + β -Al₅FeSi). No entanto, perto do final da solidificação, da mesma maneira que foi prevista para a região A e, uma vez que, a Região B apresenta consideráveis concentrações de Ni, Cu e Mg, é previsto a formação da fase Al₂Cu e de fases complexas de baixo ponto de fusão, tais como Al₅Mg₈Si₆Cu₂ e Al₃Cu₂Ni (BACKERUD et al., 1990, p. 72).

A Figura 58 mostra a microestrutura da Região B a 10 mm de distância da região de contato com o molde resfriador. Ao contrário da região A, não foi observado a formação do intermetálico primário α -Al₁₅(Fe,Mn,Cr)₄Si₂.

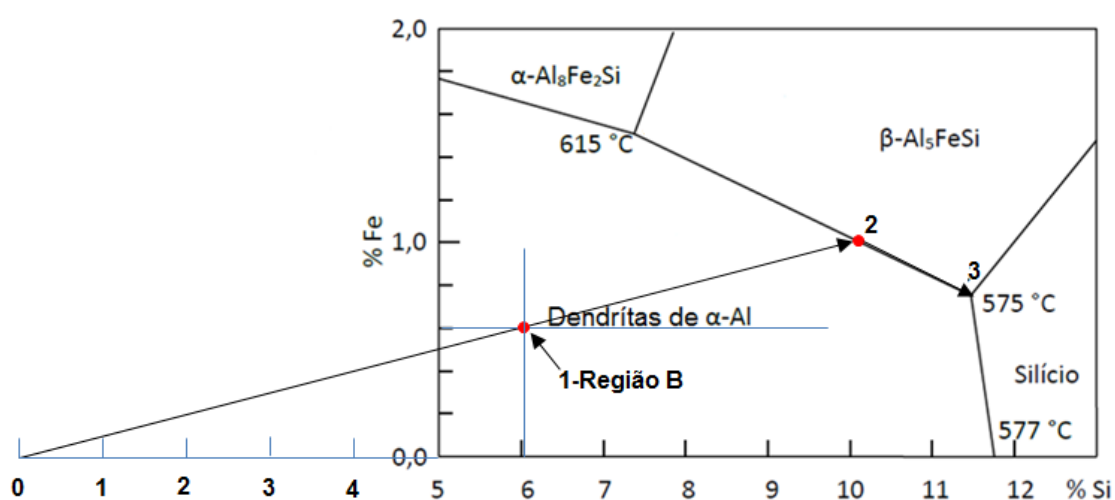


Figura 57 – Projeção da superfície liquidus do diagrama de equilíbrio de fases do sistema Al-Si-Fe.

Fonte: Adaptado de BACKERUD, L. et al., 1990, p. 81.

Nota-se na Figura 58, e conforme previsto pelo diagrama de fases Al-Si-Fe (Figura 57), que a região B é formada por grãos primários de α -Al com a presença de

fases eutéticas nas regiões interdendríticas. Analisando as fases desta região B, e comparando-as com micrografias disponíveis na literatura referente às ligas do sistema Al-Si-Fe(Cu) (Tanski, T. et al; 2010, p. 64-71 ; Labisz, K. et al; 2009, p. 309-316 ; Rios, C. T. et al; 2002, p. 3599-3606 ; MOUTINHO, D. J. C., 2012), são morfologias características das fases Al_2Cu , $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$, $\text{Al}_5\text{Mg}_8\text{Si}_6\text{Cu}_2$, $\text{Al}_3\text{Cu}_2\text{Ni}$ e (Si). Estas fases estão bem caracterizadas na micrografia obtida por MEV mostrada na Figura 59 “a”).

A composição química das fases presentes foram analisadas por EDS (Figura 59 “b-f”)), confirmando que estas fases são típicas $\alpha\text{-Al}$, Si, $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$, Al_2Cu , $\text{Al}_5\text{Mg}_8\text{Si}_6\text{Cu}_2$ e $\text{Al}_3\text{Cu}_2\text{Ni}$.

