

INFLUÊNCIA DE COBERTURAS SALINAS EM MOLDES CERÂMICOS NA MICROESTRUTURA DE UMA LIGA Al-Cu

Aécio Cleber Santos Silva, aeciocleber@hotmail.com¹
Walman Benicio de Castro, walman@dem.ufcg.edu.br¹
Benedito Antonio Luciano, Benedito@dee.ufcg.edu.br²

¹Universidade Federal de Campina Grande, UAEM, Av. Aprígio Veloso, 882 – Caixa Postal 10069 – Bodocongó 58429-900 – Campina Grande – Paraíba

²Universidade Federal de Campina Grande, UAEE, Av. Aprígio Veloso, 882 – Bodocongó - 58429-900 – Campina Grande – Paraíba

Resumo: *O objetivo prático do refino de grão é o aumento da resistência mecânica e da plasticidade de uma liga durante a solidificação. Uma forma de produzir refino de grão é através da adição ou inoculação ao metal líquido, de núcleos heterogêneos, com alta potência de nucleação, sob a forma de partículas finamente distribuídas. O objetivo do presente trabalho foi verificar a influência de coberturas salinas em moldes cerâmicos no refino de grão da liga Al-40%Cu em peso e, compará-la com outra amostra resfriada num molde metálico. Os resultados mostraram que o cadinho cerâmico que utilizou o LiF+LiCl como cobertura salina foi o que produziu um maior refino microestrutural. No entanto, esse refino microestrutural foi muito maior que o obtido para a amostra resfriada no molde de alumínio.*

Palavras-chave: *Solidificação rápida, liga Al – Cu, microestrutura.*

1. INTRODUÇÃO

Solidificação rápida de metais e ligas metálicas pode ser através da aplicação de altas taxas de resfriamentos ($10^2 - 10^6$ K/s) ou pela imposição de altos níveis de super-resfriamento através da minimização ou eliminação de agentes nucleantes (Castro, 2001).

A solidificação rápida pode levar a formação de estruturas com características bem particulares e de grande interesse tecnológico tais como grãos refinados, estrutura homogênea sem segregação, soluções sólidas supersaturadas, fases metaestáveis e estruturas amorfas (Wang and Wei, 2001). As técnicas de resfriamento rápido, como por exemplo, resfriamento em coquilha e melt-spinning são hoje em dia aplicadas em escala industrial para produzir ligas com estruturas refinadas e até metaestáveis.

Os agentes nucleantes que promovem a nucleação heterogênea podem estar presentes nos materiais usados para a confecção da liga, podem ser do resultado de reações molde/metal, ou ainda podem ser formados durante a operação de fusão por oxidação de elementos do metal ou liga. A própria parede do cadinho pode atuar como um substrato para ocorrência da nucleação heterogênea, caso o ângulo de molhamento entre o metal fundido e a parede do cadinho for pequena, sendo esta uma das formas mais eficientes de sítios catalíticos (Boettinger, 2000).

Várias técnicas têm sido desenvolvida para minimizar a ação de agentes nucleantes resultando em altos níveis de super-resfriamentos no metal ou liga fundida (Lu et. al, 2006).

O alumínio tem grande importância industrial por apresentar baixa densidade ($\rho = 2,8$ g/cm³), e ainda possuir grande condutividade elétrica e térmica, além de elevado calor latente de fusão. Ao cristalizar o alumínio possui o sistema cúbico de face centrada e, não possui modificações alotrópicas.

As ligas de alumínio possuem grande resistência mecânica, resistência à corrosão e ao ataque de substâncias químicas, condutibilidade elétrica, usinabilidade, ductibilidade, formabilidade, entre outros benefícios. O principal processo de tratamento do alumínio é a laminação (devido à sua alta ductilidade), cujo fundamento é a redução ou modificação da espessura de uma peça metálica através de sua compressão em equipamentos especiais denominados laminadores. Podendo ser laminado em chapas finas e sofrer diversos processos de conformação, sendo bastante utilizado na fabricação de utensílios domésticos, estruturas leves, cabos e condutores elétricos, no que é apenas inferior à prata, ao ouro e as cobre, de custo muito mais elevado. Outro processo habitual utilizado para a conformação do alumínio é a extrusão, através da qual o metal, em estado semi-sólido, passa através de um molde vazado, de forma e dimensões semelhantes à da peça que se deseja obter (Qu et. al, 2009).

