

PARÂMETROS TÉRMICOS DE SOLIDIFICAÇÃO E SEUS EFEITOS SOBRE AS CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS DAS LIGAS Al-1%Sn e Al-1%Sn-1,5%Fe

Camila Yuri Negrão Konno

Departamento de Engenharia de Manufatura e Materiais, Universidade Estadual de Campinas, 13083-860 - Campinas, SP, Brasil
camilankonno@gmail.com

Clarissa Barros da Cruz

Departamento de Engenharia de Manufatura e Materiais, Universidade Estadual de Campinas, 13083-860 - Campinas, SP, Brasil
clarissabc@fem.unicamp.br

Rafael Kakitani

Departamento de Engenharia de Manufatura e Materiais, Universidade Estadual de Campinas, 13083-860 - Campinas, SP, Brasil
rkakitani@fem.unicamp.br

Thiago Antônio Paixão de Sousa Costa

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará, 66093-020 - Belém, PA, Brasil
thiago.costa@ifpa.edu.br

Noé Cheung

Departamento de Engenharia de Manufatura e Materiais, Universidade Estadual de Campinas, 13083-860 - Campinas, SP, Brasil
cheung@fem.unicamp.br

Amauri Garcia

Departamento de Engenharia de Manufatura e Materiais, Universidade Estadual de Campinas, 13083-860 - Campinas, SP, Brasil
amaurig@fem.unicamp.br

Resumo. As ligas Al-1%Sn e Al-1%Sn-1,5%Fe foram solidificadas em regime transiente de extração de calor e os parâmetros térmicos impostos durante o processo de solidificação, confrontados com a escala microestrutural correspondente. Os resultados mostram que, para ambas as ligas investigadas, a morfologia microestrutural é composta por células da fase α -Al, e nos contornos celulares, pela fase β -Sn para a liga binária, e pelas fases β -Sn e Al_3Fe (intermetálico), para a liga ternária. Os intervalos de velocidade de avanço da isoterma liquidus (V_L) e de taxa de resfriamento ($\dot{T}$) desenvolvidas na passagem desta isoterma, obtidos durante a solidificação vertical ascendente em dispositivo refrigerado à água, permitiram gerar correlações como espaçamento celular (λ_C). Observou-se que maiores valores de V_L e $\dot{T}$ induzem à formação de microestruturas mais refinadas e esses valores podem ser correlacionados segundo equações do tipo potência, com expoentes -0,55 e -1,1, respectivamente, para ambas as ligas investigadas. As análises de concentração de soluto ao longo do lingote indicaram que os valores de V_L e $\dot{T}$ obtidos durante a solidificação das ligas geraram condições suficientes que evitaram a ocorrência de macrossegregação.

Palavras chave: Solidificação. Caracterização microestrutural. Al-Sn. Al-Sn-Fe. Parâmetros térmicos.

1. INTRODUÇÃO

Ligas à base de alumínio têm sido cada vez mais utilizadas na substituição de materiais metálicos convencionais como os aços, tendo em vista principalmente a redução de peso e maior resistência à corrosão. Ainda hoje, as aplicações tecnológicas mais notáveis para as ligas de alumínio estão nas indústrias automobilística e aeronáutica, que fazem uso da alta relação resistência mecânica/peso, elevada resistência à corrosão, além de excelente conformabilidade mecânica para a fabricação de peças que compõem os mecanismos e estruturas de veículos e aeronaves (Polmear *et al.* 2017). Mais recentemente, estudos têm se dedicado a avaliar novas formas de aplicação para o alumínio e suas ligas, com destaque àquelas que aliam o desenvolvimento tecnológico aos conceitos de sustentabilidade ambiental (Raptis *et al.* 2018; Shmelev *et al.* 2016). Nesse sentido, o uso de Al-comercial e/ou ligas à base de alumínio para a produção de energias renováveis, em particular para a geração de H_2 e seu uso em células combustíveis merece especial atenção.

