

RELAÇÕES ENTRE A MICROESTRUTURA E DUREZA DE UMA LIGA HIPEREUTÉTICA AL-NI-CO

Palavras-Chave: LIGAS DE AL, MICROESTRUTURA, SOLIDIFICAÇÃO

Autores:

GUSTAVO JOSÉ BACHUR BLANCO, FEM – UNICAMP

ANDREI FIGUEIREDO DE PAULA, FEM – UNICAMP

ANDRE DOS SANTOS BARROS, FEM – UNICAMP

NOÉ CHEUNG, FEM – UNICAMP

INTRODUÇÃO:

Uma abordagem conveniente para aprimorar o Al como material estrutural é adicionar elementos de liga. Nesse contexto, o Ni destaca-se como um elemento de liga eficaz para melhorar a resistência mecânica e a estabilidade térmica do Al (KWON et al., 2024). Assim, ligas Al-Ni, especialmente próximas à composição eutética, são recomendadas para aplicações que exigem alta resistência mecânica e componentes leves, como nas indústrias automotiva e aeroespacial (KAKITANI et al., 2018). Além disso, a incorporação de Co em ligas Al-Ni tem se mostrado vantajosa. Por exemplo, WANG et al. (2023) demonstraram que a inclusão de 0,3% em peso de Co em ligas Al-5%Ni eleva o limite de escoamento de 89 ± 3 MPa para 138 ± 1 MPa e o limite de resistência à tração de 150 ± 5 MPa para 180–190 MPa. Entretanto, o desenvolvimento de ligas Al-Ni-Co ainda é um tópico de pesquisa relativamente novo. Portanto, as relações entre processamento, microestrutura e propriedades nessas ligas ainda não estão totalmente compreendidas.

Na maioria das práticas industriais de fundição, a solidificação ocorre fora do equilíbrio termodinâmico, gerando instabilidades térmicas e uma redistribuição intensa de soluto. Isso pode levar à ocorrência de reações não previstas pelo diagrama de fases, resultando em estruturas hipereutéticas segregadas em uma liga eutética (YU et al., 2016). Portanto, embora as ligas eutéticas sejam geralmente consideradas adequadas para a produção de peças estruturais com bom desempenho mecânico, é crucial considerar a potencial formação de fases hipereutéticas nessas ligas, especialmente em ligas Al-Ni-Co. Segundo KOKACOVA e GRMAN (1976), a reação eutética ternária no sistema Al-Ni-Co ocorre para a composição Al-5,4%Ni-0,34%Co (em peso). Alcançar essa composição exata pode ser um desafio. Assim, deve haver uma margem aceitável de variação na composição durante o processo de fabricação. Portanto, estudar composições de soluto próximas à eutética, que recaiam no campo hipereutético, tem implicações práticas relevantes.

Ao analisar a liga com composição relativamente próxima à eutética, Al-5%Ni-0,3%Co, WANG et al. (2023) identificaram uma microestrutura contendo as fases α -Al, Al₃Ni e Al₉Co₂. Contudo, ainda é necessário aprofundar o conhecimento sobre a morfologia desses intermetálicos e sua formação durante o desenvolvimento da microestrutura em ligas com teores maiores de Co. SILVA et al. (2020) investigaram a evolução microestrutural de ligas Al-Co e observaram uma transição dendrítica/celular reversa na liga Al-0,7%Co, atribuída às condições térmicas durante a solidificação. Assim, o teor de soluto de 0,7% de Co pode gerar resultados que proporcionem comparação com a literatura e ampliem a compreensão sobre as microestruturas resultantes.

Motivado pelas considerações acima, este estudo tem como objetivo principal analisar a microestrutura da liga hipereutética Al-5,4%Ni-0,7%Co sob diferentes condições de resfriamento durante a solidificação direcional, com foco na determinação de suas relações com a dureza. O teste de dureza Vickers foi escolhido por ser um ensaio mecânico eficaz na avaliação da resistência do material com base em deformação plástica localizada. Uma contribuição significativa deste trabalho é a possibilidade de aplicar o conhecimento obtido a ligas com composições próximas pertencentes ao mesmo campo no diagrama de fases.