O cobre é frequentemente utilizado como um elemento de liga, para proporcionar às propriedades mecânicas maior dureza e resistência exigidas em serviço. Produz endurecimento por precipitação aumentando a resistência mecânica ao

nível de aço. Piora a resistência à corrosão e a fundibilidade. As ligas Al-Cu são as de maior resistência entre as ligas de alumínio, atingindo com facilidade valores acima de 400 Mpa para o limite de resistência em corpos de prova. Devido à péssima fundibilidade, dificilmente ou somente com grande esforço estes valores são obtidos em peças reais.

Diante disso, o presente trabalho tem por objetivo verificar a influência de algumas coberturas salinas usadas em moldes cerâmicos no refino microestrutural da liga Al-40%Cu, comparando com o resfriamento em uma coquilha de alumínio.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A liga utilizada tem a seguinte composição: Al-40%Cu (valor em peso). Foram utilizados dois cadinhos cerâmicos, com diferentes dimensões: um com 23 mm de altura por 18 mm de diâmetro e o outro com 40 mm de altura por 19 mm de diâmetro, e uma coquilha de alumínio, para verificar a influência da velocidade de resfriamento na microestrutura da liga estudada. Foram utilizados 2 tipos de sais para cobertura dos cadinhos (LiF, LiCl+LiF) que podem modificar as propriedades físico-químicas da superfície do cadinho, atuando como possíveis agentes nucleantes.

Os procedimentos seguidos foram os seguintes: a preparação dos sais para atuarem como inoculantes, sendo da seguinte forma: os sais usados para cobertura dos cadinhos, foram misturadas à água, na proporção dada na tabela 1. Desta tabela, verificamos que foi selecionado composições com uma variação de temperatura: acima da temperatura de fusão da liga LiF (842°C) e, abaixo da temperatura de fusão LiF+LiCl (500°C).

Tabela 1: Materiais usados para o recobrimento dos cadinhos cerâmicos

Nomenclatura	Material	Relação Material/Água (kg/l)	Temperatura
1 ^a	LiF	0,1	842°C
2 ^a	LiF+LiCl	0,13+0,39	500°C

Já devidamente misturado à água, os sais foram adicionados aos cadinhos por vazamento, até preencherem por completo os mesmos. Após 10 segundos, o excedente foi retirado por derramamento restando apenas, uma fina camada de sais, fixada às paredes dos cadinhos.

Em seguida, os cadinhos foram colocados em uma estufa, para secagem, com o objetivo de eliminar toda umidade presente nos mesmos e estabilizar a camada depositada. Os cadinhos permaneceram na estufa por 24 horas, a uma temperatura de aproximadamente 120°C.

Com os cadinhos, já preparados para serem usados, a liga Al-40%Cu foi fundida em uma máquina Discovery All, a qual utiliza a técnica PSPP (*Plasma Skull Push-Pull*), e vazada nos cadinhos recoberto com os sais. O mesmo procedimento foi feito para a coquilha de alumínio e para os cadinhos cerâmicos sem ser recoberto por sais. Com todas as amostras solidificadas (cadinhos e coquilha), as mesmas foram preparadas para a análise metalográfica. Após seccionadas passaram por sucessivas etapas de lixamento (lixas com granulometria variando entre 88µm e 18 µm) e polimento (realizado com alumina, cuja granulometria das mesmas variava entre 1 µm 0,02 µm).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A composição da liga Al - 40% Cu de acordo com o diagrama Al-Cu é uma liga hiper-eutética. Segundo o diagrama de equilíbrio, a solidificação da liga hiper-eutética Al-40%Cu acontece da seguinte maneira: no início da solidificação a primeira fase que surge é Cobre-θ na forma dendrítica para em seguida surgir a fase eutética formada por Cobre-θ e Alumínio-κ.