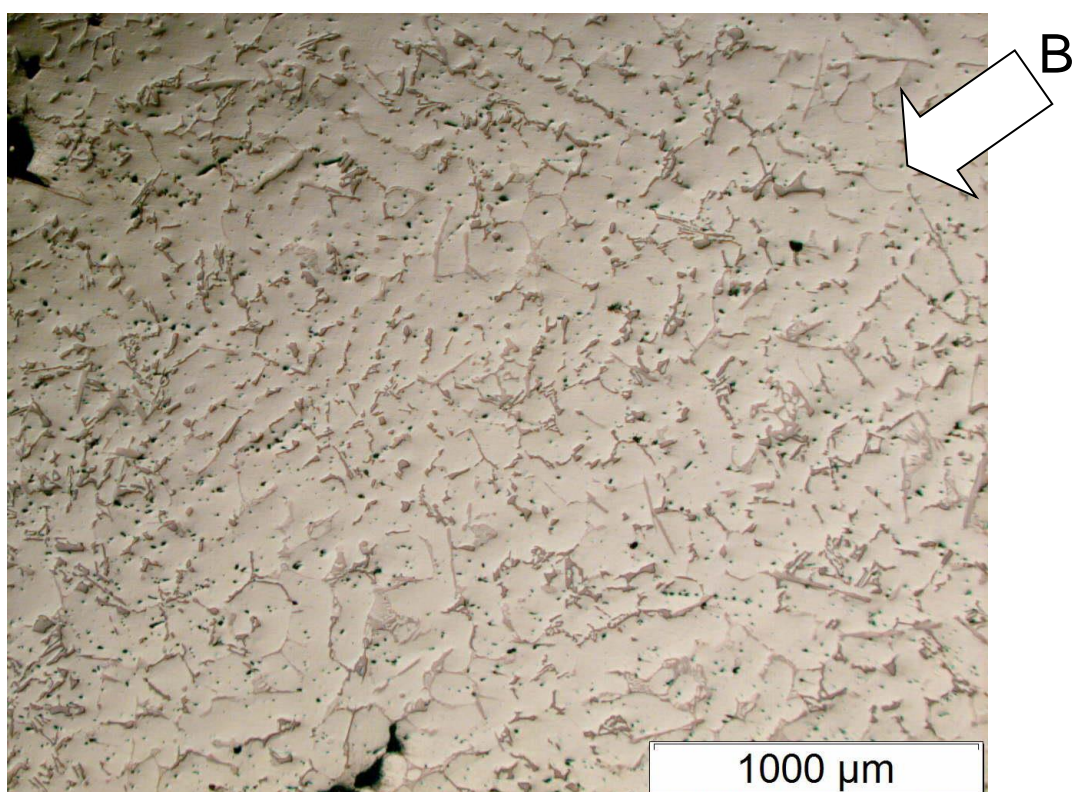
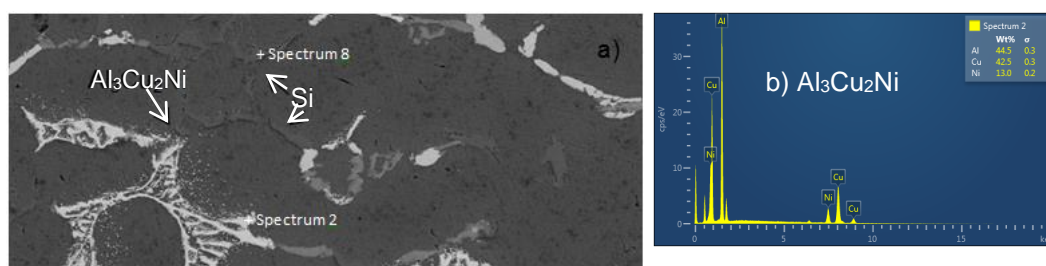


Figura 58 – Micrografia da região B a 10 mm da região de contato com o molde resfriador mostrando a homogeneidade desta região.

Fonte: O Autor



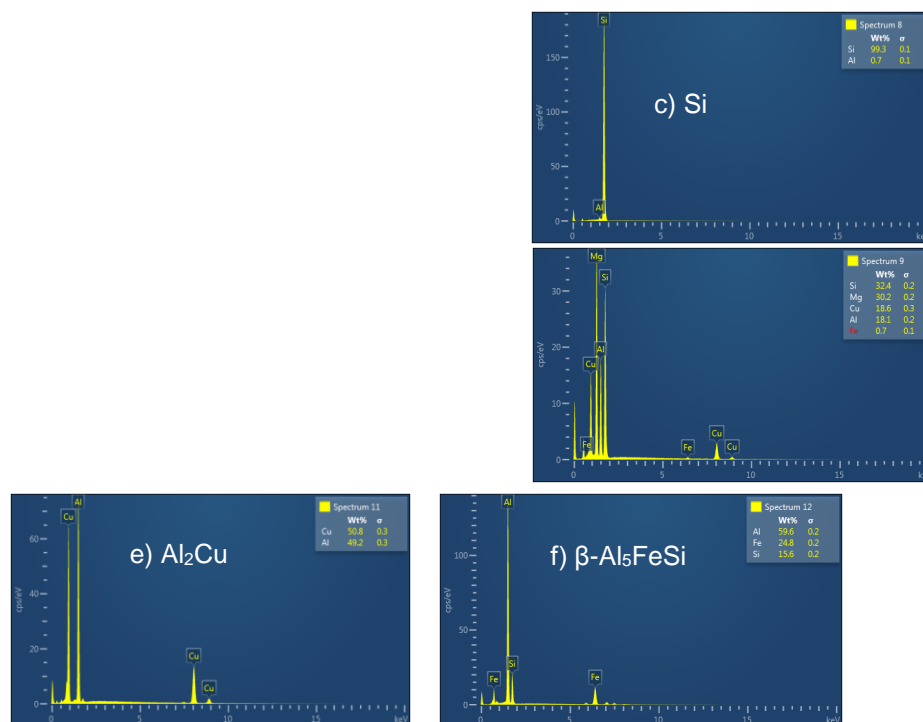


Figura 59 – Micrografia da Região B obtida por MEV (a); e microanálises por EDS das fases: b)Al₃Cu₂Ni; c)Si; d)Al₅Mg₈Si₆Cu₂; e)Al₂Cu e f)β-Al₅FeSi. Fonte: O Autor

Pode-se observar na Figura 58 “a)” que o processo de solidificação controlada tipo *outward* empregado neste trabalho, não teve influência no posicionamento das fases previstas para esta região e, portanto, a solidificação na Região B seguiu o previsto pelo diagrama de fases Al-Si-Fe.

4.3 INFLUÊNCIA DA FORMAÇÃO DO INTERMETÁLICO PRIMÁRIO α -Al₁₅(Fe,Mn,Cr)₄Si₂ NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DA LIGA AlSiCuFeMnCr

A microdureza Vickers da fase α -Al₁₅(Fe,Mn,Cr)₄Si₂ apresentou valor médio de 909 HV. Este valor de microdureza é aproximadamente duas vezes o valor encontrado por Tillová et al., (2012) para o intermetálico α -Al₁₅(Fe,Mn)₃Si₂. Estas variações, conforme é mostrado na Tabela 12, podem ser associadas às concentrações de Fe, Mn, Cr em solução sólida nesta fase. No seu estudo, Tillová et al., (2012) encontrou o valor de 483 HV para α com 13,4% de Fe em solução sólida; no entanto, para α com 20,9% de Fe em solução sólida, foi encontrado um valor de 909 HV.

Tabela 12 - Composição química do intermetálico $\alpha\text{-Al}_2(\text{Fe,Mn,Cr})_y\text{Si}_z$ e microanálise HV disponível na literatura.

