UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA E DE MATERIAIS

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MECÂNICA DA LIGA 354.0 COM ADIÇÕES DE CÉRIO E ZIRCÔNIO

WILLIAM LEMOS BEVILAQUA

Dissertação para Obtenção do Título de Mestre
em Engenharia

Porto Alegre
2016

WILLIAM LEMOS BEVILAQUA

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MECÂNICA DA LIGA 354.0 COM ADIÇÕES DE CÉRIO E ZIRCÔNIO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Orientador: Prof. Dr. Afonso Reguly

Porto Alegre

2016

CIP - Catalogação na Publicação

Bevilaqua, William Lemos
CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MECÂNICA DA LIGA 354.0 COM ADIÇÕES DE CÉRIO E ZIRCÔNIO / William Lemos Bevilaqua. -- 2016.
146 f.

Orientador: Afonso Reguly.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2016.

1. Liga 354.0. 2. Cério. 3. Zircônio. 4. Microestrutura. 5. Propriedades mecânicas. I. Reguly, Afonso, orient. II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

WILLIAM LEMOS BEVILAQUA

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MECÂNICA DA LIGA 354.0 COM ADIÇÕES DE CÉRIO E ZIRCÔNIO

Esta dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração em Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Aprovado em: 17/10/2016

Banca Examinadora:

Prof. Dr. André Ronaldo Froehlich (Unisinos)

Prof. Dr. Inácio da Fontoura Limberger (UFSM)

Prof. Dr. Rafael Menezes Nunes (UFRGS)

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Coordenador do PPGE3M

Dedico este trabalho aos meus pais, Inez Lemos Bevilaqua e Jucemar Juarez Bolzan Bevilaqua.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por sempre me dar força para seguir em frente e por mais essa etapa vencida em minha vida;

A minha família, especialmente aos meus pais Inez e Jucemar, que sempre estiveram presentes e dando apoio emocional;

Ao Prof. Dr. Afonso Reguly pela orientação e também por me aceitar em seu grupo de pesquisa;

Ao Prof. Dr. André Ronaldo Froehlich pela confiança depositada e motivação para realização deste trabalho de pesquisa;

Ao Prof. Dr. Luciano Caldeira Vilanova pela carta de recomendação e também a todo o apoio e motivação durante o período de graduação;

Ao Prof. Dr. Inácio da Fontoura Limberger pela confiança, conhecimentos compartilhados e também pela carta de recomendação;

A Eduardo Moreira pela amizade e substancial apoio na etapa final do mestrado;

A Capes pelo auxílio financeiro durante o período inicial do mestrado;

Aos colegas Professores Miguel Guilherme Antonello e Edson Hikaro Aseka por me substituírem nos períodos em que estive ausente do CTISM;

Um agradecimento especial vai para o Prof. Dr. Cristiano José Scheuer, pelas incontáveis vezes em que me substituiu nas atividades docentes, permitindo assim que eu pudesse desenvolver a parte experimental do trabalho de pesquisa;

Ao Prof. Dr. Rafael Menezes Nunes, pelo apoio prestado nos ensaios de Difratometria de Raios-X;

Ao Doutorando Antônio Ricardo Stadtländer, pela paciência e o tempo disponibilizado para acompanhar a fabricação das ligas experimentais enquanto estive ausente do laboratório;

A empresa Master Power Borghetti Turbos e Sistemas Automotivos Ltda, por apoiar esta pesquisa e também pela fabricação das ligas experimentais;

A Lorenzo Marzari Félix pelo apoio durante o tempo de mestrado;

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pelo conhecimento compartilhado;

A Alzira e Araci pelo acolhimento durante o período que estive em Porto Alegre;

A Amanda Rehbein pelo apoio e motivação durante o tempo de graduação;

Aos colegas do grupo GAF pelos conhecimentos compartilhados;

Ao Carlos Benetti pela usinagem dos corpos de prova;

Aos colegas do grupo GEM pelo suporte prestado para a realização dos ensaios de tração;

Ao Colégio Técnico Industrial de Santa Maria e a Universidade Federal de Santa Maria por prezar pela qualificação de seu corpo docente;

Por fim a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 1
1.1 Justificativa 2
1.2 Objetivos da pesquisa 3
1.3 Estrutura da dissertação 4
2 REVISÃO DE LITERATURA 5
2.1 Ligas de alumínio fundidas 5
2.1.1 Características gerais 5
2.2 Propriedades gerais da liga 354.0 7
2.3 Tratamentos térmicos 9
2.3.1 Tratamento térmico de solubilização 9
2.3.2 Resfriamento 14
2.3.3 Tratamento térmico de precipitação 16
2.3.3.1 Introdução 16
2.3.3.2 Efeito do cobre 22
2.3.3.3 Efeito do magnésio 24
2.3.3.4 Ligas Al-Si-Cu-Mg 26
2.4 Efeitos da adição de Ce em ligas de alumínio 27
2.5 Efeito da adição de Zr em ligas de alumínio 32
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 44
3.1 Determinação da concentração de elementos microligantes 45
3.2 Processo de fundição das ligas 45
3.3 Análises no estado bruto de fusão 49
3.4 Tratamento térmico 50
3.4.1 Preparação das amostras e sistemas para tratamento térmico 50
3.4.2 Tratamento térmico de solubilização 51
3.4.3 Tratamento térmico de precipitação 52
3.5 Análise macroestrutural 53
3.6 Análise microestrutural 53
3.6.1 Microscopia óptica 53
3.6.2 Análise microestrutural quantitativa 54
3.6.3 Microscopia eletrônica de varredura 56
3.6.4 Difratometria de raios-X 56
3.7 Caracterização mecânica 57
3.7.1 Dureza Brinell 57
3.7.2 Microdureza Vickers 57

3.7.3 Ensaio de tração 57
3.7.3.1 Máquina de ensaios 58
3.7.3.2 Corpos de prova 58
3.7.3.3 Sistema de ensaios para altas temperaturas 61
3.7.3.4 Análise da superfície de fratura 63
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 64
4.1 Análises na condição bruto de fusão 64
4.1.1 Composição química 64
4.1.2 Macroestrutura 66
4.1.3 Microestrutura 68
4.1.4 Dureza 77
4.1.5 Sumário das caracterizações na condição bruto de fusão 79
4.2 Análises na condição solubilizado 80
4.2.1 Dureza 80
4.2.2 Evolução microestrutural durante a solubilização 82
4.2.3 Sumário das caracterizações na condição como solubilizado 87
4.3 Análises nas condições T4 e T6 88
4.3.1 Envelhecimento natural (T4) 88
4.3.2 Envelhecimento artificial (T6) 90
4.3.3 Difração de raios-X 94
4.3.4 Microdureza 96
4.3.5 Sumário das caracterizações nas condições T4 e T6 98
4.4 Propriedades mecânicas 98
4.4.1 Propriedades mecânicas a temperatura ambiente 99
4.4.2 Propriedades mecânicas em altas temperaturas 102
4.4.3 Análise da superfície de fratura 108
4.4.4 Sumário da caracterização de propriedades mecânicas 114
5 CONCLUSÕES 115
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 116
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 117

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Distribuição dos produtos de alumínio fundido fabricados por (a) fundição de alta pressão, e b) fundição em molde permanente ou em areia. 5
Figura 2. Diagrama de equilíbrio parcial para ligas alumínio-cobre, com faixas de temperaturas para operações de tratamentos térmicos. 10
Figura 3. Variação na porcentagem de Al_2Cu não dissolvido em função do tempo de solubilização na faixa de 480 a 540 °C. 11
Figura 4. Processo de fusão da fase Al_2Cu em amostras solubilizadas a 540 °C: (a) fusão inicial (flechas) na amostra aquecida a 540 °C e resfriada imediatamente; (b) após 2 h, mostrando coexistência massiva de Al_2Cu com fases de Si e α-Fe; (c) após 8h, mostrando a fase desestruturada e (d) após 24 h, mostrando a presença de cavidades e partículas desestruturadas (setas indicam a fase Al_2Cu não dissolvida). 12
Figura 5. Efeito do tempo de envelhecimento artificial a 160 °C e solubilização a 540 °C sobre a tensão de escoamento da liga Al7%Si0,6%Mg. 13
Figura 6. Microestrutura de uma liga Al-Si: (a) na condição como fundido e (b) após tratamento térmico e antes do resfriamento (540 °C, 10 horas). 14
Figura 7. Resistência a tração máxima para oito ligas em função da taxa de resfriamento média durante a têmpera. 15
Figura 8. Curvas de endurecimento por precipitação para ligas binária resfriada em água a 100 °C, envelhecidas naturalmente em (a), e artificialmente em (b). 18
Figura 9. Micrografia eletrônica de transmissão de uma liga Al-1,54Cu (com simulações de imagens realizadas em software mostradas na parte superior da imagem) resfriada em água próxima ao ponto de fusão e envelhecida a 100 °C por 30 h, mostrando: (A) monocamadas de zonas GP, (C) Precipitados θ”, e (B) um estágio intermediário entre A e C. 19
Figura 10. Modelos de estruturas cristalinas mostrando (a) Zonas GP, (b) fase θ”, (c) fase θ’ e (d) fase θ (Al_2Cu) que podem precipitar em um liga binária Al-Cu envelhecida. Esferas brancas representam os átomos de cobre e esferas pretas representam átomos de alumínio. 20
Figura 11. Relação de interface entre matriz e precipitados. 21
Figura 12. (a) Micrografia mostrando o tamanho da zona livre de precipitados em um liga Al-4Zn-3Mg, envelhecida por 24 h a 150 °C; (b)representação do perfil de vacâncias adjacentes ao contorno de grão em ligas temperadas. 22

Figura 13. Influência do teor de Cu na dureza da liga em diferentes tempos de envelhecimento a 180 °C. 22
Figura 14. Dureza Vickers em função do tempo de envelhecimento a 160 °C para diferentes adições de Cu. 23
Figura 15. Durezas das ligas AlSiCu e AlSiCuMg em função do tempo de envelhecimento a 160 °C. 24
Figura 16. Variação de dureza em ligas solubilizadas a 515 °C por 8 h e envelhecidas a 180 °C por até 100 horas, com diferentes concentrações de Mg. 25
Figura 17. (a) Curvas de envelhecimento para uma liga Al-Si-Cu-Mg em diferentes temperaturas; (b) Resistência a tração máxima e alongamento para uma liga Al-Si-Cu-Mg envelhecida a 175 °C em diferentes tempos. 26
Figura 18. Diagrama de equilíbrio de fase do sistema binário Al-Ce. 28
Figura 19. Dureza Vickers das ligas 2519A (padrão e modificadas com Ce) envelhecidas a 165 °C em diferentes tempos. 30
Figura 20. Micrografias ópticas da fase AlCuSiCe processadas em vários estágios de homogeneização: (a) 470 °C por 3 h; (b) 470 °C por 6 h; (c) 570 °C por 6 h; (d) 570 por 24 h. 32
Figura 21. Diagrama de equilíbrio de fase do sistema binário Al-Zr. 33
Figura 22. Exemplos de dispersóides nas ligas (a) 2024; (b) 6013; (c) 7075; (d) 7050; e (e) 3004. 34
Figura 23. Dureza das ligas A319 como solubilizadas, após tratamentos térmicos em diferentes tempos. 36
Figura 24. Variação da dureza em com o tempo de envelhecimento para as ligas solubilizadas por 8 horas (a) e 24 horas (b). 37
Figura 25. (a) Variação do tamanho de grão no alumínio fundido com o incremento da adição de Zr; (b) Micrografias das ligas de alumínio fundidas contendo diferentes porcentagens de Zr: (a) Al puro, (b) 0,1%Zr, (c) 0,2%Zr, (d) 0,3%Zr. 39
Figura 26. Efeito da taxa de resfriamento e elementos refinadores sobre (a) tamanho médio de grão e (b) espaçamento dendrítico. 40
Figura 27. (a) Desenho esquemático apresentando a vista explodia dos componentes do molde utilizado para fundição por gravidade, e (b) detalhamento do molde (dimensões em mm). 46
Figura 28. Desenho com dimensões do lingote obtido pelo processo de fundição por gravidade em molde permanente. 48

Figura 29. Desenho esquemático apresentando a ordem correspondente de obtenção dos corpos de prova (lingotes). 48
Figura 30. Macrografia da seção longitudinal do lingote, indicando os locais de análise na condição bruto de fusão e regiões descartadas. 49
Figura 31. Perfil de temperatura das amostras para temperaturas de solubilização de 525 °C em (a), e envelhecimento artificial de 200 °C em (b), registados a taxa de 1 Hz pelo sistema de aquisição de dados. 51
Figura 32. Imagens processadas (binarizadas) no software ImageJ para cálculo da fração de partículas de segunda fase: estado bruto de fusão em (a) e após tratamento térmico T6 (b). 54
Figura 33. Micrografia mostrando a técnica de medição do espaçamento dendrítico secundário (λ_2). 55
Figura 34. Dimensões do corpo de prova usinado para ensaio de tração conforme ASTM E8-E8M. 59
Figura 35. (a) Ilustração da disposição dos corpos de prova no lingote, e (b) macrografia mostrando seu posicionamento na seção longitudinal (sem massalote). 59
Figura 36. Representação esquemática do suporte utilizado para tratamentos térmicos dos corpos de prova, indicando a localização do termopar de referência. 60
Figura 37. Representação esquemática do sistema de ensaios para altas temperaturas. 62
Figura 38. Desenho esquemático apresentando o método para fixação do termopar no corpo de prova. 63
Figura 39. Macroestrutura da seção longitudinal dos lingotes na condição bruto de fusão com diferentes porcentagens de zircônio e teores fixos de cério. 67
Figura 40. Ampliação da macroestrutura dos lingotes apresentando em destaque os gradientes nos tamanhos de grão entre as regiões do núcleo e superfície. 68
Figura 41. Microestruturas das ligas C1, C2, C3 e C4 na condição bruto de fusão em diferentes regiões do lingote. Reagente: Keller. 69
Figura 42. Morfologia das partículas de Al-Si nas ligas C1, C2, C3 e C4. 70
Figura 43. Tamanho de grão da fase primária Alα entre o núcleo e a superfície do lingote em função da concentração de zircônio para as ligas C1, C2, C3 e C4. 72
Figura 44. Espaçamento dendrítico secundário calculados entre o núcleo e a superfície do lingote em função da concentração de zircônio nas ligas C1, C2, C3 e C4. 73
Figura 45. Porcentagem de partículas intermetálicas na matriz em função da adição de Zr nas ligas C1, C2, C3 e C4. 74

Figura 46. Microestruturas em MEV das ligas: a-C1; b-C2; c-C3; d-C4 na condição bruto de fusão, indicando os principais intermetálicos presentes na matriz: Ataque por Keller. 75
Figura 47. Dureza Brinell em função da adição de zircônio para as ligas C1, C2, C3 e C4 na condição bruto de fusão. 77
Figura 48. Microdureza Vickers da fase primária Alα em função da adição de zircônio para as ligas C1, C2, C3 e C4 na condição bruto de fusão. 79
Figura 49. Dureza Brinell em função do tempo e temperatura de solubilização. (Dureza no tempo 0 remete a condição bruto de fusão). 82
Figura 50. Microestruturas das ligas C1 (a); C2 (b); C3 (c); C4 (d), após solubilização a 525 °C durante 8 horas. Ataque por Keller. 83
Figura 51. Microestruturas das ligas C1 (a); C2 (b); C3 (c); C4 (d), após solubilização a 525 °C durante 12 horas. Ataque por Keller. 83
Figura 52. Microestruturas das ligas C1 (a); C2 (b); C3 (c); C4 (d), após solubilização a 525 °C durante 24 horas. Ataque por Keller. 84
Figura 53. Percentual comparativo de fases intermetálicas presentes na condição bruto de fusão e após solubilização a 525 °C por 12 horas para as ligas C1, C2, C3 e C4. 85
Figura 54. Micrografias em MEV apresentando as fases intermetálicas presentes na matriz após tratamento térmico de solubilização de 12 horas a 525 °C. Note que as micrografias estão com diferentes aumentos. 86
Figura 55. Morfologia e composição química da fase intermetálica (indicada pela seta) localizada na liga C2 solubilizada por 12 horas a 525 °C. 87
Figura 56. Evolução dos perfis de dureza Brinell para as ligas C1, C2, C3 e C4, após solubilização a 525 °C por 12 horas e permanência a temperatura ambiente. 89
Figura 57. Evolução dos perfis de dureza Brinell em função do tempo e temperatura na condição T6. 91
Figura 58. Difratogramas obtidos para as ligas C1, C2, C3 e C4 na condição bruto de fusão. 94
Figura 59. Difratogramas obtidos para as ligas C1, C2, C3 e C4 na condição T6 (180 °C por 8 horas). 95
Figura 60. Microdureza da fase Alα nas condições como fundido, envelhecido naturalmente (T4) e artificialmente (T6 – 180 °C por 8 horas). 97
Figura 61. Curvas tensão-deformação de engenharia na temperatura ambiente para as ligas C1, C2, C3 e C4 na condição bruto de fusão e têmpera T6. Taxa de deformação do ensaio de 0,005 $mm.s^{-1}$. 101

Figura 62. Tensão de escoamento em função da concentração de Zr para as ligas C1, C2, C3 e C4, ensaiadas nas condições bruto de fusão e T6 a temperatura ambiente. Note que para a liga C4 não foi possível calcular a tensão de escoamento na condição T6. 101
Figura 63. Curvas tensão-deformação de engenharia obtidas em diferentes temperaturas para as ligas C1, C2, C3 e C4 na condição de têmpera T6. Taxa de deformação do ensaio de 0,005 $mm.s^{-1}$. 105
Figura 64. Tensão de escoamento em função da temperatura de ensaio para as ligas C1, C2, C3 e C4 na condição de têmpera T6. 108
Figura 65. Superfícies de fratura dos corpos de prova rompidos a temperatura ambiente para as ligas C1, C2, C3 e C4 nas condições bruto de fusão e T6, sob uma taxa de deformação de 0,005 $mm.s^{-1}$. Note o cisalhamento de algumas células dendríticas nas ligas modificadas marcadas por ■). 111
Figura 66. Superfícies de fratura dos corpos de prova rompidos em diferentes temperaturas para as ligas C1, C2, C3 e C4 na condição de têmpera T6 e sob uma taxa de deformação de 0,005 $mm.s^{-1}$. Note que os vazios estão apontados por setas. 113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparativo das propriedades gerais da liga 354.0 com outras ligas fundidas em molde permanente da família 3xx.x. 8
Tabela 2. Propriedades mecânicas da liga 354.0 fabricada por fundição em molde de areia em várias temperaturas. 8
Tabela 3. Codificação das ligas e concentrações de Ce e Zr utilizadas na 354.0. 45
Tabela 4. Condições de temperatura e tempo aplicados nos tratamentos térmicos de solubilização. 52
Tabela 5. Condições de temperatura e tempo aplicados nos tratamentos térmicos T6. 52
Tabela 6. Condições de processamento da liga e temperaturas utilizadas nos ensaios de tração. 58
Tabela 7. Resultado das análises químicas realizadas nas corridas fabricadas. 65
Tabela 8. Densidades obtidas na condição bruto de fusão. 65
Tabela 9. Análise de composição química por EDS das fases intermetálicas formadas por Ce e Zr encontradas nas ligas C2, C3 e C4 na condição bruto de fusão. Elementos residuais no mischmetal como La e outras terras raras não foram considerados na fração total de peso dos intermetálicos. 76
Tabela 10. Comparativo das composições químicas das fases contendo Ce e Zr para a liga C3 nas condições bruto de fusão e após têmpera T6. Os resultados são apresentados como máximo (máx) e mínimo (mín) de cinco análises em intermetálicos distintos. 93
Tabela 11. Propriedades mecânicas obtidas em altas temperaturas para a liga 354.0 modificada com 0,3%Ce e 0,27%Zr na condição T6 em comparação com outras ligas da série 3xx.x de uso na indústria automotiva. 107

LISTA DE ABREVIATURAS

AA	*Aluminum Association* (Associação do alumínio)
AISI	*American Iron and Steel Institute* (Instituto Americano do Ferro e Aço)
ASM	*American Society of Materials* (Sociedade Americana de Materiais)
ASTM	*American Society for Testing Materials*
AWG	*American Wire Gauge* (Referente a unidade americana para padronização de fios e cabos elétricos)
C1	Referente a corrida 1 (0%Ce / 0%Zr)
C2	Referente a corrida 2 (0,3%Ce / 0,16%Zr)
C3	Referente a corrida 3 (0,3%Ce / 0,27%Zr)
C4	Referente a corrida 4 (0,3%Ce / 0,36%Zr)
CNC	Comando numérico computadorizado
CP	Corpo de prova
CTISM	Colégio Técnico Industrial de Santa Maria
Dpi	*Dots Per Inch* (Pontos por polegada)
DRX	Difração de raios X
EDS	*Energy Dispersed Spectroscopy* (Espectroscopia por Energia Dispersiva)
GP	Zonas de Guinier e Preston
HB	*Hardness Brinell* (Dureza na escala Brinell)
HCl	Ácido clorídrico
HF	Ácido fluorídrico
HNO_3	Ácido nítrico
HV	*Hardness Vickers* (Dureza na escala Vickers)

J	Referente ao tipo de termopar
JCPDS	*Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (Comissão mista sobre normas em difração de pós)
K	Referente ao tipo de termopar
L	Referente a fase líquida durante o processo de solidificação
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
RES	Relês de estado sólido
SE	*Secondary Electrons* (Elétrons secundários)
SiC	Carbeto de silício
T4	Referente ao sistema de designação de têmpera
T5	Referente ao sistema de designação de têmpera
T6	Referente ao sistema de designação de têmpera
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UFSM	Universidade Federal de Santa Maria
WC	*Tungsten carbide* (Carboneto de tungstênio)
WDS	*Wavelength-dispersive X-ray spectrometry* (Espectroscopia de raios-X por dispersão de comprimento de onda)

LISTA DE SÍMBOLOS

$D_{Al\alpha}$	Tamanho de grão da fase Alα
A	Área da fase Alα
Alα	Fase primária de alumínio
Hz	Unidade de frequência
L	Comprimento da linha de intercepção em µm
n	Número de células interceptadas pela linha
Q	$Cu_2Mg_8Si_6Al_5$
S	Al_2CuMg
β	Mg_2Si
θ	Al_2Cu
λ	Referente ao comprimento de onda
λ_2	Referente ao espaçamento dendrítico secundário
ρ	Densidade em g/cm³

RESUMO

Considerando as crescentes aplicações das ligas fundidas de alumínio-silício em altas temperaturas e seu importante papel relacionado a redução do consumo de combustíveis fósseis no setor automotivo, este trabalho de pesquisa tem como principal objetivo investigar os efeitos da adição combinada de cério e zircônio na microestrutura e propriedades mecânicas da liga 354.0, visando sua otimização em temperaturas de trabalho elevadas. Para atender a este objetivo, foram desenvolvidas três ligas experimentais com adições constantes de Ce (0,3%) e crescentes de Zr (0,16; 0,27 e 0,36% em peso). Observações microestruturais e medições de dureza foram realizadas em todas as etapas de processamento (condições bruto de fusão, solubilizado, envelhecido naturalmente e artificialmente) buscando caracterizar o efeito destes elementos e também otimizar as etapas de tratamento térmico. Adicionalmente, ensaios de tração foram executados a temperatura ambiente e também a 175, 210, 245 e 275 °C na condição T6. A análise microestrutural na condição bruto de fusão revela que as adições combinadas de Ce e Zr, levaram a formação de novas fases intermetálicas na matriz, além de influenciar de forma significativa a orientação da rede de partículas de silício, sendo estas características ainda remanescentes após o tratamento térmico de solubilização. Em relação a resposta das ligas modificadas nas condições T4 e T6, a adição de Ce e Zr conduz a comportamentos distintos em relação a cinética de endurecimento devido a reação Ce-Cu durante a solidificação das ligas, a qual reduz substancialmente a quantidade de cobre disponível para endurecimento por precipitação. Considerando o incremento de Zr na composição química das ligas, este tem apenas o efeito de endurecimento por solução sólida, não afetando de forma significativa o processo de envelhecimento. Os resultados obtidos dos ensaios de tração realizados em diferentes temperaturas mostraram um desempenho superior na condição T6, principalmente utilizando concentrações de 0,27%Zr em ensaios conduzidos a 210 °C, apresentando um aumento na tensão limite de resistência de aproximadamente 6,7% em relação a liga padrão.

Palavras-chave: Liga 354.0. Cério. Zircônio. Microestrutura. Propriedades mecânicas, Altas temperaturas.

ABSTRACT

In view of increasing in cast aluminum-silicon alloys for high temperature applications and it´s important role for reduce fuel consumption in automotive industry, the aim of this research is investigated the effects of cerium and zirconium additions upon the microstructure and mechanical properties 354 alloy, aiming to improve high temperature behavior. To this goal, was development three experimental alloys with fixed cerium (0.3%) and increasing zirconium content (0.16; 0.27 and 0.36 wt.%). Microstructural observations and hardness measurements were performed in all process steps (as cast, solutionized, natural and artificial aged), for characterize effects of these elements and also optimize the steps of heat treatment. In addition, tensile tests were performed at room temperature and also 175, 210, 245 e 275 °C in the T6 condition. Microstructural analysis as cast condition leads the formation of new intermetallic phases in the matrix, and significantly modification in silicon particle network, which are still remains characteristics after solution heat treatment. In regarding the response of modified alloys under T4 and T6 conditions, the addition of Ce and Zr leads to different behavior in hardening kinetics due to Ce-Cu reaction during alloys solidification, which substantially reduces amount available copper for precipitation hardening. In despite increase of Zr in the chemical composition of the alloys, considering an increase of zirconium content in alloys, the only effect is solid solution strengthening, does not affecting the age process. Tensile properties in different temperatures show an increase in T6 condition for modify alloys with 0.27 wt.%, particularly in 210 °C, exhibits an increase that 6.7% compared with the standard alloy.

Keywords: Alloy 354.0. Cerium. Zirconium. Microstructure. Mechanical properties. High temperatures.

1 INTRODUÇÃO

Questões relacionadas a redução do consumo de combustíveis fósseis, e o consequente controle da emissão de poluentes em veículos automotores, tem sido o principal objetivo a ser atingido pela indústria automotiva nas últimas décadas, tendo este cenário influenciado significativamente sobre a escolha dos materiais aplicados neste setor (MILLER et al., 2000). Uma das alternativas para atender a estas demandas, e quem vem sendo consideravelmente aplicada, é o uso de ligas de alumínio para redução de peso de estruturas em geral. Contudo, além disso, um dos fatores de maior impacto no incremento de eficiência energética, é um aumento considerável na pressão média efetiva de propulsores de combustão interna, o que promove um consequente aumento da temperatura de trabalho em todos os componentes do trem de potência.

Neste contexto, as ligas de alumínio fundidas, as quais podem ter suas propriedades mecânicas otimizadas por tratamentos térmicos, apresentam limitações operacionais quando utilizadas em temperaturas acima da ordem de 150 °C. Os principais problemas envolvem a perda de estabilidade dimensional devido a fluência, e a redução das propriedades mecânicas.

Abordando essas questões, (HERNANDEZ-SANDOVAL et al., 2014; OUELLET; SAMUEL, 1999) explicam, que o mecanismo de endurecimento em ligas de alumínio ocorre pela precipitação cooperativa das partículas de Al_2Cu e Mg_2Si. Na condição de máxima dureza obtida no envelhecimento, essas partículas são metaestáveis e coerentes com a matriz. Um possível aumento da temperatura ou tempo de precipitação, causa um aumento do tamanho destas partículas, com a gradual mudança em sua composição química. Como resultado as fases de equilíbrio θ Al_2Cu e β Mg_2Si, na forma de partículas incoerentes, são responsáveis pela queda observada na resistência das ligas (OUELLET; SAMUEL, 1999).

Tendo em vista as limitações descritas anteriormente, a adição de pequenas quantidades de elementos que formam precipitados resistentes ao coalescimento, tem sido proposta para melhorar o desempenho das ligas de alumínio, frente a condições de trabalho mais severas. Recentemente, a adição de metais de transição como zircônio (Zr) e elementos de terras raras como o cério (Ce), tem apresentado efeitos positivos nas propriedades mecânicas em diversas ligas de alumínio fundidas e forjadas, implicando que estes elementos tenham o efeito de manter suas propriedades em temperaturas de trabalho acima da média. Embora alguns destes efeitos, sejam conhecidos, as pesquisas relacionadas, somente foram fortemente motivadas, devido as

demandas atuais dos setores energéticos, inserindo as ligas de alumínio em temperaturas mais elevadas de operação.

Em função das importantes aplicações na indústria automotiva, aliadas a excelente fundibilidade e propriedades mecânicas obtidas frente a tratamento térmicos, as ligas da série 3xx.x tem sido frequentemente estudadas, visando o aumento das propriedades mecânicas em temperaturas elevadas. Contudo, verificando-se os estudos existentes, constatou-se uma carência de trabalhos relacionados a liga 354.0, a qual responde por importantes aplicações na indústria automotiva, principalmente na fabricação de rotores de turbo-compressores, que atualmente, representam uma alternativa promissora para redução de consumo de combustíveis e emissões em motores de combustão interna.

Considerando o cenário exposto anteriormente, o presente trabalho de pesquisa tem como objetivo otimizar as propriedades mecânicas da liga 354.0, visando sua aplicação em componentes que operem em altas temperaturas. Sendo estudado a influência da adição de elementos formadores de precipitados estáveis no comportamento da liga frente a variações nos parâmetros de tratamentos térmicos.

1.1 Justificativa

A liga de alumínio fundida 354.0, pertencente à família de ligas Al-Si-Cu-Mg, responde por importantes aplicações no setor automotivo. Seu interesse em particular, é justificado por sua excelente fluidez, o que permite a fundição de componentes complexos e com paredes finas. Adicionalmente, a porcentagem apreciável de cobre e magnésio em sua composição química, a torna susceptível a tratamentos térmicos de endurecimento por precipitação.

Uma das aplicações específicas desta liga, é a fabricação de rotores para turbo-compressores automotivos, os quais durante seu regime de funcionamento, podem atingir temperaturas de trabalho de até 175 °C segundo (BASH, 2015a), patamar limite para liga 354.0 na condição de têmpera T6. Este autor ainda comenta, que o desenvolvimento de compressores de dois estágios para atender as necessidades de motores a diesel de médio e grande porte, submetem estes rotores a temperaturas que podem atingir até 260 °C. Além disso, (KASPRZAK; AMIRKHIZ; NIEWCZAS, 2014), explicam que os motores modernos requerem altas temperaturas de operação, geralmente acima de 250 °C, e pressões superiores a 180 bar, para satisfazer as demandas de redução do consumo de combustível e atender as normas de emissão de gases do efeito estufa.

Torna-se claro que as estratégias para aumento de eficiência energética na indústria automotiva afetam diretamente as condições de trabalho dos componentes fabricados em ligas de alumínio fundidas. Considerando que a liga 354.0, está diretamente inserida neste meio, e que existe poucos trabalhos experimentais abordando a otimização de suas propriedades em altas temperaturas, estudos adicionais tornam-se necessários. Adicionalmente, outra justificativa para pesquisas com foco no melhoramento da liga 354.0 são fatores econômicos nos setores de transporte, ou seja, a substituição das ligas de alumínio por outros materiais com maior classe de resistência mecânica, além de gerar maiores custos, também aumentam o número de operações de fabricação como conformação mecânica e usinagem.

Considerando as estratégias para aumento de desempenho das ligas fundidas em altas temperaturas, nas últimas décadas, uma grande quantidade de trabalhos científicos, mostram que adições isoladas de pequenas porcentagens de Ce ou Zr, promovem a precipitação de fases muito estáveis em temperaturas nas quais os precitados constituídos de Cu e Mg rapidamente coalesceriam. Além disso, também tem sido relatado, que adição de cério modifica a cinética de endurecimento em algumas ligas, aumentando a densidade de precipitados na matriz. Tendo em vista que a liga 354.0 pode ser endurecida por precipitação, a adição simultânea de cério e zircônio poderia causar alterações significativas na cinética e formação dos precipitados, promovendo melhor estabilidade da liga em altas temperaturas.

Desde modo, a principal motivação para desenvolvimento deste trabalho de pesquisa, é centrada no aumento de desempenho da liga 354.0, visado a otimização das propriedades para uso em altas temperaturas, atendendo as crescentes exigências por eficiência energética na indústria automotiva. Colaborando ainda com dados experimentais sobre o efeito da adição combinada de Ce e Zr em ligas de alumino fundidas da família Al-Si-Cu-Mg por meio de estudos comparativos com diferentes porcentagens destes elementos. Considerando também que o efeito desta combinação em ligas de alumínio fundidas não foi objeto de nenhum estudo até o presente momento, o que justifica a exclusividade do tema trabalho.

1.2 Objetivos da pesquisa

O presente trabalho de pesquisa tem como objetivo geral, investigar o efeito da adição combinada de cério e zircônio a liga de alumínio 354.0, visando sua otimização para aplicações em altas temperaturas. Os objetivos específicos a serem atingidos são:

(i) Fabricar ligas 354.0 experimentais com diferentes adições combinadas de cério e zircônio;

(ii) Avaliar a microestrutura e dureza das ligas experimentais na condição bruto de fusão;

(iii) Avaliar a evolução microestrutural e dureza das ligas experimentais durante o tratamento térmico de solubilização em diferentes tempos e temperaturas;

(iv) Avaliar a influência do tempo e temperatura na cinética de precipitação das ligas experimentais;

(v) Avaliar as propriedades mecânicas em altas temperaturas por meio de ensaios de tração;

(vi) Com base nos melhores resultados obtidos, determinar uma combinação Ce e Zr otimizada para uso na liga 354.0 em altas temperaturas.

1.3 Estrutura da dissertação

Esta dissertação encontra-se dividida em cinco capítulos, no qual o capítulo 1 apresentou uma breve abordagem ao tema estudado, e também a descrição do problema que justifica o presente estudo.

O capítulo 2 introduz uma revisão de literatura sobre ligas fundidas de alumínio, a metalurgia física envolvida nos tratamentos térmicos, e também resume o conhecimento geral do efeito da adição de cério e zircônio em ligas de alumínio.

O capítulo 3 aborda detalhadamente toda metodologia e o aparato experimental utilizados, bem como a formulação das ligas experimentais fabricadas e os tratamentos térmicos aplicados.

O capítulo 4 descreve os resultados e discussões quanto ao efeito da adição de Ce e Zr sobre a microestrutura e propriedades mecânicas em diferentes condições de processamento da liga e tratamentos térmicos.

O capítulo 5 finaliza a dissertação apresentando as principais conclusões e propondo sugestões para trabalhos futuros, visando a expansão da linha de pesquisa.

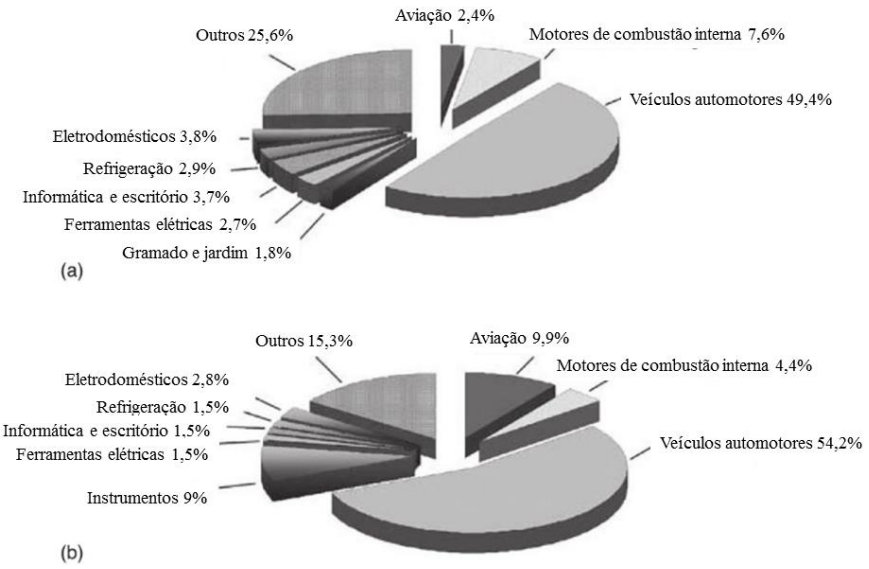
2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Ligas de alumínio fundidas

2.1.1 Características gerais

Fundições em alumínio são produzidas em uma grade faixa de ligas, mostrando uma ampla versatilidade nas características que podem ser obtidas, tendo mais de 100 composições registradas pela *Aluminum Association*, e mais de 300 ligas que estão em uso internacional (KAUFMAN; ROOY, 2004). Suas principais aplicações são concentradas nas indústrias automotiva, aeroespacial, transporte e defesa, onde continuamente estão substituindo as ligas ferrosas convencionais (GUO et al., 2014; LI et al., 2004). Adicionalmente, as demandas por produtos tecnológicos mais complexos e ecologicamente mais sustentáveis, são fatores para continua expansão do uso do alumínio (TOTTEN; MACKENZIE, 2003). Na Figura 1, é apresentada as aplicações de produtos fundidos por alta pressão, e em moldes de areia ou permanente. Pelos dados apresentados nesta figura, os principais campos de aplicação das ligas fundidas são centrados nos setores de transporte (veículos automotores, aviação e componentes de motores de combustão interna).

Figura 1. Distribuição dos produtos de alumínio fundido fabricados por (a) fundição de alta pressão, e b) fundição em molde permanente ou em areia.



Fonte: LUMLEY, 2010

Dentre as ligas com maior importância industrial, destacam-se as com adição de silício, cumprindo por 85 a 90% do total de peças de alumínio fundido para indústria automotiva (JONATHAN, 2003). Estas ligas são constantemente empregadas devido a sua alta fluidez, conferida pela presença de partículas eutéticas de Al-Si com volume relativamente grande. Além disso, apresentam alta resistência a corrosão, boa soldabilidade, além do fato da fase de silício reduzir tanto a contração durante o resfriamento como o coeficiente de expansão térmica nos produtos fundidos (POLMEAR; JOHN, 2005).

(PAVLOVIC-KRSTIC, 2010; SADROSSADAT; JOHANSSON, 2009) explicam que as propriedades mecânicas de ligas fundidas Al-Si, são determinadas por vários parâmetros microestruturais como tamanho de grão, espaçamento dendrítico secundário, o formato, tamanho e distribuição das fases secundárias ou compostos intermetálicos, a morfologia das partículas de silício (tamanho, formato e distribuição) e finalmente, os defeitos como porosidades, constituem uma importante regra no comportamento das ligas de alumínio sobre carregamentos estáticos e dinâmicos.

Também pode ser inferido, o grande potencial destas ligas para suprir as necessidades atuais indústria automotiva, devido a características específicas envolvendo alta relação peso/resistência, aumentando assim a desempenho mecânico e diminuindo o consumo de combustível nos veículos (VONČINA et al., 2011). Contudo, a necessidade de redução de peso em veículos modernos, conduz a altos carregamentos mecânicos e térmicos destas ligas, requerendo processos tecnologicamente mais avançados nas fundições (STADLER et al., 2013).

Outro aspecto relevante a ser observado em relação as ligas de alumínio fundidas, são as vantagens inerentes a fabricação de componentes com geometria complexa e com paredes finas, o que elimina a necessidade de operações posteriores de usinagem, atendendo as necessidades atuais de componentes fabricados por processos *near net shape*[1]. Fundições *near net shape* tem sido propostas para diversas ligas de alumínio como pode ser conferido em (EVANS; KEYTE; RICKS, 1993; GUO et al., 2014; KAUFMAN; ROOY, 2004).

O crescente interesse nas ligas de alumínio fundidas pela indústria nas últimas décadas, está diretamente relacionado às consideráveis melhorias nas tecnologias de fundição, devido ao emprego de técnicas modernas de processamento do metal liquido, que resultam em uma

[1] Processos *near net shape* são caracterizados principalmente pela fabricação de componentes por técnicas de manufatura sem remoção de cavaco, sendo o acabamento por corte reduzido ao mínimo, tendo como objetivos a redução do número de processos, minimizando custos e garantindo melhorias na qualidade do produto (SALVENDY, 2001).

redução drástica de impurezas não metálicas e tornam possíveis a fabricação de produtos fundidos de alta qualidade, com propriedades comparadas aos similares forjados (ZOLOTOREVSKY; BELOV; GLAZOFF, 2007). A adição de cobre e magnésio as ligas Al-Si, as tornam susceptíveis a tratamento térmicos de endurecimento por precipitação, promovendo uma aumento da resistência mecânica das ligas tanto em temperatura ambiente como em temperaturas acima de 190°C (ZAMANI, 2015), além de apresentar uma alta relação resistência/peso na condição tratada termicamente (WANG, 2013).

