



## Influência de coberturas salinas em moldes cerâmicos na microestrutura e microdureza de uma liga Al-Cu

A. C. S. Silva<sup>1</sup>, W. B. de Castro<sup>1\*</sup>, B. A. Luciano<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia Mecânica – Universidade Federal de Campina Grande  
Aprígio Veloso, 882 – Cx. Postal 10069, CEP: 58429-900, Campina Grande – PB

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia Elétrica – Universidade Federal de Campina Grande  
Aprígio Veloso, 882, CEP: 58429-900, Campina Grande – PB

(Recebido em 08/09/2010; revisado em 27/11/2010; aceito em 10/12/2010)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

### 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. 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, conseqüentemente uma maior microdureza. No entanto, esse refino microestrutural não foi maior que o obtido para a amostra resfriada no molde de alumínio.

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

### Abstract:

The advantage of effective grain refinement is the increased mechanical properties. All aluminum alloys can be made to solidify with a fully equiaxed, fine grain structure through the use of suitable grain-refining addition. 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. Microstructural refinement could result in significant improvement in microhardness. However, the sample cooled in cooper mold produced a microstructural refined larger than salt coating.

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

## 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 [1].

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 [2]. 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/metalo, 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 [3].

Várias técnicas têm sido desenvolvidas para minimizar a ação de agentes nucleantes resultando em altos níveis de super-resfriamentos no metal ou liga fundida [4].

\*Email: [walman@dem.ufcg.edu.br](mailto:walman@dem.ufcg.edu.br) (W. B. de Castro)

O alumínio tem grande importância industrial por apresentar baixa densidade ( $\rho = 2,8 \text{ g/cm}^3$ ), 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 ductibilidade), 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 utilizados na fabricação de utensílios domésticos, estruturas leves, cabos e condutores elétricos [5].

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 misturados 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).

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 de alumina e coquilha), as mesmas foram preparadas para a análise microestrutural e microdureza. Depois de seccionadas passaram por sucessivas etapas de lixamento (lixas com granulometria variando entre 88  $\mu\text{m}$  e 18  $\mu\text{m}$ ) e polimento realizado com alumina, cuja granulometria das mesmas variava entre 1  $\mu\text{m}$  e 0,02  $\mu\text{m}$ .

Tabela 1: Materiais usados para o recobrimento dos cadinhos cerâmicos

Amostra	Sal	Relação Material/Água (kg/l)	Temperatura
1A	LiF	0,1	842°C
2A	LiF+LiCl	0,13+0,39	500°C

Nas medidas de microdureza foram feitas cinco impressões na seção transversal das amostras e determinada a microdureza média, utilizando-se cargas de 20 gramas

## 3. Resultados e Discussão

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- $\theta$  na forma dendrítica para em seguida surgir a fase eutética formada por Cobre- $\theta$  e Alumínio- $\kappa$ .

Analisando a microestrutura da amostra resfriada no cadinho cerâmico sem cobertura salina com espessura da parede de 3 mm (Figura 1), verificou-se que as dendritas primárias apresentaram um tamanho médio da ordem de 75  $\mu\text{m}$  e as lamelas de eutético uma espessura média 10  $\mu\text{m}$ .

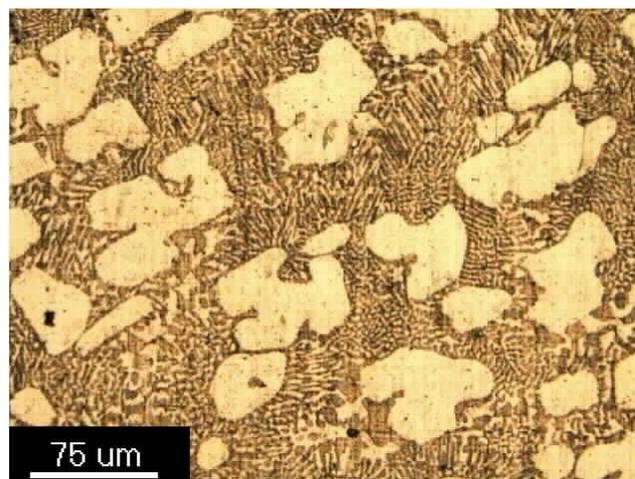


Figura 1: Microestrutura da amostra resfriada em cadinho cerâmico com parede de 3 mm de espessura

Analisando a microestrutura da amostra resfriada no cadinho cerâmico com espessura da parede de 3 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  $70\ \mu\text{m}$  e as lamelas de eutético uma espessura média  $8\ \mu\text{m}$ .