Embora o conceito da reação do alumínio com a água para a produção de hidrogênio não seja novo, estudos recentes mostram que esta reação pode ser utilizada para alimentar dispositivos de células combustíveis de H_2 , tais como geradores de emergência, computadores portáteis e veículos movidos através deste tipo de tecnologia (El-Meligi 2017;

K. S. Eom *et al.* 2011; Wang, Chen, e Yang 2010; Wei *et al.* 2018). Segundo Wang *et al.* (2009), dentre os metais capazes de sofrer reações que produzam hidrogênio, o alumínio e suas ligas apresentam grande potencial para tecnologias que tenham o H_2 como meio para a geração de energia limpa. Eom *et al.* (2011) realizaram um estudo comparativo das capacidades de produção de hidrogênio entre o Al-comercial, uma liga binária Al-1%Fe e uma liga ternária Al-1%Fe-1%Sn em solução aquosa alcalina e observaram que a geração de H_2 da liga ternária foi muito superior aos demais materiais estudados, sendo o Al-comercial o que apresentou o pior resultado. Segundo os autores, a presença da fase β -Sn dispersa nos contornos microestruturais auxiliam na quebra da camada de óxido (Al_2O_3), permitindo a reação dos átomos de Al com o oxigênio presente na água. Não obstante, Wang *et al.* (2010) destacam o efeito do refinamento dos grãos sobre a taxa de geração de H_2 para uma liga do sistema Al-Ga-In-Sn e concluíram que a produção de hidrogênio aumenta significativamente com a redução do tamanho dos grãos.

Portanto, é notável que a produção de hidrogênio a partir da reação do Al com a água é tecnologicamente viável e uma excelente alternativa para a geração de energia limpa. Além disso, é fato que a taxa de produção de H_2 é maior para ligas à base de alumínio do que para o Al-comercial, bem como estudos experimentais destacam que os parâmetros térmicos de solidificação possuem papel fundamental sobre a microestrutura resultante e como consequência sobre as propriedades mecânicas e químicas das ligas de Al (Costa *et al.* 2016; Reyes *et al.* 2017; Soares *et al.* 2017). Por outro lado, uma busca na literatura especializada permite verificar que são praticamente inexistentes estudos que detalhem a influência dos parâmetros térmicos impostos durante a solidificação sobre a microestrutura de ligas potencialmente aplicáveis à produção de H_2 . Dessa forma, o presente trabalho tem o objetivo de apresentar os efeitos de um amplo intervalo de V_L e $\dot{T}$ sobre a microestrutura resultante das ligas Al-1%Sn e Al-1%Sn-1,5%Fe, solidificadas em regime transiente de extração de calor. Os resultados obtidos neste trabalho subsidiarão futuras correlações entre a produção de hidrogênio e os parâmetros microestruturais. A escolha pela adição de 1,5%Fe se deu por ser esta a composição comumente encontrada para as ligas aplicáveis do sistema Al-Fe.

2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

As ligas investigadas neste trabalho foram produzidas por meio da solidificação unidirecional vertical ascendente em um dispositivo refrigerado à água. Os dados térmicos foram obtidos através de 8 termopares posicionados ao longo da lingoteira, os quais permaneceram conectados a um registrador de temperaturas integrado a um microcomputador até a completa solidificação do lingote. A partir dos perfis térmicos, foram geradas para as ligas examinadas, funções $T = f(t)$ e na passagem da isoterma *liquidus* por cada termopar, registrados os tempos correspondentes que permitiram plotar a função $P = f(t)$. A da derivação das funções determinou os parâmetros térmicos $\dot{T}$ e V_L , respectivamente.

Para a preparação das ligas nas composições estabelecidas, foram utilizados Al, Sn e Fe comercialmente puros com teores acima de 99% de grau de pureza. Os elementos foram pesados e adicionados dentro de cadinhos de carbetto de silício segundo as proporções em massa: Al-1%Sn e Al-1%Sn-1,5%Fe, e após a completa fusão e homogeneização da liga, vazados no interior da lingoteira já acoplada ao dispositivo de solidificação. O sistema de resfriamento a água foi acionado quando os termopares no interior do molde registravam uma temperatura de superaquecimento equivalente a 10% acima da temperatura *liquidus*.