Finalizando (CÁCERES; SVENSSON; TAYLOR, 2003) ressaltam a importância destas ligas, e comentam que existem inúmeros trabalhos publicados sobre a formação da microestrutura na fundição e do efeito dos tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento sobre a microestrutura e propriedades das ligas Al-Si-Cu-Mg. Contudo, devido à grande faixa de composição química e propriedades mecânicas obtidas em ambos estados (bruto de fusão e tratada termicamente), são necessárias mais contribuições científicas para caracterizar por completo as ligas dessa família.

2.2 Propriedades gerais da liga 354.0

A liga de alumínio fundida com designação 354.0, pertencente à família de ligas Al-Si-Cu-Mg, as quais podem ter suas propriedades mecânicas aumentadas por meio de tratamento térmico de solubilização e envelhecimento artificial, devido à presença tanto de Cu como Mg em sua composição química. Dependendo do limite de impurezas pode ser classificada como uma liga de fundição *premium* (KAUFMAN; ROOY, 2004), ou seja, uma liga que apresenta propriedades mecânicas superiores e características microestruturais com elevado grau de refinamento. Além disso, devido ao conteúdo de silício, apresenta uma excelente fluidez, o que proporciona a fundição de peças com geometria complexa e paredes finas. Essas características, tornam a liga 354.0 preferível para produção de rotores para turbo compressores de motores a diesel.

As propriedades gerais da liga 354.0, são apresentadas na Tabela 1, e comparadas com outras ligas da série 3xx. Por meio desta tabela, é possível verificar que a 354.0 apresenta excelentes características em contraste com outras ligas comumente utilizadas para fundição de componentes automotivos como a 319.0 e 390.0. Sua soldabilidade e resistência a corrosão são reduzidas devido a presença de cobre, adicionalmente a algumas limitações em relação a sua usinabilidade, devido ao desgaste gerado nas ferramentas de corte promovido pelas partículas

de silício na matriz. São apresentadas na Tabela 2, as propriedades mecânicas da liga 354.0, como resistência a tração, tensão de escoamento e alongamento em diferentes temperaturas.

Tabela 1. Comparativo das propriedades gerais da liga 354.0 com outras ligas fundidas em molde permanente da família 3xx.x.

Legenda: 1 = Excelente; 5 = Ruim

Liga	Resistência ao trincamento a quente [a]	Estanqueidade	Fluidez [b]	Tendência a contração [c]	Resistência a corrosão [d]	Usinabilidade [e]	Soldabilidade [f]
354.0	1	1	1	1	3	3	2
319.0	2	2	2	2	3	3	2
332.0	1	2	1	2	3	4	2
356.0	1	1	1	1	2	3	2
357.0	1	1	1	1	2	3	2
359.0	1	1	1	1	2	3	1
A390.0	2	2	2	3	2	4	2

Fonte: ASM, 1990

(a) Habilidade da liga em resistir a tensões de contração enquanto resfria através de uma faixa de temperatura de fragilização.

(b) Habilidade do líquido de fluir rapidamente no molde e preencher seções finas.

(c) Redução do volume durante o resfriamento da liga, medido pela quantidade de material requerido de compensação na alimentação em forma de massalotes.

(d) Baseado na resistência da liga em um teste padrão de névoa salina.

(e) Classificação baseada na facilidade de corte, qualidade do acabamento, formação de cavaco e vida de ferramenta.

(f) Baseado na habilidade do material em ser soldado por fusão com material de adição da mesma liga.

Tabela 2. Propriedades mecânicas da liga 354.0 fabricada por fundição em molde de areia em várias temperaturas.

Têmpera	Temperatura de ensaio (°C)	Resistência a tração (MPa)	Tensão de escoamento (Mpa)	Alongamento em 50 mm
T6	-196	469	338	5
	-44	400	290	5
	-8	400	290	5
	24	379	283	6
	100	414	338	6
	150	290	241	6
	205	103	76	45
	260	59	41	65

Fonte: JOHN E. HATCH, 1984

2.3 Tratamentos térmicos

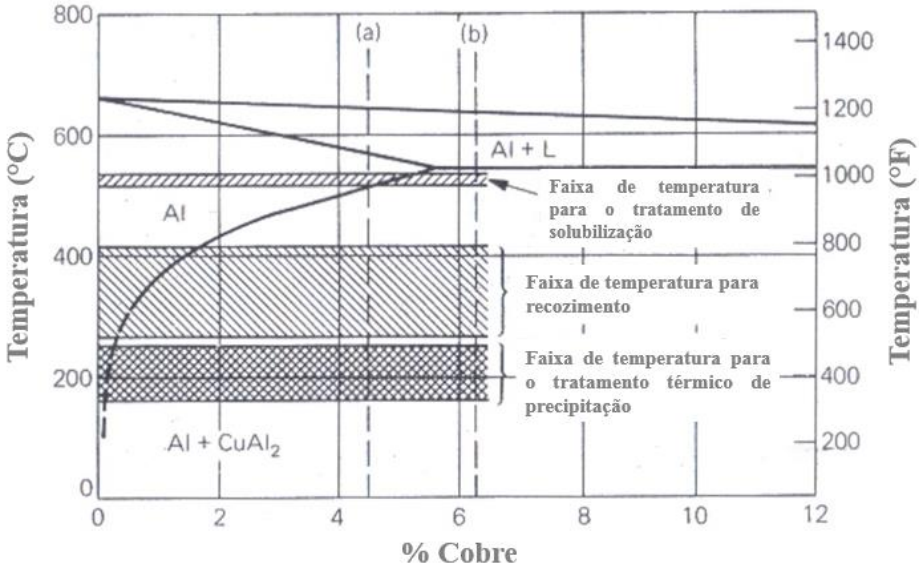
(POLMEAR; JOHN, 2005) explicam que o requisito básico para uma liga ser passível ao endurecimento por precipitação é apresentar uma diminuição da solubilidade sólida de um ou mais elementos com a diminuição da temperatura. Sendo assim o tratamento térmico normalmente envolve os seguintes estágios:

1. Tratamento térmico de solubilização a temperaturas relativamente altas dentro de uma região monofásica do diagrama de fases, para dissolver os elementos de liga;
2. Resfriamento rápido ou têmpera, geralmente a temperatura ambiente, para obter uma solução sólida supersaturada desses elementos no alumínio;
3. Decomposição controlada da solução sólida supersaturada para formação de precipitados finamente dispersos, normalmente por envelhecimento em tempos convenientes em uma ou as vezes duas temperaturas intermediárias.

2.3.1 Tratamento térmico de solubilização

Considerando o primeiro estágio dos tratamentos térmicos visados para o aumento das propriedades mecânicas, (SJÖLANDER; SEIFEDDINE, 2010a) explicam que o tratamento térmico de solubilização é realizado a altas temperaturas, tendo o propósito de dissolver fases contendo Cu e Mg formadas durante a solidificação, além de homogeneizar outros elementos de liga e esferoidizar as partículas eutéticas de silício. A taxa destes três processos pode ser aumentada com um aumento da temperatura, contudo esta deve ser limitada a um nível de segurança, abaixo do máximo, para evitar superaquecimento, que poderia levar a formação de porosidades ou oxidação, além da fusão parcial de algumas fases. Além disso, variáveis como o tipo de molde, porcentagem de trabalho a frio e composição química são fatores a serem considerados para determinação da temperatura de solubilização. Por meio da Figura 2, é possível visualizar as regiões típicas para tratamentos térmicos de solubilização em uma liga Al-Cu.

Figura 2. Diagrama de equilíbrio parcial para ligas alumínio-cobre, com faixas de temperaturas para operações de tratamentos térmicos.



Fonte: JOHN E. HATCH, 1984

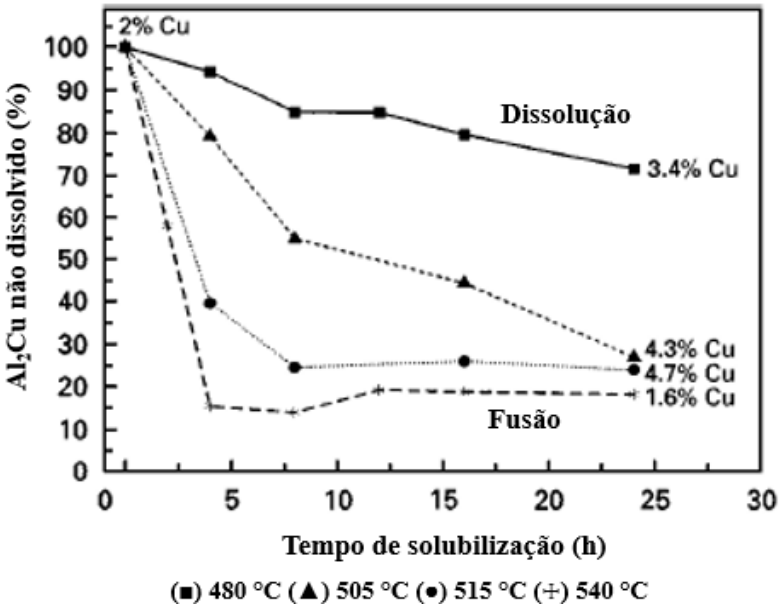
O tratamento de solubilização pode ser conduzido em uma etapa ou várias etapas (MOHAMED; SAMUEL, 2012). Ligas contendo Cu e/ou Cu e Mg não podem ser solubilizadas em altas temperaturas, como ocorre em ligas contendo somente magnésio, devido ao risco da fusão de fases contendo Cu (SJÖLANDER; SEIFEDDINE, 2010a). (MOHAMED; SAMUEL; AL KAHTANI, 2012), mencionam que quando a temperatura de solubilização é excessivamente alta, ocorre a fusão da fase Al_2Cu, consequentemente afetando as propriedades mecânicas da liga. Contudo tratamentos de solubilização em altas temperaturas em dois estágios, podem ser conduzidos sem nenhuma fusão das fases eutéticas (L. LASA, 2004).

Devido à grande importância de conhecer as sequências de mudanças microestruturais que ocorrem durante o tratamento térmico de solubilização e sua influência nas propriedades mecânicas, inúmeros trabalhos vem sendo publicados. (SHIVKUMAR et al., 1990) descreve resultados de tratamentos térmicos de solubilização em diversas temperaturas para uma liga Al-Si-Mg. Suas conclusões remetem, um aumento das propriedades mecânicas em mais de 25% quando a temperatura de solubilização é aumentada de 540 a 550 °C. Contudo o uso de temperaturas na faixa de temperatura 560-563 °C, não pode ser empregado, devido a formação de fase líquida nos contornos de grão. Ainda considerando estes autores (SHIVKUMAR et al., 1990), o tempo de solubilização das ligas é influenciado também pela taxa de resfriamento, que é determinada pelo material do molde (areia ou metálico), ou seja, uma estrutura mais grosseira obtida por menores taxas de resfriamento (molde de areia), demandaria maiores tempo de

solubilização. Tempos prolongados podem ser necessários para se obter melhorias significativas na resistência a fadiga e comportamento a fratura.

(SAMUEL, 1998) determinaram a porcentagem de fases de Al_2Cu não dissolvidas após tratamento térmicos de solubilização em diferentes temperaturas (Figura 3). Por meio desta figura, pode-se observar que a dissolução de Al_2Cu é acelerada conforme a temperatura de solubilização é aumentada até 505 °C, onde a dissolução exibe um comportamento aproximadamente linear com o tempo de solubilização. A 515 °C 80 % de Al_2Cu está quase dissolvido após 8 h, mantendo o aquecimento a esta temperatura, não existe uma mudança significativa na quantidade não dissolvida da fase Al_2Cu, o que fica explicito que estas fases não são completamente dissolvidas na matriz durante a solubilização. Além disso, a tensão de escoamento não é afetada pela dissolução desta fase, indicando que esta propriedade não é controlada pela dissociação deste elemento.

Figura 3. Variação na porcentagem de Al_2Cu não dissolvido em função do tempo de solubilização na faixa de 480 a 540 °C.



Fonte: SAMUEL, 1998

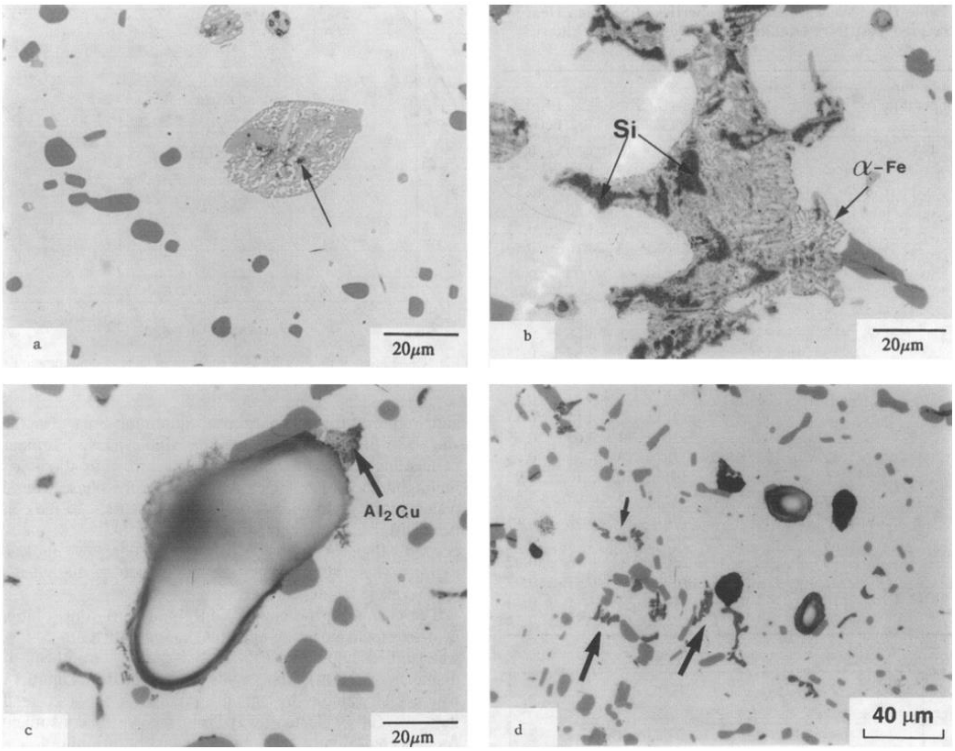
Com o intuito de investigar o efeito do tempo de solubilização e da microestrutura de partida em uma liga Al–8Si–3.1Cu (SJÖLANDER; SEIFEDDINE, 2010b), realizou tratamentos com tempo de 10 minutos até 10 horas, avaliando a concentração de cobre na matriz de alumínio por meio da técnica de espectroscopia por dispersão de comprimento de onda. Seus resultados mostram que a microestrutura inicial afeta claramente o tempo de solubilização requerido para dissolver partículas e obter uma distribuição homogenia de Cu na matriz. Para

microestruturas refinadas (espaçamento dendrítico secundário de 10 µm), o tempo necessário para se obter uma alta e homogenia concentração de Cu é de 10 minutos, enquanto para estruturas grosseiras (espaçamento dendrítico secundário de 50 µm), são necessárias mais de 10 horas.

(WANG et al., 2003) também estudou a influência do teor de cobre no tratamento térmico de solubilização em uma liga Al-Si-Cu-Mg, concluindo que o aumento do teor de Cu na liga, diminui o ponto de fusão de algumas fases, sendo que para a liga estudada, a temperatura para restringir essa fusão incipiente diminui com o aumento do teor de Cu.

(SAMUEL; GAUTHIER; SAMUEL, 1996) realizou estudos sobre o aspecto microestrutural da fusão incipiente da fase Al_2Cu em ligas Al-Si, durante o tratamento térmico de solubilização, sendo a evolução microestrutural do processo apresentado na Figura 4 em amostras solubilizadas a 540 °C. Por meio desta figura, é possível perceber que o processo de fusão incipiente da fase Al_2Cu é dependente do tempo, sendo sua cinética inicial extremamente rápida, necessitando de poucos segundos para a iniciação da fusão parcial.

Figura 4. Processo de fusão da fase Al_2Cu em amostras solubilizadas a 540 °C: (a) fusão inicial (flechas) na amostra aquecida a 540 °C e resfriada imediatamente; (b) após 2 h, mostrando coexistência massiva de Al_2Cu com fases de Si e α-Fe; (c) após 8h, mostrando a fase desestruturada e (d) após 24 h, mostrando a presença de cavidades e partículas desestruturadas (setas indicam a fase Al_2Cu não dissolvida).

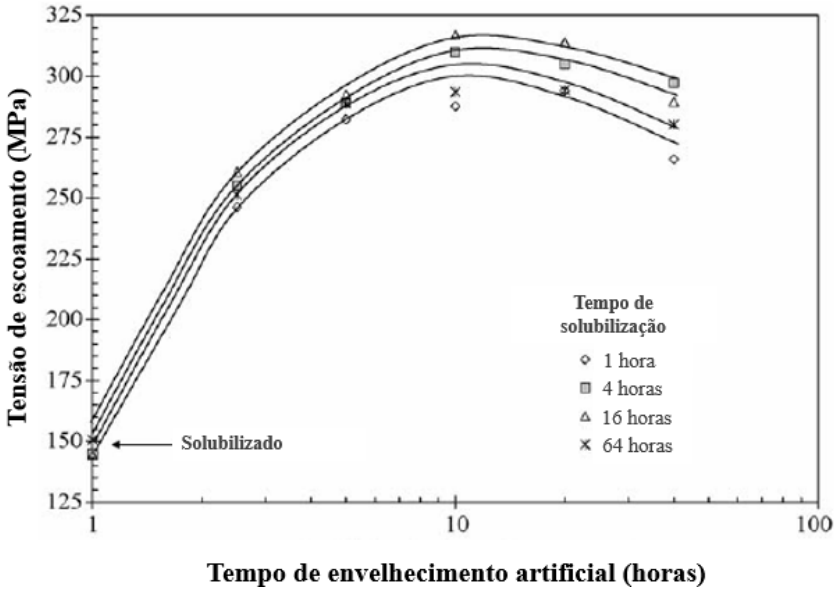


Fonte: SAMUEL; GAUTHIER; SAMUEL, 1996

Contribuindo com investigações sobre o efeito da fusão incipiente na resistência a corrosão de uma liga 7050, (BASH, 2015b), observa que o tempo de solubilização tem pouco efeito sobre a fusão incipiente da liga, quando comparado com a temperatura. Sendo a resistência a corrosão por pite e intergranular, não afetadas significativamente pela fusão incipiente da fase eutética.

Na Figura 5 (TIRYAKIO, 2006) apresenta o comportamento mecânico da liga Al7%Si0,6%Mg durante o envelhecimento a 160 °C em diferentes tempos de solubilização a 540 °C. Suas conclusões, remetem que o tempo de solubilização não promove um grande impacto na tensão de escoamento da liga, sendo que maiores intervalos de tempo (acima de 16 horas), não apresentam nenhuma influência positiva nas propriedades mecânicas.

Figura 5. Efeito do tempo de envelhecimento artificial a 160 °C e solubilização a 540 °C sobre a tensão de escoamento da liga Al7%Si0,6%Mg.

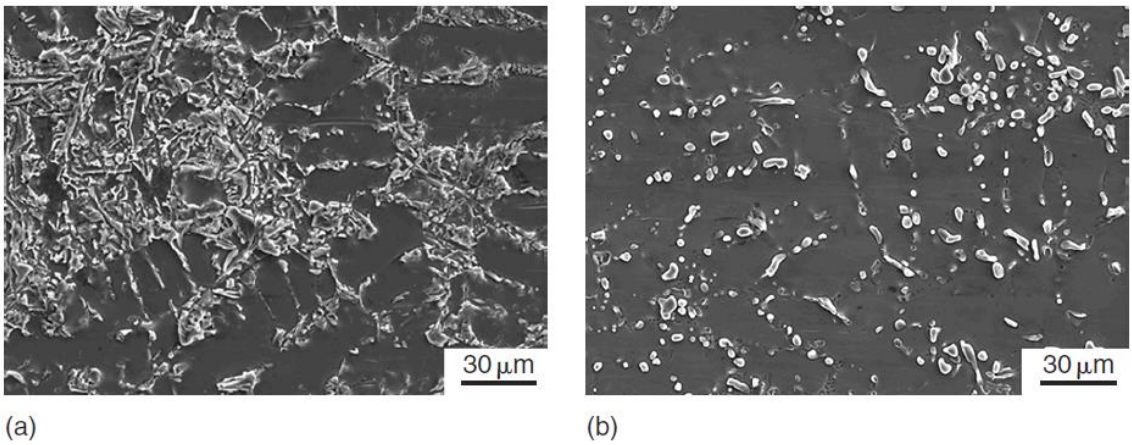


Fonte: TIRYAKIO, 2006

Outras mudanças microestruturais decorrentes do tratamento térmico de solubilização, são a fragmentação e esferoidização de partículas constituintes na microestrutura das ligas de alumínio. (ZOLOTOREVSKY; BELOV; GLAZOFF, 2007) explicam que o processo de dissolução do excesso de partículas constituintes, não é somente acompanhada pela redução de fração do volume na microestrutura, mas também por mudanças na morfologia destes constituintes. A Figura 6 traz a comparação da morfologia dos eutéticos de Si na condição como fundido e após tratamento térmico de solubilização. Por meio desta figura, pode-se verificar uma diminuição acentuada no volume das partículas de Si na matriz, além da esferoidização

destas, devido a temperatura do tratamento térmico de solubilização acelerar a difusão dos átomos de Si na matriz.

Figura 6. Microestrutura de uma liga Al-Si: (a) na condição como fundido e (b) após tratamento térmico e antes do resfriamento (540 °C, 10 horas).



Fonte: ZOLOTOREVSKY; BELOV; GLAZOFF, 2007

(LADOS; APELIAN; WANG, 2010) realizam um estudo sobre a mudança da morfologia do Si durante o tratamento térmico de solubilização em diferentes ligas. Suas conclusões remetem que a modificação da morfologia das de Si segue a seguinte ordem de transformação: fragmentação, esferoidização e crescimento.

(SIEGFANZ et al., 2013) avaliaram a influência da temperatura e tempo de solubilização na resistência à fadiga de uma liga fundida AlSi7Mg0.3. Os resultados obtidos mostram, que as ligas solubilizadas a altas temperaturas (540 e 545 °C) e curtos períodos de tempo (1 h), apresentaram maior vida em fadiga do que as amostras tratadas a 500 °C mesmo por períodos de tempo de 8 horas. As diferenças na vida em fadiga, não podem ser atribuídas a modificação da morfologia das partículas de Si, mas sim ao endurecimento por precipitação da fase α, a qual dissolveu maior quantidade de soluto (Mg_2Si) durante os tratamentos de solubilização em temperaturas mais elevadas, o que leva a conclusão que este fator é mais importante do que o tempo no processo.

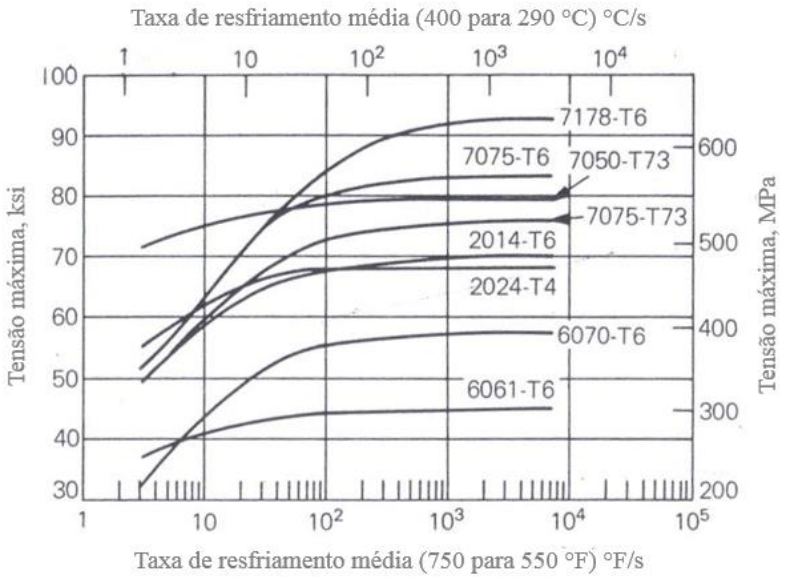
2.3.2 Resfriamento

O objetivo do processo de resfriamento (têmpera) é preservar a solução sólida formada na temperatura do tratamento térmico de solubilização, por rápido resfriamento, usualmente até a temperatura ambiente. Além de reter átomos de soluto em solução sólida, também é mantido um certo número mínimo de vacâncias, servindo de sítios para posterior nucleação e

crescimento dos precipitados. A taxa de resfriamento pode promover um impacto considerável na resistência a corrosão das ligas, como por exemplo algumas ligas alumínio-zinco-magnésio com cobre livre, que podem ter sua resistência a corrosão sob tensão melhorada por um resfriamento lento (ASM, 1991).

O meio de resfriamento utilizado para ligas alumínio, geralmente é água a temperatura ambiente, ou aquecida a temperaturas entre 60 a 100 °C, neste caso para evitar tensões residuais excessivas, tendo a composição química da liga notável influência sobre as distorções e tensões residuais oriundas do resfriamento rápido. Na Figura 7 (JOHN E. HATCH, 1984), apresenta o efeito da taxa de resfriamento em função do valor de resistência a tração, para algumas ligas de alumínio comerciais em diferentes condições de têmpera. Analisando esta figura, fica evidente a dependência da tensão máxima com a taxa de resfriamento, sendo que o aumento desta promove um incremento significativo nos valores de resistência mecânica, devido a maior quantidade de soluto em solução sólida e de vacâncias retidas.

Figura 7. Resistência a tração máxima para oito ligas em função da taxa de resfriamento média durante a têmpera.



Fonte: JOHN E. HATCH, 1984

(ZHANG; ZHENG, 1996) avaliaram os efeitos de diferentes taxas de resfriamentos na liga A356 (Al-7Si-0.4Mg), correlacionando os resultados com as respectivas propriedades mecânicas. A redução da taxa de resfriamento de 250 para 0,5 °C/s, promoveu um decréscimo da tensão de escoamento e da máxima resistência na condição de máxima dureza da liga, sendo a ductilidade também reduzida com a diminuição da taxa de resfriamento. Um resfriamento lento conduz a um baixo nível de supersaturação de soluto na matriz de Alα, diminuindo

também o excesso de silício em solução sólida, resultando em um baixo volume de precipitados, e consequentemente uma diminuição do efeito de endurecimento por precipitação.

Um importante parâmetro a ser considerado com base no processo de resfriamento das ligas de alumínio é sensibilidade ao resfriamento. (FRACASSO, 2010), explica que este parâmetro pode ser entendido com uma medida da susceptibilidade da liga de nuclear e crescer precipitados durante o resfriamento que não contribuem para o endurecimento.

Essa susceptibilidade é maior para ligas fundidas do que forjadas como explicam (ZHANG; ZHENG, 1996), relacionado principalmente ao conteúdo de Si, que controla a formação de precipitados, devido as partículas eutéticas atuarem como sítios de nucleação destes. Os resultados obtidos por (TIRYAKIOĞLU; SHUEY, 2007) para ligas AlSiMg se assemelham muito com os descritos por Zhang and Zheng. Sendo a formação de precipitados durante o resfriamento, relacionada a presença de partículas de Si na estrutura, que afetam esse fenômeno de três maneiras: (1) o Si em solução sólida difunde para as partículas eutéticas, (2) essas partículas servem como sítios para nucleação da fase β (Mg_2Si) e (3) a densidade de discordâncias nas dendritas é alta devido a diferença de expansão térmica entre o Si e o Al, o que proporciona sítios para nucleação de precipitados durante o resfriamento.

(SEIFEDDINE; TIMELLI; SVENSSON, 2007) conduziram investigações sobre o efeito da taxa de resfriamento na microestrutura e sensibilidade ao resfriamento nas ligas 354 e A356, concluindo, que as condições de resfriamento não parecem influenciar a forma e o tamanho de partículas intermetálicas como por exemplo β-Al_5FeSi, contudo as ligas processadas com altas taxas de resfriamento, parecem formar uma menor quantidade de precipitados de ferro e especialmente β-Al_5FeSi. Adicionalmente, a acumulação de partículas de Si na matriz, foi detectada em amostras que sofreram taxas de resfriamento extremamente lentas.

2.3.3 Tratamento térmico de precipitação

2.3.3.1 Introdução

Um dos fenômenos mais investigados pela literatura na área de ciência e engenharia de materiais, sem dúvida é o endurecimento por precipitação das ligas de alumínio, na maioria das vezes referido como envelhecimento[2]. Inúmeras investigações microestruturais, com as mais diversas técnicas de análise, tem sido realizadas, mesmo após passados mais de cem anos da descoberta deste em ligas de alumínio por Alfred Wilm (POLMEAR, 2004). Modelos

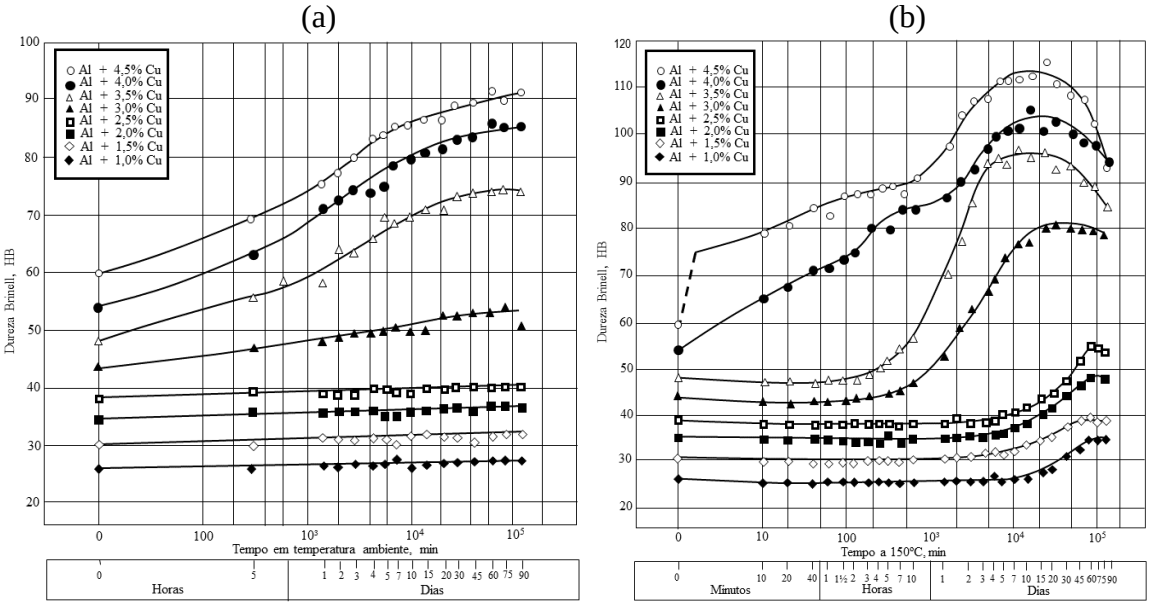
[2] Tal fenômeno também é encontrado em ligas de Fe, Ni e outros metais.

numéricos também tem sido desenvolvidos para previsão da evolução da precipitação, como pode ser conferido em (EIVANI; TAHERI, 2008; VAITHYANATHAN; WOLVERTON; CHEN, 2002). Além disso, estudos abordando a sequência do processo de precipitação nas principais ligas fundidas tem apresentado grande interesse nos últimos anos (MISHRA et al., 2001).

O fenômeno de endurecimento por precipitação é encontrado em ligas contendo uma quantidade mínima de Cu e/ou Mg, que após serem submetidas a temperaturas relativamente elevadas, e então resfriadas até a temperatura ambiente, apresentam um aumento gradativo na dureza e resistência mecânica com o decorrer do tempo. Quando esse processo ocorre a temperatura ambiente, ou seja, a liga não é reaquecida por meio de fornos ou outros aparatos, esta operação é chamada de envelhecimento natural. De fato, a exposição das ligas após a têmpera, em temperaturas da ordem de 150 a 220 °C, acelera não só o processo de endurecimento, mas também aumentam os níveis de dureza e resistência mecânica atingidos, sendo este ciclo térmico denominado de envelhecimento artificial.

A Figura 8 apresenta as diferenças envolvendo o envelhecimento natural e artificial em termos de ganho de dureza com o tempo, para uma liga binária Al-Cu. A porcentagem de Cu afeta diretamente a dureza para os dois processos, sendo observado que ligas contendo menos que 3%, apresentam pouco ou quase nenhum envelhecimento natural. Ainda analisando esta figura, é possível perceber que a cinética de precipitação é completamente diferente para os dois processos. No envelhecimento artificial, é observado um pequeno intervalo de tempo para atingir-se o pico de dureza, consequentemente após atingir-se este patamar, esta propriedade começa a diminuir. No envelhecimento natural, a cinética de precipitação é extremamente lenta, sendo que os picos de dureza atingidos, são menores quando comparados ao envelhecimento artificial. Adicionalmente, combinações destes dois processos foram investigados, contudo nenhuma melhoria significativa nas propriedades mecânicas foi encontrada em termos de resistência a tração (BABU; RAO, 2013, 2014).

Figura 8. Curvas de endurecimento por precipitação para ligas binária resfriada em água a 100 °C, envelhecidas naturalmente em (a), e artificialmente em (b).



Fonte: ASM, 1990

Obviamente a cinética dos tratamentos térmicos de precipitação é drasticamente modificada mediante a adição e/ou combinação de outros elementos químicos as ligas. Além disso, pequenas variações na concentração de alguns elementos, já promovem mudanças significativas, citando como exemplo o Si em algumas ligas (GUPTA; CHATURVEDI; JENA, 1989).

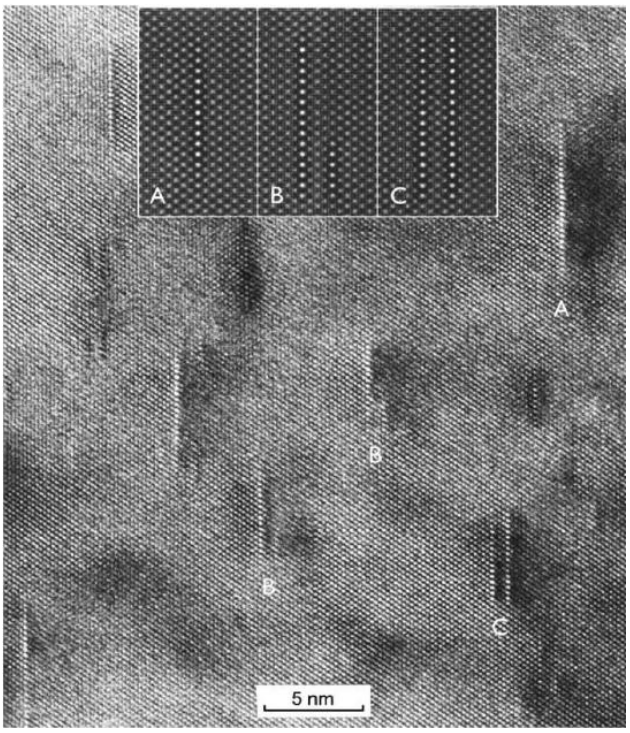
Considerando as etapas do processo de precipitação nas ligas de alumínio, os estágios iniciais são caracterizados pela formação das zonas de Guinier-Preston[3], as quais podem ser consideradas como precipitados metaestáveis que possuem a mesma estrutura cristalina da matriz. A subsequentemente evolução em escala manométrica, envolve a substituição das zonas GP por partículas mais estáveis. Isto ocorre principalmente, por que essas regiões são isomorfas com o matriz, e portanto tem uma energia interfacial mais baixa do que as fases precipitadas intermediárias ou de equilíbrio, que possuem uma estrutura cristalina distinta (RINGER; HONO, 2000).

(KELTON; GREER, 2010) explicam que em ligas Al-Cu, as zonas GP possuem o formato de discos e são ricas em cobre, sendo que a maioria tem apenas uma camada de espessura. O conteúdo de Cu destas monocamadas está na faixa de 40-100%, muito maior que a fase

[3] Zonas Guinier e Preston ou zonas GP são regiões com supersaturação de solutos como Cu e Mg na matriz de alumínio, recebendo esta designação, devido a George Dawson Preston e André Guinier serem os primeiros cientistas a estudarem o fenômeno da precipitação em ligas de alumínio-cobre no ano de 1938.

precipitada de equilíbrio Al_2Cu. Uma micrografia é apresentada na Figura 9, mostrando o processo de precipitação de uma liga Al-Cu, com a formação da zona GP com mono e multicamadas e posterior formação dos precitados.

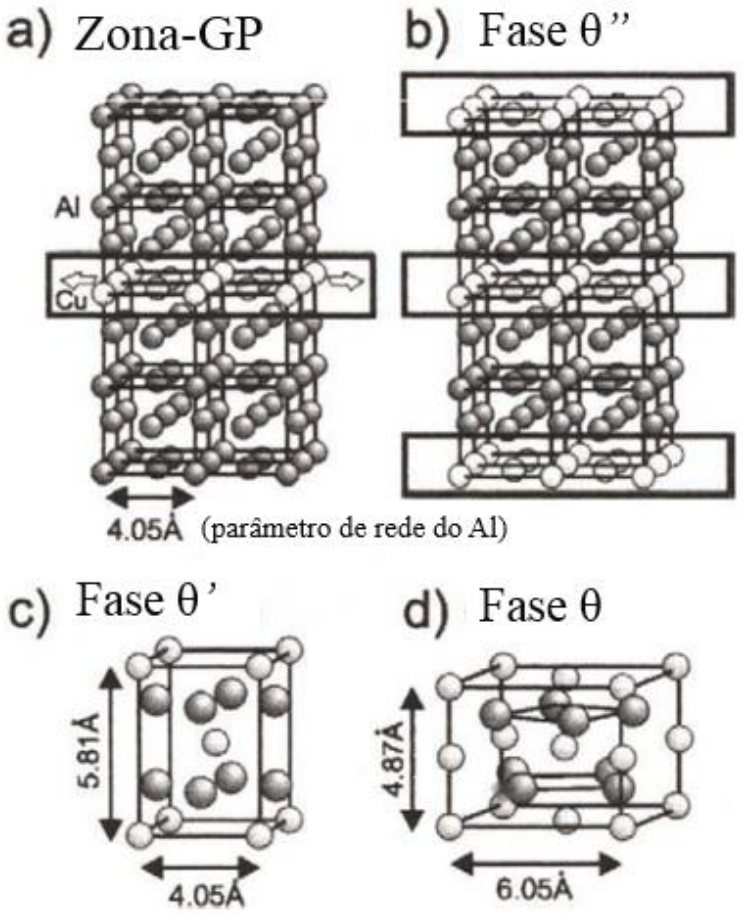
Figura 9. Micrografia eletrônica de transmissão de uma liga Al-1,54Cu (com simulações de imagens realizadas em software mostradas na parte superior da imagem) resfriada em água próxima ao ponto de fusão e envelhecida a 100 °C por 30 h, mostrando: (A) monocamadas de zonas GP, (C) Precipitados θ”, e (B) um estágio intermediário entre A e C.



Fonte: KELTON; GREER, 2010

(POLMEAR; JOHN, 2005) explicam que em sistemas binários Al-Cu, os quais foram estudos em muitos aspectos, quatro estágios de mudanças cristalinas podem estar envolvidos no processo de precipitação, sendo estes apresentados esquematicamente na Figura 10. As zonas GP apresentadas na Figura 10 (a), mantém a estrutura cristalina do alumínio, sendo referidas como coerentes, produzindo deformações elásticas apreciáveis em torno da matriz. A difusão associada com a sua formação, envolve o movimento de átomos em distâncias relativamente curtas, assistidas pela rede de vacâncias que foram retidas no resfriamento. Prosseguindo com a sequência do processo, pela Figura 10 (b-c) pode-se observar que os precipitados intermediários (θ’’ e θ’) são maiores em tamanho do que a zona GP e apenas parcialmente coerentes com os planos cristalinos da matriz. Estes precipitados intermediários, apresentam variações consideráveis de composição química e estrutura cristalina em relação as fases de equilíbrio (θ) (Figura 10 (d)).

Figura 10. Modelos de estruturas cristalinas mostrando (a) Zonas GP, (b) fase θ”, (c) fase θ’ e (d) fase θ (Al_2Cu) que podem precipitar em um liga binária Al-Cu envelhecida. Esferas brancas representam os átomos de cobre e esferas pretas representam átomos de alumínio.