METODOLOGIA:

Para a preparação da liga Al-5,4%Ni-0,7%Co, foi realizada inicialmente uma simulação do diagrama de fases pseudo-binário Al-5,4%Ni-x%Co, conforme mostrado na Figura 1(a). Para realizar essa simulação foi utilizado o software de termodinâmica computacional Thermo-Calc e a base de dados SSOL6. A partir deste diagrama confirmou-se que a composição estudada está no campo hipereutético e determinou-se que a temperatura *liquidus* da liga é 676 °C.

Em seguida, foram calculadas as quantidades estequiométricas de Al, Ni e Co comercialmente puros necessárias para produzir aproximadamente 800 g da liga, quantidade suficiente para o volume do molde utilizado. A quantidade de Al foi então colocada em um cadinho de SiC, que foi levado a um forno mufla Brasimet K400 N2 configurado a 800 °C. Após a fusão do Al, as quantidades de Ni e Co foram adicionadas ao cadinho, que retornou ao forno. Durante a fusão e homogeneização dos elementos, preparou-se o molde para o experimento de solidificação direcional, composto por duas metades semicilíndricas de aço inox AISI 310 revestidas por material refratário, para evitar contaminação e troca de calor radial, e uma base de aço carbono AISI 1020. Além disso, o molde foi equipado com 8 termopares do tipo K, conectados a um registrador de dados LynxADS1000 para o monitoramento de temperaturas com frequência de 5 Hz.

O molde foi então colocado no dispositivo de solidificação direcional, ilustrado na Figura 1(b). Com o dispositivo de solidificação aquecido e a liga fundida, o metal líquido foi vertido no molde. Quando o termopar mais próximo à base registrou um superaquecimento de 10% em relação à temperatura *liquidus*, o sistema de resfriamento foi acionado. Os dados de temperatura e tempo registrados durante esse processo foram utilizados para o cálculo da velocidade de avanço da isoterma *liquidus* (V_L) e da taxa de resfriamento (\dot{T}_L).

Posteriormente, o lingote solidificado foi seccionado, conforme representado na Figura 1(c). Uma das metades foi lixada com lixas de granulometria de 100 a 1200 mesh e atacada com solução de Poulton para a revelação macroestrutural. A outra metade foi utilizada para a extração de amostras transversais, que foram lixadas até a granulação de 1200 mesh, polidas com pasta de diamante de 3 a 1/4 μm e atacadas com NaOH a 1M para a revelação da microestrutura. Essas amostras foram utilizadas para análise microestrutural por microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS). As análises de MEV/EDS foram realizadas no equipamento Quanta 650 FEG do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) que faz parte do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM).

Finalmente, as amostras transversais foram submetidas a um ensaio de microdureza Vickers, utilizando um microdurômetro Shimadzu HMV-2. O ensaio foi realizado conforme a norma ASTM E384, aplicando uma carga de 0,05 kgf por 10 segundos. Em cada amostra, foram realizadas 15 indentações, e a microdureza da amostra foi representada pela média dessas medições. Os dados experimentais coletados foram organizados e, em seguida, foi executada a Regressão Linear Múltipla (RLM), que foi interpretada com os seguintes critérios: significância F, valores de p e coeficiente de determinação R^2 . Apenas variáveis com significância $F < 0,05$ foram consideradas. Um valor de p foi considerado estatisticamente significativo se fosse menor que 0,05. A adequação do modelo de regressão foi avaliada pelo valor de R^2 (próximo a 1 indica bom ajuste, enquanto próximo a 0 indica ajuste ruim).