Posteriormente à elaboração das ligas, os lingotes foram seccionados e as amostras retiradas em cortes transversais e longitudinais que permitiram a caracterização macro e microestrutural. Os ensaios metalográficos foram realizados utilizando-se lixas d'água de 100 a 1200 *mesh*, panos para polimento de 3 e 1 μm e ataque químico com reagente adequado para revelar a macroestrutura e a microestrutura resultantes do processo de solidificação. O perfil de concentração de soluto ao longo do lingote foi obtido por meio de análises de fluorescência de raios-x (FRX), realizadas nas peças extraídas do lingote, em posições específicas a partir da interface de extração de calor. As morfologias microestruturais das fases que compõem as ligas investigadas foram caracterizadas a partir de análises de microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) com módulo de espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

Para a medição de λ_C foi utilizado o método do triângulo proposto por Gunduz e Çadırlı (Gündüz e Çadırlı 2002).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como pode ser observado na Fig. 1, as macroestruturas de solidificação das ligas Al-1%Sn e Al-1%Sn-1,5%Fe são caracterizadas por grãos colunares da base ao topo do lingote, evidenciando a unidirecionalidade da extração de calor desenvolvida nos experimentos de solidificação. Os perfis de concentração de soluto (Sn e Fe) ao longo do lingote indicam a inexistência de macrossegregação positiva, normalmente observada em ligas concentradas do sistema Al-Sn (Bertelli *et al.* 2015; Lu *et al.* 2013).

Nos gráficos da Fig. 2a estão apresentados os mapeamentos térmicos ao longo dos lingotes das ligas investigadas. As condições impostas durante a solidificação das ligas mostram que os termopares próximos à base refrigerada registram primeiro a temperatura *liquidus*, isto é, a isoterma passa por esses termopares em tempos menores em relação aos localizados no topo do lingote, conforme apresentado na figura 2b. Além disso, é possível observar na figura 2c que para a liga ternária o tempo de passagem da isoterma *liquidus* por uma dada posição é maior do que o tempo de passagem para a mesma posição na liga binária.

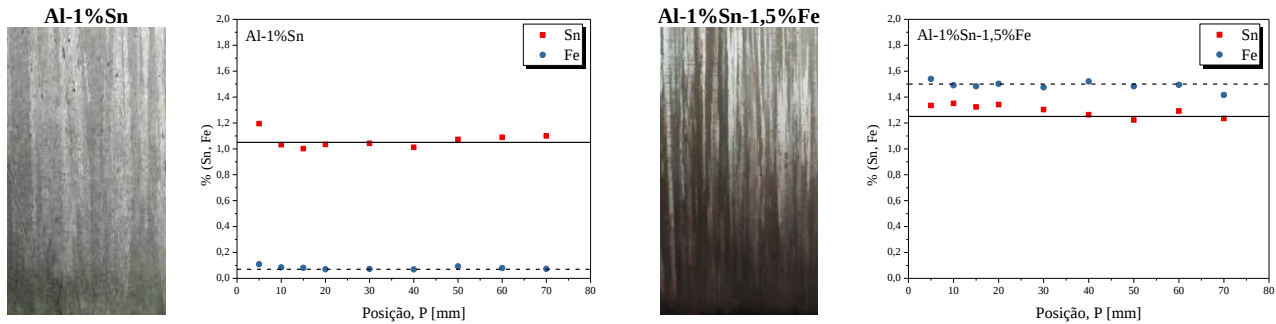


Figura 1. Macroestrutura de solidificação e perfis térmicos das ligas Al-1%Sn e Al-1%Sn-1.5%Fe.