Fonte: POLMEAR; JOHN, 2005

Adicionalmente, considerando as principais ligas fundidas (Al-Si-Cu, Al-Si-Mg e Al-Cu-Mg), suas respectivas sequências de precipitação são designadas respectivamente por:

$\alpha_{sss\ (Solução\ sólida\ supersaturada)} \rightarrow$ Zonas GP $\rightarrow$ β” $\rightarrow$ β’ $\rightarrow$ β

$\alpha_{sss\ (Solução\ sólida\ supersaturada)} \rightarrow$ Zonas GP $\rightarrow$ θ” $\rightarrow$ θ’ $\rightarrow$ θ

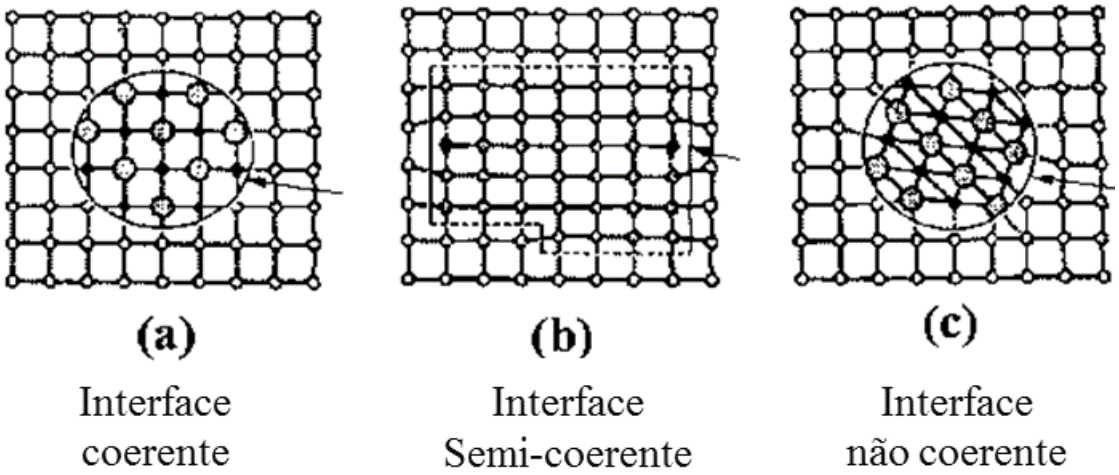
$\alpha_{sss\ (Solução\ sólida\ supersaturada)} \rightarrow$ Zonas GP $\rightarrow$ S” (Al_2CuMg) $\rightarrow$ S (Al_2CuMg)

Onde as zonas GP são as zonas de Guinier-Preston de Cu/Mg, β”/θ” e β’/θ’ são fases metaestáveis e β e θ são as fases de equilíbrio respectivamente (RIONTINO; ABIS; MENGUCCI, 2000).

Considerando a interação dos precitados formados no processo de envelhecimento (TOTTEN; MACKENZIE, 2003), explicam que a solução sólida supersaturada resultante do resfriamento a alta temperatura, decompõem-se formando precipitados com diferentes

interfaces com a matriz. Quando os átomos de soluto (contidos nas zonas GP) difundem para os aglomerados de vacâncias, partículas com interfaces coerentes se formam como mostrado na Figura 11 (a). Devido a este agrupamento de átomos de solutos terem uma incompatibilidade com a matriz de alumínio, um campo de tensões circunda essas regiões. Com a subsequente difusão de mais átomos de soluto para estes aglomerados, a matriz não pode mais acomodar essa incompatibilidade, então partículas com interfaces semicoerentes se formam (Figura 11 (b)). Finalmente, após o crescimento dos precipitados semicoerentes para um tamanho suficientemente grande, como resultado da incompatibilidade cristalográfica com a matriz, são formados os precipitados de equilíbrio, que apresentam uma interface não coerente (Figura 11 (c)).

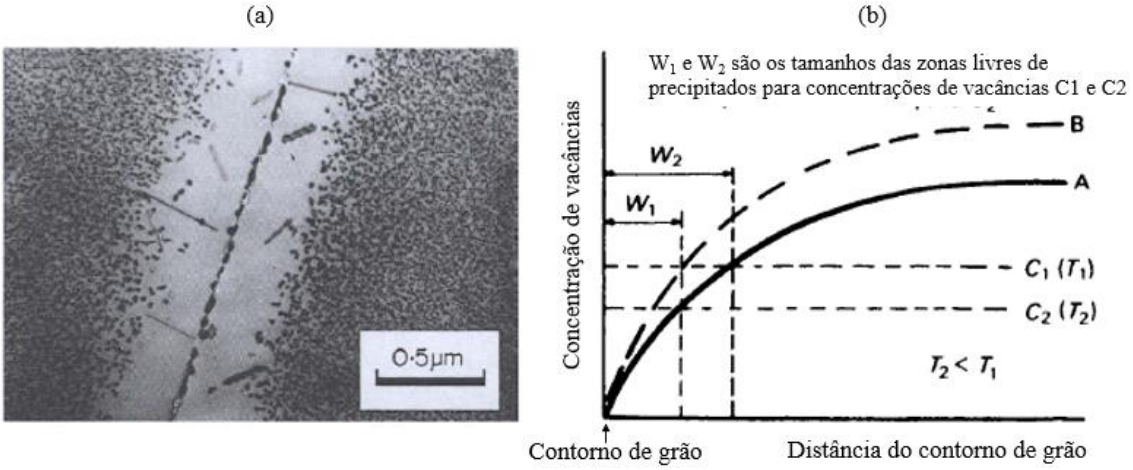
Figura 11. Relação de interface entre matriz e precipitados.



Fonte: TOTTEN; MACKENZIE, 2003

Um fenômeno presente em todas as ligas que podem ser endurecidas por precipitação, é a ocorrência de uma zona livre de precipitados adjacentes ao contorno de grão, como mostrado na micrografia da Figura 12 (a). Essa região é livre de precipitação, devido a rápida difusão de átomos de soluto para dentro da interface dos grãos, onde precipitados relativamente grandes são formados. Outro motivo pela presença desta zona, é a baixa densidade de vacâncias no contorno de grão, insuficiente para nucleação de precipitados. Na Figura 12 (b) são mostrados esquematicamente as distribuições de vacâncias próximos ao contorno de grão, sendo C_1 uma concentração crítica necessária, antes de ocorrer a nucleação de precitados a temperatura T_1. A largura da zona livre de precipitados, pode ser alterada pelas condições de tratamento térmico, como por exemplo taxas de resfriamento mais rápidas, que aumentam a concentração de vacâncias como mostrado na curva B (Figura 12 (b)).

Figura 12. (a) Micrografia mostrando o tamanho da zona livre de precipitados em um liga Al-4Zn-3Mg, envelhecida por 24 h a 150 °C; (b)representação do perfil de vacâncias adjacentes ao contorno de grão em ligas temperadas.

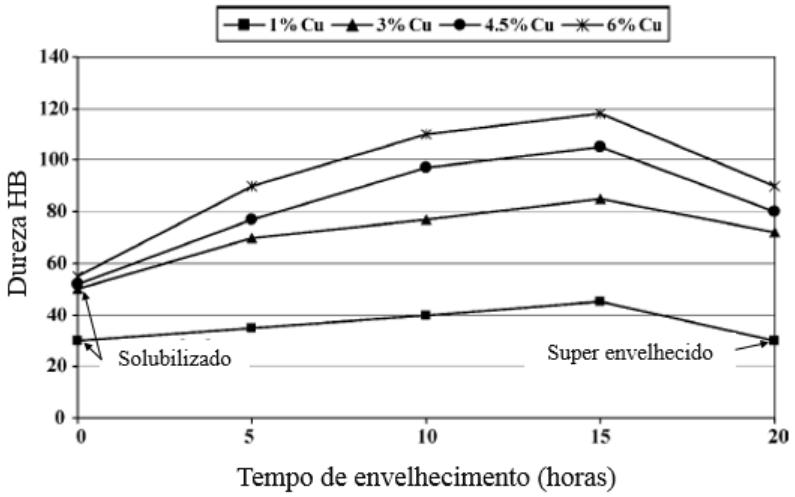


Fonte: POLMEAR; JOHN, 2005

2.3.3.2 Efeito do cobre

(ZEREN, 2005) investigou o efeito da adição de cobre sobre o processo de envelhecimento na liga Al-Cu-Si-Mg. Em termos de dureza, este autor afirma que a adição de Cu de 1 para 6%, aumenta a dureza na liga de 45 para 118 Brinell, sendo este incremento relacionado ao aumento da precipitação na matriz. Pela análise da Figura 13, pode-se concluir também, que a crescente adição de Cu na liga, não modifica o tempo médio para atingir o pico de dureza para cada concentração utilizada.

Figura 13. Influência do teor de Cu na dureza da liga em diferentes tempos de envelhecimento a 180 °C.

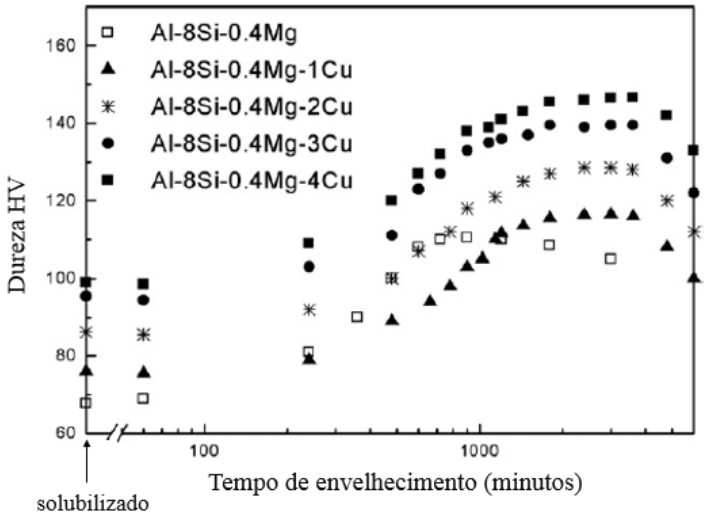


Fonte: ZEREN, 2005

(LI; BRUSETHAUG; OLSEN, 2006) explicam que a adição de Cu em ligas AlSi7Mg0,5, tem uma notável influência sobre o aumento da densidade de precipitados do tipo *β''* em formato de agulha. Após 12 horas de envelhecimento, precipitados quaternários em forma de ripa do tipo *Q'* foram identificados, indicando que o cobre induz a precipitação desta fase durante o tratamento de envelhecimento artificial. Sendo assim, o aumento das propriedades mecânicas pela adição de Cu na liga, é devido ao aumento da densidade de precipitados do tipo β", precipitação da fase precursora *Q* e precipitação da fase θ' Al_2Cu. Estes autores ainda relatam que a precipitação da fase θ'- Al_2Cu, não é devido apenas ao conteúdo de Cu da liga, mas também dependente da concentração de Si e da relação Cu/Mg.

(WANG et al., 2007) obteve resultados similares aos obtidos por (ZEREN, 2005), em investigações sobre o efeito da adição de Cu no processo de envelhecimento de uma liga Al-Si-Cu-Mg, como pode ser conferido na Figura 14. A adição de 1% de Cu a liga, promove um atraso no endurecimento inicial em relação a liga Al-8Si-0,4Mg. Evidências obtidas por análises via microscopia eletrônica de transmissão, revelam que a adição de 1% promove a precipitação preferencial da fase Q" ($Cu_2Mg_8Si_6Al_5$) em relação a fase β" e/ou β' (Mg_2Si), o que indica que energia de combinação do Mg com Al, Cu e Si é mais forte do que o Mg com o Si. Além disso, a capacidade de endurecimento da fase Q" na matriz de alumínio é muito menor que a fase β" e/ou β'.

Figura 14. Dureza Vickers em função do tempo de envelhecimento a 160 °C para diferentes adições de Cu.

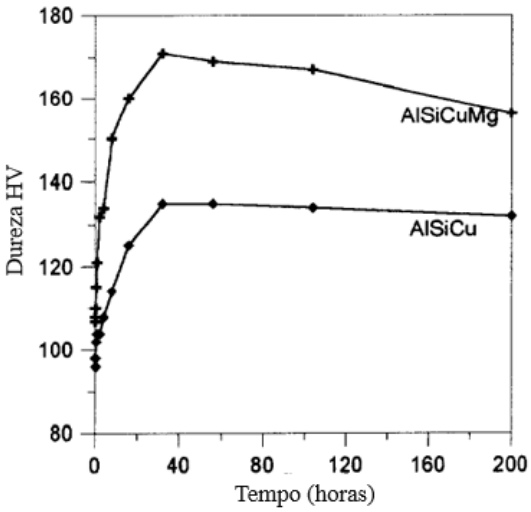


Fonte: WANG et al., 2003

2.3.3.3 Efeito do magnésio

(REIF et al., 1997a) investigaram o efeito do Mg no processo de envelhecimento de uma liga AlSiCu. Seus resultados indicam que a adição desse elemento causou um aumento significativo na dureza na liga, sendo esse fato atribuído a precipitação de partículas muito pequenas da fase S' (Al_2CuMg). A Figura 15 mostra a tendência de aumento de dureza nas ligas com e sem magnésio, que adição deste elemento não promove mudanças na cinética de precipitação, sendo os picos de dureza atingidos em tempos praticamente iguais.

Figura 15. Durezas das ligas AlSiCu e AlSiCuMg em função do tempo de envelhecimento a 160 °C.



Fonte: REIF et al., 1997a

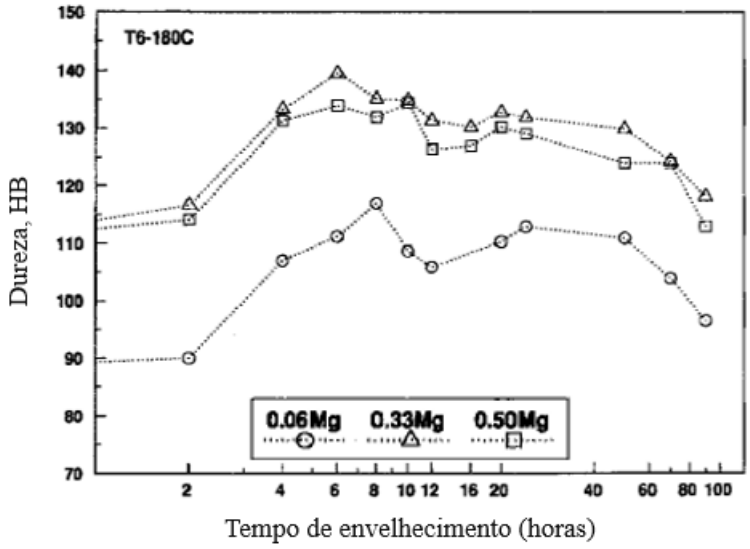
Adicionalmente, (BARADARANI; RAISZADEH, 2011), explicam que a resistência obtida pelo tratamento de precipitação em ligas Al-Si-Mg, diminuem rapidamente em temperaturas de trabalho acima de 130-150 °C, devido ao rápido crescimento dos precipitados de Mg_2Si.

(OUELLET; SAMUEL, 1999) relatam o efeito adição de Mg no endurecimento por precipitação na liga A319.2. O incremento deste elemento aumenta a resposta do material ao tratamento térmico de precipitação tanto nas condições T5 como T6, sendo maior nesta última. O endurecimento ocorre principalmente pela ação cooperativa das partículas de Al_2Cu e Mg_2Si. Além disso, a adição de Mg acima da ordem de 0,45%, resulta na precipitação de partículas da fase $Al_5Mg_8Si_6Cu_2$. Para ligas Al-Cu-Mg-Si, (ESKIN, 2003) descrevem que decomposição da solução sólida supersaturada pode resultar na precipitação de várias fases, dependendo da relação Mg:Si, concentração de cobre e temperatura de solubilização.

Outro trabalho avaliando a influência do conteúdo de Mg no processo de envelhecimento foi efetuado por (F. H. SAMUEL, A. M. SAMUEL, 1995). Pela análise da Figura 16, a dureza

no processo de envelhecimento é aumentada até teores de magnésio de 0,33% em peso. O posterior aumento da porcentagem deste elemento para 0,55%, não reflete diferenças significativos no endurecimento da liga. Os autores atribuem esta tendência a taxa de resfriamento utilizada nos experimentos, que não foi o suficiente para retenção de todo o magnésio em solução sólida.

Figura 16. Variação de dureza em ligas solubilizadas a 515 °C por 8 h e envelhecidas a 180 °C por até 100 horas, com diferentes concentrações de Mg.



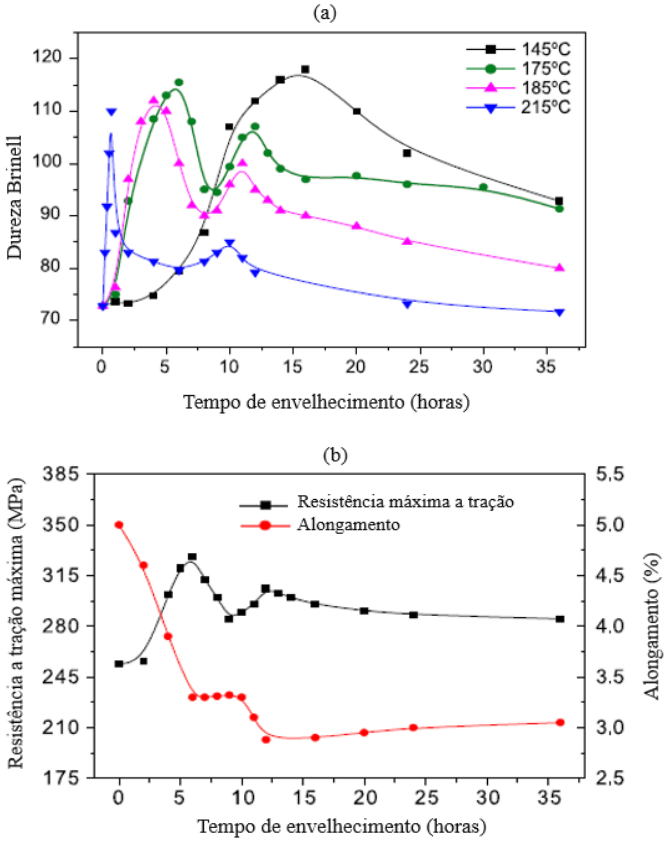
Fonte: F. H. SAMUEL, A. M. SAMUEL, 1995

(REIF et al., 1997b) realizou tratamento térmicos de envelhecimento natural, artificial e combinação destes em ligas com adições de 0,5 e 1,5% de magnésio. Os resultados obtidos por estes autores, mostram que a adição Mg afeta significativamente a dureza da liga na condição envelhecida naturalmente e também artificialmente. Contudo, o envelhecimento em dois estágios (natural + artificial a 160 °C), produz apenas uma diferença de dureza de apenas de 5 HV em relação ao tratamento de envelhecimento artificial convencional. (TAVITAS-MEDRANO et al., 2010) estudando a liga A319, também não obtiveram aumento das propriedades, utilizando tratamentos térmicos com duplo estágio de envelhecimento, sendo o grande espaçamento entre as partículas de Al_2Cu por este, o motivo pelo qual estes ciclos térmicos não produzem os mesmos níveis de dureza que o tratamento térmico convencional.

2.3.3.4 Ligas Al-Si-Cu-Mg

Na Figura 17 são apresentados as curvas de envelhecimento e propriedades mecânicas obtidas por (LI et al., 2004) para uma liga Al-Si-Cu-Mg envelhecida artificialmente em diferentes tempos e temperaturas. Por meio da Figura 17 (a), percebe-se a presença de dois picos de endurecimento, sendo o primeiro e segundo pico são encontrados a 6 e 12 horas respectivamente no envelhecimento a 175 °C. A formação do primeiro pico de dureza é dependente da alta densidade das zonas GP, enquanto o segundo, é atingido em termos de partículas metaestáveis. O intervalo de transição destes dois processos, pode ser a principal razão da formação de picos duplos de dureza. Na Figura 17 (b), o comportamento mecânico da liga Al-Si-Cu-Mg é apresentado em termos de resistência máxima a tração e alongamento. Os picos de máxima resistência atingidos são similares aos picos de dureza (6 e 12 horas respectivamente). O aumento do tempo de envelhecimento promove uma diminuição no alongamento de ligas Al-Si-Cu-Mg.

Figura 17. (a) Curvas de envelhecimento para uma liga Al-Si-Cu-Mg em diferentes temperaturas; (b) Resistência a tração máxima e alongamento para uma liga Al-Si-Cu-Mg envelhecida a 175 °C em diferentes tempos.



Fonte: LI et al., 2004

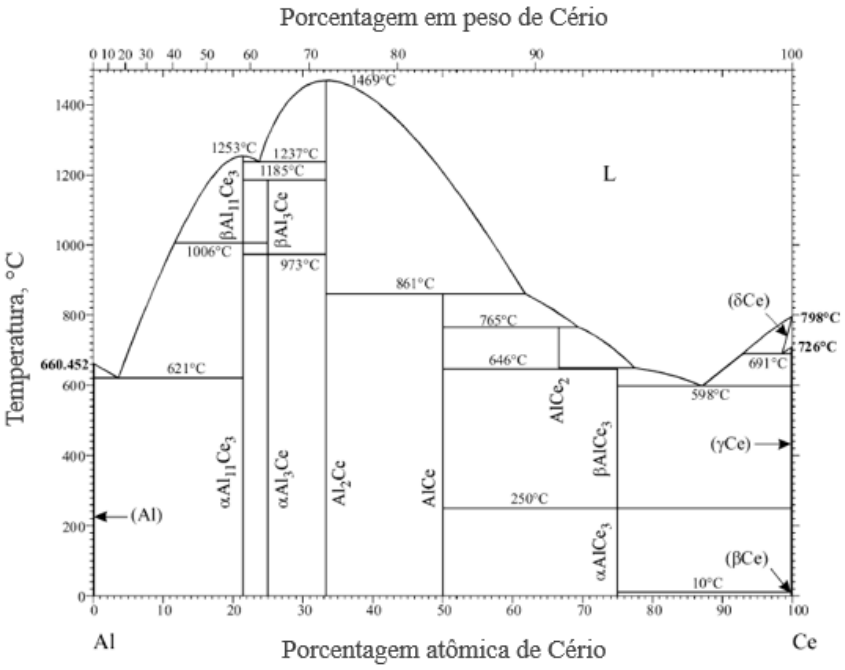
2.4 Efeitos da adição de Ce em ligas de alumínio

Nas ultimas década, a utilização de terras raras, especialmente La (Lantânio), Ce (Cério), Nd (Neodímio), Y (Ítrio), Sc (Escândio) e mischmetal[4] tem sido amplamente estudos nas ligas de alumínio (NIE et al., 2002). Estas adições podem refinar a grão, purificar o metal líquido e reduzir os conteúdos de gases e inclusões (WANG et al., 2013b). Além de ligas de alumínio, elementos de terras raras também vem sendo adicionados a ligas de magnésio para aumento da resistência a fluência (ZHU et al., 2015). (LA TORRE et al., 2013) comenta, que as pesquisas envolvendo terras raras para síntese de materiais com propriedades mecânicas superiores, é de grande interesse, quando eles são considerados para aplicações potenciais na indústria automotiva. Além disso (KIRMAN et al., 2014) explicam, que se o alumínio contém elementos de impurezas como Fe e Si, a adição de metais de terras raras como o Ce, promoverá a dissolução destes elementos na estrutura cristalina do alumínio e outros irão formar compostos metaestáveis ou partículas de segunda fase como Al_3Fe ou Ce_3Si_2.

Considerando o diagrama de fases do sistema Al-Ce mostrado na Figura 18, pode ser observado que o cério forma basicamente nove intermetálicos com o alumínio, sendo que a composição química destes pode variar de 21,4 até 75% de Ce (OKAMOTO, 2011). As adições normalmente são realizadas no alumínio, em uma faixa de aproximadamente 0,1 a 0,4% em peso de cério. Dessa forma, conforme o diagrama da Figura 19, é esperado que a fase presente para essa faixa seja $\alpha Al_{11}Ce_3$, com composição química de 21,4% em peso de Ce. Adicionalmente, como resultado de sua baixa solubilidade sólida na matriz de alumínio (aproximadamente 0,05% na temperatura eutética de 636,8 °C segundo (MONDOLFO, 1976)), o cério é rejeitado para dentro das regiões interdendríticas durante a solidificação.

[4] Mischmetal é uma liga com elementos de terras raras em várias proporções que ocorrem naturalmente.

Figura 18. Diagrama de equilíbrio de fase do sistema binário Al-Ce.



Fonte: OKAMOTO, 2011

(MONDOLFO, 1976) comenta a importância da adição de cério em ligas de alumínio, colocando ainda que este elemento tem notável influência no aumento da usinabilidade, refinamento de grão e resistência sem a perda de condutividade. Além disso (CHEN; MA; CHEN, 2012) mostram que elementos de terras raras como La, Sm, Pr, e Ce são agentes efetivos para modificação da morfologia do eutético de Si na liga A356, sendo o Ce o mais efetivo de todos. A modificação do eutético de Si é explicada, pela absorção de átomos modificadores em etapas de crescimento da interface sólido-liquido do silício, aglomerando-se e contendo o crescimento desta fase, devido à grande afinidade das terras raras com o eutético. Modificações do Si, também foram confirmadas em trabalho realizado por (CERIJA et al., 2010), adicionando Ce em ligas de alumínio hipereutéricas.

(GOVINDARAJU et al., 2010) observaram os efeitos da adição de 0,15 e 0,3% de cério em uma liga Al-Zn, avaliando as propriedades mecânicas em diferentes condições de tratamento térmico (T5 e T6). Os resultados dos ensaios de impacto mostram que mesmo com a presença de novas fases na matriz, não houve uma diminuição dos valores de energia de impacto absorvida, sendo este fato correlacionado ao refinamento[5] do tamanho de grão e pela

[5] Segundo (MCCARTNEY, 1989), o refinamento de grão em ligas apresenta uma série de vantagens como propriedades mecânicas mais uniformes através do material, distribuição das partículas de segunda fase e microporosidade em fina escala, melhoramento da usinabilidade, redução da porosidade por contração, melhora a habilidade de obter uma superfície anodizada uniforme e também melhor resistência e vida em fadiga.

absorção de impurezas de Fe pelos elementos de terras raras na liga (YUNGUI CHEN, 1994). Além disso, as propriedades mecânicas como resistência a tração foram melhoradas tanto nas condições T5 como T6.

A modificação de fases contendo Fe em ligas de alumínio pela adição de terras raras (mischmetal com 50 a 60% de cério) também é relatada por (JOHN E. HATCH, 1984). De acordo com este autor, o cério vem sendo adicionado experimentalmente em ligas de alumínio fundidas, tendo como efeito o aumento da fluidez do material e redução da aderência na matriz. Em ligas contendo alto teor de Fe (>0,7%), é relatado a transformação do composto Al_3Fe acicular para morfologia não acicular.

Sobre a adição de cério, níquel, ferro e a maioria dos elementos de transição (ZOLOTOREVSKY; BELOV; GLAZOFF, 2007) comentam que devido à baixa solubilidade no alumínio (máximo de 0,01-0,03%), não são formandos soluções sólidas supersaturadas mesmo após uma rápida solidificação, causando a formação de fases excessivas, que frequentemente reduzem a conformabilidade e resistência a corrosão. Contudo, os precipitados, são benéficos para aumento da estabilidade térmica, sendo assim, quando esta propriedade é a mais importante Ce, Ni e Fe podem ser utilizados como elementos de liga.

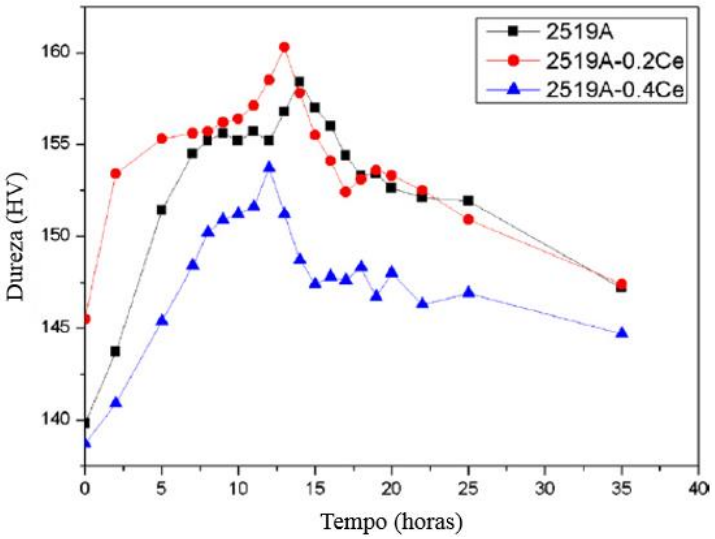
(VONČINA et al., 2011) executaram um estudo sobre o efeito da adição de Ce na solidificação e precipitação na liga A360, utilizando técnicas de analise térmica, modelagem termodinâmica, calorimetria diferencial de varredura e microscopia eletrônica. Os resultados demostram que a adição de cério modifica a temperatura de solidificação da fase eutética (Al_α + Mg_2Si), contudo as conclusões mais relevantes descritas por estes pesquisadores, remetem que o cério tem notável influência sobre a temperatura de precipitação, sendo que esta tende a diminuir com o aumento da concentração de Ce na liga, ou seja, a cinética de precipitação é mais rápida para ligas modificadas com Ce. Sendo esse efeito, também verificado por (XU et al., 2006), quando adicionadas terras raras em uma liga Al-Zn-Mg.

Em relação as propriedades mecânicas, (VONČINA et al., 2011), relatam, ainda, que a adição de terras raras como o cério, promoveram um acréscimo das propriedades mecânicas como aumento da resistência a tração e dureza. Sendo a fase responsável pelo aumento de dureza, descrita como um composto intermetálico quaternário de Al, Ce, Mg e Si.

Dentre os mais completos trabalhos consultados que avaliam o efeito do Ce nas ligas de alumínio, está o estudo de (WANG et al., 2010). Estes autores, relatam resultados promissores sobre a adição de Ce na liga 2519A. Com a adição de 0,2%, ocorre a supressão da formação da fase *θ''* na zona GP, diminuindo a energia de ativação para formação de placas da fase *θ'*, sendo essa microestrutura responsável pelo aumento da resistência a tração em temperatura ambiente.

Adicionalmente ligas com 0,4% Ce, mostraram um aumento da estabilidade térmica à 300 °C, sendo esse incremento, relacionado a alta densidade de precipitados *θ'* e o alto ponto de fusão da fase Al_8Cu_4Ce. Na Figura 19 é apresentado o perfil de microdureza obtido para as ligas com adições de cério.

Figura 19. Dureza Vickers das ligas 2519A (padrão e modificadas com Ce) envelhecidas a 165 °C em diferentes tempos.



Fonte: WANG et al., 2010

Estes autores (WANG et al., 2010), ainda explicam, que a maior dureza atingida para a liga com 0,2% Ce pode ser explicada da seguinte forma. Quando os átomos de Ce entram na matriz de Al, causam uma inevitável distorção na estrutura do cristal, e aumentam a energia do sistema, devido ao diâmetro dos átomos de Ce serem maiores do que os de Al (0,182 e 0,143 nm respectivamente). Sendo assim, existe uma supersaturação de vacâncias agregadas em torno dos átomos de Ce. Devido à alta energia de ligação das vacâncias, os átomos de Ce podem relativamente se mover e são capazes de agregar núcleos suficientes para formação da fase *θ*'.

Além da precipitação favorável da fase *θ*', (XIAO; WANG; DING, 2004) em uma investigação sobre o efeito da adição de Ce em liga Al-Cu-Mg-Ag, concluem que as ligas modificadas com este elemento, facilitou a densa e fina precipitação das fases *θ*' e Ω, comparadas com a liga original. Sendo o aumento das propriedades mecânicas tanto em temperatura ambiente como em 300 °C, atribuídos a mudança no comportamento a precipitação e refinamento da estrutura dos grãos. Em suas conclusões finais, estes pesquisadores alertam que a adição simultânea de 0,2%Ce e 0,25%Ti, leva a formação da fase intermetálica

$Al_xTi_6Ce_3Cu$, que consequentemente reduz as propriedades mecânicas no estado bruto de fusão e diminui a capacidade de endurecimento por precipitação da matriz.

(CHEN et al., 2013) avaliaram o impacto da adição de 0,03% e 0,8% de Ce e Sc respectivamente em uma liga Al7%SiMg, buscando analisar a cinética de nucleação das dendritas da fase Al-α. Seus resultados mostram que a adição de Ce ou Sc, diminui a energia de ativação e nucleação da fase Al-α, aumentando a frequência de nucleação desta fase. O tamanho médio de grão da fase Al-α das ligas modificadas, foi reduzido de 150 para 90 µm. Sendo o efeito de refinamento, mais pronunciado para ligas com adição de Ce do que Sc.

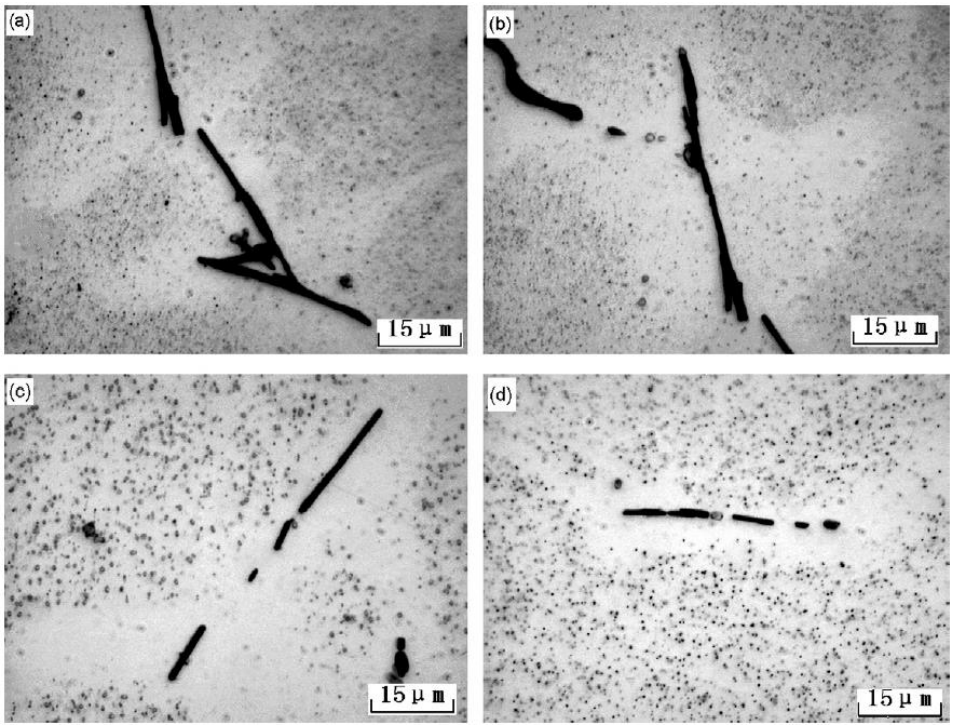
Com intuito de investigar os efeitos da adição de concentrações de 0,015 e 0,043% de cério na fase eutética α(Al)+Al_2Cu da liga A383 (VONČINA et al., 2014), demostram que a adição de Ce, modifica a temperatura de formação da fase Al_2Cu, além disso, verificaram que esta fase apresenta-se mais compacta e grosseira, devido a dissolução parcial de cério na fase Al_2Cu. Em relação aos resultados da medição de microdureza da fase eutética α(Al)+Al_2Cu, esta apresentou um incremento de quase 10% em relação a liga não modificada.

Avaliando a microestrutura e propriedades mecânicas, (CHAUBEY et al., 2009), realizam investigações na liga 7075, adicionando quantidades relativamente altas de cério, sendo essas, respectivamente 0,1; 0,2; 0,3 e 0,4% em peso. Um dos principais resultados deste trabalho, mostram que o incremento na adição de Ce na liga resulta na mudança de forma dos precipitados (de forma esférica para formato em agulhas). A crescente adição de Ce, promove um aumento no tamanho dos precitados, sendo a sua morfologia modificada com a adição de 0,3 e 0,4%. Os autores atribuem essa tendência, ao retardo de formação das zonas de Guinier-Preston, e o aumento da formação de precipitados pela adição de Ce.

(LA TORRE et al., 2013) adicionou terras raras com proporção de 6% de Ce e 0,3% de La na liga A356 pelo processo de fundição e moagem mecânica (técnicas de metalurgia do pó). A microestruturas apresentadas nas diferentes condições de processamento, exibiram fases de La/Ce com tamanho similar em ambas condições, contudo os valores de dureza e resistência a tração, mostraram-se superiores para a liga A356 processada com terras raras por fundição.

(WU et al., 2009) conduziram estudos em uma liga Al-Mg-Si-Mn-Cu-Ce, com ênfase nas modificações microestruturais promovidas pela adição de Ce durante o tratamento térmico de homogeneização. Pela Figura 20 é possível perceber a fragmentação seguida de decréscimo do volume da fase AlCuSiCe, devido a difusão de Cu e Si, deixando o composto com uma alta concentração de Ce, devido a baixíssima solubilidade deste elemento na matriz de alumínio.

Figura 20. Micrografias ópticas da fase AlCuSiCe processadas em vários estágios de homogeneização: (a) 470 °C por 3 h; (b) 470 °C por 6 h; (c) 570 °C por 6 h; (d) 570 por 24 h.



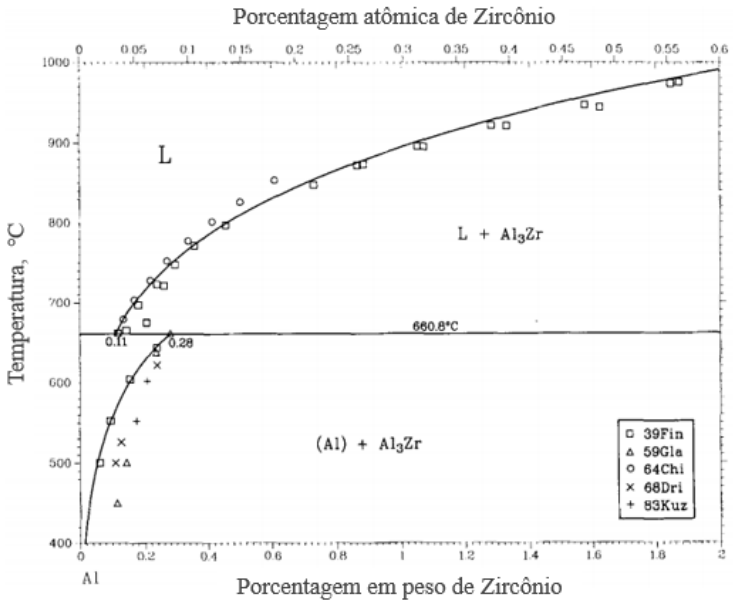
Fonte: WU et al., 2009

2.5 Efeito da adição de Zr em ligas de alumínio

A utilização do zircônio como elemento de liga para o alumínio é um tema frequentemente explorado pela literatura em geral, diante da necessidade de melhoramento das ligas fundidas utilizadas na indústria automotiva, aeronáutica e aeroespacial. Sendo assim, os próximos parágrafos são dedicados a explorar as contribuições da literatura clássica e atual a respeito da adição deste metal de transição às ligas de alumínio fundidas e conformadas.

Primeiramente, considerando o diagrama binário de fases Al-Zr apresentado na Figura 21, pode-se observar que existe apenas uma fase presente para composições de Zr até 2%, sendo este composto metaestável apresentando a fórmula Al_3Zr. A máxima solubilidade sólida deste na matriz é de aproximadamente 0,083% em peso (MURRAY; PERUZZI; ABRIATA, 1992). Além disso, durante o resfriamento a partir da fase líquida é observada uma reação invariável L + Al_3Zr que ocorre a 660,8 °C.

Figura 21. Diagrama de equilíbrio de fase do sistema binário Al-Zr.