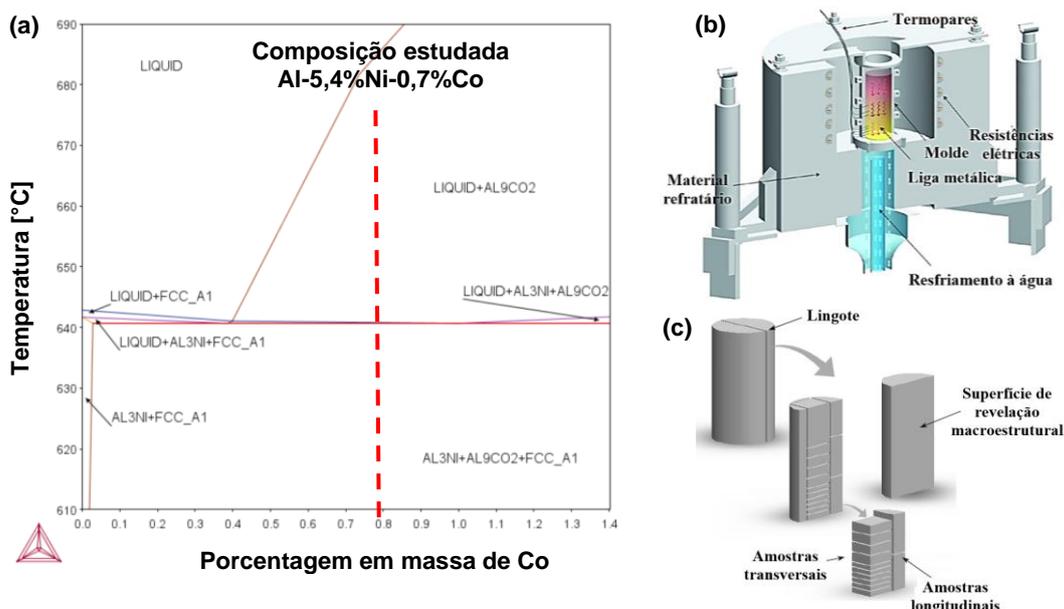


Figura 1 – (a) Região parcial do diagrama de fases pseudobinário Al-5,4%Ni-x%Co, com destaque da composição estudada, (b) ilustração esquemática do forno de solidificação direcional e (c) procedimento de corte realizado no lingote para extração de amostras.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A Figura 2(a) mostra as curvas de resfriamento obtidas durante o experimento de solidificação direcional transiente com a liga hipereutética Al-5,4%Ni-0,7%Co. Cada curva corresponde a uma distância em relação à interface de resfriamento. De maneira geral, observa-se que as regiões mais próximas à interface de resfriamento experimentaram variações de temperatura mais intensas. À medida que a distância dos termopares em relação à interface de resfriamento aumenta (ou seja, à medida que se afasta da base do lingote), a intensidade das variações de temperatura diminui. Esse comportamento das curvas indica que o lingote solidificado direcionalmente foi submetido a várias histórias térmicas ao longo do seu comprimento. Esse fenômeno é confirmado na Figura 2(b), que apresenta os perfis experimentais de \dot{T}_L e V_L em função da posição ao longo do comprimento do lingote sendo representados por equações experimentais. Nota-se que os valores de \dot{T}_L e V_L são maiores na região do lingote próxima à interface de resfriamento, ou seja, na base do lingote. No entanto, \dot{T}_L e V_L apresentam perfis decrescentes à medida que se avança ao longo do comprimento do lingote. Esse comportamento é esperado e pode ser atribuído a dois fatores: (1) o aumento da resistência térmica devido ao crescimento da camada sólida durante a solidificação e (2) o aumento da resistência térmica na interface metal-molde.