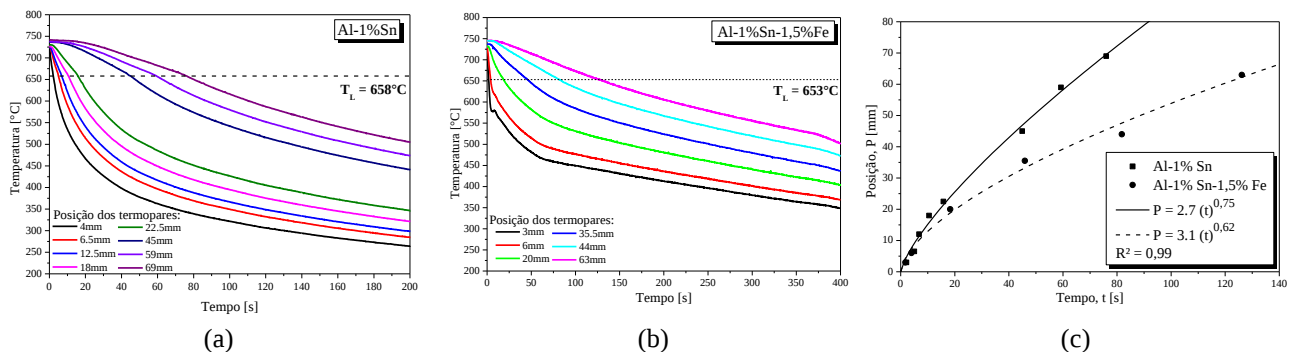


Figura 2. (a) Perfil térmico da liga Al-1%Sn; (b) Perfil térmico da liga Al-1%Sn-1.5%Fe; e (c) Tempo de passagem da isoterma *liquidus* em cada termopar posicionado ao longo da lingoteira das ligas Al-1%Sn e Al-1%Sn-1.5%Fe.

Os gráficos da Fig. 3 mostram que tanto a velocidade de solidificação como a taxa de resfriamento diminuem para posições mais afastadas da chapa molde, devido à formação gradual da camada solidificada, o que reduz a capacidade de troca térmica entre o meio externo (chapa molde/água) e a liga no interior do molde. Os resultados mostram que, tanto o perfil de V_L , quanto o perfil de $\dot{T}$ são maiores para liga binária do que para a liga ternária, indicando que a extração de calor foi mais efetiva na solidificação do lingote Al-1%Sn em relação ao lingote da liga Al-1%Sn-1.5%Fe.

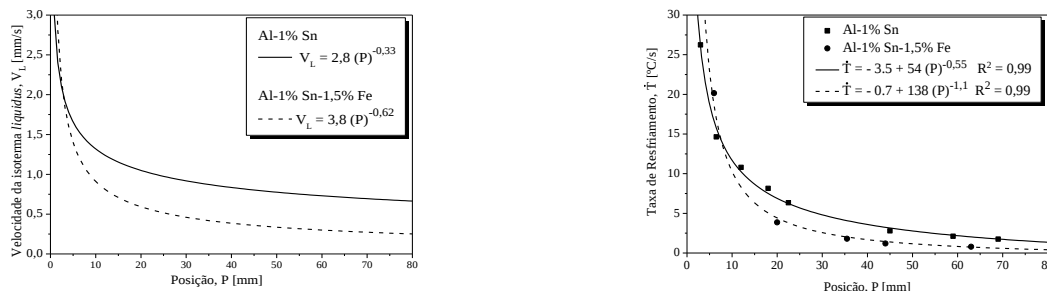


Figura 3. Velocidade de avanço da isoterma *liquidus* (V_L) e taxa de resfriamento ($\dot{T}$) em função da posição nos lingotes das ligas Al-1%Sn e Al-1%Sn-1.5%Fe.

Nas Figuras 4a e 4b são apresentadas as microestruturas resultantes do processo de solidificação das ligas investigadas e os valores de V_L , $\dot{T}$ e λ_C correspondentes. Como pode ser observado nas imagens de MO das amostras extraídas em cortes transversais e longitudinais ao longo do lingote, a morfologia microestrutural das ligas investigadas é preponderantemente celular, composta pela fase pró-eutética α -Al e os contornos celulares contendo a fase β -Sn, para a liga binária Al-1%Sn e as fases β -Sn + Al_3Fe -intermetálico, para a liga ternária Al-1%Sn-1.5%Fe. As imagens de MEV permitiram observar com mais detalhes a característica do intermetálico Al_3Fe e a alteração morfológica desta fase com a variação da taxa de resfriamento, conforme estudos recentemente publicados para ligas do sistema Al-Fe (Bertelli *et al.* 2011; Goulart *et al.* 2010). É fundamental destacar que a presença do Sn na região intercelular parece ter alterado o arranjo “quasi-hexagonal” observado por Goulart *et al.* (2010) para três ligas hipoeutéticas do sistema Al-Fe.