Analisando a microestrutura da amostra resfriada no cadinho cerâmico com espessura da parede de  $3\ \text{mm}$  (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  $65\ \mu\text{m}$  e as lamelas de eutético uma espessura média  $6\ \mu\text{m}$ .

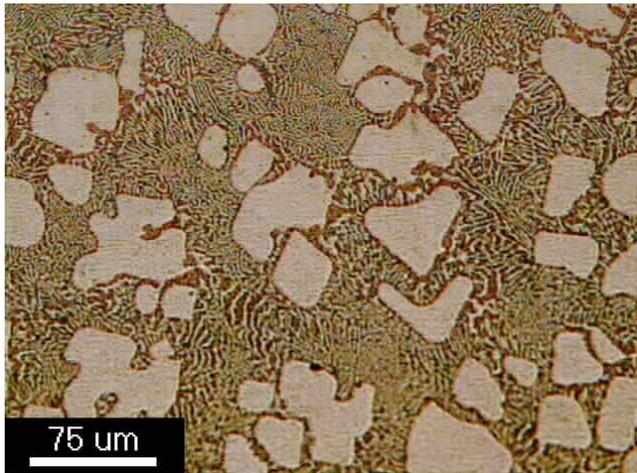


Figura 2: Microestrutura da amostra resfriada em cadinho cerâmico com parede de  $3\ \text{mm}$  de espessura com sal LiF

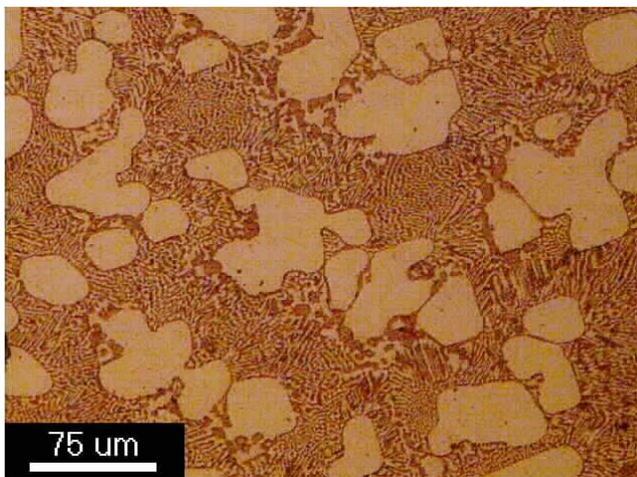


Figura 3: Microestrutura da amostra resfriada em cadinho cerâmico com parede de  $3\ \text{mm}$  de espessura com sal LiF+LiCl

Conforme as figuras abaixo, se pode observar que as coberturas salinas colaboraram para melhorar o refino das dendritas e também das lamelas de eutéticos, comparado em relação ao cadinho sem a cobertura.

Analisando agora a microestrutura da amostra resfriada no cadinho cerâmico sem cobertura salina com espessura da parede de  $1\ \text{mm}$  (Figura 4), verificou-se que as dendritas

primárias apresentaram um tamanho médio da ordem de  $60\ \mu\text{m}$  e as lamelas de eutético uma espessura média  $5\ \mu\text{m}$ .

Analisando agora a microestrutura da amostra resfriada no cadinho cerâmico com espessura da parede de  $1\ \text{mm}$  (Figura 5) o qual a parede foi coberta com o sal LiF+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  $1\ \text{mm}$  (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  $4\ \mu\text{m}$ .

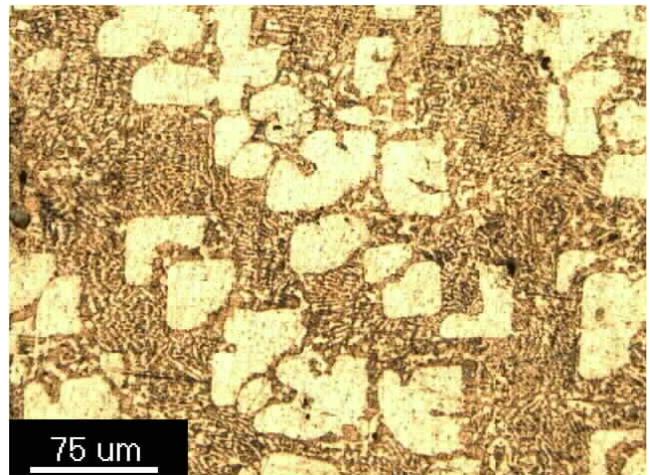


Figura 4: Microestrutura da amostra resfriada em cadinho cerâmico com parede de  $1\ \text{mm}$  de espessura

