



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

Faculdade de Engenharia Mecânica

**ANDREI FIGUEIREDO DE PAULA**

**Microestruturas de Solidificação e Propriedades  
Mecânicas da Liga Eutética Al-Ni-Co com  
Potencial de Aplicação Aeroespacial**

CAMPINAS

2024

**ANDREI FIGUEIREDO DE PAULA**

**Microestruturas de Solidificação e Propriedades  
Mecânicas da Liga Eutética Al-Ni-Co com  
Potencial de Aplicação Aeroespacial**

Dissertação de mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, na Área de Materiais e Processos de Fabricação.

Orientador: Prof. Dr. Noé Cheung

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VERSÃO  
FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO  
ALUNO ANDREI FIGUEIREDO DE PAULA, E  
ORIENTADA PELO PROF. DR. NOÉ CHEUNG

**CAMPINAS**

**2024**

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

P281m Paula, Andrei Figueiredo de, 1996-  
Microestruturas de solidificação e propriedades mecânicas da liga eutética Al-Ni-Co com potencial de aplicação aeroespacial / Andrei Figueiredo de Paula. – Campinas, SP : [s.n.], 2024.

Orientador: Noé Cheung.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Propriedades mecânicas. 2. Solidificação. 3. Ligas de Al. 4. Microestrutura. I. Cheung, Noé, 1974-. II. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Informações Complementares

**Título em outro idioma:** Solidification microstructures and mechanical properties of the Al-Ni-Co eutectic alloy with potential for aerospace application

**Palavras-chave em inglês:**

Mechanical properties

Solidification

Al alloys

Microstructure

**Área de concentração:** Materiais e Processos de Fabricação

**Titulação:** Mestre em Engenharia Mecânica

**Banca examinadora:**

Noé Cheung [Orientador]

Cecilia Amelia de Carvalho Zavaglia

Leonardo Taborda Sandor

**Data de defesa:** 02-08-2024

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Mecânica

**Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)**

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0009-0006-0484-8393>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/6184444093255900>

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO**

**Microestruturas de Solidificação e Propriedades  
Mecânicas da Liga Eutética Al-Ni-Co com Potencial  
de Aplicação Aeroespacial**

Autor: Andrei Figueiredo de Paula

Orientador: Prof. Dr. Noé Cheung

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

**Prof. Dr. Noé Cheung - Presidente**  
**Universidade Estadual de Campinas**

**Profa. Dra. Cecilia Amelia de Carvalho Zavaglia**  
**Universidade Estadual de Campinas**

**Prof. Dr. Leonardo Taborda Sandor**  
**Villares Metals S/A**

A Ata de Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

Campinas, 02 de Agosto de 2024.

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais, Rinaldo e Nádia, e minha família pelo eterno apoio e incentivo;

Ao Prof. Dr. Noé Cheung, pela confiança, dedicação e ensinamentos ao me orientar;

Ao Dr. Andre dos Santos Barros, pela coorientação e por todo o auxílio;

À banca avaliadora desse trabalho e do de qualificação, pela disponibilidade e direcionamento;

À Villares Metals S/A, pela doação do cobalto eletrolítico para a realização desse trabalho;

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001;

Ao CNPEM-LNNano que possibilitou o uso das suas instalações e dos seus equipamentos (Proposta SEM-FIB-C1-20230598);

À Divisão de Engenharia e Tecnologia do CNPEM, pelo uso das suas instalações e dos seus equipamentos, e à Tarcila Sugahara e Daniel Kakizaki, pelo auxílio na execução dos ensaios de tração;

Aos amigos e colegas do GPS: Adilson Rodrigues, Camila Konno, Cássio Augusto, Felipe Farrão, Jonas Faria, Juliana Lima, Leonardo Rossi, Rafael Kakitani, Renato da Silva, Sara Clemente, pelo auxílio e companhia;

À FEM/Unicamp, professores, técnicos e funcionários pela infraestrutura e suporte no desenvolvimento desse trabalho.

## EPÍGRAFE

*“I have no idea where this will lead us,  
but I have a definite feeling it will be a  
place both wonderful and strange”*

- Dale Cooper

## RESUMO

O desenvolvimento de ligas à base de Al está em constante evolução, buscando aperfeiçoar as propriedades exigidas para aplicações que exigem elevada relação entre resistência mecânica específica e alta estabilidade térmica. Isto ocorre principalmente porque as ligas mais usuais de Al podem eventualmente não satisfazer a esses requisitos, o que revela o interesse em investigar novos sistemas de ligas de Al que ofereçam propriedades aprimoradas. Nesse contexto, o sistema Al-Ni tem se destacado, devido à sua combinação de alta resistência mecânica e estabilidade térmica em altas temperaturas. Estudos recentes comprovam que as propriedades mecânicas de ligas Al-Ni podem ser aprimoradas por meio da adição de elementos como o Co. No entanto, a evolução microestrutural durante a solidificação das ligas Al-Ni-Co, bem como seus impactos nas propriedades resultantes, ainda são pouco compreendidos. Assim, esse trabalho tem como objetivo analisar a relação da microestrutura com a dureza e a resistência à tração da liga eutética Al-5,4%Ni-0,34%Co. Foi, então, utilizada uma técnica de solidificação direcional para obter amostras com vários graus de escala de comprimento microestrutural. Após isso, foi realizada uma ampla caracterização microestrutural, além de ensaios de microdureza Vickers e de tração. Os resultados revelaram uma microestrutura caracterizada pela coexistência da fase  $\alpha$ -Al com os intermetálicos (IMCs)  $\text{Al}_3\text{Ni}$  e  $\text{Al}_9\text{Co}_2$ . Enquanto os IMCs  $\text{Al}_3\text{Ni}$  estão presentes na forma de colônias eutéticas com morfologia fibrosa, os IMCs  $\text{Al}_9\text{Co}_2$  exibem morfologia *fishbone* e se localizam envoltos pela fase  $\alpha$ -Al. Observa-se também que equações do tipo potência são adequadas para descrever as evoluções dos espaçamentos microestruturais com os parâmetros térmicos de solidificação. O refinamento da microestrutura resultou um aumento de 62% no limite de resistência à tração, 22% no limite de escoamento, 108% no alongamento e 7% na dureza. Equações experimentais baseadas na relação de Hall-Petch são propostas para representar tais aprimoramentos nas propriedades mecânicas em função dos espaçamentos microestruturais estudados. Comparações com a literatura, revelam que a liga eutética ternária Al-Ni-Co apresenta propriedades de tração e dureza compatíveis àquelas das ligas binárias Al-Ni e Al-Co. Em comparação com uma liga aeroespacial à base de Al da literatura, a liga Al-5,4%Ni-0,34%Co apresenta menor tensão de escoamento, porém com alongamento consideravelmente maior, demonstrando seu potencial para aplicações aeroespaciais.

**Palavras-chave:** Propriedades mecânicas; Solidificação; Ligas de Al; Microestrutura.

## ABSTRACT

The development of Al-based alloys is constantly evolving, aiming to enhance properties required for applications demanding a high ratio of specific mechanical strength to thermal stability. This is primarily because conventional Al alloys may eventually fail to meet these requirements, prompting interest in investigating new Al alloy systems offering improved properties. In this context, the Al-Ni system has stood out due to its combination of high mechanical strength and thermal stability at high temperatures. Recent studies have shown that the mechanical properties of Al-Ni alloys can be enhanced by adding elements such as Co. However, the microstructural evolution during the solidification of Al-Ni-Co alloys and its impact on resulting properties are still not well understood. Therefore, this study aims to analyze the relationship between microstructure, hardness, and tensile strength of the eutectic Al-5.4wt.%Ni-0.34wt.%Co alloy. A directional solidification technique was employed to obtain samples with varying degrees of microstructural length scales. Subsequently, extensive microstructural characterization, Vickers microhardness, and tensile tests were conducted. The results revealed a microstructure characterized by the coexistence of  $\alpha$ -Al phase with intermetallic compounds (IMCs)  $\text{Al}_3\text{Ni}$  and  $\text{Al}_9\text{Co}_2$ . While  $\text{Al}_3\text{Ni}$  IMCs were present in the form of eutectic colonies with fibrous morphology,  $\text{Al}_9\text{Co}_2$  IMCs exhibited fishbone morphology and were surrounded by the  $\alpha$ -Al phase. It was observed that power-law equations adequately describe the evolutions of microstructural spacings with solidification thermal parameters. Microstructure refinement resulted in a 62% increase in tensile strength, 22% in yield strength, 108% in elongation, and 7% in hardness. Experimental equations based on the Hall-Petch relationship are proposed to represent these mechanical property enhancements as a function of studied microstructural spacings. Comparisons with literature indicate that the ternary Al-Ni-Co eutectic alloy exhibits tensile properties and hardness comparable to those of binary Al-Ni and Al-Co alloys. Compared to an Al-based aerospace alloy from the literature, the Al-5.4wt.%Ni-0.34wt.%Co alloy exhibits lower yield strength but significantly higher elongation, demonstrating its potential for aerospace applications.

**Keywords:** Mechanical properties; Solidification; Al alloys; Microstructure.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. 1 - Fluxograma representando a estrutura desta dissertação.....	20
Figura 2. 1 - Comportamento da Equação 2.1 nas condições em que (a) a temperatura do sistema, $T$ , é maior do que a $T_s$ , (b) a temperatura do sistema é igual a $T_s$ e, (c) a temperatura do sistema é menor do que $T_s$ (Adaptado de Kurtz e Fisher, 1989).....	23
Figura 2. 2 - Esquema da formação de núcleo (a) por nucleação homogênea, e (b) por nucleação heterogênea, representada como uma calota esférica sobre um substrato (Adaptado de Boettinger e Banerjee, 2014).....	24
Figura 2. 3 Modos de transferência de calor atuantes em um sistema lingote/molde solidificado direccionalmente (Adaptado de Kakitani, 2017).....	27
Figura 2. 4 - (a) Macroestrutura colunar típica de um lingote solidificado direccionalmente (Adaptado de Siqueira <i>et al.</i> , 2002) (b) Modelagem computacional de um lingote cilíndrico da liga Al-7%Si ao longo da solidificação, indicando uma TCE (Adaptado de Mirihanage <i>et al.</i> , 2013).....	28
Figura 2. 5 - Morfologias planar, celular e dendrítica observadas em radiografias de raios-X de experimentos de solidificação direccional com uma liga de Al-Cu, para dois valores de G (gradiente térmico) com variação de V (velocidade de solidificação) (Adaptado de Clarke <i>et al.</i> , 2017).....	30
Figura 2. 6 - (a) Morfologia lamelar no eutético Al-Al <sub>2</sub> Cu (Adaptado de Kakitani <i>et al.</i> , 2019) e (b) morfologia do tipo bastonete / fibroso no eutético NiAl-Mo (Adaptado de Wang <i>et al.</i> , 2018).....	31
Figura 2. 7 - (a) Estrutura fibrosa do eutético Al-Ni, (b) Estrutura lamelar do eutético Al-Cu, (c) Estrutura de placas sem orientação do eutético Al-Si (Adaptados de Tiwary <i>et al.</i> , 2022), (d) Estrutura grafita esferoidal-austenita (Adaptado de Ruxanda <i>et al.</i> , 2001).....	33
Figura 2. 8- Imagens obtidas por MEV da liga eutética Ag-Al-Cu para dois graus de refinamento microestrutural (Dennstedt <i>et al.</i> , 2016).....	34
Figura 2. 9- (a) Micrografia do eutético Al-Ni-Cr com a presença de estruturas fibrosas e de placas em uma matriz metálica (b) Detalhe da morfologia fibrosa encontrada na microestrutura (c) Detalhe da morfologia de placas encontrada na microestrutura (Adaptado de Tiwary <i>et al.</i> , 2022).....	35
Figura 2. 10 - Relação entre resistência ao escoamento e o espaçamento eutético para ligas eutéticas à base de Al. Os símbolos com preenchimento branco representam o espaçamento	

fibroso, enquanto os coloridos representam o espaçamento lamelar (Adaptado de Tiwary <i>et al.</i> , 2022).....	36
Figura 2. 11 - Ilustração esquemática de métodos para medir espaçamentos microestruturais: (i) método do triângulo para $\lambda_C$ e $\lambda_1$ ; (ii) método de interceptação para $\lambda_{EC}$ e $\lambda_L$ ; e (iii) método da área para $\lambda_F$ (Adaptado de Silva <i>et al.</i> , 2020). ....	38
Figura 2. 12 - Número de publicações e citações anuais a partir de 2000 para a busca do termo “Al alloys for aerospace industry” na WofS. ....	41
Figura 2. 13 - Materiais utilizados no Boeing 787 (Adaptado de Mohammed <i>et al.</i> , 2018)....	44
Figura 2. 14 – (a) Diagrama de fases do sistema Al-Ni; (b) Região próxima do ponto eutético. ....	46
Figura 2. 15 - Microestrutura característica da liga eutética Al-Ni, com detalhe para a morfologia fibrosa do eutético $\alpha$ Al- Al <sub>3</sub> Ni. (Adaptado de Kakitani <i>et al.</i> , 2018).....	47
Figura 2. 16 - Microestruturas transversais do eutético Al-Ni solidificadas a um gradiente térmico de 4,5 °C/mm e velocidade de solidificação a (a) 1,5 $\mu$ m/s; (b) 2,8 $\mu$ m/s; (c) 5,6 $\mu$ m/s e (d) 10 $\mu$ m/s. (Adaptado de Zhuang <i>et al.</i> , 2001) .....	48
Figura 2. 17 - Efeito da temperatura na tensão de escoamento do Al puro e das ligas Al-Ni e A380 (Adaptado de Czerwinski, 2021) .....	49
Figura 2. 18 - (a) Diagrama de fases do sistema Al-Co; (b) Região próxima ao ponto eutético. ....	50
Figura 2. 19 - Microestrutura característica da liga eutética Al-Co, com detalhe para a morfologia fibrosa do eutético $\alpha$ Al- Al <sub>9</sub> Co <sub>2</sub> . (Adaptado de Sun <i>et al.</i> , 2019).....	51
Figura 2. 20 - Projeções da linha liquidus do sistema Al-Ni-Co.....	52
Figura 2. 21 - Microestrutura característica das ligas (a) Al-5,27%Ni-0,32%Co e (b) Al-5,27%Ni-0,42%Co (Adaptado de Gan <i>et al.</i> , 2020).....	53
Figura 2. 22 - Micrografias óticas das ligas (a) Al-5%Ni e (b) Al-5%Ni-0,3%Co (Adaptado de Wang <i>et al.</i> , 2023) .....	54
Figura 2. 23 – Intermetálico de morfologia de bastonetes curtos observados na liga Al-5%Ni-0,3%Co (Adaptado de Wang <i>et al.</i> , (2023) .....	54
Figura 3. 1 - Fluxograma das atividades experimentais realizadas neste estudo sobre a liga eutética Al-Ni-Co. ....	56
Figura 3. 2 - (a) Lingoteira utilizada nos experimentos de solidificação unidirecional, (b) Base da lingoteira, (c) Lingoteira montada com os termopares acoplados. ....	59
Figura 3. 3 - Desenho esquemático do forno de solidificação unidirecional e do sistema de aquisição de dados. ....	60

Figura 3. 4 - Metodologia utilizada para cálculo dos parâmetros térmicos (Adaptado de Kakitani, 2017).	64
Figura 3. 5 - Desenho esquemático dos cortes realizados no lingote para a extração de amostras	65
Figura 3. 6 - Desenho esquemático do seccionamento do lingote para extração dos corpos de prova destinados aos ensaios de tração.	67
Figura 4. 1 - Região parcial do diagrama de fases pseudobinário Al-5,4%Ni-x%Co, com destaque da composição estudada.	70
Figura 4. 2 - Fração mássica das fases em equilíbrio em função da temperatura para a liga Al-5,4%Ni-0,34%Co.	71
Figura 4. 3 - Caminho de solidificação da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co previsto pelo modelo de Scheil-Gulliver e comparação com a solidificação em equilíbrio.	72
Figura 4. 4 - Curvas de resfriamento experimentais obtidas durante a solidificação direcional da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co, para diferentes posições relativas à base do lingote.	73
Figura 4. 5 - Posição relativa da isoterma eutética em função do tempo para experimento de solidificação direcional da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co.	74
Figura 4. 6 - Velocidade de deslocamento da isoterma eutética em função da posição para a solidificação da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co.	75
Figura 4. 7 - Pontos e curva experimental da taxa de resfriamento em função da posição para a solidificação da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co.	76
Figura 4. 8 - Perfil térmico registrado para o resfriamento da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co em forno mufla.	77
Figura 4. 9 - Macroestrutura característica obtida na solidificação do lingote da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co produzido por solidificação direcional transiente.	78
Figura 4. 10 – Concentrações de Ni e Co ao longo do lingote, obtidas por análise química de ICP-OES	79
Figura 4. 11 - Região parcial do diagrama de fases pseudobinário Al-x%Ni-0,32%Co, com destaque da composição média do lingote obtido.	80
Figura 4. 12 - Fração mássica das fases em equilíbrio em função da temperatura para a liga de composição média de Al-4,5%Ni-0,32%Co.	81
Figura 4. 13 - Caminho de solidificação da liga de composição média Al-4,5%Ni-0,32%Co previsto pelo modelo de Scheil-Gulliver e comparação com a solidificação em equilíbrio.	82
Figura 4. 14 - Micrografias ópticas características de seções transversais e longitudinais ao longo do comprimento do lingote da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co, para três níveis de $\dot{T}_{eut}$ .	84

Figura 4. 15 - Imagem característica de MEV da amostra transversal P = 30 mm ( $\dot{T}_{eut} = 1,17$ °C/s) com os mapas de EDS para Al, Ni e Co da liga em estudo. ....	85
Figura 4. 16 - Imagem típica de MEV com análise pontual de EDS em amostra transversal extraída da P = 30 mm ( $\dot{T}_{eut} = 1,17$ °C/s) do lingote da liga estudada. ....	86
Figura 4. 17 - (a) Difrátogramas de amostras de diferentes posições do lingote produzido (b) Difrátograma com marcação dos picos coincidentes de $\alpha$ -Al, Al <sub>9</sub> Co <sub>2</sub> e Al <sub>3</sub> Ni. ....	87
Figura 4. 18 - Micrografia obtida por MEV característica da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co com identificação das fases e estruturas de $\alpha$ -Al, Al <sub>9</sub> Co <sub>2</sub> e Al <sub>3</sub> Ni. ....	88
Figura 4. 19 - Imagens obtidas por MEV da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co após ataque químico com NaOH a 1M por 20 minutos: (a) visão geral da superfície, (b) maior ênfase nas colônias eutéticas e IMCs com morfologia fishbone, (c) morfologia fishbone de IMC Al <sub>9</sub> Co <sub>2</sub> e (d) morfologia fibrosa de IMCs Al <sub>3</sub> Ni. ....	89
Figura 4. 20 - Análise característica de MEV da liga em estudo com os mapas de EDS para Al, Ni e Co; ataque químico prolongado com NaOH 1M realizado em amostra extraída da P = 30 mm ( $\dot{T}_{eut} = 1,17$ °C/s). ....	90
Figura 4. 21 - Ilustração dos tipos de espaçamentos microestruturais considerados e das técnicas de medição utilizadas em micrografias ópticas. ....	91
Figura 4. 22 - Evolução dos espaçamentos microestruturais em função da taxa de resfriamento para a liga Al-5,4%Ni-0,34%Co. R <sup>2</sup> representa o coeficiente de determinação. ....	93
Figura 4. 23 - Evolução dos espaçamentos em função V <sub>eut</sub> <sup>-0,5</sup> para a liga Al-5,4%Ni-0,34%Co. R <sup>2</sup> representa o coeficiente de determinação. ....	94
Figura 4. 24 - Exemplos de curvas tensão-deformação experimentais obtidas no ensaio de tração com a liga Al-5,4%Ni-0,34%Co, considerando três níveis de refinamento microestrutural. ..	95
Figura 4. 25 - Limite de resistência à tração em função de $\lambda_{IF}^{-0,5}$ , $\lambda_{LF}^{-0,5}$ , $\lambda_{R\alpha}^{-0,5}$ , $\lambda_{RF}^{-0,5}$ e $\lambda_F^{-0,5}$ para a liga Al-5,4%Ni-0,34%Co. ....	96
Figura 4. 26 - Variação da tensão de ruptura com $\lambda_{IF}^{-0,5}$ , $\lambda_{LF}^{-0,5}$ , $\lambda_{R\alpha}^{-0,5}$ , $\lambda_{RF}^{-0,5}$ e $\lambda_F^{-0,5}$ para a liga Al-5,4%Ni-0,34%Co. ....	97
Figura 4. 27 - Relação do alongamento com $\lambda_{IF}^{-0,5}$ , $\lambda_{LF}^{-0,5}$ , $\lambda_{R\alpha}^{-0,5}$ , $\lambda_{RF}^{-0,5}$ e $\lambda_F^{-0,5}$ para a liga Al-5,4%Ni-0,34%Co. ....	97
Figura 4. 28 - Associação da tensão de escoamento com $\lambda_{IF}^{-0,5}$ , $\lambda_{LF}^{-0,5}$ , $\lambda_{R\alpha}^{-0,5}$ , $\lambda_{RF}^{-0,5}$ e $\lambda_F^{-0,5}$ para a liga Al-5,4%Ni-0,34%Co. ....	98
Figura 4. 29 - Microdureza Vickers em função de $\lambda_{IF}^{-0,5}$ , $\lambda_{LF}^{-0,5}$ , $\lambda_{R\alpha}^{-0,5}$ , $\lambda_{RF}^{-0,5}$ e $\lambda_F^{-0,5}$ para a liga Al-5,4%Ni-0,34%Co. ....	99

Figura 4. 30 - Sensibilidade das propriedades mecânicas da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co em relação aos espaçamentos microestruturais analisados. ....	100
Figura 4. 31 - Comparação da microestrutura da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co com microestruturas encontradas na literatura para as ligas eutéticas Al-6,3%Ni e Al-1%Co. ....	101
Figura 4. 32 - Relação do limite de resistência à tração e da microdureza da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co com a velocidade da isoterma eutética em comparação com resultados encontrados na literatura para as ligas Al-5,7%Ni, Al-6,3%Ni e Al-1%Co. No caso da liga Al-5%Ni, a relação considera a velocidade de isoterma <i>liquidus</i> . ....	103
Figura 4. 33 - Comparação entre a microdureza Vickers da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co e valores encontrados na literatura para as ligas Al-5%Ni, Al-5,7%Ni, Al-1%Co e em relação ao espaçamento fibroso. ....	104
Figura 4. 34 - Relações do limite de resistência à tração, tensão de escoamento e alongamento da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co com o espaçamento fibroso em comparação com as relações encontradas na literatura para a liga eutética Al-6,3%Ni. ....	105
Figura 4. 35 - Comparação entre tensão de escoamento e alongamento das ligas Al-12%Si-0,1%Sc e Al-5,4%Ni-0,34%Co. ....	106

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 2. 1 - Ligas à base de Al e suas leis de crescimento associadas a espaçamentos de distintas morfologias microestruturais .....	38
Tabela 2. 2 - Ligas a base de Al e as equações de Hall-Petch de propriedades associadas a espaçamentos de distintas morfologias microestruturais.....	40
Tabela 3. 1 - Composição química dos metais utilizados para a produção da liga estudada. ..	57

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>17</b>
1.1	Considerações Iniciais	17
1.2	Objetivos	19
1.3	Organização desta Dissertação	19
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>21</b>
2.1	Solidificação de Ligas Metálicas	21
2.1.1	Descrição do Fenômeno	22
2.1.2	Solidificação Direcional	25
2.2	Microestruturas de Solidificação	28
2.2.1	Morfologia da Interface Sólido-Líquido	29
2.2.2	Microestruturas de Sistemas Eutéticos	31
2.3	Relação Microestrutura x Propriedades	35
2.3.1	Caracterização Microestrutural Quantitativa	36
2.3.2	A Relação de Hall-Petch	39
2.4	Interesse no Sistema de Ligas Al-Ni-Co para Aplicações Aeroespaciais	41
2.4.1	Ligas Aeroespaciais à Base de Al Atualmente Utilizadas	43
2.4.2	Ligas Al-Ni	45
2.4.3	Ligas Al-Co	49
2.4.4	Ligas Al-Ni-Co	52
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>56</b>
3.1	Elaboração da Liga	57
3.2	Experimento de Solidificação Direcional	58
3.3	Determinação dos Parâmetros Térmicos de Solidificação	60
3.3.1	Tempo de Passagem da Isotherma Eutética	61
3.3.2	Taxa de Resfriamento, $T$	62

3.3.3	Velocidade de Solidificação, $V$ .....	62
3.4	Extração de Amostras a Partir do Lingote .....	65
3.5	Revelação Macroestrutural e Análise Química .....	65
3.6	Caracterização Microestrutural.....	66
3.7	Ensaio Mecânico .....	67
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	69
4.1	Simulações no <i>Software</i> Thermo-Calc .....	69
4.2	Parâmetros Térmicos de Solidificação .....	73
4.3	Macro e Microestrutura de Solidificação .....	77
4.4	Evolução dos Espaçamentos Microestruturais .....	90
4.5	Propriedades Mecânicas: Influência da Microestrutura .....	94
4.6	Comparações com a Literatura.....	101
4.6.1	Ligas Binárias Al-Ni e Al-Co .....	101
4.6.2	Ligas Aeroespaciais .....	105
5	CONCLUSÕES.....	107
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	109
	Referências .....	110



# 1 INTRODUÇÃO

Esta dissertação de mestrado trata sobre dois temas principais relacionados à liga eutética ternária do sistema Al-Ni-Co: a evolução microestrutural durante a solidificação direcional e sua correlação com a resistência mecânica. Cada capítulo está estruturado em subseções dedicadas a abordar esses temas de forma detalhada. Todos os capítulos iniciam com uma introdução com o delineamento da estrutura e o conteúdo. Na primeira parte deste capítulo, são apresentadas considerações iniciais fundamentais para uma melhor compreensão dos temas abordados. As duas últimas subseções delineiam os objetivos e o layout desta dissertação de maneira sequencial.

## 1.1 Considerações Iniciais

A busca e desenvolvimento de novos materiais têm sido um objetivo comum de praticamente todas as indústrias relacionadas com engenharia. Para isso, o estudo de ligas metálicas, e da sua microestrutura, é importante para aperfeiçoar as propriedades exigidas em uma determinada aplicação. As ligas à base de Al, por exemplo, seguem muito visadas pela indústria aeroespacial devido à sua elevada resistência mecânica específica (relação entre resistência mecânica e densidade) (Gloria *et al.*, 2019), entretanto, nem todas as propriedades das ligas mais convencionais costumam satisfazer aos requisitos da sua aplicação. Dessa forma, se torna de interesse para a indústria a adição de elementos de liga que favoreçam a estabilidade e melhores propriedades. Este é o caso do elemento Ni, pois sua adição é capaz de promover maior resistência e menor expansão térmica em altas temperaturas (Zhang *et al.*, 2018) quando comparado às ligas convencionais.

Para melhor compreender os impactos provocados pela adição de Ni em ligas à base de Al, é recomendável considerar o sistema binário Al-Ni. Uma das composições mais promissoras desse sistema é a eutética, que é composta de cerca de 6% em peso de Ni. Nessa composição, a liga apresenta uma fase dúctil rica em Al e partículas duras do intermetálico  $Al_3Ni$ , que conferem excepcionais propriedades mecânicas em altas temperaturas, alto módulo de Young, excelente condutividade elétrica e baixo coeficiente de expansão térmica (Eskin e Toropova, 1994). Apesar de apresentar comportamento mecânico de destaque para aplicações

aeroespaciais, ainda é de interesse tecnológico as adições de novos elementos às ligas Al-Ni, devido à busca por inovações e aprimoramentos de suas propriedades.

Nesse sentido, a adição de Co pode amplificar as características desejáveis dessas ligas, e ainda aumentar a resistência ao desgaste (Lekatou *et al.*, 2022). Wang *et al.* (2023) observaram que a adição de 0,3% de Co em peso na liga Al-5%Ni aumenta o seu limite de escoamento de  $89 \pm 3$  MPa para  $138 \pm 1$  MPa, assim como também aumenta o seu limite de resistência à tração de  $150 \pm 5$  MPa para 180–190 MPa. Esses efeitos são reflexos das mudanças microestruturais promovidas pela adição de Co, que refina a fase  $\alpha$ -Al e forma intermetálicos  $Al_9Co_2$ .

O sistema de ligas formado por Al, Ni e Co tem composição eutética Al-5,4%Ni-0,34%Co (% em peso) (Kovacova e Grman, 1976). Sabe-se que, entretanto, as propriedades de uma liga não são definidas apenas pela sua composição, sendo necessário, também, analisar a sua microestrutura, que é dependente dos parâmetros térmicos durante seu processo de solidificação, em diferentes taxas de resfriamento.

Muitos trabalhos focam nos aspectos termodinâmicos e construção dos diagramas de fases Al-Ni-Co, principalmente para altos teores de Ni, virando praticamente ligas a base de Ni. A literatura apresenta uma carência de estudos experimentais que exploram o potencial da liga eutética do sistema Al-Ni-Co, em termos de avaliação da resistência mecânica. Vale mencionar que a coexistência de diferentes tipos de IMCs nessas ligas, pode levar a formação de microestruturas inusitadas. Com a utilização da técnica de solidificação direcional em regime transiente, é possível obter diferentes taxas de resfriamento ao longo de um lingote, o que afeta características microestruturais como espaçamentos, dimensão e distribuição de fases intermetálicas, e sua porosidade. Assim, é possível correlacionar as propriedades mecânicas com as diferentes microestruturas encontradas ao longo do lingote. Ao investigar a microestrutura e o comportamento mecânico da liga eutética Al-5,4%Ni-0,34%Co, há o potencial de contribuir com novas formas de aprimoramento do desempenho de materiais para a indústria aeroespacial.

## 1.2 Objetivos

O objetivo principal desta dissertação é contribuir para uma melhor compreensão da relação entre processamento, microestrutura e propriedades das ligas Al-Ni-Co, especialmente no contexto da indústria aeroespacial, com ênfase nos aspectos da solidificação da liga eutética Al-5,4%Ni-0,34%Co (% em peso).

Os objetivos específicos, em ordem sequencial, são:

- i. Avaliar a formação de fases e as morfologias que compõem a microestrutura da liga eutética Al-5,4%Ni-0,34%Co sob uma gama de condições de resfriamento alcançadas por meio de solidificação direcional;
- ii. Propor equações matemáticas experimentais que correlacionem parâmetros térmicos e microestruturais de solidificação para liga estudada, levando em consideração abordagens experimentais de análises térmicas e metalografia quantitativa;
- iii. Investigar os efeitos da variação do grau de refinamento microestrutural na microdureza Vickers e nas propriedades de tração da liga eutética Al-5,4%Ni-0,34%Co;
- iv. Analisar a evolução microestrutural e o comportamento mecânico da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co com base em resultados disponíveis na literatura para as ligas eutéticas dos sistemas Al-Ni e Al-Co.
- v. Comparar as propriedades mecânicas estudadas da Al-5,4%Ni-0,34%Co com as da liga fundida Al-12%Si, que é um material utilizado em aplicações estruturais na indústria aeroespacial.

## 1.3 Organização desta Dissertação

Esta dissertação está estruturada em cinco (5) capítulos, conforme ilustrado na Figura 1.1, que mostra uma breve descrição de cada um desses capítulos.

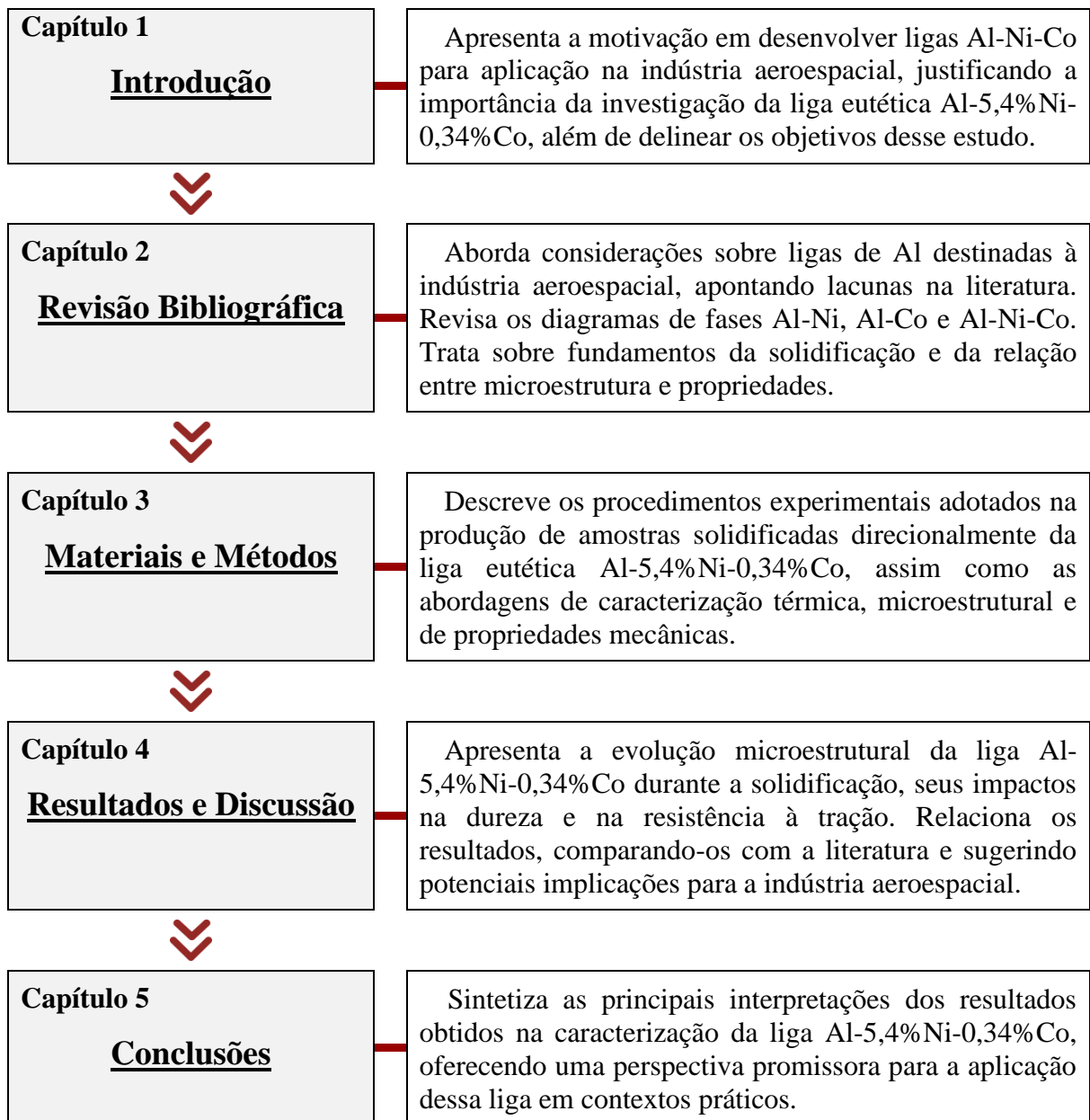


Figura 1. 1 - Fluxograma representando a estrutura desta dissertação.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma fundamentação teórica sobre os seguintes tópicos: (i) os aspectos térmicos e microestruturais envolvidos na solidificação de ligas metálicas; (ii) a inter-relação entre microestrutura e propriedades; (iii) sistemas de ligas Al-Ni, Al-Co e Al-Ni-Co. São também discutidas considerações sobre o potencial de aplicação dessas ligas na indústria aeroespacial. A primeira parte desse capítulo aborda os fundamentos da solidificação. Em seguida, são discutidos os aspectos da formação e da evolução morfológica da microestrutura, com foco em ligas eutéticas. Além disso, são realizadas comparações entre relações processamento-microestrutura-propriedades para várias ligas à base de Al encontradas na literatura. Por fim, é apresentada uma análise de estudos na literatura voltados para o desenvolvimento de ligas de Al destinadas à utilização na indústria aeroespacial.

### 2.1 Solidificação de Ligas Metálicas

É importante considerar que o processamento das ligas à base de Al envolve importantes processos de fabricação, tais como a fundição, a manufatura aditiva, a soldagem e a refusão superficial com *laser*. Esses processos apresentam uma característica comum: durante o processo, a liga passa por solidificação (Garcia, 2007). Assim, entender e ajustar as condições de solidificação para produzir uma microestrutura que favoreça um melhor desempenho tem implicações práticas. Isto porque as condições de solidificação afetam diretamente a microestrutura, que influencia as propriedades mecânicas, térmicas e elétricas do material. De acordo com Flemings (1991), estudos de solidificação que envolvem a interação entre teoria e prática trazem benefícios para ambos. Isso ocorre porque permitem o desenvolvimento de novos materiais com propriedades superiores, a otimização dos processos de fabricação e o aumento da eficiência e qualidade do produto. Uma melhor compreensão dos aspectos envolvidos na solidificação é, portanto, benéfica não somente para fins acadêmicos, mas também científicos, tecnológicos e industriais.

### 2.1.1 Descrição do Fenômeno

Solidificação é o processo de mudança física do estado líquido para o estado sólido. Nesse fenômeno, a diminuição da temperatura e a liberação de energia na forma de calor fazem com que os átomos desordenados de um líquido comecem a agrupar, formando estruturas com ordenação cristalina. Conforme se agrupam, esses aglomerados formam embriões, que ao atingirem um tamanho crítico formam núcleos. Esse processo, denominado nucleação, ocorre em uma condição de super-resfriamento, ou seja, em temperaturas abaixo da temperatura de fusão, e pode se dar de forma homogênea ou heterogênea (Garcia, 2007).

Para que a nucleação ocorra de forma espontânea é necessário que a variação de energia livre do sistema seja negativa. Essa condição depende tanto da diferença de energia entre as fases líquida e sólida, que é negativa em temperaturas abaixo da temperatura de solidificação e é dependente do volume do embrião formado, quanto da energia de formação da interface sólido/líquido, que é positiva e está associada com área de superfície do embrião. A geometria de embriões que mais favorece para que essa relação seja negativa é a esférica, que apresenta menor relação entre sua superfície e seu volume (Boettinger e Banerjee, 2014). Assim, a relação de energias no sistema pode ser descrita pela Equação 2.1

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_i = -\frac{4}{3}\pi r^3 \frac{L^v \Delta T}{T_s} + 4\pi r^2 \gamma_{SL} \quad (2.1)$$

onde  $\Delta G$  é a energia livre de Gibbs do sistema,  $\Delta G_v$  é a energia livre de volume,  $\Delta G_i$  a energia livre de interface,  $r$  é o raio do embrião formado,  $L^v$  é o calor latente por unidade de volume,  $\Delta T$  é o super-resfriamento em relação à temperatura de solidificação,  $T_s$  é a temperatura de solidificação, e  $\gamma_{SL}$  é a energia livre da interface sólido-líquido.

O comportamento da Equação 2.1 é representado na Figura 2.1

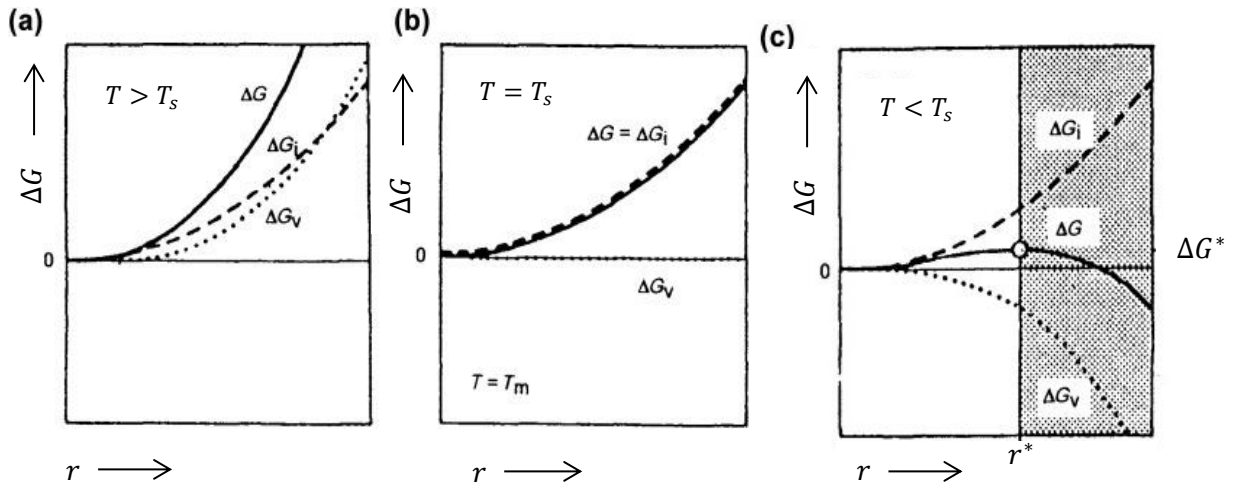


Figura 2. 1 - Comportamento da Equação 2.1 nas condições em que (a) a temperatura do sistema,  $T$ , é maior do que a  $T_s$ , (b) a temperatura do sistema é igual a  $T_s$  e, (c) a temperatura do sistema é menor do que  $T_s$  (Adaptado de Kurtz e Fisher, 1989).