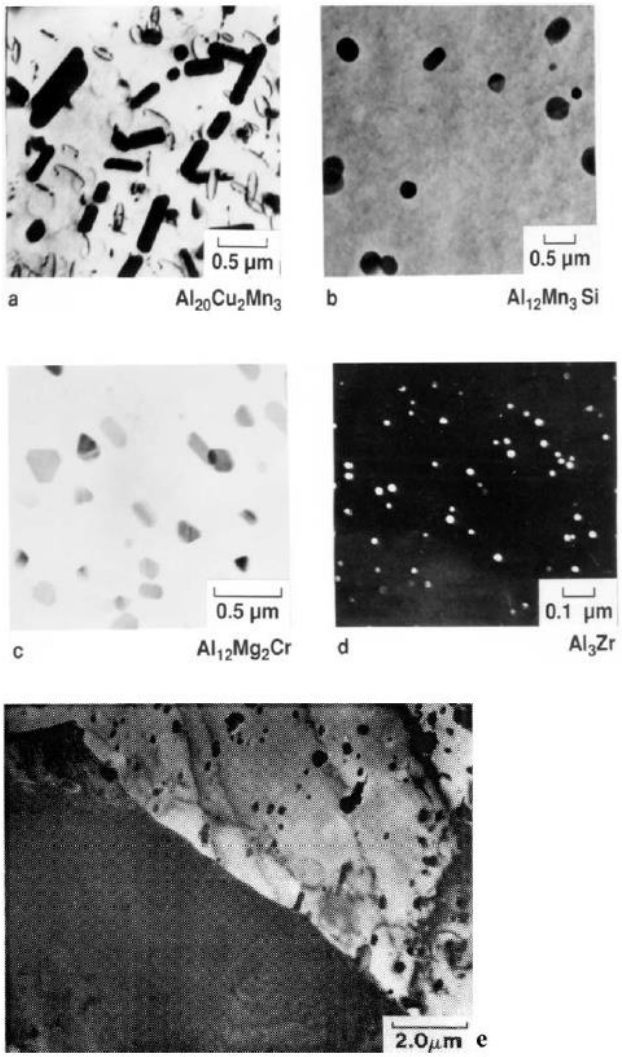
Fonte: MURRAY; PERUZZI; ABRIATA, 1992

Devido à baixa solubilidade do Zr na matriz de alumínio, estas partículas atuem como sítios de nucleação homogenia durante a solidificação (WANG et al., 2013a), promovendo o refinamento dos grãos das ligas (BEELEY, 2001). Além disso (MONDOLFO, 1976) cita que o zircônio pode reduzir a susceptibilidade a corrosão sob tensão pelo controle do alongamento e recristalização dos grãos em ligas alumínio-magnésio-zinco. Além do efeito refinador de grãos do zircônio, (POKOVÁ, 2015) explica que a sua adição em ligas de alumínio, pode sob condições adequadas, formar precipitados metaestáveis cúbicos de Al_3Zr, os quais promovem o ancoramento dos contornos de grão e também mudam a temperatura de recristalização para patamares superiores.

(JOHN E. HATCH, 1984), explica que adições de zircônio na faixa de 0,1 a 0,3% são utilizadas para formar precipitados intermetálicos que inibem a recuperação e a recristalização. Um aumento no número de ligas, particularmente na família alumínio-zinco-magnésio, utiliza adições de zircônio para aumentar a temperatura de recristalização e controlar a estrutura dos grãos em produtos forjados. Adicionalmente, altos níveis de zircônio vêm sendo empregados em algumas ligas superelásticas para reter uma fina subestrutura durante a conformação a quente. Adições de zircônio também tem sido utilizadas para reduzir o tamanho de grão na fundição, contudo seu efeito é menor do que o do titânio. Em adição, o zircônio tem a tendência em reduzir o efeito da adição refinador de grão do titânio e boro, então é necessário mais uso de TiB para refinar o tamanho de grão em ligas contendo zircônio.

(TOTTEN; MACKENZIE, 2003) explicam que o alumínio combina rapidamente com metais de transição como cromo, manganês e zircônio para formar fases intermetálicas com pequena ou nenhuma solubilidade na matriz de alumínio. Devido a sua baixa difusibilidade no alumínio, adições destes elementos formam precipitados extremamente pequenos, menores que um micrômetro de tamanho, tanto durante a solidificação quanto em lingotes pré-aquecidos. Estes autores ainda ressaltam, que a efetividade particular de um dispersóide (precipitado) em controlar a estrutura do grão depende do tamanho, espaçamento e coerência. Dispersóides coerentes como Al_3Zr, são mais efetivos do que dispersóides incoerentes como $Al_{12}Mg_2Cr$ e $Al_{20}Mn_3Cu_2$. A Figura 22 apresenta uma micrografia eletrônica de transmissão destes dispersódes em ligas comerciais.

Figura 22. Exemplos de dispersóides nas ligas (a) 2024; (b) 6013; (c) 7075; (d) 7050; e (e) 3004.



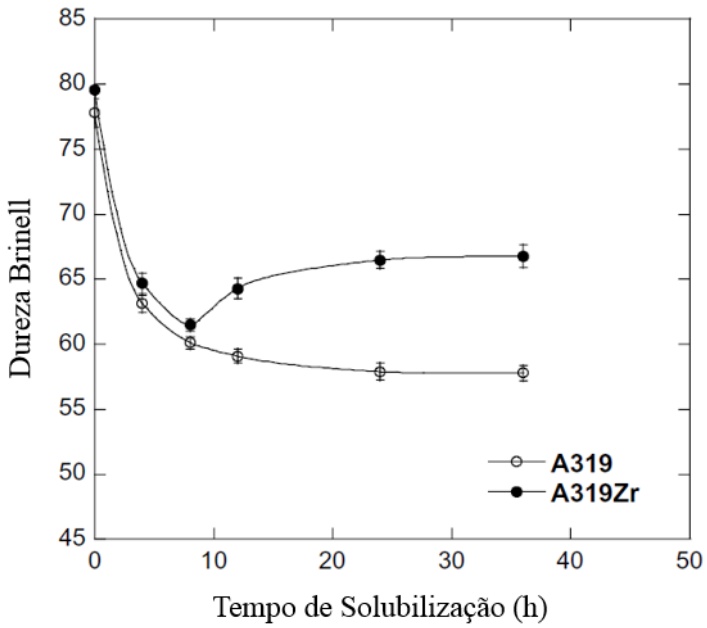
Fonte: TOTTEN; MACKENZIE, 2003

(ZOLOTOREVSKY; BELOV; GLAZOFF, 2007) explicam que o aumento de resistência por meio da adição de metais de transição como o zircônio em ligas de alumínio, é assistida devido a formação de soluções sólidas supersaturadas sob condições de resfriamento fora do equilíbrio. Estas se decompõem após as operações de tratamentos térmicos, enquanto os dispersóides aumentam a resistência, especialmente em temperaturas elevadas, promovendo além disso, um aumento de resistência a diferentes tipos de corrosão. Contudo, caso a temperatura da fundição, que contenha esses elementos for muito baixa, a microestrutura no estado bruto de fusão pode ser afetada negativamente por partículas grosseiras, que deterioram as propriedades mecânicas da liga.

(BARADARANI; RAISZADEH, 2011) avaliaram o efeito da adição de pequenas concentrações (0,1; 0,2 e 0,3%) de zircônio na liga A356. Os resultados obtidos na condição bruto de fusão, indicam uma redução de aproximadamente de 22% no tamanho médio de grão para as liga contendo Zr. Foi também identificado um aumento de dureza durante o tratamento térmico de solubilização a 538 °C, sendo este comportamento atribuído a reprecipitação de finas partículas de Al_3Zr na matriz, ou seja, os precipitados grosseiros são dissolvidos e novos precipitados se formam durante a solubilização, aumentando a dureza da liga. Adicionalmente as partículas de Al_3Zr, não contribuem para o aumento de dureza como os precipitados de Mg_2Si, contudo a baixa difusão de Zr no Alumínio, previne a redução de dureza na faixa de 130 a 150 °C, faixa na qual os precipitados contendo Mg crescem e rapidamente perdem sua habilidade de manter a dureza da liga, mantendo a dureza constante nesta temperatura.

(SEPEHRBAND; MAHMUDI; KHOMAMIZADEH, 2005) realizam pesquisas com ênfase na adição de Zr a liga fundida A319. Na Figura 23 é apresentado o perfil de dureza em diferentes tempos de solubilização a uma temperatura de 503 °C. Por meio desta figura, pode-se verificar um aumento considerável na dureza da liga com 0,15% Zr em relação a liga não modificada, para tempos de solubilização acima de 8 horas. Essa tendência é atribuída pelos autores como a precipitação de Zr na matriz de alumínio, que demanda um longo tempo devido a sua lenta cinética, sendo a máxima dureza atingida após a solubilização do material por 24 horas.

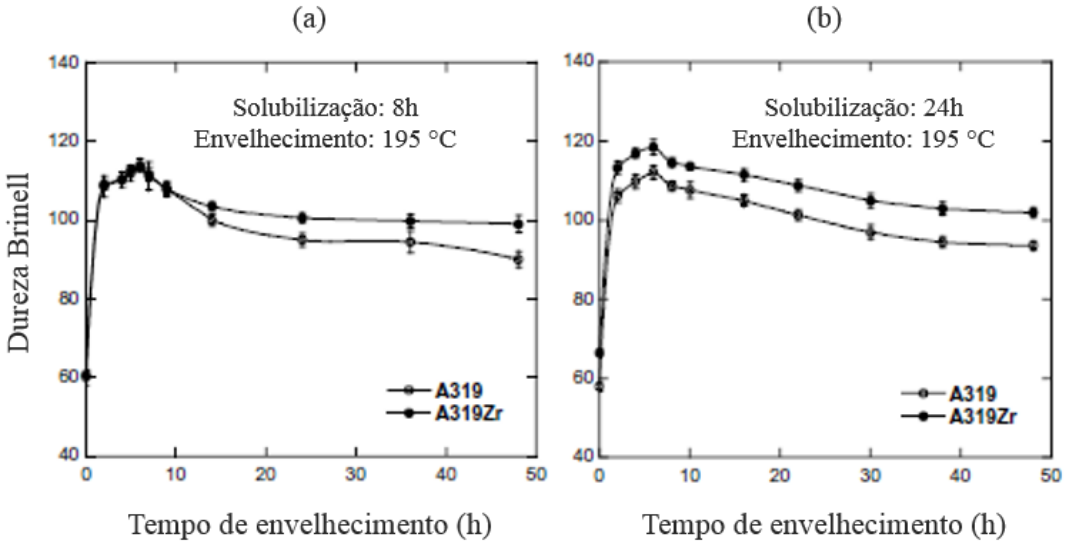
Figura 23. Dureza das ligas A319 como solubilizadas, após tratamentos térmicos em diferentes tempos.



Fonte: SEPEHRBAND; MAHMUDI; KHOMAMIZADEH, 2005

Ainda considerando estes autores (SEPEHRBAND; MAHMUDI; KHOMAMIZADEH, 2005), na Figura 24 são apresentadas as curvas de envelhecimento da liga A319 solubilizadas por 8 e 24 horas. Percebe-se que mesmo após períodos superiores a 40 horas de envelhecimento, a dureza da liga com 0,15% Zr solubilizada por 24 horas, mantém-se maior do que a liga não modificada, inferindo que este comportamento é relacionado a resistência oferecida pelos finos precipitados de Al_3Zr, que restringem o crescimento na fase Alα, devido à baixa taxa de difusão do Zr. Além disso fica evidente pelo perfil de dureza, que o zircônio não altera a cinética e nem contribui para o processo de envelhecimento da liga A319.

Figura 24. Variação da dureza em com o tempo de envelhecimento para as ligas solubilizadas por 8 horas (a) e 24 horas (b).



Fonte: SEPEHRBAND; MAHMUDI; KHOMAMIZADEH, 2005

Estudos foram realizados por (DANG; HUANG; CHENG, 2009) comparando os efeitos de pequenas adições de zircônio e escândio na microestrutura e propriedades mecânicas de uma liga Al-Mg-Si-Mn. Considerando os resultados direcionados ao Zircônio, as ligas que apresentaram adição deste elemento, mostraram um acentuado refinamento da microestrutura bruta de fusão. Esse fato é atribuído pelos autores, às partículas de Al_3Zr que nucleiam diretamente da fundição, apresentando precipitação preferencial e restringindo o equilibro de crescimento das partículas de Mg_5Al_8 ao longo dos contornos de grão devido à forte afinidade entre o Zr e o Al. Além disso, as partículas de Al_3Zr tem um parâmetro de rede similar ao Al, servindo como núcleos heterogêneos efetivos para refino de grão, sendo este fato responsável pelo aumento das propriedades mecânicas.

(SEYED EBRAHIMI; EMAMY, 2010) investigaram o efeito isolado da adição de ligas refinadoras de grão Al–5Ti–1B e Al–5Zr na microestrutura, dureza e resistência a tração da liga de alumínio Al-12Zn-3Mg-2,5Cu. Os resultados obtidos indicaram uma maior eficiência de refino de grão na condição bruto de fusão para as ligas com adição de TiB do que o zircônio, sendo a concentração ótima encontrada para estes elementos de respectivamente 0,05 e 0,3%. A tendência da maior eficiência para o titânio pode ser atribuída aos elementos Mg, Cu e Zn, que possivelmente diminuem a atividade do Zr no metal liquido.

(SEYED EBRAHIMI et al., 2010) desenvolveram um trabalho com intuito de obter uma liga de alumínio extrudada da série 7XXX resistente a altas temperaturas. Para isso realizaram

a adição de 0,3% de Zr, escolhida com base em trabalho prévio realizado pelos próprios autores. Os resultados apontam uma redução no tamanho de grão médio e ainda menor porcentagem de área recristalizada após a conformação, cerca de 23,5% para as ligas padrão e 8,2% com adição de zircônio. A resistência a recristalização durante as operações de extrusão é relacionada às partículas de Al_3Zr, as quais são coerentes com a matriz, o que impedem o deslocamento das discordâncias e contornos de grão. Adicionalmente, após o tratamento térmico T6 as amostras extrudadas e refinadas com Zr mostraram propriedades mecânicas superiores de resistência limite a tração, tensão de escoamento e particularmente alongamento quando comparadas com as ligas não modificadas.

Os efeitos da adição de zircônio sobre as propriedades mecânicas de uma liga envelhecida de AlMgSi foram efetuados por (YUAN; LIANG, 2011) utilizando medições de dureza Brinell para acompanhar o processo de amolecimento do material em temperaturas de tratamento de 180 °C por 400 h e 230 °C por 3 h, sendo a resistência a tração medida após estes procedimentos. Os resultados apresentados, demostram que tanto a dureza como a resistência a tração, mantêm 90% do valor inicial em exposições a 180 °C por 400 h ou 230 °C por 2 h, demostram que a adição de Zr melhora as propriedades em altas temperaturas da liga, devido a inibição da recristalização. A variação de dureza da liga mantida a 180 °C é concentrada em 50 – 100 horas, enquanto a dureza cai rapidamente a 230 °C com o prolongamento do tempo de tratamento, devido ao número menor de precipitados finos e ao crescimento destas partículas.

Este autores (YUAN; LIANG, 2011), estimaram o tempo de vida da liga Al-Mg-Si-Zr por meio do modelo de Arrhenius, baseando-se em dados obtidos do processo de amolecimento da liga pelas medições de dureza Brinell, indicam que quando a liga é aquecida a 130 °C, o tempo de vida descrito pelo modelo proposto pode atingir 40 anos, ou seja, a liga modificada com Zr manteria a dureza por 40 anos trabalhando em um temperatura de 130 °C.

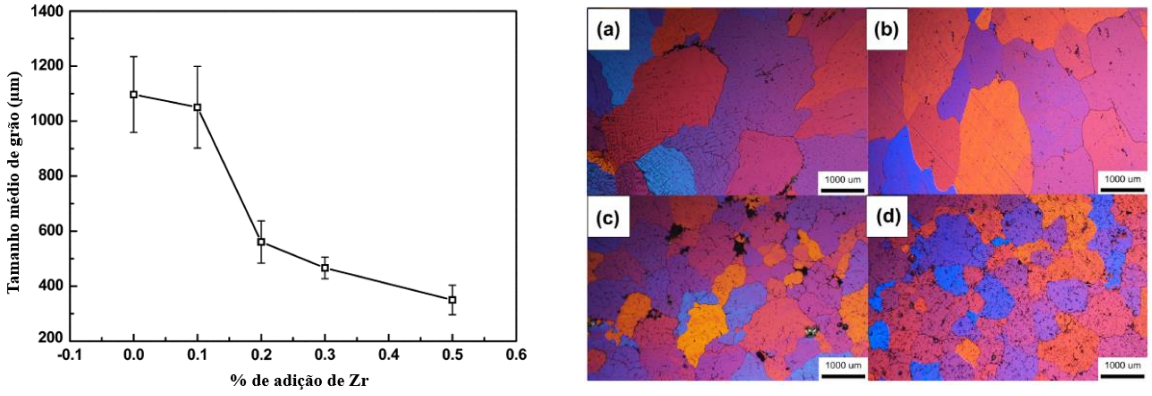
(SHAHA et al., 2015) estudaram a influência da adição de Zr-V-Ti em uma liga Al-Si (Al7Si1Cu0,5Mg), medindo a resistência a tração em temperaturas acima de 300 °C. A liga experimental apresentou excelentes resultados de resistência a tração e ductilidade em temperatura ambiente e especialmente a temperatura de 200 °C. Estes resultados foram suportados pela presença de fases contendo metais de transição e pela morfologia dos eutéticos de silício, os quais promoveram uma interação entre as partículas e discordâncias.

(WANG et al., 2013a) investigaram o mecanismo de refinamento de grão pela adição de Zr através de uma faixa de ligas fundidas de alumínio experimentais. Seus métodos de investigação consistiam em ensaios de difração de raios-x, microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura e transmissão. A tendência de refinamento de grão é diretamente

proporcional a quantidade de Zr adicionada conforme mostrado na Figura 25. Por meio desta é possível perceber, que o tamanho médio dos grãos com a adição de 0,1% Zr é similar ao alumínio puro (grãos colunares). Contudo, uma vez adicionado 0,2%Zr, é evidente a transição de grãos colunares para grãos equiaxiais refinados. Partículas de Zr (Al_3Zr) observadas próximas ao centro dos grãos, atuam como sítios de nucleação para os grãos, sendo também a cristalografia correspondente e a distribuição de tamanho das partículas nucleantes fatores cruciais que governam a eficiência do refinamento de grão.

Figura 25. (a) Variação do tamanho de grão no alumínio fundido com o incremento da adição de Zr; (b) Micrografias das ligas de alumínio fundidas contendo diferentes porcentagens de Zr: (a) Al puro, (b) 0,1%Zr, (c) 0,2%Zr, (d) 0,3%Zr.

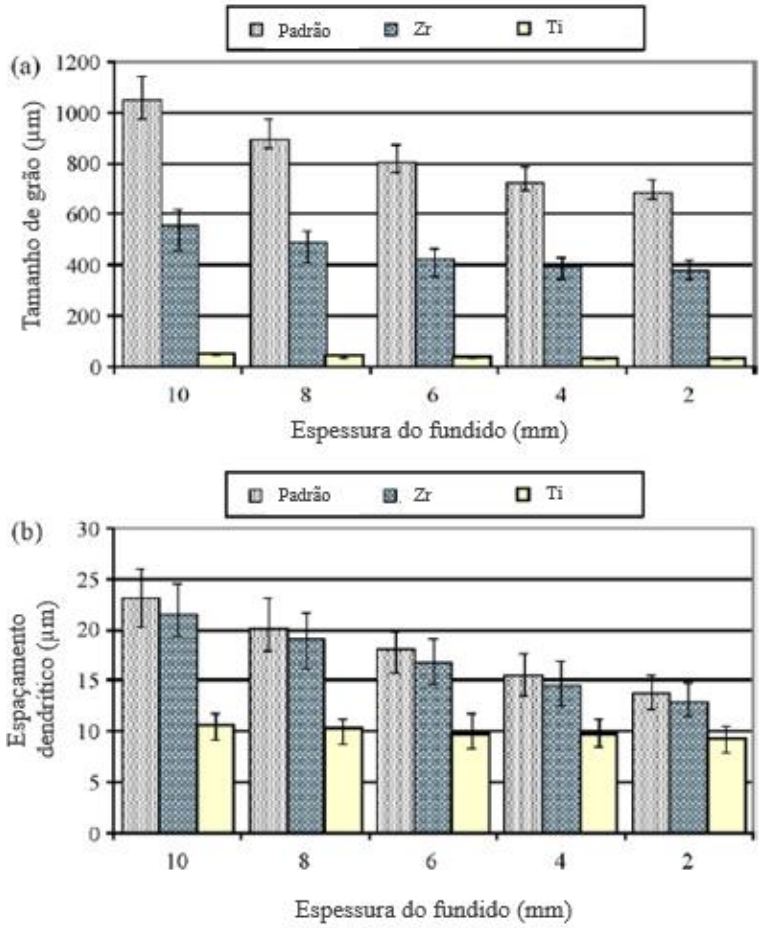
(a) (b)



Fonte: Wang et al. 2013

(POURKIA et al., 2010) avaliaram o efeito do Ti e Zr como refinadores de grão em uma liga Al-Zn-Mg-Cu, variando a taxa de resfriamento por meio de seções reduzidas, analisando parâmetros microestruturais e a resistência a tração. A Figura 26 apresenta os resultados em termos de tamanho de grão médio e espaçamento dendrítico em diferentes taxas de resfriamento das ligas padrão e refinadas por com Ti e Zr. Por meio desta, é possível notar a que um aumento na taxa de resfriamento, reflete diretamente em menores tamanhos de grãos e espaçamentos dendríticos, contudo parece existir uma baixa sensibilidade a taxa de resfriamento das ligas refinadas com Ti. Adicionalmente as diferenças entre os parâmetros microestruturais entre as amostras refinadas e não refinadas começam a diminuir conforme a taxa de resfriamento é aumenta.

Figura 26. Efeito da taxa de resfriamento e elementos refinadores sobre (a) tamanho médio de grão e (b) espaçamento dendrítico.



Fonte: POURKIA et al., 2010

(KNIPLING; DUNAND; SEIDMAN, 2007) realizaram tratamentos térmicos de envelhecimento em ligas Al-0,18Ti, Al-0,20Ti e Al-0,19Zr, em temperaturas de 375 e 425 °C, por um período de tempo de acima de 3200 horas. Os resultados obtidos indicam, que as ligas contendo Zr, exibiram um significativo endurecimento após 24 horas de tratamento, devido a precipitação abundante de partículas coerentes de Al_3Zr. A precipitação de Al_3Ti não foi observada, mesmo após um longo tempo de tratamento (acima de 3200 horas a 425 °C), sendo esse fato explicado por dois fatores: (1) disparidade entre a solubilidade sólida e líquida do Ti no Al, sendo muito maior do que a do Zr no Al; e (2) a relativa baixa solubilidade líquida do Ti no Al, limitando a quantidade de soluto retido em solução sólida durante a solidificação.

(ELHADARI et al., 2011) estudaram os efeitos da adição de Ti, Zr e V na resistência a tração e fadiga da liga fundida Al7Si1Cu0,5Mg. Os autores afirmam que a adição de Zr e V aumentam a tensão de escoamento da liga, sendo esta tendência, atribuída a presença de nano-

precipitados que promoveram uma interação entre partículas e discordâncias, diminuindo a capacidade de movimento destas. A resistência à fadiga das ligas modificadas com Zr/V foi um pouco maior, comparadas com as ligas com Zr e não modificadas, contudo os autores não apresentam evidências claras dos motivos deste incremento.

(MOHAMED; SAMUEL; KAHTANI, 2013) realizaram um trabalho com intuito de melhorar as propriedades mecânicas em alta temperatura da liga fundida Al-Si-Cu-Mg, adicionando pequenas quantidades de Ni e Zr, avaliando suas influências de modo individual e combinado. Os autores não evidenciaram mudanças significativa na microestrutura, exceto a formação de precipitados intermetálicos como Al-Si-Zr-Ti e Al_9NiFe. Contudo os resultados obtidos dos ensaios de tração em alta temperatura, mostram que as ligas que continham Zr e Ni apresentaram tensão máxima e de escoamento superiores para todas as temperaturas de teste (aumento de 30% a 300 °C). Este fenômeno é explicado pelos pesquisadores, pela ação eficiente das fases contendo Ni e Zr, as quais obstruem o movimento das discordâncias. Sendo estas partículas também, responsáveis diretamente pelos mecanismos de fratura observados.

(HERNANDEZ-SANDOVAL et al., 2014) também avaliaram os efeitos da pequena adição de Zr e Ni em uma liga Al-Si-Cu-Mg. A adição de Zr e Ni promoveu a formação de novas fases no material, sendo que a reação de Zr ocorre unicamente com o Ti, Si e Al. Os resultados das propriedades mecânicas mostraram, que a combinação Zr e Zr + Ni, aumentou a resistência das ligas em altas temperaturas, sendo que a combinação 0,2%Zr com 0,2%Ni promoveu um aumento de 30% (70 MPa) a 300 °C na condição bruto de fusão.

(KASPRZAK; AMIRKHIZ; NIEWCZAS, 2014) avaliaram o efeito da adição de Zr, V e Ti em uma liga hipoeutética (Al7%Si1%Cu0,5%Mg), visando sua aplicação em altas temperaturas. As principais conclusões destes autores sobre os ensaios de dureza e tração em altas temperaturas efetuados, remetem a um aumento da tensão de escoamento da liga modificada com Zr, V e Ti em relação a liga base, porém com baixos valores de ductilidade. Em termos de dureza, pequenos incrementos foram detectados em intervalos de 150 a 250 °C e 350 a 450 °C, mas nenhuma melhora significativa foi observada na resistência a tração. Adicionalmente, estes autores ressaltam que a exposição a temperaturas de 475 °C por 128 h para a liga modificada na condição T6, resultou em um aumento de dureza, associado com a precipitação adicional de nanopartículas Al_3(Zr, V, Ti). Finalizando, estes pesquisadores recomendam que mais estudos sejam realizados para otimizar as concentrações combinadas de Zr, V e Ti no processamento do metal líquido e tratamento térmico, visando maximizar o efeito nas propriedades mecânicas em altas temperaturas.

(KNIPLING et al., 2010) realizaram um trabalho com ligas puramente experimentais, com composição química de Al–0,1Sc; Al–0,1Zr e Al–0,1Sc–0,1Zr %. O objetivo deste trabalho concentrou-se em investigar a evolução da precipitação das fases Al_3Sc e Al_3Zr em uma faixa de temperatura de 200 até 600 °C. Nas faixas estudadas, o composto Al_3Sc teve sua cinética iniciada entre 200 e 250 °C, atingindo um pico de microdureza de 670 Mpa a 325 °C. Para a liga Al-0,1Zr, a precipitação de Al_3Zr inicia entre 350 e 375 °C, resultando em 420 Mpa de microdureza a 425-450 °C. A cinética de difusão do Sc é muito mais rápida do que a do Zr nessas temperaturas, o que explica a rápida precipitação para a liga Al-Sc. Para a liga Al-0,1Sc-0,1Zr, acima de 325 °C, a adição de Zr promove um aumento na resistência, devido precipitação secundária deste composto em torno dos precipitados de Al_3Sc, formando um invólucro e levando a um pico de microdureza de 780 Mpa a 400 °C.

(ROBSON; PRANGNELL, 2001) compararam um modelo desenvolvido para a dispersão de zircônio na liga 7050 durante o tratamento térmico de homogeneização, sendo este modelo validado experimentalmente. Os seus resultados remetem que em regiões internas do grão, após o tratamento de homogeneização, onde a solubilidade limite não é excedida, não existe precipitação de dispersóides de Zr. Em regiões com níveis intermediários de Zr, uma baixa densidade de grandes partículas é formada, sendo que as regiões com alta concentração de zircônio são caracterizadas por possuírem uma fina distribuição de dispersóides. Além disso, estes autores concluem que utilizando baixas temperaturas de homogeinização e rampas de aquecimento, é possível obter uma modesta redução no tamanho das partículas, e um aumento significativo na densidade destas. (ROBSON, 2004) também realizou estudos adicionais em ligas comerciais para prever a precipitação de $Al_3(Sc, Zr)$ utilizando modelos numéricos.

(SHI; CHEN, 2014) realizam ensaios de deformação a quente em uma liga AA7150 utilizando um simulador termo-mecânico, verificando que a adição de zircônio, promove um retardo na recuperação dinâmica e a inibição da recristalização dinâmica da liga durante a deformação a quente, devido ao efeito de ancoramento dos dispersóides de Al_3Zr, sendo a recuperação dinâmica, o único mecanismo de amolecimento nas ligas contendo Zr. Estas conclusões foram baseadas em estudos realizados por microscopia eletrônica de transmissão e EBSD (Difração de elétrons retro espalhados).

(LÜ et al., 2012) também realizaram estudos na liga AA7150, aplicando ciclos de tratamento térmico de homogeneização procurando verificar o volume e local dos dispersóides de Zr nesta liga. Os resultados obtidos por estes pesquisadores, remetem que a homogeneização realizada entre temperaturas de 400-430 °C, resultam em um número reduzido de dispersóides com pequena dimensão, enquanto o tratamento em temperaturas acima de 450 °C promove um

grande número de precipitados de maior tamanho. Estes dispersóides estão concentrados nas regiões centrais das dendritas.

(SENKOV et al., 2005) adicionaram Zr e diferentes níveis de Sc em uma liga fundida de Al-Zn-Mg-Cu, medindo as propriedades mecânicas no estado bruto de fusão e tratadas termicamente, tanto em temperatura ambiente como criogênica. Os resultados para a liga modificada apenas com Zr, mostraram-se pouco promissores, sendo as ligas com adições crescentes de Sc respondendo pelos melhores resultados, estes diretamente relacionados com a precipitação de dispersóides Al_3(Sc, Zr). Os resultados referentes aos ensaios mecânicos, mostram que as ligas modificadas, tiverem propriedades mecânicas superiores em ambas as condições de processamento e temperatura estudadas. Os pesquisadores ainda ressaltam, que os valores de resistência mecânica obtidos para estas ligas, excedem as propriedades obtidas para a liga forjada 7075-T6, comum na indústria aeroespacial e aeronáutica.

(FULLER; SEIDMAN; DUNAND, 2003) também desenvolveram ligas experimentais de alumínio com diferentes adições de Zr e Sc. Suas abordagens tiveram ênfase em mensurar a resistência a fluência a temperatura ambiente e a 300 °C, correlacionando com o tamanho médio dos precipitados. Tanto o aumento de fração de volume como o raio médio dos precipitados, promovem uma maior resistência a fluência na temperatura de 300 °C. Para raio e fração de precipitados constantes, a adição de Zr não implica em um aumento significante da resistência a fluência para as ligas Al(Sc). Considerando a temperatura de 300 °C, a máxima resistência a fluência é encontrada para precipitados com raio médio de 4-9 nm, e cerca de 2,0 nm para temperatura ambiente.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este capítulo apresentará a metodologia empregada para fabricação das ligas de alumínio experimentais (concentração de elementos microligantes e fundição dos corpos de prova), instrumentação, parâmetros dos tratamentos térmicos, análises microestruturais e caracterizações mecânicas. Desse modo este capítulo está dividido nas seguintes seções:

Seção 3.1 Determinação da concentração de elementos microligantes

Seção 3.2 Processo de fundição das ligas

Seção 3.3 Análises no estado bruto de fusão

Seção 3.4 Tratamento térmico

Seção 3.5 Análise macroestrutural

Seção 3.6 Análise microestrutural

Seção 3.7 Caracterização mecânica

3.1 Determinação da concentração de elementos microligantes[6]

A adição de Ce como elemento microligante na liga 354.0, foi determinada com base na literatura consultada, considerando os melhores resultados obtidos em termos de propriedades mecânicas. Sendo assim, uma concentração em peso de cério de 0,3% foi escolhida de acordo com os resultados obtidos por (CHAUBEY et al., 2009), (WANG et al., 2010), (GOVINDARAJU et al., 2010), (XIAO; WANG; DING, 2004) e (LA TORRE et al., 2013). A adição de zircônio, foi realizada na faixa de 0,2 até 0,4%, considerando sua solubilidade limitada na matriz de alumínio, e também levando em conta a concentração necessária a formação de fases estáveis em altas temperatura, como Al_3Zr. A justificativa para adição destas porcentagens, é avaliar a possível interação entre Ce e Zr na formação da microestrutura e comportamento mecânico em altas temperaturas. Para atender esses objetivos, foram desenvolvidas três ligas modificadas com concentrações fixas de Ce (0,3%) e quantidades crescentes de Zr (0,2; 0,3 e 0,4%), sendo adicionalmente fabricadas ligas 354.0 com composição química padrão para efeito de comparação. A Tabela 3 apresenta as concentrações de elementos microligantes e a respectiva codificação das ligas utilizadas neste trabalho.

Tabela 3. Codificação das ligas e concentrações de Ce e Zr utilizadas na 354.0.

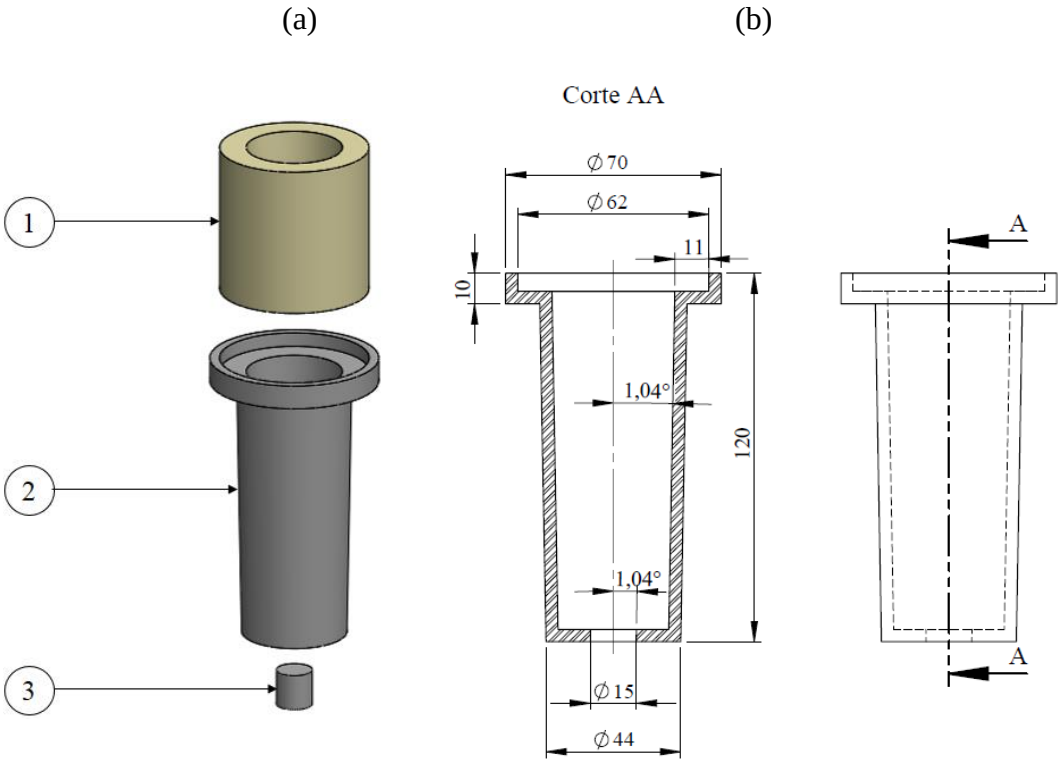
Identificação da liga	(%) Ce	(%) Zr
Corrida 1 (C1)[7]	-	-
Corrida 2 (C2)	0,3	0,2
Corrida 3 (C3)	0,3	0,3
Corrida 4 (C4)	0,3	0,4

3.2 Processo de fundição das ligas

O processo de fundição por gravidade em molde permanente (sem refrigeração líquida) foi empregado para fabricação dos lingotes utilizados nesta pesquisa, sendo esta técnica frequentemente utilizada para fundição de componentes da liga 354.0. O molde e seus componentes foram usinados em AISI 1020 e pintados internamente com tinta refratária. A Figura 27 apresenta uma visão geral do molde, pino extrator e luva exotérmica (massalote).

[6] Cério e zircônio serão referidos como “elementos microligantes” no decorrer desta dissertação.
[7] A liga C1 também será mencionada como “liga de referência” no decorrer desta dissertação.

Figura 27. (a) Desenho esquemático apresentando a vista explodia dos componentes do molde utilizado para fundição por gravidade, e (b) detalhamento do molde (dimensões em mm).



1 - Luva exotérmica
2 - Molde metálico (AISI 1020)
3 - Pino extrator (AISI 1020)

A fundição de cada liga experimental foi realizada separadamente em cadinhos de grafite, com capacidade nominal de 7 kg em um forno de aquecimento resistivo sem controle de atmosfera interna. A composição química da liga 354.0 foi obtida utilizando lingotes de alumínio com pureza comercial e ligas de correção comerciais para atingir os níveis especificados de elementos majoritários como Si, Cu e Mg, sendo também incluídas pequenas quantidades de titânio, conforme especificação da composição química do material. A adição de cério, foi realizada de um mischmetal[8] com concentração em peso de 67% deste elemento, para atingir uma porcentagem aproximada de 0,3% para as ligas modificadas (C2, C3 e C4). O zircônio foi incorporado a partir de uma liga comercial de AlZr10%, em concentrações de 0,2; 0,3 e 0,4% nas corridas (C2, C3 e C4 respectivamente). Devido à baixa solubilidade do Ce e Zr no alumínio, a temperatura do metal líquido foi mantida na faixa de 810 °C com variação máxima de ±

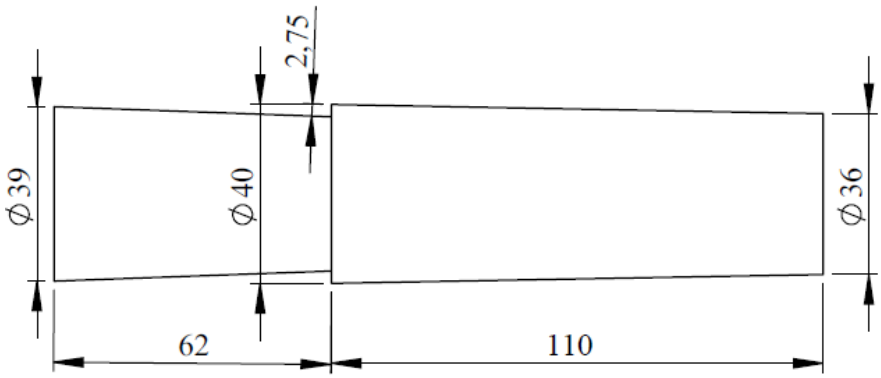
[8] A composição química nominal do mischmetal em porcentagem de massa é de 67% cério (Ce), 25% de lantânio (La), e outros elementos de terras raras em seu balanço. Devido a sua concentração majoritária no mischmetal, apenas o elemento Ce será considerado para fins de discussão neste trabalho.

5 °C. Essa temperatura foi determinada com base na análise da solubilidade do Zr no diagrama de fases binário AlZr (seções 2.4 e 2.5), sendo a mesma temperatura utilizada para a liga padrão. A temperatura do banho foi aferida por dois termopares encapsulados tipo K, um localizado internamente no forno, e outro inserido manualmente para aferição secundária. A homogeneidade da composição química do metal líquido foi garantida por agitação manual, sendo a desgaseificação realizada por meio de um lança de aço pintada com tinta refratária, introduzida até o fundo do cadinho, injetando argônio por orifícios de 0,5 mm de diâmetro. Essa operação foi efetuada até atingir-se o valor de densidade esperada para a liga 354.0 (~ 2,71 g/cm³), sendo esta, determinada pela retirada de uma amostra de metal líquido do cadinho sob vácuo. Após a solidificação da amostra, a densidade foi verificada por intermédio de uma balança digital, utilizando o princípio de Arquimedes.

A composição química das corridas foi verificada por um espectrômetro de emissão óptica com canais calibrados para verificação do conteúdo (% em peso) de cério e zircônio. As análises foram realizadas em amostras retiradas diretamente do metal liquido do cadinho. Após a solidificação, foram usinadas em um torno e realizadas as análises. A usinagem por torneamento foi preferida ao invés do lixamento, para obter-se uma superfície de análise isenta de impregnação de contaminantes, como por exemplo SiC presente nas lixas. Foram realizadas três análises químicas, sendo tomada a média aritmética como valor de referência.

O tempo total decorrente para correção da composição química, densidade e limpeza do banho (desgaseificação e remoção da escória) foi de aproximadamente três horas. Antecedendo o vazamento da liga, foi realizado a operação de pré-aquecimento do molde, utilizando um maçarico com ajuste de chama neutra, durante um período de tempo de aproximadamente 5 minutos, a fim de eliminar a umidade residual no interior do molde. Após essas operações, foi efetuado o vazamento do metal liquido no molde, sendo essa etapa cuidadosamente realizada, de modo a manter a velocidade média do processo o mais uniforme possível, evitando turbulências durante esse procedimento. Após o vazamento, foi aguardado um tempo de aproximadamente vinte minutos e então o lingote foi retirado do molde por meio de um pino extrator, sendo o resfriamento posterior realizado ao ar sem agitação. A Figura 28 apresenta as dimensões detalhadas do lingote utilizado neste trabalho.