Analisando a microestrutura da amostra resfriada no cadinho cerâmico sem cobertura salina com espessura da parede de 3,5 mm (figura 1), verificou-se que as dendritas primárias apresentaram um tamanho médio da ordem de 75 µm e as lamelas de eutético uma espessura média 10 µm.

Analisando a microestrutura da amostra resfriada no cadinho cerâmico com espessura da parede de 3,5 mm (figura 2) o qual a parede foi coberta com o sal LiF, verificou-se que as dendritas primárias apresentaram um tamanho médio da ordem de 70 µm e as lamelas de eutético uma espessura média 8 µm.

Analisando a microestrutura da amostra resfriada no cadinho cerâmico com espessura da parede de 3,5 mm (figura 3) o qual a parede foi coberta com o sal LiF+LiCl, verificou-se que as dendritas primárias apresentaram um tamanho médio da ordem de 65 µm e as lamelas de eutético uma espessura média 6 µm.

Pelas figuras abaixo observamos que as coberturas salinas colaboraram para melhorar o refino de grão e também das lamelas de eutéticos, comparado em relação ao cadinho sem a mesma.

Analisando agora a microestrutura da amostra resfriada no cadinho cerâmico sem cobertura salina com espessura da parede de 1,5 mm (figura 4), verificou-se que as dendritas primárias apresentaram um tamanho médio da ordem de 60 µm e as lamelas de eutético uma espessura média 5 µm.

Analisando agora a microestrutura da amostra resfriada no cadinho cerâmico sem cobertura com espessura da parede de 1,5 mm (figura 5) o qual a parede foi coberta com o sal $\text{LiF}+\text{LiCl}$, verificou-se que as dendritas primárias apresentaram um tamanho médio da ordem de $30\ \mu\text{m}$ e as lamelas de eutético uma espessura média $2\ \mu\text{m}$.

Analisando agora a microestrutura da amostra resfriada no cadinho cerâmico com espessura da parede de 1,5 mm (figura 6) o qual a parede foi coberta com o sal LiF , verificou-se que as dendritas primárias apresentaram um tamanho médio da ordem de $40\ \mu\text{m}$ e as lamelas de eutético uma espessura média $4\ \mu\text{m}$.

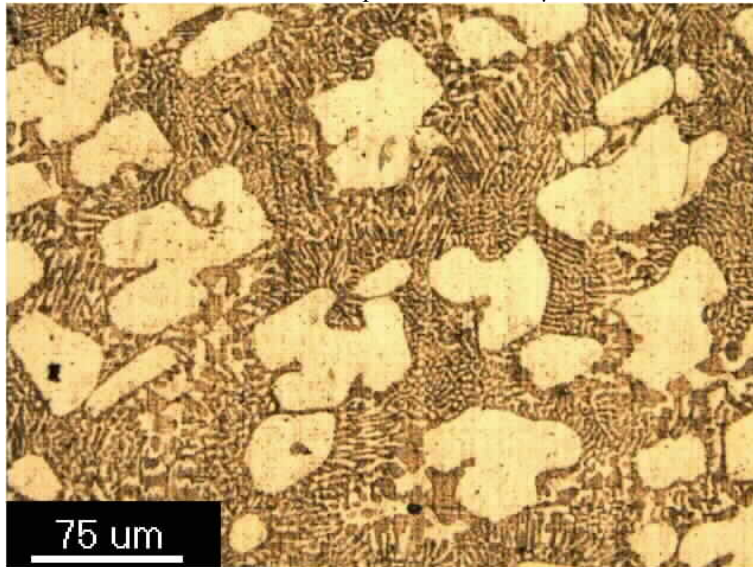


Figura 1- Microestrutura da amostra resfriada em cadinho cerâmico com parede de 3,5 mm de espessura.