Como pode ser observado na Figura 2.1, em uma condição de super-resfriamento, a energia livre  $\Delta G$  inicialmente aumenta com a formação de um embrião, e têm um valor máximo quando é atingido um raio crítico, na qual, a partir dele, a energia começa a decair se tornando negativa, ou seja, estável. Essa dimensão crítica do embrião, é dada pela Equação 2.2

$$r^* = \frac{2\gamma_{SL}}{T_s L^v \Delta T} \quad (2.2)$$

onde,  $r^*$  é o valor do raio crítico.

Logo, substituindo  $r$  por  $r^*$  na Equação 2.1, é obtido o valor da energia livre crítica, ou, a energia livre de ativação, para a formação de um núcleo estável, como descrito pela Equação 2.3

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_{SL}^3 T_s^2}{3(L^v \Delta T)^2} \quad (2.3)$$

na qual,  $\Delta G^*$  é a energia livre de ativação.

Quando a formação dos núcleos ocorre de forma livre no líquido, apenas pelo efeito da variação de temperaturas, ela é chamada de nucleação homogênea. Do ponto de vista prático, a nucleação homogênea é muito rara. Isto porque, a presença de impurezas, a formação de óxidos, ou o contato com as superfícies de um molde pode catalisar a nucleação em graus menores de super-resfriamento, em um processo denominado nucleação heterogênea (Boettinger e Banerjee,

2014). A formação de um núcleo pelos processo homogêneos e heterogêneos é esquematizada na Figura 2.2.

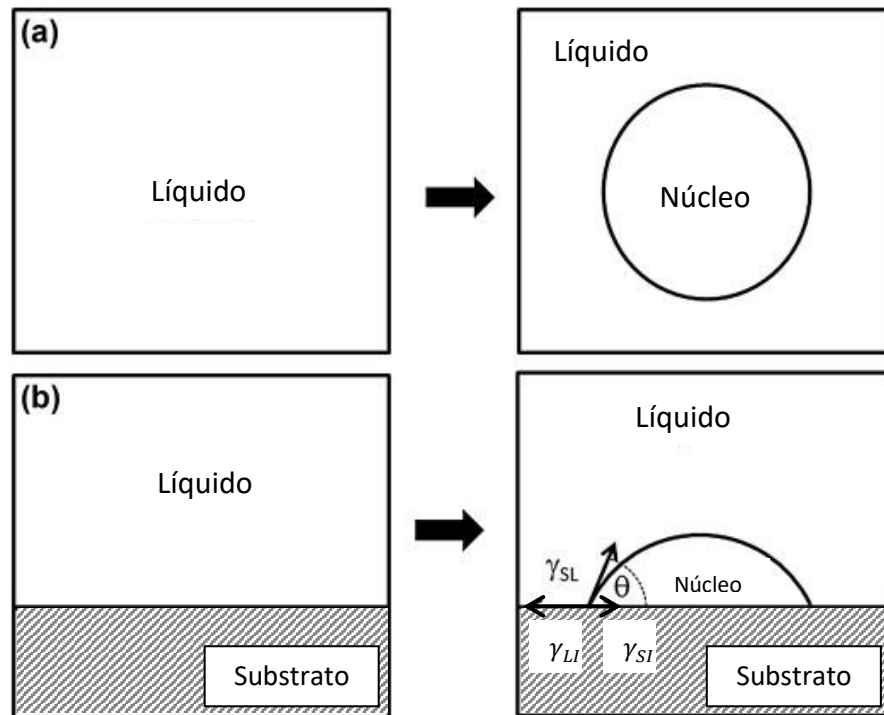


Figura 2. 2 - Esquema da formação de núcleo (a) por nucleação homogênea, e (b) por nucleação heterogênea, representada como uma calota esférica sobre um substrato (Adaptado de Boettinger e Banerjee, 2014)

Conforme observado na Figura 2.2, supondo a formação de uma calota esférica de sólido em um substrato plano, o núcleo está submetido a energias superficiais entre as superfícies de contato, que devem estar em equilíbrio, como descrito na Equação 2.4

$$\gamma_{LI} = \gamma_{SI} + \gamma_{SL} \cos \theta \quad (2.4)$$

onde  $\gamma_{LI}$  é a energia interfacial líquido/substrato,  $\gamma_{SI}$  é a energia interfacial sólido/substrato, e  $\theta$  é o ângulo de molhamento.

Neste caso, o raio crítico da calota é o mesmo dado pela Equação 2.2, já que ele ainda depende de  $\gamma_{SL}$ , entretanto, o número de átomos necessários no núcleo crítico é menor do que na nucleação homogênea, diminuído sua energia livre de ativação (Boettinger e Banerjee, 2014). A Equação 2.5 descreve a  $\Delta G^*$  na nucleação heterogênea

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_{SL}^3 T_s^2}{3(L^v \Delta T)^2} * \left[ \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \right] \quad (2.5)$$



Após a estabilização, os núcleos formados começam a crescer por difusão atômica até entrarem em contato com núcleos vizinhos. Dessa forma, quanto mais núcleos forem formados, menor será o crescimento deles. Essa relação entre nucleação e crescimento é delimitada pelas condições de super-resfriamento, na qual, a solidificação em temperaturas mais próximas da de fusão favorece a formação de mais núcleos, criando mais barreiras para o seu crescimento, enquanto, em solidificações mais afastadas do ponto de fusão, menos núcleos se desenvolvem, possibilitando um crescimento maior desses (Garcia, 2007).

O fenômeno de solidificação de ligas também é regido pela redistribuição de soluto e pela velocidade do deslocamento da interface sólido/líquido, podendo ocorrer tanto em regime de equilíbrio, quanto fora dele. Em condições de equilíbrio, a velocidade de solidificação é menor do que a velocidade de difusão de soluto no sólido, garantindo que o sólido formado permaneça com concentração uniforme, e que o soluto rejeitado nesse processo se redistribua uniformemente no líquido por difusão e movimentação do fluido. Entretanto, em casos fora do equilíbrio, a velocidade de solidificação é maior do que a de difusão no sólido, gerando segregações e formando frações superconcentradas e um gradiente de concentrações ao longo da solidificação (Garcia, 2007).

É fundamental considerar que metais puros e ligas eutéicas liberam calor latente de fusão e solidificam a uma única temperatura, conhecida como ponto de fusão ou ponto eutético, enquanto a solidificação das ligas ocorre em uma faixa de temperaturas (Perez, 2020). Para as ligas, a temperatura na qual a solidificação se inicia é denominada temperatura *liquidus*, enquanto a temperatura na qual a solidificação se completa é chamada de temperatura *solidus*. O intervalo entre as temperaturas *liquidus* e *solidus* é geralmente referido como faixa de solidificação. Este intervalo é também conhecido como "zona *mushy*", uma vez que a liga existe como uma mistura de fases líquida e sólida (Mohanty e Sarangi, 2020).

### **2.1.2 Solidificação Direcional**

O estudo da solidificação em um sistema tridimensional revela um elevado grau de complexidade. Como alternativa à pesquisa, os estudos baseados em solidificação direcional proporcionam uma abordagem simplificada para investigar os eventos físicos associados em uma única direção (x, y ou z). Isso proporciona uma maneira mais acessível de explorar a

transição de fase líquido/sólido, facilitando a compreensão dos fenômenos envolvidos. É importante mencionar que, na abordagem experimental de solidificação direcional, o calor (sensível e latente) do metal fundido é extraído em uma única direção. Nesse processo, o metal líquido é vertido em um molde que conta com uma base, ou região, que entra em contato com um sistema de resfriamento e direciona o sentido de extração de calor.

Segundo Bouchard e Kirkaldy (1997), os estudos envolvendo a técnica de solidificação direcional podem, ainda, ser divididas em duas categorias: aqueles que abordam a solidificação em regime estacionário e aqueles que a tratam em transiente de fluxo de calor. O primeiro caso refere-se ao método Bridgman-Stockbarger que permite que a velocidade e o gradiente de solidificação sejam constantes, e, também, controlados de forma independente, garantindo que a microestrutura encontrada no experimento seja influenciada por apenas umas dessas variáveis. No caso do regime transiente, tanto o gradiente térmico à frente da isoterma *liquidus* quanto a velocidade dessa isoterma sofrem variações ao longo do tempo, possibilitando que em um experimento seja possível observar uma ampla faixa de taxas de resfriamento e refinamento microestrutural.

É importante destacar que a maioria das ligas de engenharia solidifica sob condições transientes de fluxo de calor. Nesse contexto, a técnica de solidificação direcional transiente se destaca por sua significativa importância prática. Na solidificação direcional em regime transiente ocorrem diferentes modos de transferência de calor, e, conseqüentemente, diferentes resistências térmicas, gerando uma variação na intensidade das taxas de resfriamento ao longo da amostra. Na solidificação direcional vertical ascendente, por exemplo, na interface metal/molde há a transferência de calor newtoniana, ou seja, o calor é transferido por radiação, convecção e condução, já a transferência na região sólida se dá por condução, e na parte ainda líquida o calor é transferido por condução e convecção (Garcia, 2007). Os modos de transferência de calor em cada região de um lingote solidificado direcionalmente e do molde são ilustrados na Figura 2.3.

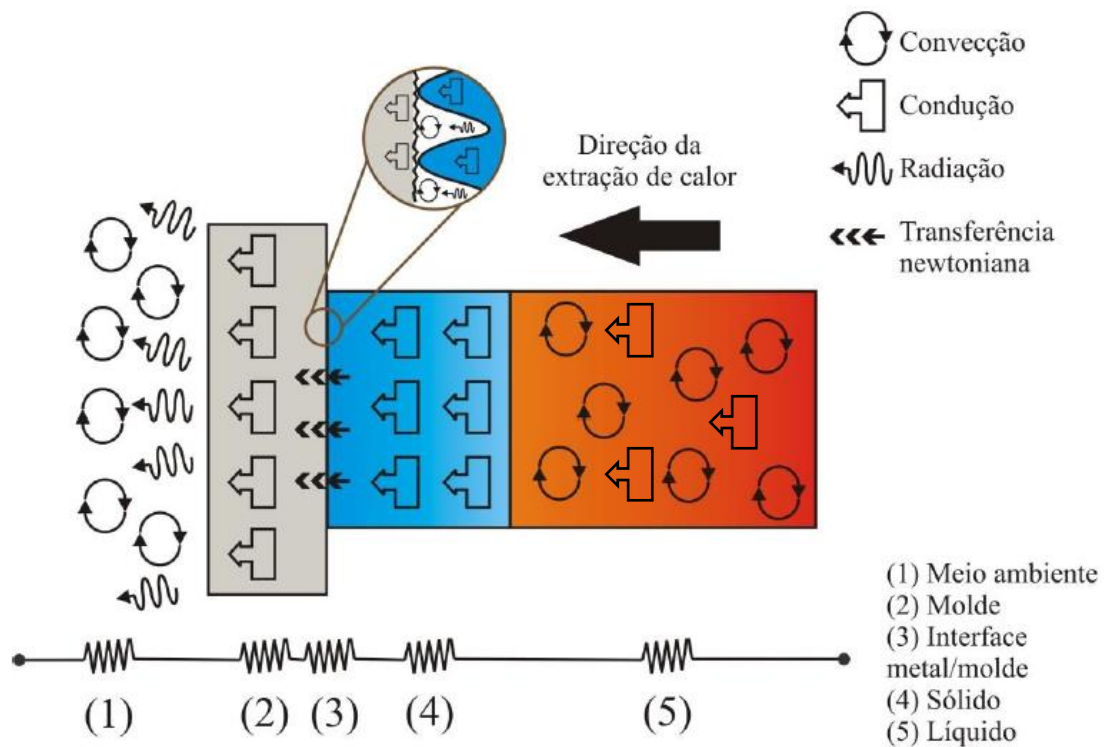


Figura 2. 3 Modos de transferência de calor atuantes em um sistema lingote/molde solidificado direccionalmente (Adaptado de Kakitani, 2017).

Durante essa solidificação em regime transiente, a taxa de resfriamento do material metálico varia conforme a sua distância em relação à interface metal-molde, apresentando maiores valores dessa taxa em regiões próximas ao sistema de resfriamento o que faz com que a microestrutura da amostra apresente um gradiente de refinamento na direção do resfriamento (Silva *et al.*, 2020). Com isso, é esperado que, ao longo de um lingote produzido por solidificação direccional, os parâmetros microestruturais, como os espaçamentos entre as microestruturas de solidificação, diminuam conforme os parâmetros de solidificação, como taxa e velocidade de solidificação, aumentam (Kakitani *et al.*, 2018). Isso, conseqüentemente, influenciará nas propriedades mecânicas também (Hall, 1951; Petch, 1953). Por esta razão, uma vantagem significativa de investigar lingotes fabricados por técnica é que, ao empregar um método apropriado de corte para extrair amostras, existe a oportunidade de estabelecer relações entre processamento, microestrutura e propriedades.

Quando se trata da macroestrutura dos lingotes solidificados direccionalmente, é comum observar a formação de grãos colunares, conforme mostrado na Figura 2.4a, onde pode ser observado o engrossamento dos grãos ao longo da direção de extração de calor. No entanto, é

importante destacar que outras macromorfologias também podem se formar. Tradicionalmente, reconhece-se que lingotes solidificados direcionalmente podem apresentar grãos coquilhados, colunares, equiaxiais, ou uma mistura de transições entre eles. Para exemplificar, a Figura 2.4b mostra um caso com formação de uma transição colunar-equiaxial (TCE) encontrado no estudo de Mirihanage *et al.* (2013).

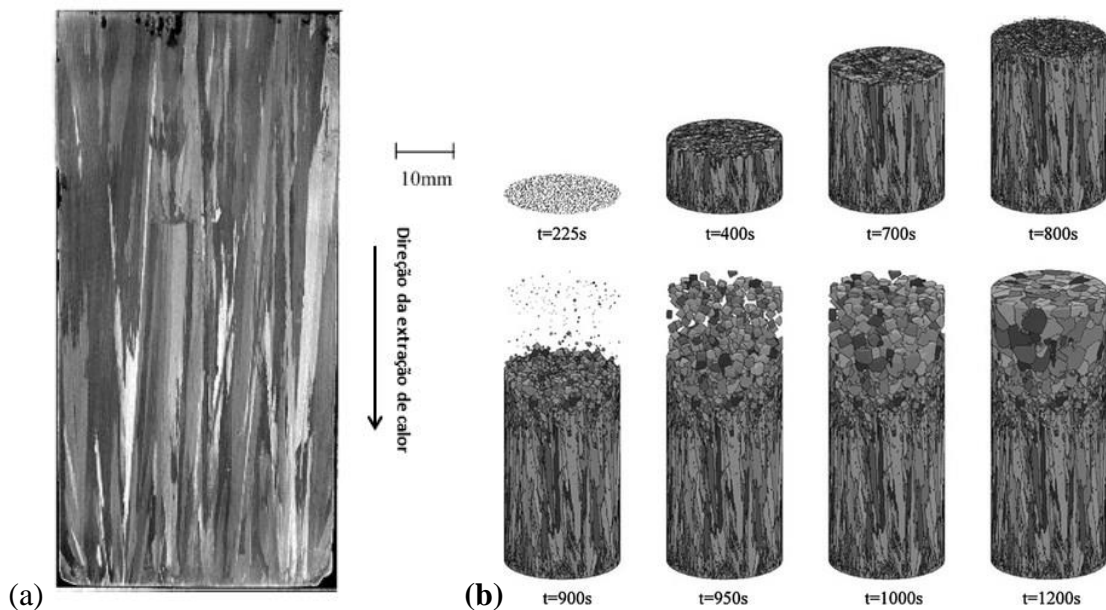


Figura 2. 4 - (a) Macroestrutura colunar típica de um lingote solidificado direcionalmente (Adaptado de Siqueira *et al.*, 2002) (b) Modelagem computacional de um lingote cilíndrico da liga Al-7%Si ao longo da solidificação, indicando uma TCE (Adaptado de Mirihanage *et al.*, 2013).

## 2.2 Microestruturas de Solidificação

Um melhor entendimento sobre a influência dos parâmetros térmicos de solidificação na formação da microestrutura é essencial para o desenvolvimento de ligas metálicas avançadas. De acordo com Garcia (2007), os possíveis tipos de microestruturas formadas em uma liga metálica são diretamente influenciados pelas modificações que ocorrem durante a evolução da frente de solidificação na transformação de fase líquido/sólido. A instabilidade da interface sólido/líquido pode resultar em uma variedade de morfologias microestruturais. Embora o teor de soluto desempenhe um papel significativo na determinação dessas morfologias, não é o único fator responsável pelas modificações na interface sólido/líquido,

pois há a influência dos parâmetros térmicos de solidificação. No caso de ligas eutéticas, as morfologias lamelar ou fibrosa podem ser aplicadas para representar grande parte dos arranjos possíveis na microestrutura. No entanto, arranjos mais complexos podem ser formados, influenciados tanto pela incorporação de elementos de ligas quanto pelas condições de solidificação. Estes aspectos serão abordados com mais detalhes a seguir.

### **2.2.1 Morfologia da Interface Sólido-Líquido**

Durante a solidificação de uma liga metálica ocorre rejeição de soluto e, conseqüentemente, na interface líquido/sólido são geradas regiões concentradas de solutos, que podem gerar instabilidades nessa interface super-resfriada constitucionalmente. Isso faz com que no líquido haja regiões em que a fase sólida é mais estável do que a líquida. Com isso, a frente de solidificação, que inicialmente é planar, pode ser afetada por essa instabilidade, e sofrer perturbações gerando protuberâncias que resultam na formação de células. Essas células, também, podem ser afetadas pelas instabilidades, gerando outras protuberâncias ao seu redor e formando uma estrutura conhecida como dendrita (Strickland *et al.*, 2020). A evolução da frente de solidificação desde a morfologia planar, passando pela morfologia celular, até sua forma dendrítica pode ser observada na Figura 2.5.

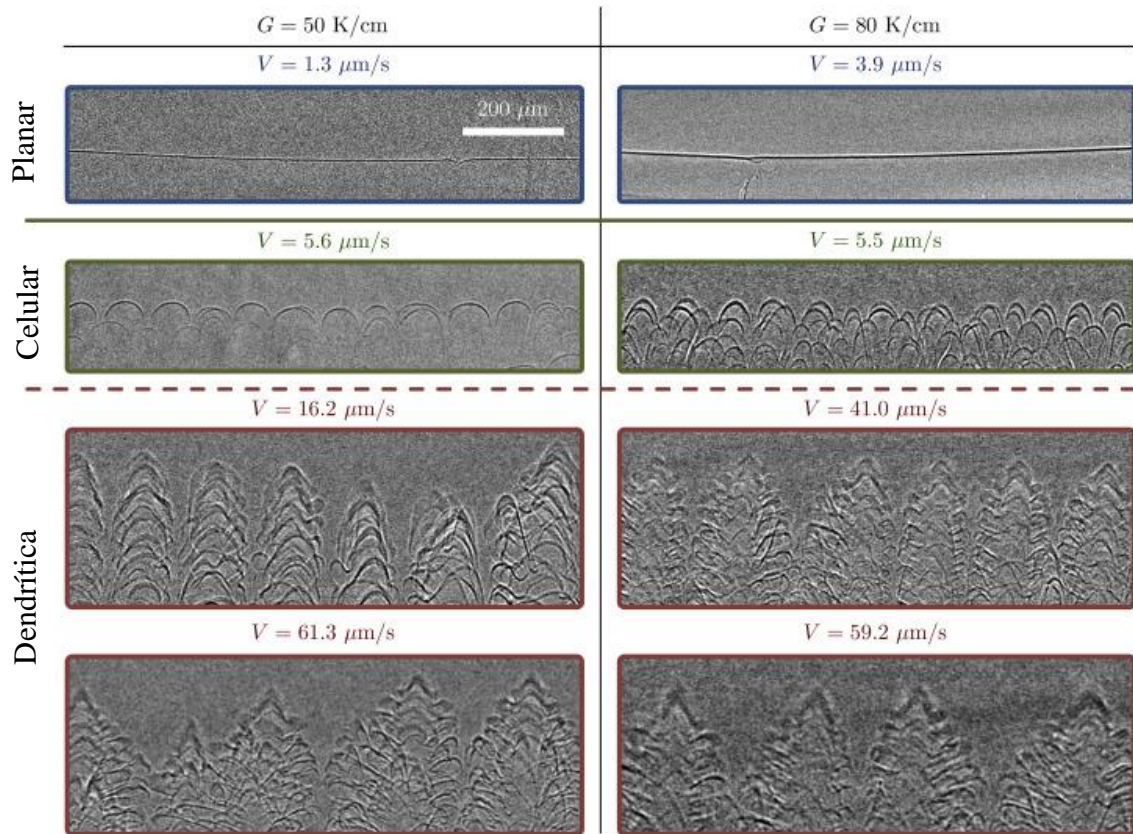


Figura 2. 5 - Morfologias planar, celular e dendrítica observadas em radiografias de raios-X de experimentos de solidificação direcional com uma liga de Al-Cu, para dois valores de  $G$  (gradiente térmico) com variação de  $V$  (velocidade de solidificação) (Adaptado de Clarke *et al.*, 2017).

Conforme observado na Figura 2.5, a desestabilização da interface sólido-líquido, com consequentes a transições morfológicas de uma estrutura planar para celular ou dendrítica também, pode ser alcançada por meio da variação dos valores de  $G$  (gradiente térmico à frente da interface de solidificação) e  $V$  (velocidade da frente de solidificação). Considerando o caso de uma liga com uma dada composição e estrutura dendrítica, a redução de  $V$  (mantendo  $G$  constante) pode provocar uma transição da morfologia para uma condição celular e, eventualmente, para uma interface macroscopicamente plana. É importante considerar que os resultados apresentados nesta figura se referem a uma liga solidificada direcionalmente sob regime estacionário de extração de calor. Em estudos que envolvem regime transiente de fluxo de calor, onde os valores de  $V$  e  $G$  não podem ser controlados, a avaliação das alterações microestruturais em ligas metálicas torna-se ainda mais complexa.

## 2.2.2 Microestruturas de Sistemas Eutéticos

A transformação da fase líquida de uma liga em duas fases sólidas ( $L \rightarrow \alpha + \beta$ ) é o que caracteriza comportamento de uma liga com composição eutética binária. De acordo com Tiwary *et al.* (2022), vários sistemas de ligas que apresentam eutéticos binários, como ferro fundido, Sn-Pb, Al-Cu, Al-Si, entre outros, são amplamente utilizados nas indústrias eletrônica, automotiva, aeroespacial e áreas afins, com novas aplicações emergindo rapidamente. Segundo esses autores, as propriedades de uma liga eutética estão diretamente relacionadas com a sua microestrutura, de forma que dependem de vários fatores, tais como: (i) os espaçamentos entre as fases, (ii) a fração volumétrica das fases constituintes e suas propriedades mecânicas, (iii) as estruturas cristalinas das fases constituintes, (iv) a natureza das interfaces entre fases e (v) a morfologia das fases na microestrutura eutética.

Sabe-se que as estruturas formadas na solidificação de uma liga eutética dependem do tipo de crescimento presente, da cinética de interface de fases, ou da organização de fases. Dada a diversidade de arranjos possíveis na microestrutura das ligas eutéticas, influenciados pelas condições de solidificação, podem surgir desafios na classificação de suas morfologias. Jackson e Hunt (1988) realizaram um estudo sobre a morfologia eutética (lamelar/fibrosa) e seu processo de crescimento, propondo um modelo amplamente adotado para descrever esse fenômeno. A Figura 2.6 ilustra essas morfologias.

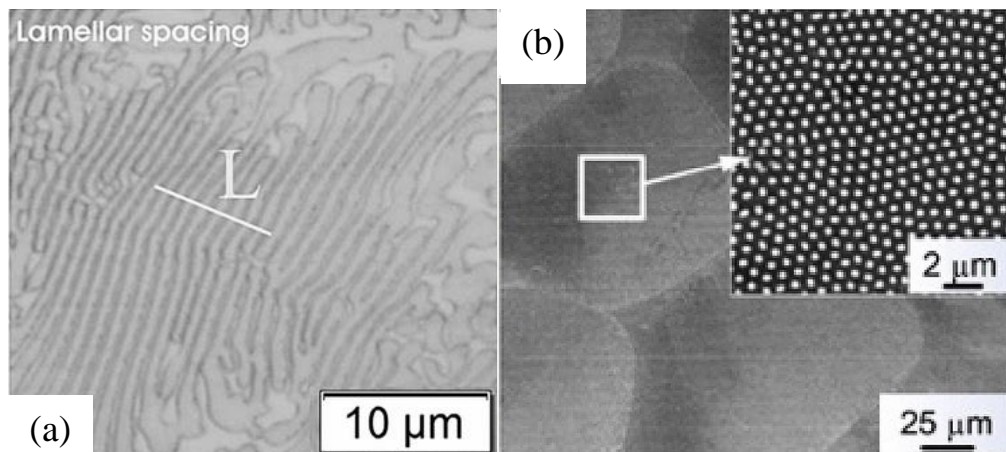


Figura 2. 6 - (a) Morfologia lamelar no eutético Al-Al<sub>2</sub>Cu (Adaptado de Kakitani *et al.*, 2019) e (b) morfologia do tipo bastonete / fibroso no eutético NiAl-Mo (Adaptado de Wang *et al.*, 2018).

Outra abordagem conveniente para distinguir as diversas morfologias eutéticas, além de classificá-las com base na morfologia (lamelar ou fibrosa), é com base no crescimento das fases (Chanda et al., 2020). O crescimento das fases pode ocorrer de modo cooperativo, ou divorciado. Em uma relação de crescimento cooperativo, cada uma das fases formadas é rica em um tipo de soluto diferente, o que faz com que o crescimento de uma fase implique na rejeição do soluto que é essencial para o crescimento da outra e, assim, a formação de uma fase favorece a formação da outra. Já no crescimento divorciado, não há uma relação de troca de soluto, e, geralmente, uma fase acaba encapsulando, ou envolvendo a outra.

No crescimento cooperativo, as fases podem se organizar de forma regular em lamelas intercaladas, fibras ou glóbulos, ou então em uma mistura desses sem orientação definida. No modo divorciado, um dos exemplos de morfologia em que uma fase impede o crescimento da outra é a grafita esferoidal-austenita, na qual são formadas esferas de grafita que são envolvidas e tem seu crescimento limitado pela formação de dendritas de austenita.

Entre os eutéticos binários à base de Al, ligas com Al-Al<sub>3</sub>Ni (com bastões de Al<sub>3</sub>Ni na matriz  $\alpha$ -Al), Al-Al<sub>2</sub>Cu (com lamelas ou placas de Al<sub>2</sub>Cu na matriz  $\alpha$ -Al) e Al-Si (com flocos de Si na matriz  $\alpha$ -Al) são reconhecidas por sua boa resistência à temperatura ambiente. A Figura 2.7 ilustra algumas dessas estruturas encontradas nos eutéticos binários, juntamente com a grafita esferoidal-austenita.



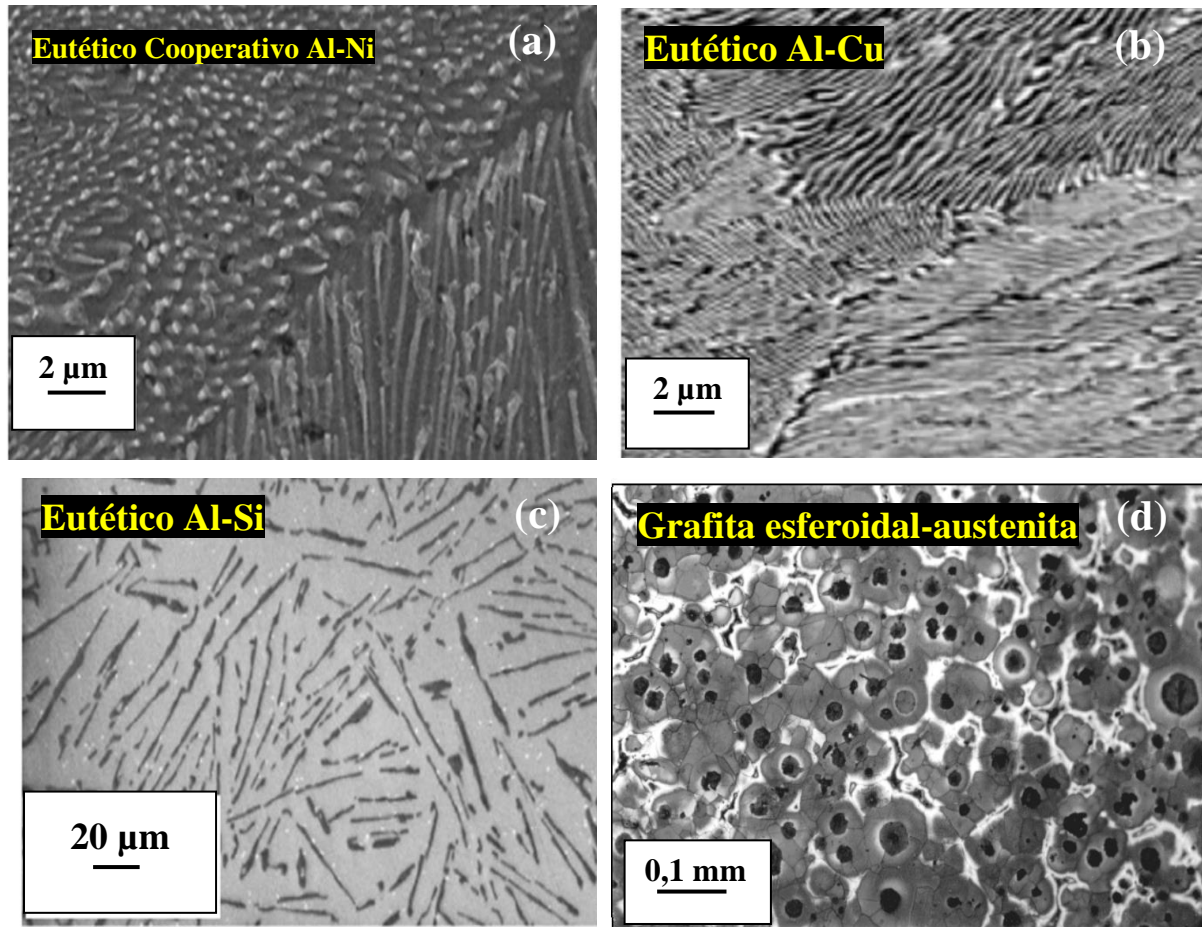


Figura 2. 7 - (a) Estrutura fibrosa do eutético Al-Ni, (b) Estrutura lamelar do eutético Al-Cu, (c) Estrutura de placas sem orientação do eutético Al-Si (Adaptados de Tiwary *et al.*, 2022), (d) Estrutura grafita esferoidal-austenita (Adaptado de Ruxanda *et al.*, 2001)

Em relação à composição eutética de sistemas ternários, a transformação da fase líquida em sólida resulta na formação de três fases ( $L \rightarrow \alpha + \beta + \gamma$ ). Um exemplo clássico de sistema de ligas com reação eutética ternária é o Ag-Al-Cu ( $L \rightarrow Ag_2Al + \alpha-Al + Al_2Cu$ ). Segundo Dennstedt *et al.* (2016), esse sistema apresenta um eutético ternário com uma composição de 18,1at%Ag, 69,1at%Al e 12,8at%Cu. Após a solidificação, as frações de fase mudam devido às reações do estado sólido para frações de volume quase iguais das três fases  $\alpha$ -Al,  $Ag_2Al$  e  $Al_2Cu$ . A Figura 2.8 mostra microestruturas da liga eutética desse sistema ternário, onde as imagens obtidas por MEV revelam a presença de  $Ag_2Al$  (mais brilhante), solução sólida de  $\alpha$ -Al (mais escura) e  $Al_2Cu$  (cor cinza), para dois diferentes graus de refinamento microestrutural.

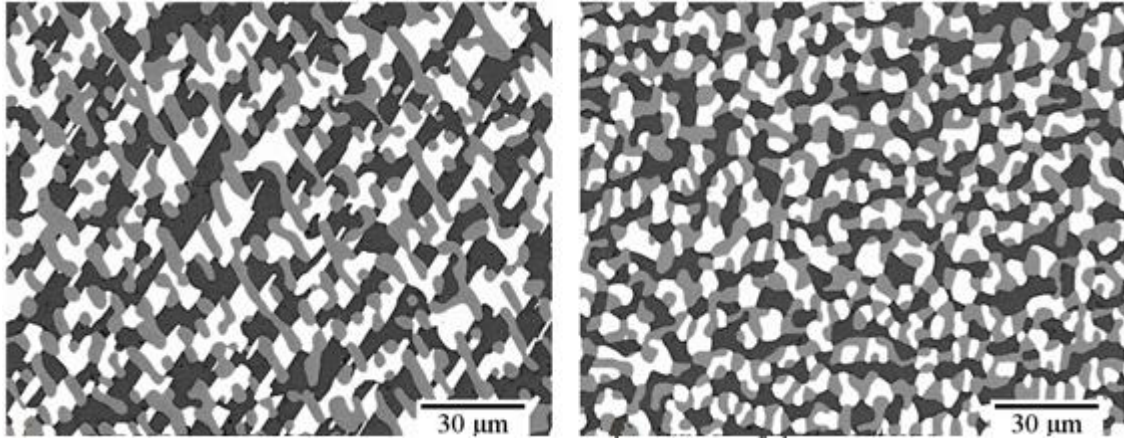


Figura 2. 8– Imagens obtidas por MEV da liga eutética Ag–Al–Cu para dois graus de refinamento microestrutural (Dennstedt *et al.*, 2016).

É importante mencionar que complexidade das microestruturas de solidificação de sistemas eutéticos ternários requer um entendimento mais detalhado. Assim, como em sistemas eutéticos binários, as fases em ligas eutéticas ternárias podem se organizar de forma mais ordenada, como a lamelar, ou também pode haver a formação de dendritas. Nessas ligas, podem ser formadas estruturas ricas em um dos elementos, eutéticas binárias e eutéticas ternárias, entretanto, mesmo em casos em que não são formadas fases ternárias, a presença de um novo soluto altera a morfologia e distribuição das fases binárias, adicionando complexidade às microestruturas encontradas (Akamatsu e Plapp, 2016). A Figura 2.9 mostra uma micrografia e detalhes de fases que podem ser encontradas em eutéticos ternários.

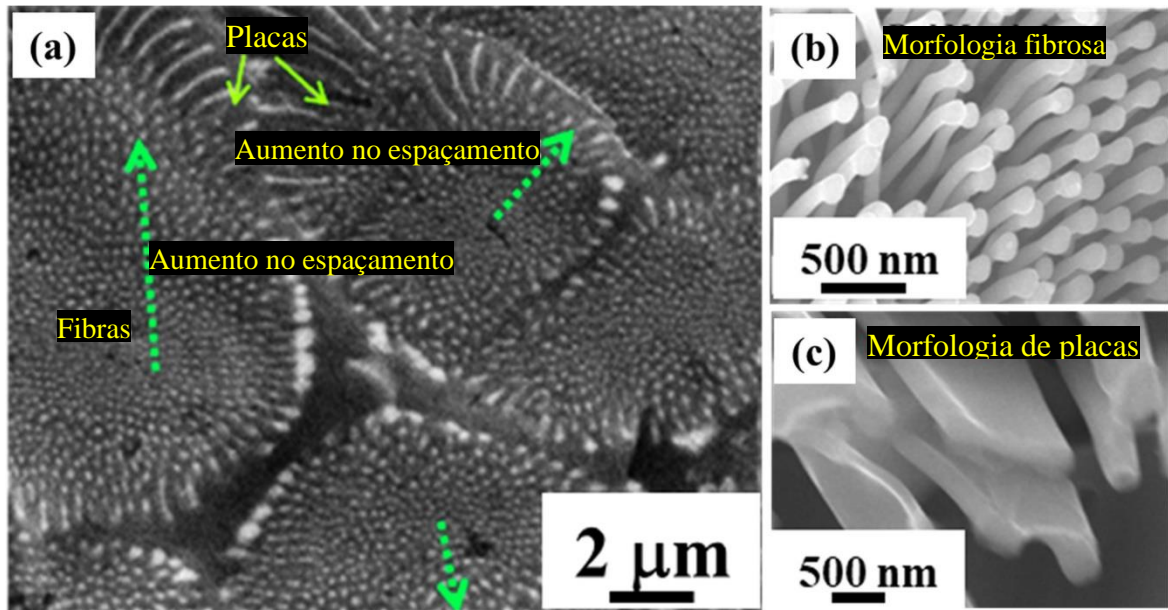


Figura 2. 9– (a) Micrografia do eutético Al-Ni-Cr com a presença de estruturas fibrosas e de placas em uma matriz metálica (b) Detalhe da morfologia fibrosa encontrada na microestrutura (c) Detalhe da morfologia de placas encontrada na microestrutura (Adaptado de Tiwary *et al.*, 2022).

### 2.3 Relação Microestrutura x Propriedades

A literatura demonstra que as microestruturas resultantes de diferentes condições de processamento, impactam diretamente as propriedades das ligas eutéticas de Al, conforme ilustrado na Figura 2.10. Esse impacto é particularmente notável nas propriedades mecânicas de ligas solidificadas direcionalmente com composições eutéticas binárias, tais como Al-Cu (Kakitani *et al.*, 2019), Al-Ni (Kakitani *et al.*, 2018) e Al-Co (Silva *et al.*, 2020), bem como em ligas ternárias, como Al-Si-Ni (Kakitani *et al.*, 2019). Portanto, compreender a relação microestrutura-propriedades permite ajustar as condições de processamento para desenvolver ligas de Al eutéticas fundidas com propriedades aprimoradas para aplicações tecnológicas.

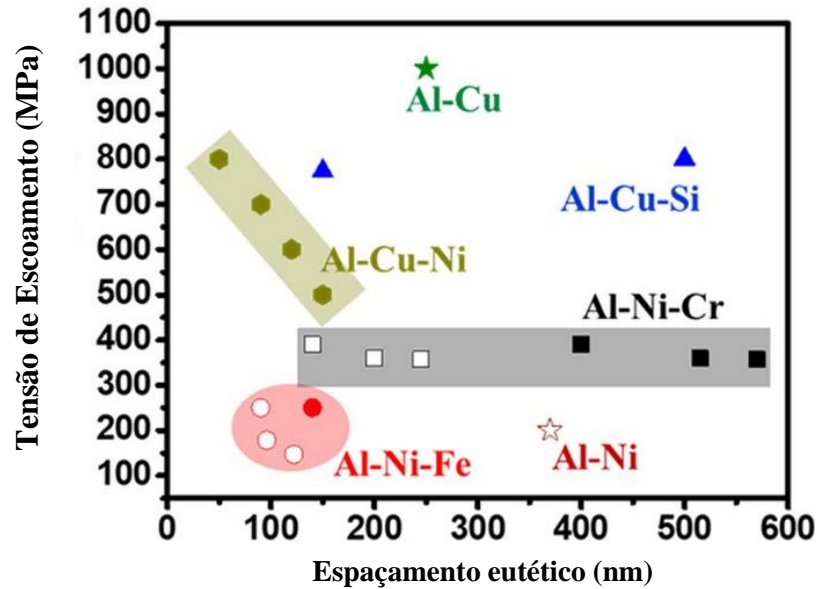


Figura 2. 10 - Relação entre resistência ao escoamento e o espaçamento eutético para ligas eutéticas à base de Al. Os símbolos com preenchimento branco representam o espaçamento fibroso, enquanto os coloridos representam o espaçamento lamelar (Adaptado de Tiwary *et al.*, 2022).