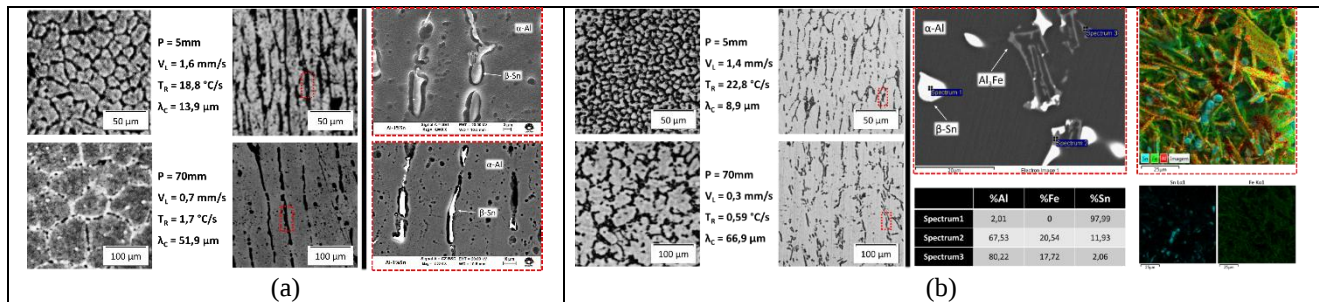


Figura 4. Microestrutura resultante da liga (a) Al-1%Sn; (b) Al-1%Sn-1,5%Fe para as posições 5mm e 70mm.

As correlações entre espaçamento celular e os parâmetros térmicos estão apresentadas na Fig. 5. Os resultados obtidos indicam que os parâmetros térmicos (V_L e $\dot{T}$) promovem efeito inverso sobre λ_C , isto é, maiores valores de V_L e $\dot{T}$ geram estruturas mais refinadas, portanto menores espaçamentos celulares. Para ambas as ligas, os coeficientes -1,1 e -0,55 puderam ser propostos para correlacionar λ_C com V_L e $\dot{T}$, respectivamente. A adição de 1,5%Fe na liga Al-1%Sn promoveu o refinamento da microestrutura, evidenciado pela redução dos coeficientes que multiplicam os parâmetros térmicos nas equações indicadas nos gráficos.

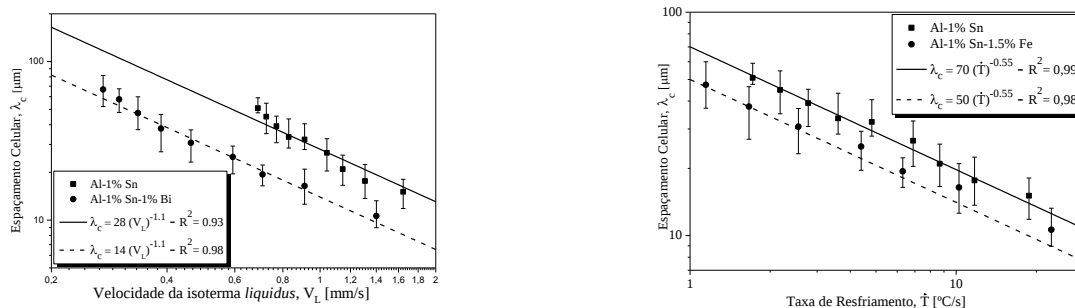


Figura 5. Correlação entre espaçamento celular (λ_C) e V_L e $\dot{T}$.

4. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos no presente trabalho, as seguintes conclusões podem ser elencadas:

1. A solidificação unidirecional vertical ascendente em regime transiente imposta para a obtenção das ligas Al-1%Sn e Al-1%Sn-1,5%Fe gerou lingotes com morfologia macroestrutural composta unicamente por grãos colunares;
2. Os perfis de concentração de soluto das ligas investigadas indicam a inexistência de macrossegregação de soluto, comum para o sistema de liga Al-Sn;
3. As curvas de parâmetros térmicos, V_L e $\dot{T}$, em função da posição em relação à superfície de extração de calor indicam que a formação gradual da camada solidificada afeta a capacidade de transferência de calor entre o metal e o molde;
4. A morfologia microestrutural observada para ambas as ligas investigadas é preponderantemente celular, sendo as células compostas pela fase pró-eutética α -Al. Para a liga binária Al-1%Sn, os contornos celulares são formados exclusivamente pela fase β -Sn e eventualmente por impurezas inerentes à preparação da liga. Para a liga ternária Al-1%Sn-1,5%Fe, os contornos são compostos pela combinação da fase β -Sn com o composto intermetálico Al_3Fe . A adição de 1,5%Fe na liga Al-1%Sn além de refinar a microestrutura, alterou o arranjo microestrutural do composto intermetálico;
5. Para ambas as ligas, maiores valores de taxa de resfriamento e velocidade de avanço da isoterma *liquidus* diminuem os espaçamentos celulares. Foi possível propor equações capazes de correlacionar λ_C com V_L e $\dot{T}$ segundo as equações: $\lambda_C = 28V_L^{-1,1}$ e $\lambda_C = 70\dot{T}^{-0,55}$ para a liga Al-1%Sn e $\lambda_C = 14V_L^{-1,1}$ e $\lambda_C = 50\dot{T}^{-0,55}$ para a liga Al-1%Sn-1,5%Fe.

3. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte do CNPq (Conselho Nacional de Pesquisa).

4. REFERÊNCIAS

- Bertelli, Felipe, Crystopher Brito,IVALDO L. FERREIRA, Guillaume Reinhart, Henri Nguyen-Thi, Nathalie Mangelinck-Noël, Noé Cheung, e Amauri Garcia. 2015. "Cooling Thermal Parameters, Microstructure, Segregation e Hardness in Directionally Solidified Al-Sn-(Si;Cu) Alloys." *Materials & Design* 72:31–42.
- Bertelli, Felipe, Elisangela S. Meza, Pedro R. Goulart, Noé Cheung, Rudimar Riva, e Amauri Garcia. 2011. "Laser Remelting of Al–1.5 Wt%Fe Alloy Surfaces: Numerical e Experimental Analyses." *Optics and Lasers in Engineering* 49(4):490–97.
- Costa, T. A., M. Dias, E. S. Freitas, L. C. Casteletti, e A. Garcia. 2016. "The Effect of Microstructure Length Scale on Dry Sliding Wear Behaviour of Monotectic Al-Bi-Sn Alloys." *Journal of Alloys and Compounds* 689.
- El-Meligi, A. A. 2017. "Hydrogen Production by Aluminum Alloy in Sulphuric Acid Solutions." *Recent Patents on Materials Science* 10(1):75–81.
- Eom, Kwang Sup, Jae Young Kwon, Min Joong Kim, e Hyuk Sang Kwon. 2011. "Design of Al-Fe Alloys for Fast on-Board Hydrogen Production from Hydrolysis." *Journal of Materials Chemistry* 21(34):13047–51.
- Eom, Kwangsup, Minjoong Kim, Sekwon Oh, Eunae Cho, e Hyuksang Kwon. 2011. "Design of Ternary Al-Sn-Fe Alloy for Fast on-Board Hydrogen Production, and Its Application to PEM Fuel Cell." *International Journal of Hydrogen Energy* 36(18):11825–31.
- Goulart, Pedro R., José E. Spinelli, Noé Cheung, e Amauri Garcia. 2010. "The Effects of Cell Spacing and Distribution of Intermetallic Fibers on the Mechanical Properties of Hypoeutectic Al-Fe Alloys." *Materials Chemistry and Physics* 119(1–2):272–78.
- Gündüz, M. e E. Çadırılı. 2002. "Directional Solidification of Aluminium–copper Alloys." *Materials Science and Engineering: A* 327(2):167–85.
- Lu, Z. C., M. Q. Zeng, Y. Gao, e M. Zhu. 2013. "Minimizing Tribolayer Damage by Strength–ductility Matching in Dual-Scale Structured Al-Sn Alloys: A Mechanism for Improving Wear Performance." *Wear* 304(1–2):162–72.
- Polmear, Ian, David StJohn, Jian-Feng Nie, Ma Qian, Ian Polmear, David StJohn, Jian-Feng Nie, e Ma Qian. 2017. "The Light Metals." *Light Alloys* 1–29.
- Raptis, Dimitrios, Andreas K. Seferlis, Vasiliki Mylona, Constantin Politis, e Panagiotis Lianos. 2018. "Electrochemical Hydrogen and Electricity Production by Using Anodes Made of Commercial Aluminum." *International Journal of Hydrogen Energy*, January 15, 1359–65.
- Reyes, Rodrigo V., Thomas S. Bello, Rafael Kakitani, Thiago A. Costa, Amauri Garcia, Noé Cheung, e José E. Spinelli. 2017. "Tensile Properties and Related Microstructural Aspects of Hypereutectic Al-Si Alloys Directionally Solidified under Different Melt Superheats and Transient Heat Flow Conditions." *Materials Science and Engineering A* 685(December 2016):235–43.
- Shmelev, Vladimir, Vladimir Nikolaev, Ji Hyung Lee, e Chungsik Yim. 2016. "Hydrogen Production by Reaction of Aluminum with Water." *International Journal of Hydrogen Energy* 41(38):16664–73.
- Soares, Daniele L., André S. Barros, Marcelino Dias, Antonio L. Moreira, José C. Filho, Adrina P. Silva, e Otávio L. Rocha. 2017. "The Role of Thermal and Microstructural Parameters on Corrosion Resistance of Unsteady-State Horizontally Solidified Aluminum-Copper Hypoeutectic Alloys." *International Journal of Electrochemical Science* 12(1):413–28.
- Wang, H. Z., D. Y. C. Leung, M. K. H. Leung, e M. Ni. 2009. "A Review on Hydrogen Production Using Aluminum and Aluminum Alloys." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13(4):845–53.
- Wang, W., D. M. Chen, e K. Yang. 2010. "Investigation on Microstructure and Hydrogen Generation Performance of Al-Rich Alloys." *International Journal of Hydrogen Energy* 35(21):12011–19.
- Wei, Cundi, Dan Liu, Shaonan Xu, Ting Cui, Qi An, Zhou Liu, e Qian Gao. 2018. "Effects of Cu Additives on the Hydrogen Generation Performance of Al-Rich Alloys." *Journal of Alloys and Compounds* 738:105–10.