AUTORES	FASES IDENTIFICADAS	HV 0,01	PESO (%)					
			Al	Fe	Mn	Cr	Si	Cu
NESTE TRABALHO	$\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe,Mn,Cr})_4\text{Si}_2$	909	60,5	20,9	4,9	4,9	8,7	-
TILLOVÁ, 2012	$\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Cu,Fe,Mn})_3\text{Si}_2$	483	61	13,4	13,6	-	10,3	2,6

Com o intuito de avaliar qualitativamente a fragilidade do intermetálico primário $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe,Mn,Cr})_4\text{Si}_2$, realizou-se uma micro-identação próxima ao contorno de grão (Figura 60). Observa-se a formação de fissuras, que também foram observadas por Chen et al., (2010) por nanoidentação. Segundo este autor, estas trincas estão associadas à fragilidade intrínseca deste intermetálico.

A dureza Rockwell B nas regiões A e B são mostradas na Tabela 13. Observa-se que a região (B) apresenta menor valor de dureza do que a região A. Isso pode ser explicado por ter sido a região com menor teor de soluto sendo composta por fase Al primário.



Figura 60. Fissuras geradas por indentação mostrando a fragilidade do intermetálico $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe,Mn,Cr})_4\text{Si}_2$.

Fonte: O Autor

Tabela 13 – Dureza Rockwell B das regiões (A) e (B).

DUREZA ROCKWELL B	
Região A	Região B
80	28

Fonte: O Autor.

Portanto, o efeito desta elevada dureza da fase intermetálica- α influenciou nas propriedades mecânicas da liga solidificada, onde, a região A rica em α - $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_4\text{Si}_2$ apresentou um valor de dureza (80 HRB) 2,8 vezes maior do que a dureza da região B (28 HRB).

4.4 INFLUÊNCIA DA FORMAÇÃO DO INTERMETÁLICO PRIMÁRIO α - $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_4\text{Si}_2$ NA DIFUSIVIDADE TÉRMICA DA LIGA AISiCuFeMnCr

A difusividade térmica do intermetálico primário α - $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_4\text{Si}_2$ não está definida na literatura.

Dada à importância da difusividade térmica em projetos tecnológicos, o presente trabalho avaliou esta propriedade utilizando a técnica de fotoacústica. Tomou-se aqui o cuidado de garantir a repetitividade dos dados. Para isto, cada amostra (mostradas no item 3.5.2) foi posicionada na célula e avaliada dos dois lados, lembrando-se da repetitividade (item 3.5.2) utilizada nos ensaios e que o mesmo foi realizado na faixa de modulação entre 25 a 70 Hz.

A Figura 61-a mostra a amplitude do sinal OPC normalizado para a amostra de contato com o molde resfriador (amostra 1 – região A) numa escala logarítmica. A plotagem logarítmica indica que o modelo de difusão térmica ($f^{-1.5}$) é válido na faixa de frequência de 28-50 Hz.

A Figura 61-b é um gráfico semi-logarítmico da amplitude normalizada para a amostra 1 – região A (mesma amostra da Figura 61-a) em função da raiz quadrada da frequência de modulação. Na gama de frequência de 30-41 Hz, a amplitude do sinal é dominado por um comportamento exponencial, $\sim \exp(-bf^{1/2})$, como previsto pelo modelo de difusão térmica (Equação 4) para uma amostra de espessura termicamente grossa. Depois de encontrar a variável b através do ajuste do sinal fotoacústico, a difusividade térmica foi calculada.

Dependendo do coeficiente de expansão térmica linear e da espessura da amostra, uma contribuição termoelástica pode aparecer no regime de espessura termicamente grosso (PERONDI et al., 1987). No entanto, esta contribuição é apenas relevante em frequências acima das utilizadas no ajuste do presente experimento, por isso pode ser teoricamente ignorado.

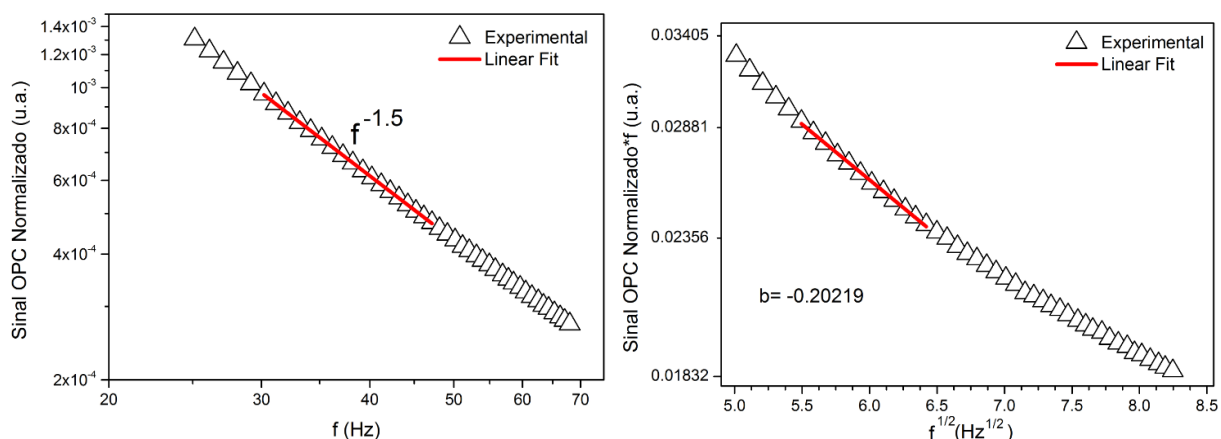


Figura 61 – Varredura de frequência para a amostra 1 da Região A de contato com o molde resfriador: a) Típica amplitude do sinal fotoacústico normalizada (S) em função da frequência de modulação, e b) típico ajuste linear do sinal OPC normalizado multiplicado por f em função da raiz quadrada de f.