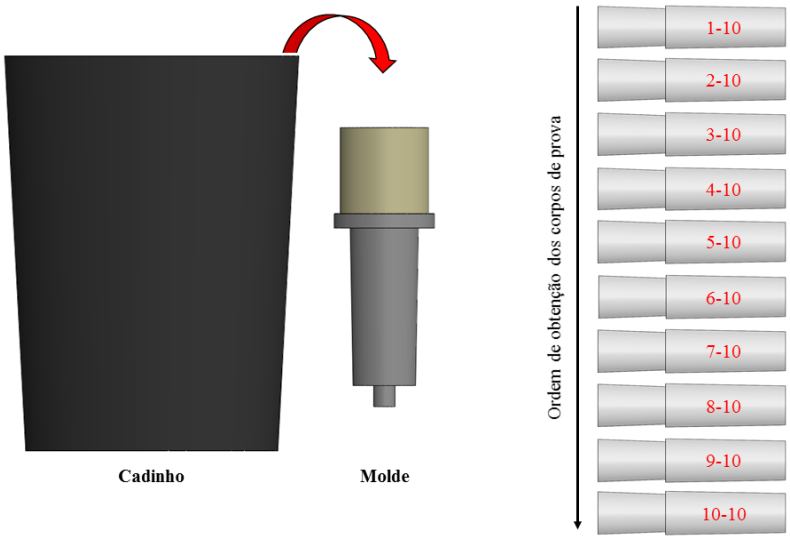
Figura 28. Desenho com dimensões do lingote obtido pelo processo de fundição por gravidade em molde permanente.



Unidade: mm

Na Figura 29 é apresentado um desenho esquemático do cadinho com o sentido de vazamento e a respectiva ordem de obtenção dos corpos de prova. A medida que cada lingote era fabricado, o mesmo era classificado com essa respectiva ordem de vazamento, sendo numerados de 1 a 10. Assim, os corpos de prova selecionados para as análises propostas neste trabalho, são referentes a mesma ordem de fabricação. Procurou-se adotar essa metodologia, para minimizar possíveis variações nos resultados dos ensaios, devido a segregação de composição química, principalmente por parte do cério e zircônio.

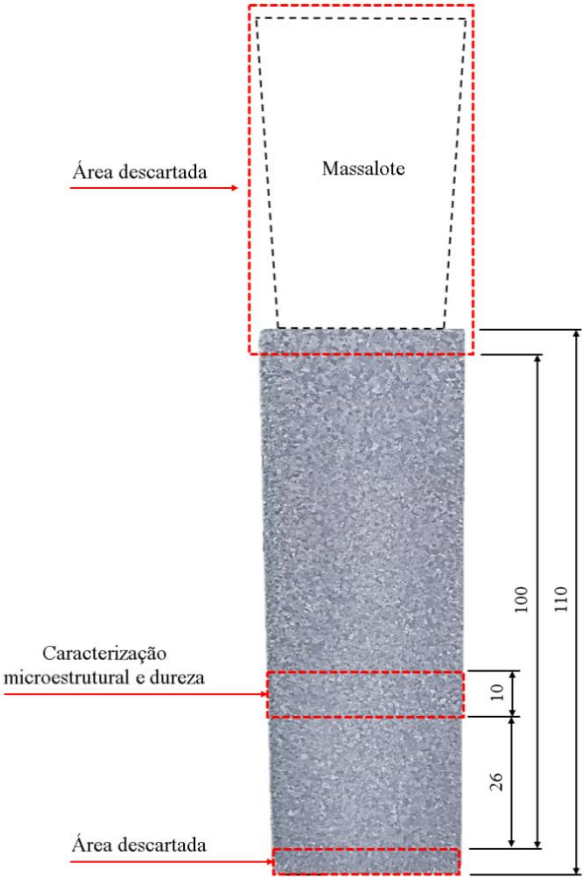
Figura 29. Desenho esquemático apresentando a ordem correspondente de obtenção dos corpos de prova (lingotes).



3.3 Análises no estado bruto de fusão

Considerando as variações microestruturais que ocorrem em peças fundidas, e seu efeito nas propriedades mecânicas, foram realizadas macrografias em lingotes classificados como 5-10 das ligas C1, C2, C3 e C4, para verificação da integridade das mesmas, e também avaliando quais áreas que poderiam ser utilizadas para os ensaios requeridos na condição bruto de fusão. A Figura 30 apresenta as áreas demarcadas, com os respectivos ensaios. Considerando que a fundição em molde metálico, apresenta uma estrutura refinada relacionada as maiores taxas de resfriamento deste processo, apenas as extremidades dos lingotes foram descartas. A dimensão correspondente a 100 mm, apresentado nesta figura, foi destinada a extração de CPs para tratamentos térmicos.

Figura 30. Macrografia da seção longitudinal do lingote, indicando os locais de análise na condição bruto de fusão e regiões descartadas.



Unidade: mm

3.4 Tratamento térmico

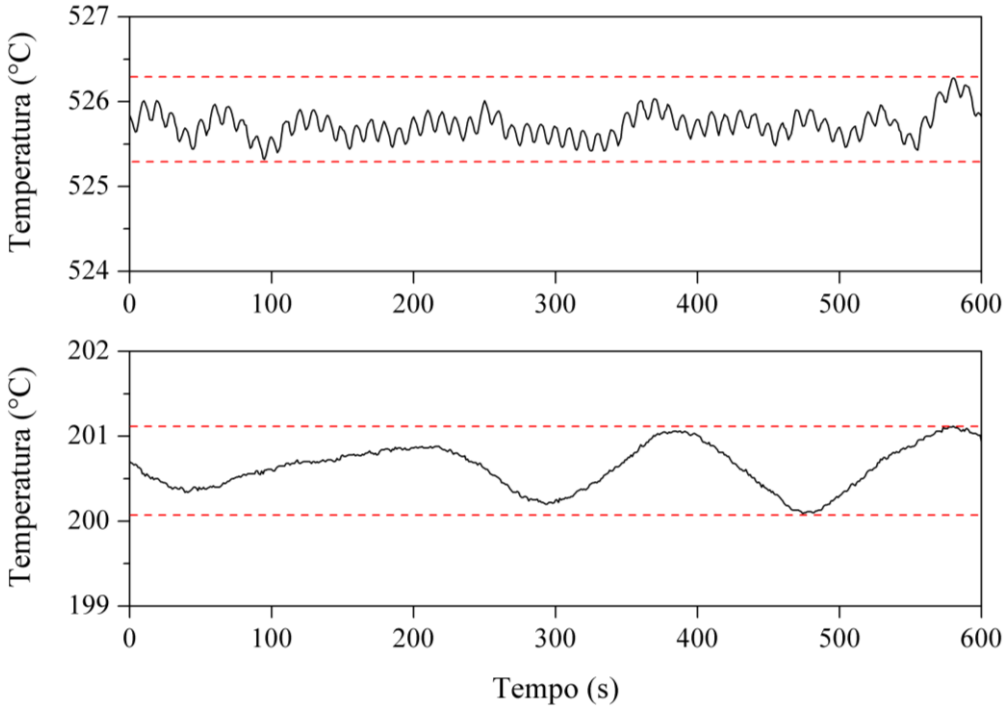
3.4.1 Preparação das amostras e sistemas para tratamento térmico

Para realização dos ciclos de tratamentos térmicos, seções circulares foram seccionadas transversalmente dos lingotes com espessura de 5 mm em um equipamento de corte Struers modelo DISCOTOM-100. Visando a obtenção de taxas de aquecimento e resfriamento iguais, para cada condição de tratamento aplicada, as amostras referentes as corridas C1, C2, C3 e C4 foram tratadas simultaneamente, sendo fixadas em um suporte de aço, e posicionadas no interior do forno de modo a receberem aquecimento uniforme dos elementos de aquecimento.

O forno utilizado para os tratamentos é da marca Sanchis, modelo mufla, com sistema de aquecimento resistivo e sem sistema de controle de atmosfera interna. Considerando que parâmetros como controle e medição de temperatura são fatores críticos em tratamentos térmicos, essas variáveis foram aferidas por intermédio de dois termopares idênticos tipo K (AWG 19 - bitola de 1,02 mm) encapsulados em AISI 304 com proteção mineral de óxido de magnésio (MgO), tendo um erro de 0,75% na faixa de medição de 0 até 1260 °C, de acordo com a norma ASTM E 230 (2003), seguindo as recomendações sobre erros de medição de temperatura contidas em (NANIGIAN, 1994).

Os termopares foram posicionados em contato direto com a superfície das amostras, sendo o primeiro ligado ao controlador digital do forno da marca NOVUS, e o segundo conectado a um registrador de temperatura com resolução de 0,01 °C e precisão de leitura 0,1% da marca Pico Technology modelo TC-08. As leituras de temperatura foram adquiridas a uma frequência de 1 Hz por meio do Software *Pico Recorder*. Antes do suporte com as amostras serem inseridas no forno, este foi mantido na temperatura definida por um período de aproximadamente 6 horas. Esse procedimento foi adotado com intuito de reduzir a inércia térmica do forno, quando as amostras fossem inseridas. O tempo de tratamento somente foi registrado quando a temperatura atingisse o patamar estabelecido. A Figura 31 apresenta a histerese térmica do forno utilizado para temperaturas de 525 e 200 °C respectivamente. Durante a execução dos tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento foram registradas flutuações máximas de 1°C.

Figura 31. Perfil de temperatura das amostras para temperaturas de solubilização de 525 °C em (a), e envelhecimento artificial de 200 °C em (b), registados a taxa de 1 Hz pelo sistema de aquisição de dados.



3.4.2 Tratamento térmico de solubilização

Para ligas da família Al-Si-Cu-Mg, como a 354.0, a temperatura de solubilização recomendada encontra-se na faixa de 525 a 535 °C, por um período de tempo de 10 a 12 horas (ASM, 1991). Essas necessitam de tempos de solubilização mais longos do que as ligas Al-Si-Mg, devido à baixa temperatura de solubilização permitida, a fim de evitar ou minimizar a fusão incipiente da fase Al_2Cu. Adicionalmente, outra fator que justifica o maior tempo de tratamento, é a lenta difusão dos átomos de cobre na matriz de alumínio (SJÖLANDER; SEIFEDDINE, 2010a).

Considerando os fatores acima, para verificação do efeito da temperatura e tempo de solubilização na dureza das ligas, foram estudas três temperaturas em cinco tempos diferentes. Estes parâmetros estão listados na Tabela 4. Adicionalmente a medição de dureza, foi acompanhada a modificação da morfologia das partículas de silício durante estes tratamentos.

Tabela 4. Condições de temperatura e tempo aplicados nos tratamentos térmicos de solubilização.

Temperatura de solubilização (°C)[9]	Tempo (horas)
505 ± 5	
525 ± 5	8 - 12 - 16 – 20 - 24
535 ± 5	

Após decorrido o tempo de solubilização, o suporte com as amostras foi retirado do forno e resfriado em água aquecida a 65 °C sem agitação. Essa temperatura foi escolhida de modo a minimizar as tensões residuais, reduzindo os riscos de formação de trincas durante o processo de resfriamento. A aferição da temperatura da água foi realizada por um termopar tipo K de junta exposta (AWG 24 -bitola de 0,511 mm), conectado a um multímetro da marca Minipa modelo ET-1400. O controle de temperatura foi efetuado por um módulo tiristorizado ligado a resistências de aquecimento blindadas de Ni/Cr, garantindo uma variação máxima de temperatura do meio de resfriamento de ±1 °C.

3.4.3 Tratamento térmico de precipitação

Após a otimização da temperatura e tempo de solubilização, as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos de envelhecimento artificial (T6) em diferentes tempos e temperaturas, sendo estas variáveis apresentadas na Tabela 5. Estes parâmetros foram selecionados, com ênfase nos melhores resultados descritos pela literatura em termos de propriedades mecânicas obtidas para ligas da família 3XX.

Tabela 5. Condições de temperatura e tempo aplicados nos tratamentos térmicos T6.

Temperatura de precipitação (°C)[1]	Tempo (horas)
165 ± 3	
180 ± 3	4 – 6 - 8 – 10 – 12
200 ± 3	
220 ± 3	

[1] Resfriamento ao ar.

Embora não apresente interesse a nível industrial para a liga 354.0, o tratamento térmico designado como T4 (ciclo de solubilização, resfriamento rápido e

[9] A variação máxima de temperatura permitida no tratamento de solubilização e envelhecimento artificial é de ± 5 °C (ASM, 1991).

envelhecimento natural) foi aplicado as ligas. As amostras foram solubilizadas a 525 °C por 12 horas, resfriadas em água a 65 °C e posteriormente envelhecidas naturalmente. A justificativa para realização deste ciclo térmico, é avaliar a influência do Ce e Zr na cinética de precipitação das ligas, devido a esta ser mais lenta na condição T4. Essa cinética foi acompanhada por meio da medição de dureza das ligas durante um período de tempo de 42 dias.

3.5 Análise macroestrutural

Para verificação da macroestrutura dos lingotes após a fundição, estes foram seccionados no sentido longitudinal. Logo após, foram lixados com lixas de carbeto de Silício (SiC) de granulação 120 até 1200. Para revelação da macroestrutura foi utilizado o reagente Keller concentrado, recomendado por (VOORT, 1999), com composição química de 5 mL de HF + 10 mL de HCl + 15 mL de HNO_3 + 70 mL de H_2O. O método de ataque, consistiu em imergir o material no reagente durante 30 segundos a temperatura ambiente. Após o escurecimento da superfície, esta foi limpa com ácido nítrico concentrado, revelando assim a macroestrutura. A aquisição de imagens foi realizada por meio de um scanner, com uma resolução de 1200 dpi.

3.6 Análise microestrutural

3.6.1 Microscopia óptica

Para a caracterização microestrutural das ligas foi utilizado um microscópio óptico da marca Olympus modelo BX 51M. As imagens foram adquiridas em formato JPEG com aumentos de 100, 200, 500 e 1000X respectivamente, sendo obtidas através de uma câmara digital modelo DP 12 acoplada ao microscópio.

Tendo em vista as dificuldades no polimento metalográfico das ligas de alumínio, principalmente devido a diferença de dureza entre as partículas de segunda fase e a matriz, as etapas de lixamento e polimento, foram otimizados para evitar diferenças de relevo e corrosão promovida pelo aglutinante das lixas. Após embutidas em baquelite, as amostras foram lixadas com lixas de granulação 120 até 4000. Após isso, pastas de diamante com granulometrias de 1 e 0,25 µm, foram diluídas em banho ultrassônico separadamente com soluções formadas por 70% álcool etílico (C_2H_6O) e 30% glicerina ($C_3H_8O_3$). Após o

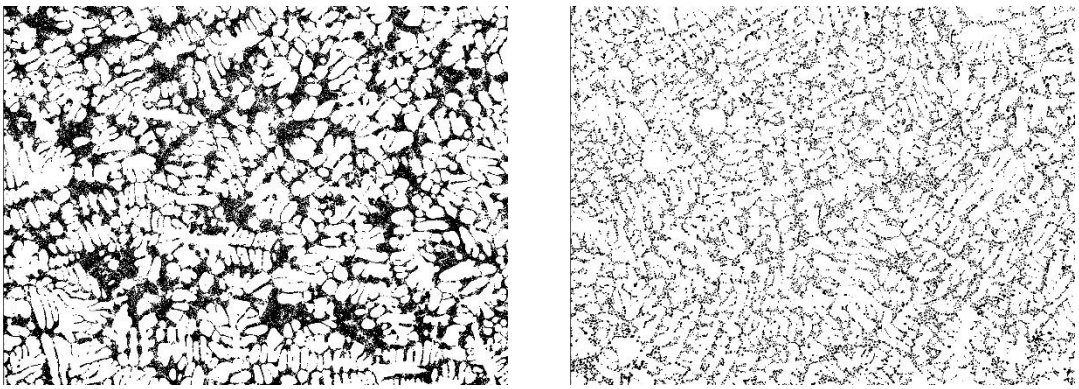
polimento, as amostras foram atacadas por imersão durante 10 segundos no reagente Keller (2,5% de HNO_3, 1,5% de HCl; 1% de HF; e 95% de H_2O), mergulhadas em água a 60 °C e secas com ar frio.

3.6.2 Análise microestrutural quantitativa

A porcentagem de área das fases presentes na matriz foi mensurada, utilizando o software de análise de imagem *ImageJ*. O formato de imagem PNG foi utilizado para as análises, sendo a calibração (conversão pixel → micrômetro) realizada por meio de uma escala graduada acoplada ao software de aquisição de imagem do microscópio óptico. Utilizando a técnica de binarização de imagens, as partículas de segunda fase foram separadas em tons de cor escuros (conforme mostra a Figura 32) e sua fração de área calculada. As analises foram realizadas em 10 micrografias com aumento de 100X nas condições como recebido (bruto de fusão) e após o tratamento térmico T6. Para melhor delineamento das partículas na matriz, realizou-se um ataque químico na superfície das amostras com o reagente Keller por 3 segundos.

Figura 32. Imagens processadas (binarizadas) no software ImageJ para cálculo da fração de partículas de segunda fase: estado bruto de fusão em (a) e após tratamento térmico T6 (b).

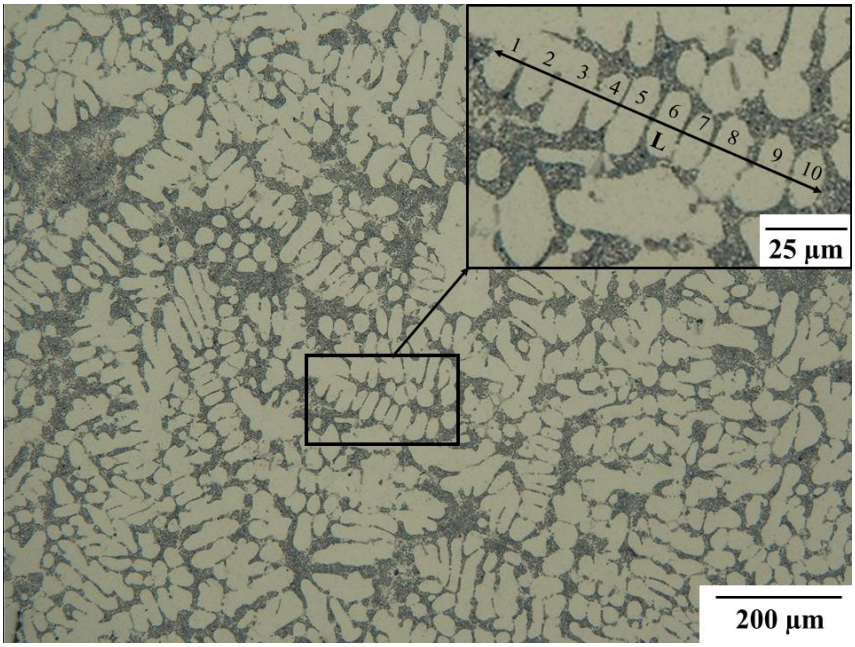
(a) (b)



Um dos aspectos mais importantes na análise microestrutural de materiais fundidos, é a medição do espaçamento dendrítico secundário (λ_2). Sendo assim, foram realizadas 10 medições em dois locais (superfície e núcleo) da seção longitudinal do lingote (região de caracterização microestrutural – ver Figura 30). O método de cálculo utilizado foi o da linha de intersecção, apresentado esquematicamente na Figura 33, e descrito algebricamente na Equação 1 (WANG; APELIAN; LADOS, 2001) (ODANOVIC et al.,

2012). Conforme é mostrado nesta Figura, este método consiste em traçar uma linha paralela (L) a direção de crescimento das células dendriticas, onde a dimensão desta é dividida pelo número de células intersectadas.

Figura 33. Micrografia mostrando a técnica de medição do espaçamento dendrítico secundário (λ_2).



$$\lambda_2 = L/n \quad (1)$$

Onde,

λ_2 –Espaçamento dendrítico secundário [µm];

L – Comprimento da linha de intercepção [µm];

n – Número de células interceptadas pela linha.

O tamanho de grão da fase α-Al foi calculado com base na Equação 2 (JIANG et al., 2013), sendo a área da fase alfa, calculada pelo software *ImageJ*.

$$D_{Al\alpha} = 2\sqrt{A/\pi} \quad (2)$$

Onde,

$D_{Al\alpha}$ =Tamanho de grão da fase alfa [µm];

A – Área da fase Al-α [µm²].

3.6.3 Microscopia eletrônica de varredura

Um microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu modelo SSX-550 *Superscan*, operando a 20 kV e utilizando o detector de elétrons secundários (SE), foi empregado para caracterização microestrutural. A análise qualitativa e quantitativa das partículas de segunda presentes da matriz, foram realizadas por meio de uma microssonda pela técnica de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS).

3.6.4 Difratometria de raios-X

A identificação das fases no estado bruto de fusão e determinação das mesmas após os tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento, foram efetuadas por meio da técnica de difratometria de raios-X (DRX), utilizando a geometria Bragg-Brentano (2θ). Os ensaios de DRX foram conduzidos em um difratômetro da marca GE, modelo *Seifert Charon* XRD M - *Research Edition*, utilizando uma fonte de radiação Cr*Kα*, com comprimento de onda de $\lambda = 2{,}2897$ Å, operando com uma tensão de 30 kV e corrente de 50 mA. A radiação de Cr foi escolhida em substituição a de Cu, devido a liga 354.0 apresentar este elemento em sua composição química, o que poderia resultar em geração de fluorescência durante o ensaio, ocultando possíveis fases de interesse na matriz. As amostras destinadas ao ensaio de DRX foram preparadas conforme os métodos descrito na seção 3.6.1.

O intervalo de análise utilizado foi de 35 até 166°, com velocidade de varredura de 0,01° a cada 200 segundos. Durante o ensaio, as amostras foram movimentadas 5 mm nos eixos X e Y com velocidade de 1 $mm.s^{-1}$, e rotacionadas em 45°, a uma velocidade $1°.s^{-1}$. Os ensaios foram realizados nas amostras na condição como recebido (bruto de fusão), solubilizadas (8, 12 e 24 horas a 525 °C) e envelhecidas artificialmente na máxima condição de dureza obtida nos tratamentos térmicos. A determinação das fases presentes no material foi realizada pela análise por comparação de padrões contidos nas cartas do JCPDS (*Joint Committe on Powder Diffraction Standards*) por intermédio do software *Search Match*.

3.7 Caracterização mecânica

3.7.1 Dureza Brinell

Os ensaios de dureza Brinell foram conduzidos em conformidade com a norma ASTM E 10 (2012). Este método foi escolhido, devido a representatividade do valor de dureza obtido entre a matriz dúctil e as partículas de segunda fase duras e frágeis, características em ligas Al-Si. Um durômetro da marca ENCOTEST modelo DURAVISION, utilizando uma carga de 62,5 kg com um penetrador esférico de WC com 2,5 mm, foi utilizado para os ensaios. Este equipamento possui um sistema digital de leitura, permitindo uma medição rápida e precisa dos valores das diagonais da indentação. Antes do início das medições, foi aguardado um tempo de no mínimo uma hora para aquecimento da célula de carga do equipamento, sendo sua calibração aferida por meio de um padrão de dureza próximo do valor de carga utilizado no ensaio. A preparação dos corpos de prova foi realizada por lixamento (granulação 120 até 600). Logo após, foi traçado no corpo de prova uma malha quadricular para facilitar o local de medição, sendo distanciadas 3 mm da borda e separadas por uma distância mínima de 2,5 vezes o diâmetro da calota. Foram realizadas dez medidas, com um tempo de penetração de 20 segundos. Ao final foi tomada a média aritmética juntamente com o desvio padrão amostral como valor representativo.

3.7.2 Microdureza Vickers

A microdureza da fase α (matriz de alumínio), foi determinada por meio de um microdurômetro da marca Struers modelo Duramin, utilizando um penetrador do tipo Vickers. As medições foram executadas nas condições bruto de fusão e envelhecido artificialmente. Os ensaios foram conduzidos em conformidade com a norma ASTM E 384 (2000). Foram realizadas dez medições em locais aleatórios para cada condição estudada, utilizando uma carga de 25 g e tempo de aplicação de 10 segundos, em corpos de prova polidos metalograficamente.

3.7.3 Ensaio de tração

Para avaliar o efeito combinado da adição de Ce e Zr no comportamento mecânico das ligas experimentais, ensaios de tração uniaxiais foram conduzidos a temperatura

ambiente seguindo a norma ASTM E8 / E8M (2013), e em altas temperaturas de acordo com os procedimentos descritos pela ASTM E 21 (2003). A Tabela 6 apresenta as temperaturas de teste e as condições de processamento da liga. Estas condições foram determinadas com base em temperaturas de trabalho comumente aplicadas as ligas de alumínio em geral, considerando que o principal desafio destas, é manter sua resistência em temperaturas acima de 200 °C (SHAHA et al., 2015).

Tabela 6. Condições de processamento da liga e temperaturas utilizadas nos ensaios de tração.

Condição do CP	Temperatura de ensaio (°C)
Fundido	20
T6	20
T6	175
T6	210
T6	245
T6	275

3.7.3.1 Máquina de ensaios

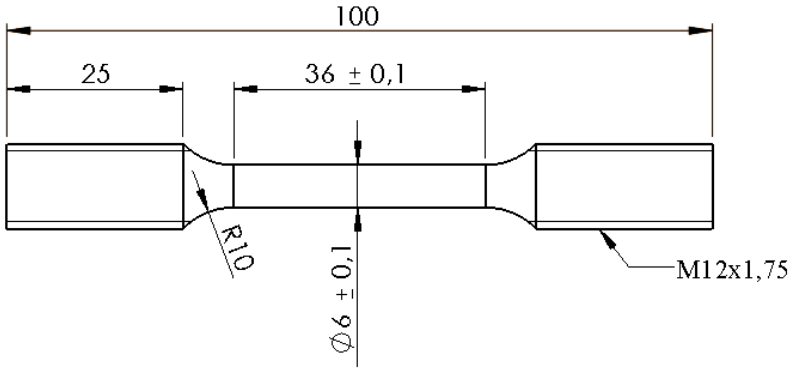
Os ensaios de tração foram realizados em uma máquina servo-hidráulica MTS 810, com capacidade nominal de 100 kN e velocidade de deslocamento do atuador durante os testes de 0,005 $mm.s^{-1}$. A caracterização mecânica das ligas foi avaliada em termos de limite de resistência (MPa) e tensão de escoamento (MPa) definido como 0,2% da deformação, calculados após a obtenção e tratamento dos dados de força (N) e deslocamento (mm) registrados pelo software Test Works. Para cada condição de temperatura estudada, foram executadas três repetições e tomada a média aritmética e desvio padrão amostral como valor de referência. Corpos de provas rompidos fora de seção reduzida, foram descartados das análises.

3.7.3.2 Corpos de prova

As dimensões dos corpos de prova utilizados para os ensaios de tração em temperatura ambiente e a quente são apresentadas na Figura 34. Optou-se pela usinagem de roscas M12x1,75, para garantir uma adequada fixação nas garras da máquina de ensaio e minimizar possíveis erros na medição da deformação. Na Figura 35 são apresentados a

orientação dos corpos de prova no lingote e posicionamento na seção longitudinal do mesmo.

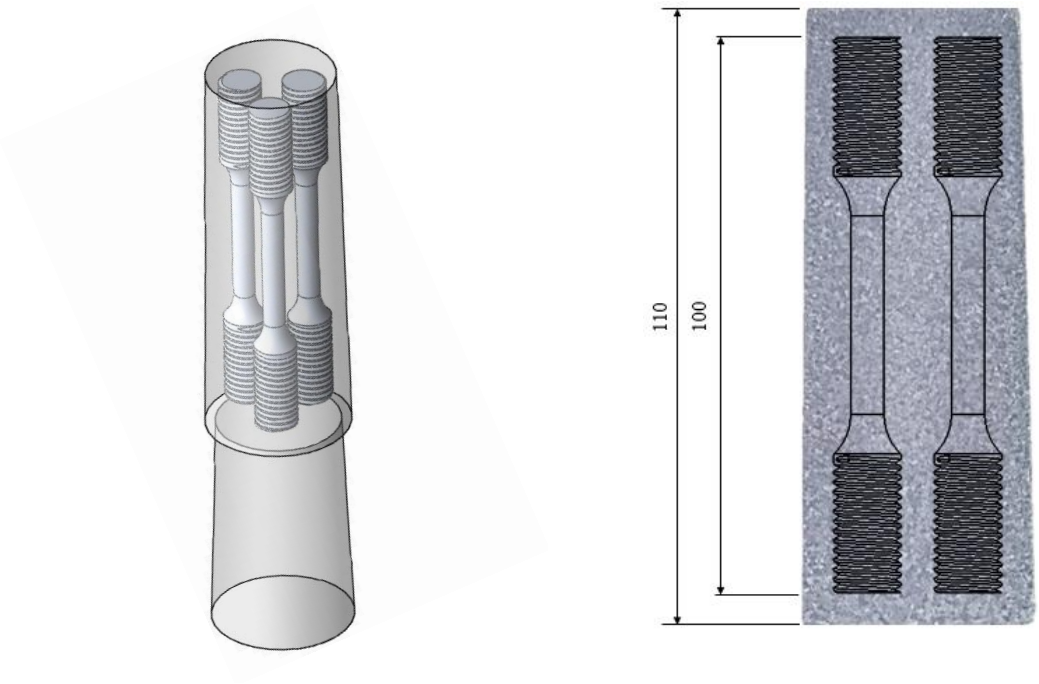
Figura 34. Dimensões do corpo de prova usinado para ensaio de tração conforme ASTM E8-E8M.



Unidade: mm

Figura 35. (a) Ilustração da disposição dos corpos de prova no lingote, e (b) macrografia mostrando seu posicionamento na seção longitudinal (sem massalote).

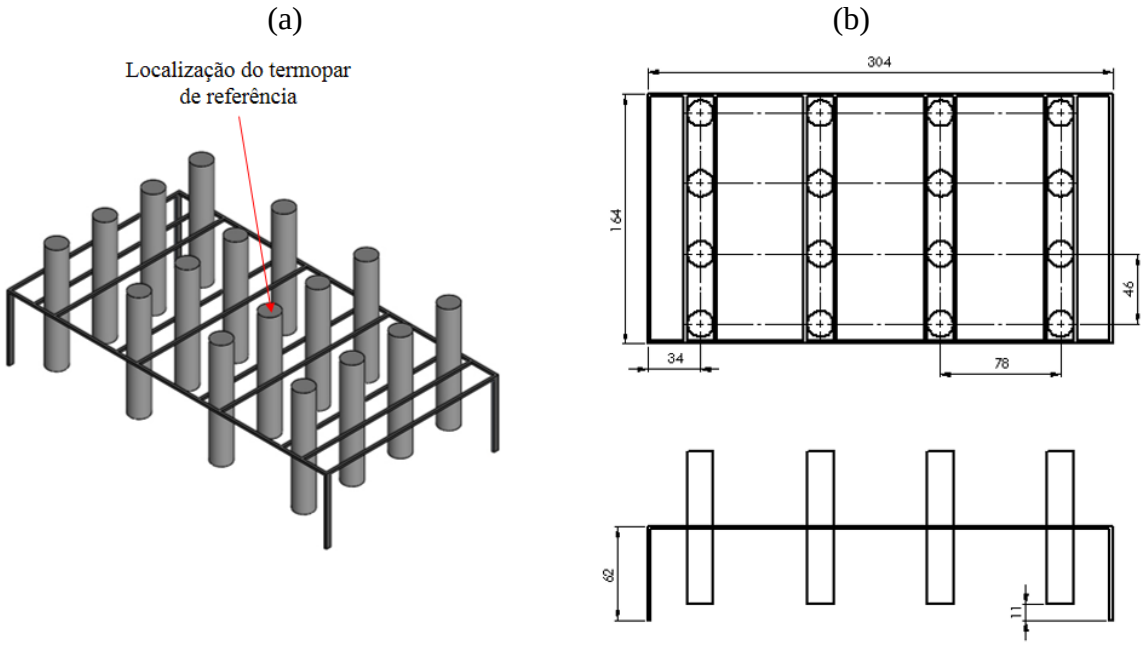
(a) (b)



Unidade: mm

Após extraídos dos lingotes, os corpos de prova com geometria e dimensões próximas as determinadas, foram fixados por pressão em um suporte fabricado em AISI 1020 (Figura 36) e submetidos ao tratamento térmico T6. A temperatura dos corpos de prova foi determinada pelo sinal gerado por um termopar encapsulado tipo K fixado diretamente na superfície das amostras, sendo o tempo de tratamento registrado, somente quando a temperatura do sensor, atingisse o patamar pré-estabelecido. As amostras foram solubilizadas por 12 horas a 525 °C, e resfriadas em um tanque com capacidade nominal de 60 litros, com água aquecida a 65 °C, sendo posteriormente envelhecidas artificialmente por 8 horas a 180 °C. Estes parâmetros, responderam pelos melhores resultados em termos de dureza das ligas, obtidos dos tratamentos térmicos descritos nas seções 3.4.2 e 3.4.3. Após realizadas as operações de tratamentos térmicos, os corpos de prova foram usinados em um torno CNC com insertos apropriados para de ligas de alumínio. Essa sequência de condicionamento das amostras (extração dos CPs do lingote – tratamento térmico – usinagem final) foi escolhida, devido ao modelo do forno utilizado neste trabalho não ser equipado com um sistema para controle de atmosfera interna.

Figura 36. Representação esquemática do suporte utilizado para tratamentos térmicos dos corpos de prova, indicando a localização do termopar de referência.



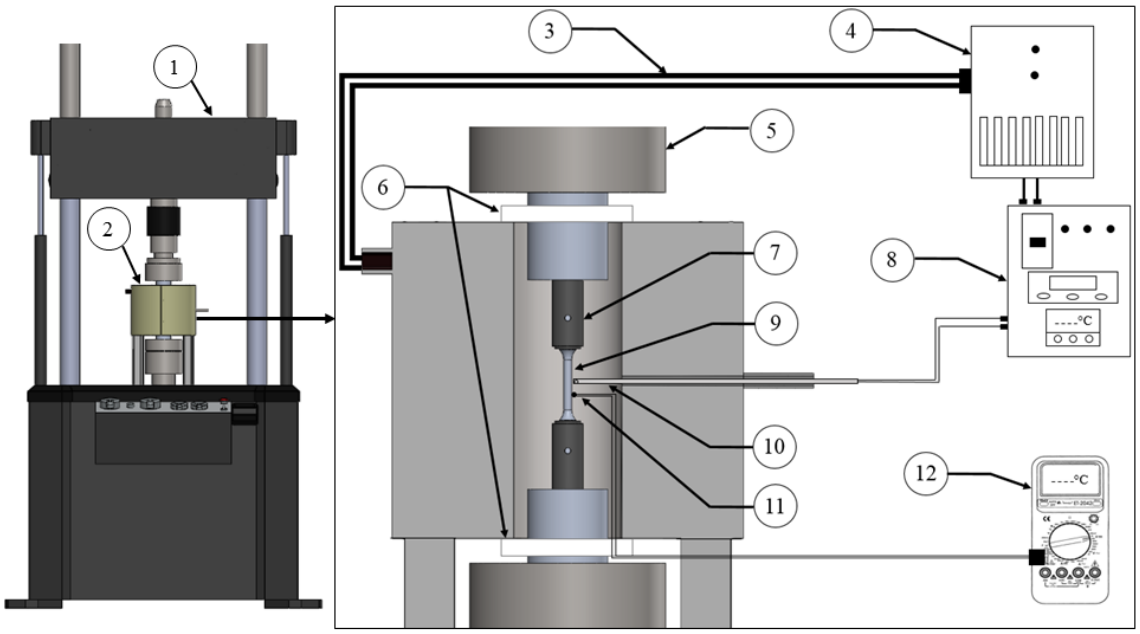
Unidade: mm

3.7.3.3 Sistema de ensaios para altas temperaturas

A Figura 37 mostra uma representação esquemática do sistema de ensaios para altas temperaturas. Um forno tubular bipartido com dimensões internas de 77 mm de diâmetro por 225 de altura, utilizando um sistema de aquecimento resistivo indireto com potência nominal de 2,3 kW foi utilizado para o aquecimento dos corpos de prova. A fixação do forno à máquina de ensaios foi efetuada por meio de um suporte de aço parafusado, sendo a câmara de aquecimento posicionada de forma a manter uma excelente concentricidade e paralelismo com o corpo de prova, proporcionando uma distribuição uniforme de temperatura nas amostras. As partes inferior e superior do forno foram seladas com uma camada de fibra cerâmica. O controle de potência do forno foi gerenciado por relés de estado sólido (RES), garantindo um controle preciso da potência fornecida aos elementos de aquecimento, devido à alta frequência de comutação (on/off), resultando em uma baixa histerese térmica no interior do forno e consequentemente do corpo de prova.

Um termopar tipo J com isolação mineral de óxido de magnésio e bainha de aço inox 304, com erro de 0,75% e faixa de medição de 0 até 760 °C foi utilizado para controle de temperatura interna do forno durante os ensaios, sendo posicionado na seção reduzida do corpo de prova, e conectado a um controlador de temperatura digital da marca NOVUS modelo N1040.

Figura 37. Representação esquemática do sistema de ensaios para altas temperaturas.

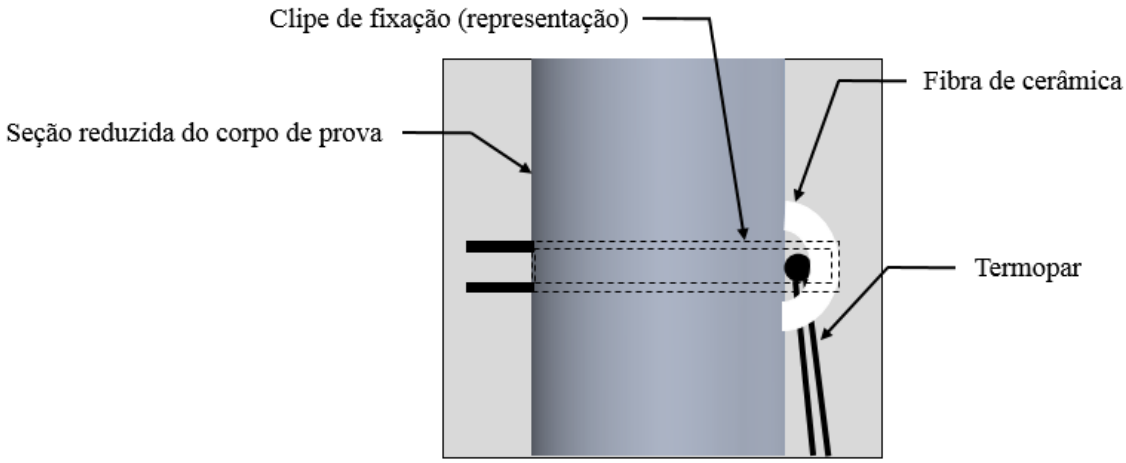


1 – Máquina de ensaios
2 – Forno de aquecimento resistivo
3 – Cabos de força
4 – Relés de controle
5 – Garra de fixação principal
6 – Isolamento de fibra cerâmica
7 – Luva para fixação do corpo de prova
8 – Controladores de temperatura
9 – Corpo de prova
10 – Termopar encapsulado tipo J
11 – Termopar de junta exposta tipo K
12 – Multímetro digital

Considerando à forte dependência da ductilidade em relação temperatura, é essencial que ensaios de tração a quente sejam conduzidos sob um controle preciso de temperatura (DAVIS, 2004). Tendo isso em vista, a aferição de temperatura foi realizada diretamente na seção reduzida dos CPs por um termopar tipo K de junta exposta, fixado por meio de um clipe, promovendo um contato direto com a superfície da amostra, sendo protegidos da irradiação térmica oriunda das resistências de aquecimento por uma fina manta de fibra cerâmica como mostra a Figura 38. A leitura da temperatura foi realizada em um multímetro da marca Minipa modelo ET-2042. O forno foi pré-aquecido na temperatura de ensaio antes da inserção dos corpos de prova, a fim de proporcionar uma mínima repetitividade nos períodos de aquecimento dos corpos de prova. Após atingindo o patamar de temperatura determinado de acordo com a leitura do termopar inserido na seção do corpo de prova (tempo aproximado de 17 minutos), foi aguardado um tempo de

dez minutos para garantir a completa homogeneização da temperatura na seção transversal do CP, sendo na sequência realizado o ensaio.