5. RESPONSABILIDADE PELAS INFORMAÇÕES

Os autores são os únicos responsáveis pelas informações incluídas neste trabalho.

Thermal parameters affecting microstructure characteristics of the Al-1wt.%Sn and Al-1wt.%Sn-1.5wt.%Fe

Camila Yuri Negrão Konno

Departamento de Engenharia de Manufatura e Materiais, Universidade Estadual de Campinas, 13083-860 - Campinas, SP, Brasil
camilankonno@gmail.com

Clarissa Barros da Cruz

Departamento de Engenharia de Manufatura e Materiais, Universidade Estadual de Campinas, 13083-860 - Campinas, SP, Brasil
clarissabc@fem.unicamp.br

Rafael Kakitani

Departamento de Engenharia de Manufatura e Materiais, Universidade Estadual de Campinas, 13083-860 - Campinas, SP, Brasil
rkakitani@fem.unicamp.br

Thiago Antônio Paixão de Sousa Costa

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará, 66093-020 – Belém, PA, Brasil
thiago.costa@ifpa.edu.br

Noé Cheung

Departamento de Engenharia de Manufatura e Materiais, Universidade Estadual de Campinas, 13083-860 - Campinas, SP, Brasil
cheung@fem.unicamp.br

Amauri Garcia

Departamento de Engenharia de Manufatura e Materiais, Universidade Estadual de Campinas, 13083-860 - Campinas, SP, Brasil
amaurig@fem.unicamp.br

Abstract. The Al-1wt.%Sn and Al-1wt.%Sn-1.5wt.%Fe alloys were solidified under transient heat extraction and the thermal parameters imposed by solidification process were correlated with the microstructural scale. Obtained results showed that for both investigated alloys, the microstructural morphology is composed by α -Al cells, and the intercellular regions were surrounded by β -Sn phase, in the binary alloy, and by β -Sn and Al_3Fe -intermetallic, in the ternary alloy. The tip growth rate (V_L) and cooling rate ($\dot{T}$) ranges imposed during vertical water cooled solidification experiments, provided microstructural correlations against λ_C . Increasing V_L and $\dot{T}$ lead to a more refined λ_C , following power laws equations, whose exponents are -0.55 and -1.1, respectively, for both alloys. The chemical composition profile of the alloys throughout the ingots showed that the transient solidification of the experiments provided conditions which avoided the occurrence of macrosegregation.

Keywords: Solidification. Microstructural characterization. Al-Sn. Al-Sn-Fe. Thermal parameters.

RESPONSIBILITY NOTICE

The authors are the only responsible for the printed material included in this paper.