### 2.3.1 Caracterização Microestrutural Quantitativa

Conforme discutido anteriormente, a técnica de solidificação unidirecional permite que ao longo de uma amostra se forme um gradiente de taxas de resfriamento. Nesse caso a região do lingote associada com maiores valores de taxas de resfriamento apresente uma estrutura com grãos menores, ou seja, é mais refinada. Por outro lado, à medida que o valor dessa taxa diminui o crescimento de grãos é favorecido, resultando em uma estrutura mais grosseira. Assim, ao longo da amostra são obtidas microestruturas com diferentes graus de refinamento. Essa variação no refinamento microestrutural ao longo do comprimento do lingote solidificado direcionalmente pode ser quantificada através da medição de espaçamentos microestruturais, que depende dos padrões morfológicos microestruturais presentes nas amostras.

Em metais de estrutura monofásica, a caracterização microestrutural se concentra principalmente na determinação de tamanho planar médio de grão, seguindo os métodos estabelecidos pela norma ASTM E112. Essa norma descreve métodos para estimar o tamanho de grão com base em padrões comparativos e na contagem de grãos em áreas ou linhas de

dimensões preestabelecidas. Entretanto, para estruturas mais complexas, com diferentes fases e morfologias, o tamanho de grão pode não ser uma medida tão representativa das estruturas presentes, assim, são necessárias adaptações dos métodos descritos na norma ASTM E112 para a medição adequada dos espaçamentos encontrados.

Na presença de lamelas, ou células, o método mais utilizado é o do intercepto (Çadirli *et al.*, 2017), dado por uma relação entre o comprimento de uma reta e o número de estruturas interceptadas por ela, que pode ser descrito pela Equação 2.6:

$$\lambda_{L,C} = \frac{L}{(n - 1)} \quad (2.6)$$

onde,  $\lambda_{L,C}$  é o espaçamento lamelar ou celular,  $L$  é a distância da reta medida, e  $n$  é o número de lamelas, ou células interceptadas pela reta analisada.

Para dendritas, e também para morfologia celular, pode ser utilizado o método do triângulo (Çadirli *et al.*, 2017) que relaciona as distancias entre três dendritas, ou células vizinhas, como descrito na Equação 2.7

$$\lambda_{C,1,2} = \frac{L_1 + L_2 + L_3}{3} \quad (2.7)$$

onde,  $\lambda_{C,1,2}$  é o espaçamento celular, dendrito primário ou secundário,  $L_1$ ,  $L_2$  e  $L_3$  são os lados do triângulo formado conectando os centros de três células vizinhas ou dendritos.

Em regiões da microestrutura em que se encontra uma morfologia fibrosa é utilizado o método da área (Gündüz e Çadirli, 2002) que é uma relação entre a área analisada e a quantidade de fibras presentes nela, representada pela Equação 2.8:

$$\lambda_F = \frac{W * H}{N} \quad (2.8)$$

onde  $\lambda$  é o espaçamento,  $W$  é largura da área analisada,  $H$  é altura da área analisada e  $N$  é o número de fibras encontradas nessa área.

A Figura 2.11 exemplifica a medição dos espaçamentos citados.

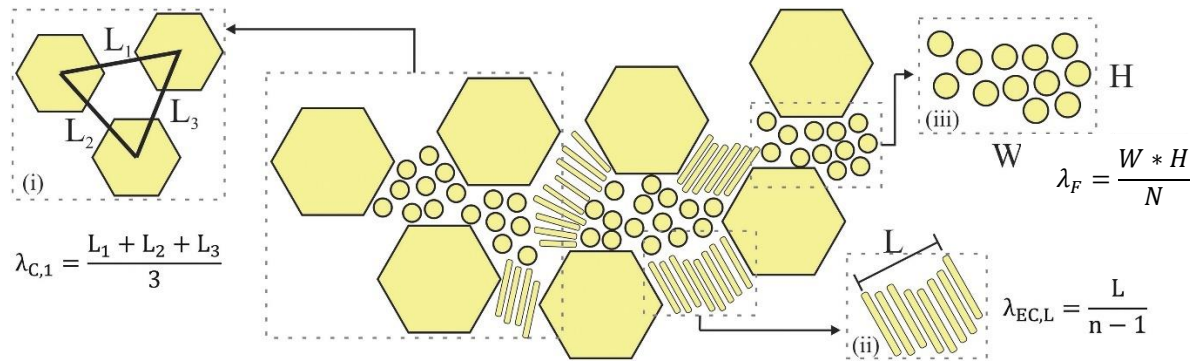


Figura 2. 11 - Ilustração esquemática de métodos para medir espaçamentos microestruturais: (i) método do triângulo para  $\lambda_C$  e  $\lambda_1$ ; (ii) método de interceptação para  $\lambda_{EC}$  e  $\lambda_L$ ; e (iii) método da área para  $\lambda_F$  (Adaptado de Silva *et al.*, 2020).

A quantificação desses espaçamentos microestruturais possibilita uma representação quantitativa do grau de refinamento da microestrutura, permitindo assim o desenvolvimento de expressões matemáticas que correlacionem os parâmetros térmicos de solidificação com as propriedades resultantes do material. Em outras palavras, essa abordagem permite estabelecer uma ligação quantitativa entre o processamento, a microestrutura e as propriedades das ligas, facilitando a otimização e o controle das condições de fabricação para atingir as características desejadas na peça. A Tabela 2.1 apresenta leis de crescimento microestrutural de ligas à base de Al associadas as suas taxas de resfriamento ( $\dot{T}$ ), encontradas na literatura.

Tabela 2. 1 - Ligas à base de Al e suas leis de crescimento associadas a espaçamentos de distintas morfologias microestruturais

Referência	Liga analisada	Espaçamento microestrutural ( $\lambda$ )	Lei de crescimento
Kakitani <i>et al.</i> (2018)	Al-6,3%Ni	Colônias eutéticas ( $\lambda_{EC}$ )	$\lambda_{EC} = 101,7\dot{T}^{-1/4}$
Carrara <i>et al.</i> (2021)	Al-8%Ni	Dendrítico secundário ( $\lambda_2$ )	$\lambda_2 = 22,2\dot{T}^{-1/3}$
		Colônias eutéticas ( $\lambda_{EC}$ )	$\lambda_{EC} = 73,8\dot{T}^{-1/4}$
		Fibras da fase eutética ( $\lambda_F$ )	$\lambda_F = 0,59\dot{T}^{-1/4}$
Obara <i>et al.</i> (2023)	Al-11%Si	Dendrítico primário ( $\lambda_1$ )	$\lambda_1 = 403\dot{T}^{-0,55}$
	Al-11%Si-0,1%Sb	Dendrítico primário ( $\lambda_1$ )	$\lambda_1 = 300\dot{T}^{-0,55}$
Rodrigues <i>et al.</i> (2021)	Al-6%Cu-5%Ni	Dendrítico primário ( $\lambda_1$ )	$\lambda_1 = 71,7\dot{T}^{-0,55}$
Barros <i>et al.</i> (2018)	Al-3%Cu-0,5%Mg	Dendrítico secundário ( $\lambda_2$ )	$\lambda_2 = 22,2\dot{T}^{-1/3}$
Silva <i>et al.</i> (2020)	Al-1%Co	Fibras da fase eutética ( $\lambda_F$ )	$\lambda_F = 0,83\dot{T}^{-1/4}$

### 2.3.2 A Relação de Hall-Petch

Considerando que as propriedades mecânicas de uma liga são afetadas pela sua composição e microestrutura, é plausível assumir que para composição especificada, apenas os parâmetros microestruturais influenciarão o comportamento mecânico do material. Partindo desse pressuposto, Hall (1951) e Petch (1953) sugeriram uma equação que relacionava a dureza com os tamanhos de grãos de um material, como observado nas Equações 2.9

$$H = H_0 + kd^{-0,5} \quad (2.9)$$

onde  $H$  representa a dureza,  $H_0$  e  $k$  são constantes experimentais específicas do material, e  $d$  é o tamanho de grão.

Uma equação similar também foi proposta para o limite de escoamento, representada pela Equação 2.10

$$\sigma_y = \sigma_0 + kd^{-0,5} \quad (2.10)$$

onde  $\sigma_y$  representa a tensão de escoamento,  $\sigma_0$  e  $k$  são constantes experimentais específicas do material, e  $d$  é o tamanho de grão.

Essas equações foram evoluindo com a percepção de que, em ligas metálicas, os espaçamentos celulares e dendríticos apresentam uma melhor relação com as propriedades mecânicas quando comparadas com o tamanho de grão, resultando nas Equações 2.11 e 2.12:

$$H = H_0 + k\lambda^{-0,5} \quad (2.11)$$

$$\sigma = \sigma_0 + k\lambda^{-0,5} \quad (2.12)$$

Onde  $\lambda$  é o espaçamento microestrutural (celular, dendrítico, colônias eutéticas ou interfásico eutético). Outras propriedades mecânicas correlacionadas são relatadas na literatura, como Limite de resistência à tração (LRT) e alongamento ( $\Delta L$ ) (Kakitani *et al.*, 2018).

Historicamente, microestruturas obtidas por experimentos de solidificação direcional de ligas a base de Al são correlacionadas por equações do tipo potência para descrever a evolução dos espaçamentos microestruturais em função dos parâmetros térmicos obtidos experimentalmente. Posteriormente, avaliações experimentais de propriedades mecânicas são associadas com o refinamento da microestrutura gerando correlações do tipo Hall-Petch. Dessa forma, realiza-se o encadeamento de correlações entre parâmetros térmicos de solidificação, microestrutura e propriedades, assemelhando-se a um mapa de processamento dentro das condições de resfriamento atingidas. Esse tipo de associação é praticamente inexistente na literatura quando se refere a estudos de ligas de sistemas ternários. A Tabela 2.2 descreve algumas das relações de Hall-Petch encontradas para ligas a base de Al na literatura.

Tabela 2. 2 - Ligas a base de Al e as equações de Hall-Petch de propriedades associadas a espaçamentos de distintas morfologias microestruturais

<b>Referência</b>	<b>Liga analisada</b>	<b>Equação Proposta</b>
Kakitani <i>et al.</i> (2018)	Al-6,3%Ni	$LRT = 3,9 + 1133\lambda_{ec}^{-1/2}$ $\sigma_y = 6,5 + 611\lambda_{ec}^{-1/2}$ $\Delta L = -15 + 235\lambda_{ec}^{-1/2}$
Kaya <i>et al.</i> (2012)	Al-5,7%Ni	$HV = 52,95\lambda_{ec}^{-0,23}$
Carrara <i>et al.</i> (2021)	Al-8%Ni	$HV = 37 + 192\lambda_{ec}^{-1/2}$ $HV = 19 + 109\lambda_2^{-1/2}$ $HV = 22 + 26\lambda_F^{-1/2}$
Obara <i>et al.</i> (2023)	Al-11%Si	$LRT = 108 + 558\lambda_1^{-1/2}$ $\Delta L = 1 + 129\lambda_1^{-1/2}$
	Al-11%Si-0,1%Sb	$LRT = 131 + 301\lambda_1^{-1/2}$
Rodrigues <i>et al.</i> (2021)	Al-6%Cu-5%Ni	$LRT = 168 + 126\lambda_1^{-1/2}$
Barros <i>et al.</i> (2018)	Al-3%Cu-0,5%Mg	$HV = 75 + 78\lambda_2^{-1/2}$



## 2.4 Interesse no Sistema de Ligas Al-Ni-Co para Aplicações Aeroespaciais

No contexto da indústria de manufatura aeroespacial, que é reconhecida como um indicador do avanço industrial de um país (Li *et al.* 2023), as ligas à base de Al desempenham um papel fundamental. Devido principalmente à excelente combinação de elevada resistência mecânica e baixa densidade dessas ligas, seu desenvolvimento para essa indústria tem sido amplamente abordado em diversos estudos da literatura. Isto pode ser na Figura 2.12, que apresenta o número anual de publicações e citações resultantes de uma busca realizada na Web of Science (WoS) utilizando o termo “Al alloys for aerospace industry” (ligas de Al para a indústria aeroespacial), abrangendo o período de 2000 até o presente. Em relação ao ano de 2024, os dados ainda estão sujeitos a atualizações. No geral, observa-se uma tendência de crescimento no número anual de publicações e citações sobre o tema que se inicia em 2004 e tem um aumento significativo a partir de 2018, evidenciando um interesse crescente na temática.

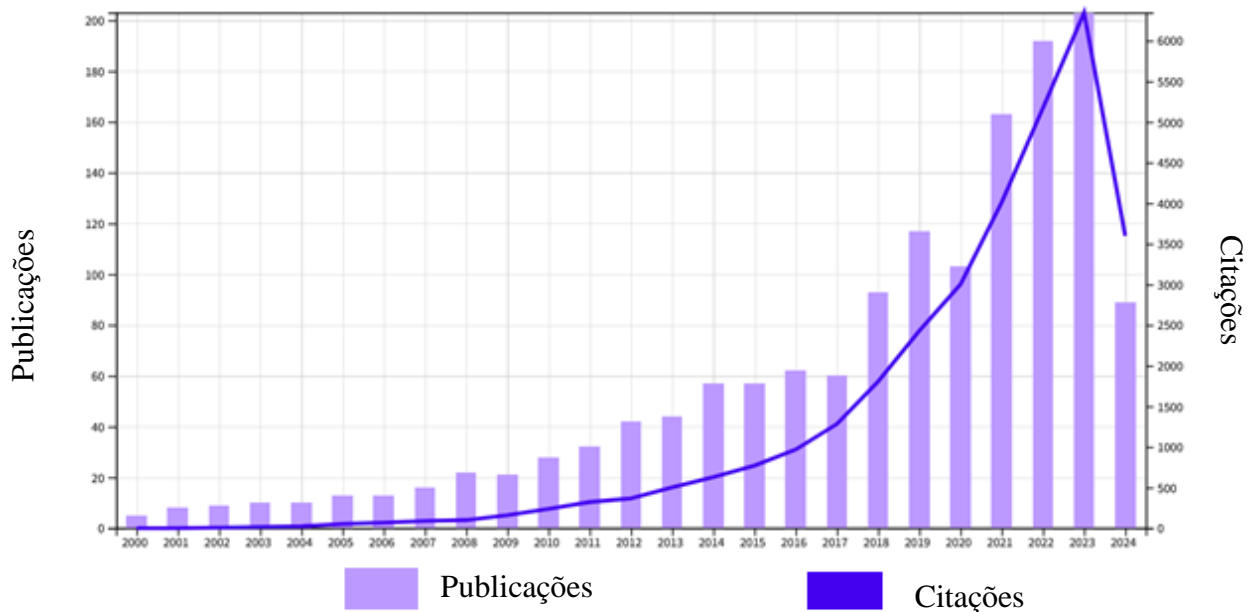


Figura 2. 12 - Número de publicações e citações anuais a partir de 2000 para a busca do termo “Al alloys for aerospace industry” na WofS.

O início dos anos 2000, inclusive, também foi um período importante para a indústria aeroespacial. De acordo com Lima *et al.* (2005), principalmente após os atentados de 11 de

setembro de 2001, o setor foi marcado por mudanças que priorizaram aeronaves de menor porte e de baixo custo. Este novo contexto gerou um aumento de 140% na frota de jatos regionais em operação, entre dezembro de 2000 e dezembro de 2003, que passaram a substituir aeronaves maiores. Isso possibilitou que empresas menores, como a nacional Embraer, ocupassem um maior espaço no mercado internacional, e, como consequência, se desenvolvessem.

O surgimento de novas tendências na indústria, como observado nos anos 2000, impulsiona a competitividade entre as empresas, que, para se destacarem, precisam investir em pesquisas sobre melhores propriedades ou custo-benefício. Essa sinergia entre o desenvolvimento industrial e científico é, então, a força-motriz para a realização de diversos estudos.

Para que as ligas de Al permaneçam atrativas na fabricação de peças aeroespaciais, é fundamental a realização de estudos contínuos para aprimorar suas propriedades. Geralmente, as ligas à base de Al destinadas para o setor aeronáutico baseiam-se no sistema Al-Cu (2xxx) e Al-Zn (7xxx), considerando a aplicação de tratamentos termomecânicos. As ligas comerciais 2014-T6, 2017-T4, 2024-T3, 7475-T76, T73, 7075-T74, T76 e 2214-T3 representam algumas dessas ligas (Li *et al.*, 2023). No entanto, desde a década de 1980, novas ligas têm sido desenvolvidas com base em outros sistemas, como o Al-Li, e os resultados têm sido satisfatórios. Segundo Wang *et al.* (2020), a substituição das ligas de Al tradicionais por ligas de Al-Li pode reduzir o peso da estrutura em 10% a 20% e melhorar a rigidez em 15% a 20%.

Atualmente, as ligas aeroespaciais de Al estão evoluindo para alcançar alta resistência específica, alta tenacidade à fratura e boa resistência à corrosão. Essas melhorias são, de fato, fundamentais para reduzir o consumo de combustível e promover o desenvolvimento sustentável. No futuro, entretanto, as abordagens tradicionais de desenvolvimento de ligas de Al podem não ser suficientes para atender a esses novos requisitos (Li *et al.*, 2023). Como alternativa, deve-se considerar o desenvolvimento de novas composições de ligas que incorporem elementos estratégicos, otimizando as propriedades por meio de modificações microestruturais apropriadas.

Nesse contexto, conforme mencionado por Carrara *et al.* (2021), as ligas de Al-Ni têm recebido destaque devido ao seu arranjo microestrutural, que combina a matriz leve de  $\alpha$ -Al com intermetálicos. Essa combinação resulta em uma excelente combinação de propriedades mecânicas até 500 °C e boa resistência à corrosão, atendendo assim aos requisitos das indústrias aeroespacial e de transporte. Deng *et al.* (2021) destacam que a liga eutética Al-Ni é uma

candidata promissora para substituir as ligas Al-Si para aplicações de alta temperatura. Isso se deve à sua temperatura eutética mais elevada, cerca de  $\sim 640$  °C (em comparação com  $577$  °C para Al-Si), e suas excelentes propriedades térmicas que se estendem até  $500$  °C (Suwanpreecha *et al.*, 2018). É importante notar que ligas fundidas Al-Si são utilizadas na indústria aeroespacial. Considerando esses aspectos, há um claro potencial para as ligas Al-Ni na indústria aeroespacial.

Além disso, o estudo recente apresentado por Wang *et al.* (2023) confirma que a adição de Co às ligas Al-Ni pode promover o aprimoramento da resistência mecânica. Vale ressaltar que o átomo de Co apresenta um tamanho ligeiramente maior em comparação ao átomo de Ni. Além disso, não há formação de compostos intermediários significativos na região do diagrama de fases binário Co-Ni (Wang *et al.*, 2018). De acordo com Gan *et al.* (2020), essas características tornam o cobalto um excelente candidato a ser utilizado como soluto no sistema de liga Al-Ni. No entanto, a literatura ainda é escassa de estudos sobre a evolução microestrutural das ligas Al-Ni-Co durante a solidificação e seus impactos nas propriedades resultantes, sendo inexistente qualquer estudo sobre a liga eutética ternária Al-Ni-Co solidificada direcionalmente sob condições transientes de fluxo de calor.

#### **2.4.1 Ligas Aeroespaciais à Base de Al Atualmente Utilizadas**

As ligas a base de Al se destacam na aplicação aeroespacial devido a suas propriedades como baixo peso, alta resistência mecânica específica, boa usinabilidade, e por serem tratáveis termicamente. Atualmente, apesar de o uso de materiais compósitos ter se intensificado, principalmente em aeronaves de maior porte como o Boeing 787, as ligas de Al forjadas da série 2000 (Al-Cu-Mg), 7000 (Al-Zn-Mg-Cu) e do sistema Al-Li ainda são muito utilizadas em elementos não estruturais e em aeronaves menores. A Figura 2.13 ilustra que o Airbus Boeing 787 utiliza aproximadamente 20% de ligas de alumínio em sua construção. Assim, não é surpreendente que o uso dessas ligas na indústria aeroespacial esteja em contínua expansão.

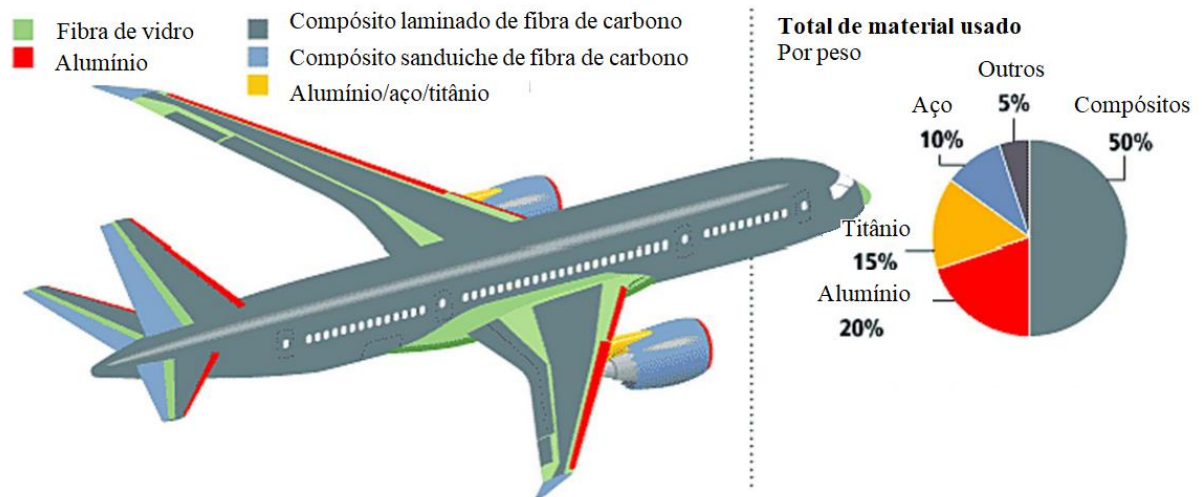


Figura 2. 13 - Materiais utilizados no Boeing 787 (Adaptado de Mohammed *et al.*, 2018).

Quando se trata de ligas fundidas, as mais utilizadas são do sistema Al-Si, Al-Cu e Al-Mg (Li *et al.* 2023). As propriedades que mais se destacam nas ligas Al-Si, e que fazem esta ser a liga de Al fundida mais utilizada, são sua resistência ao desgaste, baixo coeficiente de expansão térmica e excelentes propriedades de fundição, como fluidez e baixa tendência de trincas a quente. A indústria aeroespacial utiliza essas ligas em peças de motores e componentes não estruturais de sistemas mecânicos e hidráulicos, como carcaças de válvulas, impelidores de turbinas e ventiladores de resfriamento (Machado *et al.*, 2022).

Já as ligas Al-Cu apresentam melhores propriedades mecânicas, podem ser utilizadas em temperaturas mais altas, e também são suscetíveis a tratamento térmico. Dessa forma, essa liga é utilizada componentes estruturais de aeronaves que são submetidas a altas temperaturas, ou a altas cargas em temperatura ambiente (Milligan *et al.*, 2020). O sistema de ligas Al-Mg apresenta boa resistência à corrosão, boa soldabilidade, e boa relação entre resistência e ductilidade. Essas propriedades fazem com que essas ligas sejam utilizadas em motores de aeronaves, mísseis, rotores e pás (Li *et al.*, 2023).

Nota-se que, no geral, as ligas de Al fundidas mais utilizadas na indústria aeroespacial frequentemente enfrentam limitações de processamento em altas temperaturas devido à baixa estabilidade térmica. Para contornar essa limitação, uma estratégia adotada em estudos recentes é o desenvolver novas ligas com base no sistema binário Al-Ni, que é conhecido por sua maior estabilidade térmica em comparação com as ligas de alumínio convencionais (Deng *et al.*, 2021). Por exemplo, Ding *et al.* (2023) observaram propriedades mecânicas aprimoradas e

estabilidade térmica em uma liga de Al-Ni fabricada aditivamente com a adição de escândio. Kwon *et al.* (2024) exploraram a influência de microligantes como Zr, Ti, V e Fe na evolução microestrutural, dureza, condutividade elétrica e térmica de ligas de Al-Ni, em uma faixa de temperaturas de tratamento térmico de 300 a 450 °C.

Conforme mencionado anteriormente, resultados promissores foram obtidos por Wang *et al.* (2023), os quais confirmam que a adição de Co às ligas Al-Ni pode melhorar a resistência mecânica. No entanto, uma revisão da literatura revela uma escassez de mais estudos abordando a microestrutura e as propriedades mecânicas das ligas Al-Ni-Co fundidas, o que motiva o interesse deste estudo em contribuir para essa lacuna. Portanto, um aprofundamento no entendimento das características gerais dos sistemas binários ricos em Al que compõem o sistema de Al-Ni-Co é discutido a seguir.

#### **2.4.2 Ligas Al-Ni**

As ligas do sistema Al-Ni têm se destacado devido à estabilidade microestrutural em altas temperaturas (Sankanit *et al.* 2021), que garante seu uso potencial em aplicações estruturais em altas temperaturas, além de apresentar baixa densidade, boa resistência a oxidação (Li *et al.*, 2001). O diagrama de fases do sistema Al-Ni, obtido por meio do software de termodinâmica computacional Thermo-Calc, utilizando a base de dados SSOL6, é apresentado na Figura 2.14

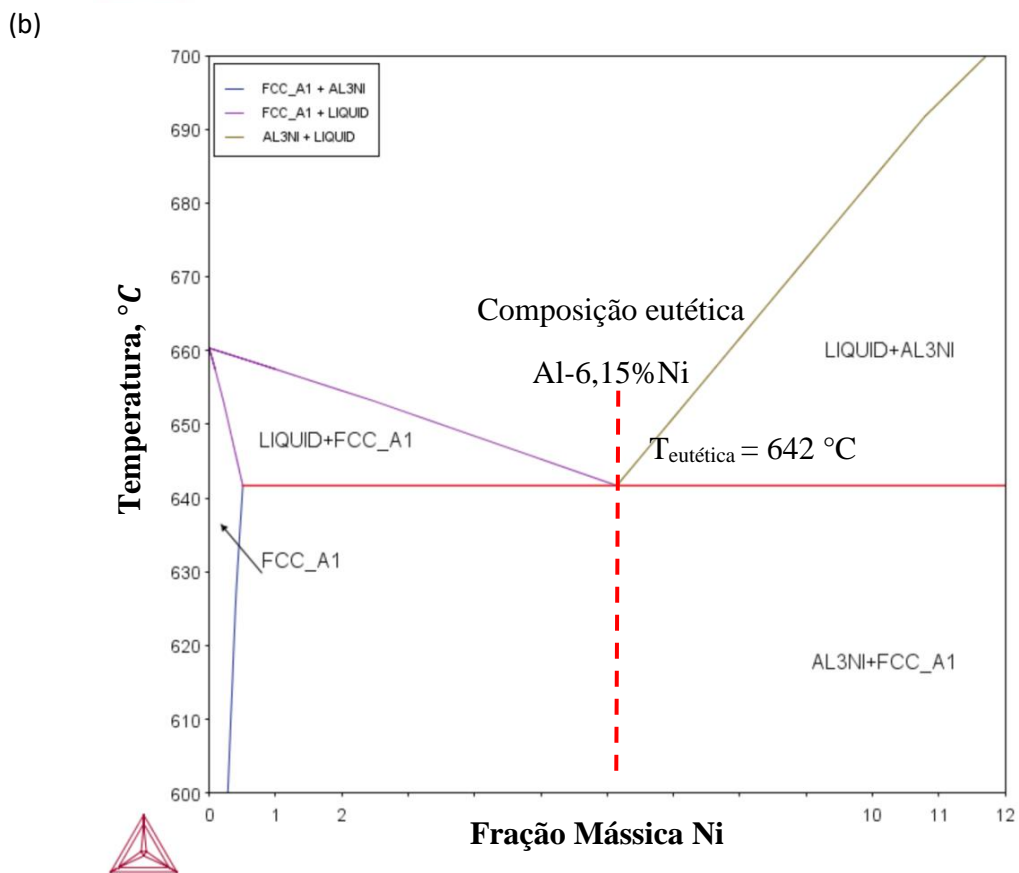
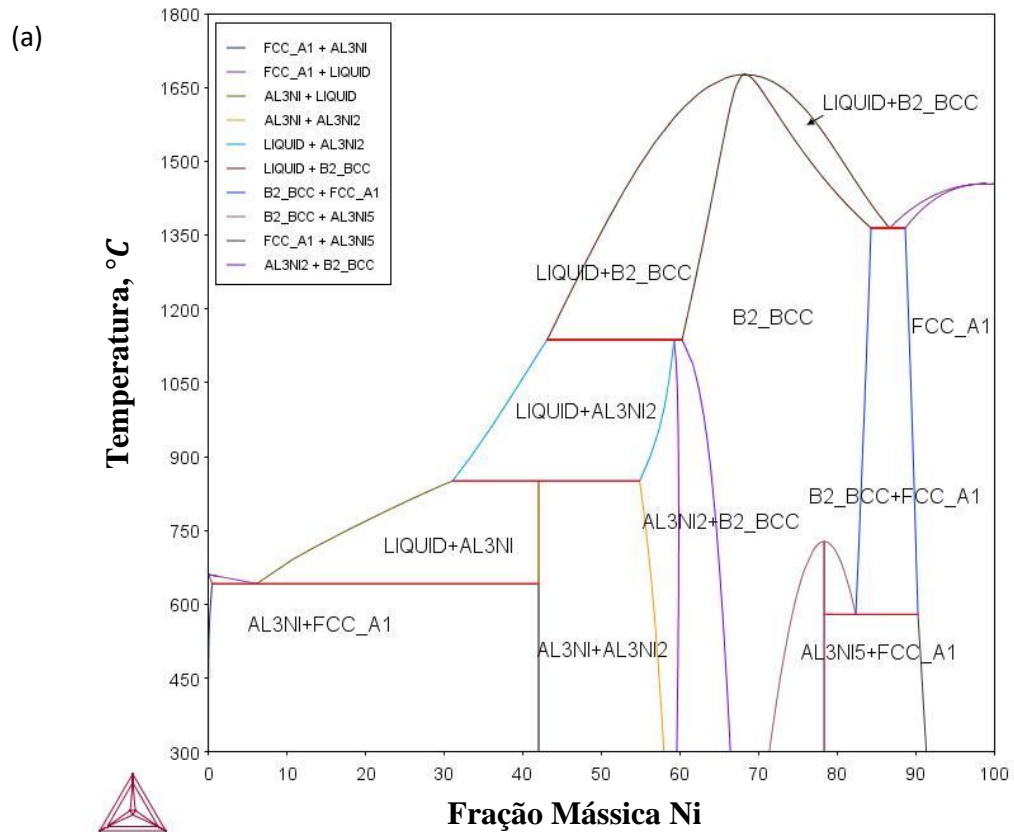
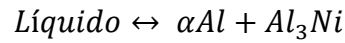


Figura 2. 14 – (a) Diagrama de fases do sistema Al-Ni; (b) Região próxima do ponto eutético.

Em sua composição eutética, com 6,15% em massa de Ni, a 642 °C ocorre a seguinte reação:



As colônias eutéticas são formadas pela fase de  $\alpha\text{Al}$  que se manifesta como uma matriz que abriga intermetálicos  $\text{Al}_3\text{Ni}$  de morfologia fibrosa que apresentam boas propriedades térmicas e tem boa afinidade com a fase  $\alpha\text{Al}$ . Além disso, o espaçamento dessas fibras está diretamente ligado com as propriedades mecânicas da liga, pois a diminuição do espaçamento fibroso resulta em maiores valores de dureza, resistividade elétrica (Kaya *et al.*, 2012) e propriedades de tração (Kakitani *et al.*, 2018). A microestrutura típica da liga eutética Al-Ni é mostrada na Figura 2.15.

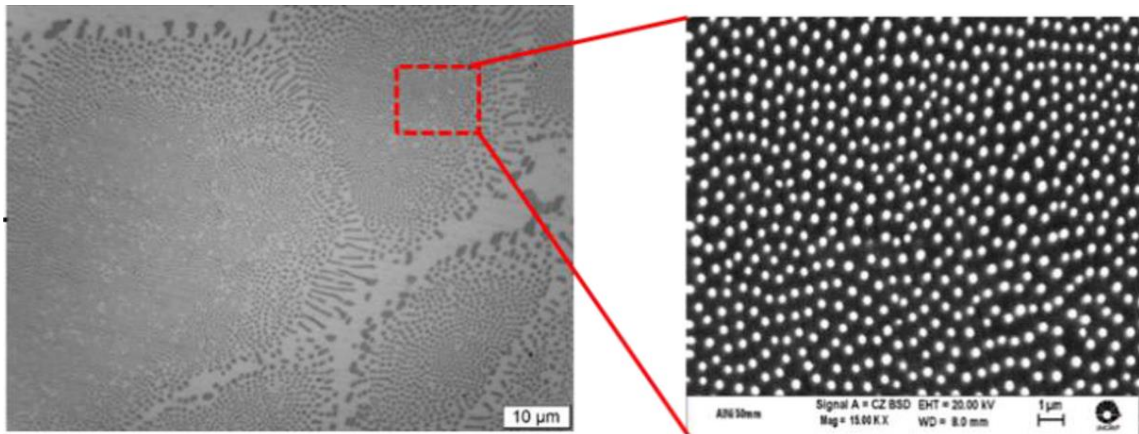


Figura 2. 15 - Microestrutura característica da liga eutética Al-Ni, com detalhe para a morfologia fibrosa do eutético  $\alpha\text{Al}$ -  $\text{Al}_3\text{Ni}$ . (Adaptado de Kakitani *et al.*, 2018)

Tanto Kaya *et al.* (2012) quanto Kakitani *et al.* (2018) também chegaram à conclusão a redução do espaçamento eutético está associada com uma cinética de solidificação mais intensa, de modo que essa relação pode ser expressa por meio de equações do tipo potência. Esse refinamento microestrutural pode ser melhor observado a partir de micrografias de amostras produzidas pelo método Bridgman-Stockbarger, ilustradas na Figura 2.16

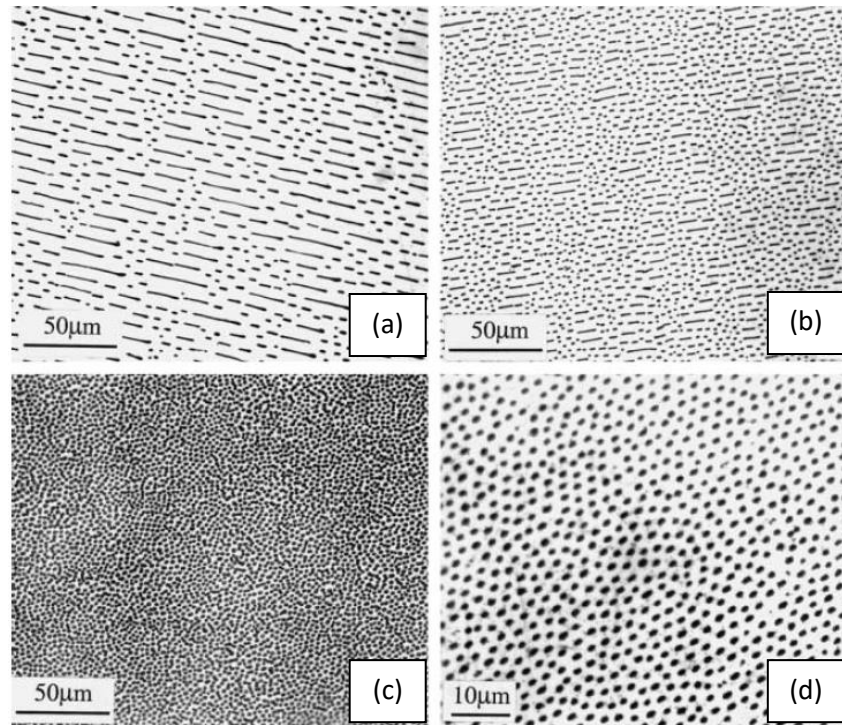


Figura 2. 16 - Microestruturas transversais do eutético Al-Ni solidificadas a um gradiente térmico de 4,5 °C/mm e velocidade de solidificação a (a) 1,5  $\mu\text{m/s}$ ; (b) 2,8  $\mu\text{m/s}$ ; (c) 5,6  $\mu\text{m/s}$  e (d) 10  $\mu\text{m/s}$ . (Adaptado de Zhuang *et al.*, 2001)

Sankanit *et al.* (2021) observaram que a dureza de ligas Al-Ni hipoeutéticas aumenta progressivamente com a adição de Ni, e, conseqüentemente, com uma maior formação de fração da fase eutética. Os autores também mostram que o aumento da concentração de Ni, até a composição eutética, resultou em um aumento no seu limite de resistência a tração e do seu limite de escoamento, entretanto, o reforço causado pelas fibras de  $\text{Al}_3\text{Ni}$  reduziu o alongamento.

O comportamento mecânico das ligas Al-Ni em diferentes condições de temperatura foi analisado por Czerwinski (2021), que comparou as propriedades das ligas Al-3%Ni, Al-6%Ni, Al-11%Ni com a liga comercial A380, partindo da temperatura ambiente até 600°C. Apesar da liga A380 apresentar maior tensão de escoamento durante todo o ensaio, foi observado que essa propriedade decaiu bruscamente entre 200 e 400°C, algo que não é observado em nenhuma das ligas do sistema Al-Ni. Também foi constatado que até 300°C a liga hipereutética apresentou maior tensão de escoamento, porém em temperaturas mais altas ela não apresentou vantagens em relação à composição eutética.



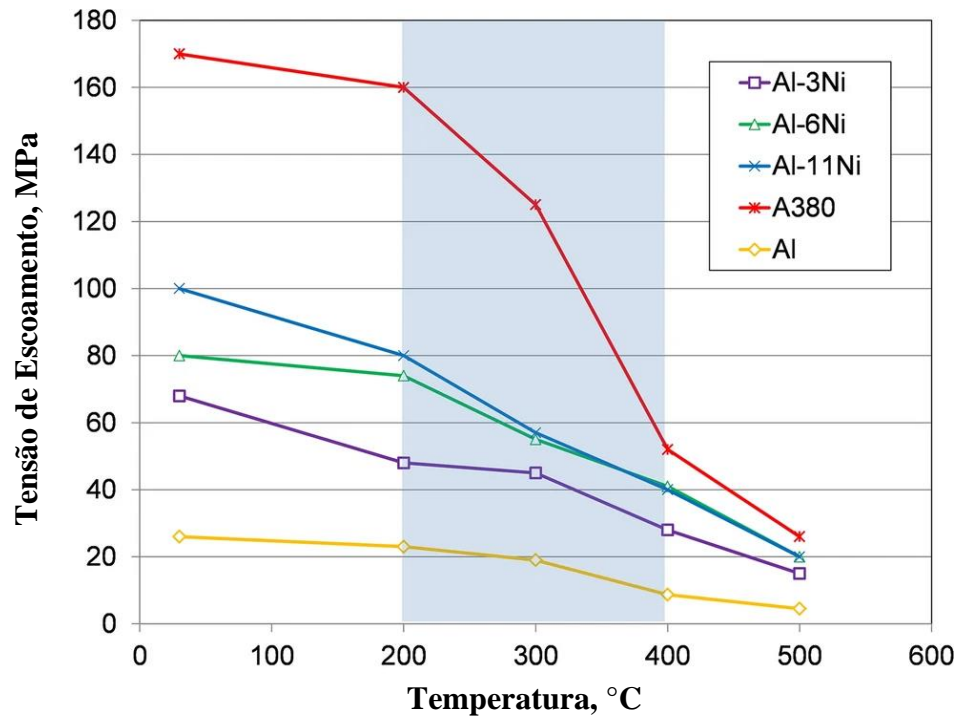


Figura 2. 17 - Efeito da temperatura na tensão de escoamento do Al puro e das ligas Al-Ni e A380 (Adaptado de Czerwinski, 2021)

### 2.4.3 Ligas Al-Co

O sistema de ligas Al-Co tem sido o objetivo de estudo recentes devido a técnicas de solidificação fora de equilíbrio, que garantem uma maior solubilização de Co no Al, e a sua formação de fases com estruturas complexas, que se ordenam em padrões ordenados de forma não-periodica em três dimensões, e podem ser aproximados a células unitárias extensas (Palcut *et al.*, 2015). Essas fases complexas possuem boa estabilidade, e baixa energia de superfície, garantindo boa resistência à corrosão e desgaste (Lekatou *et al.*, 2022). O diagrama de fases desse sistema, obtido por meio do software de termodinâmica computacional Thermo-Calc, utilizando a base de dados SSOL6, é demonstrado na Figura 2.18.