Figura 38. Desenho esquemático apresentando o método para fixação do termopar no corpo de prova.



3.7.3.4 Análise da superfície de fratura

A caracterização da superfície de fratura dos corpos de prova rompidos nos ensaios de tração em diferentes temperaturas, foi avaliada em microscópio eletrônico de varredura (seção 3.6.2), sendo investigado a influência das partículas de segunda fase juntamente com o efeito da temperatura no modo de fratura. Todas as análises foram realizas no núcleo dos corpos de prova.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo foi divido de forma a apresentar os resultados e discussões referentes as microestruturas e propriedades mecânicas apresentadas pelas ligas na condição bruto de fusão, procurando também avaliar a evolução microestrutural e dureza após uma série de tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento respectivamente, de forma a otimizar os parâmetros de processamento para posterior caracterização mecânica.

Considerando que a base de dados sobre o efeito da adição de metais de transição em ligas fundidas de Al-Si é limitada, sendo as discussões voltadas principalmente as ligas forjadas de alumínio como salienta (KASPRZAK; AMIRKHIZ; NIEWCZAS, 2014), e que ainda nenhuma pesquisa foi publicada até o presente momento com intuito de investigar o efeito da adição de cério e zircônio combinados a uma liga Al-Si-Cu-Mg, a maioria das citações bibliográficas será realizada de modo indireto no presente trabalho de pesquisa.

4.1 Análises na condição bruto de fusão

4.1.1 Composição química

A composição química padrão da liga 354.0 segundo a *Aluminum Association* é apresentada Tabela 7 em comparação com os resultados médios obtidos via espectroscopia de emissão óptica das ligas experimentais modificadas com cério e zircônio. Como pode ser observado, os níveis de zircônio não puderam ser atingidos com precisão, contudo as maiores diferenças encontradas ficaram apenas 0,04% abaixo do especificado na seção 3.1. Mesmo utilizando temperaturas de fundição de aproximadamente 860 °C, que segundo o diagrama de fases binário Al-Zr seria suficiente para dissolver uma concentração de até 0,4% em peso de Zr, torna-se claro que este elemento apresenta dificuldades em ser incorporado com precisão. Essas adversidades parecem ser pouco difundidas entre trabalhos científicos consultados, nos quais os autores não fazem referência a dificuldades encontradas na incorporação destes elementos as ligas de alumínio, como por exemplo (HERNANDEZ-SANDOVAL et al., 2014), que adicionaram 0,3 % de Zr a liga 354.0 utilizando uma temperatura de fundição de 780 °C, diferentemente de (KASPRZAK; AMIRKHIZ; NIEWCZAS, 2014) que adicionaram 0,15 e 0,18% utilizando uma temperatura de 740 °C para uma liga Al–7%Si–1%Cu–0.5%Mg. Embora não tenha sido feita uma análise química do material residual do

cadinho, possivelmente os níveis de Zr não foram atingidos com a mesma precisão do Ce, devido a este elemento possivelmente segregar e aderir ao fundo do cadinho.

Outro aspecto interessante, remete aos níveis de Ce obtidos para as ligas, pois mesmo apresentando baixa solubilidade com a matriz (ZOLOTOREVSKY; BELOV; GLAZOFF, 2007), este elemento não apresenta maiores dificuldades para incorporação em ligas fundidas como a 354.0 com a temperatura de fundição e técnicas empregadas, concordando com as considerações dispostas por (SIMS et al., 2016) que ressaltam que o desenvolvimento de ligas fundidas de Al-Ce são compatíveis com as práticas modernas de fundição, não requerendo mudanças na infraestrutura. Considerando os elementos bases da liga 354.0, é possível notar que todos os constituintes foram atingidos com precisão, inclusive o cobre e magnésio, que apresentaram desvios extremamente baixos nas análises químicas realizadas, proporcionando uma excelente repetitividade nos ciclos de tratamentos térmicos e durezas obtidas.

Tabela 7. Resultado das análises químicas realizadas nas corridas fabricadas.

	Composição química (% peso)[1]								
Liga	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Ce	Zr
354.0	8,6-9,4	0,20	1,6-2,0	0,10	0,4-0,6	0,10	0,20	-	-
C1	8,99	0,13	1,90	0,003	0,45	0,0016	0,11	-	-
C2	8,92	0,15	1,87	0,006	0,45	0,07	0,12	0,34	0,16
C3	8,95	0,16	1,90	0,011	0,44	0,11	0,12	0,31	0,27
C4	8,84	0,19	1,90	0,013	0,44	0,15	0,12	0,30	0,36

[1] Quando não especificada uma faixa de valores para os elementos base, o valor indicado representa o limite máximo do elemento.

A Tabela 8 apresenta as densidades obtidas pelo método de Arquimedes para as ligas fabricadas. Pela análise desta tabela, pode-se inferir que a adição de Ce e Zr, não promove mudanças significativas na densidade do material, concordando com os resultados obtidos por (GOVINDARAJU et al., 2010).

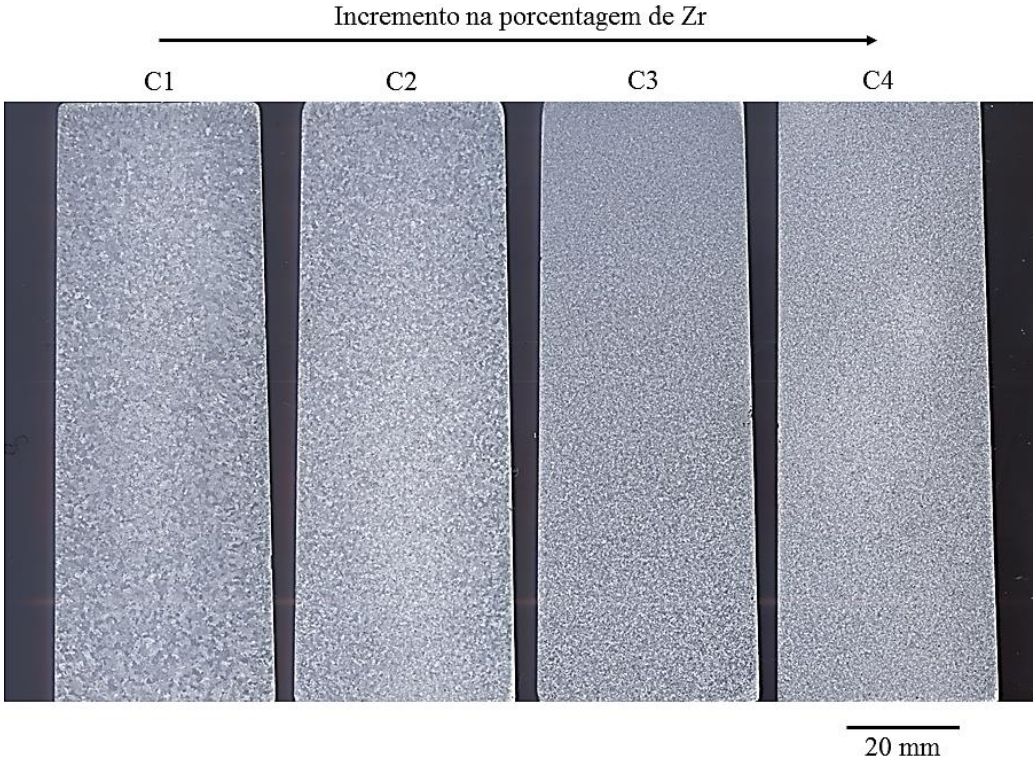
Tabela 8. Densidades obtidas na condição bruto de fusão.

Liga	ρ (g/cm³)
354.0 (Padrão)	2,71
Corrida 1 (C1)	2,67
Corrida 2 (C2)	2,64
Corrida 3 (C3)	2,69
Corrida 4 (C4)	2,70

4.1.2 Macroestrutura

Na Figura 39 são apresentadas macrografias das seções longitudinais dos lingotes na condição bruto de fusão. Observa-se por meio desta figura, que as macroestruturas das ligas estão isentas de porosidades, rechupes e outros defeitos característicos de produtos fundidos, levando a conclusão que a adição de Ce e Zr não afeta de maneira negativa a integridade estrutural dos lingotes. Adicionalmente, as altas temperaturas de fundição empregadas (860 °C), compatíveis com a solubilidade dos elementos microligantes utilizados, também não promovem nenhum efeito deletério na macroestrutura. Considerando esta, basicamente é constituída por macrograos de morfologia equiaxial, sem a presença massiva de grãos colunares devido as maiores taxas de resfriamento, intrínsecas do processo de fundição com molde permanente. Em relação ao efeito da adição combinada de Ce e Zr, é evidente que o incremento deste último elemento promove um significativo refino da estrutura. É interessante notar que a relação aproximada Ce/Zr de 1,14 (0,31%Ce e 0,27%Zr respectivamente) parece ser a mais efetiva no refino da macroestrutura, considerando que a liga C4 (0,3%Ce e 0,36%Zr) apresenta poucas diferenças em termos de redução de tamanho de grão. Sendo assim, pode-se inferir que existe uma relação otimizada de Ce/Zr para refino de grão, e que tanto o Ce como o Zr atuam de forma sinérgica neste processo. A concentração de aproximadamente 0,3%Zr também foi considerada a mais efetiva para refino em trabalhos desenvolvidos por (WANG et al., 2013a) e (BARADARANI; RAISZADEH, 2011).

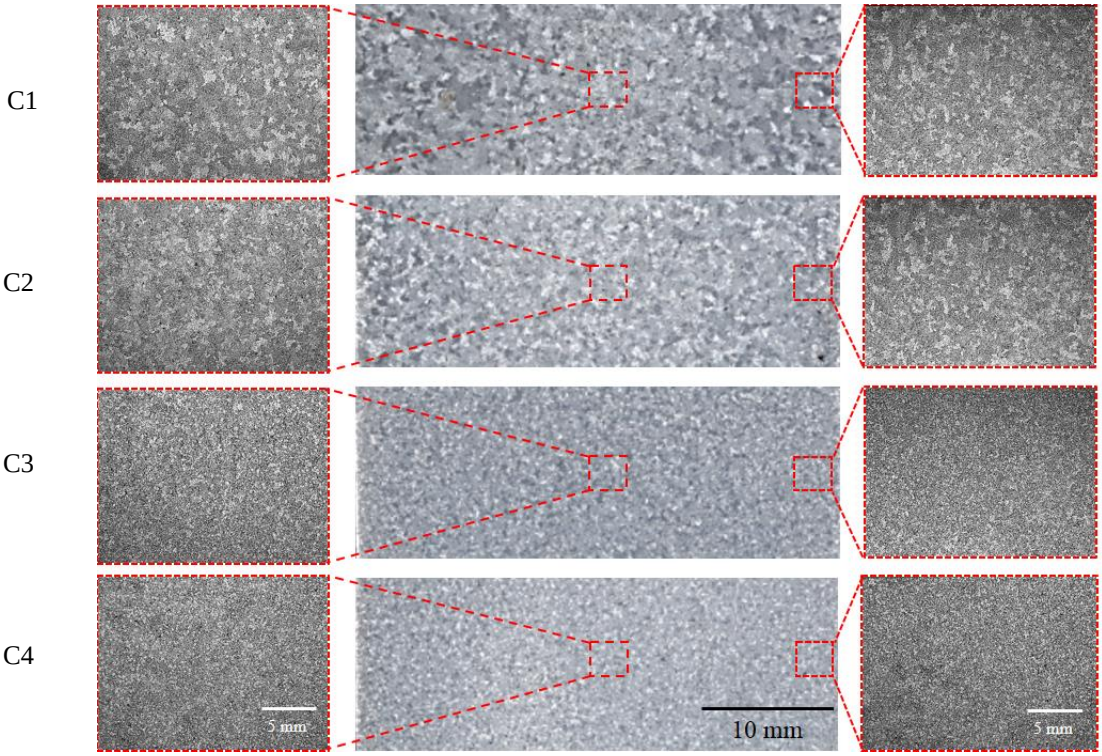
Figura 39. Macroestrutura da seção longitudinal dos lingotes na condição bruto de fusão com diferentes porcentagens de zircônio e teores fixos de cério.



Na ampliação da região localizada a 36 mm da extremidade de menor diâmetro do lingote (Figura 40), é possível observar o gradiente macroestrutural da seção longitudinal com maiores aumentos. Pode-se inferir por meio desta ilustração, que as ligas C1 e C2 apresentam pequenos gradientes no tamanho dos grãos entre o núcleo e a superfície do lingote. Em contrapartida, comparando as ligas C3 e C4, pode-se observar que praticamente não existe um gradiente na estrutura dos grãos, levando a conclusão que a adição de Zr acima de 0,27% é capaz de atingir o refinamento completo da macroesturtura, em uma maior extensão do lingote quando comparada com a liga de referência C1. O refino de grão resultante da adição combinada de Ce e Zr pode ser explicado considerando os diagramas binários AlZr e AlCe, os quais mostram que durante a solidificação ocorre a formação de partículas que obedecem as seguintes reações: $L+Al_3Zr = \alpha(Al)$ segundo (DANG; HUANG; CHENG, 2009), e para o cério $L \rightarrow (\alpha - Al) + Al_4(La, Ce)$ conforme descrito por (JIANG et al., 2014), que atuam como potenciais sítios de nucleação para crescimento de grãos na matriz (Alα), suprimindo a formação de grãos colunares. Finalizando, o refinamento da macroestrutura atingido pela adição combinada de Ce e Zr, reflete em propriedades mecânicas mais uniformes segundo as considerações expostas por (MCCARTNEY, 1989), e ainda considerando a equação de

Hall–Petch[10] (HANSEN, 2004), a redução do tamanho médio de grão também contribui para o aumento da tensão de escoamento mínima do material, devido a maior restrição imposta pelos contornos de grãos ao movimento das discordâncias.

Figura 40. Ampliação da macroestrutura dos lingotes apresentando em destaque os gradientes nos tamanhos de grão entre as regiões do núcleo e superfície.



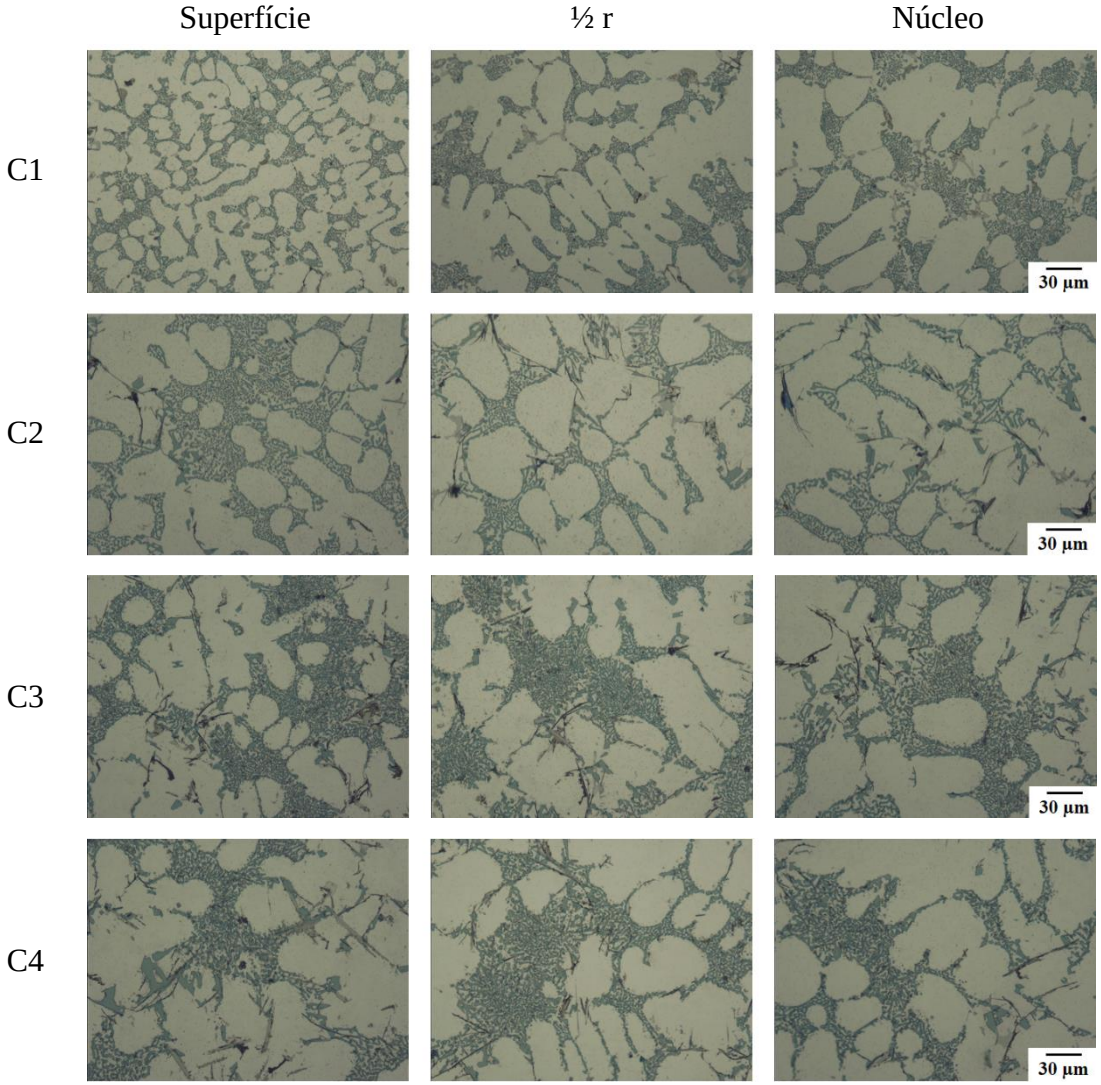
4.1.3 Microestrutura

Na Figura 41 são apresentadas as microestruturas das ligas C1, C2, C3 e C4 em diferentes regiões da seção longitudinal do lingote (superfície, ½ r e núcleo). É possível perceber que estas são constituídas basicamente por dendritas de fase α primárias (fase clara), envolvidas por partículas eutéticas compostas por α+Si (fase cinza), que devido as relativas altas taxas de resfriamento do molde metálico, apresentam-se de forma fina e fragmentada. Considerando a microestrutura da liga de referência C1 (0%Ce – 0%Zr), percebe-se que embora apresente um maior grau de refinamento na superfície do lingote, devido a maior extração de calor nessa região, é observado um considerável gradiente microestrutural entre a superfície e o núcelo do lingote. Quando comparada com as ligas

[10] A tensão de escoamento não pode ser calculada pela equação de Hall-Petch devido a escala mostrada na Figura 40 não apresentar precisão suficiente para medição dos tamanhos de grão, somado a dificuldades inerentes a ligas de AlSi de revelar com clareza os contornos de grão.

C2, C3 e C4, verifica-se claramente, que embora possuam uma microestrutura com menor grau de refinamento (maior tamanho de dendritas da fase Alα), as diferenças microestruturais entre a superfície e o núcleo do lingote são menores. Também pode ser observado que o Si eutético assume distribuições distintas conforme a concentração de zircônio vai aumentando nas ligas, sendo este fato possivelmente relacionado, a baixa solubilidade do Ce e Zr na matriz, que durante o resfriamento das ligas segregam próximo à frente de solidificação gerando um efeito de arraste nas partículas de Si, promovendo sua aglomeração.

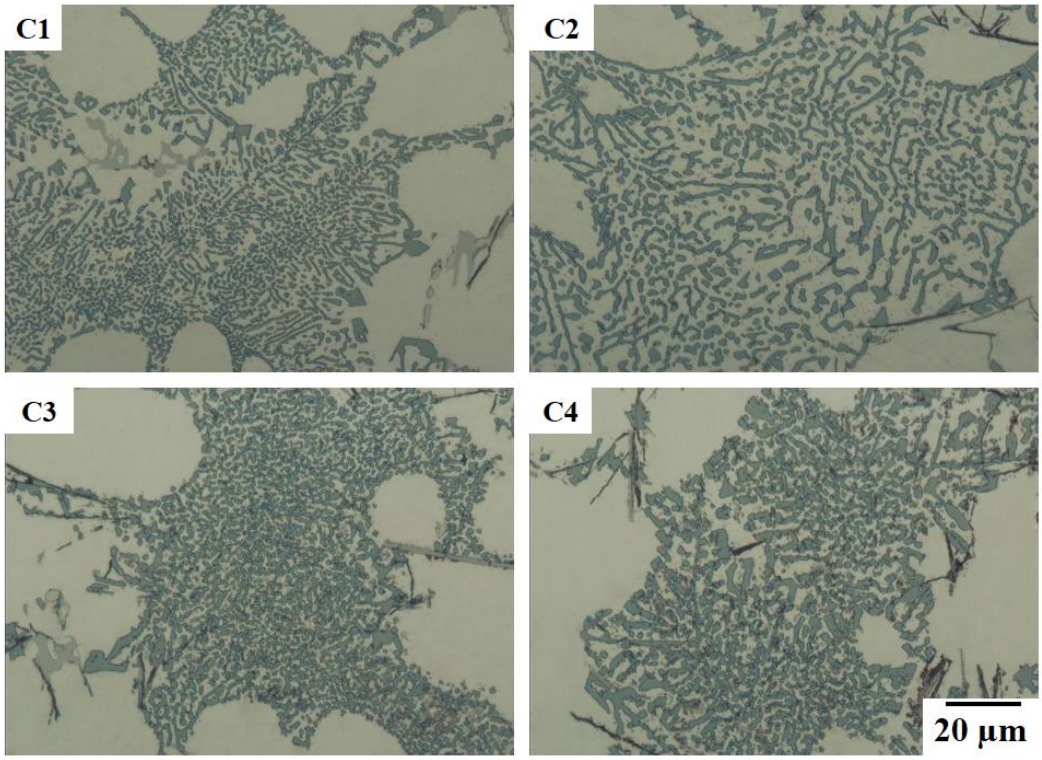
Figura 41. Microestruturas das ligas C1, C2, C3 e C4 na condição bruto de fusão em diferentes regiões do lingote. Reagente: Keller.



Micrografias ópticas dos eutéticos de Si são mostradas com maiores aumentos na Figura 42. É possível verificar por meio desta ilustração, que para a liga não modificada

(C1) o silício mostra-se basicamente de forma fragmentada com partículas apresentando formas irregulares e algumas alongadas. Na liga C2, na qual concentração de Ce é maior do que Zr, as partículas de Si apresentam uma distribuição mais dispersa e com tamanho de partículas relativamente maiores, conservando a morfologia já descrita para a liga C1. O incremento do porcentual de zircônio na liga C3 para 0,27%, parece afetar de modo significativo a fragmentação destes constituintes. Finalmente para a liga C4, a adição de Zr supera as concentrações de Ce, promovendo um maior tamanho médio do Si eutético.

Figura 42. Morfologia das partículas de Al-Si nas ligas C1, C2, C3 e C4.



Considerando primeiramente a adição de Ce e sua interação com as partículas de Si (MONDOLFO, 1976), explica que a absorção de átomos modificadores em etapas de crescimento da interface sólido-líquido do silício, aglomeram-se contendo o crescimento desta fase, devido à grande afinidade das terras raras com o Si eutético. Complementando (JIANG et al., 2014), descreve uma modificação da fase primária Alα devido à grande fonte de núcleos para crescimento desta fase. Adicionalmente (LI et al., 2013) coloca que Ce é um elemento que possui alta atividade, reagindo facilmente com os átomos de Al e Si, ressaltando que a adição de Ce pode refinar significativamente os cristais de Si,

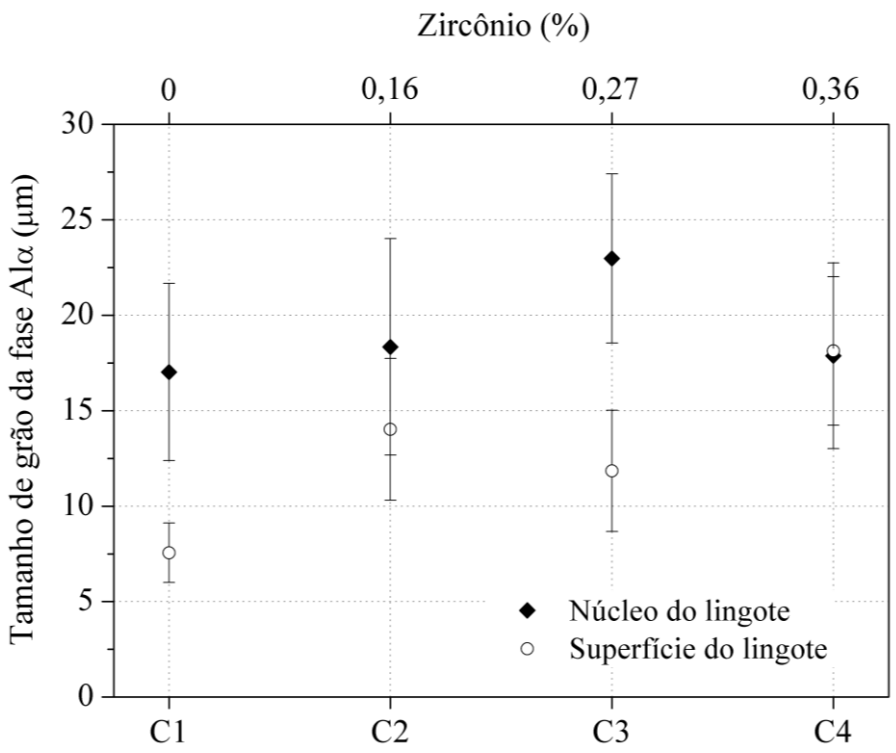
reduzindo o seu tamanho e sua morfologia a medida que a concentração de Ce é aumentada.

Voltando a analisar a Figura 42 (C3), e considerando a citação anterior, verifica-se que o tamanho dos cristais de Si são menores e possuem uma morfologia distinta da liga de referência, contudo o incremento da concentração de Zr para 0,36% em peso na liga C4, parece atenuar este efeito, levando a hipótese que existe uma relação direta da adição combinada de Ce e Zr na modificação dos cristais de Si. Essa teoria é suportada pelos resultados obtidos por (GAO et al., 2013) que adicionando altos níveis de Zr (1 e 2% em peso) a uma liga hipereutética AlSiCuNiMg, identificou a ausência de cristais primários de Si na matriz, ressaltando que a fase AlSiZr precipita primeiramente durante a solidificação da liga, promovendo a substituição do silício primário por partículas constituídas de AlSiZr, aparentando um novo método de modificação partículas primárias de Si.

Embora a literatura consultada aponte o efeito tanto do Ce como do Zr na modificação das partículas de Si, estes trabalhos expõem conclusões referentes apenas ao efeito isolado destes elementos, o que difere completamente do idealizado nesta pesquisa. Sendo assim, pode-se levantar a hipótese que existe uma provável relação direta na concentração de Ce e Zr na modificação das partículas eutéticas de Si. Contudo as evidências apresentadas nesta dissertação não comprovam de forma satisfatória esta hipótese. Sendo assim, estudos complementares devem ser efetuados, visando a variação das taxas de resfriamento para conclusões mais efetivas.

Os resultados referentes as medidas dos valores médios do tamanho de grão da fase primária Alα em duas regiões do lingote, estão resumidos na Figura 43. Observa-se uma tendência geral para todas as ligas em apresentar menores tamanhos de grão alfa localizados próximos a superfície do lingote, devido as maiores taxas de resfriamento próximas da parede do molde. Atentando para a liga de referência (C1), esta apresentou os menores valores de tamanho de grão da fase Alα. Em contrapartida, as ligas modificadas com Ce e Zr exibiram os maiores valores tanto no núcleo como na superfície do lingote. Entretanto, é interessante observar que embora as ligas modificadas com Ce e Zr serem caracterizadas por apresentar maiores tamanhos de grão da fase alfa, estas apresentaram as menores diferenças entre o núcleo e a superfície do lingote, principalmente as ligas C2 e C4.

Figura 43. Tamanho de grão da fase primária Alα entre o núcleo e a superfície do lingote em função da concentração de zircônio para as ligas C1, C2, C3 e C4.

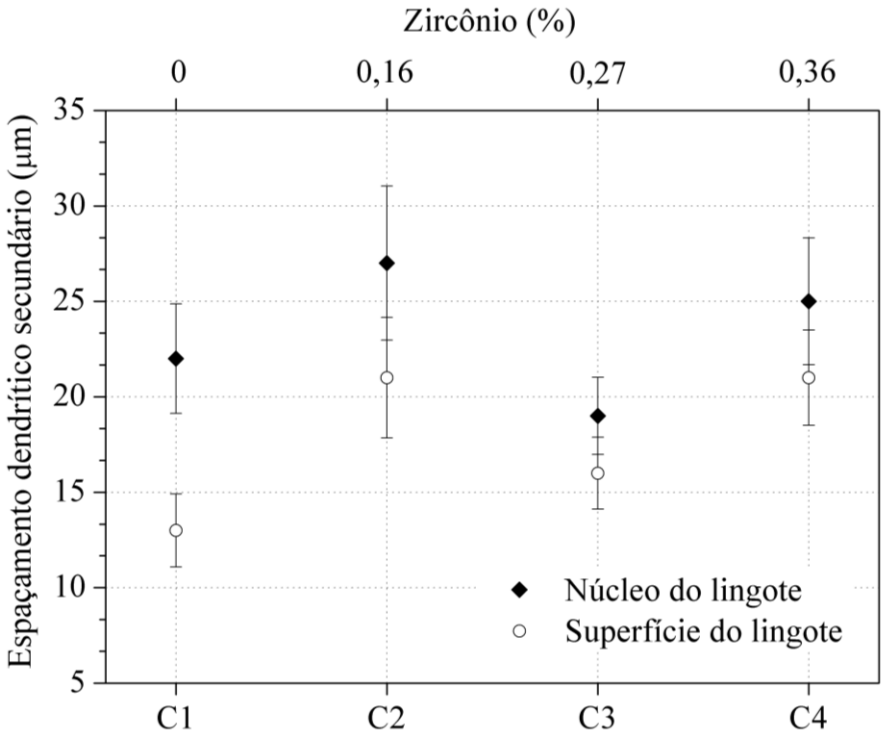


Considerando a baixa solubilidade sólida de Ce e Zr no alumínio, possivelmente durante a solidificação, estes elementos acompanham a frente de solidificação, forçando as partículas de Si a aglomerar-se, resultado em um aumento considerável da área da fase Alα. Essa teoria é suportada pela morfologia das partículas de Si já apresentadas na Figura 41, ficando claramente visível que a rede de partículas de Si apresenta-se de forma mais aglomerada a medida que a concentração de Zr cresce até aproximadamente 0,27%. As menores diferenças nos tamanhos de grão Alα entre o núcleo e a superfície do lingote são relacionados ao efeito de refino do Ce e Zr, contudo quando a relação entre estes elementos é próxima de 1, as diferenças microestruturais se tornam mais apreciáveis.

A Figura 44 apresenta os resultados da medição do espaçamento dendrítico secundário (λ_2) no núcleo e superfície dos lingotes em função da concentração de Zr. Basicamente os valores de λ_2 nas diferentes regiões do lingote seguem a mesma tendência já discutida para o tamanho de grão da fase primária Alα, sendo os menores valores encontrados na superfície do lingote. Um ponto a ser observado, é a tendência da liga C3 (0,3%Ce – 0,27%Zr) de apresentar pequenas diferenças nos valores de λ_2 no núcleo e

superfície do lingote, sugerindo algum tipo de interação entre Ce e Zr, de modo a reduzir as diferenças microestruturais.

Figura 44. Espaçamento dendrítico secundário calculados entre o núcleo e a superfície do lingote em função da concentração de zircônio nas ligas C1, C2, C3 e C4.

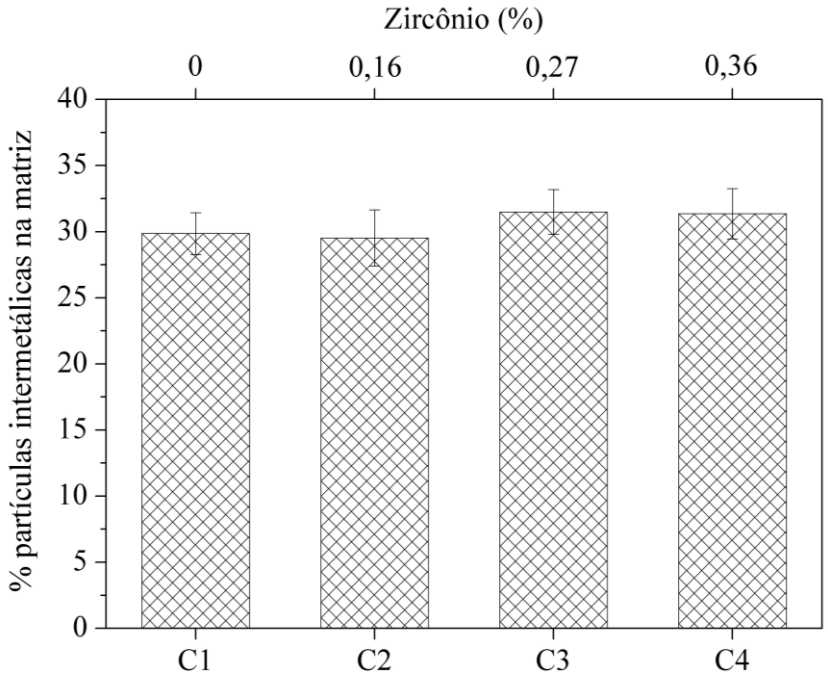


As diferenças percebidas nos valores de λ_2 são consequências diretas da adição combinada de cério e zircônio as ligas. Embora não tenha relatos descritos de forma detalhada na literatura sobre este efeito, pode-se considerar a tendência já discutida para a fase Alα, possivelmente relacionado a interação do Ce e Zr durante a solidificação, forçando as partículas de Si a se acumularem, levando consigo também outras fases intermetálicas, resultando em modificações nos valores dos espaçamentos dendríticos secundários.

A porcentagem de fases intermetálicas mensuradas na matriz por meio de análise de imagem é mostrada na Figura 45. Por meio desta, verifica-se um volume de partículas de aproximadamente 30% para a liga C1, sendo os eutéticos de Si respondendo por grande parte desta fração. Nota-se que a adição de elementos microligantes (Ce e Zr), promove um pequeno incremento nos valores médios, atingindo um máximo para liga as ligas C3 e C4. Contudo não é possível fazer uma conclusão efetiva sobre a liga com maior porcentagem de intermetálicos na matriz, devido aos altos desvios medidos.

Considerando-se que a máxima solubilidade sólida de cério no alumínio é de aproximadamente 0,05% na temperatura eutética de 636,8 °C de acordo com (MONDOLFO, 1976), e aproximadamente 0,083% em peso conforme (MURRAY; PERUZZI; ABRIATA, 1992), o aumento da porcentagem de partículas na matriz de alumínio é relacionado a rejeição destes elementos para dentro das regiões interdendríticas durante a solidificação, levando a formação de novas fases.

Figura 45. Porcentagem de partículas intermetálicas na matriz em função da adição de Zr nas ligas C1, C2, C3 e C4.



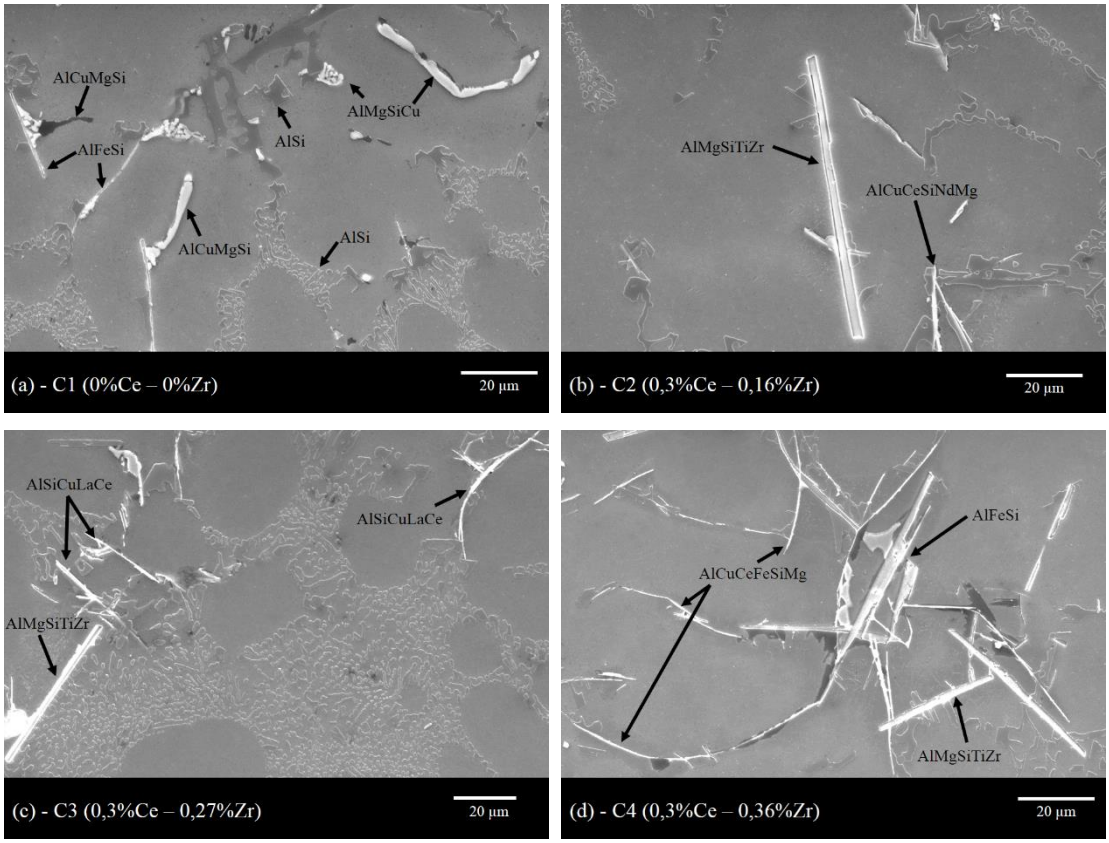
Na Figura 46 são apresentadas as microestruturas caracterizadas em MEV das ligas C1, C2, C3 e C4 na condição bruto de fusão, juntamente com a identificação dos intermetálicos presentes na matriz. As fases identificadas em C1 estão de acordo com o esperado para uma liga Al-Si-Cu-Mg, sendo a sua maioria partículas eutéticas de silício. Como pode ser observado nas ligas C2, C3 e C4, novos intermetálicos caracterizados como AlSiZrTi e AlSiCuCe estão presentes na matriz, sendo estes possivelmente responsáveis pelo aumento no percentual de fases já ilustrado na Figura 45.

É interessante ressaltar que nenhum intermetálico constituído de uma combinação de Ce e Zr foi encontrado na matriz de alumínio, sendo que zircônio forma intermetálicos apenas com o Al, Si, Ti, e Mg, diferindo-se apenas neste último elemento do encontrado por (HERNANDEZ-SANDOVAL et al., 2014) em uma liga 354.0 com adição de Zr. A

morfologia das fases contendo Zr mostrou-se em forma de ripas alongadas em regiões interdendriticas, muito semelhantes aos intermetálicos de AlFeSi. As fases constituídas por cério são caracterizadas por apresentarem-se em forma de agulhas distribuídas aleatoriamente em regiões interdendrítricas, assim como os intermetálicos de Zr.

Também foram detectadas pequenas concentrações de outros elementos de terras raras como Lantânio e Neodímio, o que já era esperado devido a estes elementos serem residuais no mischmetal utilizado.

Figura 46. Microestruturas em MEV das ligas: a-C1; b-C2; c-C3; d-C4 na condição bruto de fusão, indicando os principais intermetálicos presentes na matriz: Ataque por Keller.



Na Tabela 9 são apresentadas as composições químicas das fases intermetálicas determinadas por EDS. Percebe-se que os intermetálicos formados por cério, possuem aproximadamente 7 a 13% em peso deste elemento em sua composição química nominal. Adicionalmente estes intermetálicos acumulam uma certa quantidade de cobre, como pode ser conferido no composto AlCuCeSi (liga C2, C3 e C4), semelhante aos resultados descritos por (WU et al., 2009) que relatam a presença de cobre (13%) em intermetálicos

formados por Ce identificados também como AlCuSiCe em uma liga Al–Mg–Si–Mn–Cu–Ce.