Fonte: O Autor

O Quadro 4 apresenta os resultados obtidos e o valor médio para cada amostra em função da distância do molde resfriador. O desvio padrão informado foi calculado conforme o erro experimental do valor de b na Equação 4 usando a fórmula padrão para propagação de erros.

Observa-se que a região A de contato com o molde resfriador apresentou uma difusividade térmica média ($31,3 \pm 0,2 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$) aproximadamente 50% menor do que a região adjacente B ($63,6 \pm 0,3 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$). Isto pode estar associado à intensa formação do intermetálico primário $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_4\text{Si}_2$ na região A, conforme foi caracterizado no item 4.2.

Nota-se também no Quadro 4, que as amostras 4 e 5 (de espessuras diferentes) referentes a região B não apresentaram diferenças nos valores de difusividade térmica médio, mostrando um bom funcionamento da técnica OPC.

AMOSTRA	DISTÂNCIA DA REGIÃO DE CONTATO COM O MOLDE RESFRIADOR (mm)	LADO	b	DIFUSIVIDADE (α) ($\times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$)	DIFUSIVIDADE MÉDIA ($\times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$)	
1 REGIÃO A	0	1	-0,20399	30,9228	31,0 \pm 0,2	31,3 \pm 0,2
			-0,20219	31,4759		
			-0,20452	30,7628		
	0,64	2	-0,20199	31,5382	31,6 \pm 0,2	

			-0,20192	31,5601		
			-0,20183	31,5883		
2 INTERFACE REGIÃO A/B	4	1	-0,20737	34,5798	34,9 ±0,2	34,8 ±0,2
			-0,20603	35,0310		
			-0,20602	35,0344		
	4,688	2	-0,20629	34,9428	34,8 ±0,2	
			-0,20744	34,5564		
			-0,2062	34,9733		
3 INTERMEDIÁRIA	6	1	-0,16677	58,2304	57,6 ±0,3	57,6 ±0,3
			-0,16794	57,4219		
			-0,16823	57,2241		
	6,718	2	-0,16815	57,2786	58,0 ±0,3	
			-0,16759	57,6620		
			-0,16577	58,9351		
4 REGIÃO B	10	1	-0,16147	66,3378	63,9 ±0,3	63,6 ±0,3
			-0,16665	62,2779		
			-0,16554	63,1159		
	10,742	2	-0,16682	62,1511	63,2 ±0,4	
			-0,16198	65,9207		
			-0,16771	61,4932		
5 REGIÃO B	13	1	-0,23515	65,6544	63,5 ±0,2	63,9 ±0,2
			-0,24674	59,6314		
			-0,23569	65,3539		
	14,076	2	-0,23652	64,896	64,2 ±0,2	
			-0,23963	63,2225		
			-0,23729	64,4756		

Quadro 4 - Valores da difusividade térmica para as diferentes regiões formadas ao longo do perfil radial do lingote obtido no processo de solidificação radial tipo *outward*.

Fonte: O Autor

A partir deste valor médio de difusividade térmica encontrado para a amostra 1 da Região A ($31,3 \pm 0,2 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$), pode-se fazer uma verificação da dependência do sinal fotoacústico com a frequência, após a frequência de corte f_c (Equação 3).

Neste contexto, a partir da Equação 3 e do valor médio de difusividade térmica encontrado ($31,3 \pm 0,2 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$), a frequência de corte calculada para a amostra 1 (Região A) é de $f_c = 24 \text{ Hz}$. Conforme foi visto na Figura 61-a, percebe-se que a região acima da frequência de corte, de 28-50 Hz, apresenta uma dependência do sinal de $f^{1.5}$. Este resultado mostra o comportamento esperado para a geração do sinal fotoacústico no regime termicamente grosso ($l_s \alpha_s \gg 1$) do processo de difusão térmica. Assim sendo, confirmou-se que a amplitude do sinal na faixa de frequência de 30-41

Hz (ajustada na Figura 61-b) está dentro das condições do regime termicamente grosso e, portanto, pode ser analisada pelo comportamento exponencial, $\sim \exp(-bf^{-1/2})$, conforme previsto pelo modelo de difusão térmica (Equação 4) para uma amostra de espessura termicamente grossa.

A Figura 62 mostra o comportamento da difusividade térmica em função da distância da região de contato com o molde resfriador. A evolução da difusividade térmica média apresenta uma tendência de aumento conforme se distancia da região de contato com molde resfriador.

Isto pode ser explicado pelo gradiente químico presente ao longo deste material obtido pelo processo *outward*. Conforme foi visto no item 4.2 (Tabela 10), a região A apresenta altos teores de Fe, Mn, Cr e Si (devido a intensa formação do intermetálico primário $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_4\text{Si}_2$) e a região adjacente B uma menor concentração de soluto formada por Al primário.

Nota-se, que a partir de 4 mm de distância do molde, tem-se um significativo aumento da difusividade térmica do lingote obtido. Conforme foi discutido no item 4.2.1 e visto na Figura 56, esta distância (4mm) é referente a interface entre as Regiões A (rica em $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_4\text{Si}_2$) e a adjacente B (formada por Al primário).

Observa-se também na Figura 62, que a partir de 10 mm de distância da região de contato com o molde resfriador, o comportamento da difusão térmica média tende-se a uma saturação. Isto é devido à homogeneidade química da Região B formada por Al primário (caracterizada no item 4.2.2).

Portanto, estes resultados mostram que o intermetálico primário $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_4\text{Si}_2$ apresenta uma significativa influência na difusividade térmica da liga de alumínio AlSiCuFeMnCr.