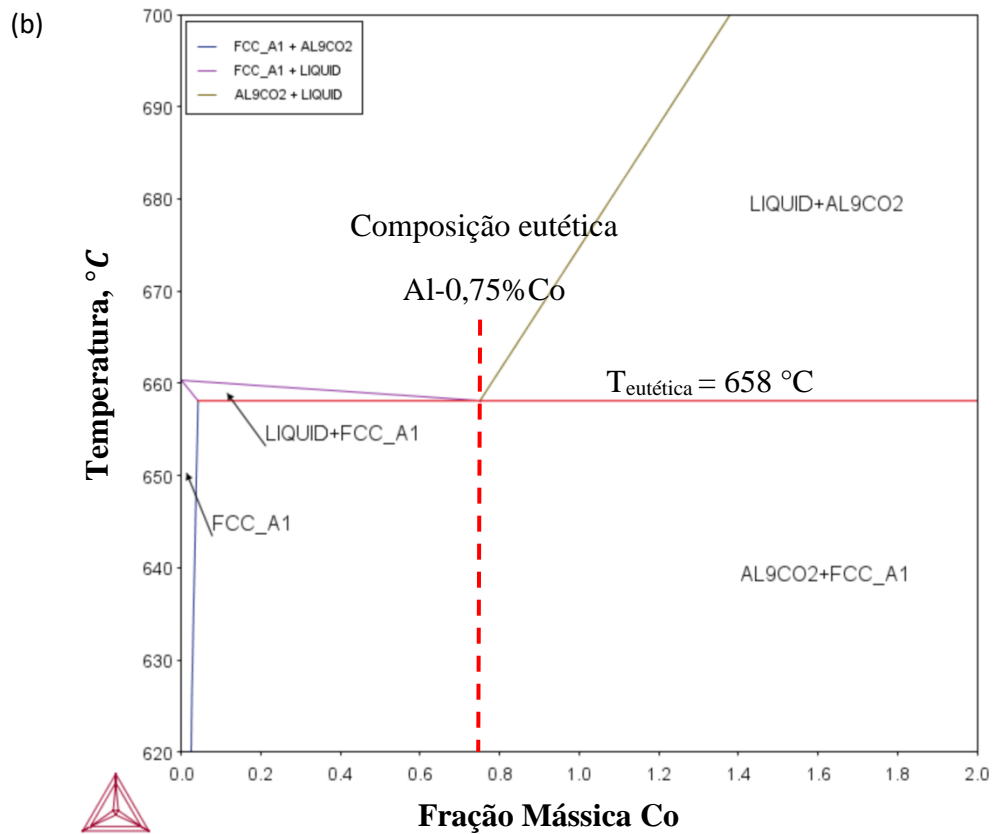
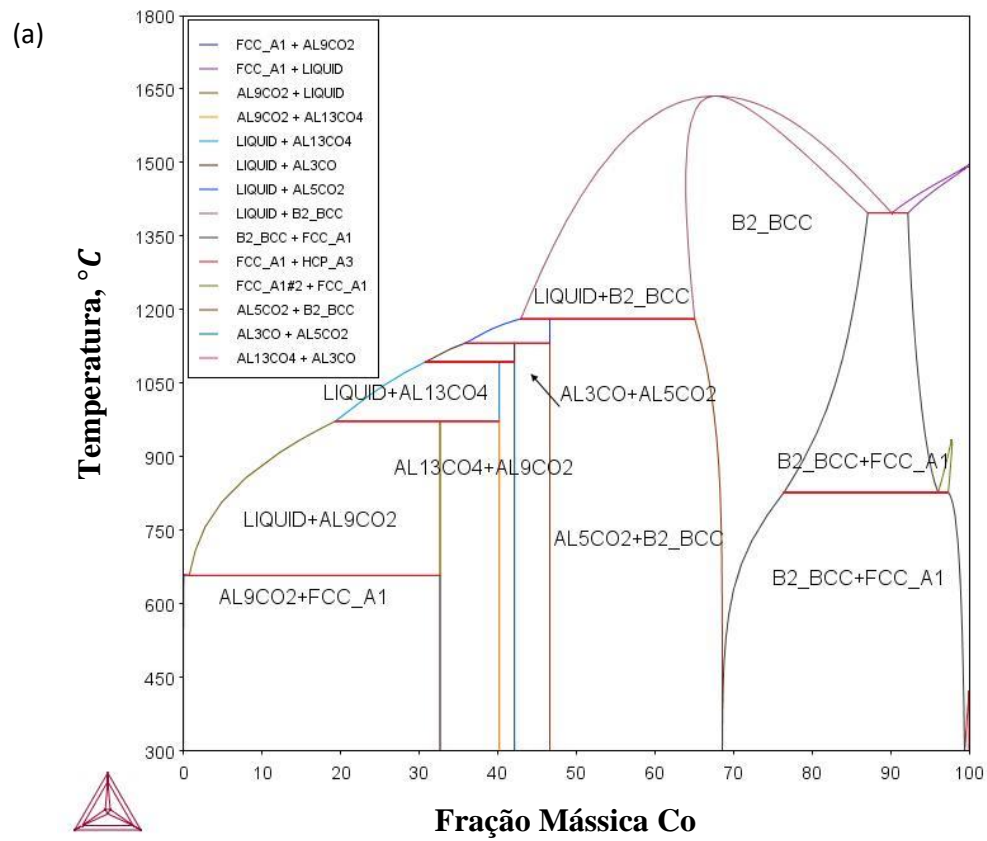
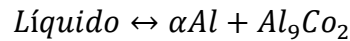


Figura 2. 18 - (a) Diagrama de fases do sistema Al-Co; (b) Região próxima ao ponto eutético.

Em sua composição eutética, que contém 0,75% em massa de Co, aos 658 °C a seguinte reação ocorre:



Nessa composição, a microestrutura eutética se manifesta com morfologia fibrosa, como pode ser observado na Figura 2.19.

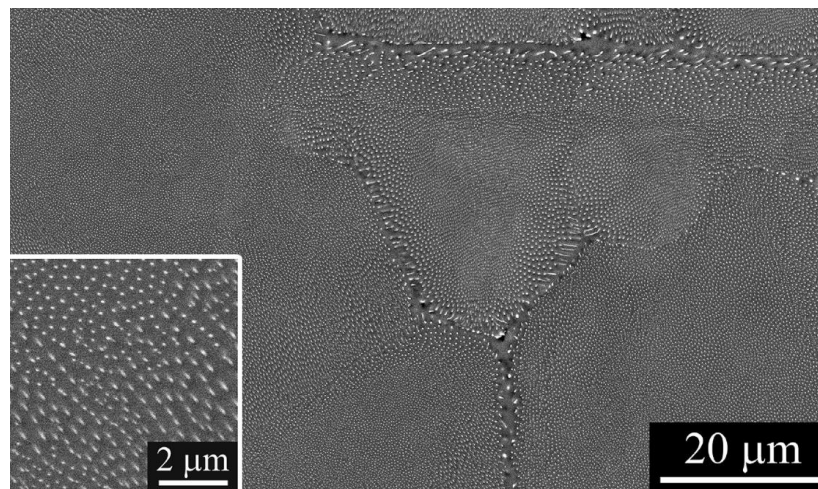


Figura 2. 19 - Microestrutura característica da liga eutética Al-Co, com detalhe para a morfologia fibrosa do eutético  $\alpha\text{Al}$ -  $\text{Al}_9\text{Co}_2$ . (Adaptado de Sun *et al.*, 2019)

Entretanto, ao analisar as composições hipoeutéticas, eutéticas e hipereutéticas do sistema Al-Co, Silva *et al.* (2020) observaram padrões microestruturais diferentes. Tanto para a liga hipoeutética quanto para eutética foram encontradas células de  $\alpha$ -Al, que com a diminuição da taxa de solidificação, se rearranjam em dendritas, sendo que ambas rodeadas pelas fibras eutéticas. Além disso, na composição hipereutética prevaleceram colônias eutéticas. Mesmo com essas diferentes morfologias, a análise de Silva *et al.* (2020) conclui que para as três composições, o refinamento dos espaçamentos microestruturais não afetou os valores de microdureza, sendo que essa apresentou apenas um aumento com a composição hipereutéticas

### 2.4.4 Ligas Al-Ni-Co

O sistema de ligas Al-Ni-Co é de interesse para a base de estudo de materiais de estruturais submetidos a altas temperaturas, estruturas quasicristalinas, pelas suas propriedades de memória de forma e, também, para o estudo para superligas de Ni e de Co (Wang e Cacciamani, 2018) Esse sistema ternário tem algumas projeções das suas linhas *liquidus* obtidas por meio do software de termodinâmica computacional Thermo-Calc, utilizando a base de dados SSOL6, que são demonstradas na Figura 2.20.

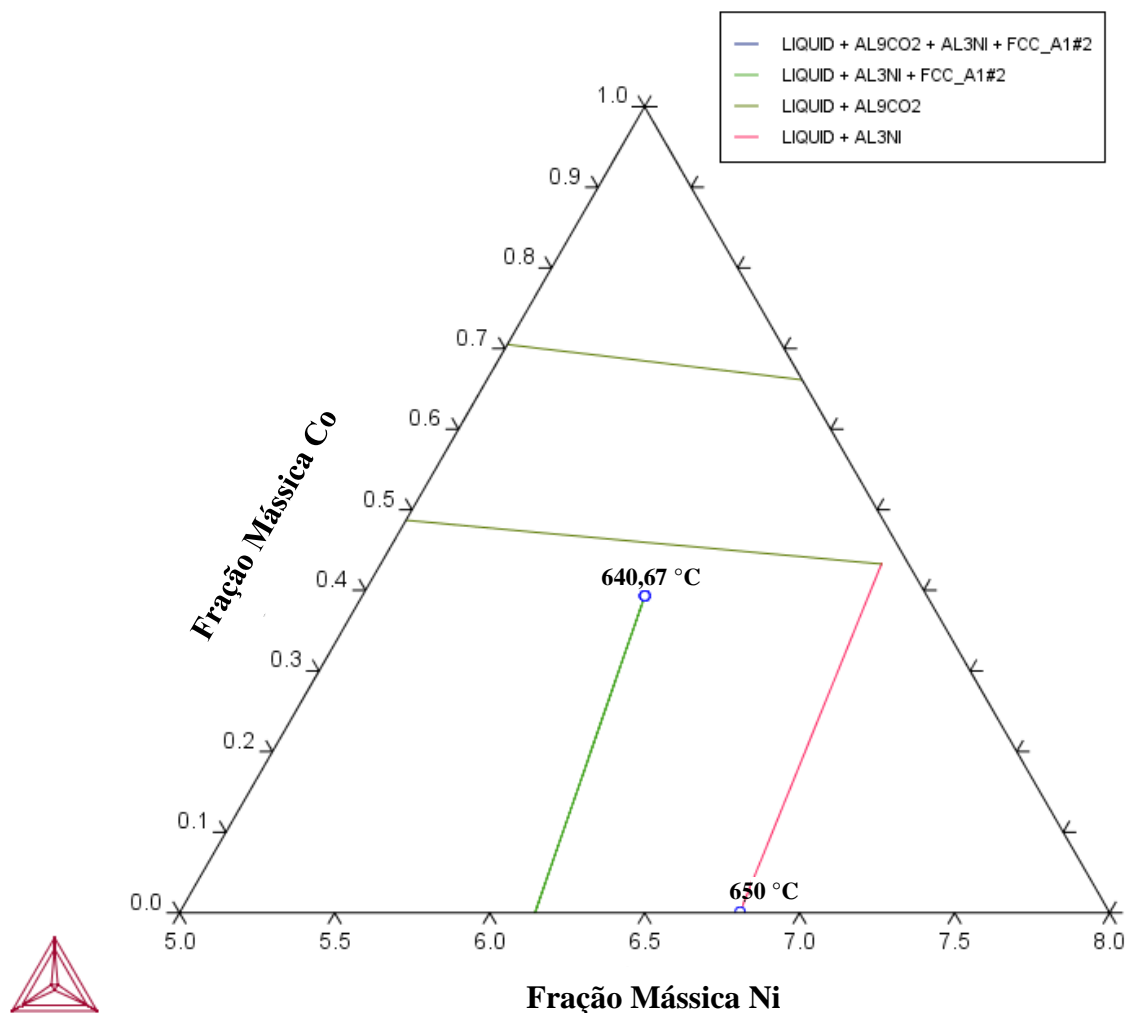
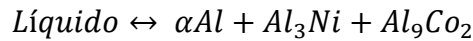


Figura 2. 20 - Projeções da linha liquidus do sistema Al-Ni-Co.

A simulação indica a composição de 5,8% em massa de Ni e 0,39% em massa de Co como a eutética, com a transformação ocorrendo em 640,67 °C. Essa composição é muito próxima da consolidada na literatura por Kokacova e Grman (1976) de Al-5,4%Ni-0,34%Co, sendo que, em ambos os casos, é esperada a seguinte reação:



Além de formarem os intermetálico  $\text{Al}_9\text{Co}_2$ , átomos de Co na liga também se solubilizam no eutético Al-Ni, mais precisamente na fibra  $\text{Al}_3\text{Ni}$  e são responsáveis pelo refinamento das fibras de  $\text{Al}_3\text{Ni}$ , afetando suas propriedades mecânicas (Gan *et al.*, 2020). Ao analisar a influência da adição de Co em ligas Al-Ni, Gan *et al.* (2020) se aproximaram da composição eutética, e encontrou a microestrutura ilustrada na Figura 2.21

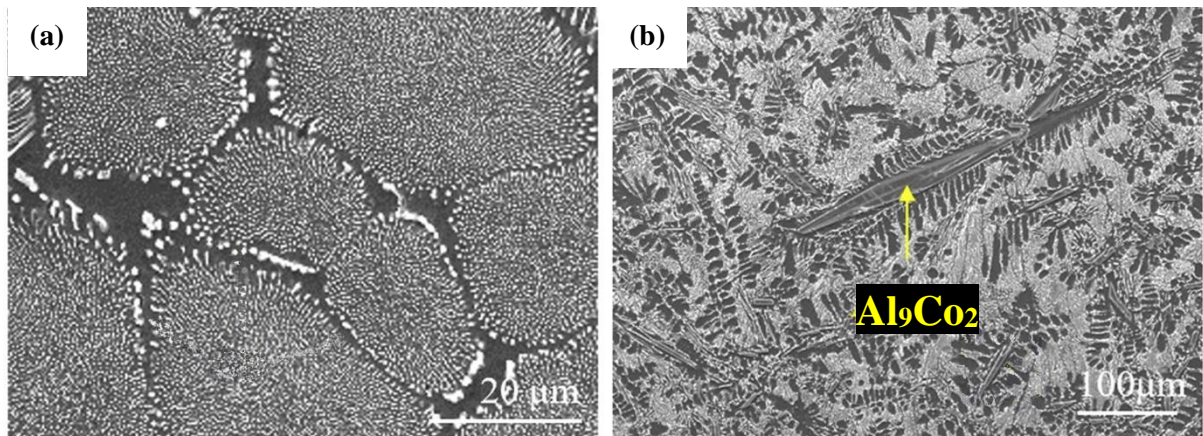


Figura 2. 21 - Microestrutura característica das ligas (a) Al-5,27%Ni-0,32%Co e (b) Al-5,27%Ni-0,42%Co (Adaptado de Gan *et al.*, 2020).

Na composição Al-5,27%Ni-0,32%Co, entretanto, Gan *et al.* (2020) observaram a presença de fibras  $\text{Al}_3\text{Ni}$  dispostas em uma matriz de  $\alpha\text{-Al}$ , e também que Co presente na liga estava dissolvido nessas fibras, sem a formação de estruturas de  $\text{Al}_9\text{Co}_2$ . Já na liga Al-5,27%Ni-0,42%Co, além das fibras de  $\text{Al}_3\text{Ni}$ , foram encontrados intermetálicos de  $\text{Al}_9\text{Co}_2$  com morfologia de placas.

Wang *et al.* (2023) também analisou a influência da adição de cobalto na microestrutura da liga Al-5%Ni, mais especificamente na composição Al-5%Ni-0,3%Co, próxima da eutética. A Figura 2.22 demonstra a comparação entre as microestruturas das duas ligas.

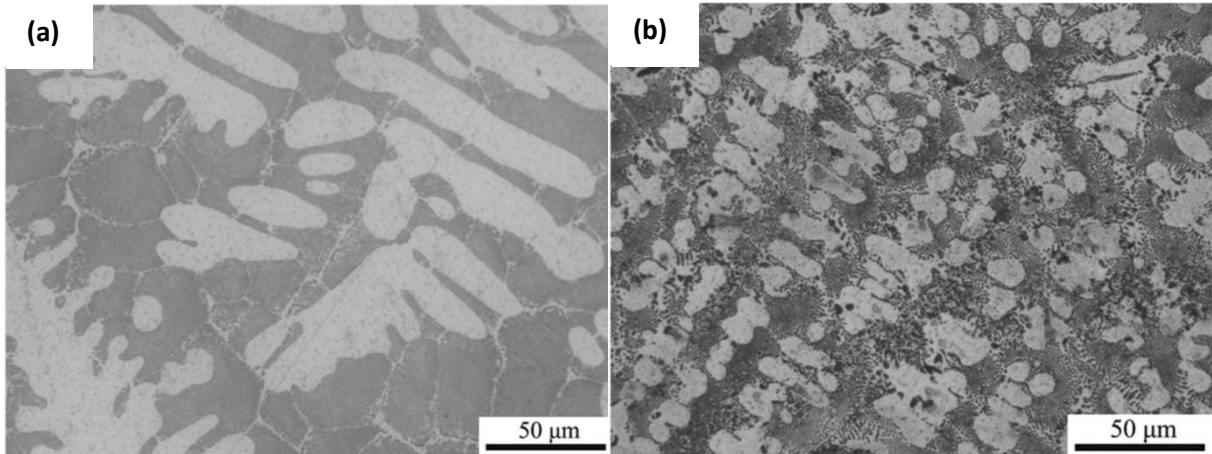


Figura 2. 22 - Micrografias óticas das ligas (a) Al-5%Ni e (b) Al-5%Ni-0,3%Co (Adaptado de Wang *et al.*, 2023)

Wang *et al.* (2023) constaram que a adição de Co refinou significativamente as dendritas de  $\alpha$ -Al, e que ao redor dessas foram formadas estruturas no formato de bastonetes curtos, ilustradas na Figura 2.23. Após uma análise de MEV/EDS essas estruturas foram identificadas como a fase  $Al_9Co_2$ .

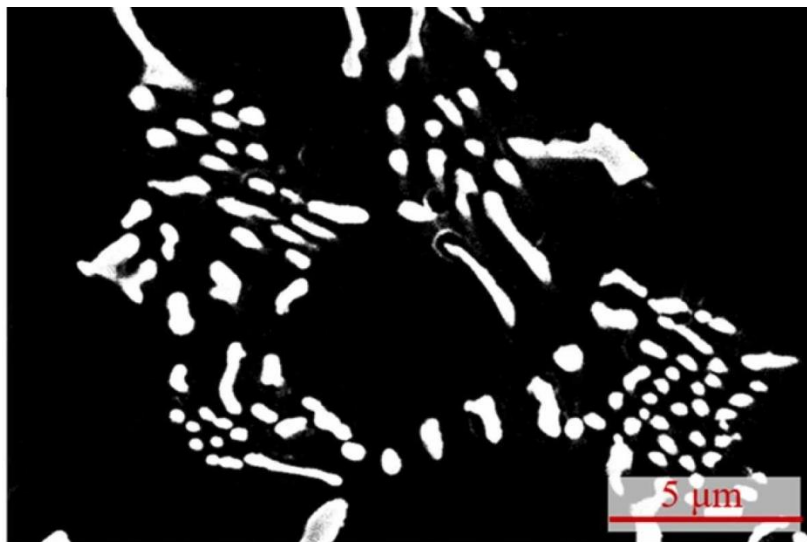


Figura 2. 23 – Intermetálico de morfologia de bastonetes curtos observados na liga Al-5%Ni-0,3%Co (Adaptado de Wang *et al.*, (2023)

Wang *et al.* (2023) ainda realizou ensaios de tração para a comparação das propriedades mecânicas das ligas Al-5%Ni e Al-5%Ni-0,3%Co. Esses ensaios indicaram que a adição de cobalto contribuiu para o aumento do limite de resistência a tração e da tensão de escoamento, o

que foi atribuído ao refinamento das estruturas de  $\alpha$ -Al e a distribuição uniforme das fases nessa composição. Wang *et al.* (2023) também avaliou a condutividade térmica de ambas as ligas, que apresentaram valores próximos. Assim, a adição de Co na liga Al-Ni melhorou as suas propriedades mecânicas mantendo sua condutividade térmica.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 3.1 mostra um fluxograma da metodologia experimental empregada neste estudo. O fluxograma apresentado segue a organização deste capítulo, que começa com uma descrição detalhada da preparação da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co. Em seguida, são descritos os procedimentos envolvidos no experimento de solidificação direcional. Posteriormente, é explicada a metodologia de determinação dos parâmetros térmicos de solidificação a partir dos dados térmicos coletados durante a solidificação direcional. O procedimento de corte do lingote para obtenção de amostras, submetidas a exames metalográficos para análise macro e microestrutural, é então detalhado. Após isso, são descritos os testes de tração e dureza realizados em amostras com diferentes graus de refinamento microestrutural.

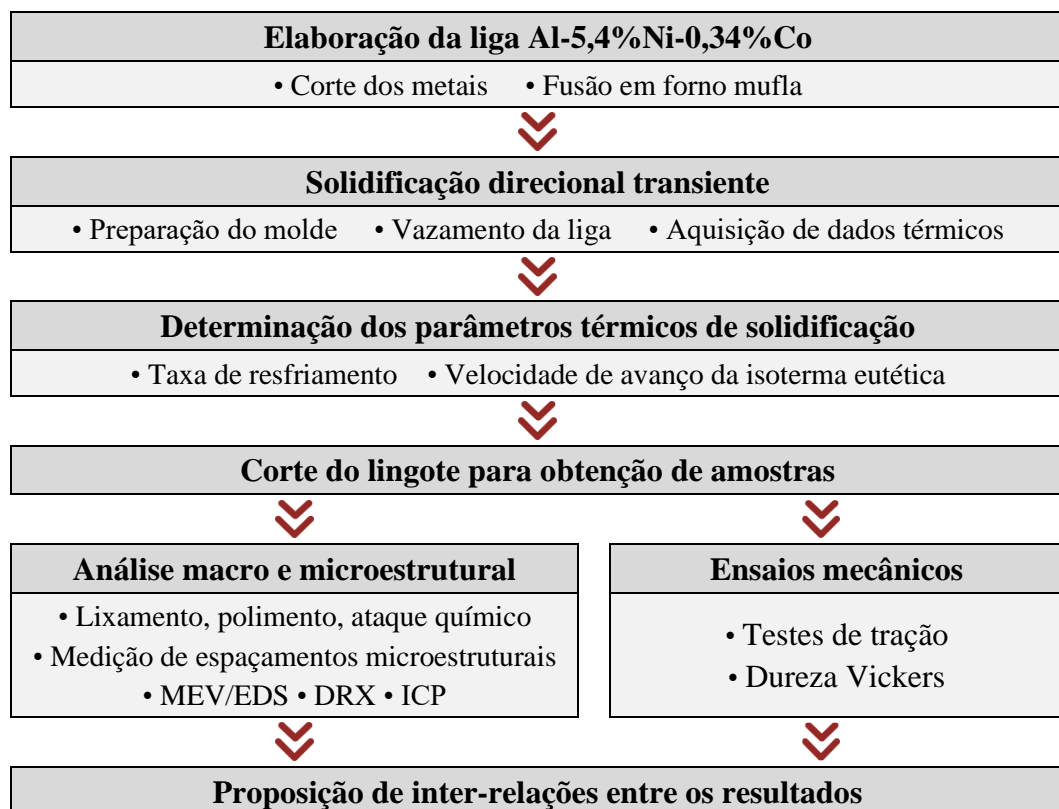


Figura 3. 1 - Fluxograma das atividades experimentais realizadas neste estudo sobre a liga eutética Al-Ni-Co.



### 3.1 Elaboração da Liga

Conforme indicado no estudo realizado por Kokacova e Grman (1976), a composição eutética do sistema Al-Ni-Co é constituída por 5,4% de Ni e 0,34% de Co (% em peso). Com base nessa informação, a liga eutética Al-5,4%Ni-0,34%Co (% em peso) foi, então, preparada a partir dos elementos comercialmente puros, cujas composições químicas são descritas na Tabela 3.1.

Tabela 3. 1 - Composição química dos metais utilizados para a produção da liga estudada.

% em peso	Al	Ni	Co	Fe	Cu	Zn	Pb	Mg	Si
Al	Balanço	-	-	0,073	0,010	0,005	0,0060	0,001	0,055
Ni	-	Balanço	0,017	0,004		0,002	0,0020		-
Co	0,01	0,01	Balanço	0,010	0,005	-	0,0015	-	0,01

Inicialmente, foram calculadas as quantidades de cada metal necessárias para uma liga de aproximadamente 800 g, baseado nas dimensões do molde que acomoda um volume de aproximadamente 340 cm<sup>3</sup>. Utilizando uma serra de fita Franho FM 18S, os metais comercialmente puros foram cortados em tamanhos adequados para serem pesados em uma balança Shimadzu BL3200H e, posteriormente, acomodados em um cadinho Salamander SIC, modelo AS 8.

A quantidade estequiométrica de Al foi, então, colocada no cadinho que foi levado ao forno mufla Brasimet K400 N2 configurado à 800 °C. Convém mencionar que a superfície interna do cadinho estava revestida com uma camada de material refratário Fiberfrax QF-180. Após a fusão do Al, as quantidades de Ni e Co foram adicionadas ao cadinho que retornou ao forno, que, para facilitar a difusão desses elementos, foi reconfigurado à 950 °C. Além disso, a cada 1 hora, o cadinho foi retirado do forno e o material foi homogeneizado mecanicamente com uma vareta de aço inoxidável coberta de material refratário. Esse processo de homogeneização foi repetido três vezes.

### 3.2 Experimento de Solidificação Direcional

A solidificação direcional transiente foi a abordagem escolhida para este estudo devido ao seu sucesso comprovado em estudos anteriores (Kakitani *et al.*, 2018), (Silva *et al.*, 2020), onde foram determinadas relações quantitativas entre processamento, microestrutura e propriedades resultantes para diversas ligas à base de Al. Uma vantagem dessa técnica é o fato do lingote experimentar diferentes condições de resfriamento ao longo de seu comprimento. Assim, utilizando um procedimento de corte adequado, é possível coletar amostras associadas a diversas condições de resfriamento, o que permite caracterização detalhada em diferentes graus de refinamento microestrutural.

Para realização do experimento de solidificação, foi preparada uma lingoteira (molde), que consiste em duas partes semicilíndricas fabricadas a partir de aço inox AISI 310 e uma base de aço carbono AISI 1020 apresentadas nas Figuras 3.2a e 3.2b, respectivamente. Quando unidas através de parafusos e porcas M6, essas peças de aço formam um molde com diâmetro interno de 60 mm e altura de 120 mm.

A fim de vedar frestas, minimizar trocas de calor radiais e evitar possíveis contaminação da liga com elementos provenientes do próprio molde, foi aplicado um revestimento com o material refratário Fiberfrax QF-180 nas paredes laterais internas da lingoteira. No caso da base do molde, o acabamento superficial foi realizado com lixamento até a lixa de granulometria 1200 mesh. Esse acabamento favorece o contato entre a superfície da base do molde e a liga líquida, aprimorando assim a eficiência da troca de calor. Além disso, ao longo do comprimento da lingoteira, foram posicionados oito termopares do tipo K de Ø 1,6 mm, para o registro de temperaturas durante o experimento. O molde obtido por meio desses procedimentos é mostrado na Figura 3.2c.

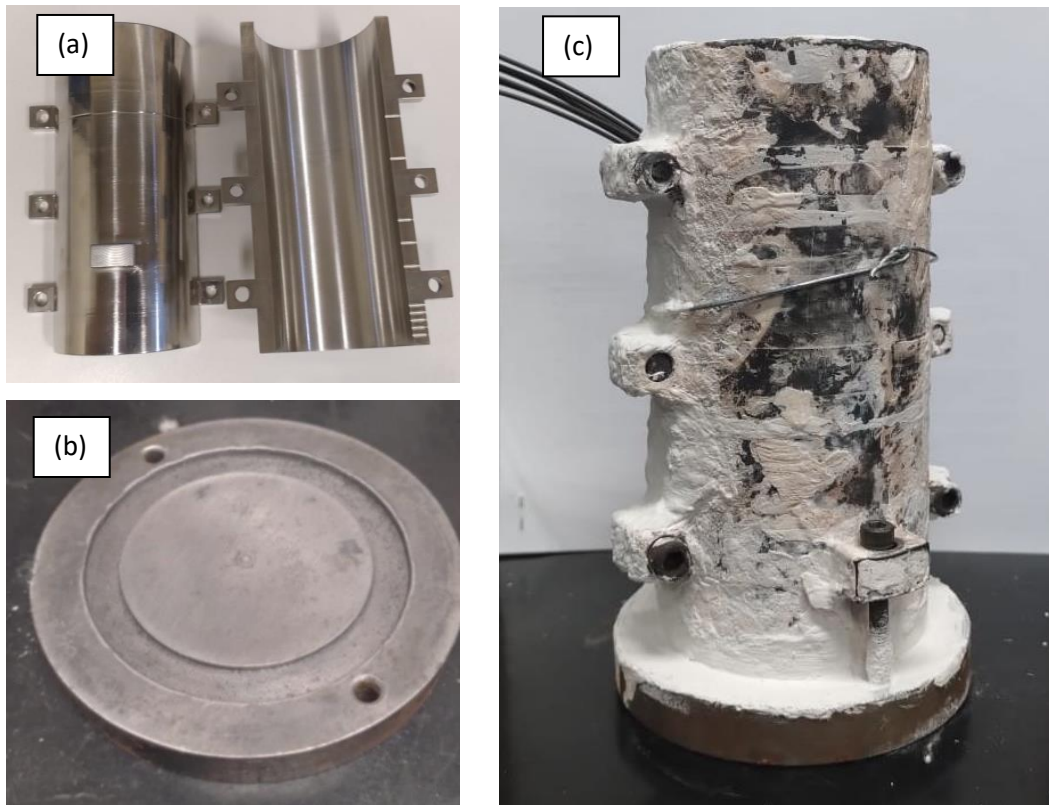


Figura 3. 2 - (a) Lingoteira utilizada nos experimentos de solidificação unidirecional, (b) Base da lingoteira, (c) Lingoteira montada com os termopares acoplados.

Posteriormente, a lingoteira foi acoplada na câmara interna do dispositivo de solidificação unidirecional, que possui resistências elétricas em sua lateral, um termopar conectado ao controlador de temperatura, e um sistema de resfriamento à água que entra em contato com a base da lingoteira, como pode ser observado na Figura 3.3. O dispositivo também dispõe de uma cobertura superior feita de um material isolante para minimizar as perdas de calor da superfície enquanto o dispositivo de solidificação é energizado. O monitoramento da temperatura foi realizado com os 8 termopares dispostos ao longo do comprimento da lingoteira conectados a um registrador de temperaturas LynxADS1000 data logger.

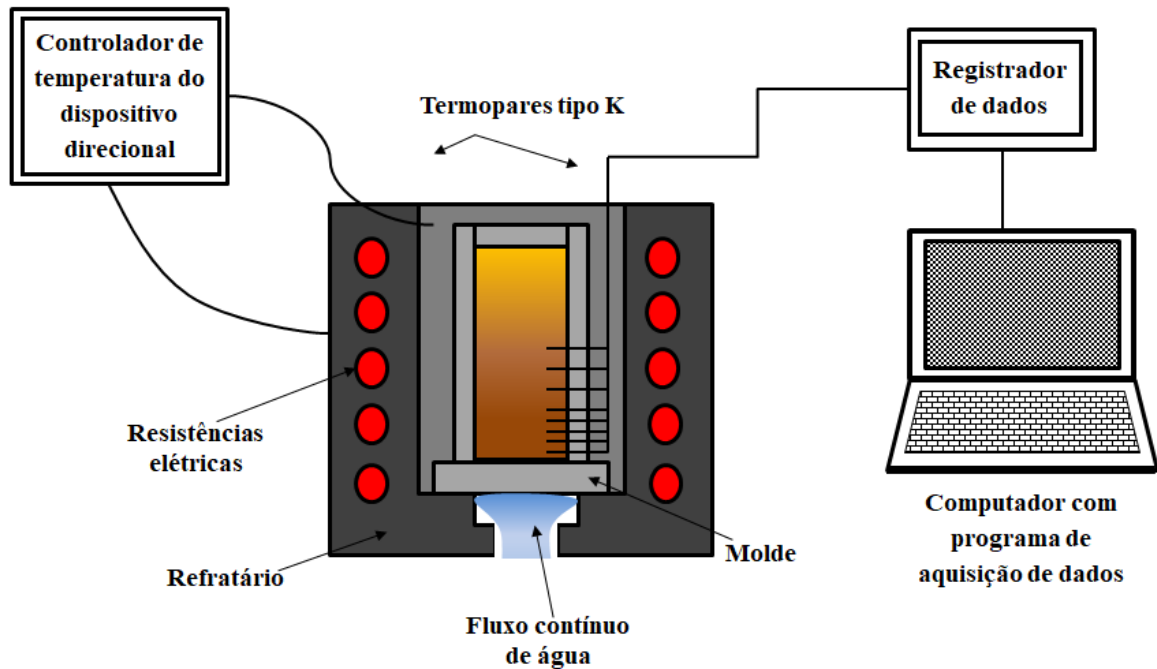


Figura 3. 3 - Desenho esquemático do forno de solidificação unidirecional e do sistema de aquisição de dados.

Com o dispositivo de solidificação direcional aquecido o cadinho contendo a liga eutética Al-5,4%Ni-0,34%Co no estado líquido foi retirado do forno mufla e a liga foi vertida na lingoteira pré-aquecida montada no interior do dispositivo. Posteriormente, foi realizada injeção de Argônio na liga líquida por aproximadamente 2 minutos. Após isso, quando o termopar mais próximo à base da lingoteira atingiu um superaquecimento acima da temperatura eutética da liga Al-Ni-Co (642 °C), o sistema de resfriamento foi acionado para que a liga então solidificasse direcionalmente. Essa sequência de procedimentos é observada e consolidada em artigos prévios do Grupo de Pesquisas em Solidificação (Silva *et al.*, 2022; Barros *et al.*, 2022).

### 3.3 Determinação dos Parâmetros Térmicos de Solidificação

Conforme mencionado anteriormente, durante o experimento de solidificação direcional, um sistema de aquisição de dados LynxADS1000 registrou as temperaturas, em uma frequência de 5 Hz, por meio dos 8 termopares localizados ao longo do comprimento da

lingoteira. Os dados térmicos foram, então, coletados através do programa LynxAqDados, que possibilitou a determinação das curvas de resfriamentos, sendo cada uma delas correspondente a um desses termopares. Tais curvas foram utilizadas na determinação experimental dos parâmetros térmicos de solidificação, conforme descrito a seguir.

### 3.3.1 Tempo de Passagem da Isoterma Eutética

As oito curvas de resfriamento obtidas foram plotadas com uma indicação de linha horizontal representando a temperatura eutética ( $T_{\text{eutética}}$ ) no gráfico. Para cada uma dessas curvas, em torno da  $T_{\text{eutética}}$ , foi realizada a aproximação na forma de uma equação polinomial de grau 2 para descrever o comportamento dos dados de tempo e temperatura. A forma das equações obtidas é dada pela Equação 3.1:

$$T(t) = At^2 + Bt + C \quad (3.1)$$

onde,  $T(t)$  é a temperatura em função do tempo, e  $A$ ,  $B$  e  $C$  são coeficientes.

Igualando a Equação 3.1 referente a cada perfil térmico ao valor da  $T_{\text{eutética}}$  (641 °C para liga Al-5,4%Ni-0,34%Co) são obtidas duas soluções de tempo, sendo uma delas mais próxima das temperaturas encontradas experimentalmente e, logo, representa o tempo de passagem da isoterma eutética pelo respectivo termopar. Com essas soluções obtidas, foi possível associar os tempos encontrados com as posições de cada termopar, verificada por inspeção no lingote solidificado direcionalmente. Em seguida, a partir desses dados de posição e tempo, foi determinada uma função potência, como descrito na Equação 3.2:

$$P(t) = at^b \quad (3.2)$$

onde,  $P$  é a posição em relação a base do lingote,  $a$  é um coeficiente, e  $b$  o expoente.

### 3.3.2 Taxa de Resfriamento, $\dot{T}$

Derivando a Equação 3.1 em função do tempo é encontrada a Equação 3.3, que descreve a variação instantânea da temperatura em relação ao tempo.

$$\frac{dT}{dt} = \dot{T}(t) = 2At + B \quad (3.3)$$

Substituindo  $t$  pelo tempo de passagem da isoterma eutética no primeiro termopar, ou seja,  $t_1$ , obtém-se a taxa de resfriamento no instante da solidificação para esse termopar ( $\dot{T}_1$ ) e, conseqüentemente, o par ordenado ( $\dot{T}_1, t_1$ ). Aplicando essa operação para os termopares restantes, forma-se um conjunto de pares ordenados ( $\dot{T}_n, t_n$ ), onde “n” corresponde ao número de termopares. A associação de cada valor de  $\dot{T}_n$  com a posição correspondente do termopar em relação à base do lingote ( $P$ ) produziu um conjunto de pares ordenados ( $\dot{T}, P$ ) que foram ajustados em uma função potência de acordo com a Equação 3.4

$$\dot{T}(P) = \dot{T}_{eut} = cP^{-d} \quad (3.4)$$

na qual  $\dot{T}_{eut}$  é a taxa de resfriamento em função de  $P$ ,  $c$  é o coeficiente, e  $d$  o expoente.

### 3.3.3 Velocidade de Solidificação, $V$

A Equação 3.2 foi derivada em função de  $t$ , resultando na velocidade de solidificação, ou velocidade de avanço da isoterma eutética,  $V_{eut}$ , em função do tempo, como descrito na Equação 3.5

$$\frac{dP(t)}{dt} = V(t) = a * b * t^{b-1} \quad (3.5)$$

Isolando  $t$  na Equação 3.2 e o substituindo na Equação 3.5 é possível ajustá-la para deixá-la em função de  $P$ , obtendo-se, assim a velocidade da isoterma eutética em relação a posição do lingote, de acordo com a Equação 3.6

$$V(P) = V_{eut} = \frac{ab}{a^{\frac{b-1}{b}}} * P^{\frac{b-1}{b}} = eP^{-f} \quad (3.6)$$

onde,  $V_{eut}$  é a velocidade da isoterma eutética em função de P,  $e$  é o coeficiente, e  $f$  é o expoente.