Tabela 9. Análise de composição química por EDS das fases intermetálicas formadas por Ce e Zr encontradas nas ligas C2, C3 e C4 na condição bruto de fusão. Elementos residuais no mischmetal como La e outras terras raras não foram considerados na fração total de peso dos intermetálicos.

Liga C2		Liga C3		Liga C4	
AlSiCuCe					
Elemento	(% em peso)	Elemento	(% em peso)	Elemento	(% em peso)
Al	44,55	Al	71,96	Al	62,83
Cu	35,48	Cu	14,13	Cu	19,47
Ce	13,96	Ce	8,17	Ce	7,71
Si	3,00	Si	2,85	Si	3,12
				Fe	5,80
Liga C2		Liga C3		Liga C4	
AlSiZrTi					
Elemento	(% em peso)	Elemento	(% em peso)	Elemento	(% em peso)
Al	68,88	Al	34,71	Al	60,76
Si	5,02	Si	26,88	Si	7,09
Zr	19,61	Zr	26,78	Zr	22,91
Ti	5,55	Ti	10,96	Ti	8,25

Adicionalmente o incremento da porcentagem de Zr de 0,16 para 0,27% nas ligas, reflete em um aumento considerável na quantidade deste elemento no intermetálico AlSiZrTi. Um aspecto interessante a ser observado, é a presença de Fe em um intermetálico constituído por Ce, presente somente na liga C4, sendo isso possivelmente relacionado a maior concentração deste elemento na composição química global da liga C4 (ver Tabela 7). Segundo (JOHN E. HATCH, 1984), existe uma interação entre o cério e ferro em ligas de alumínio, o que talvez possa explicar o aparecimento deste elemento no intermetálico AlSiCuCe.

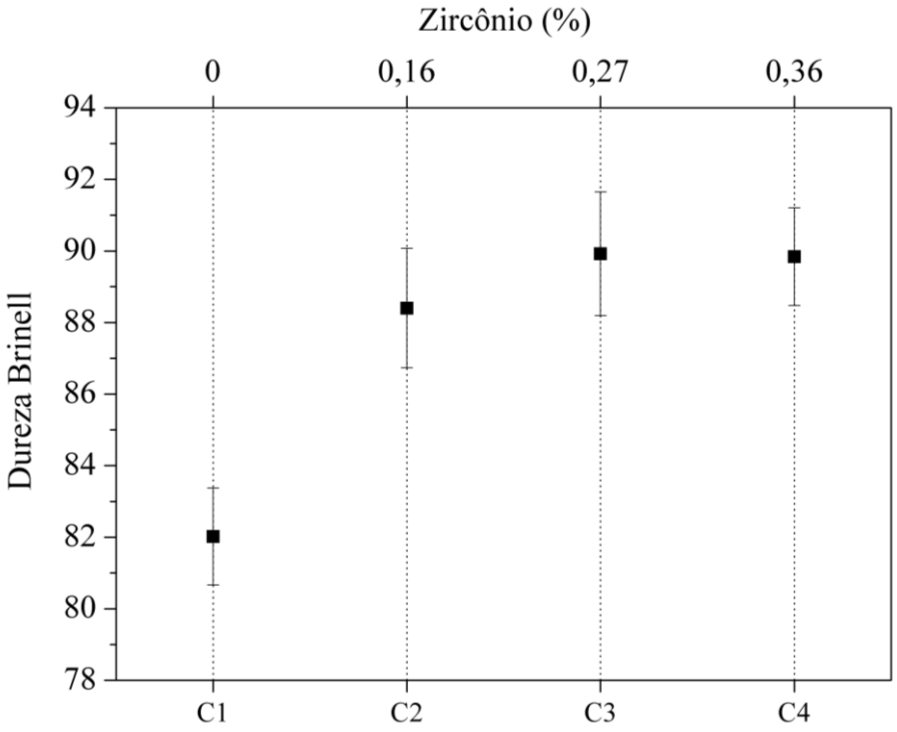
Outro aspecto relevante sobre a composição das novas fases intermetálicas formadas por Ce e Zr, é a presença de Si tanto nos intermetálicos formados por cério como por zircônio, sugerindo uma afinidade entre estes elementos durante a solidificação. Considerando as microestruturas já apresentadas na Figura 41, e a interação do Si com os elementos microligantes mostrados na Tabela 9, suportam a teoria que reações entre esses elementos atuam de forma aglomerar as partículas de Si durante a solidificação das ligas. Contudo, deve-se considerar que embora a técnica de EDS, forneça a porcentagem em

peso dos constituintes, esta é considerada apenas como um método qualitativo, devido a algumas fases analisadas apresentarem tamanhos menores que 5 µm, gerando grandes incertezas quanto a região exata de incidência do feixe de elétrons. Sendo assim para conclusões mais efetivas sobre a composição química das fases intermetálicas e discussões mais aprofundadas sobre a relação entre estes elementos, outras técnicas devem ser empregadas.

4.1.4 Dureza

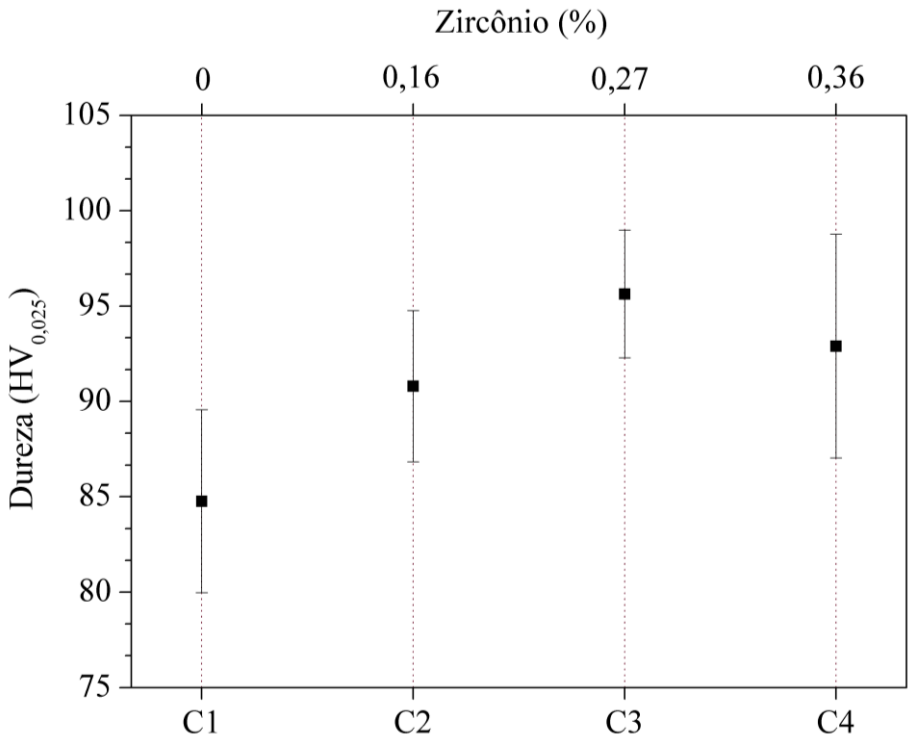
Na Figura 47 são apresentados os valores de dureza Brinell das ligas na condição bruto de fusão em função das concentrações de Ce e Zr estudadas. Verifica-se por meio desta ilustração, que a dureza aumenta conforme o incremento de zircônio até atingir um valor de pico para a liga C3 (0,3%Ce e 0,27%Zr), não sendo observado incremento nos valores de dureza Brinell para adições da ordem 0,36%Zr. Considerando que o método para medição de dureza aqui utilizado não é sensível o suficiente para detectar o endurecimento da fase Alα, a presença de fases intermetálicas (ver Figura 46) resultantes da baixa solubilidade dos elementos microligantes com a matriz, possivelmente levou ao aumento da dureza das ligas.

Figura 47. Dureza Brinell em função da adição de zircônio para as ligas C1, C2, C3 e C4 na condição bruto de fusão.



Com intuito de verificar o efeito da adição combinada de Ce e Zr no endurecimento da fase Alα, a Figura 48 apresenta os resultados referentes aos valores de microdureza medidos em regiões aleatórias dos lingotes na condição bruto de fusão. Por meio desta ilustração, é possível perceber que o incremento de zircônio nas ligas C2, C3 e C4 promovem um aumento considerável nos valores de microdureza, sendo a tendência apresentada por esta curva muito similar ao perfil de dureza Brinell já apresentado na Figura 47. O incremento de dureza verificado, possivelmente está relacionado a presença de precipitados metaestáveis de Al_3Zr e Al_3Ce, previstos segundo os diagramas apresentados por (MURRAY; PERUZZI; ABRIATA, 1992) e (OKAMOTO, 2011) respectivamente, os quais não podem ser observados por técnicas de microscopia óptica e eletrônica de varredura, devido as suas dimensões serem de ordem manométrica. Estas partículas, atuam de modo a interagir com as discordâncias durante a deformação plástica dificultando o seu movimento. O máximo valor de microdureza foi atingido para a liga C3 (0,3%-0,27%Zr), mantendo praticamente constante para valores de Zr acima de 0,3% em peso, ficando claro que adições realizadas acima de 0,27%Zr não contribuem de forma efetiva para o endurecimento da matriz. Análises das concentrações de Zr realizadas em regiões dendríticas de uma liga de alumínio fundida foram conduzidas por (KNIPLING et al., 2010) utilizando a técnica de espectrometria dispersiva de comprimento de onda, revelando que as regiões no núcleo das dendritas são enriquecidas de Zr, tendo (WANG et al., 2013a) também confirmado que as partículas de Al_3Zr são encontradas no centro dos grãos. Considerando as citações anteriores, existe a grande possibilidade que os maiores índices de durezas obtidos para as ligas com adição de Ce e Zr são relacionados a presença de precipitados Al_3Zr, possivelmente em conjunto com partículas de Al_3Ce.

Figura 48. Microdureza Vickers da fase primária Alα em função da adição de zircônio para as ligas C1, C2, C3 e C4 na condição bruto de fusão.



4.1.5 Sumário das caracterizações na condição bruto de fusão

Considerando os resultados apresentados, a adição combinada de cério e zircônio a liga 354.0 leva as seguintes conclusões:

- A adição combinada de Ce e Zr apresenta um alto potencial para refino da macroestrutura, diminuindo também os gradientes no tamanho de grão entre o núcleo e a superfície dos lingotes;
- As microestruturas obtidas estão de acordo com o esperado para uma liga Al-Si-Cu-Mg, sendo identificadas novas fases intermetálicas na matriz, formadas devido à baixa solubilidade sólida dos elementos microligantes com o alumínio. Adicionalmente as micrografias mostram que houve uma modificação da morfologia dos eutéticos de Si, os quais estão orientados de maneira mais aglomerada;
- As análises via EDS das fases formadas por Ce e Zr não detectaram nenhum intermetálico formado por uma combinação de Ce e Zr, sendo que o Ce reage para formação de intermetálicos apenas com o Al, Si, Cu e Mg, enquanto o Zr reage com o Al, Si, Ti e Mg, considerando um elevado grau de incerteza para este último;

- As ligas modificadas com Ce e Zr apresentaram um considerável aumento de dureza, possivelmente explicado pelo maior número de partículas intermetálicas presentes na matriz, resultante da baixa solubilidade dos elementos microligantes, sendo a combinação 0,31%Ce e 0,27%Zr responsável pelos maiores índices de dureza Brinell na condição bruta de fusão. Finalizando, os resultados de microdureza da fase Alα, suportam a hipótese da presença de partículas do tipo Al_3Zr e Al_3Ce devido as maiores durezas obtidas para as ligas C2, C3 e C4, sendo a combinação 0,31%Ce e 0,27%Zr (liga C3) responsável pelos maiores picos de microdureza.

4.2 Análises na condição solubilizado

4.2.1 Dureza

Com o intuito de verificar o efeito do tempo e da temperatura na evolução da dureza das ligas no tratamento térmico de solubilização, a Figura 49 apresenta as medições[11] de dureza Brinell realizadas em amostras solubilizadas a temperaturas de 505, 525 e 535 °C em períodos de tempo de 8, 12, 16, 20 e 24 horas, posteriormente resfriadas em água a temperatura de 65 °C. Percebe-se que com a evolução do tempo de solubilização, a dureza das ligas começa a cair suavemente, sendo esta tendência relacionada a dissolução dos precipitados formados durante a solidificação (SEPEHRBAND; MAHMUDI; KHOMAMIZADEH, 2005).

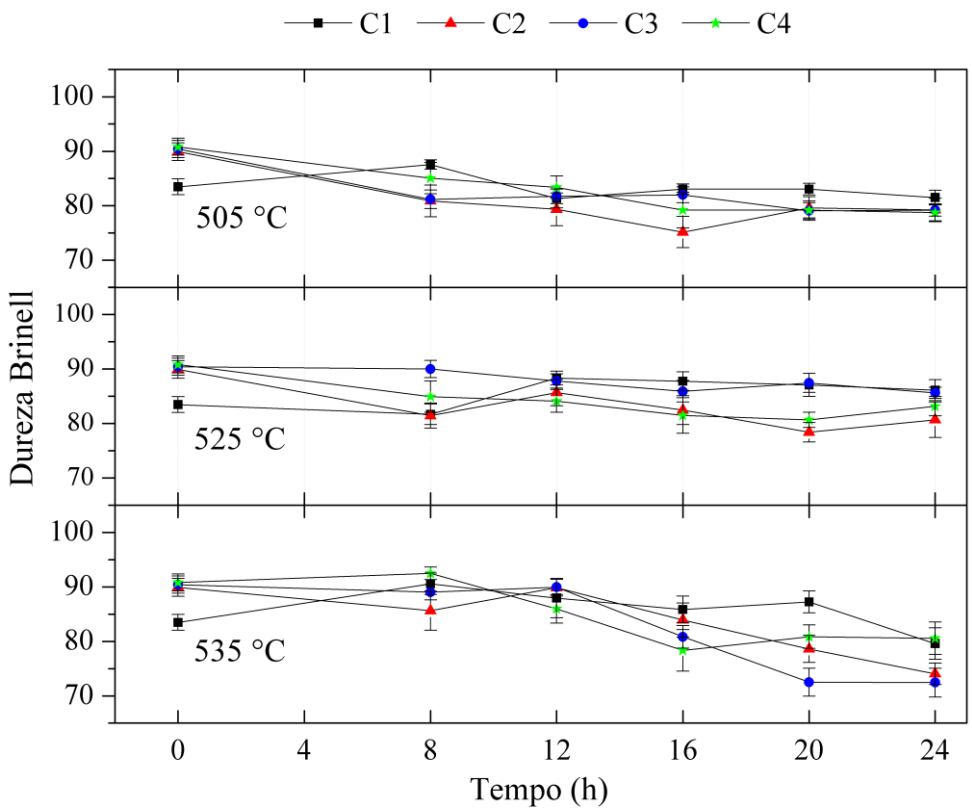
É possível observar também que com o incremento do tempo de solubilização, ocorre pequenas oscilações de dureza entre as ligas, verificando que para as ligas C2, C3 e C4, os índices obtidos são ligeiramente menores em praticamente todas as condições de tratamento impostas. Possivelmente esta tendência, embora não descrita na literatura consultada, pode estar relacionada as concentrações de Cu disponíveis na matriz, já que os intermetálicos formados por cério possuem uma concentração considerável deste elemento como já discutido na Seção 4.1.3. Sendo assim, pode ser inferido que devido a reações entre Ce e Cu durante a solidificação, consequentemente um menor conteúdo de Cu estaria disponível para entrar em solução sólida com a matriz (Alα) dissolvido na matriz para ligas C2, C3 e C4 em relação a liga de referência C1.

[11] As medições de dureza Brinell foram realizadas imediatamente após a têmpera das amostras, com intuito de evitar possíveis dispersão nos resultados promovidos pelo envelhecimento natural das ligas.

Utilizando temperaturas de 535 °C e tempos acima de 12 horas, percebe-se uma redução de dureza mais acentuada em todas as ligas, provavelmente devido a fusão incipiente das fases de Cu, considerando que esta é dependente do tempo de solubilização como descrito por (SAMUEL; GAUTHIER; SAMUEL, 1996). Outro ponto importante a ser mencionado é que independente da temperatura utilizada, não ocorre um aumento de dureza devido a precipitação de partículas de Al_3Zr, como foi identificado e descrito por (SEPEHRBAND; MAHMUDI; KHOMAMIZADEH, 2005) avaliando a adição de 0,15%Zr a liga A319, semelhante em termos de composição química com a 354.0.

Uma explicação plausível, seria os níveis de zircônio empregados por estes autores, que considerando o diagrama binário de fases binário Al-Zr, seria suficiente para reter uma grande quantidade de Zr em solução sólida sem precipitação de intermetálicos. Quando os níveis são aumentados acima deste patamar, partículas primárias de Al_3Zr são formadas e atuam como sítios efetivos para nucleação de grãos, como já observado na Figura 39. Como explica (KNIPLING et al., 2010), a quantidade de soluto retido em solução sólida é diminuída, limitando o potencial para endurecimento, sendo que em temperaturas de 500 °C ou acima, os precipitados metaestáveis de Zr ($L1_2$) crescem e assumem a sua estrutura de equilíbrio ($D0_{23}$). Adicionalmente (BALDUCCI et al., 2015) reforçam que as altas temperaturas de solubilização tendem a levar a formação de fases de equilíbrio, disponibilizando menos Zr para formação de precipitados Al_3Zr com estruturas $L1_2$. Essas teorias podem ser uma possível explicação para o não endurecimento da matriz durante a solubilização da liga 354.0, já que todos os ciclos de solubilização foram conduzidos acima de 500 °C. Contudo, deve-se salientar que os autores citados abordaram ligas sem adição de Ce. Fatores importantes como temperatura de nucleação durante a solidificação e afinidade com outros elementos da matriz devem ser considerados. Finalizando, as evidências apresentadas aqui não são suficientes para explicar a influência de Ce e Zr durante o tratamento térmico de solubilização, sendo assim estudos adicionais utilizando microscopia eletrônica de transmissão tornam-se necessários para verificar a possível precipitação de fases durante o tratamento de solubilização.

Figura 49. Dureza Brinell em função do tempo e temperatura de solubilização. (Dureza no tempo 0 remete a condição bruto de fusão).



4.2.2 Evolução microestrutural durante a solubilização

Buscando avaliar as modificações dos eutéticos de Si, metalografias foram realizadas para a condição de tratamento a 525 °C em tempos de 8, 12 e 24 horas, sendo estas apresentadas nas Figuras 50, 51 e 52. Procurou-se caracterizar a microestrutura nesta temperatura de solubilização, devido a ser recomendada para a liga 354.0 pela ASM. Percebe-se como já esperado, que aumento do tempo de solubilização promove a fragmentação e redução da fração de volume de partículas na matriz como descrito por (ZOLOTOREVSKY; BELOV; GLAZOFF, 2007).

Figura 50. Microestruturas das ligas C1 (a); C2 (b); C3 (c); C4 (d), após solubilização a 525 °C durante 8 horas. Ataque por Keller.

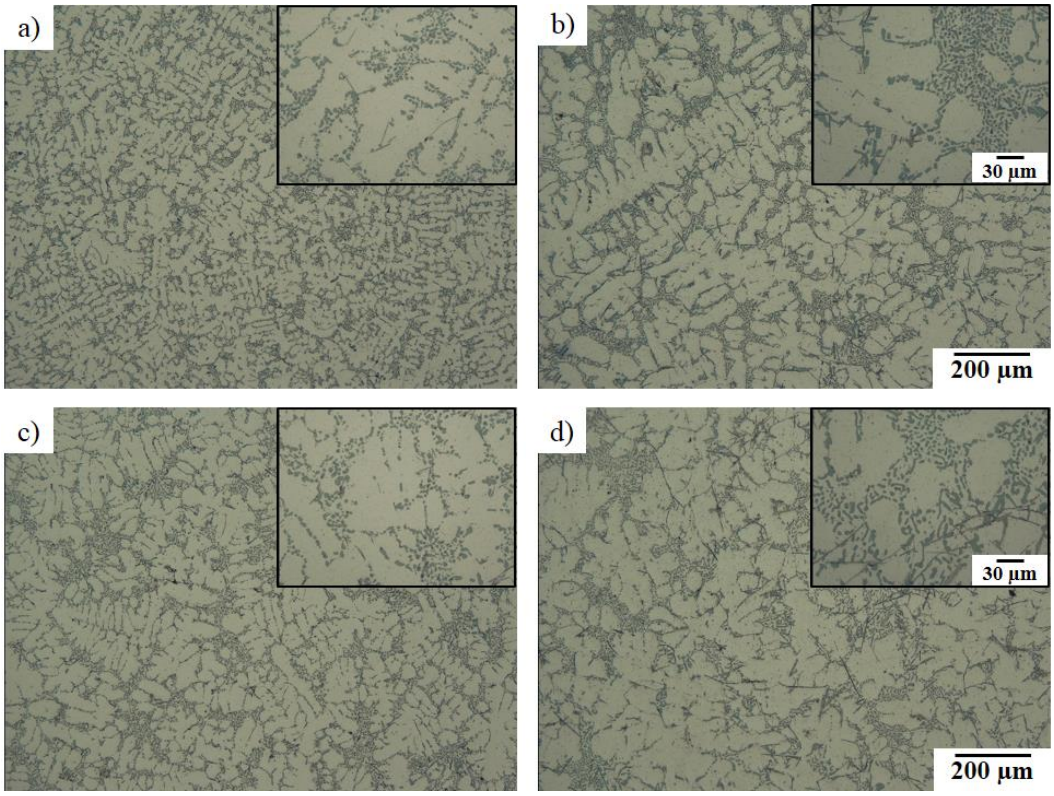


Figura 51. Microestruturas das ligas C1 (a); C2 (b); C3 (c); C4 (d), após solubilização a 525 °C durante 12 horas. Ataque por Keller.

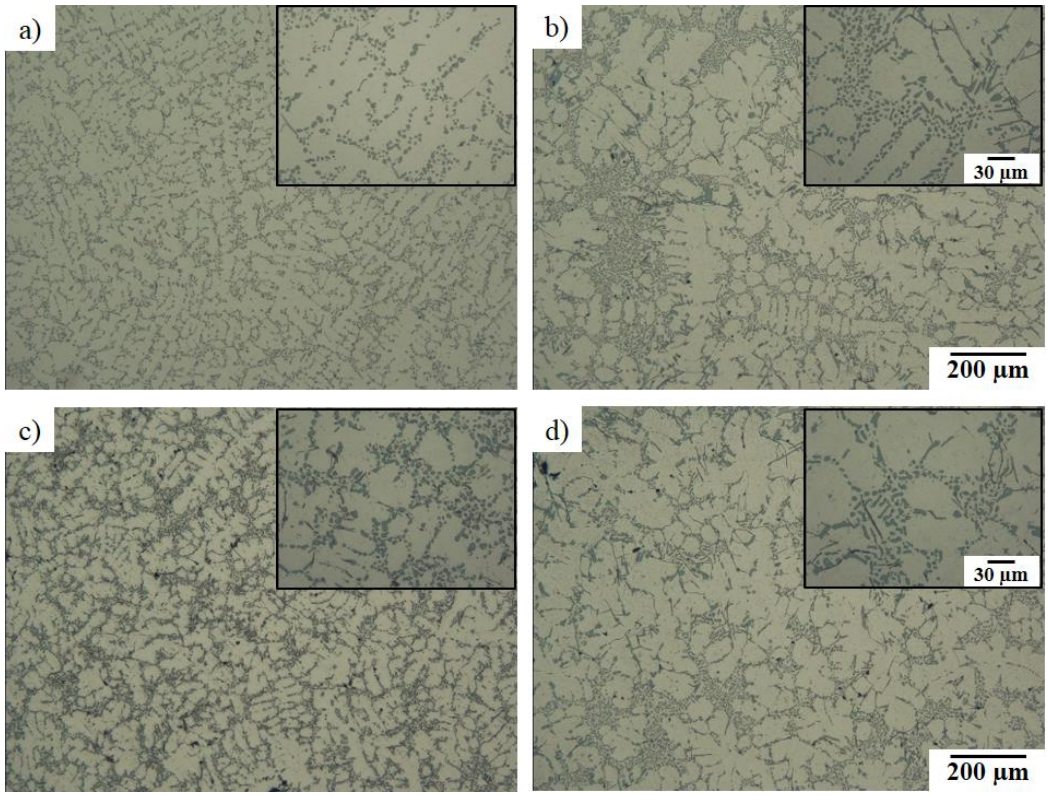
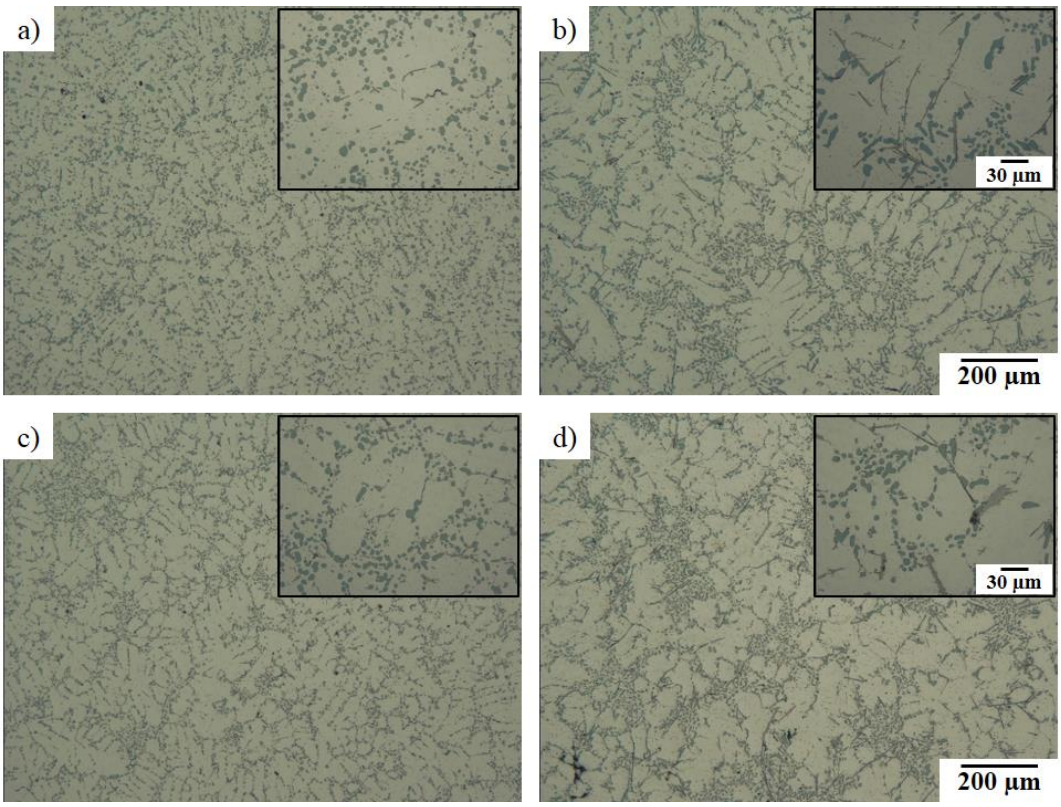


Figura 52. Microestruturas das ligas C1 (a); C2 (b); C3 (c); C4 (d), após solubilização a 525 °C durante 24 horas. Ataque por Keller.

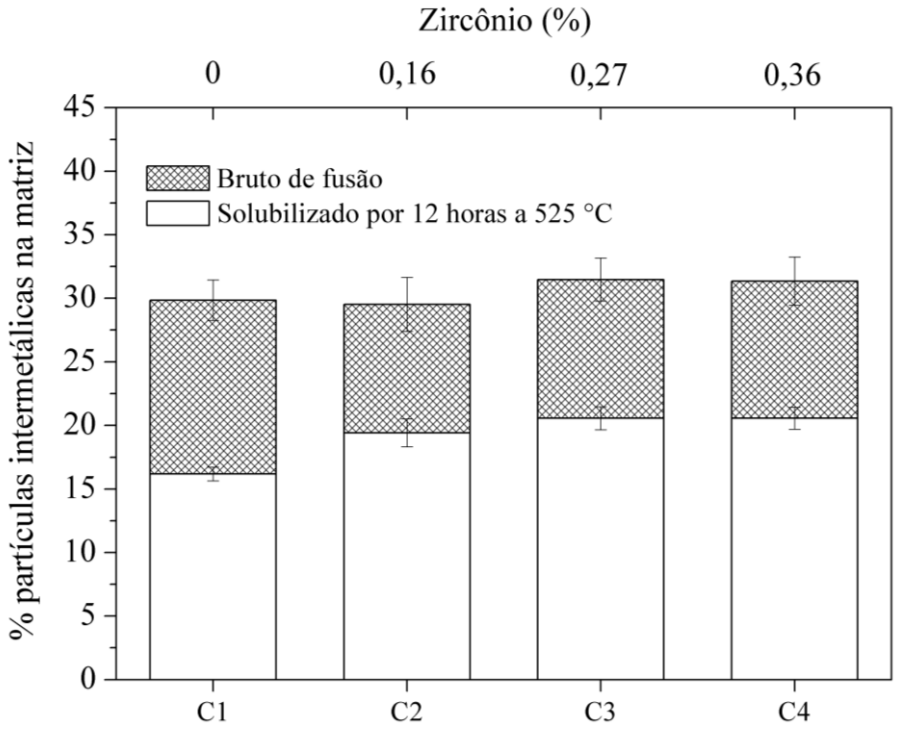


Com base na análise das ampliações das microestruturas, verifica-se também que existem diferenças na morfologia e tamanho da fase Alα. Adicionalmente, é possível observar que mesmo esferoidizado, o Si ainda permanece de forma mais aglomerado nas ligas com adição de Ce e Zr. Como já discutido anteriormente, novas fases intermetálicas estão presentes na matriz, sendo o Si participante de suas composições químicas, sugerindo que durante a solidificação este elemento apresenta alguma interação com o cério e zircônio. (SEBAIE et al., 2008) utilizando adições de um mischmetal constituído basicamente por Ce e La, reportam modificações parciais do eutético em ligas AlSi (A319.1, A356.2 e A413.1), também ressaltando que seu efeito é dependente da taxa de resfriamento utilizada, sendo mais efetivo para altas taxas, também verificando que a adição de mischmetal afeta a esferoidização das partículas de Si. Baseando-se nisso, é possível considerar a hipótese que a adição de Ce afeta de alguma maneira a esferoidização do Si durante o tratamento térmico de solubilização.

Na Figura 53 são apresentas as porcentagens calculadas das fases intermetálicas presentes na condição bruto e após o tratamento térmico de solubilização. Percebe-se pela análise desta figura, que todas as ligas apresentam uma redução considerável na

porcentagem de partículas na matriz após o tratamento de solubilização, contudo analisando as ligas C2, C3 e C4, fica claro que estas ainda permanecem com uma fração de intermetálicos não dissolvidos na matriz. Possivelmente esta porcentagem de intermetálicos presentes após a solubilização é relacionada as fases formadas por Ce e Zr, sabendo que são caracterizas por possuírem baixas taxas de difusão na matriz de alumínio.

Figura 53. Percentual comparativo de fases intermetálicas presentes na condição bruto de fusão e após solubilização a 525 °C por 12 horas para as ligas C1, C2, C3 e C4.



As fases intermetálicas identificadas após o tratamento térmico de solubilização por 12 horas a 525 °C são apresentadas na Figura 54. É possível verificar por meio desta figura, que as partículas formadas por Ce e Zr continuam praticamente sem alterações em sua morfologia, levando a conclusão que estas não coalescem durante o tratamento térmico de solubilização realizada a 525 °C por 12 horas, diferentemente como ocorre para as partículas de silício, confirmando a maior porcentagem de partículas intermetálicas mensuradas na matriz (ver Figura 53), sendo que estas partículas permanecem na matriz devido às baixas taxas de difusão do Ce e Zr na matriz de alumínio, não sendo dissolvidas pela matriz, o que também significa que estas possuem uma alta estabilidade dimensional em altas temperaturas.

Ainda considerando a Figura 54 (b), é possível localizar uma nova morfologia de fase contendo Ce (canto superior esquerdo indicada pela seta), com formato aproximadamente esférico, sendo esta apresentada em maior aumento na Figura 55, juntamente com sua composição química determinada por EDS. Os elementos químicos presentes nesta fase (Figura 55) assemelha-se muito com as fases contendo Ce em forma de agulhas (ver Figura 54 b, c, d). Certamente essa fase é uma combinação Al_2Cu não dissolvido durante a solubilização com concentrações de cério e elementos residuais de terras raras do mischmetal (Lantânio - La) rejeitados para regiões interdendriticas durante a solidificação.

Figura 54. Micrografias em MEV apresentando as fases intermetálicas presentes na matriz após tratamento térmico de solubilização de 12 horas a 525 °C. Note que as micrografias estão com diferentes aumentos.

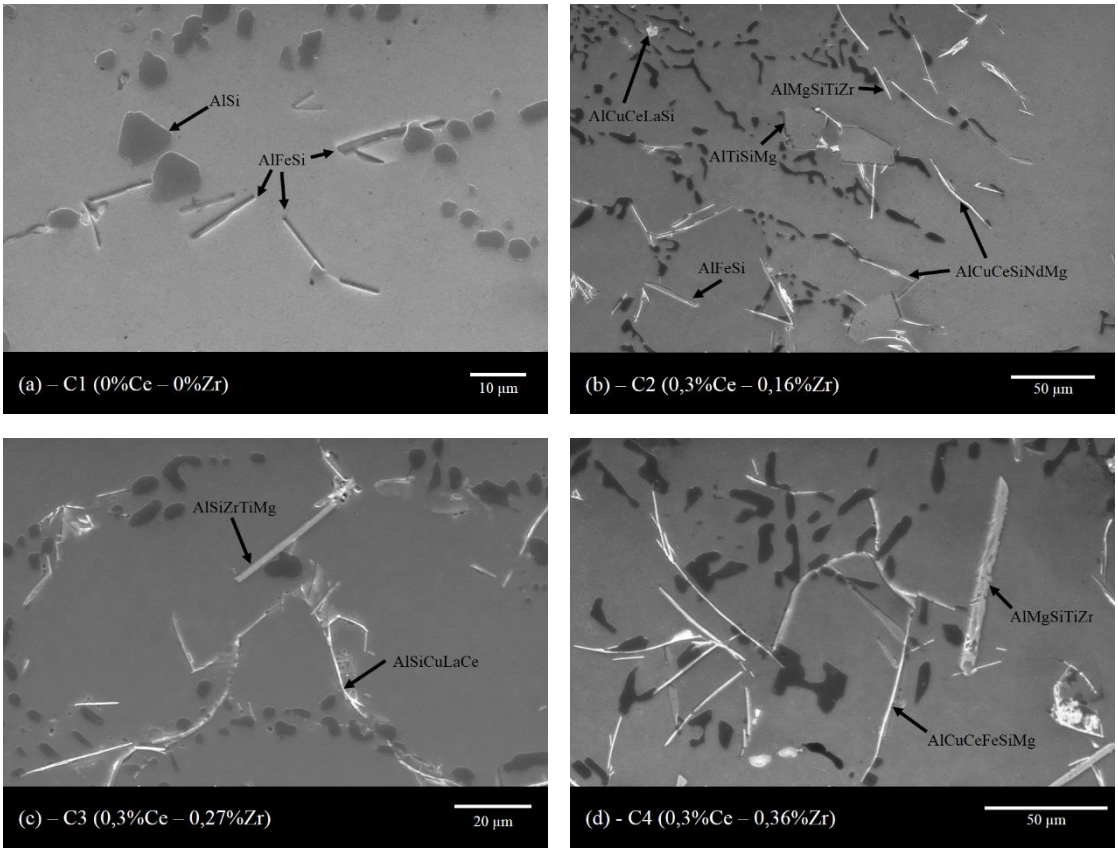
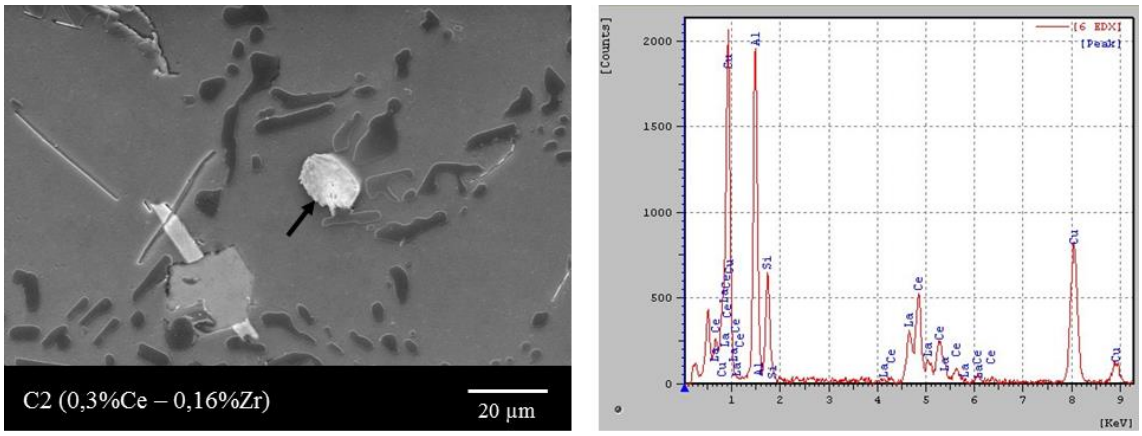


Figura 55. Morfologia e composição química da fase intermetálica (indicada pela seta) localizada na liga C2 solubilizada por 12 horas a 525 °C.



Elemento	Al	Cu	Ce	La	Si
% peso	13,46	52,74	19,60	10,08	4,10

4.2.3 Sumário das caracterizações na condição como solubilizado

As medições de dureza e acompanhamento da evolução microestrutural durante o tratamento de solubilização levam as seguintes conclusões:

- A adição combinada de cério e zircônio as ligas parece não influenciar de forma significativa o processo de solubilização das ligas, sendo percebido pequenas diferenças nos valores de dureza para as ligas em relação a liga de referência (C1) para certas condições de tratamento, provavelmente em função da menor quantidade de Cu disponível em solução sólida, devido a reação Ce + Cu durante a solidificação das ligas. Questões relativas ao não endurecimento da matriz durante o processo de solubilização necessitam de maiores investigações, sendo a hipótese mais provável que a quantidade disponível de Zr em solução sólida não seja suficiente para que esse fenômeno ocorra, devido a possível formação de precipitados primários que atuaram como núcleos heterogênicos e promoveram o refino de grão na condição bruto de fusão. Adicionalmente as fases formadas por Ce e Zr na solidificação, permanecem na matriz após a solubilização, sem alterações significativas em sua morfologia, o que leva conclusão que estas não sofrem nenhum tipo de esferoidização, devido às baixas taxas de difusão relacionadas ao cério e zircônio;

- A adição combinada de Ce e Zr não afeta de forma significativa a esferoidização das partículas de Si, confirmado pela analises das micrografias das ligas solubilizadas a

525 °C por 8, 12 e 24 horas. Contudo, analisando a orientação das partículas, a adição destes elementos parece concentrar as partículas na matriz, de forma a mantê-las aglomeradas, semelhante a morfologia identificada na condição bruto de fusão;

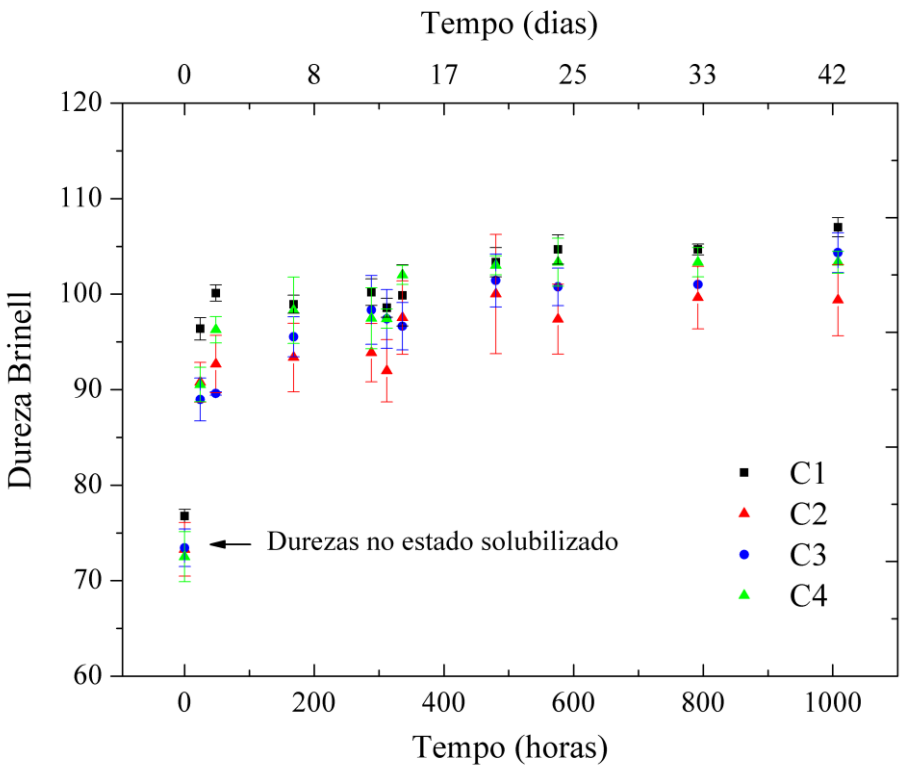
- Desta forma, como não foi detectado grandes modificações microestruturas e nem de aumento de dureza na matriz pela precipitação de fases, optou-se por um tratamento térmico de solubilização convencional de 525 °C e tempo de 12 horas de solubilização por (ASM, 1991), visando estudar o comportamento das ligas frente aos parâmetros impostos nos tratamentos térmicos de envelhecimento artificial e natural.