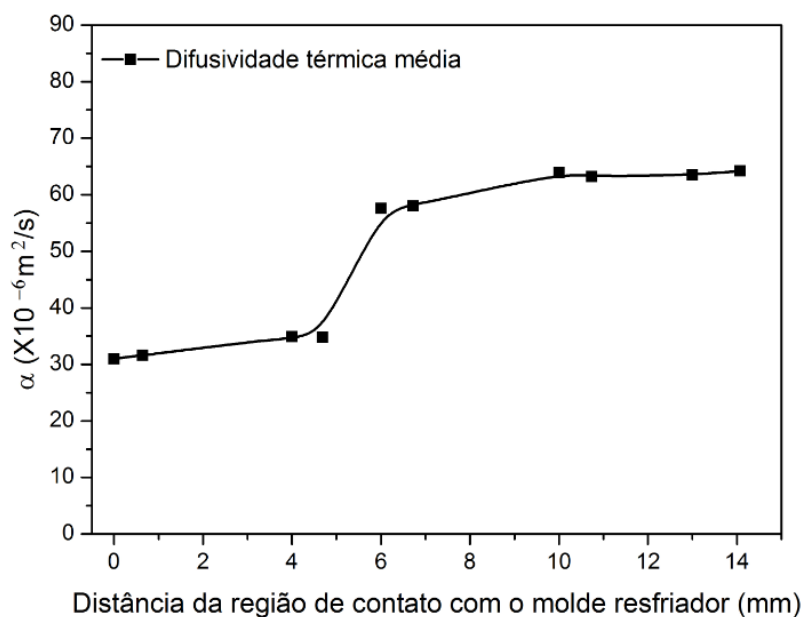


Figura 62 – Difusividade térmica média em função da distância da região de contato com molde resfriador.

Fonte: O Autor

Deste modo, a difusividade térmica do lingote obtido neste trabalho tende a ser crescente em direção ao seu interior, o que o torna um material de engenharia especial com potenciais aplicações tecnológicas.

Conforme foi visto no item 3.5.1.2, as bases (padrões) de referências para os resultados de difusividade térmica encontrados para as diferentes regiões obtidas na liga AlSiCuFeMnCr, foram três amostras de um mesmo lingote de alumínio de 99% de pureza (Tabela 5).

A Tabela 14 mostra os resultados obtidos para a liga de alumínio de elevada pureza. O valor médio encontrado foi de $93,4 \pm 0,3 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$. Este valor é bem próximo do valor encontrado na literatura de $93,28 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ (ALMOND et al., 1996).

Tabela 14 – Valores da difusividade térmica para liga de alumínio de 99% de pureza.

AMOSTRA	ESPESSURA (μm)	b	DIFUSIVIDADE (α) (X10 ⁻⁶ m ² /s)
Al892	892	-0,16330	93,733
Al960	960	-0,17664	92,790
Al1116	1116	-0,20430	93,741
Média		-0,18141	93,4 ±0,3 X10⁻⁶ m²/s

Fonte: O Autor

Observa-se também que a difusividade não se alterou em função das diferentes espessuras analisadas. Este resultado mostra que o sistema OPC implementado está calibrado e mostrou ser uma eficiente técnica para estudos em materiais multicamadas.

A partir desta técnica, foi possível associar a influência da formação do intermetálico $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_4\text{Si}_2$ à difusividade térmica da liga Al-Si-Cu-Fe-Mn-Cr estudada.

Ressaltando que este valor médio encontrado para esta região rica em $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_4\text{Si}_2$ ($31,3 \pm 0,2 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$) é aproximadamente 33% menor do que o valor encontrado na literatura para o alumínio puro ($93,28 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$) e aproximadamente 60% maior do que a difusividade térmica de um aço AISI 1010 ($18,80 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$) (ALMOND et al., 1996).

Estes resultados também levam a propor que, mesmo com uma extração de calor controlada do sistema de resfriamento, a taxa de resfriamento durante o crescimento desta camada rica em $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_4\text{Si}_2$ é baixa, visto que a difusividade térmica do alumínio diminuiu 33% ($31,3 \pm 0,2 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$) com a presença deste intermetálico.

5 CONCLUSÕES

A formulação da liga de alumínio multicomponentes de composição aproximada Al 8Si 3Cu 1,5Fe 0,3Mn 0,7Mg denominada (C₀), foi adequada para os objetivos do trabalho. Após refundida e solidificada a 5°C/min, esta liga mostrou a presença das fases α -Al₁₅(Fe,Mn,Cr)₄Si₂, α -Alumínio, β -Al₅FeSi, (Si), Al₂Cu, Al₅Mg₈Si₆Cu₂ e Al₃Cu₂Ni tradicionais em ligas de alumínio comerciais. O intermetálico primário α -Al₁₅(Fe,Mn,Cr)₄Si₂ (solidificado a 5°C/min⁻¹) apresentou morfologia poliedral e por DRX foi identificada a estrutura cúbica de corpo centrado e parâmetro de rede a=12,60 Å.

A solidificação controlada tipo *outward*, utilizando um molde resfriador de aço carbono e sistema rotacional, promoveu a segregação química de duas regiões no lingote solidificado (A e B). As fases identificadas na liga C₀ ficaram distribuídas entre estas regiões.

Houve intensa formação primária do composto intermetálico α -Al₁₅(Fe,Mn,Cr)₃Si₂ na região de contato com o substrato (região A) e devido a isto, na região (B) houve a supressão de Fe, Mn, Cr e Si com redução de 55% de Fe, 70% de Mn, 83% de Cr e 17% de Si em relação à liga inicial C₀.

Análises do parâmetro de rede e da estequiometria do intermetálico primário α -Al₁₅(Fe,Mn,Cr)₄Si₂ depositado, permaneceram idênticos ao da liga inicial C₀. A microdureza Vickers da fase α -Al₁₅(Fe,Mn,Cr)₄Si₂ apresentou valor médio de 909 HV com 20,9% de Fe em solução sólida.

O uso do sistema de solidificação controlada, provocou uma transição na morfologia (poligonal para dendrítica) do intermetálico primário α -Al₁₅(Fe,Mn,Cr)₄Si₂ mantendo a relação estequiométrica; o que não era esperado pela literatura.