A metodologia utilizada para o cálculo dos parâmetros térmicos é ilustrada na Figura 3.4

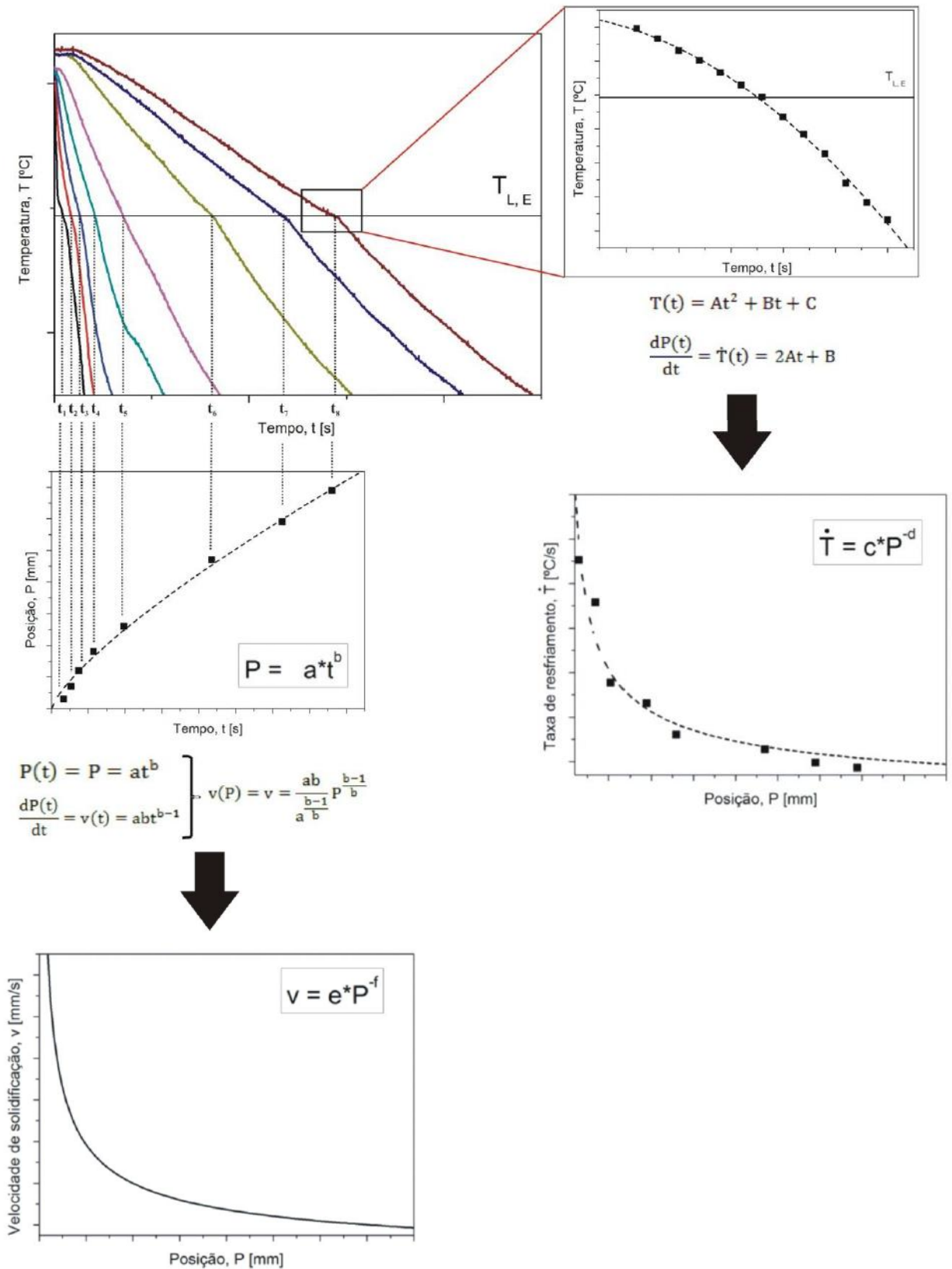


Figura 3. 4 - Metodologia utilizada para cálculo dos parâmetros térmicos (Adaptado de Kakitani, 2017).



### 3.4 Extração de Amostras a Partir do Lingote

Após a solidificação direcional, o lingote obtido foi seccionado utilizando uma serra de fita S1101 Starrett para extração de amostras destinadas às análises subsequentes. A Figura 3.5 mostra um esquema ilustrativo do procedimento de seccionamento realizado.

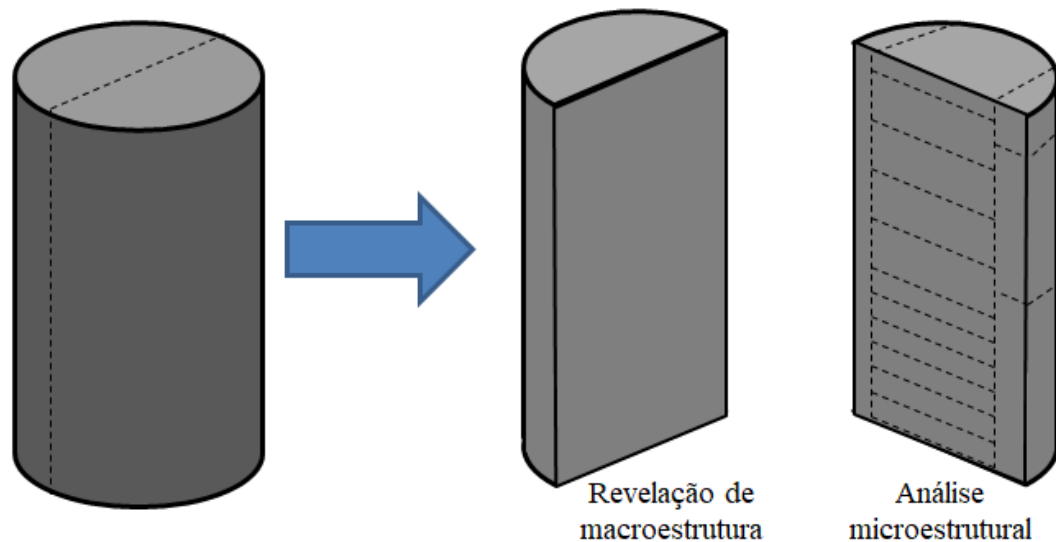


Figura 3. 5 - Desenho esquemático dos cortes realizados no lingote para a extração de amostras

### 3.5 Revelação Macroestrutural e Análise Química

Uma das metades semicilíndricas foi utilizada para revelação da macroestrutura de solidificação. Essa peça foi submetida à lixamento usando lixas de SiC com uma faixa de granulação de 100 a 1200 mesh, seguido de ataque químico com a solução de Poulton. Além disso, para verificar a existência de variações nos teores de Ni e Co ao longo do lingote, foram coletados cavacos, por meio de furação, nas posições 10, 30 e 60 mm, tendo como referência a base refrigerada. Esses cavacos foram analisados por meio de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)

### 3.6 Caracterização Microestrutural

A outra metade semicilíndrica foi seccionada para obtenção de amostras transversais e longitudinais para caracterização microestrutural. As amostras transversais foram retiradas das posições 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60 e 70 mm, tendo como referência a base refrigerada do lingote. Já as longitudinais são retiradas da base até a posição 35 mm, e outra de 35 até 75 mm. Cada amostra foi lixada com lixas de granulometria variando de 100 a 1200 mesh, e polidas com pasta de diamante de 3 a 1  $\mu\text{m}$ . Além disso, foi empregado um ataque químico por imersão à amostra em uma solução de NaOH a 1M durante 15 segundos para melhor visualização de sua microestrutura.

A microestrutura das amostras foi analisada em um microscópio óptico OLYMPUS, modelo GX41, e em um microscópio eletrônico de varredura ZEISS, modelo EVO-MA15, que também foi utilizado para a obtenção de mapas de elementos através de Espectroscopia por Dispersão de Elétrons (MEV/EDS) para a caracterização dos intermetálicos encontrados. Análises adicionais de MEV/EDS foram realizadas no Quanta 650 FEG do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) que faz parte do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). Além disso, as imagens microestruturais foram utilizadas para a medição de diferentes espaçamentos utilizando o software *ImageJ*.

Também foram realizadas análises de Difração de Raios-X (DRX) em amostras das posições 5 e 40 mm na forma de cavacos de tamanho reduzido, obtidos por limagem parcial das amostras transversais. As análises foram realizadas considerando ângulos de 20° a 100°, passo de 0,02° e tempo de 0,5 s, tensão de 30 kV, corrente de 10 mA, radiação Cu 1,54184 Å, e modo contínuo de varredura. Cada difratograma da liga foi, então, comparado com o difratograma padrão do elemento Al, e dos intermetálicos teoricamente previstos em simulações geradas no software Thermo-Calc, Al<sub>3</sub>Ni e Al<sub>9</sub>Co<sub>2</sub>. Dessa forma, os picos coincidentes foram destacados indicando a presença dessas fases na liga produzida

Para melhor observação das estruturas dos intermetálicos encontrados, foi realizado um processo de ataque químico prolongado (ataque químico agressivo) para aumentar a visibilidade das características morfológicas dos intermetálicos na amostra referente à posição 40 mm, pois as fases microestruturais estavam com os padrões bem definidas e bastante representativo. Para isso, seções da amostra foram imersas em uma solução de NaOH a 1M por

períodos de 5, 10, 15, 20, 25, 30 e 35 minutos. Após o ataque, a amostra foi observada no microscópio eletrônico de varredura Quanta 650 FEG.

### 3.7 Ensaios Mecânicos

Para realizar os ensaios de tração, foi produzido um novo lingote, seguindo o mesmo procedimento já descrito. Esse lingote, portanto, foi usinado e seccionado a cada 4 mm, tendo a base refrigerada como referência, para a obtenção de corpos de prova com  $12 \text{ mm}^2$  de área útil, conforme ilustrado na Figura 3.6. Os corpos de prova foram, então, submetidos a um esforço de tração até a sua ruptura. Com o objetivo de realizar os testes em triplicata, foram extraídos três corpos-de-prova para cada posição considerada do lingote.

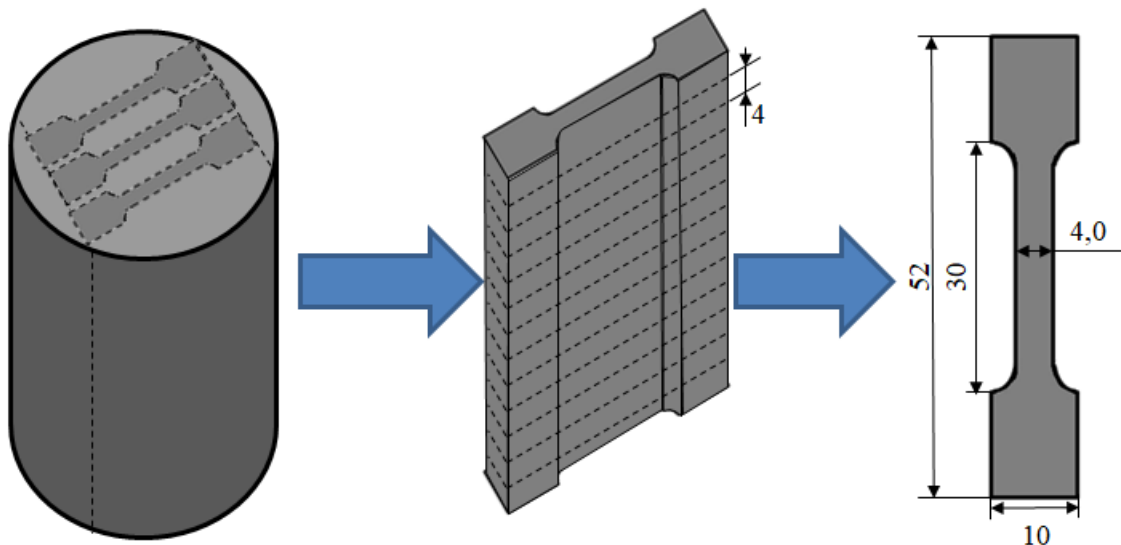


Figura 3. 6 - Desenho esquemático do seccionamento do lingote para extração dos corpos de prova destinados aos ensaios de tração.

Todos os ensaios de tração foram realizados de acordo com a norma ASTM E8M, em uma máquina de tração EMIC DL-1000 30KN com célula de carga Trd 24, e velocidade de ensaio de 3 mm/min. Estes testes foram realizados nas instalações da Divisão de Engenharia e Tecnologia do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). A partir desses

testes, foram obtidos gráficos tensão-deformação, que forneceram: a tensão máxima de tração, a tensão de escoamento, a tensão de ruptura e a deformação de cada amostra.

Finalmente, as amostras transversais já citadas na etapa de caracterização microestrutural foram submetidas também a um ensaio de microdureza Vickers, em um microdurômetro Shimadzu HMV-2. As medições foram realizadas de acordo com a norma ASTM E384, com carga aplicada de 1 kgf por 10 segundos. Para cada amostra foram realizadas 15 indentações. Desses valores, foram excluídos o valor de dureza máximo e mínimo encontrados para que então fosse calculada a média dos 13 valores restantes para uma representação do valor de dureza Vickers da amostra.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo inicia-se com a interpretação das simulações computacionais realizadas no software Thermo-Calc, abordando a solidificação em equilíbrio e fora de equilíbrio, e demonstrando que o termo 'liga quase eutética' se aplica à liga Al-5,4%Ni-0,34%Co. Em seguida, são discutidas as curvas de resfriamento obtidas no experimento de solidificação direcional, juntamente com os parâmetros térmicos calculados a partir dessas curvas. Posteriormente, apresenta-se uma análise qualitativa e quantitativa dos aspectos microestruturais da liga, propondo-se equações matemáticas que descrevem o refinamento microestrutural em função dos parâmetros térmicos de solidificação. Por fim, discute-se o papel dos parâmetros microestruturais nas propriedades mecânicas de dureza e tração, propondo-se equações baseadas na relação de Hall-Petch.

### 4.1 Simulações no *Software* Thermo-Calc

A Figura 4.1 apresenta uma região parcial do diagrama de fases pseudo-binário Al-5,4%Ni-Co, obtido por meio do software de termodinâmica computacional Thermo-Calc, utilizando a base de dados SSOL6. Embora o estudo realizado por Kokacova e Grman (1976) indique a liga Al-5,4%Ni-0,34%Co como composição eutética, a Figura 4.1 mostra que tal composição não está exatamente na proporção eutética, mas próxima dela.

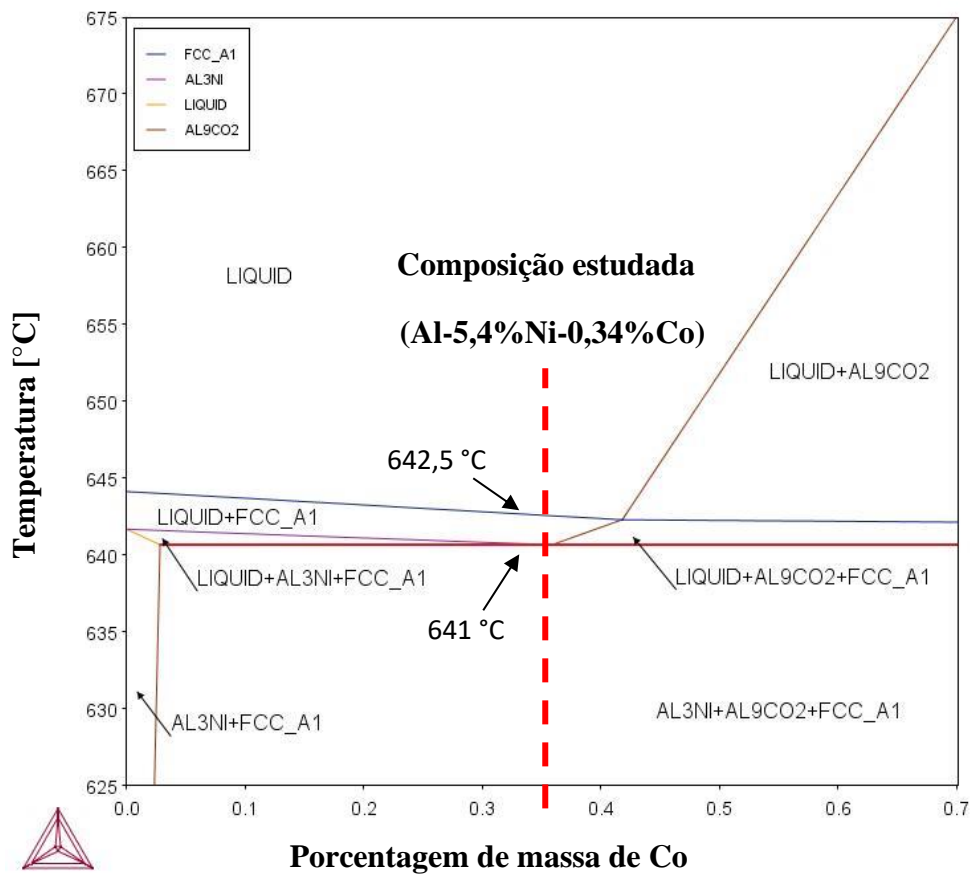


Figura 4. 1 - Região parcial do diagrama de fases pseudobinário Al-5,4%Ni-x%Co, com destaque da composição estudada.

Considerando a Figura 4.1 para analisar o resfriamento dessa liga em condições de equilíbrio a partir do estado líquido, observa-se que a primeira fase sólida a se formar é a fase  $\alpha$ -Al pro-eutética (FCC\_A1) a 642,5 °C. Somente quando a temperatura 641 °C é atingida, ocorre a reação eutética resultando na formação das fases intermetálicas Al<sub>3</sub>Ni (AL3NI) e Al<sub>9</sub>Co<sub>2</sub> (AL9CO2) juntamente com a fase  $\alpha$ -Al eutética (FCC\_A1). Ou seja, a solidificação começa com a formação de uma fração de fase sólida primária antes da reação eutética, por essa razão, a liga analisada se adequa mais ao termo composição quase eutética. Tal termo também foi utilizado outros estudos, tais como aqueles apresentados por Espeau *et al.* (1996) sobre ciclagem térmica de ligas moleculares e eutéticos contendo alcanos para armazenamento de energia, assim como por Calderon-Moreno e Yoshimura (2004) sobre a microestrutura e propriedades mecânicas de compósitos ternários quase eutéticos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-ZrO<sub>2</sub>.

A Figura 4.2 mostra o gráfico de fração mássica das fases em equilíbrio em função da temperatura para a liga Al-5,4%Ni-0,34%, obtido através do mesmo software e base de dados.

Considerando o resfriamento da liga a partir do líquido, é possível observar novamente a formação de uma porção de fase sólida  $\alpha$ -Al pro-eutética (FCC\_A1) a 642,5 °C, ou seja, antes de atingir a temperatura eutética (641 °C). Esses resultados corroboram a análise da Figura 4.1 e reforçam a validade da utilização do termo liga quase eutética. Convém destacar que, embora essa porção de fase sólida  $\alpha$ -Al pro-eutética represente uma fração de fase de aproximadamente 10%, ela não deve apresentar influência significativa nos parâmetros térmicos de solidificação em virtude da proximidade das temperaturas 642,5 e 641 °C, além das condições transientes de fluxo de calor do experimento de solidificação que podem causar desvios das temperaturas de transformação.

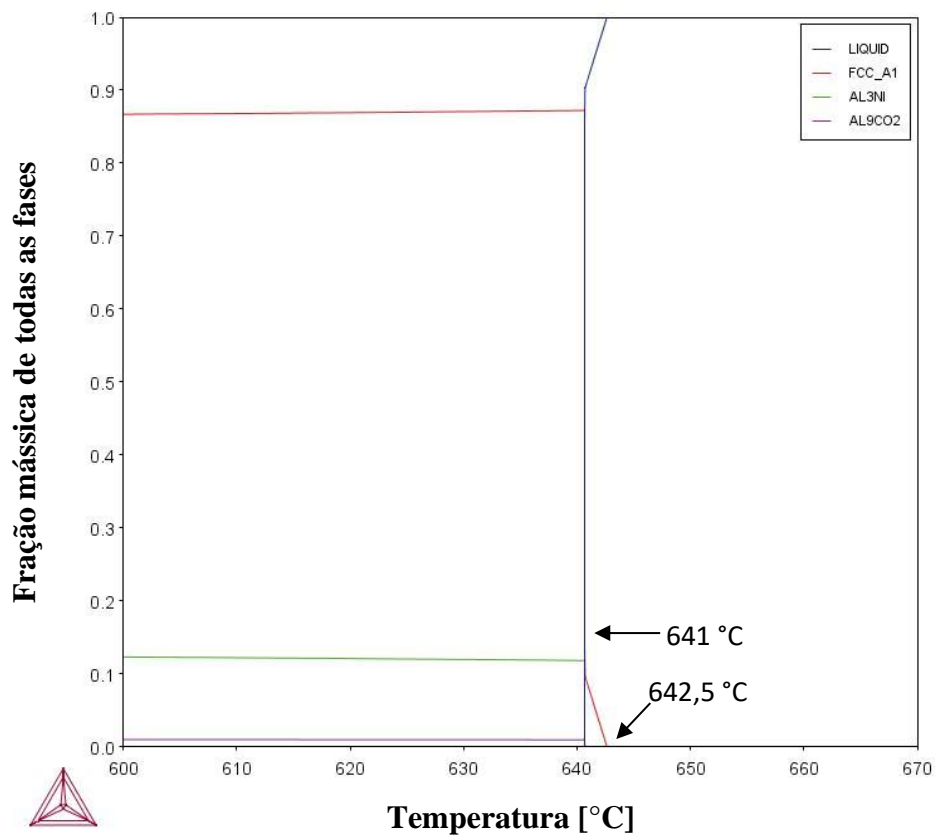


Figura 4. 2 - Fração mássica das fases em equilíbrio em função da temperatura para a liga Al-5,4%Ni-0,34%Co.

Ambos os casos mostrados nas Figuras 4.1 e 4.2 consideram condições de equilíbrio, ou seja, são aplicados para um melhor entendimento da solidificação em resfriamento lento onde a regra da alavanca pode ser utilizada. No entanto, diversos processos de fabricação dessas ligas

ocorrem em condições fora de equilíbrio. Portanto, para compreender melhor como as transformações ocorrem durante a solidificação da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co em uma situação fora do equilíbrio, foi novamente utilizado o software Thermo-Calc para gerar o caminho de solidificação a partir do modelo de Scheil-Gulliver, apresentado na Figura 4.3. Esse modelo adota hipóteses como solidificação com difusão total na fase líquida, fase sólida sem difusão de retorno, e equilíbrio local na interface sólido-líquido, que podem ilustrar melhor uma condição fora do equilíbrio, mesmo que não representam de forma total as condições reais do experimento realizado.

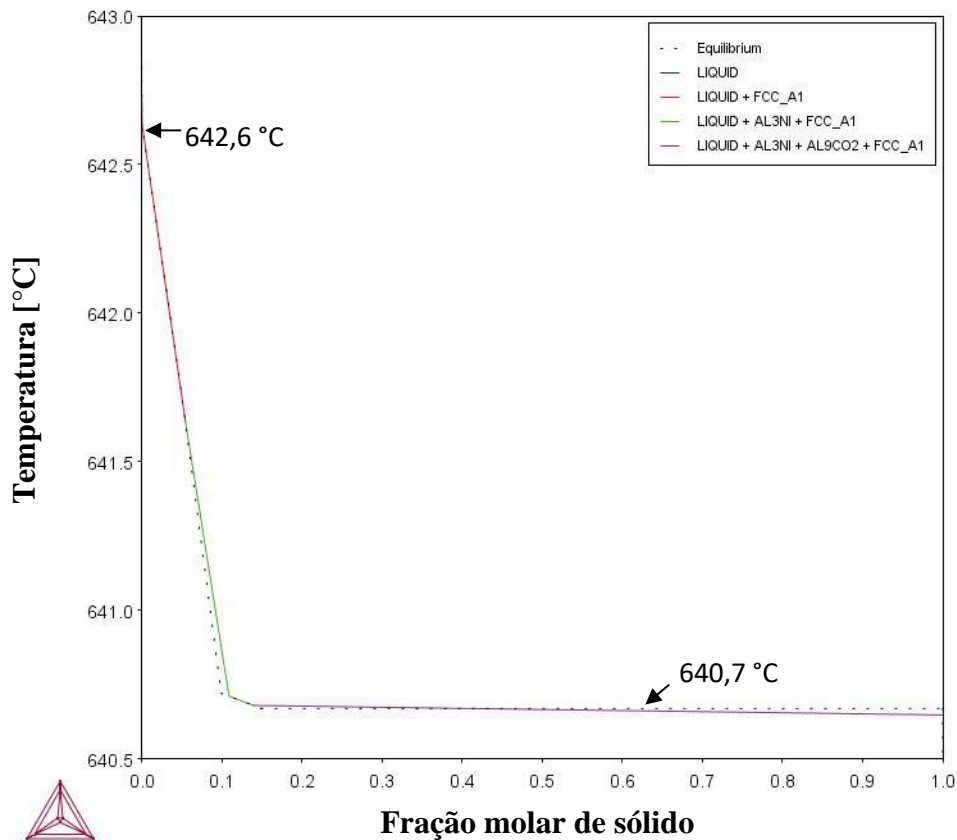


Figura 4. 3 - Caminho de solidificação da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co previsto pelo modelo de Scheil-Gulliver e comparação com a solidificação em equilíbrio.

A Figura 4.3 mostra que não há diferença significativa entre as transformações que ocorrem durante a solidificação da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co em condições de equilíbrio e fora de equilíbrio. Assim, como pode ser observado nas Figuras 4.1, 4.2, e 4.3 é esperada que por volta de 642,5 °C a solidificação se inicie com a formação da fase  $\alpha$ -Al pro-eutética, e que



próximo de 641 °C o restante do líquido passe pela transformação eutética formando as fases  $\alpha$ -Al, Al<sub>3</sub>Ni e Al<sub>9</sub>Co<sub>2</sub>. É importante destacar que pode ser difícil ter um controle da composição da liga. Portanto, um estudo sobre a liga quase eutética Al-5,4%Ni-0,34%Co tem interesse prático, pois mostra condições próximas à composição eutética.

#### 4.2 Parâmetros Térmicos de Solidificação

A Figura 4.4 mostra as curvas de resfriamento experimentais obtidas a partir dos termopares estavam localizados em oito diferentes posições ao longo do comprimento do lingote da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co, e a indicação da temperatura eutética ( $T_{\text{eutética}}$ ). Tais curvas demonstram que várias histórias térmicas foram experienciadas ao longo do comprimento do lingote. Como pode ser observado, para as curvas referentes aos termopares mais próximos à base do lingote, a temperatura se reduz mais rapidamente em comparação com as curvas referentes aos termopares localizados em posições mais afastadas na amostra, o que indica que as condições de resfriamento se tornam menos intensas à medida que se aproxima do topo do lingote.

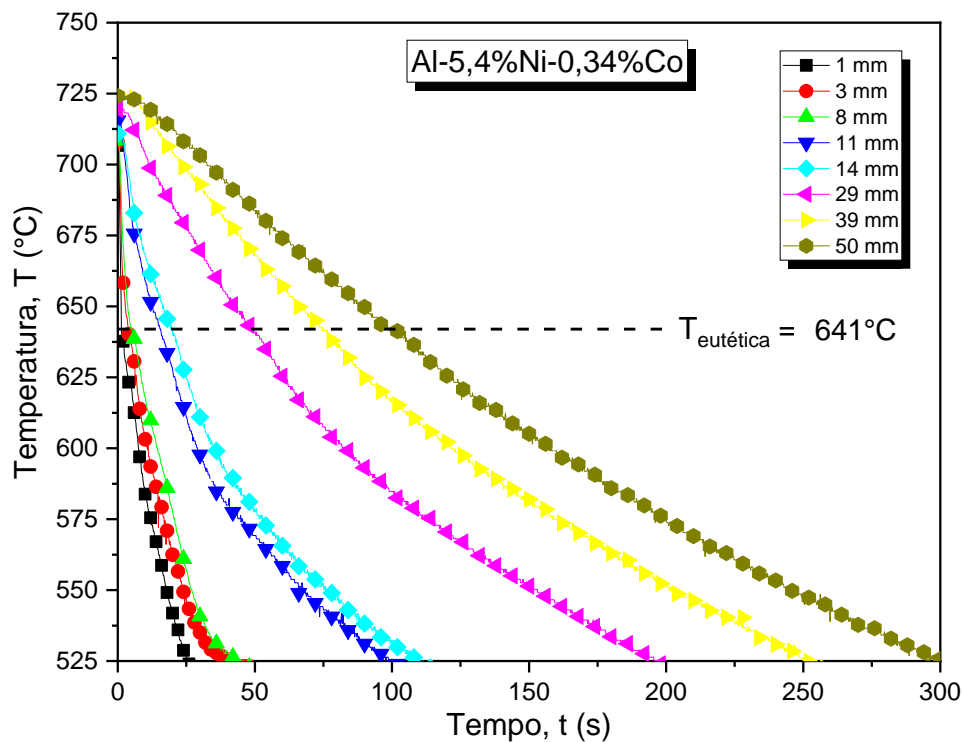


Figura 4. 4 - Curvas de resfriamento experimentais obtidas durante a solidificação direcional da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co, para diferentes posições relativas à base do lingote.

A Figura 4.5 apresenta a relação da posição dos termopares ao longo do lingote com o tempo de passagem da isoterma eutética pela posição de cada um desses termopares. A partir desse gráfico, foi determinada uma equação na forma de potência para representar os pontos experimentais. Observa-se que o valor do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) da equação encontrada é muito próximo a 1 ( $R^2 = 0,99$ ), o que indica um alto ajuste do modelo de regressão aos pontos experimentais.

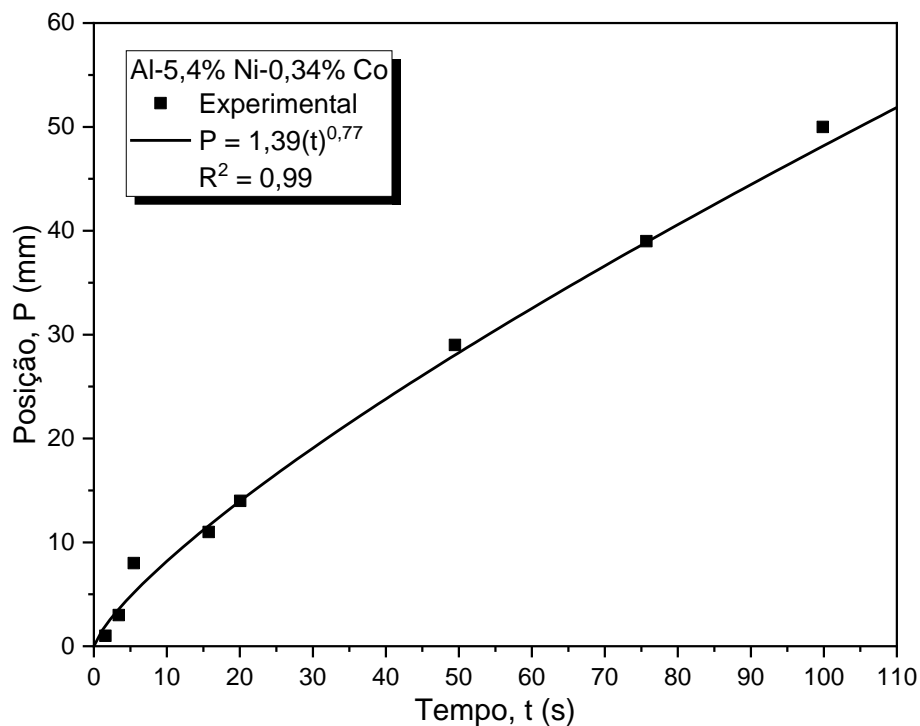


Figura 4. 5 - Posição relativa da isoterma eutética em função do tempo para experimento de solidificação direcional da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co.

A Figura 4.6 mostra a derivada da função encontrada no gráfico  $P \times t$  (Figura 4.5), ou seja, a velocidade da isoterma eutética ( $V_{eut}$ ), sendo expressa em função da posição ao longo do comprimento do lingote. Conforme esperado, a curva de  $V_{eut}$  apresenta valores maiores para as posições mais próximas à interface de resfriamento, os quais reduzem à medida que se considera posições mais internas do lingote. Esse comportamento reflete a atenuação do resfriamento, o qual é ocasionado pelo aumento da resistência térmica na interface metal-molde e, principalmente, pelo aumento da resistência térmica da camada sólida. Cabe mencionar que a equação  $V_{eut} = f(P)$  apresentada não possui valor de  $R^2$ , pois não se trata de um ajuste de

pontos experimentais. Em vez disso, ela é oriunda de um processo de derivação e rearranjo da equação mostrada na Figura 4.5.

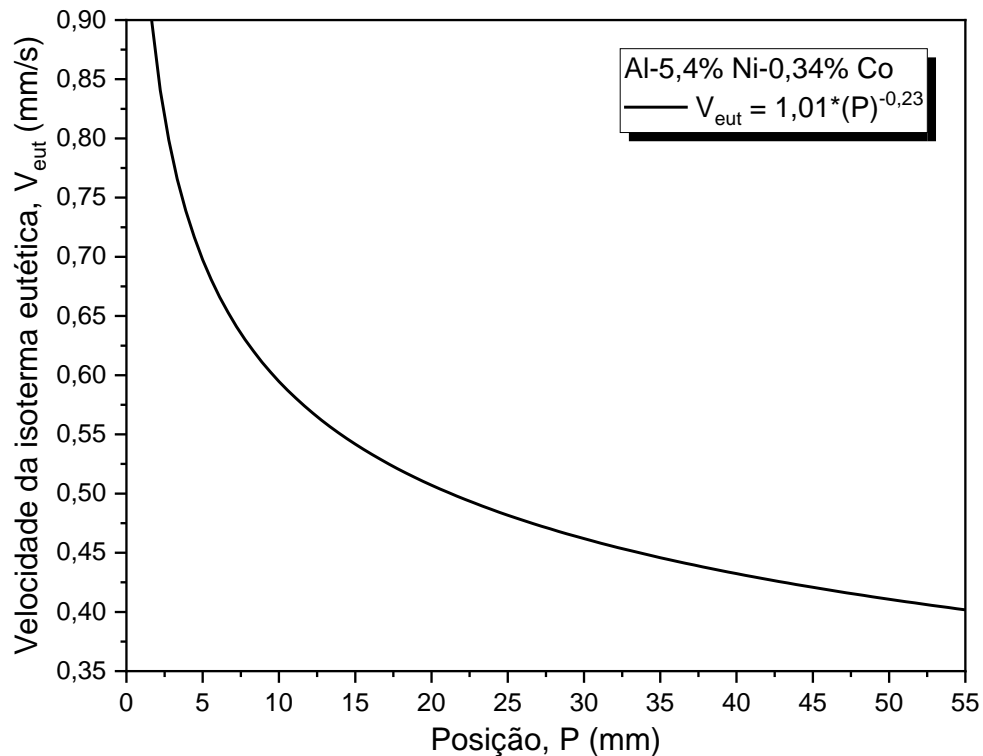


Figura 4. 6 - Velocidade de deslocamento da isoterma eutética em função da posição para a solidificação da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co.

Na Figura 4.7, é apresentado o perfil da taxa de resfriamento ( $\dot{T}_{eut}$ ) em função da posição ao longo do comprimento do lingote (P). O gráfico  $\dot{T}_{eut} \times P$  possui um comportamento similar ao da curva de  $V_{eut}$ , demonstrando valores maiores para as posições mais próximas à interface de resfriamento, os quais reduzem à medida que se considera posições mais afastadas da base do lingote. Esse comportamento é esperado e novamente reflete a atenuação do resfriamento que tem como causas os aumentos da resistência térmica na interface metal-molde e, principalmente, da resistência térmica associada à camada sólida. Nota-se que a equação  $\dot{T}_{eut} = f(P)$  obtida apresenta  $R^2$  muito próximo à 1 ( $R^2 = 0,96$ ), o que representa um ajuste muito bom da equação aos pontos experimentais.

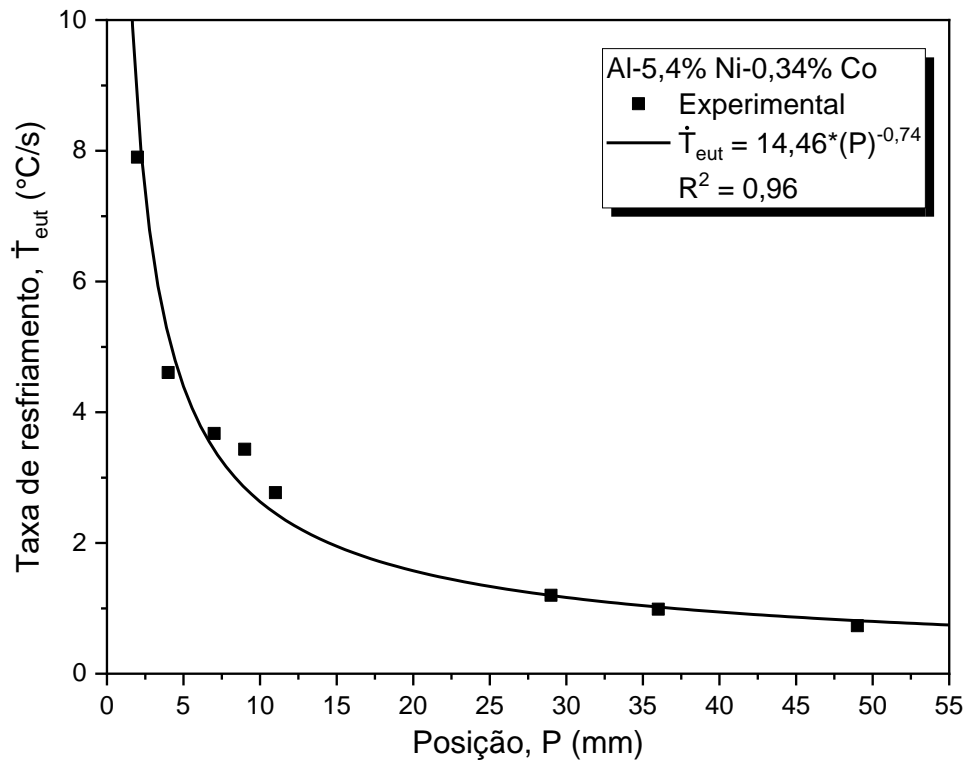


Figura 4. 7 - Pontos e curva experimental da taxa de resfriamento em função da posição para a solidificação da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co.

Para justificar os perfis decrescentes das curvas  $V_{eut} \times P$  e  $\dot{T}_{eut} \times P$  também pode-se aplicar a lei de Fourier, que afirma que a taxa de fluxo de calor é inversamente proporcional à espessura da camada (Garcia, 2007). Assim, à medida que a espessura da camada sólida aumenta, a taxa de fluxo de calor através dela diminui. Considerando que as amostras para análise microestrutural foram extraídas do intervalo entre  $P = 5$  e  $P = 70$  mm, esses valores podem ser utilizados nas equações  $V_{eut} = f(P)$  e  $\dot{T}_{eut} = f(P)$  para determinar as faixas aproximadas desses parâmetros térmicos consideradas neste estudo. Isso permitirá observar que a faixa de  $V_{eut}$  variou de 0,70 a 0,38 mm/s e a de  $\dot{T}_{eut}$  variou de 4,39 a 0,62 °C/s, respectivamente.

A Figura 4.8 mostra o perfil térmico da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co obtido para condições de resfriamento lento em forno mufla. Essa curva de resfriamento complementa os experimentos de solidificação direcional, pois nela podem ser observadas de forma mais evidente as transformações que ocorrem durante a solidificação. Analisando a curva registrada durante esse processo, pode ser observado que por volta de 641 °C surge um patamar de temperatura, indicando uma transformação de fases. Esse valor de temperatura se aproxima bastante daqueles previstos nas simulações apresentadas na Figura 4.3.

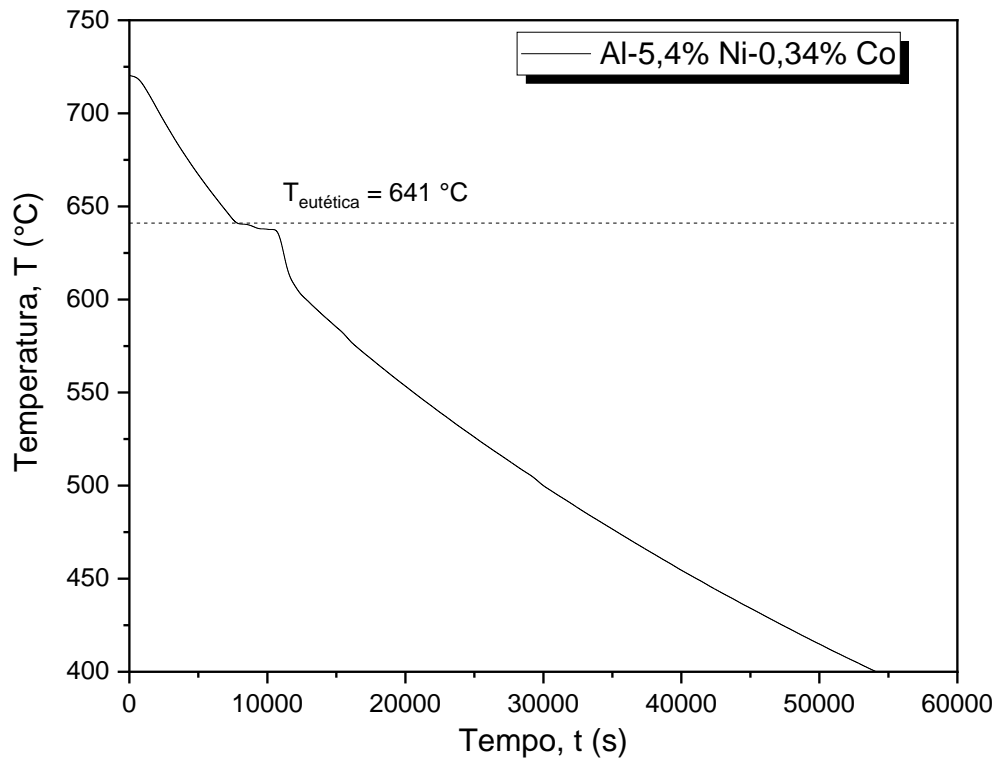


Figura 4. 8 - Perfil térmico registrado para o resfriamento da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co em forno mufla.