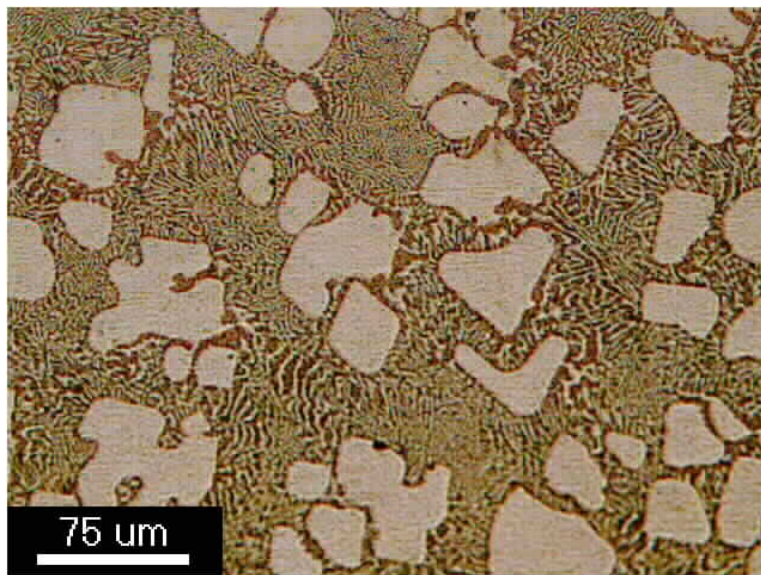


Figura 2- Microestrutura da amostra resfriada em cadinho cerâmico com parede de 3,5 mm de espessura com sal LiF .

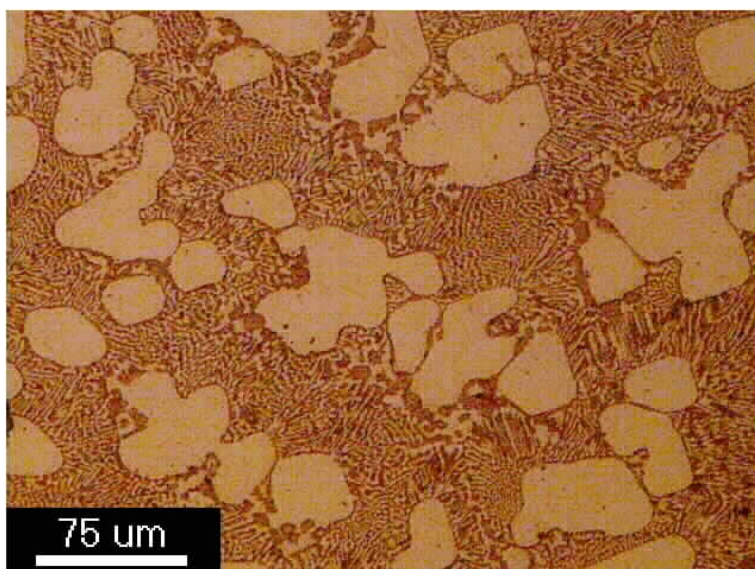


Figura 3- Microestrutura da amostra resfriada em cadinho cerâmico com parede de 3,5 mm de espessura com sal $\text{LiF}+\text{LiCl}$.

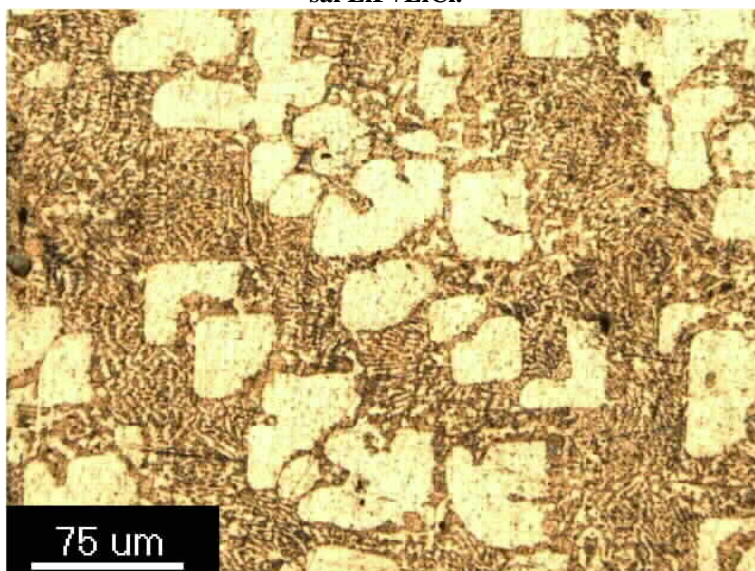


Figura 4- Microestrutura da amostra resfriada em cadinho cerâmico com parede de 1,5 mm de espessura.