Finalmente; a camada (A) apresentou um valor de dureza de 80 HRB; 2,8 vezes maior do que a dureza da região B (28 HRB) adjacente; e uma difusividade térmica média de $31,3 \pm 0,2 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, maior que a do aço e aproximadamente 50% menor do que a região B ($63,6 \pm 0,3 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$).

Assim, para potenciais aplicações tecnológicas com as camadas de alumínio A e B, intrinsecamente aderidas pelo processo da solidificação, o presente trabalho aponta para o uso em produtos mecânicos onde ocorrem desgaste e geração de calor.

Isto decorre das características térmicas e de dureza da camada primária (A), rica no intermetálico α -Al₁₅(Fe,Mn,Cr)₄Si₂, com morfologia poligonal/dendrítica,

altamente aderido à matriz de Al- α , com difusividade térmica maior que o aço; e da camada (B), rica em Al- α , com elevada difusividade térmica e com potencial de otimização na sua composição química e tratamentos térmicos.

REFERÊNCIAS

- ADAMIAK, M. Selected properties of the aluminium alloy base composites reinforced with intermetallic particles. **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**. Vol. 14, 2006, p. 43-47.
- ADAMIAK, M. Microstructural characterization of EN AW6061 alloy matrix composites with Ti_3Al intermetallics reinforcement. **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**. Vol. 31, 2008, p. 290-293.
- ALMOND, D. P.; PATEL, P. M. **Photothermal Science and Techniques**. London, Vol. 10, 1996, p. 130.
- APELIAN, D. Aluminum Cast Alloys: Enabling Tools for Improved Performance. **North American Die Casting Association, Wheeling, Illinois – NADCA**, 2009, p. 1-17.
- ASHTARI, P.; TEZUKA, H.; SATO, T. Influence of Sr and Mn Additions on Intermetallic Compound Morphologies in Al-Si-Cu-Fe Cast Alloys. **Materials Transactions**. Vol. 44, No. 12, 2003, p. 2611-2616.
- ASHTARI, P.; GERARD, K. T.; SADAYAPPAN, K. Removal of Iron from Recycled Aluminium Alloys. **Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Canadian**, Vol. 51 No.1, 2012, p. 75-80.
- BACKERUD, L.; CHAI, G.; TAMMINEM, J. Solidification characteristics of aluminium alloys. **Foundry Alloys, AFS/Skan Aluminium**. Vol. 2, 1990.
- BERTELLI, F. **Modelagem Numérica e Análise Experimental de Parâmetros Térmicos e Microestruturais na Solidificação Radial de Ligas Binárias**, Campinas, 2012, 178 f. Tese (Engenharia Mecânica). Universidade Estadual de Campinas, 2012.
- CALIXTO, A. **Desenvolvimento “in situ” de intermetálicos fe-al em superfícies de aço carbono através da aplicação por aspersão térmica de pós de ferro e alumínio misturados**. Curitiba, 2010, 100 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal do Paraná, 2010.
- CAMPOS FILHO, M. P.; DAVIES, G. J. **Solidificação e Fundição de Metais e Suas Ligas**. São Paulo: USP, 1978.

CAO, X., CAMPBELL, J. The Nucleation of Fe-Rich Phases on Oxide Films in Al-11.5Si-0.4Mg Cast Alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**. Vol. 34A, 2003, p. 1409-1420.

CAO, X., CAMPBELL, J. Morphology of β -Al₅FeSi Phase in Al-Si Cast Alloys. **Materials Transactions**. Vol. 47, No. 5, 2006, p. 1303-1312.

CHEN, C. L.; RICHTER, A.; THOMSON, R.C. Mechanical Properties of Intermetallic Phases in Multi-Component Al-Si Alloys Using Nanoindentation. **Intermetallics**. Vol. 17, 2009. p.634-641.

CHEN, C. L.; RICHTER, A.; THOMSON, R.C. Investigation of Mechanical Properties of Intermetallic Phases in Multi-Component Al-Si Alloys Using Hot-Stage Nanoindentation. **Intermetallics**. Vol. 18, 2010. p. 499-508.

CHEN, C. L.; THOMSON, R.C. Study on thermal expansion of intermetallics in multicomponent AlSi alloys by high temperature X-ray diffraction. **Intermetallics**. Vol. 18, 2010, p.1750-1757.

CHO, Y. H.; LEE, H. C.; OH, K. H.; DAHLE, A. K. Effect of Strontium and Phosphorus on Eutectic Al-Si Nucleation and Formation of β -Al₅FeSi in Hypoeutectic Al-Si Foundry Alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**. Vol. 39A, 2008, p. 2435-2448.

COSTA, C. E.; AGUIAR, L.; BORRAS, V. A. Properties of AA6061 Aluminum Alloy Reinforced with Different Intermetallics and Ceramics Particles. **Materials Science Forum**, Vol. 530-531, 2006 p. 255-260.

DIAS, D. T.; MURA, J.; BAESSO, M. L.; MEDINA, A. N.; BENTO, A. C.; SHEN, J. Open Photoacoustic Cell study of thermal diffusivity of Nafion® as a function of water content. **Journal Physique**. Vol. 125, 2005, p. 383-386.

DIAS, D. T.; BEDESCHI, V. C.; FERREIRA DA SILVA, A.; NAKAMURA, O.; CASTRO MEIRA, M. V.; TRAVA-AIROLDI, V. J. Photoacoustic spectroscopy and thermal diffusivity measurement on hydrogenated amorphous carbon thin films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition. **Diamond & Related Materials**. Vol. 48, 2014, p. 1-5.

EIDHED, W. Modification of β -Al₅FeSi Compound in Recycled Al-Si-Fe Cast Alloy by Using Sr, Mg and Cr Additions. **Journal of Materials Science & Technology**, Thailand, Vol. 24 No.1, 2008, p. 45.