### 4.3 Macro e Microestrutura de Solidificação

A Figura 4.9 ilustra a macroestrutura de solidificação do lingote solidificado direccionalmente da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co. Aparentemente, os grãos formados demonstram uma morfologia alongada com tendência de alinhamento à direção de solidificação, porém ligeiramente diferente do padrão macroestrutural mais tradicional de grãos colunares, típico de lingotes oriundos de processos de solidificação direccional. Em vez disso, a morfologia dos grãos observados nesse estudo se assemelha àquela encontrada por Iveković *et al.* (2018) e Yan *et al.* (2022), que utilizaram o termo “tipo-chama” (“*flame-like*”) para descrever esse aspecto macroestrutural.

Uma possível explicação para a formação desses grãos que se assemelham a chamas de fogo é a ocorrência de uma morfologia microestrutural altamente ramificada. Conforme será apresentado, as fases microestruturais formadas na liga Al-5,4%Ni-0,34%Co se interconectam de maneira complexa assim, há uma grande quantidade de interfaces que podem atuar como locais preferenciais para a nucleação de novos grãos. Portanto, a formação de estruturas

complexas e alongadas que se assemelham a chamas pode estar relacionada à existência de uma competição entre a influência da direção de extração de calor (com a consequente textura induzida pela solidificação direcional) e a tendência dos grãos se formarem seguindo as trilhas formadas pela microestrutura ramificada.

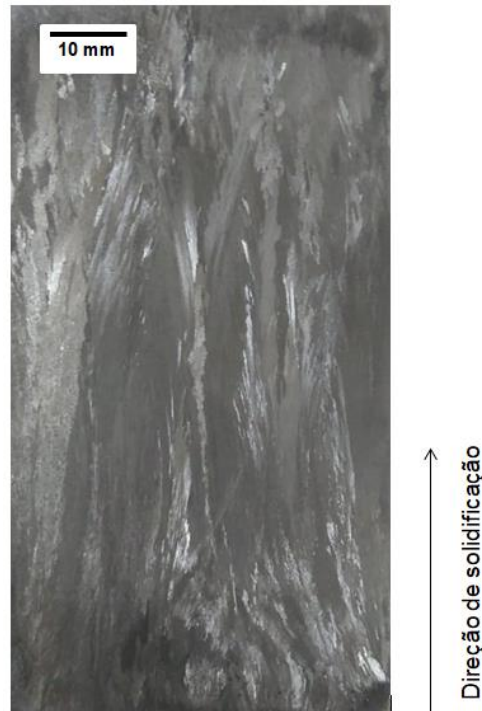


Figura 4. 9 - Macroestrutura característica obtida na solidificação do lingote da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co produzido por solidificação direcional transiente.

A Figura 4.10 ilustra o resultado da análise química por ICP-OES para as concentrações de Ni e Co em três pontos do lingote produzido. Como pode ser observado, a concentração de Ni foi menor do que a pretendida de 5,4%, além de apresentar uma variação de composições ao longo do lingote, com maior concentração ocorrendo próximo a base refrigerada. As concentrações de Co apresentaram menos variações ao longo do lingote, e se aproximaram da composição pretendida de 0,34%. De acordo com esses resultados o lingote solidificado teve uma composição média de Al-4,5%Ni-0,32%Co

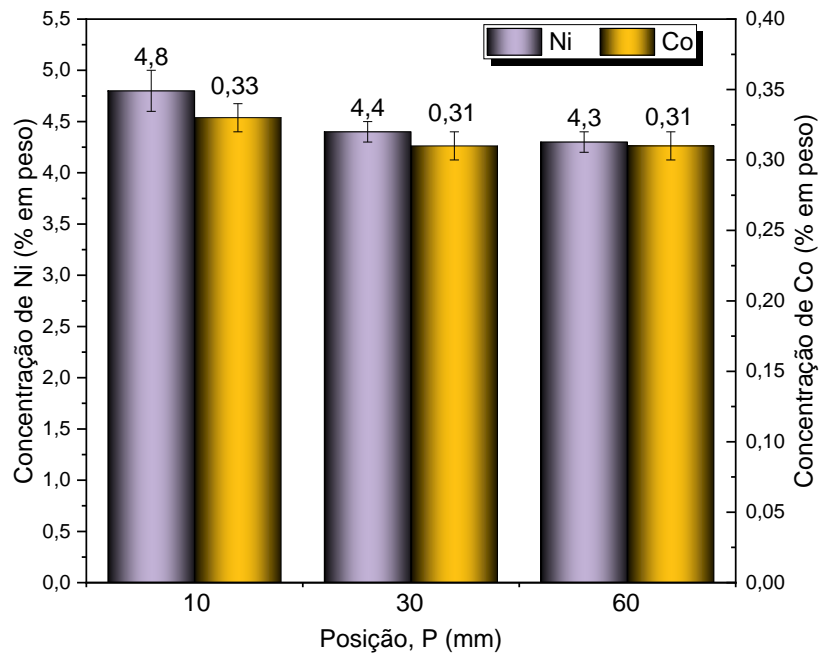


Figura 4. 10 – Concentrações de Ni e Co ao longo do ligote, obtidas por análise química de ICP-OES

Como o experimento de solidificação resultou em um lingote com composição diferente da planejada, foram feitas novas simulações no *software* Thermo-Calc, com a base de dados SSOL6, para verificar mudanças nas temperaturas de transformação e nas fases formadas. A Figura 4.11 mostra uma região parcial do diagrama de fases pseudobinário Al-x%Ni-0,32%Co, no qual é possível observar que, para a composição Al-4,5%Ni-0,32%Co, inicialmente é formada uma fase  $\alpha$ -Al pro-eutética a 645,5 °C, depois a 641,5 °C ocorre a formação da fase intermetálica  $Al_9Co_2$ , e enfim, a 641°C ocorre a transformação eutética que resulta nos intermetálicos  $Al_3Ni$ ,  $Al_9Co_2$  e na fase  $\alpha$ -Al eutética.

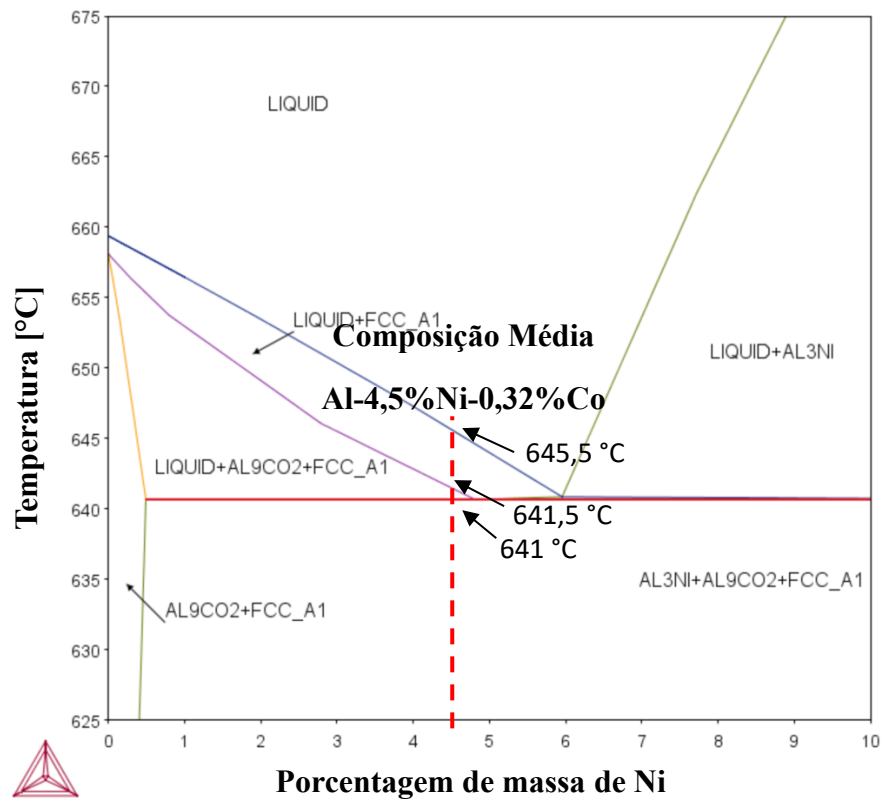


Figura 4. 11 - Região parcial do diagrama de fases pseudobinário Al-x%Ni-0,32%Co, com destaque da composição média do lingote obtido.

O gráfico de fração mássica das fases em equilíbrio, ilustrado na Figura 4.12 indica que a solidificação se inicia em 644,5 °C com a formação de uma fração de fase sólida pro-eutética  $\alpha$ -Al correspondente a, aproximadamente, 20%. Diferentemente do caso da Figura 4.11, entretanto, no gráfico de fração de fases não é observada a formação do intermetálico  $Al_9Co_2$  antes da temperatura eutética de 641 °C.



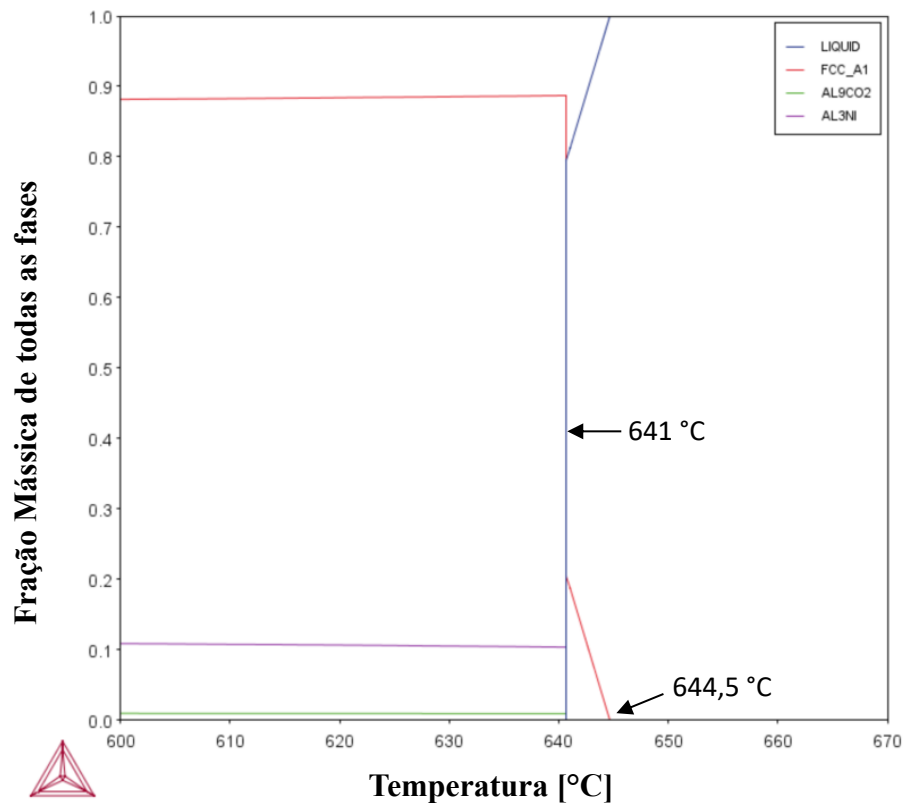


Figura 4. 12 - Fração mássica das fases em equilíbrio em função da temperatura para a liga de composição média de Al-4,5%Ni-0,32%Co.

A Figura 4.13 mostra o caminho de solidificação da liga Al-4,5%Ni-0,32%Co em uma situação fora do equilíbrio, utilizando o modelo de Scheil-Gulliver. Como pode ser observado, a simulação indica que, para essa liga, a solidificação fora do equilíbrio se aproxima de uma condição de equilíbrio, com apenas cerca de 0,2 e 0,3 °C de diferença nas temperaturas de início de solidificação e eutética, respectivamente

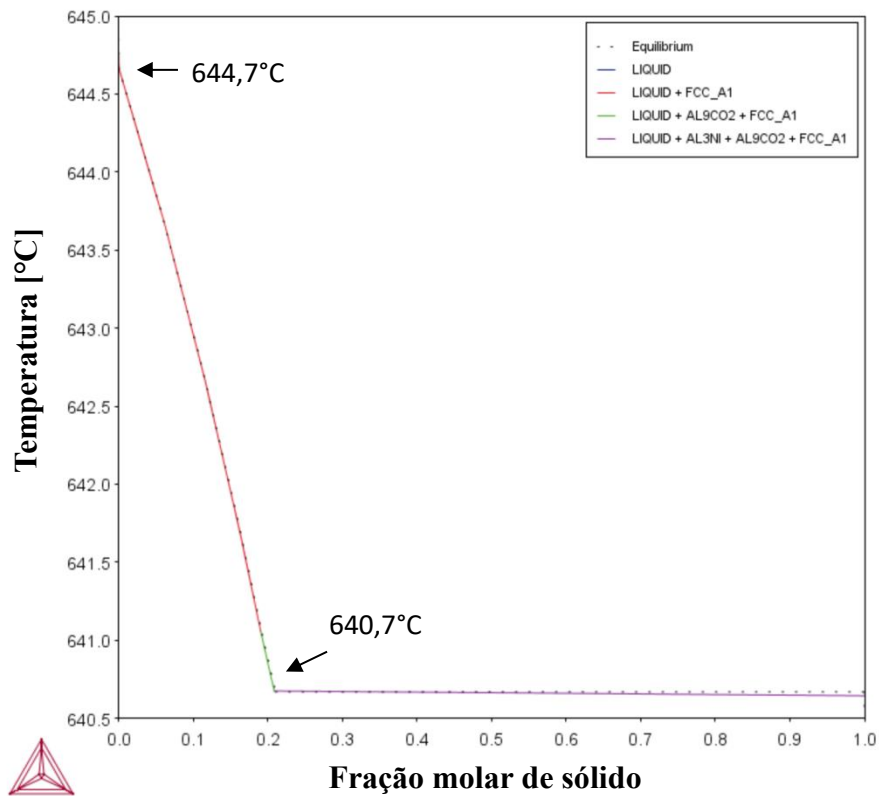


Figura 4. 13 - Caminho de solidificação da liga de composição média Al-4,5%Ni-0,32%Co previsto pelo modelo de Scheil-Gulliver e comparação com a solidificação em equilíbrio.

Como pode ser observado, existem poucas diferenças entre as simulações da composição pretendida, Al-5,4%Ni-0,34%Co, (Figuras 4.1, 4.2 e 4.3) e da composição média alcançada, Al-4,5%Ni-0,32%Co (Figuras 4.11, 4.12 e 4.13). A maior divergência encontrada é a maior fração de fase pro-eutética  $\alpha$ -Al formada na liga obtida, sendo esperado que isso se manifeste ao longo do lingote. Entretanto, tanto o perfil de resfriamento lento, mostrado na Figura 4.8, quanto a análise microscópica a seguir indicam que o comportamento da liga se está mais próximo da condição eutética, ou seja, da composição Al-5,4%Ni-0,34%Co.

A Figura 4.14 mostra micrografias óticas obtidas características da liga estudada, considerando as vistas transversais e longitudinais de três posições do lingote, que representam três diferentes graus de refinamento microestrutural. Observa-se, ainda, que o padrão microestrutural foi o mesmo para os três casos, indicando apenas engrossamento microestrutural ao longo do lingote à medida que se afasta da interface de resfriamento (amostras referentes a maiores valores de P). Esse engrossamento da microestrutura é esperado

devido à atenuação das condições resfriamento, ou seja, à redução dos valores de  $V_{eut}$  e  $\dot{T}_{eut}$ . Os valores correspondentes de  $\dot{T}_{eut}$  são mostrados na figura para ilustrar essa suavização térmica.

Em termos de estruturas de solidificação, o padrão microestrutural mostrado na Figura 4.14 pode ser considerado inusitado, pois difere dos padrões mais tradicionais como dendrítico e celular. Contudo, ele se assemelha muito àquele encontrado por Billur (2023) ao analisar uma liga Al-7at%Ni-2at%Co, indicando assim que pode ser um padrão microestrutural característico de ligas Al-Ni-Co. Nota-se que as micrografias das seções transversais e longitudinais são muito parecidas e estão altamente ramificadas. Em ambos os casos, podem ser observadas estruturas fibrosas (colônias eutéticas) e estruturas *plate-like* (similares a placas) que internamente contém intermetálicos com formato *fishbone* (“espinha de peixe”), indicando uma complexa interconexão entre as fases.

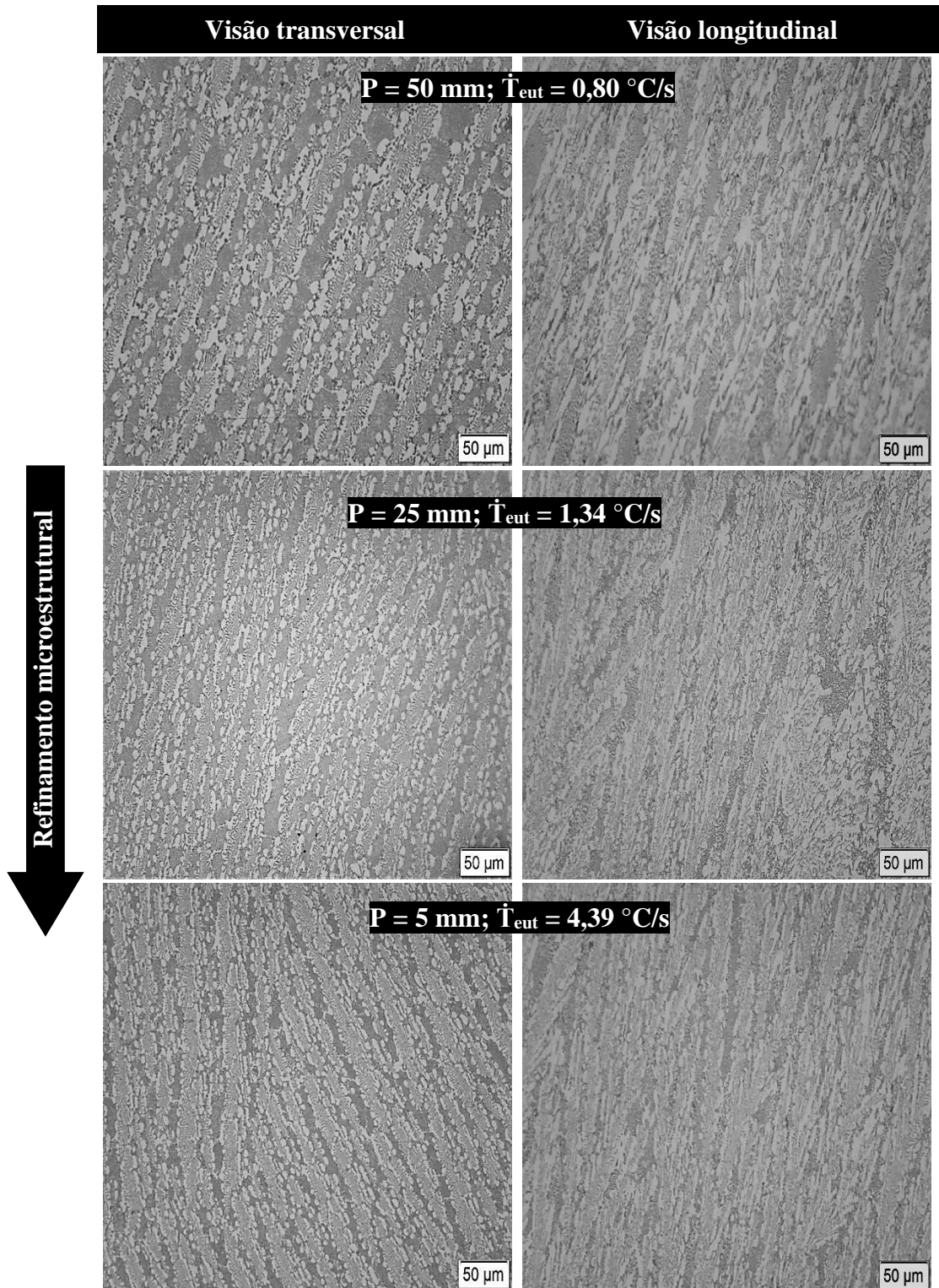


Figura 4. 14 - Micrografias ópticas características de seções transversais e longitudinais ao longo do comprimento do lingote da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co, para três níveis de  $\dot{T}_{\text{eut}}$ .

As Figuras 4.15 e 4.16 mostram imagens obtidas por MEV, com respectivas análises de EDS. Através dos mapas de EDS constata-se que a microestrutura da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co é constituída por uma fase rica em Al, assim como por estruturas fibrosas que contém Al e Ni, e por estrutura *fishbone* contém Al, Co e Ni em pequenas porcentagens. Com base nesses resultados e por meio de associações com as Figuras 4.1, 4.2 e 4.3, é plausível assumir que a fase rica em Al se trata da fase  $\alpha$ -Al pro-eutética. Além disso, as estruturas fibrosas aparentemente consistem em colônias eutéticas do intermetálico  $\text{Al}_3\text{Ni}$ , que inclusive se assemelham àquelas observadas por Kakitani *et al.* (2018) para a liga eutética binária Al-6,3%Ni. Em relação aos intermetálicos *fishbone*, supõem-se que se tratam do intermetálico  $\text{Al}_9\text{Co}_2$ . Segundo Gan *et al.* (2019), pode ocorrer a presença de Ni em intermetálicos de Al e Co, mais especificamente no  $\text{Al}_9\text{Co}_2$ .

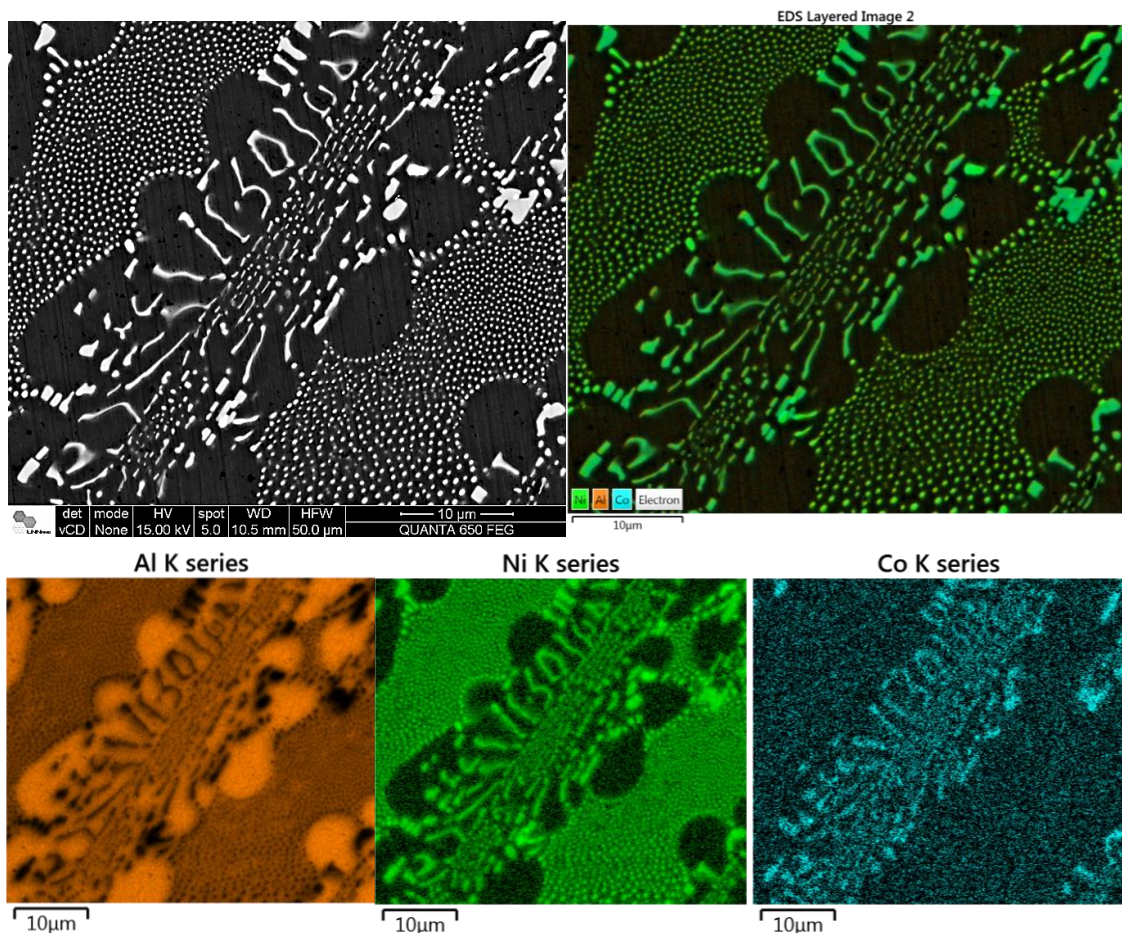


Figura 4. 15 - Imagem característica de MEV da amostra transversal  $P = 30 \text{ mm}$  ( $\dot{T}_{\text{eut}} = 1,17 \text{ }^\circ\text{C/s}$ ) com os mapas de EDS para Al, Ni e Co da liga em estudo.

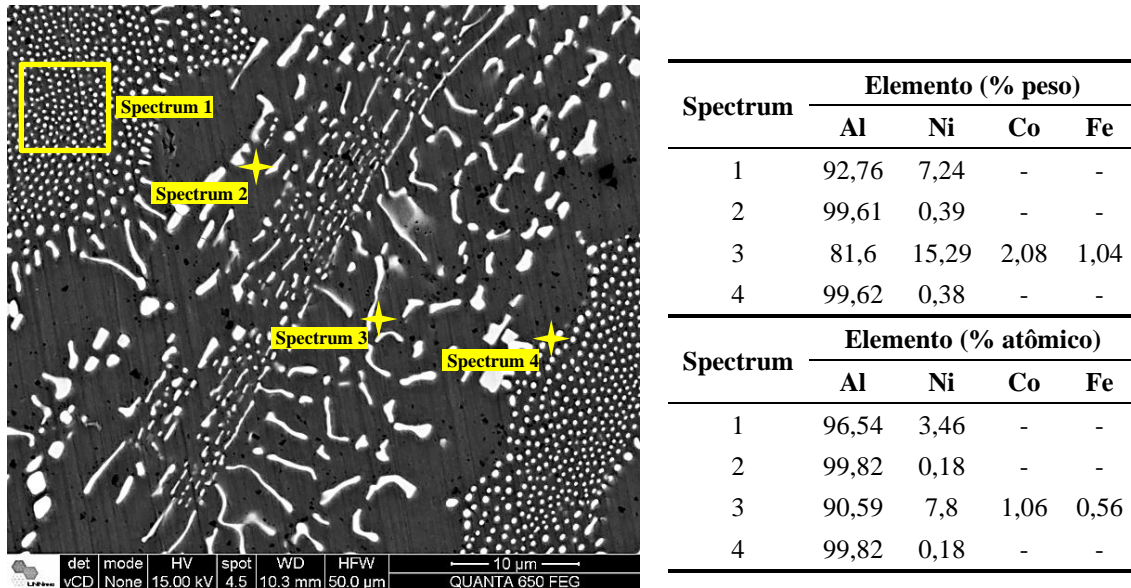


Figura 4. 16 - Imagem típica de MEV com análise pontual de EDS em amostra transversal extraída da P = 30 mm ( $\dot{T}_{\text{eut}} = 1,17 \text{ }^{\circ}\text{C/s}$ ) do lingote da liga estudada.

A Figura 4.17(a) mostra dois difratogramas de raios-X característicos da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co, considerando duas posições do lingote (P = 5 e 40 mm), que representam duas condições de resfriamento distintas. O perfil dos difratogramas se manteve praticamente o mesmo para ambos os casos. Assim, somente um deles é apresentado na Figura 4.17 (b) com maior ampliação para a comprovação das fases presentes. Observa-se que picos do difratograma coincidiram com os de  $\alpha$ -Al,  $\text{Al}_3\text{Ni}$  e  $\text{Al}_9\text{Co}_2$ . A identificação dessas fases corrobora as análises de MEV-EDS, concordando também com os resultados previstos pelo diagrama de fases e pelo caminho de solidificação baseado no modelo de Scheil-Gulliver.

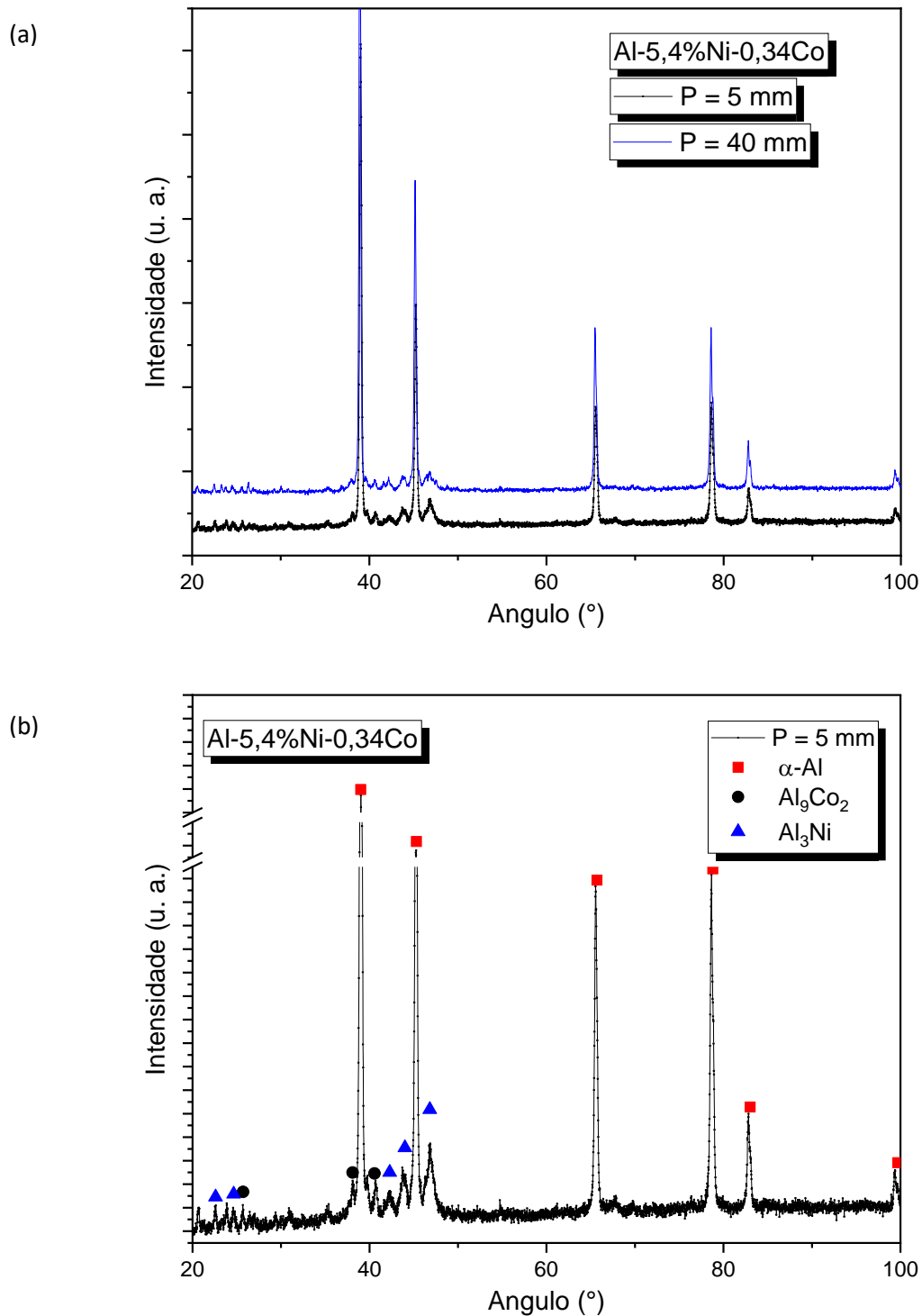


Figura 4. 17 - (a) Difratogramas de amostras de diferentes posições do lingote produzido (b) Difratograma com marcação dos picos coincidentes de  $\alpha$ -Al,  $\text{Al}_9\text{Co}_2$  e  $\text{Al}_3\text{Ni}$ .

Considerando a concordância das análises de MEV/EDS, DRX e as simulações realizadas no *software* Thermo-Calc, é possível identificar e definir as fases encontradas na microestrutura da liga, conforme demonstrado na Figura 4.18. Observa-se que a microestrutura

da liga é composta pela fase de  $\alpha$ -Al, pelos intermetálicos de  $\text{Al}_9\text{Co}_2$  com morfologia *fishbone* e pelas colônias eutéticas de  $\text{Al}_3\text{Ni}$  de morfologia fibrosa. Tal arranjo microestrutural é bastante similar ao observado por Wang *et al.* (2023) para a liga Al-5%Ni-0,3%Co.

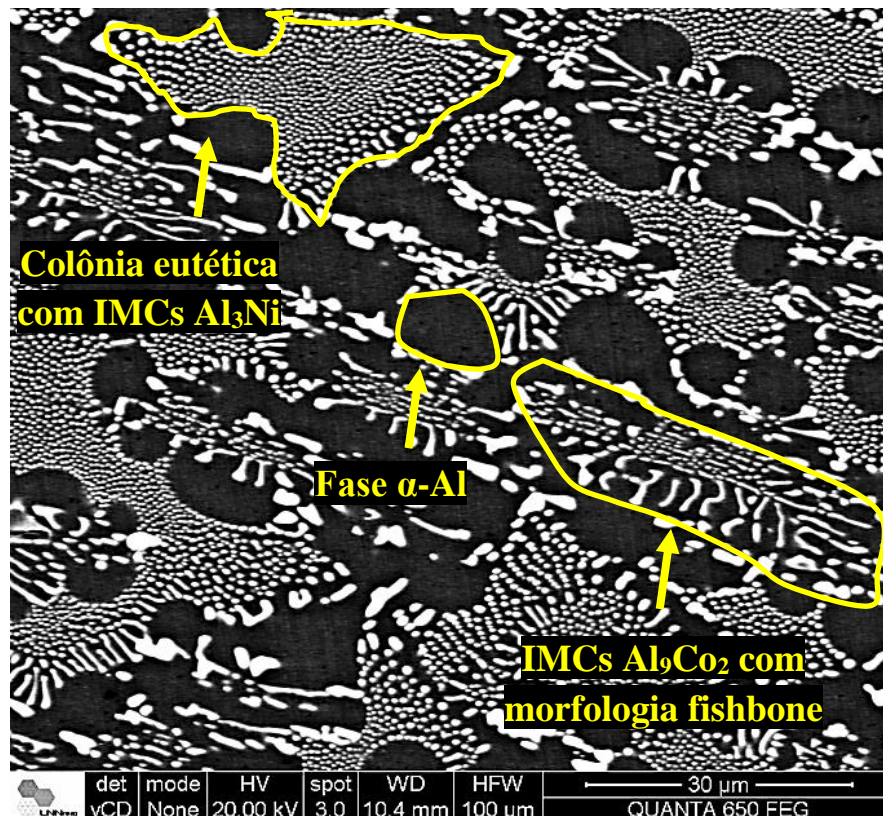


Figura 4. 18 - Micrografia obtida por MEV característica da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co com identificação das fases e estruturas de  $\alpha$ -Al,  $\text{Al}_9\text{Co}_2$  e  $\text{Al}_3\text{Ni}$ .

A Figura 4.19 oferece uma melhor visualização da morfologia dos compostos intermetálicos (IMCs) presentes na liga Al-5,4%Ni-0,34%Co. A obtenção dessas imagens resulta do processo de ataque químico prolongado que visou a corrosão seletiva da fase  $\alpha$ -Al, possibilitando assim melhor visibilidade das características morfológicas dos IMCs. A Figura 4.19(a) ilustra a superfície da amostra após o ataque. A Figura 4.19(b) mostra mais detalhes da estrutura dos IMCs com morfologia *fishbone* e dos IMCs que compõem as colônias eutéticas. Na Figura 4.19(c), é possível observar com mais detalhes a estrutura *fishbone* dos IMCs  $\text{Al}_9\text{Co}_2$ . Na Figura 4.19(d), observa-se com maior clareza as estruturas fibrosas dos IMCs  $\text{Al}_3\text{Ni}$  presentes nas colônias eutéticas. Vale destacar que as fibras dos IMCs  $\text{Al}_3\text{Ni}$  encontradas neste



estudo se assemelham aquelas observado por Gan *et al.* (2020) para as liga Al-2,5at.%Ni com adição de Co de 0%, 0,1 at.%, 0,15 at.% e 0,2 at.%.

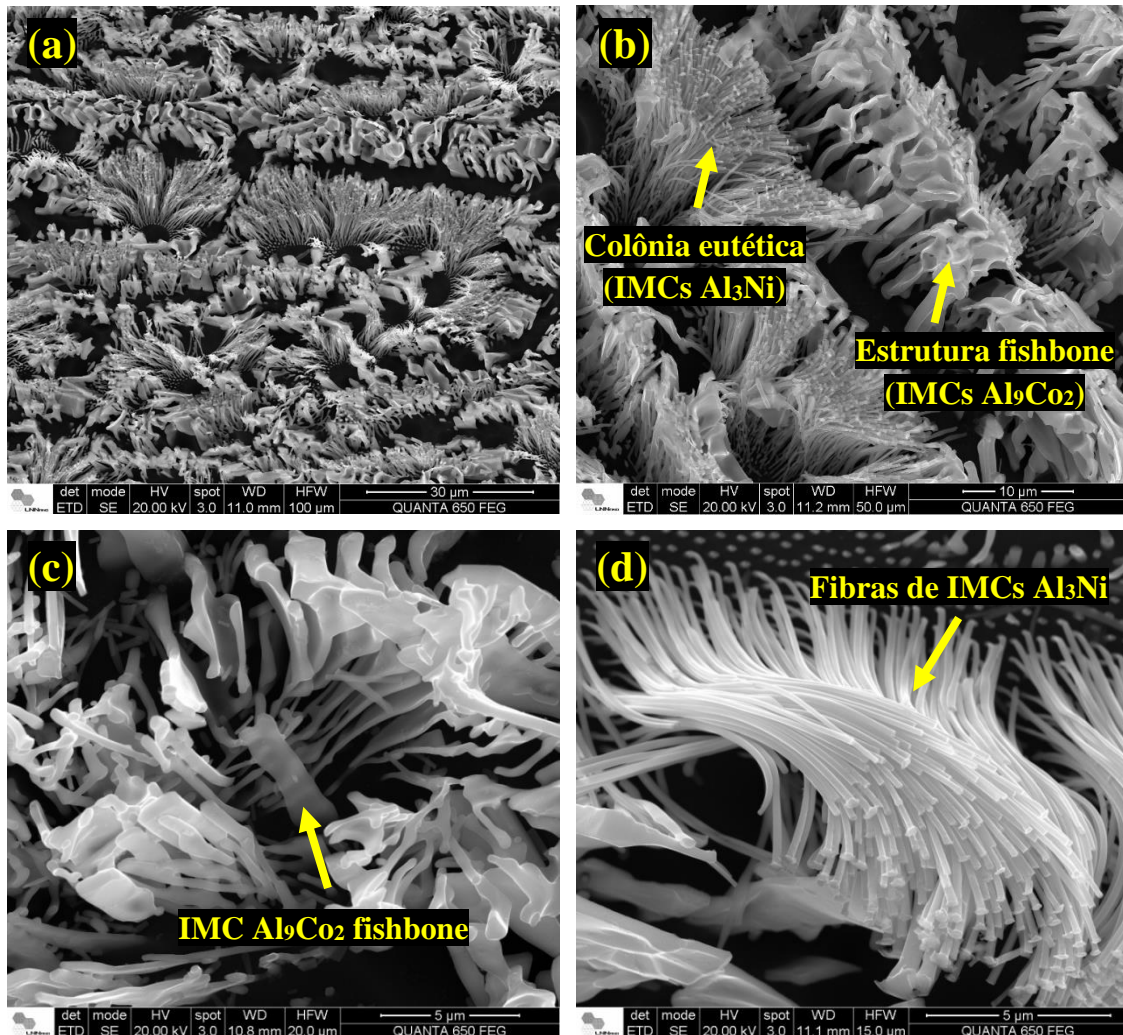


Figura 4. 19 - Imagens obtidas por MEV da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co após ataque químico com NaOH a 1M por 20 minutos: (a) visão geral da superfície, (b) maior ênfase nas colônias eutéticas e IMCs com morfologia fishbone, (c) morfologia fishbone de IMC Al<sub>9</sub>Co<sub>2</sub> e (d) morfologia fibrosa de IMCs Al<sub>3</sub>Ni.