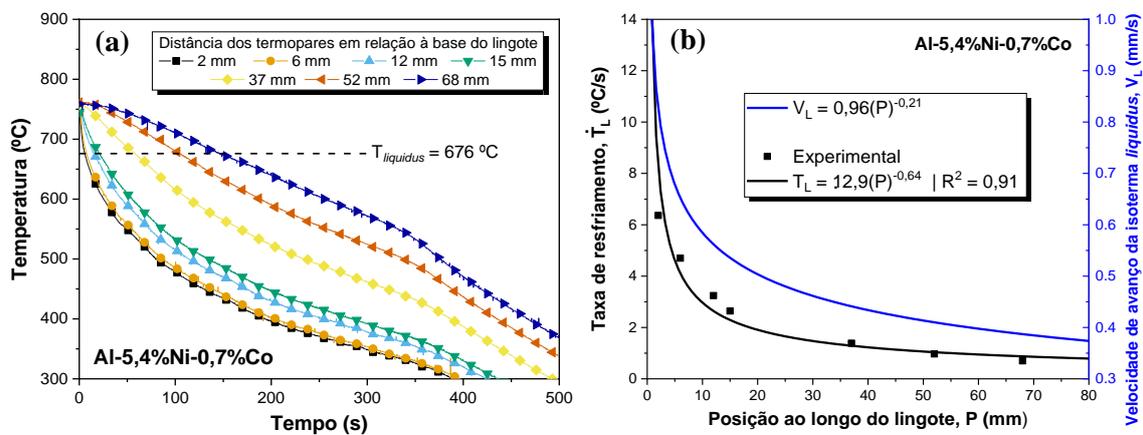


Figura 2 – (a) Curvas de resfriamento registradas durante o experimento de solidificação direcional; (b) Equações experimentais de \dot{T}_L e V_L .

Considerando que as amostras foram retiradas da região do lingote compreendida entre 5 e 70 mm em relação à base, as equações apresentadas na Figura 2(b) podem ser aplicadas para determinar as faixas de \dot{T}_L e V_L utilizadas na análise. Com base nessas equações, verificou-se que a faixa de \dot{T}_L variou de 0,86 a 4,61 °C/s enquanto a faixa de V_L variou de 0,38 a 0,68 mm/s. A Figura 3 demonstra que a variação nas condições térmicas de resfriamento influenciou significativamente o grau de refinamento da microestrutura do lingote. Como exemplos, são apresentadas micrografias ópticas obtidas nas posições de 5, 30 e 70 mm ao longo do lingote, juntamente com a macroestrutura do lingote para indicar a região correspondente a essas posições. Observa-se que maiores valores dos parâmetros térmicos, associados a posições mais próximas à base do lingote, resultaram em microestruturas mais refinadas. Essas micrografias ilustram não apenas a mudança na escala da microestrutura, mas também mostram que o padrão do arranjo microestrutural permaneceu consistente ao longo da região analisada do lingote. Portanto, apesar das variações nas condições térmicas, o padrão microestrutural formado foi semelhante em todas as posições examinadas.

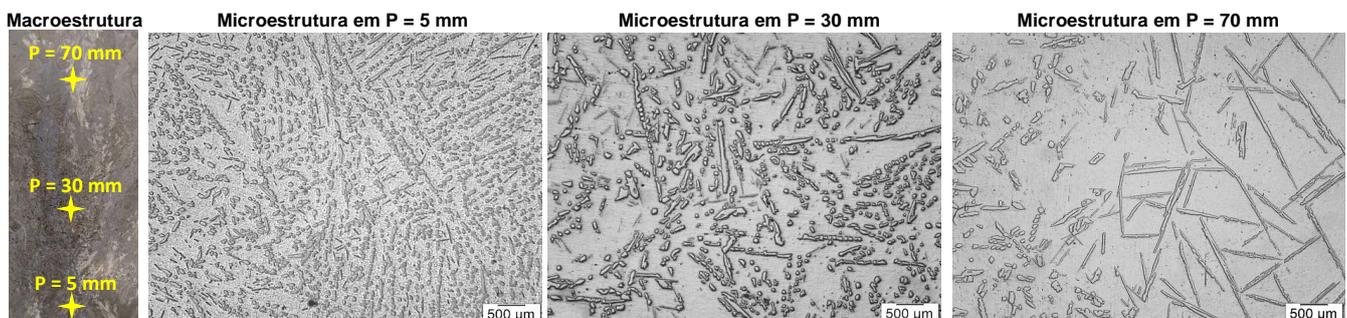


Figura 3 – Microestruturas características da liga Al-5,4%Ni-0,7Co para três posições ao longo do comprimento do lingote, indicadas na macroestrutura do lingote.