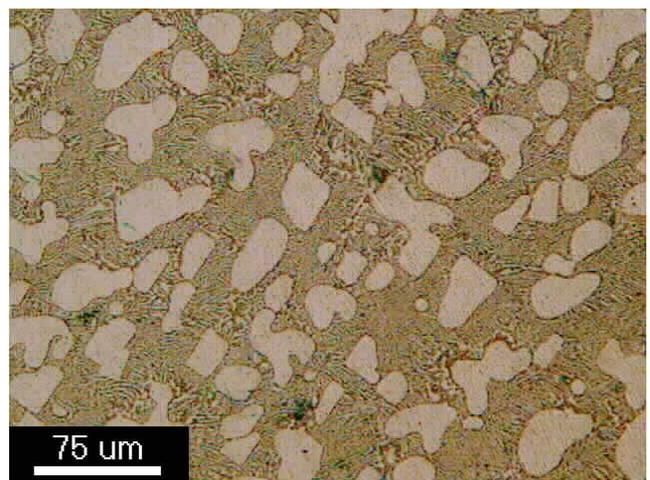
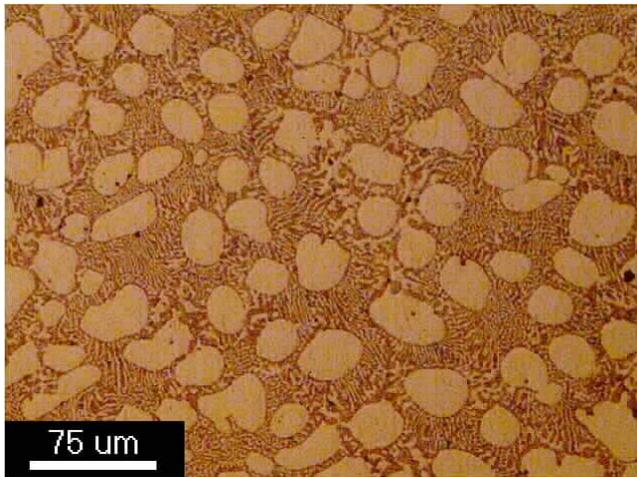


Figura 5: Microestrutura da amostra resfriada em cadinho cerâmico com parede de  $1\ \text{mm}$  de espessura com sal LiF+LiCl

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 das fases.



**Figura 6:** Microestrutura da amostra resfriada em cadinho cerâmico com parede de 1mm de espessura com sal LiF

A Tabela 2 mostra os resultados da variação da espessura do molde para amostras com e sem cobertura. Observa-se pelos resultados que tanto a espessura da parede do molde quanto à utilização de cobertura salinas influenciaram na microestrutura da liga, onde podemos concluir que a amostra resfriada no cadinho cerâmico com espessura da parede de 1mm (Figura 5) o qual a parede foi coberta com o sal LiF+LiCl obteve um maior refino da microestrutura.

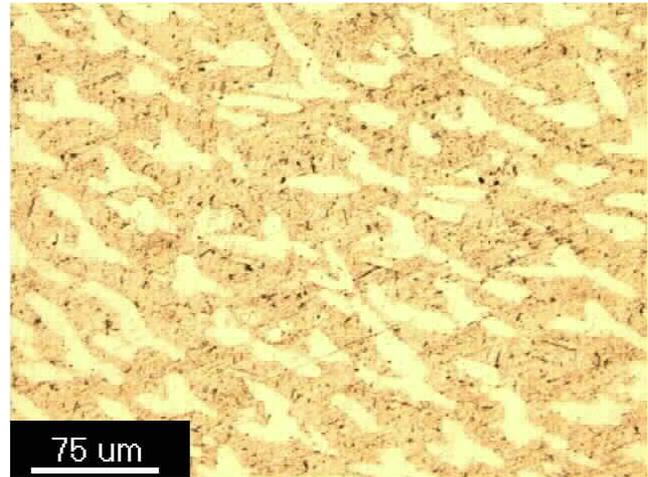
Observando a amostra que foi solidificada em coquilha de alumínio (Figura 7), verifica-se que ela apresentou um menor tamanho das dendritas primária na ordem de 25 µm e um eutético bastante refinado. Quanto maior a taxa de extração de calor, mais rápida é a velocidade de crescimento devido ao alto grau 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.

Tabela 2: Resumo dos resultados da microestrutura das amostras

Amostra	$E_p$ do molde (mm)	$E_D$ (µm)	$E_E$ (µm)	Sal
Molde sem sal	3	75	10	-
1A	1	60	5	-
	3	70	8	LiF
	1	40	4	
2A	3	65	6	Li + LiCl
	1	30	2	
Coquilha alumínio	-	25	-	-

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 são altas, provocando um refino microestrutural nas ligas [2].