A Figura 4.20 ilustra a análise de MEV/EDS realizada nas amostras da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co submetidas ao ataque químico prolongado. Observa-se uma concentração mais alta de Co nos IMCs com morfologia fishbone, o que reforça a identificação deles como sendo a fase Al<sub>9</sub>Co<sub>2</sub>. Conforme mencionado previamente, pode ocorrer a presença de Ni em IMCs Al<sub>9</sub>Co<sub>2</sub> (Gan *et al.*, 2019). Isto parece explicar o porquê de concentrações de Ni terem sido identificadas tanto nas fibras dos IMCs Al<sub>3</sub>Ni quanto dos IMCs Al<sub>9</sub>Co<sub>2</sub>.

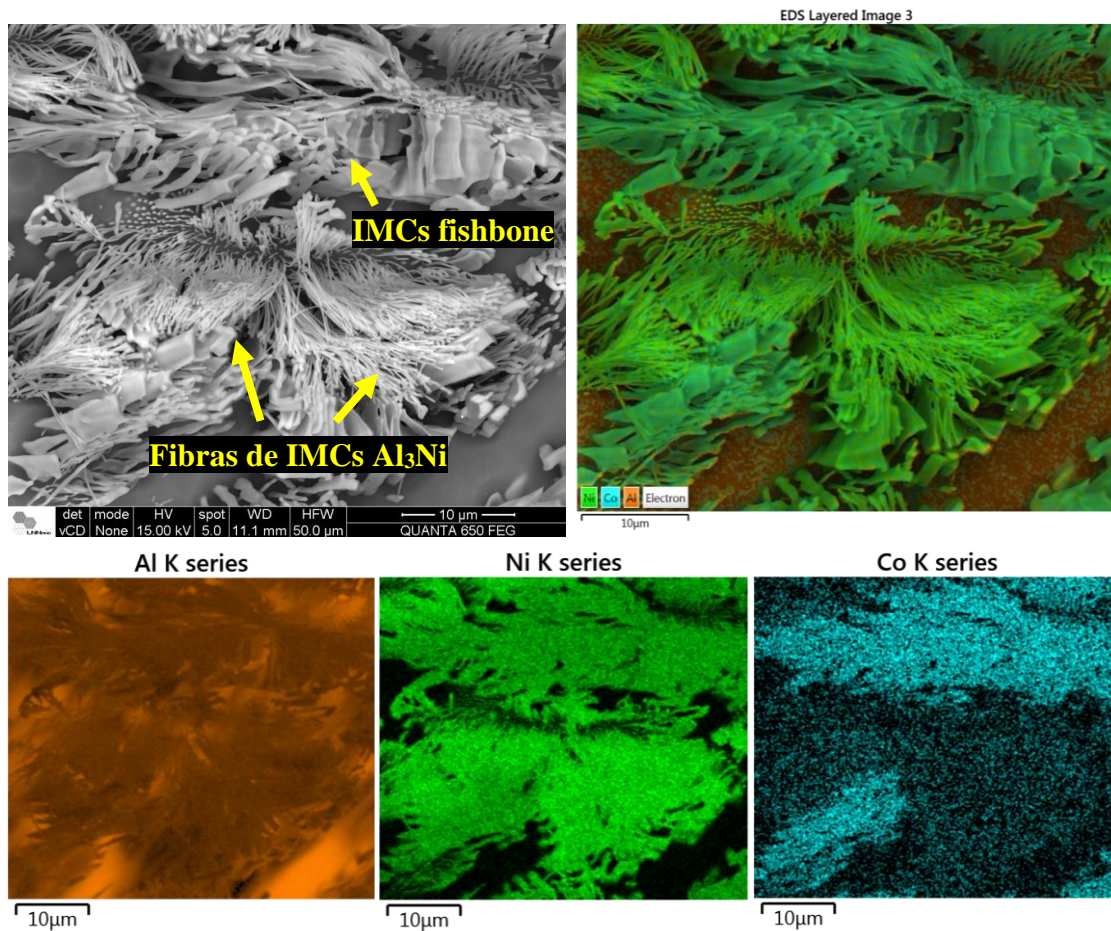


Figura 4. 20 - Análise característica de MEV da liga em estudo com os mapas de EDS para Al, Ni e Co; ataque químico prolongado com NaOH 1M realizado em amostra extraída da P = 30 mm ( $\dot{T}_{\text{eut}} = 1,17 \text{ }^{\circ}\text{C/s}$ ).

#### 4.4 Evolução dos Espaçamentos Microestruturais

Conforme explicado anteriormente, o arranjo microestrutural encontrado nas amostras solidificadas direcionalmente da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co é muito peculiar, apresentando certo grau de complexidade. Por essa razão, a caracterização quantitativa dos parâmetros microestruturais foi mais abrangente, levando em conta aspectos de todas as fases que compõem a microestrutura. Assim, as micrografias óticas de seções transversais foram utilizadas para a medição dos espaçamentos identificados, considerando todas as amostras extraídas ao longo do lingote. Foram então analisados cinco espaçamentos microestruturais, sendo eles: (i) espaçamentos Inter *fishbone*, (ii) de ramificações de  $\alpha$ -Al, (iii) de ramificações de *fishbone*, (iv) de largura de *fishbone* e (v) fibroso. Os procedimentos para medição desses espaçamentos são demonstrados na Figura 4.21.

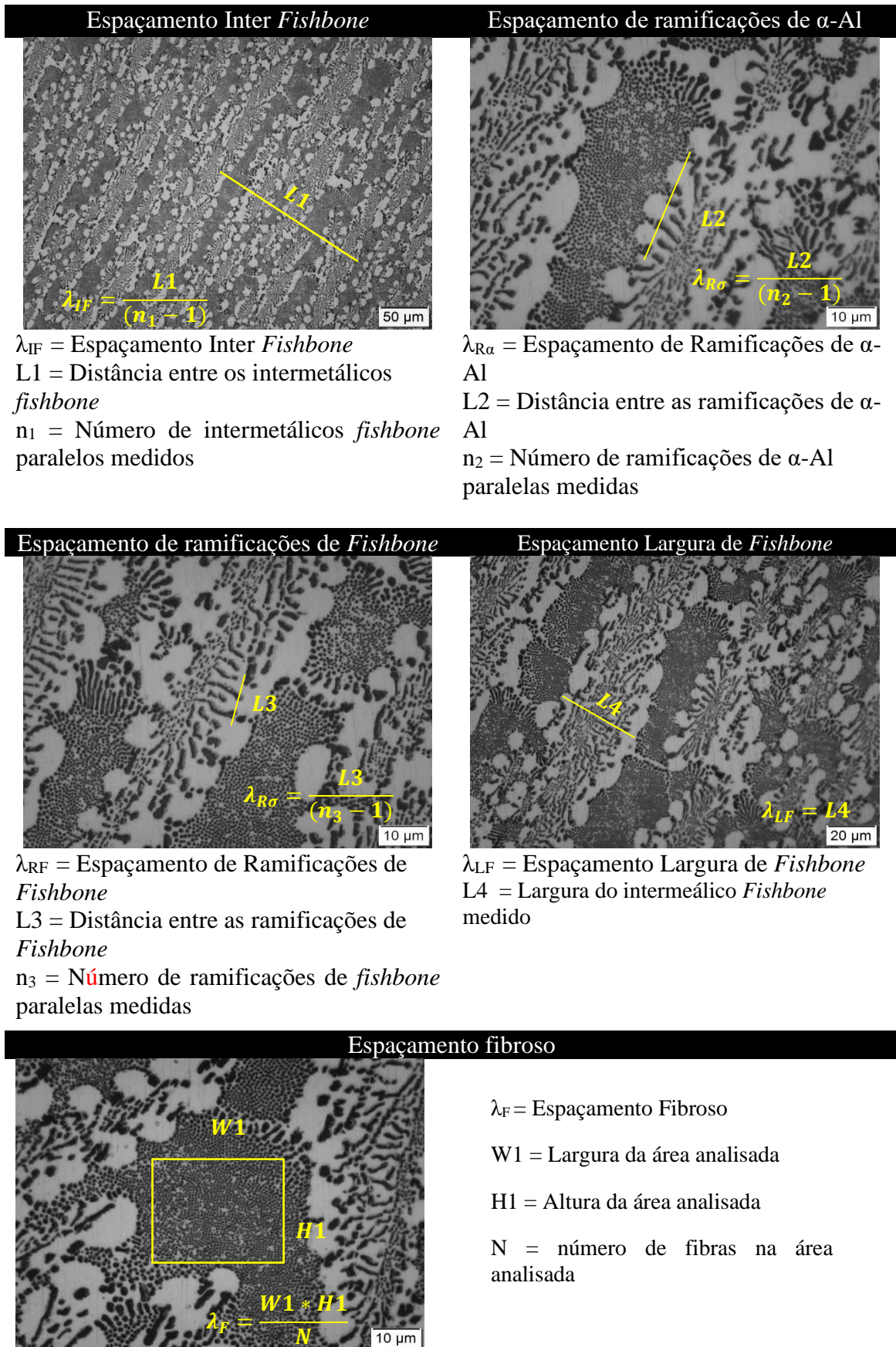


Figura 4. 21 - Ilustração dos tipos de espaçamentos microestruturais considerados e das técnicas de medição utilizadas em micrografias ópticas.

A Figura 4.22 apresenta as relações das médias dos espaçamentos microestruturais com a taxa de resfriamento para a faixa de  $\dot{T}_{eut}$  atingida no experimento de solidificação direcional. Observa-se que o refinamento desses espaçamentos com o aumento de  $\dot{T}_{eut}$  pode ser descrito por meio de equações na forma de potência, considerando que todas apresentaram  $R^2 > 0,75$ . Nota-se também que todas as equações propostas possuem o mesmo valor de expoente ( $-0,25$ ). Além disso, para um dado valor de  $\dot{T}_{eut}$ , nota-se que a ordem de redução dos espaçamentos microestruturais é a seguinte:  $\lambda_{IF} > \lambda_{LF} > \lambda_{R\alpha} > \lambda_{RF} > \lambda_F$ .

O expoente  $-0,25$  também foi utilizado por Kakitani *et al.* (2018) e Silva *et al.* (2020) para descrever a relação entre o espaçamento fibroso e a taxa de resfriamento para as ligas eutéticas Al-6,3%Ni e Al-1%Co, respectivamente. Para o valor da base das equações, Kakitani *et al.* (2018) encontraram 0,59, enquanto Silva *et al.* (2020) encontraram 0,83. Ao comparar esses valores com o da equação encontrada neste estudo (0,64), conclui-se que o espaçamento fibroso da liga quase eutética Al-4,5%Ni-0,34%Co apresenta um valor intermediário para uma dada taxa de resfriamento.

Segundo Gan *et al.* (2020), a adição de Co pode resultar no refinamento do eutético  $Al_3Ni$ . Entretanto, quando se considera um mesmo valor de taxa de resfriamento, a liga Al-5,4%Ni-0,34%Co apresenta um espaçamento fibroso maior que a liga Al-6,3%Ni. Os menores teores de soluto na liga ternária (principalmente de Ni) podem ter influenciado o fato de o espaçamento fibroso não ser menor na liga ternária. Aparentemente, a redução na quantidade de Ni pode ter diminuído a força motriz para a formação de estruturas  $Al_3Ni$  mais refinadas, resultando em um espaçamento fibroso maior.

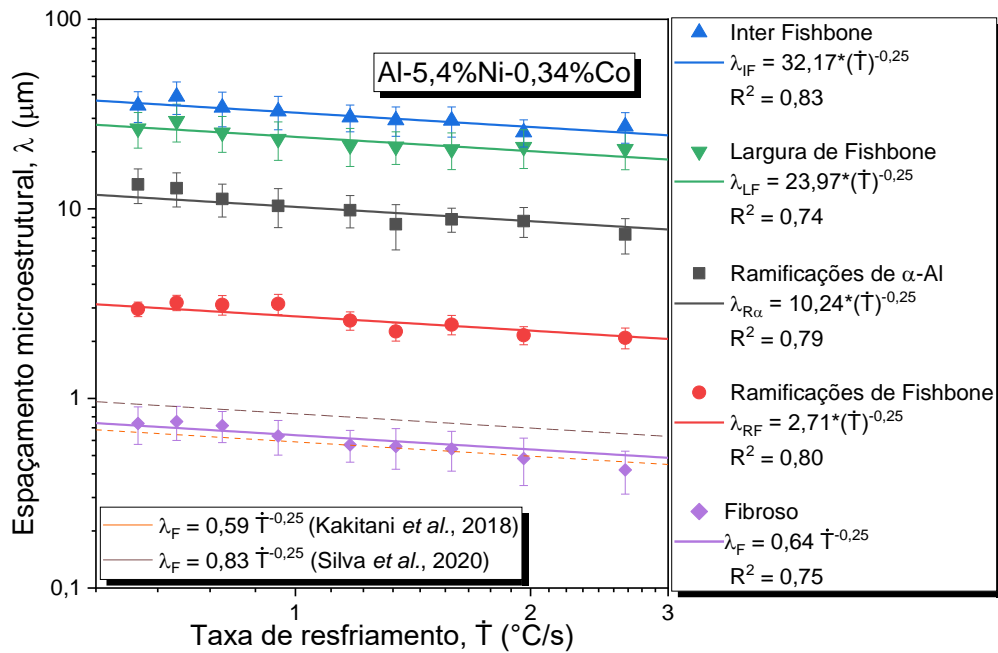


Figura 4. 22 - Evolução dos espaçamentos microestruturais em função da taxa de resfriamento para a liga Al-5,4%Ni-0,34%Co. R<sup>2</sup> representa o coeficiente de determinação.

A Figura 4.23 mostra as associações dos valores médios dos espaçamentos microestruturais com a velocidade da isoterma eutética ( $V_{eut}$ ). No modelo de Jackson e Hunt, JH, (1988), a equação  $\lambda^2 V_{eut} = C$  é postulada, levando à simplificação  $\lambda = C V_{eut}^{-0,5}$ , onde C representa uma constante. No entanto, a utilização deste modelo com equações na forma de potência não representou adequadamente a evolução dos espaçamentos microestruturais neste trabalho. Vale destacar que a solidificação neste estudo ocorre sob condições transitórias de fluxo de calor, divergindo dos pressupostos subjacentes ao modelo JH adaptado para solidificação controlada em estado estacionário. Por essa razão, pode haver divergências. Ainda assim, como alternativa ao ajuste aos dados experimentais, relações lineares são propostas incorporando  $V_{eut}^{-0,5}$  como variável no eixo das abscissas. Nota-se que as equações encontradas refletem o mesmo comportamento encontrado nas relações entre os espaçamentos microestruturais e  $\dot{T}_{eut}$ , corroborando a discussão previamente apresentada sobre o engrossamento microestrutural ocasionado pela atenuação nas condições de resfriamento.

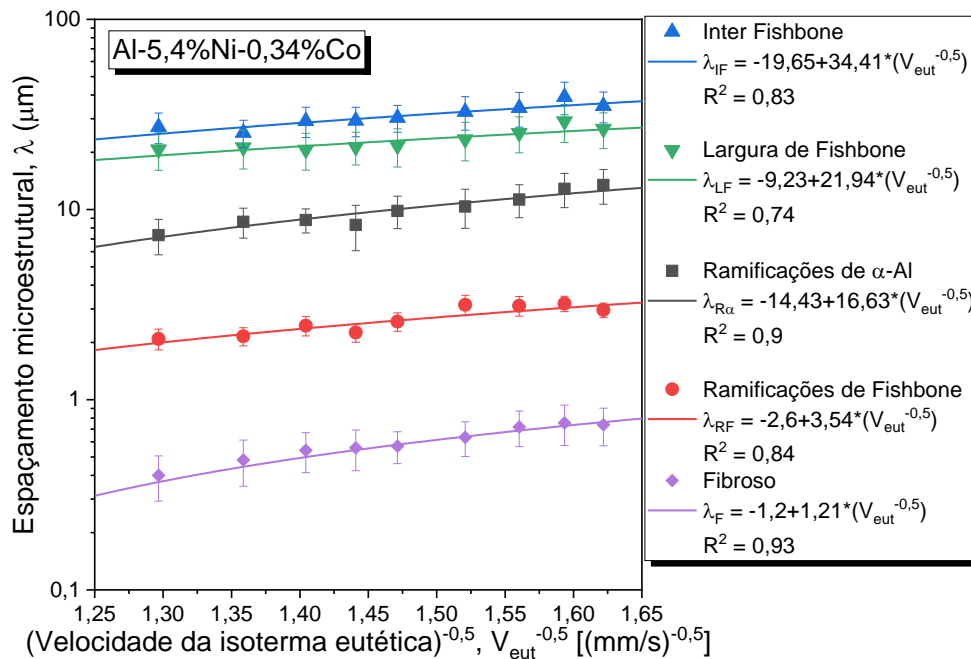


Figura 4. 23 - Evolução dos espaçamentos em função  $V_{eut}^{-0,5}$  para a liga Al-5,4%Ni-0,34%Co.  $R^2$  representa o coeficiente de determinação.

De acordo com o esperado, a microestrutura encontrada no lingote é mais refinada em taxas e velocidades de solidificação maiores, ou seja, em posições mais próximas da base refrigerada. Conforme o valor desses parâmetros térmicos diminui, ou seja, à medida que se afasta da base do lingote, as fases microestruturais tornam-se mais espaçadas, indicando seu engrossamento. Finalmente, o efeito da diminuição de  $\dot{T}_{eut}$  e  $V_{eut}$  no engrossamento dos espaçamentos microestruturais analisados pode ser satisfatoriamente representado de forma quantitativa através de equações experimentais.

#### 4.5 Propriedades Mecânicas: Influência da Microestrutura

A influência do refinamento microestrutural nas propriedades de tração é ilustrada nas curvas tensão-deformação experimentais mostradas na Figura 4.24. São apresentadas três curvas características de amostras referentes a três posições ao longo do comprimento do lingote,  $P = 10, 38$  e  $74$  mm em relação à base do lingote, sendo que quanto menor o valor de  $P$ , mais refinada é a microestrutura. Todas as curvas apresentam zona elástica e plástica, com

indicação do ponto de ruptura. Essas curvas claramente ilustram a tendência de melhoria da resistência à tração da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co à medida que se refina a microestrutura.

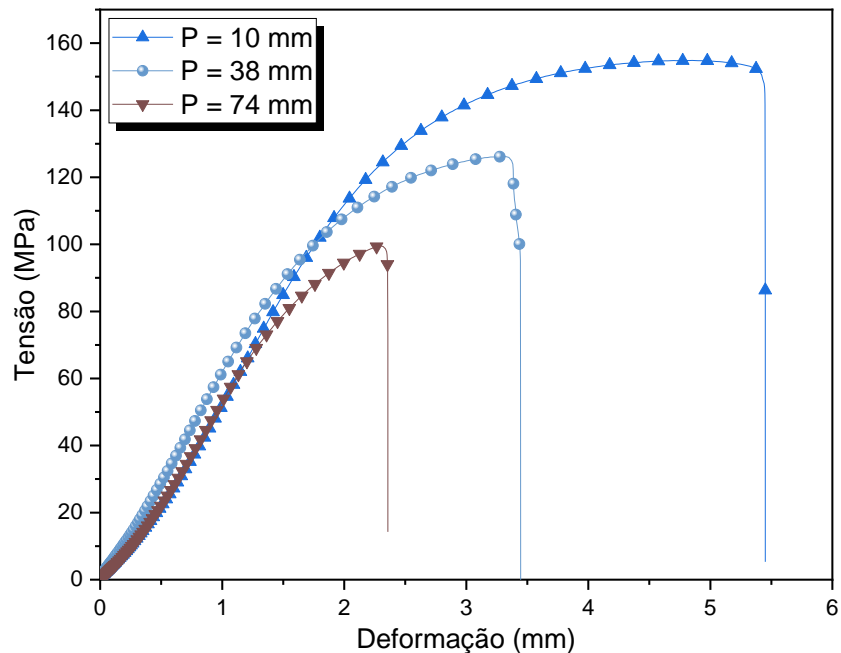


Figura 4. 24 - Exemplos de curvas tensão-deformação experimentais obtidas no ensaio de tração com a liga Al-5,4%Ni-0,34%Co, considerando três níveis de refinamento microestrutural.

A influência do refinamento dos espaçamentos microestruturais no aprimoramento do comportamento de tração da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co pode ser melhor observada nas Figuras 4.25, 4.26, 4.27 e 4.28. Essas figuras apresentam, respectivamente, o limite de resistência à tração, a tensão de ruptura, o alongamento e o limite de escoamento simultaneamente associados aos diferentes espaçamentos microestruturais. Os espaçamentos estão indicados no eixo das abscissas considerando o inverso da raiz quadrada deles, para que as equações propostas sejam apresentadas com base na relação de Hall-Petch.

Analisando o comportamento das propriedades apresentadas nas Figuras 4.25, 4.26, 4.27 e 4.28, nota-se que o refinamento da microestrutura favoreceu aumentos consideráveis na resistência à tração da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co. Considerando os valores médios máximos e mínimos dessas propriedades, observa-se que a influência mais significativa ocorre com o alongamento que atinge um aumento de 108%. Em segundo lugar fica o limite de resistência à tração que experencia um aumento de 62%. A tensão de ruptura apresenta um aumento de 52%, enquanto limite de escoamento apresenta um aumento de 22%.

Em relação às equações experimentais que são propostas com base na relação de Hall-Petch, nota-se que somente 3 dos 4 casos obtiveram  $R^2 > 0,85$ . Os casos com maiores valores de  $R^2$  foram as relações associadas ao limite de resistência à tração ( $R^2 = 0,93$ ), ao alongamento ( $R^2 = 0,87$ ) e à tensão de ruptura ( $R^2 = 0,91$ ). Embora as equações relacionadas ao limite de escoamento apresentem  $R^2 = 0,57$ , que é um valor relativamente baixo, elas podem ser utilizadas para indicar a tendência de aumento do limite de escoamento, além de possibilitar a comparação entre a influência dos diferentes espaçamentos.

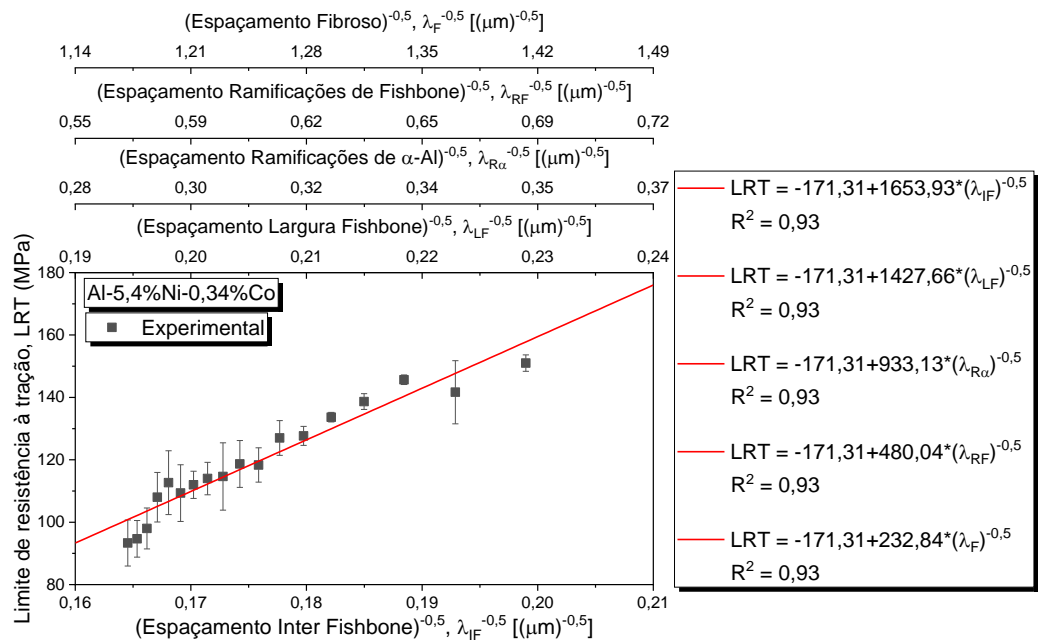


Figura 4. 25 - Limite de resistência à tração em função de  $\lambda_{IF}^{-0,5}$ ,  $\lambda_{LF}^{-0,5}$ ,  $\lambda_{R\alpha}^{-0,5}$ ,  $\lambda_{RF}^{-0,5}$  e  $\lambda_F^{-0,5}$  para a liga Al-5,4%Ni-0,34%Co.



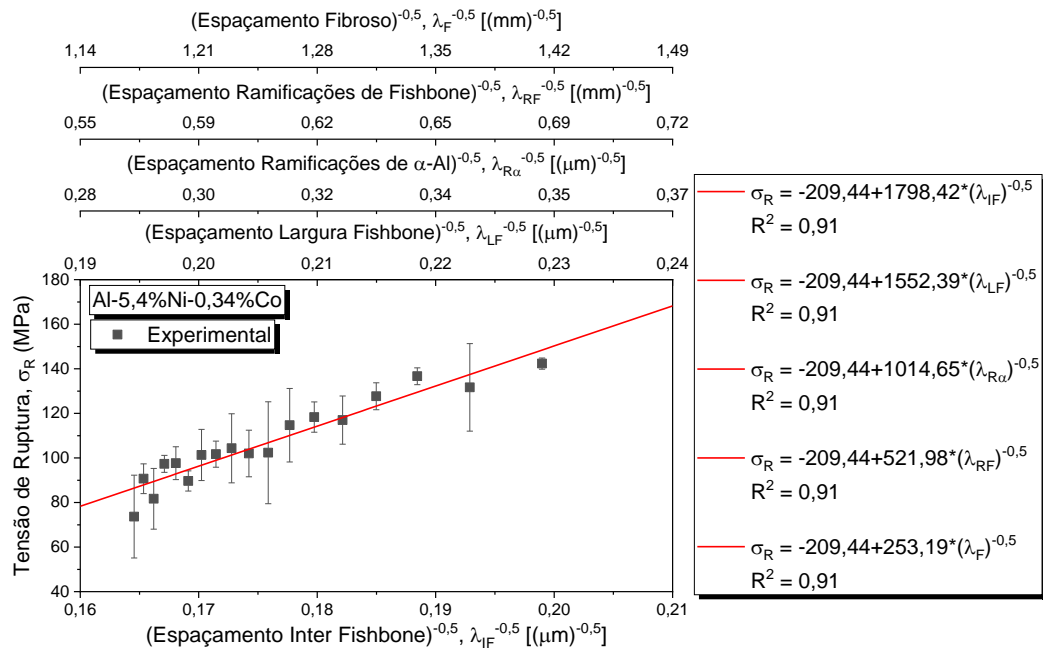


Figura 4. 26 - Variação da tensão de ruptura com  $\lambda_{IF}^{-0,5}$ ,  $\lambda_{LF}^{-0,5}$ ,  $\lambda_{R\alpha}^{-0,5}$ ,  $\lambda_{RF}^{-0,5}$  e  $\lambda_F^{-0,5}$  para a liga Al-5,4%Ni-0,34%Co.

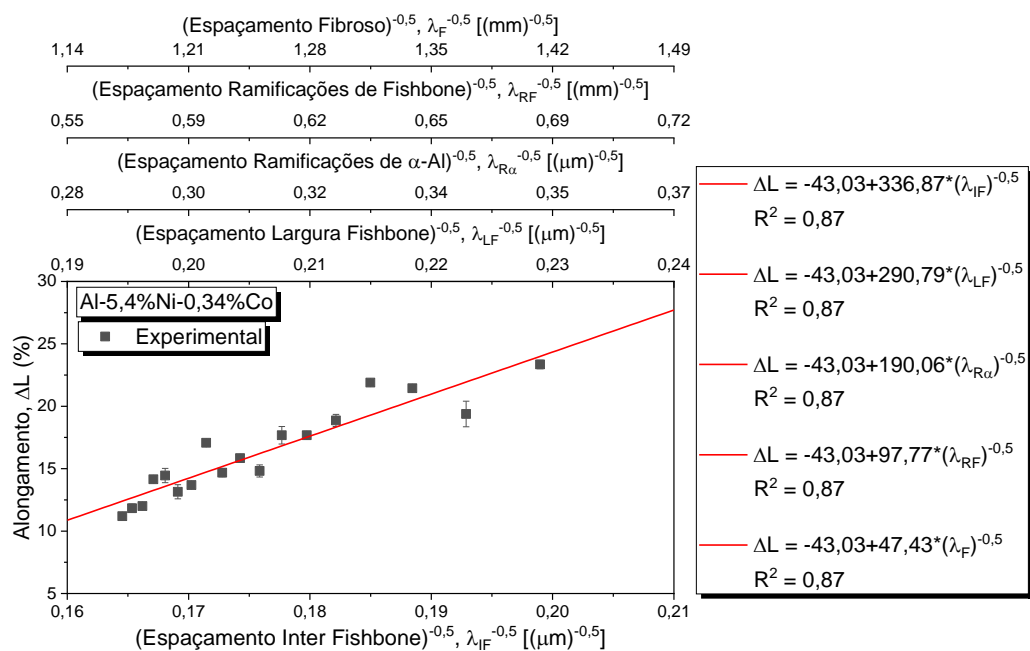


Figura 4. 27 - Relação do alongamento com  $\lambda_{IF}^{-0,5}$ ,  $\lambda_{LF}^{-0,5}$ ,  $\lambda_{R\alpha}^{-0,5}$ ,  $\lambda_{RF}^{-0,5}$  e  $\lambda_F^{-0,5}$  para a liga Al-5,4%Ni-0,34%Co.

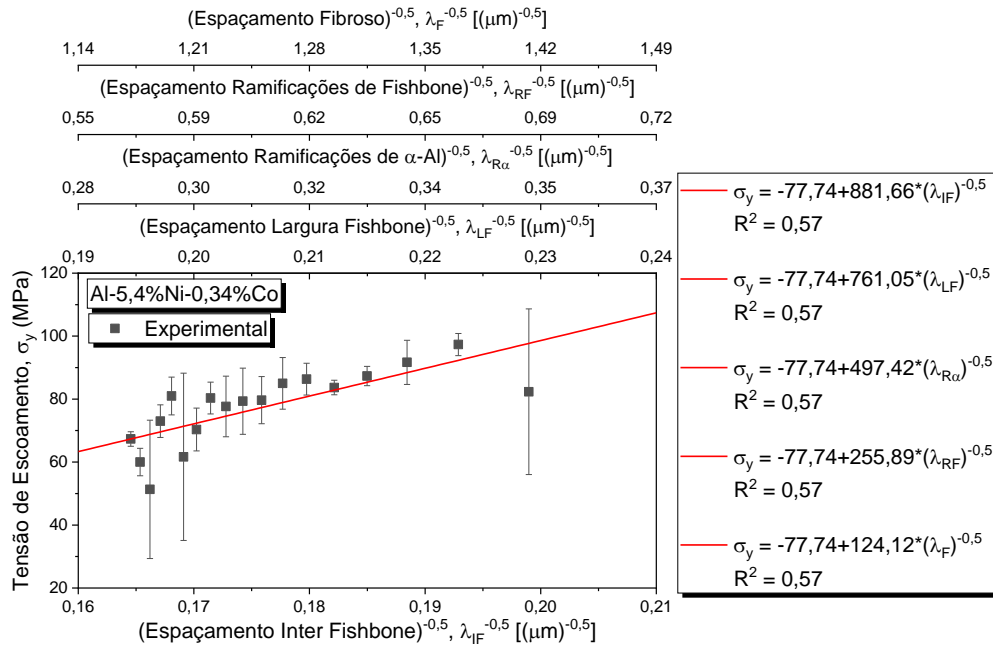


Figura 4. 28 - Associação da tensão de escoamento com  $\lambda_{IF}^{-0,5}$ ,  $\lambda_{LF}^{-0,5}$ ,  $\lambda_{R\alpha}^{-0,5}$ ,  $\lambda_{RF}^{-0,5}$  e  $\lambda_F^{-0,5}$  para a liga Al-5,4%Ni-0,34%Co.

A Figura 4.29 mostra a relação entre a microdureza Vickers e os espaçamentos encontrados. Novamente, os espaçamentos estão representados no eixo das abscissas utilizando o inverso da raiz quadrada desses espaçamentos, permitindo que uma equação seja proposta com base na relação de Hall-Petch. Considerando o valor médio máximo e o valor médio mínimo de dureza apresentados nas Figuras 4.29, infere-se que o refinamento da microestrutura favoreceu um aumento de cerca de 7% na dureza da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co. Em relação às equações experimentais do tipo Hall-Petch que são propostas, o valor de  $R^2 = 0,74$  indica uma aplicabilidade satisfatória.

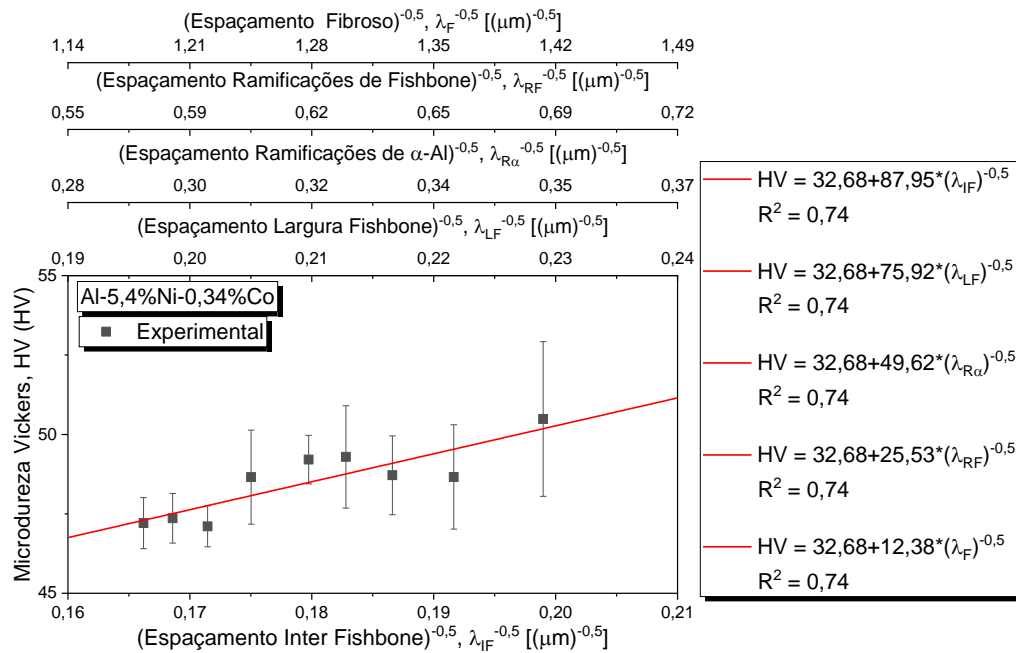


Figura 4. 29 - Microdureza Vickers em função de  $\lambda_{IF}^{-0,5}$ ,  $\lambda_{LF}^{-0,5}$ ,  $\lambda_{R\alpha}^{-0,5}$ ,  $\lambda_{RF}^{-0,5}$  e  $\lambda_F^{-0,5}$  para a liga Al-5,4%Ni-0,34%Co.

Ao analisar as equações propostas nas Figuras 4.25, 4.26, 4.27, 4.28 e 4.29, observa-se que, as equações associadas a uma dada propriedade possuem o mesmo coeficiente linear, mas diferentes coeficientes angulares. Estes coeficientes angulares estão fortemente relacionados à influência do espaçamento microestrutural, pois estes influenciam a inclinação da reta, ou seja, "taxa de variação" da reta. Ele indica, assim, quanto a variável dependente (propriedade mecânica) varia para cada unidade de mudança na variável independente (inverso da raiz quadrada dos espaçamentos microestruturais). Portanto, os coeficientes angulares relacionados às equações propostas para uma dada propriedade mecânica podem indicar o grau de sensibilidade dessa propriedade em relação aos espaçamentos microestruturais.

A partir do discutido, foi elaborada a Figura 4.30, que ilustra o grau de sensibilidade das propriedades mecânicas estudadas em relação aos espaçamentos microestruturais. Esta sensibilidade é avaliada com base na contribuição percentual de cada valor do inverso dos coeficientes angulares em relação ao somatório total desses valores. O cálculo foi realizado com base no inverso dos coeficientes angulares para corrigir o fato das equações considerarem o inverso da raiz quadrada dos espaçamentos microestruturais.

Considerando a redução dos espaçamentos microestruturais na seguinte ordem:  $\lambda_{IF} > \lambda_{LF} > \lambda_{R\alpha} > \lambda_{RF} > \lambda_F$ , nota-se um aumento no grau de sensibilidade das propriedades mecânicas analisadas à medida que o espaçamento microestrutural reduz. Assim, as propriedades mecânicas analisadas exibem maior sensibilidade ao espaçamento fibroso ( $\lambda_F$ ), por ser o de menor ordem de grandeza.

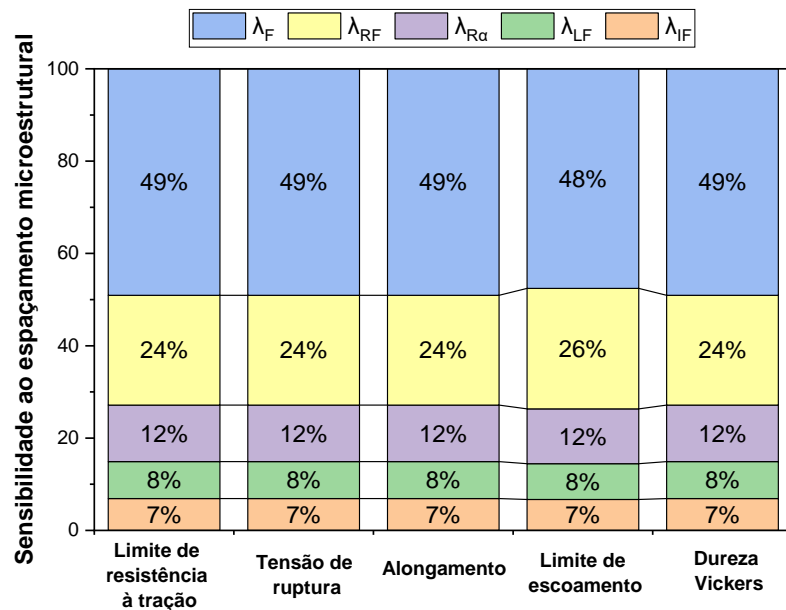


Figura 4. 30 - Sensibilidade das propriedades mecânicas da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co em relação aos espaçamentos microestruturais analisados.

Pode ser observado que todas as propriedades mecânicas analisadas apresentaram um comportamento semelhante, sendo inversamente proporcionais ao valor dos espaçamentos. Isso comprova que o refinamento microestrutural contribui positivamente para a melhoria das propriedades estudadas. Ou seja, o refinamento da microestrutura da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co resultou em melhores valores de desempenho mecânico. Os testes revelaram um aumento de 62% no limite de resistência à tração, um acréscimo de 22% no limite de escoamento, uma ampliação de 108% na capacidade de alongamento da liga e um acréscimo de 7% na dureza. Este refinamento também permitiu a formulação de equações experimentais baseadas na relação de Hall-Petch, que descrevem esses aprimoramentos mecânicos em relação às variações na microestrutura. Finalmente, observou-se que as propriedades mecânicas da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co apresentam maior sensibilidade ao espaçamento fibroso.