DJURDJEVIC, M. B.; KASPRZAK, W.; KIERKUS, C. A.; KIERKUS, W. T.; SOKOLOWSKI, J. H. Quantification of Cu Enriched Phases in Synthetic 3XX Aluminium Alloys Using the Thermal Analysis Technique. American Foundry Society, 2001, p. 1 – 12.

FERRARINI, C. F. **Microestrutura e propriedades mecânicas de ligas Al-Si hipoeutéticas conformadas por spray**, São Carlos, 2005, 108 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de São Carlos, 2005.

FERRARO, S.; BJURENSTEDT, A.; SEIFEDDINE, S. On The Formation of Sludge Intermetallic Particles in Secondary Aluminum Alloys. **Metallurgical and Materials Transactions**, Vol 46A No.7, 2015.

GAO, T.; WU, Y.; LI, C; LIU, X. Morphologies and growth mechanism of α -Al(Fe,Mn)Si in Al-Si-Fe-Mn alloy. **Materials Letters**. 2013, p. 191-194.

GARCIA, A. **Solidificação**: Fundamentos e aplicações. 2ª Ed. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2007.

GONZÁLEZ, P. O.; ROMÁN, M.C.; CUEVAS, J. L.; RODRÍGUEZ, A. H.; VALDEZ, R. M.; ÁLVAREZ, S. L.; CUELLAR, C. O. Effect of iron addition on the crystal structure of the α -AlFeMnSi phase formed in the quaternary Al-Fe-Mn-Si system. **Revista De Metalurgia.**, Vol. 47, No. 6, 2011, p. 453-461.

GOBRECHT, J. Gravity-Segregation of Iron, Manganese and Chromium in an Aluminium-Silicon Casting, Part I. **Giesserei**, Vol. 61, 1975, p. 263-265.

HATCH, J. E. Aluminium Properties and Physical Metallurgy. **ASM International**, 1984, p. 200-241.

HELLAWEEL, A.; LU, S.Z. The Mechanism of Silicon Modification in Aluminium-Silicon Alloys: Impurity Induced Twinning. **Metallurgical Transactions A**. Vol. 18 A, 1987.

J. L. JORSTAD. Understand sludge. SDCE. **14th International Die Casting Congress and Exposition**. Toronto, 1987.

KAUFMAN, J. G. Aluminum Alloy Castings: Properties, Processes, and Applications. **ASM International**, 2004, p. 7-39.

KHALIFA, W., SAMUEL, F. H., GRUZLESKI, J. E. Iron Intermetallic Phases in the Al Corner of the Al-Si-Fe System. **Metallurgical And Materials Transactions A**, Vol. 34A, 2003, p. 807-825.

KUMAR, G. B. V.; RAO, C. S. P.; SELVARAJ, N. Mechanical and tribological behavior of particulate reinforced aluminum metal matrix composites – a review. **Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering**. Vol. 10, Nº. 1, 2011, p. 59-91.

KUMARI, S. S. S. **Influence of Alloying Additions on The Structure And Properties of Al-7Si-0.3Mg Alloy**. 2006. 173 f. Thesis (Doctor of Philosophy). Materials And Minerals Division Regional Research Laboratory (Csir) Thiruvananthapuram, India, 2006.

LABISZ, K., KRUPINSKI, M., DOBRZANSKI, L. A. Phases morphology and distribution of the Al-Si-Cu alloy. **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**, Vol. 37, Issues 2, 2009, p. 309-316.

LEON, G.; CRUZ-de-LEON, J.; VILLASENOR, L. Thermal characterization of pine wood by photoacoustic and photothermal techniques. **European Journal of Wood and Wood Products**. Vol. 58, 2000, p. 241-246.

LIU, L., MOHAMED, A. M. A., SAMUEL, A. M., SAMUEL, F.H. DOTY, H. W., VALTIERRA, S. Precipitation of β -Al₅FeSi Phase Platelets in Al-Si Based

Casting Alloys. **Metallurgical And Materials Transactions A**, Vol. 40A, 2009, p. 2457-2469.

MAKHLOUF, M. M., APELIAN, D. Casting Characteristics of Aluminum Die Casting Alloys. **The Advanced Casting Research Center Worcester Polytechnic Institute Worcester**, Massachusetts, 2002, p. 5-18.

MALAVAZZI, J.; COUTO, A. A. **Caracterização Microestrutural dos Compostos Intermetálicos e seu Efeito no Comportamento Mecânico nas Ligas Al-9%Si com Adições de Fe e Mn**. Dissertação de Mestrado. São Paulo, 2013, p 1-79

MANSANARES, A. M. **Caracterização Fotoacústica de Materiais: Difusividade Térmica e Perfil de Profundidade**. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1991.

MARQUEZINI, M. V.; CELLA, N.; MANSANARES, A. M.; VARGAS, H.; MIRANDA, L. C. M. Open photoacoustic cell spectroscopy. **Measurement Science and Technology**. Vol. 2, 1991, p. 396–401.

METALS HANDBOOK. Alloy Phase Diagrams, ASM International, Vol. 3, 1992.

MONDOLFO L. F. Aluminum Alloys: Structure and Properties, London: Butterworths, 1976, p. 971.

MÜLLER, A. **Solidificação e Análise Térmica dos Metais**. 1ª Ed. Rio Grande do Sul, RS: Editora UFRGS, 2002, p. 267.

NAJAFABADI, A. S. **The Kinetics Of Dissolution Of High Melting Point Alloying Elements In Molten Aluminum**. 1996. 187 f. Thesis (Doctor of Philosophy). Department of Mining and Metallurgical Engineering, McGill University Montreal, Quebec, Canada, 1996.

NIKOLAY, A. B.; DMITRY, G. E.; ANDREY, A. A. Multicomponent Phase Diagrams: Applications for Commercial Aluminium Alloys. **Elsevier Science**, 2005, p. 424.