**Figura 7:** Microestrutura da amostra resfriada em coquilha de alumínio

Resultados da literatura [4,6-9] mostraram que com o aumento da taxa de resfriamento, mais rápido é o crescimento das fases no estágio inicial de solidificação e, conseqüentemente, 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.

A Tabela 3 mostra os resultados de microdureza ( $HV_{0,1}$ ) para as amostras solidificadas nas diversas condições.

Observa-se que a microdureza aumentou com o aumento do refino microestrutural. A amostra que obteve uma maior microdureza foi a que obteve um maior refino microestrutural, qual seja, a amostra que foi solidificada em cadinho de cerâmica com 1 mm de espessura e coberto com o sal LiF + LiCl. Um valor de microdureza considerável quando comparada com a microdureza da amostra que foi solidificada em coquilha de alumínio.

Os resultados de microdureza apresentados na tabela 3 apontam que, a melhoria das propriedades mecânicas da liga

Al-40%Cu depende principalmente do tamanho de grão, e não do tipo de refinador utilizado [10].

Tabela 3: Resultados de microdureza (HV) para todas as amostras

Amostra	Espessura da parede do cadinho (mm)	Dureza (HV <sub>0,1</sub> )	Sal
Sem Cobertura	3	70 ± 1	-
1A	1	74 ± 1	-
	3	72 ± 1	LiF
2A	1	87 ± 1	LiF + LiCl
	3	75 ± 1	
Coquilha alumínio	-	92 ± 1	-
		135 ± 1	

#### 4. Conclusões

Os resultados mostraram que amostras solidificadas em cadinhos cerâmicos com espessura da parede de 1 mm e com a cobertura salina LiF + LiCl promoveram um maior refino microestrutural da liga Al-40%Cu. Quanto mais refinada a microestrutura maior foi a microdureza. 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 (TiB<sub>2</sub>), ele pode representar uma importante contribuição no refino de grão de ligas de alumínio.

#### Agradecimentos

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

#### Referências

- [1] Castro, W. B.; Maia, M. L.; Kiminami, C. S.; Bolfarini, C. 2001, "Undercooled Pb-Sn alloy", *Mat. Sci. and Eng.*, 255A, p. 304–306.
- [2] Wang, N.; Wei, B. 2001, "Rapid solidification behaviour of Ag–Cu–Ge ternary eutectic alloy", *Materials Science and Engineering*, Vol. A307, p. 80.
- [3] Boettinger, W. J.; Coriell, S. R.; Greer, A. L.; Kerma, A.; Kurz, W.; Rappaz, M.; Triverdi, R. 2007 "Solidification microstructures: Recent developments, future directions", *Acta Materialia*, vol. 48, p. 43.
- [4] Lu, Y. P.; Yang C. L.; Wang H. P.; Zhou Y. H. 2006, "Microestrutural Evolution of Undercooled Eutectic Ni<sub>78,6</sub>Si<sub>21,4</sub> Alloy", *Acta Metallurgica*, Vol. 19, N° 01, pp 43-50.
- [5] Qu, S.; An, X. H.; Yang, H. J.; Huang, C. X.; Yang, G.; Zang, Q. S.; Wang, Z. G.; Wu, S. D.; 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.
- [6] Wang, N.; Gao J. R.; Wei, B. 1999, "Primary phase growth within highly undercooled Cu-Ge eutectic alloys", *Scripta Materialia*, Vol. 41, No. 9, p. 959–965.
- [7] Panofen, C.; Herlach, D. M. 2007, "Solidification of highly undercooled Si and Si–Ge melts", *Materials Science and Engineering*, A 449–451, p. 699–703.
- [8] Lu, S. Y.; Li, J. F.; Zhou, Y.H. 2007, "Grain refinement in the solidification of undercooled Ni–Pd alloys" *Journal of Crystal Growth*, 309, p. 103–111
- [9] Chen, Y. Z.; Liu, F.; Yang, G. C.; Liu, N.; Yang, C. L.; Xie, H.; Zhou, Y.H. 2008, "Grain refinement of Fe<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub> alloys at low undercooling", *Materials Characterization*, Vol. 59, p. 412 – 416.
- [10] Kori, S. A.; Murty, B. S.; Chakraborty, M. 2000, "Development of an efficient grain refiner for Al–7Si alloy and its modification with strontium", *Materials Science and Engineering*, v. A283, p. 94–104.