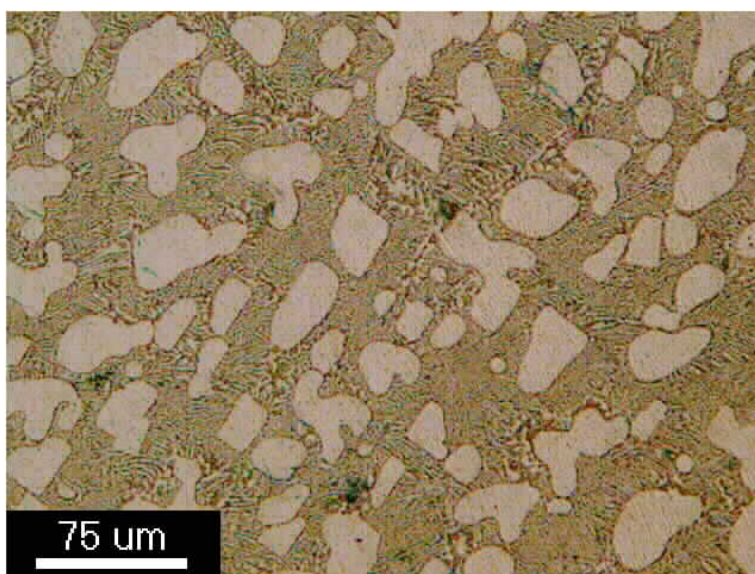


Figura 5- Microestrutura da amostra resfriada em cadinho cerâmico com parede de 1,5 mm de espessura com sal $\text{LiF}+\text{LiCl}$.

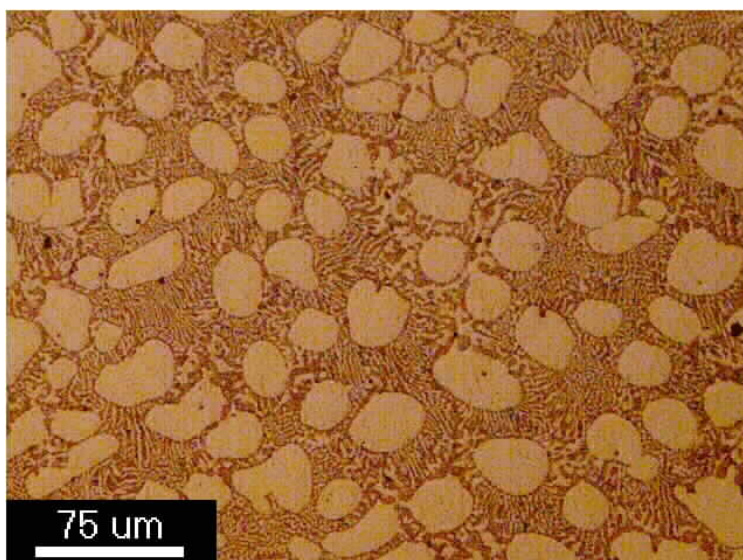


Figura 6- Microestrutura da amostra resfriada em cadinho cerâmico com parede de 1,5 mm de espessura com sal LiF.

Como podemos ver o que ocorreu para o cadinho maior também pode ser visto para o cadinho menor. Isso demonstrando que a presença dos sais inoculantes influenciou na velocidade crescimento dos grãos.

Observando a amostra que foi solidificada em coquilha de alumínio (figura 7), verifica-se que ela apresentou um menor tamanho das dendritas primária na ordem de 35 μm e um eutético bastante refinado. Quanto maior a taxa de extração de calor, mais rápida é a velocidade de crescimento devido ao alto grau de super-resfriamento que está submetida a liga. Como consequência do alto grau de super-resfriamento, o processo de solidificação é rápido e uma microestrutura refinada é obtida.