A Figura 4 apresenta análises de EDS pontual e mapeamento elementar em micrografias obtidas por MEV em uma amostra da liga hipereutética Al-5,4%Ni-0,7%Co. As análises indicam a presença de três fases microestruturais principais: uma fase rica em Al (cor laranja), uma fase com alta concentração de Co (cor azul) e outra fase com alta concentração de Ni (cor verde). Com base no diagrama de fases mostrado na Figura 1(a), pode-se inferir que a fase destacada em laranja corresponde à fase rica em Al, α -Al (FCC_A1). As estruturas lamelares aparentemente consistem no intermetálico Al_3Ni (AL3NI), destacado em verde. Em relação aos intermetálicos com formato de bloco (destacados em azul), é plausível assumir que se tratam do intermetálico Al_9Co_2 . Além disso, as análises pontuais, mostradas com as composições em % atômica e em peso, indicam a presença de Fe, o que pode ser explicado pelo fato de que o Fe é uma impureza comum em ligas de Al e pode ser proveniente do próprio Al comercial utilizado na preparação da liga. Como a solubilidade do Fe no Al é extremamente baixa, as concentrações de Fe são esperadas em regiões próximas aos contornos da fase α -Al. Além disso, de acordo com Gan et al. (2019), pode ocorrer a presença de Ni em intermetálicos de Al e Co, mais especificamente no Al_9Co_2 . Vale destacar que o Al_9Co_2 é a primeira fase a se formar durante a solidificação, enquanto as outras fases se formam por meio da reação eutética. A morfologia de blocos observada neste estudo para o Al_9Co_2 é semelhante àquela descrita por Gan et al. (2019) em uma liga Al-2,5 at% Ni com adição de 0,15 e 0,2 at% Co. Além disso, a análise pontual na fase rica em Al revelou a presença de Co, embora em baixa concentração. Essa baixa concentração está relacionada à limitada solubilidade do Co no Al, o que faz com que o Co tenda a formar a fase intermetálica Al_9Co_2 em vez de se dissolver solidamente na matriz de Al.