## 4.6 Comparações com a Literatura

### 4.6.1 Ligas Binárias Al-Ni e Al-Co

Para uma maior compreensão das estruturas encontradas na liga Al-5,4%Ni-0,34%Co, suas propriedades mecânicas, e de como essas se relacionam com seus parâmetros térmicos de solidificação, torna-se vantajoso realizar comparações com ligas binárias Al-Ni e Al-Co. Na Figura 4.31 é apresentada uma comparação de imagens características obtidas por MEV que representam a microestrutura da liga analisada neste estudo e das ligas eutéticas desses sistemas binários.

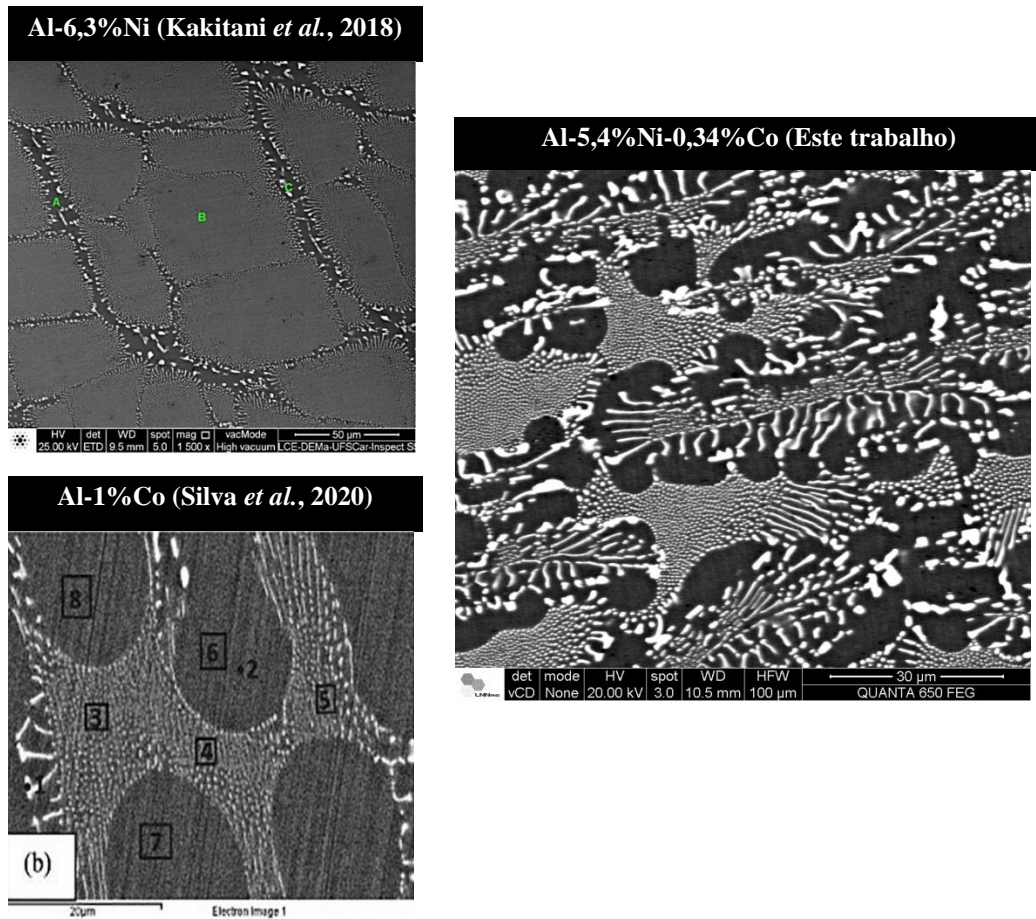


Figura 4. 31 - Comparação da microestrutura da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co com microestruturas encontradas na literatura para as ligas eutéticas Al-6,3%Ni e Al-1%Co.

De acordo com Kakitani *et al.*, (2018), a liga Al-6,3%Ni é caracterizada por colônias eutéticas, composto por eutético fibroso  $\alpha$ -Al + Al<sub>3</sub>Ni no centro das colônias e eutético lamelar

grosseiro nas regiões de contorno. Segundo Silva *et al.*, (2020), a liga Al-1%Co é composta por uma matriz  $\alpha$ -Al envolvida por uma mistura eutética  $\alpha$ -Al + Al<sub>9</sub>Co<sub>2</sub>. Observa-se que a liga estudada neste trabalho, embora seja mais complexa, apresenta certa semelhança com essas ligas binárias, pois é uma combinação das fases  $\alpha$ -Al, Al<sub>3</sub>Ni e Al<sub>9</sub>Co<sub>2</sub> encontradas nessas. No que se refere às colônias eutéticas da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co, elas apresentam praticamente a mesma constituição daquelas da liga Al-6,3%Ni. Quando se trata em termos morfológicos, a maior diferença é observada para a morfologia da fase Al<sub>9</sub>Co<sub>2</sub> encontrada para as ligas Al-4,5%Ni-0,34%Co e Al-1%Co. Enquanto foi observada neste trabalho IMCs Al<sub>9</sub>Co<sub>2</sub> com a morfologia fishbone, os IMCs Al<sub>9</sub>Co<sub>2</sub> na liga Al-1%Co mudam de fibroso para lamelar ao se aproximar de regiões enriquecidas com Al, como dendritos/bordas de células.

Em relação às propriedades mecânicas, uma comparação da relação do limite de resistência a tração e da dureza Vicker da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co em função da velocidade de solidificação pode ser encontrada na Figura 4.32. Para o sistema Al-Ni, Kakitani *et al.* (2018) realizaram ensaios de tração com a liga eutética Al-6,3%Ni, onde foram encontrados seus limites de resistência a tração, suas tensões de escoamento e alongamento. Na Figura 4.32 são apresentados apenas os valores do limite de resistência a tração encontrados por Kakitani *et al.* (2018). Esses resultados da literatura ainda serão mais discutidos na análise da figura seguinte, juntamente com a tensões de escoamento e alongamento. Para as ligas Al-Co foi encontrado apenas um único resultado para o limite de resistência à tração da liga Al-1%Co em função de sua velocidade de resfriamento (Barkley *et al.*, 1971). Para a comparação da microdureza Vickers foram utilizados os dados Kaya *et al.* (2012) que considerou como eutética a liga Al-5,7%Ni, os de Kakitani *et al.* (2019) para a liga binária Al-5%Ni. Além disso, estão também incluídos no gráfico os resultados de dureza Vickers obtidos por Silva *et al.* (2020) para a liga Al-1%Co.

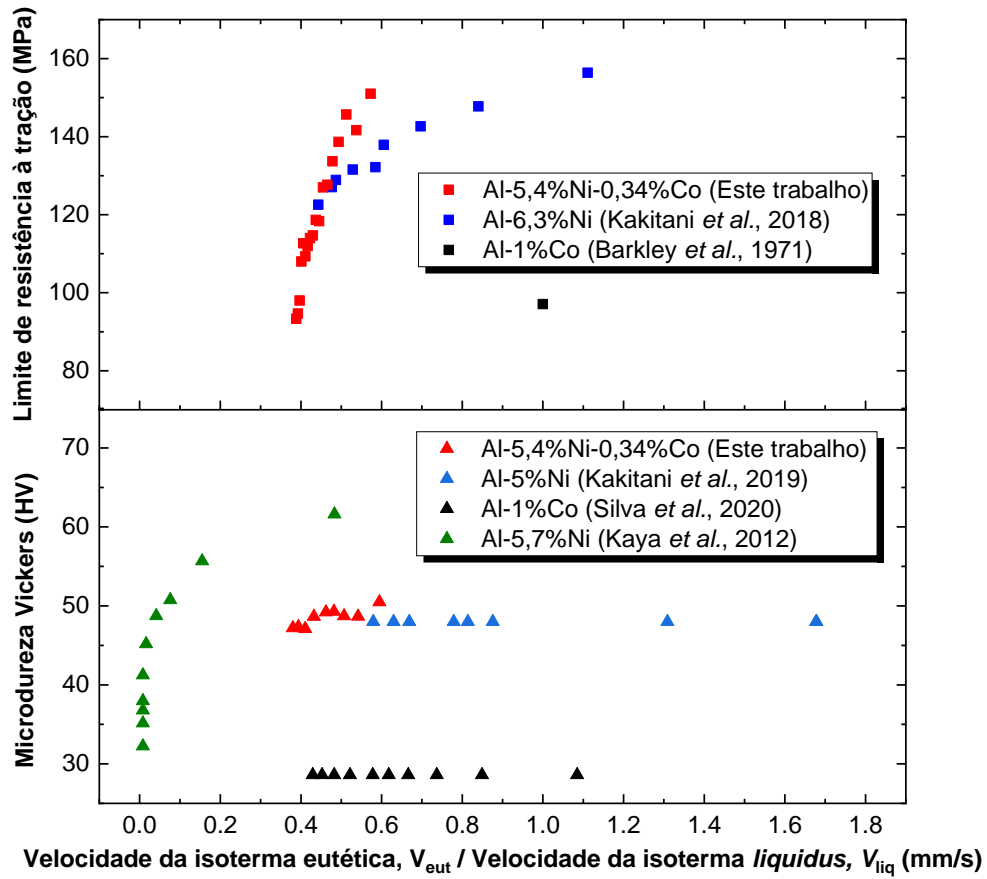


Figura 4. 32 - Relação do limite de resistência à tração e da microdureza da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co com a velocidade da isoterma eutética em comparação com resultados encontrados na literatura para as ligas Al-5,7%Ni, Al-6,3%Ni e Al-1%Co. No caso da liga Al-5%Ni, a relação considera a velocidade de isoterma *liquidus*.

A Figura 4.32 mostra que o limite de resistência à tração e a dureza da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co produzida neste estudo se situam nas faixas dos valores encontrados na literatura para as ligas Al-Ni, mas podem ultrapassar os valores encontrados para a liga Al-1%Co, dependendo do valor da velocidade de solidificação, o que pode ser atribuído às características microestruturais. Em comparação com a liga Al-1%Co, a liga Al-5,4%Ni-0,34%Co possui uma fase intermetálica adicional ( $Al_3Ni$ ) que é capaz de aumentar a resistência da liga. Além disso, o teor de soluto da liga estudada é superior, o que indica que a liga Al-1%Co além de não possuir uma fase endurecedora adicional, ainda possui uma maior fração de fase  $\alpha$ -Al que certamente possui menor dureza que os IMCs  $Al_3Ni$  e  $Al_9Co_2$ . Por outro lado, em comparação com a liga Al-6,3%Ni, a liga Al-5,4%Ni-0,34%Co, apesar de ter a fase adicional  $Al_9Co_2$ , esta encontra-se em uma fração relativamente baixa, que aparentemente pouco contribui para o aumento da dureza.

Por mais que Kaya *et al.* (2012) tenham encontrado maiores valores de dureza, a faixa de velocidade de solidificação de seu experimento foi muito mais baixa em relação aos outros analisados, por se tratar de uma solidificação controlada em regime estacionário. Por essa razão, pode ter sido gerada uma faixa diferente de espaçamentos,  $\lambda_F$  que pode ter afetado a composição de sua liga ao longo de sua amostra. Tanto Kakitani *et al.* (2019) quanto Silva *et al.* (2020) trabalharam com experimentos de solidificação transiente, assim como o presente trabalho. É importante observar que esses autores encontraram em seus respectivos estudos valores constantes de microdureza Vickers para as ligas binárias Al-5%Ni e Al-1%Co, mesmo com uma variação maior de velocidade de deslocamento das isoterma *liquidus* e eutéticas. A comparação com Kakitani *et al.* (2019) e Silva *et al.* (2020) ainda permite supor, que o Co contribui pouco para o aumento da dureza da liga eutética ternária, já que os valores encontrados para a liga Al-5,4%Ni-0,34%Co estão muito mais próximos aos da liga Al-5%Ni, conforme mostrado na Figura 4.33.

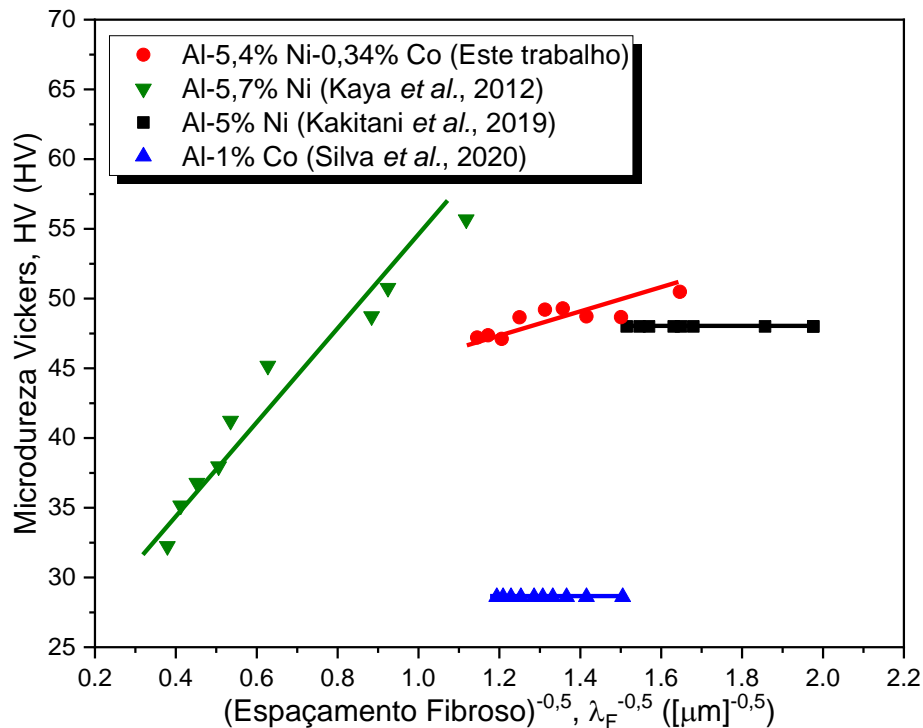


Figura 4. 33 - Comparação entre a microdureza Vickers da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co e valores encontrados na literatura para as ligas Al-5%Ni, Al-5,7%Ni, Al-1%Co e em relação ao espaçamento fibroso.

Kakitani *et al.* (2018) ainda calcularam parâmetros microestruturais de sua liga Al-Ni, incluindo um espaçamento fibroso, e o correlacionaram com seus dados experimentais de



tração. Assim, é possível realizar uma comparação entre as relações das propriedades de tração considerando o espaçamento fibroso das fibras  $\text{Al}_3\text{Ni}$ , que é um fator comum entre as ligas  $\text{Al-6,3\%Ni}$  e  $\text{Al-5,4\%Ni-0,34\%Co}$ , como ilustrado na Figura 4.34. Pode ser observado que, para a mesma faixa de espaçamento, a liga ternária apresentou valores maiores para suas propriedades mecânicas, principalmente o alongamento. Em ambos os casos apresentados, as medições do espaçamento fibroso foram realizadas em colônias de  $\text{Al}_3\text{Ni}$ ; portanto é plausível assumir que o Co e as estruturas formadas pela sua presença na liga  $\text{Al-5,4\%Ni-0,34\%Co}$  contribuíram para um reforço nas propriedades de tração. Adicionalmente, a maior fração de fase  $\alpha\text{-Al}$  na liga ternária pode ter contribuído para o aumento do alongamento.

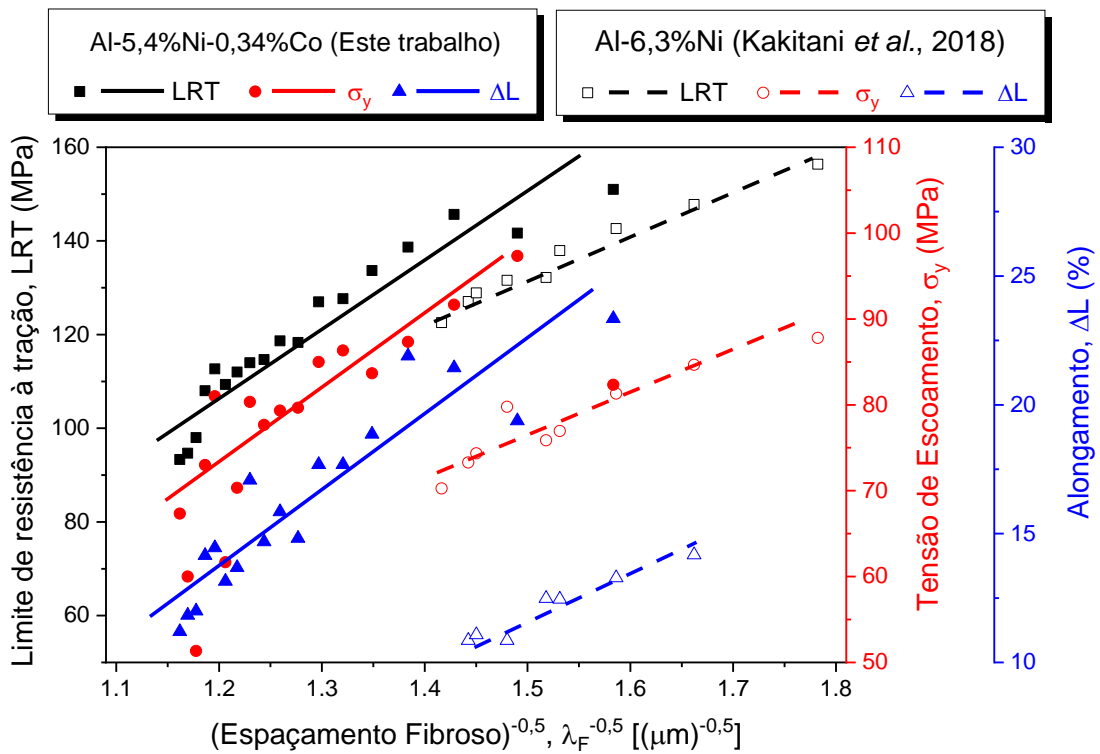


Figura 4. 34 - Relações do limite de resistência à tração, tensão de escoamento e alongamento da liga  $\text{Al-5,4\%Ni-0,34\%Co}$  com o espaçamento fibroso em comparação com as relações encontradas na literatura para a liga eutética  $\text{Al-6,3\%Ni}$ .

#### 4.6.2 Ligas Aeroespaciais

Em relação à aplicação de ligas fundidas à base de Al na indústria aeroespacial, Li *et al.*, (2023) mencionam que as ligas fundidas de Al-Si são muito utilizadas em motores, e componentes não estruturais como impulsores de turbina e ventiladores de resfriamento. Entre

essas ligas de interesse prático, encontra-se a liga Al-12%Si-0,1%Sc (Li *et al.*, 2023). Foi observado neste trabalho que a liga eutética Al-5,4%Ni-0,34%Co exibe propriedades de tração comparáveis a liga Al-12%Si-0,1%Sc. A relação entre o escoamento e o alongamento das ligas Al-Ni-Co e Al-Si-Sc pode ser vista na Figura 4.35.

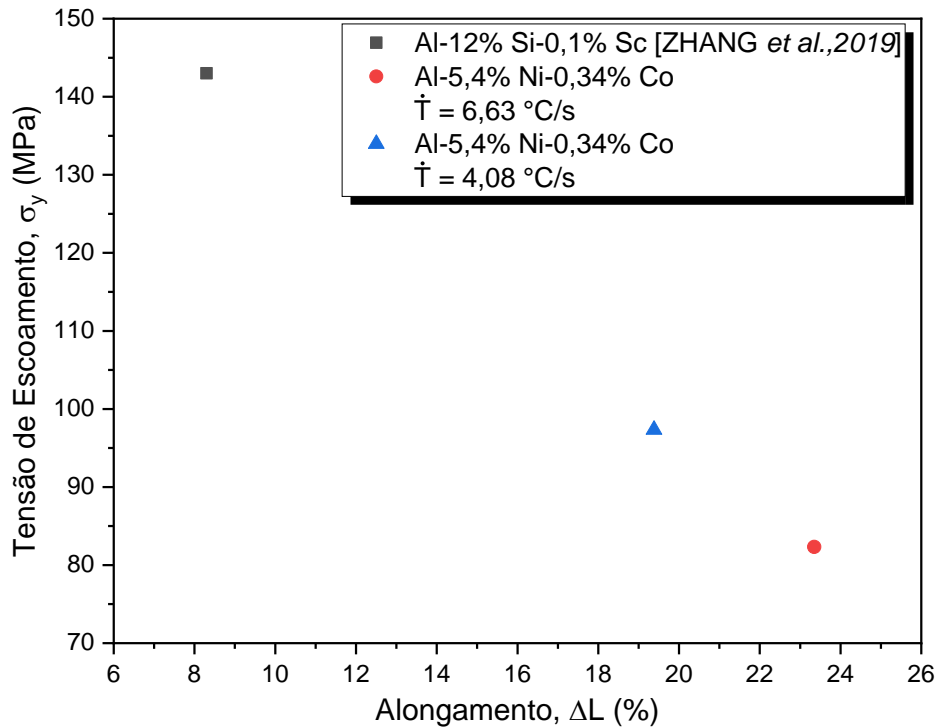


Figura 4. 35 - Comparação entre tensão de escoamento e alongamento das ligas Al-12%Si-0,1%Sc e Al-5,4%Ni-0,34%Co.

Pode ser observado que, apesar de apresentar menores valores de tensão de escoamento, a liga Al-5,4%Ni-0,34%Co possui o alongamento muito superior ao encontrado por Zhang *et al.* (2019) para a liga aeroespacial Al-12%Si-0,1%Sc. Isso mostra que sistema Al-Ni-Co têm potencial para aplicações aeroespaciais, e que seu estudo merece ser aprofundado.

## 5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados e discussões apresentados anteriormente, pode-se concluir que:

1. A liga Al-5,4%Ni-0,34%Co solidificada unidirecionalmente em regime transiente de transferência de calor apresentou uma morfologia de grãos alongados com tendência de alinhamento à direção de calor, se assemelhando as macroestruturas do “tipo-chama”, e não as mais usuais colunares e equiaxiais.
2. As simulações do *software* Thermo-Calc e a caracterização do DRX em conjunto com os mapas de MEV/EDS das amostras em condições usuais e submetidas a ataque químico prolongado permitiu a identificação das fases  $\alpha$ -Al, das colônias eutéticas fibrosas de  $\text{Al}_3\text{Ni}$ , e dos intermetálicos  $\text{Al}_9\text{Co}_2$  com morfologia *fishbone* na microestrutura.
3. A análise da microestrutura identificou cinco espaçamentos microestruturais: espaçamentos Inter *fishbone* ( $\lambda_{\text{IF}}$ ), de ramificações de  $\alpha$ -Al ( $\lambda_{\text{R}\alpha}$ ), de ramificações de *fishbone* ( $\lambda_{\text{RF}}$ ), de largura de *fishbone* ( $\lambda_{\text{LF}}$ ) e fibroso ( $\lambda_{\text{F}}$ ). A correlação entre esses e a taxa de resfriamento podem ser expressas por equações do tipo potência. Essas equações indicam que a microestrutura encontrada é mais refinada em taxas e velocidades de solidificação maiores.
4. O refinamento da microestrutura favorece melhorias no desempenho mecânico da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co que podem ser descritas por meio de equações do tipo Hall-Petch. Essas análises indicaram aumento de 108% na capacidade de alongamento da liga, uma ampliação de 62% no limite de resistência à tração, um aumento de 52% na tensão de ruptura, um acréscimo de 22% no limite de escoamento, e um aumento de 7% na dureza.
5. Observou-se, ainda, que as propriedades mecânicas são mais sensíveis ao refinamento dos espaçamentos com menor ordem de grandeza, sendo o espaçamento fibroso, o que apresentou maior influência no seu comportamento mecânico.
6. Comparada à liga eutética binárias Al-Ni, a liga Al-5,4%Ni-0,34%Co apresentou maiores valores de propriedades mecânicas para a mesma faixa de espaçamento fibroso em colônias de  $\text{Al}_3\text{Ni}$ , indicando a influência da adição de Co e da maior fração da fase  $\alpha$ -Al.
7. Apesar de ter maiores valores de dureza quando comparada a liga eutética binária Al-Co, a liga Al-5,4%Ni-0,34%Co apresentou dureza na mesma faixa da liga Al-5%Ni, indicando que o Co contribui pouco para o aumento da dureza na liga ternária.

8. A liga Al-5,4%Ni-0,34%Co apresenta menores valores de tensão de escoamento quando comparada com a liga aeroespacial Al-12%Si-0,1%Sc, entretanto o seu alongamento é muito superior, reduzindo a tendência de fraturas frágeis e demonstrando o potencial do seu estudo para aplicações aeroespaciais.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando os resultados obtidos, as conclusões apresentadas, e buscando uma maior compreensão das propriedades da liga estudada, as seguintes abordagens de pesquisa são sugeridas para trabalhos futuros:

- Estudar os mecanismos de fratura da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co para diferentes graus de refinamento microestrutural;
- Aprofundar a estudo do comportamento mecânico da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co com análises do seu desgaste em diferentes condições de refinamento microestrutural;
- Analisar a influência da temperatura nas propriedades mecânicas da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co;
- Investigar a corrosão eletroquímica da liga Al-5,4%Ni-0,34%Co para averiguar seu processo de deterioração, e estabelecer a influência da microestrutura nelas;
- Avaliar outras composições do sistema Al-Ni-Co, como uma liga hipereutética, para análise das mudanças da microestrutura, e conseqüentemente suas propriedades mecânicas.

## Referências

AKAMATSU, S., PLAPP, M. Eutectic and peritectic solidification patterns. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 20, n. 1, p. 46-54, 2016

BARCLAY, R. S.; KERR, H. W.; NIESSEN, P. Off-eutectic composite solidification and properties in Al-Ni and Al-Co alloys. **Journal of Materials Science**, v. 6, p. 1168-1173, 1971.

BARROS, A.; CRUZ, C.; BOTELHO, T.; SILVA, A.; CASTELETTI, L.; GARCIA, A.; CHEUNG, N. Dry Sliding Wear Features of an Al-20Sn-5Zn Alloy Affected by Microstructural Length Scales. **Lubricants**, v. 10, p. 352, 2022.

BARROS, A., CRUZ, C., SILVA, A. P., CHEUNG, N., GARCIA, A., ROCHA, O., MOREIRA, A. Horizontally solidified Al-3 wt% Cu-(0.5 wt% Mg) alloys: tailoring thermal parameters, microstructure, microhardness, and corrosion behavior. **Acta Metallurgica Sinica (English Letters)**, v. 32, p. 695-709, 2019.

BILLUR, C. A. Change of Thermoelectric, Magnetic, and Mechanical Properties of Al-Ni-Co Ternary Alloy Depending on Grain Size. **Physics of Metals and Metallography**, v. 124, n. 14, p. 1733-1744, 2023.

BOETTINGER, W. J., BANERJEE, D. K. Solidification. In: **Physical metallurgy**. Elsevier, 2014. p. 639-850.

BOUCHARD, D.; KIRKALDY, J. S. Prediction of dendrite arm spacings in unsteady-and steady-state heat flow of unidirectionally solidified binary alloys. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 28, n. 4, p. 651-663, 1997.

CALDERON-MORENO, J. M., YOSHIMURA, M. Microstructure and mechanical properties of quasi-eutectic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-ZrO<sub>2</sub> ternary composites rapidly solidified from melt. **Materials Science and Engineering: A**, v. 375, p. 1246-1249, 2004.

CARRARA, A. P., KAKITANI, R., GARCIA, A., CHEUNG, N. Effect of cooling rate on microstructure and microhardness of hypereutectic Al–Ni alloy. **Archives of Civil and Mechanical Engineering**, v. 21, p. 1-9, 2021.

CHANDA, B., POTNIS, G., JANA, P. P., DAS, J. A review on nano-/ultrafine advanced eutectic alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 827, p. 154226, 2020.

CLARKE, A. J., TOURET, D., SONG, Y., IMHOFF, S. D., GIBBS, P. J., GIBBS, J. W., ... KARMA, A. Microstructure selection in thin-sample directional solidification of an Al–Cu alloy: In situ X-ray imaging and phase-field simulations. **Acta Materialia**, v. 129, p. 203-216, 2017.

CZERWINSKI, F. Thermal stability of aluminum-nickel binary alloys containing the Al–Al<sub>3</sub>Ni eutectic. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 52, n. 10, p. 4342-4356, 2021.

ÇADIRLI, E., BÜYÜK, U., ENGIN, S., KAYA, H. Effect of silicon content on microstructure, mechanical and electrical properties of the directionally solidified Al–based quaternary alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 694, p. 471-479, 2017.

DENG, J., CHEN, C., LIU, X., LI, Y., ZHOU, K., GUO, S. A high-strength heat-resistant Al–5.7 Ni eutectic alloy with spherical Al<sub>3</sub>Ni nano-particles by selective laser melting. **Scripta Materialia**, v. 203, p. 114034, 2021.

DENNSTEDT, A., CHOUDHURY, A., RATKE, L., NESTLER, B. Microstructures in a ternary eutectic alloy: devising metrics based on neighbourhood relationships. In: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, 2016. p. 012025.

DING, R., DENG, J., LIU, X., WU, Y., GENG, Z., LI, D., ... ZHOU, K. Enhanced mechanical properties and thermal stability in additively manufactured Al–Ni alloy by Sc addition. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 934, p. 167894, 2023.

ESKIN, DM G.; TOROPOVA, L. S. Tensile and elastic properties of deformed heterogeneous aluminum alloys at room and elevated temperatures. **Materials Science and Engineering: A**, v. 183, n. 1-2, p. L1-L4, 1994.

ESPEAU, P., ROBLES, L., CUEVAS-DIARTE, M. A., MONDIEIG, D., HAGET, Y. Thermal cycling of molecular alloys and eutectics containing alkanes for energy storage. **Materials research bulletin**, v. 31, n. 10, p. 1219-1232, 1996.

FLEMINGS, M C. Behavior of metal alloys in the semisolid state. **Metallurgical transactions A**, v. 22, n. 5, p. 957-981, 1991.

GAN, Z., WU, H., SUN, Y., SU, Y., WANG, Y., WU, C., LIU, J. 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.

GARCIA, A. **Solidificação: fundamentos e aplicações**. Editora da UNICAMP, 2007.

GLORIA, A.; MONTANARI, R.; RICHETTA, M.; VARONE, A. Alloys for Aeronautic Applications: State of the Art and Perspectives. **Metals**, v. 9, p. 662, 2019.

GÜNDÜZ, M.; ÇADIRLI, E. Directional solidification of aluminium–copper alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 327, n. 2, p. 167-185, 2002.

HALL, E. O. The deformation and ageing of mild steel: III discussion of results. **Proceedings of the Physical Society. Section B**, v. 64, p. 747-753, 1951.

IVEKOVIĆ, A., OMIDVARI, N., VRANCKEN, B., LIETAERT, K., THIJS, L., VANMEENSEL, K., KRUTH, J. P. Selective laser melting of tungsten and tungsten alloys. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 72, p. 27-32, 2018.

JACKSON, K. A.; HUNT, J. D. Lamellar and rod eutectic growth. In: **Dynamics of Curved Fronts**. Academic Press, 1988, p. 363-376.



KAKITANI, Rafael. **Solidificação Transitória das Ligas Al-11%Si e Eutética Al-11%Si-5%Ni**: parâmetros Térmicos, Microestrutura e Propriedades Mecânicas. 2017. 1 recurso online (127 p.) Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas, SP.

KAKITANI, R., CRUZ, C. B., LIMA, T. S., BRITO, C., GARCIA, A., CHEUNG, N. Transient directional solidification of a eutectic Al–Si–Ni alloy: Macrostructure, microstructure, dendritic growth and hardness. **Materialia**, v. 7, p. 100358, 2019.

KAKITANI, R., DE GOUVEIA, G. L., GARCIA, A., CHEUNG, N., SPINELLI, J. E. Thermal analysis during solidification of an Al–Cu eutectic alloy: interrelation of thermal parameters, microstructure and hardness. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 137, p. 983-996, 2019.

KAKITANI, R., REYES, R. V., GARCIA, A., SPINELLI, J. E., CHEUNG, N. 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.

KAYA, H. A. S. A. N., BÖYÜK, U., ÇADIRLI, E., MARAŞLI, N. Measurements of the microhardness, electrical and thermal properties of the Al–Ni eutectic alloy. **Materials & Design**, v. 34, p. 707-712, 2012.

KOVACOVA, K., GRMAN, D. Directionally Solidified Ternary Eutectical Al-Ni-Co Alloy. **Kovove Materialy**, v. 14, n. 6, p. 723-731, 1976.

KURZ, W.; FISHER, D. J. Fundamentals of solidification. **Trans. Tech. Aedermannsdorf, Switzerland**, p. 85, 1989.

KWON, S. Y., SHIN, D., MICHI, R. A., POPLAWSKY, J. D., WANG, H., YANG, Y., ... PLOTKOWSKI, A. 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.

LEKATOU, A. G., SFIKAS, A. K., SIOULAS, D., KANDERAKIS, A. Sliding wear performance of Al–Co alloys fabricated by vacuum arc melting and correlation with their microstructure. **Materials Chemistry and Physics**, v. 276, p. 125411, 2022.

LI, J., TANG, Y. L., SHEN, N., PAN, W. Effects of solidification kinetics on phase selection of Ni–Al alloys. **Journal of alloys and compounds**, v. 329, n. 1-2, p. 157-161, 2001.

LI, S. S., YUE, X., LI, Q. Y., PENG, H. L., DONG, B. X., LIU, T. S., ..., JIANG, Q. C. Development and applications of aluminum alloys for aerospace industry. **Journal of Materials Research and Technology**, 2023.

LIMA, J. C. C. D. O., PINTO, M. A. C., MIGON, M. N., MONTORO, G. C. F., ALVES, M. D. F. A cadeia aeronáutica brasileira e o desafio da inovação. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, n. 21, p. 31-55, mar. 2005

MACHADO, P. A. B., DO VALE QUARESMA, J. M., GARCIA, A., DOS SANTOS, C. A. Investigation on machinability in turning of as-cast and T6 heat-treated Al-(3, 7, 12%) Si-0.6% Mg alloys. **Journal of Manufacturing Processes**, v. 75, p. 514-526, 2022.

MILLIGAN, B. K., ROY, S., HAWKINS, C. S., ALLARD, L. F., SHYAM, A. Impact of microstructural stability on the creep behavior of cast Al–Cu alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 772, p. 138697, 2020.

MIRIHANAGE, W. U., DAI, H., DONG, H., BROWNE, D. J. Computational modeling of columnar to equiaxed transition in alloy solidification. **Advanced Engineering Materials**, v. 15, n. 4, p. 216-229, 2013.

MOHAMMED, T. W.; TAHA, D. Y.; ABDUL-ILAH, R. R. Evaluation of composite material used in the wings of typical airplane based on stress analysis. **European Journal of Engineering and Technology Research**, v. 3, n. 11, p. 37-41, 2018.

MOHANTY, U. K; SARANGI, H. Solidification of metals and alloys. **Casting Processes and Modelling of Metallic Materials**, p. 19-40, 2020.

OBARA, T. J., MINEI, R. O., KAKITANI, R., SPINELLI, J. E., GARCIA, A., CHEUNG, N. Solidification microstructure and mechanical properties of an Al-11wt% Si alloy modified with Nb and Sb. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 181, p. 111521, 2023.

PALCUT, M., PRIPUTEN, P., ŠALGÓ, K., JANOVEC, J. Phase constitution and corrosion resistance of Al–Co alloys. **Materials Chemistry and Physics**, v. 166, p. 95-104, 2015.

PEREZ, N. Solidification. **Phase Transformation in Metals: Mathematics, Theory and Practice**, p. 117-206, 2020.

PETCH, N.J. The cleavage strength of polycrystals. **Journal of the Iron and Steel Institute**, v. 174, p. 25-28, 1953.

RAMBABU, P. P. N. K. V., ESWARA PRASAD, N., KUTUMBARAO, V. V., WANHILL, R. J. H. Aluminium alloys for aerospace applications. **Aerospace Materials and Material Technologies: Volume 1: Aerospace Materials**, p. 29-52, 2017.

RODRIGUES, A. V., LIMA, T. S., VIDA, T. A., BRITO, C., GARCIA, A., CHEUNG, N. Microstructure features and mechanical/electrochemical behavior of directionally solidified Al– 6wt.% Cu– 5wt.% Ni alloy. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 31, n. 6, p. 1529-1549, 2021.

RUXANDA, R., BELTRAN-SANCHEZ, L., MASSONE, J., STEFANESCU, D. M. On the eutectic solidification of spheroidal graphite iron: an experimental and mathematical modeling approach. **TRANSACTIONS-AMERICAN FOUNDRYMENS SOCIETY**, p. 1037-1037, 2001.

SANKANIT, P.; UTHAISANGSUK, V.; PANDEE, P. Tensile properties of hypoeutectic Al-Ni alloys: Experiments and FE simulations. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 889, p. 161664, 2021.

SILVA, C., BARROS, A., RODRIGUES, A. V., KAKITANI, R., SOARES, T., GARCIA, A., CHEUNG, N. Microstructure and Tensile Strength of an Al-Si-Fe-V Alloy: Vanadium and Solidification Thermal Parameters as Recycling Strategies. **Sustainability**, v. 14, p. 13859, 2022.

SILVA, C. A., KAKITANI, R., CANTÉ, M. V., BRITO, C., GARCIA, A., SPINELLI, J. E., CHEUNG, N. Microstructure, phase morphology, eutectic coupled zone and hardness of Al Co alloys. **Materials Characterization**, v. 169, p. 110617, 2020.

SIQUEIRA, C. A.; CHEUNG, N.; GARCIA, A., Solidification thermal parameters affecting the columnar-to-equiaxed transition, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 33, n. 7, p. 2107-2118, 2002.

STRICKLAND, J.; NENCHEV, B.; DONG, H. On directional dendritic growth and primary spacing—A review. **Crystals**, v. 10, n. 7, p. 627, 2020.

SUN, Y., HUNG, C., HEBERT, R. J., FENNESSY, C., TULYANI, S., AINDOW, M. Eutectic microstructures in dilute Al-Ce and Al-Co alloys. **Materials Characterization**, v. 154, p. 269-276, 2019.

TIWARY, C. S., PANDEY, P., SARKAR, S., DAS, R., SAMAL, S., BISWAS, K., CHATTOPADHYAY, K. Five decades of research on the development of eutectic as engineering materials. **Progress in Materials Science**, v. 123, p. 100793, 2022.

WANG, K., WEI, M., LIAO, Z., JIN, S., WAN, B., LEI, Z., LI, W. 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.

WANG, L., GAO, L., SHEN, J., ZHANG, Y., WANG, T., WANG, Z., ... ZHANG, G. Microstructure evolution of NiAl–Cr (Mo) planar eutectic lamellar structure during high temperature treatment. **Journal of Materials Research**, v. 33, n. 22, p. 3689-3699, 2018.

WANG, Y.; CACCIAMANI, G. Experimental investigation and thermodynamic assessment of the Al-Co-Ni system. **Calphad**, v. 61, p. 198-210, 2018.

WANG, Y; ZHAO, G. Hot extrusion processing of Al–Li alloy profiles and related issues: a review. **Chinese Journal of Mechanical Engineering**, v. 33, n. 1, p. 64, 2020.

YAN, A., ATIF, A. M., WANG, X., LAN, T., WANG, Z. The microstructure and cracking behaviors of pure molybdenum fabricated by selective laser melting. **Materials**, v. 15, n. 18, p. 6230, 2022.

ZHANG, J., FENG, J., ZUO, L., YE, B., KONG, X., JIANG, H., DING, W. Effect of Sc microalloying addition on microstructure and mechanical properties of as-cast Al–12Si alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 766, p. 138343, 2019.

ZHANG, X., CHEN, Y., HU, J. Recent advances in the development of aerospace materials. **Progress in Aerospace Sciences**, v. 97, p. 22-34, 2018.

ZHUANG, Y. X., ZHANG, X. M., ZHU, L. H., & HU, Z. Q. Eutectic spacing and faults of directionally solidified Al–Al<sub>3</sub>Ni eutectic. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 2, n. 1, p. 37-39, 2001.