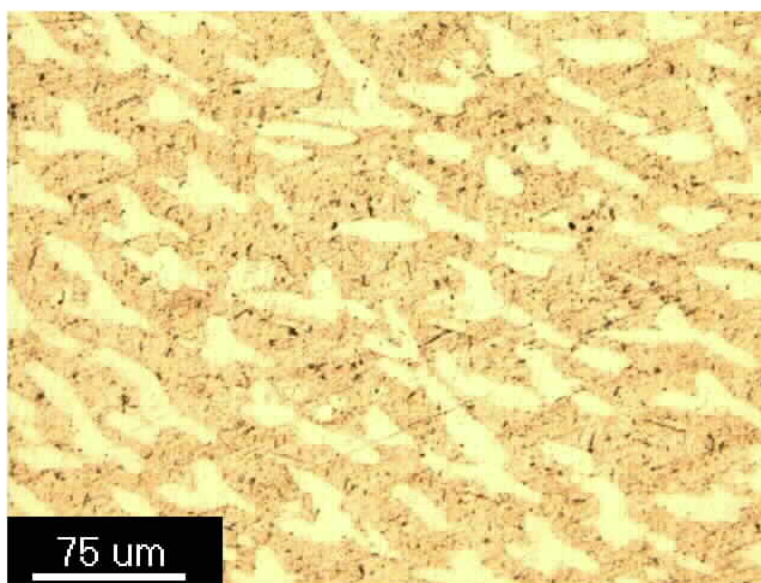


Figura 7- Microestrutura da amostra resfriada em coquilha de alumínio.

Sabe-se que a força motriz para a solidificação de um fundido super-resfriado é a diferença das energias de Gibbs entre o sólido e o líquido. Entretanto, a microestrutura da liga solidificada muda com o aumento do super-resfriamento. Quando a taxa de resfriamento é pequena, a solidificação acontece em condições de equilíbrio, fazendo com que tanto a nucleação quanto o crescimento dos cristais ocorram lentamente. Mas quando a taxa de resfriamento é alta a nucleação e a velocidade de crescimento dos cristais também é alta, provocando um refino microestrutural nas ligas (Wang and Wei, 2001).

Resultados da literatura (Wang, Gao and Wei, 1999; Lu et al., 2006; Panofen and Herlach, 2007; Lu, Liu and Zhou, 2007; Chen et al., 2008) mostraram que com o aumento da taxa de resfriamento, mais rápido é o crescimento das fases no estágio inicial de solidificação e, consequentemente, o resultado é uma microestrutura com morfologia mais refinada. Esses trabalhos têm reportado refinamento dendrítico em amostras super-resfriadas e atribui a fragmentação dendrítica ser o mais provável mecanismo para explicar esse fenômeno. Isto significa que, a rápida velocidade de crescimento das dendritas no estágio inicial de solidificação leva a formação de uma estrutura não-estável morfologicamente, provocada por uma força motriz causada pela energia interfacial sólido/líquido. Esta suposição pode ser encarada como verdadeira pelo fato que a morfologia de amostras altamente super-resfriadas apresenta sempre um

refinamento dendrítico ou a formação de “dendritas-equiaxiais”, pois amostras com altos super-resfriamentos são resultados de rápido crescimento, que por sua vez é resultado da rápida extração de calor da amostra.

4. CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que amostras solidificadas em cadinhos cerâmicos com coberturas salinas promoveram uma redução no tamanho de grão da liga Al-40%Cu. O estudo comprova a viabilidade de promover nucleação heterogênea em peças fundidas de ligas à base de alumínio, através do uso de recobrimentos que promovem uma maior interação físico-química entre o molde e a liga, produzindo um maior efeito nucleante. Apesar deste método não ser substituto para os inoculantes convencionais, como é o caso do titanato de boro (TiB₂), ele pode representar uma importante contribuição no refino de grão de ligas de alumínio.

5. AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Engenharia Mecânica pela utilização dos equipamentos do laboratório de solidificação e ao CNPq pela concessão da bolsa de Iniciação Científica para o aluno Aécio Cleber Santos Silva.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Boettinger, W. J., Coriell, S. R., Greer, A. L., Karma, A., Kurz, W., Rappaz, M. and Triverdi, R., 200 “Solidification microstructures: Recents developments, future directions”, *Acta Materialia*, vol.48, p. 43.
- Castro, W. B., Maia, M. L., Kiminami, C. S. and C. Bolfarini, 2001, “Undercooled Pb-Sn alloy”, *Mat. Sci. and Eng.*, 255A, p. 304–306.
- Chen, Y.Z., Liu, F., Yang, G.C., Liu, N., Yang, C.L., Xie, H. and Zhou, Y.H., 2008, “Grain refinement of Fe₇₅Ni₂₅ alloys at low undercooling”, *Materials Characterization*, Vol 59, p. 412 – 416.
- Lu, Y. P., Yang C. L., Wang H. P. and Zhou Y. H., 2006, “Microestrutural Evolution of Undercooled Eutetic Ni_{78.6}Si_{21.4} Alloy”, *Acta Metallurgica*, Vol. 19, N° 01, pp 43-50.
- Lu, S. Y., Li, J. F. and Zhou, Y.H., 2007, “Grain refinement in the solidification of undercooled Ni–Pd alloys” *Journal of Crystal Growth*, 309, p. 103–111
- Qu, S., An, X. H., Yang, H. J., Huang, C. X., Yang, G., Zang, Q. S., Wang, Z. G., Wu, S. D., and Zhang, Z. F., 2009, “Microstructural evolution and mechanical properties of Cu–Al alloys subjected to equal channel angular pressing”, *Acta Materialia*, 57, p. 1586–1601
- Panofen, C. and Herlach, D. M., 2007, “Solidification of highly undercooled Si and Si–Ge melts”, *Materials Science and Engineering, A* 449–451, p. 699–703
- Wang, N., Gao, J.R. and Wei, B., 1999, “Primary phase growth within highly undercooled Cu-Ge eutectic alloys”, *Scripta Materialia*, Vol. 41, No. 9, p. 959–965.
- Wang, N. and Wei, B., 2001, “Rapid solidification behaviour of Ag–Cu–Ge ternary eutectic alloy”, *Materials Science and Engineering*, Vol. A307, p. 80.

7. DIREITOS AUTORAIS

Os autores se responsabilizam pelo material impresso nesse trabalho.

INFLUENCE OF SALTS COATING IN CERAMIC MOULDS IN MICROSTRUCTURE OF THE Al-Cu ALLOY

Aécio Cleber Santos Silva, aeciocleber@hotmail.com¹
Walman Benício de Castro, walman@dem.ufcg.edu.br¹
Benedito Antonio Luciano, Benedito@dee.ufcg.edu.br²

¹Universidade Federal de Campina Grande, UAEM, Av. Aprígio Veloso, 882 – Caixa Postal 10069 – Bodocongó 58429-900 – Campina Grande – Paraíba

²Universidade Federal de Campina Grande, UAEE, Av. Aprígio Veloso, 882 – Bodocongó - 58429-900 – Campina Grande – Paraíba

Abstract: The advantages of effective grain refinement are: Improved feeding characteristics, increased tear resistance, improved mechanical properties, increased pressure tightness, improved response to thermal treatment, and improved appearance following chemical, electrochemical, and mechanical finishing. All aluminum alloys can be made to solidify with a fully equiaxed, fine grain structure through the use of suitable grain-refining addition. The most widely used grain refiners are master alloy of titanium, or of titanium and boron, in aluminum. The objective of the present work was to verify the influence of salts coating in ceramic moulds in microstructure of the Al-40%Cu alloy, and to compare with other sample cooled in a metallic mold. The salts used for the cover of the ceramic mould were 3 salts (LiF, LiCl+LiF), that can to modify the physical-chemical properties of the mould surface, acting as possible agents nucleantes. The alloy had no addition of the titanium-boron based grain size. The results showed the ceramic mould that used LiF+LiCl as salt coating produced a larger microstructural refined, probably for larger interaction physical-chemistry of this salt with the alloy. However, the sample cooled in cooper mold produced a microstructural refined larger than salt coating.

Keywords: Rapid solidification, Al-Cu alloy, microstructure.