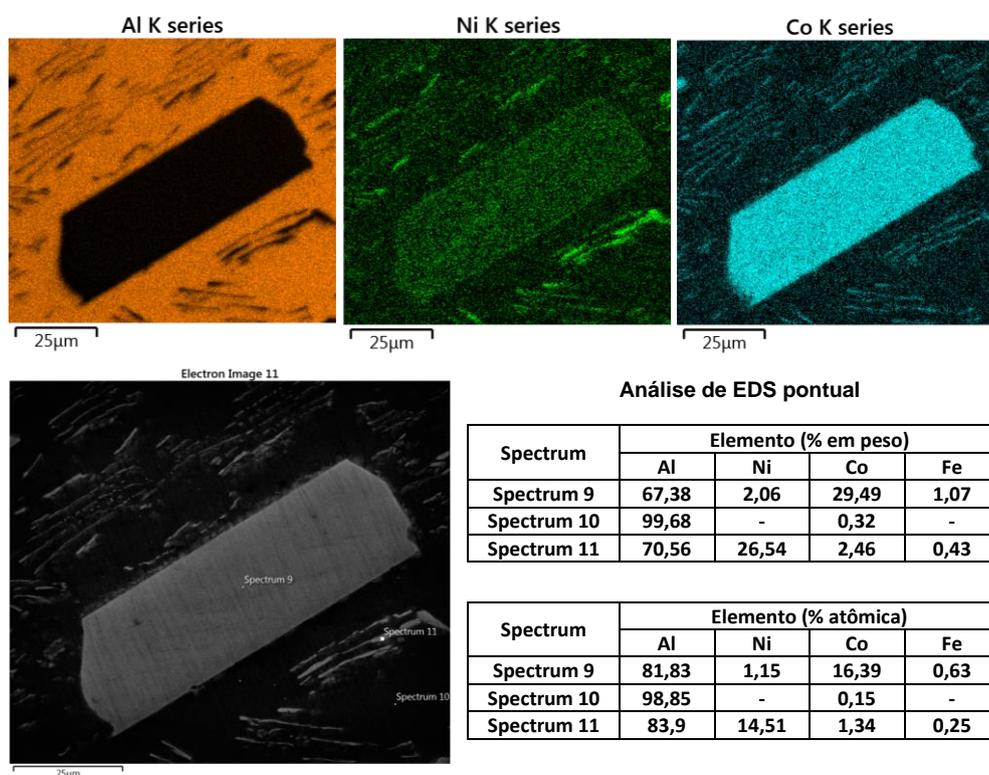


Figura 4 – Análise de micrografia típica obtida por MEV com mapeamento elementar e pontual por EDS da liga Al-5,4%Ni-0,7%Co.

Com base na caracterização qualitativa da microestrutura, foi realizada uma caracterização quantitativa, considerando aspectos das fases intermetálicas Al_3Ni e Al_9Co_2 , uma vez que se sabe que intermetálicos desempenham um papel crucial na resistência mecânica. As medições do (1) espaçamento lamelar de Al_3Ni , (2) tamanho das lamelas de Al_3Ni e (3) razão de aspecto da fase Al_9Co_2 estão apresentadas na Figura 5(a) em função de \dot{T}_L e V_L . Nota-se que o aumento desses parâmetros térmicos resulta no refinamento desses aspectos microestruturais, com equações experimentais de potência descrevendo esse comportamento, com exceção da razão de aspecto da fase Al_9Co_2 que se mantém praticamente constante. Quanto a análise de dureza, a Figura 5(b) revela que a dureza da liga Al-5,4%Ni-0,7%Co não é sensível à variação dos espaçamentos microestruturais estudados, indicando um comportamento constante em torno de 40 HV. A análise de RLM realizada indicou que a associação desses parâmetros microestruturais com a dureza resulta em um valor de R^2 muito abaixo de 0,5. Vale ressaltar que mudanças em qualquer um dos parâmetros microestruturais analisados estão diretamente associadas a mudanças nos outros, o que pode promover multicolinearidade durante a análise RLM. Talvez essa questão de multicolinearidade tenha comprometido a determinação das equações de regressão.