NOWOTNIK, G. M.; SIENIAWSKI, J.; WIERZBINSKA, M. Intermetallic Phase Particles in 6082 Aluminium Alloy. *Materials Science and Engineering*. Vol. 28, Nº. 2, 2007, p. 69-76.

PERONDI, L. F.; MIRANDA, L. C. M. Minimal-volume photo acoustic cell measurement of thermal diffusivity effect of the thermoelastic sample bending. **Journal of Applied Physics**. Vol. 62, 1987, p. 2955–2959.

PRANDEL, L. P. **Implementação da Técnica de Fotoacústica de Célula Aberta para Obtenção da Difusividade Térmica de Metais**. Dissertação de Mestrado. Ponta Grossa, 2009, p. 1-57.

ONYIA, C. W.; OKORIE, B. A.; NEIFE, S. I.; OBAYI, C. S. Structural Modification of Sand Cast Eutectic Al-Si Alloys with Sulfur/Sodium and Its Effect on Mechanical Properties. **World Journal of Engineering and Technology**. Vol. 1, 2013, p. 9-16

RANA, R. S., PUROHIT, R., DAS, S. Reviews on the Influences of Alloying elements on the Microstructure and Mechanical Properties of Aluminum Alloys and Aluminum Alloy Composites. **International Journal of Scientific and Research Publications**, Vol. 2, Issue 6, 2012, p. 1-7.

ROUSSET, G.; LEPOUTRE, F.; BERTRAND, L. “Influence of Thermoelastic Bending on Photoacoustic Experiments Related to Measurements of Thermal Diffusivity of Metals”. **Journal of Applied Physics**, Vol. 54, 1983, p. 2393.

ROSENCWAIG, A.; GERSHO, A. Theory of the Photoacoustic Effect with Solids. **Journal of Applied Physics**. Vol. 47, 1976, p. 64-69.

ROSENCWAIG, A., **Photoacoustic and Photoacoustic Spectroscopy**, Wiley, New York, 1980.

RIOS, C. T., PENNA, R.S., BOTTA, F. W. J., KIMINAMI, C. S., BOLFARINI, C. Solidificação Rápida de Ligas do Sistema Al-Si-Cu. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 2002, p. 3599-3606

SALEM, SEIFEDDINE. The influence of Iron on the microstructure and mechanical properties of cast Al-Si-alloys. **Vilmer Project**. Review. JÖNKÖPING UNIVERSITY, 2007.

SAMUEL, A. M.; SAMUEL, F. H.; DOTY, H. W. Observations on the Formation of β -AlFeSi Phase in 319 type AlSi Alloys. *Journal of Materials Science*, vol. 31, 1996, p. 5529-5539.

SHANKAR, S.; RIDDLE, Y. W.; MAKHLOUF, M. Nucleation mechanism of the eutectic phases in aluminum –silicon hypoeutectic alloys. **Acta Materialia**. Vol. 52, 2004, p. 4447–4460

SOMER, A.; CAMILOTTI, F.; COSTA, G. F.; JURELO, A. R.; ASSMANN, A.; SOUZA, G. B.; CINTHO, O. M.; BONARDI, C.; NOVATSKI, A.; CRUZ, G. K. Effects of thermal oxidation on the effective thermal diffusivity of titanium alloys. **Journal of Physics D: Applied Physics**. Vol. 47, 2014, p. 7.

TANSKI, T., DOBRZANKI, L. A., MANIARA, R. Microstructures of Mg-Al-Zn and Al-Si-Cu cast alloys. **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**, Vol. 38, Issues 1, 2010, p. 64-71.

TAM, A. C. **Applications of photoacoustic sensing techniques**. *Reviews of Modern Physics*, Vol. 58, Nº. 2., 1986.

TAYLOR, J. A. The Effect of Iron in Al-Si Casting Alloys. **35th Australian Foundry Institute National Conference**, Adelaide South Australia, 2004, p. 148 – 157.

TERZI, S.; TAYLOR, J. A.; CHO, Y. H.; SALVO, L.; SUÉRY, M.; BOLLER, E.; DAHLE, A. K. Nucleation and Growth Dynamics of the α -Al/ β -Al₅FeSi Eutectic in a Complex Al-Si-Cu-Fe Alloy. **Proceedings of the 12th International Conference on Aluminium Alloys, September**. Yokohama, Japan, 2010, p.1273-1278

TILLOVÁ, E.; CHALUPOVÁ, M.; HURTALOVÁ, L. Evolution of Phases in a Recycled Al-Si Cast Alloy During Solution Treatment. **Scanning Electron Microscopy**, 2012, p 411-438.

TIMELLI, G.; CAPUZZI, S.; FABRIZI, A.; Precipitation of Primary Fe-rich Compounds in Secondary AlSi9Cu3(Fe) Alloys. **Journal Of Thermal Analysis and Calorimetry**, 2015.

TOTTEN, G. E., SCOTT, M. Castings, Handbook of Aluminium, Volume 1 – Physical Metallurgy and Processes, **Marcel Dekker**, 2003, p. 591-641.

YANG, W.; JI, S.; ZHOU, X.; STONE, I.; SCAMANS, G.; THOMPSON, G. E.; FAN, Z. Heterogeneous Nucleation of α -Al Grain on Primary α -AlFeMnSi Intermetallic Investigated Using 3D SEM Ultramicrotomy and HRTEM. *Metallurgical and Materials Transactions A*. Vol. 45 A. N^o. 7., 2014. p. 3971 – 3980.

WARMUZEK, M.; GAZDA, A. Processes of the Formation of the Fe (Mn)-Bearing Intermetallic phases in the Al-Fe-(Mn)-Si Alloys. **Advances In Materials Science**. Vol. 4, No. 2 (4), 2003, p.81-91