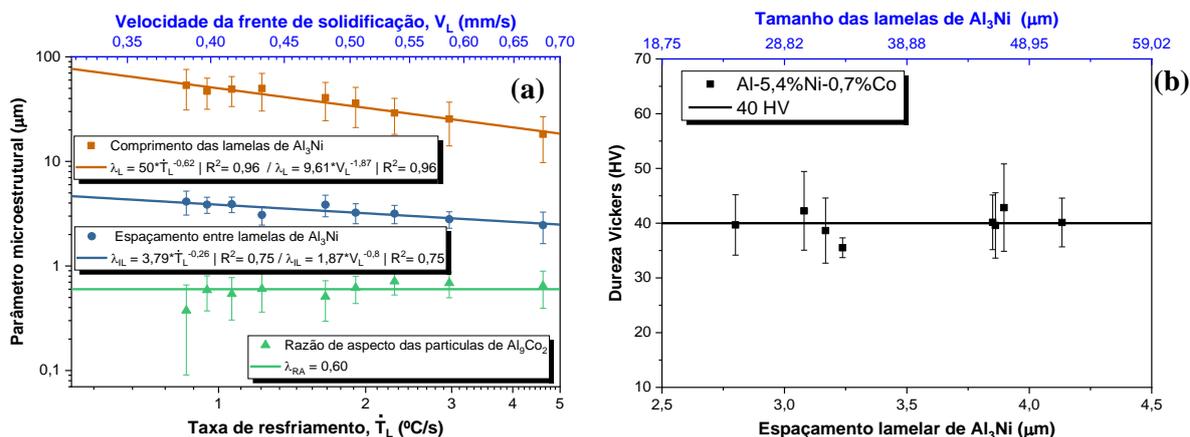


Figura 5 – (a) Efeitos de \dot{T}_L e V_L na evolução dos parâmetros microestruturais e (b) Plotagem da equação obtida por RLM que associa os parâmetros microestruturais com a dureza da liga Al-5,4%Ni-0,7%Co.

CONCLUSÕES:

Com base neste estudo realizado com a liga hipereutética Al-5,4%Ni-0,7%Co, conclui-se que:

- O intervalo de \dot{T}_L variou de 0,86 a 4,61 $^{\circ}\text{C/s}$ e o intervalo de V_L variou de 0,38 a 0,68 mm/s. Esses intervalos, alcançados por meio da solidificação direcional, permitiram a investigação de diferentes graus de refinamento microestrutural ao longo do comprimento do lingote produzido.
- O padrão microestrutural da liga em estudo permaneceu o mesmo ao longo do lingote; ou seja, todas as amostras analisadas apresentaram as mesmas fases com as mesmas morfologias na microestrutura. Com base na literatura, no diagrama de fases e na análise de MEV/EDS, verificou-se que a matriz da liga é composta pela fase rica em Al, $\alpha\text{-Al}$, que as estruturas lamelares correspondem ao intermetálico Al_3Ni e que os intermetálicos com formato de bloco são identificados como Al_9Co_2 .
- A evolução do espaçamento lamelar de Al_3Ni , do tamanho das lamelas de Al_3Ni pode ser descrita em função de \dot{T}_L e V_L por meio de equações experimentais na forma de potência. Observa-se que há um refinamento destes parâmetros microestruturais à medida que \dot{T}_L e V_L aumentam. O mesmo efeito não foi observado para a razão de aspecto da fase Al_9Co_2 que se mantém praticamente constante nas amostras analisadas.
- A dureza da liga Al-5,4%Ni-0,7%Co não se mostrou sensível às variações no grau de refinamento microestrutural, revelando um comportamento constante com o valor aproximado de 40 HV para a faixa de espaçamentos microestruturais analisada.

AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem à Villares Metals S.A. pela doação do cobalto eletrolítico.

BIBLIOGRAFIA:

- KWON, Sun et al. Effect of microalloying additions on microstructural evolution and thermal stability in cast Al-Ni alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 997, p. 174810, 2024.
- KAKITANI, Rafael et al. Relationship between spacing of eutectic colonies and tensile properties of transient directionally solidified Al-Ni eutectic alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 733, p. 59-68, 2018.
- WANG, Kang et al. A comparative study of iron, cobalt or cerium micro-alloying on microstructure and apparent viscosity of Al-5Ni alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 952, p. 170052, 2023.
- YU, Wentao et al. Eutectic solidification microstructure of an Al-4Ni-2Mn alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 688, p. 798-803, 2016.
- KOVACOVA, Katarina; GRMAN, Dusan. Directionally solidified ternary eutectic Al-Ni-Co Alloy. **Kovove Materialy**, v. 14, n. 6, p. 723-731, 1976.
- SILVA, Cássio et al. Microstructure, phase morphology, eutectic coupled zone and hardness of AlCo alloys. **Materials Characterization**, v. 169, p. 110617, 2020.
- GAN, Zhanghua et al. Influence of Co contents and super-gravity field on refinement of in-situ ultra-fined fibers in Al-2.5 Ni eutectic alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 822, p. 153607, 2020.