4.3 Análises nas condições T4 e T6

4.3.1 Envelhecimento natural (T4)

A Figura 56 apresenta a evolução da dureza Brinell em relação a permanência das ligas a temperatura ambiente, após solubilização a 525 °C por 12 horas e posterior resfriamento em água a 65 °C. Pela análise desta figura é possível verificar um amolecimento das ligas (aproximadamente 70 HB), após a têmpera no tratamento de solubilização, sendo que após decorrido um tempo de aproximadamente 12 horas deste processo, as durezas atingem valores de 100,1, 92,7, 89,6 e 96,3 HB para as ligas de C1, C2, C3 e C4 respectivamente. O rápido endurecimento das ligas é devido a supersaturação de vacâncias que foram retidas durante o resfriamento, resultando na formação de aglomerados de soluto e zonas GP como cita (MÖLLER; GOVENDER; STUMPF, 2007) e posterior precipitação de fases metaestáveis.

Figura 56. Evolução dos perfis de dureza Brinell para as ligas C1, C2, C3 e C4, após solubilização a 525 °C por 12 horas e permanência a temperatura ambiente.



A forte resposta da liga 354.0 ao tratamento térmico é relacionada não apenas concentração de Cu (~2,0%), mas principalmente ao conteúdo de magnésio da liga (~0,5% em peso), que segundo (REIF et al., 1997a) promove a precipitação de partículas muito pequenas da fase designada como S' (Al_2CuMg). Outro aspecto relevante a ser discutido, é o atraso no endurecimento das ligas C2, C3 e C4 em relação a liga de referência (C1), observado principalmente nas primeiras 12 horas de tratamento.

Essa tendência possivelmente está diretamente relacionada com a quantidade de cobre retida em solução sólida após o resfriamento, sendo suportada pelos resultados de composição químicas das partículas intermetálicas constituídas de cério (discutidas na seção 4.1.3 – Tabela 9) que indicam por porcentagens consideráveis de Cu presentes. Adicionalmente, pelas evidências encontradas nas caracterizações após os tratamentos térmicos de solubilização, os intermetálicos de Ce não apresentam modificações em sua morfologia, o que leva à conclusão que o cobre permanece nestes intermetálicos, não entrando em solução sólida durante a solubilização, sendo esta a possível justificativa para o atraso no endurecimento das ligas modificadas e também as menores durezas obtidas no tratamento T4.

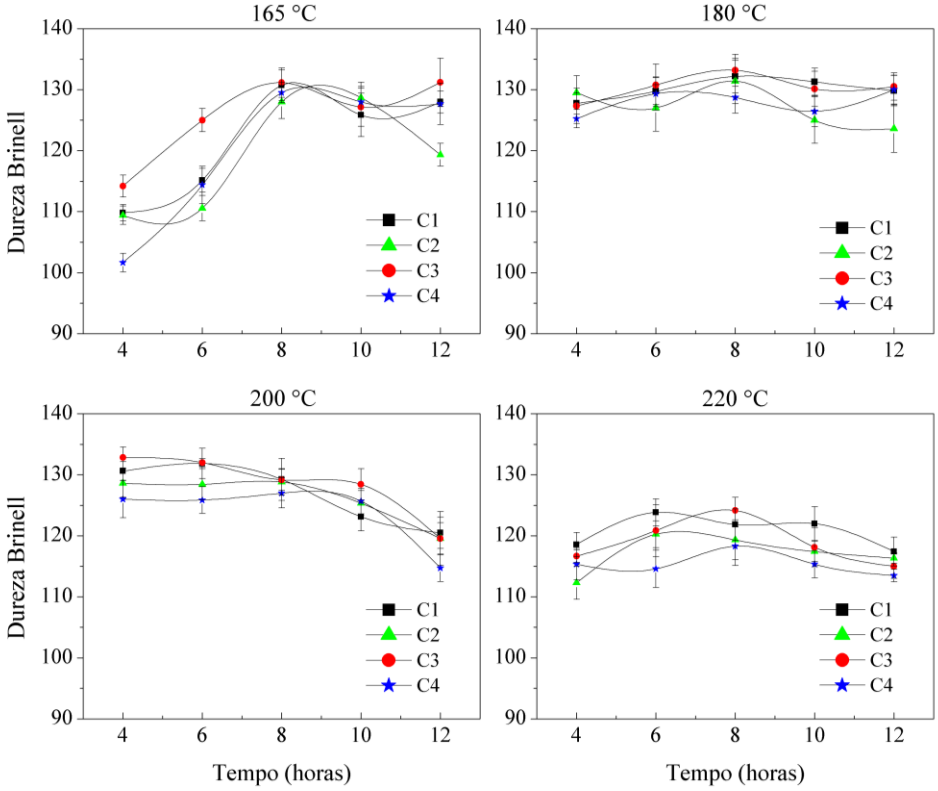
Como explicam (LI et al., 2004), o primeiro pico de dureza obtido em ligas Al-Si-Cu-Mg é relacionada a densidade de zonas GP. Ainda considerando a Figura 57, pode-se observar que possivelmente devido a maior quantidade de soluto (Cu) disponível na liga C1, os maiores valores de durezas obtidos estariam relacionados a alta densidade de zonas GP presentes nesta liga. Em relação ao incremento de Zr nas ligas, pequenas diferenças nos valores de dureza obtidos foram observadas, não indicando que este elemento participe do processo de endurecimento por precipitação no tratamento T4, sendo as durezas ligeiramente maiores atingidas pela liga C4 em relação as demais modificadas, relacionadas as partículas de Al_3Zr teoricamente presentes na fase Alα.

Finalizando, os picos de dureza apresentam-se praticamente inalterados em tempos de envelhecimento acima de 500 horas, sendo estes resultados também obtidos por (BABU; RAO, 2013) no envelhecimento natural da liga 354.0, apontando um aumento de dureza de aproximadamente 21 HB em um período de tempo de 500 horas.

4.3.2 Envelhecimento artificial (T6)

Na Figura 57 são apresentados os resultados obtidos em termos de dureza nos tratamentos de envelhecimento artificial das ligas solubilizadas a 525 °C por 12 horas e resfriadas em água a 65 °C. Pela análise desta figura, observa-se que os picos de dureza atingidos são maiores em relação aos obtidos no envelhecimento natural, o que já era esperado, devido ao aumento da temperatura atuar como uma força motriz adicional para nucleação, crescimento dos precipitados e posterior endurecimento da fase Alα, que de acordo com (OUELLET; SAMUEL, 1999) é promovido pela precipitação cooperativa de Al_2Cu e Mg_2Si. Pode ser visto também, que para cada condição de temperatura estudada, foi observado uma tendência de endurecimento distinta

Figura 57. Evolução dos perfis de dureza Brinell em função do tempo e temperatura na condição T6.



Considerando a temperatura de envelhecimento de 165 °C observar-se uma cinética de precipitação diferenciada na liga C3 (0,3%Ce e 0,27%Zr), contudo apresentando picos de dureza semelhantes as outras ligas. É interessante ressaltar que esta tendência somente foi detectada para a temperatura de envelhecimento de 165 °C. Atentando para as tendências de endurecimento nas temperaturas de 180 e 220 °C, pode-se levantar a hipótese que adição de Ce e Zr muda de forma significativa a cinética de precipitação, devido aos picos de dureza estarem localizados em diferentes tempos.

Percebe-se também que para a temperatura de 180 °C a dureza parece não apresentar grandes mudanças com o decorrer do tempo, mantendo-se relativamente estável. Considerando a temperatura de 220 °C, como era de se esperar, esta caracterizou-se pelos menores valores de dureza obtidos, sendo a queda de dureza correlacionada com o crescimento e perda de coerência dos precipitados com a matriz de alumínio, caracterizando o fenômeno do superenvelhecimento.

Em relação ao efeito do zircônio no processo de precipitação, e considerando os resultados obtidos por (MAHMUDI; SEPEHRBAND; GHASEMI, 2006; SEPEHRBAND; MAHMUDI; KHOMAMIZADEH, 2005), que indicam que a adição de

Zr não afeta a cinética de precipitação da liga A319, concluir que as diferenças obtidas na localização dos picos de dureza no tratamento T6 são correlacionas a presença de Ce.

Ainda considerando a Figura 57, pode ser observado picos duplos de dureza na condição de envelhecimento a 165 °C. Esta tendência é explicada por (LI et al., 2004), que segundo estes autores o primeiro pico de dureza é dependente das altas densidades de zonas GP, enquanto o segundo é atingido em termos de partículas metaestáveis, sendo assim o intervalo entre estes dois processos responsáveis pela formação de picos de dureza distintos. Este autor ainda comenta que para a liga em questão, as principais fases presentes no estado precipitado são descritas por como $\theta(Al_2Cu)$, $\beta(Mg_2Si)$, $W(Al_xCu_4Mg_5Si_4)$ e $S(Al_2CuMg)$. Sendo assim a adição de Ce poderia suprimir a formação das zonas GP diminuindo a energia de ativação para formação de precipitados do tipo θ' promovendo uma densa e refinada formação destas partículas segundo (WANG et al., 2010).

Analisando temperaturas de precipitação mais altas (180, 200 e 220 °C), perceber-se que não existe a presença de picos duplos de dureza, provavelmente devido a cinética de transição entre as zonas GP e a formação de partículas metaestáveis ocorrem mais rapidamente, sendo o intervalo de medições de dureza efetuados (4, 6, 8, 10 e 12 horas) não suficientes para detectar esses picos. Considerando o comportamento exibido pelas ligas a 220 °C, os menores valores de dureza e o rápido decréscimo desta, certamente são resultado do crescimento dos precipitados com sua gradual mudança de composição química e perda de coerência com a matriz (OUELLET; SAMUEL, 1999).

Considerando que as fases formadas por Al_2Cu não são completamente dissolvidas na matriz durante a solubilização segundo (SAMUEL, 1998), e somado a formação de fases contendo Cu-Ce, que segundo as análises via EDS confirmam uma quantidade significativa de cobre presente nestas, certamente resulta em uma menor quantidade de soluto retida durante o resfriamento, o que pode ser apoiado pela verificação dos perfis de dureza já discutidos na condição T4 (Figura 57).

Contudo como pode ser conferido pelas curvas de envelhecimento na condição T6, a liga C3 apresentou o mesmo comportamento exibido pela liga não modificada (C1), superando ligeiramente os valores de dureza para algumas condições de tratamento. Esse comportamento pode ser explicado pela presença de intermetálicos na matriz e também possíveis precitados de Al_3Zr na fase Alα, contudo considera-se que esta tendência não ocorreu para o tratamento T4. Sendo assim, esse comportamento pode ser explicado, com base nos resultados obtidos via microscopia eletrônica de transmissão apresentados por

(TAVITAS-MEDRANO et al., 2010) para uma liga Al-Si-Cu-Mg. Estes autores, relatam uma grande densidade de discordâncias próximas as partículas de Si, que aparentemente foram geradas pela diferença nos coeficientes de expansão térmica entre a matriz e estes intermetálicos.

Considerando isto, e que também a adição de Ce e Zr, resultou na formação de novas fases intermetálicas nas ligas C2, C3 e C4, como já discutido anteriormente, certamente estes novos intermetálicos possuem diferenças apreciáveis em seus coeficientes de expansão térmica, tanto entre eles como com a matriz Alα. Sabendo que os principais precipitados responsáveis pelo endurecimento da matriz tem sua nucleação ocorrida preferencialmente em defeitos como vacâncias, supõem-se que o resfriamento das ligas modificadas, desencadeou a geração de um maior número de defeitos, devido as diferenças de expansão térmica entre os intermetálicos de Ce/Zr e a matriz, promovendo um aumento no número de sítios para nucleação de precipitados.

Na Tabela 10 são apresentadas as análises químicas pontuais via EDS das fases intermetálicas formadas por cério e zircônio, nas condições bruto de fusão após o tratamento térmico T6. Como poder ser conferido nesta tabela, após os tratamentos de solubilização e envelhecimento, as fases contendo Ce ainda apresentam um percentual de Cu retido. Considerando as fases contendo Zr, ficado claro que estas não apresentam mudanças significativas, o que já era esperado devido a seu baixo coeficiente de difusão.

Tabela 10. Comparativo das composições químicas das fases contendo Ce e Zr para a liga C3 nas condições bruto de fusão e após têmpera T6. Os resultados são apresentados como máximo (máx) e mínimo (mín) de cinco análises em intermetálicos distintos.

Fase	**Elemento**	**% na condição bruto de fusão**	**% na condição T6**
AlSiCuCe	Cu	(14,13 – 24,51)	(8,5 – 14,13)
	Ce	(4, 55 – 8,17)	(2,1 – 2,55)
AlSiZrTi	Zr	(22, 78 – 26,78)	(16,78 – 18,41)

(WU et al., 2009) descrevem resultados semelhantes em que analisou as fases formadas por Ce em uma liga Al–Mg–Si–Mn–Cu–Ce na condição bruta de fusão e após o tratamento térmico de homogeneização, explicando que durante a homogeneização, o Cu e Si presentes nas fases contendo cério difundem para a matriz, o que implica em uma maior quantidade de Ce nos intermetálicos, devido a sua baixa solubilidade com o

alumínio, sendo que mesmo após a homogeneização os intermetálicos ainda concentram 7,9% de Cu. Estas evidências suportam a teoria de que para as ligas modificadas existe uma menor quantidade de Cu disponível para posterior endurecimento por precipitação, pois segundo (WANG et al., 2010) cobre e cério possuem uma grande afinidade química, sendo este o possível motivo que este elemento permanece presente nos intermetálicos formados por Ce.

4.3.3 Difração de raios-X

Com o intuito de identificar as possíveis fases formadas pela adição combinada de Ce e Zr, nas Figuras 58 e 59 são apresentados os difratogramas obtidos para as ligas nas condições bruto de fusão e T6 adotando a máxima condição de dureza obtida. Devido às limitações operacionais e características do equipamento de DRX utilizado neste trabalho, as fases localizadas entre 35 e 40° não puderam ser analisadas.

Figura 58. Difratogramas obtidos para as ligas C1, C2, C3 e C4 na condição bruto de fusão.

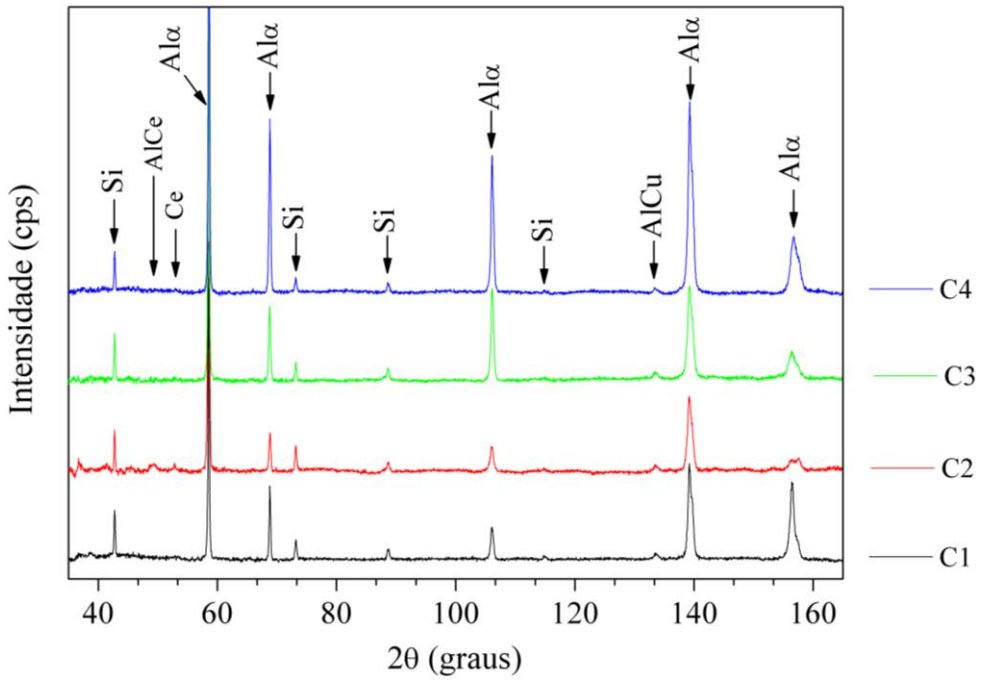
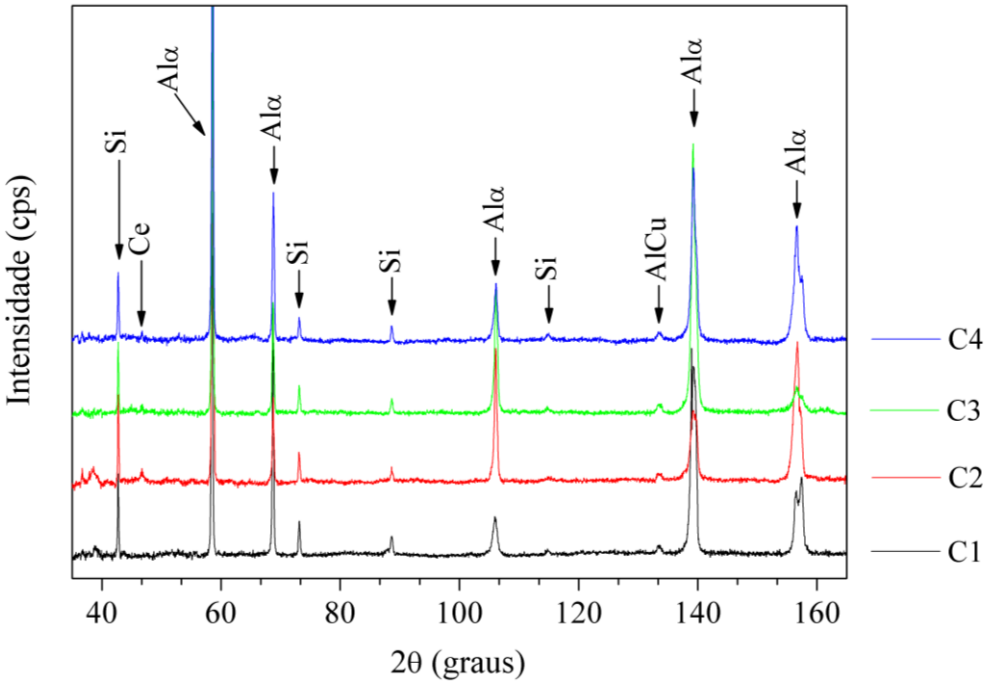


Figura 59. Difratogramas obtidos para as ligas C1, C2, C3 e C4 na condição T6 (180 °C por 8 horas).



Pela comparação dos difratogramas nas diferentes condições de processamento das ligas, observa-se que as fases presentes na liga 354.0 são constituídas basicamente por fases Alα (picos com maior intensidade) e partículas de Si. Também pode ser conferido pequenos picos da fase AlCu. É interessante atentar que mesmo após o tratamento térmico T6, esta fase ainda permanece na matriz, o que está de acordo com o descrito por (SAMUEL, 1998), que explica que o Cu não é totalmente dissolvido durante a solubilização.

Ainda considerando as Figuras 58 e 59, é possível observar a presença de pequenos picos identificados como AlCe (49,2°) e Ce (52,8°) na condição bruto de fusão e também Ce na condição T6 a (46,64°), visualizados de forma mais protuberante na liga C2. Embora a literatura consultada não aborde em detalhes as mudanças ocorridas na estrutura de fases formadas por Ce, verifica-se após a têmpera T6 um leve deslocamento do pico identificado como Ce para esquerda do difratograma e também a exclusão da fase AlCe para esta condição (ver Figura 59). Embora a origem deste comportamento não seja conhecida, possíveis transformações assistidas durante o tratamento térmico de solubilização determinam importantes regras, devido as maiores taxas de difusão promovidas. As fases formadas por Zr, embora já identificadas na análise microestrutural, não foram identificadas no DRX, possivelmente devido a sobreposição das partículas de Al_3Zr com os picos da fase Alα como explicam (SEPEHRBAND; MAHMUDI;

KHOMAMIZADEH, 2005; SHAHA et al., 2014), tendo (ELHADARI et al., 2011) reportado as mesmas dificuldades na identificação de fases contendo Zr em uma liga Al–7%Si–1%Cu–0,5%Mg.

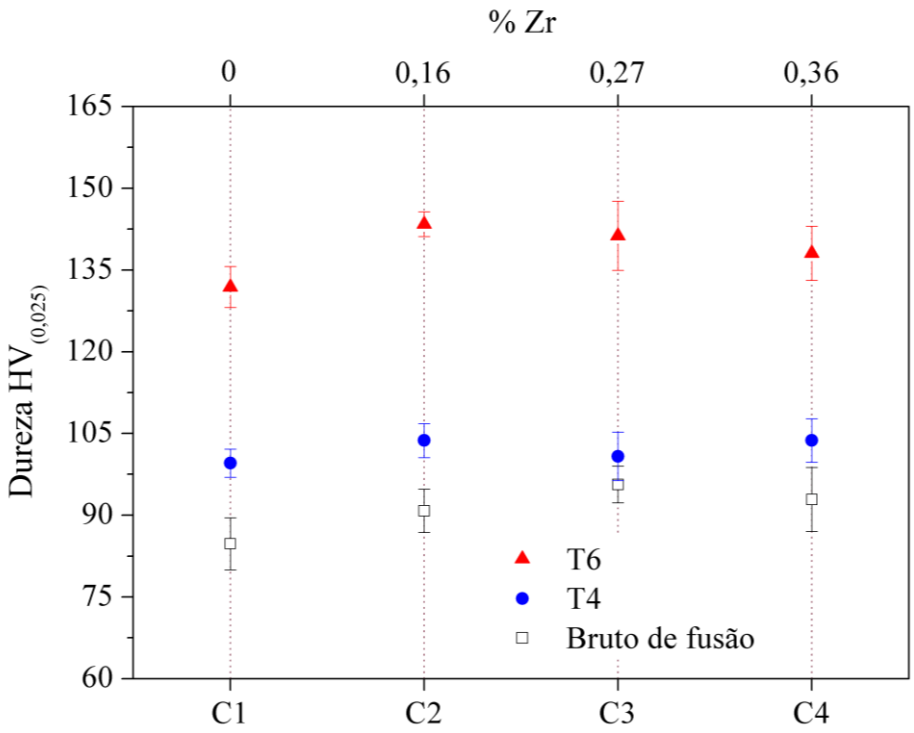
Em contrapartida (GAO et al., 2013) identificaram picos de fases ZrSi, em ângulos de difração de aproximadamente 25, 27, 37, 39 e 48°, contudo suas adições foram da ordem de 1 e 2% de Zr em peso. Em relação a identificação de fases contendo Ce por DRX, (LI et al., 2013) ressaltam que devido à baixa fração de volume de intermetálicos na matriz (< 1%), dificulta a identificação no difratograma.

Finalizando as discussões referentes ao difratogramas apresentados, pode-se inferir que a adição combinada de cério e zircônio parece não afetar de forma significativa as fases presentes na liga 354.0, sendo que para estudos mais efetivos sobre a estrutura cristalina, e coerência destas fases com a matriz, técnicas de extração de precipitados da matriz devem ser efetuadas, evitando assim as adversidades promovidas pela sobreposição de picos no difratograma.

4.3.4 Microdureza

Na Figura 60 são apresentadas as medições de microdureza da fase Alα nas condições bruto de fusão, T4 (envelhecido por 42 dias) e T6 (180 °C por 8 horas). Como pode ser verificado por esta figura, os picos de dureza atingidos na condição T6 são maiores em relação as demais condições (fundido e envelhecido naturalmente). Percebe-se também, que a dureza das ligas modificadas com cério e zircônio é superior a liga de referência (C1) em todos as condições de processamento.

Figura 60. Microdureza da fase Alα nas condições como fundido, envelhecido naturalmente (T4) e artificialmente (T6 – 180 °C por 8 horas).



Estudos conduzidos por (WANG et al., 2010) também demostram resultados semelhantes em termos de ganho de dureza pela adição de Ce como já explicado na seção 4.3.2. Estes autores ainda explicam que devido ao maior raio atômico dos átomos de Ce em relação ao alumínio, distorções consideráveis são promovidas na rede, aumentando a energia do sistema, criando uma supersaturação de vacâncias em torno dos átomos de Ce, e promovendo a eficientemente a nucleação da fase θ', confirmada por estudos via microscopia eletrônica de transmissão.

Um outro estudo conduzido por (YE et al., 2013) revela que adições de Ce em torno de 0,2% a uma liga AlCuMgMn, promovem a precipitação da fase θ' (Al_2Cu) de forma mais refinada e dispersa, sendo este fato relacionado a entrada dos átomos de Ce que melhora a estabilidade do sistema e da fase θ'. Diante disso, a explicação para as ligas com adições de Ce, que apresentam precipitados grosseiros e que contem Cu retido, apresentaram os mesmos índices de dureza da liga devido ao efeito do Ce no processo de envelhecimento. Confirmando os resultados obtidos por (SEPEHRBAND; MAHMUDI; KHOMAMIZADEH, 2005) para a liga A319, a adição de Zr em qualquer concentração

não afeta a cinética de precipitação e nem contribui de modo significativo para o processo de envelhecimento.

4.3.5 Sumário das caracterizações nas condições T4 e T6

As investigações conduzidas nas ligas experimentais nas condições T4 e T6 com base nas medições de dureza em relação a variação dos parâmetros de tratamento térmico levam as seguintes conclusões:

- A adição combinada de cério e zircônio parece reduzir a capacidade de endurecimento das ligas na condição T4, possivelmente relacionada a participação de cobre nas fases contendo Ce, o que influencia diretamente a formação da fase Al_2Cu no tratamento térmico de precipitação assistido a temperatura ambiente;
- Na condição T6, a adição combinada de Ce e Zr leva a diferentes comportamentos em relação aos picos de dureza atingidos, demostrando que a cinética de precipitação das ligas é afetada de modo significativo. Adicionalmente, mesmo as ligas modificadas possuírem menores concentrações de Cu, devido a reação Ce-Cu durante a solidificação, estas são capazes de atingir níveis similares de dureza quando comparadas com a liga de referência C1, sendo também constatado um maior nível de endurecimento da fase Alα na condição de pico de dureza Brinell (180 °C por 8 horas) possivelmente relacionada a influência direta do Ce no fenômeno de precipitação, facilitando a precipitação da fase Al_2Cu, de acordo com a literatura consultada;
- Devido a temperatura de precipitação de 180 °C, não apresentar variações consideráveis de dureza ao longo do tempo de envelhecimento, e também aos maiores picos atingidos no tratamento de 8 horas, estes parâmetros serão utilizados para caracterização mecânica (ensaios de tração) das ligas em diferentes temperaturas.

4.4 Propriedades mecânicas

Nesta seção serão discutidas as propriedades mecânicas obtidas nos ensaios de tração realizados com uma taxa de deformação de 0,005 $mm.s^{-1}$, a temperatura ambiente nas condições bruto de fusão e T6, juntamente com os resultados obtidos dos ensaios

conduzidos em altas temperaturas (175, 210, 245 e 275 °C), sendo estes realizados apenas na condição de envelhecimento artificial.

É importante ressaltar que os parâmetros utilizados no tratamento térmico T6 (Solubilização por 12 horas a 525 °C, resfriamento em água a 65 °C e envelhecimento artificialmente por 8 horas a 180 °C) foram escolhidos levando em conta com os valores recomendados pela *American Society of Materials* (ASM, 1991) e também com base nos melhores resultados obtidos em termos de dureza nos estudos realizados na seção 4.3.

4.4.1 Propriedades mecânicas a temperatura ambiente

Na Figura 61 são apresentadas as curvas tensão-deformação de engenharia para as ligas C1, C2, C3 e C4 na condição bruto de fusão e T6. Considerando os resultados obtidos dos ensaios conduzidos a temperatura ambiente para as ligas na condição bruto de fusão, percebe-se que a liga C4 (0,3%Ce e 0,36%Zr) apresenta a menor resistência mecânica entre todas as ligas, certamente relacionada ao grande número de fases intermetálicas formadas por Ce e Zr presentes na microestrutura (ver Figura 54), que atuam como concentradores de tensão e facilitam a propagação de trincas na matriz durante o processo de deformação, reduzindo também a ductilidade do material. Contudo, observando as liga C2 e C3 ainda na condição bruto de fusão, é possível concluir que adições de Zr de 0,16 e 0,27% respectivamente, parecem não promover nenhum efeito deletério nas propriedades mecânicas da liga 354.0, sendo o seu comportamento muito semelhante a liga de referência C1. Na condição T6 a temperatura ambiente, como já esperado, foram obtidos os maiores níveis de resistência mecânica (355 Mpa), promovidos pela alta densidade de precipitados não coerentes com a matriz, que dificultam o movimento das discordâncias. Também é possível perceber, que as ligas C3 e C4 (condição T6) apresentaram os menores níveis de resistência mecânica entre as ligas ensaiadas, possivelmente relacionados ao maior volume de intermetálicos constituídos de Ce e Zr na matriz, que reduziram a ductilidade do material, devido ao seu alto fator de concentração de tensões, amplificado pela condição de endurecimento da matriz promovido pelo tratamento térmico. Sedo assim, pode-se concluir que adições de zircônio acima de 0,16% afetam de maneira extremamente negativa o comportamento mecânico da liga na condição T6 a temperatura ambiente. Em contrapartida é interessante observar, que a liga C2 apresentou um comportamento muito semelhante a liga de referência C1 em termos de resistência máxima, suportando deformações ligeiramente maiores até a fratura, expondo que adições combinadas de 0,3%Ce e 0,16%Zr, tanto para a condição

bruto de fusão como T6 não conduzem a degradação das propriedades mecânicas da liga 354.0 na temperatura ambiente. Um fato interessante a ser colocada é que autores como (HERNANDEZ-SANDOVAL et al., 2014; SHAHA et al., 2015) obtiveram melhoramentos no desempenho de Al-Si com adições de Zr fundidas na condição bruto de fusão em termos de resistência máxima em ensaios conduzidos a temperatura ambiente, com aumentos de aproximadamente 8,4 e 15,6% respectivamente, o que leva a conclusão que combinações do Zr com o Ce não contribuem de forma significativa para o aumento de propriedades mecânicas na condição bruto de fusão a temperatura ambiente.

A tensão de escoamento nas condições bruto de fusão e T6 são apresentadas na Figura 62 em ensaios conduzidos a temperatura ambiente. Como pode ser conferido na condição bruto de fusão, adições de 0,3%Ce e 0,16%Zr (liga C2) tendem a diminuir a resistência ao escoamento devido a reação Ce-Cu, e a possível redução na densidade de precipitados do tipo Al_2Cu formados após a solidificação da liga. A medida que a concentração de Zr aumenta na liga, a resistência ao escoamento vai sendo recuperada pelo maior volume de intermetálicos formados por Zr na matriz. Contudo torna-se claro que estas partículas não são tão efetivas como o constituinte Al_2Cu, que é o principal responsável pelos maiores valores de escoamento da liga de referência C1. Resultados obtidos por (SHAHA et al., 2015) não apontam acréscimos expressivos na tensão de escoamento em uma liga AlSiZr na condição bruto de fusão a temperatura ambiente, o que significa possivelmente que o aumento da tensão de escoamento na liga 354.0 por Zr somente foi percebida devido à redução de cobre disponível para precipitação na matriz pelo Ce. Na condição T6, como já era esperado, obteve-se os maiores índices de resistência ao escoamento devido ao endurecimento por precipitação da fase Alα. Discretos aumentos são verificados nos valores médios da tensão de escoamento à medida que o incremento na porcentagem de Zr nas ligas vai sendo aumentada. Em relação a liga C4(0,3%Ce - 0,36%Zr), este parâmetro não pode ser calculado pelo método de offset, sendo este fato possivelmente atribuído a maior fração de precipitados de Zr na matriz que reduziu drasticamente a ductilidade da liga.

Figura 61. Curvas tensão-deformação de engenharia na temperatura ambiente para as ligas C1, C2, C3 e C4 na condição bruto de fusão e têmpera T6. Taxa de deformação do ensaio de 0,005 mm.s^{-1}.

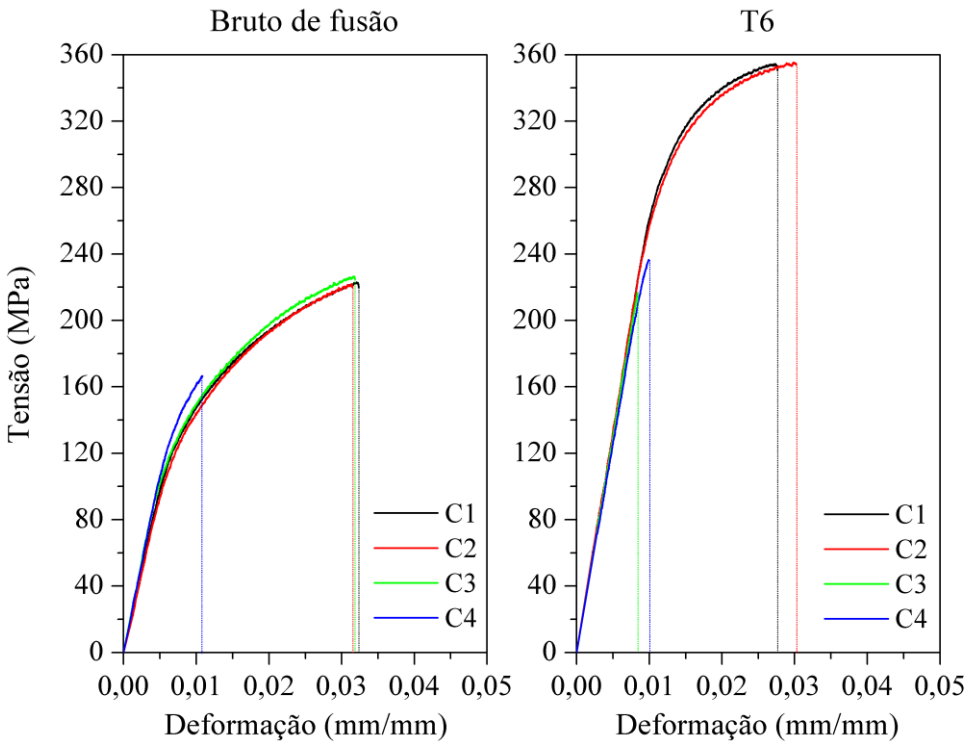
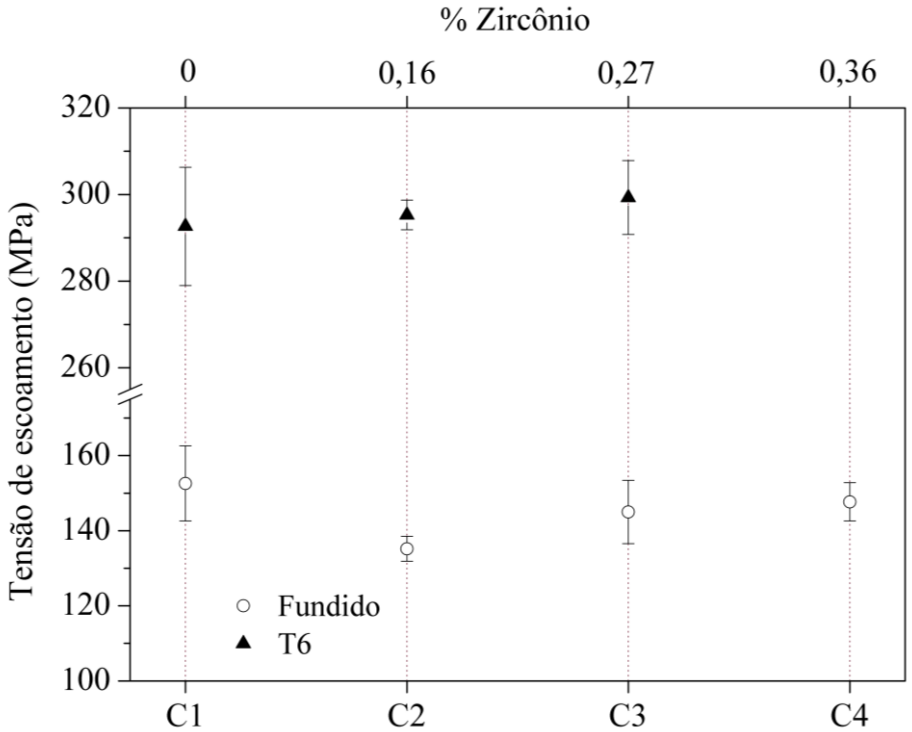


Figura 62. Tensão de escoamento em função da concentração de Zr para as ligas C1, C2, C3 e C4, ensaiadas nas condições bruto de fusão e T6 a temperatura ambiente. Note que para a liga C4 não foi possível calcular a tensão de escoamento na condição T6.



4.4.2 Propriedades mecânicas em altas temperaturas

Na Figura 63 são apresentados os resultados dos ensaios de tração realizados a 20, 175, 210, 245 e 275 °C para as ligas C1, C2, C3 e C4 na condição T6. Como pode ser observado nesta ilustração, os maiores valores de resistência mecânica foram obtidos no ensaio conduzido a temperatura ambiente, como já discutido na seção 4.4.1. De maneira geral o incremento da temperatura de ensaio, consequentemente conduz a uma substancial redução da tensão máxima suportada atingida até a fratura. Este comportamento pode ser atribuído a dois fatores, sendo o primeiro relacionado a maior facilidade das discordâncias em se locomoverem na matriz, associado aos maiores níveis de vibração atômica promovidos pela temperatura, e discretas modificações em nível microestrutural como a recuperação, lembrando também que a condição T6 é caracterizada por ser metaestável. Ainda considerando o comportamento geral das ligas em relação a temperatura de ensaio, a deformação máxima apresenta comportamentos distintos em relação a temperatura de ensaio, não apresentando uma tendência diretamente proporcional em relação a temperatura. Este comportamento está possivelmente relacionado a interação das partículas grosseiras formadas por Ce e Zr com a matriz, durante o processo de deformação em altas temperaturas, que conduzem a um complexo campo de deformações na interface intermetálico-matriz. Considerando os ensaios conduzidos a 175 °C para as ligas C1 (0%Ce e 0%Zr), C2 (0,3%Ce e 0,16%Zr), C3 (0,3%Ce e 0,27%Zr) e C4 (0,3%Ce e 0,36%Zr), que segundo (BASH, 2015a) é caracterizada por ser a temperatura limite de operação da liga 354.0 na condição de têmpera T6, é possível constatar comportamento semelhante entre as ligas, atingindo aproximadamente os mesmos valores de tensões limite de resistência mecânica, distinguindo basicamente nas deformações máximas atingidas. Ainda considerando o ensaio a conduzido na temperatura de 175 °C, pode-se observar que a liga C2 suportou uma deformação máxima ligeiramente maior do que a liga de referência C1, sendo esse fato possivelmente relacionado a presença das fases intermetálicas contendo Ce identificadas na matriz, formadas da reação Ce-Cu durante a solidificação, conduzindo a uma menor porcentagem de soluto disponível na solução sólida supersaturada formada durante o tratamento térmico de solubilização, ou seja, de certa forma pode ser inferido que a adição de Ce interfere de forma indireta a formação de precipitados Al_2Cu, sendo este o motivo para maior ductilidade apresentada por esta liga nesta condição. Esta teoria também é apoiada por (HERNANDEZ-SANDOVAL et al., 2014) que adicionando Ni a liga 354 também observou a formação de fases de Ni

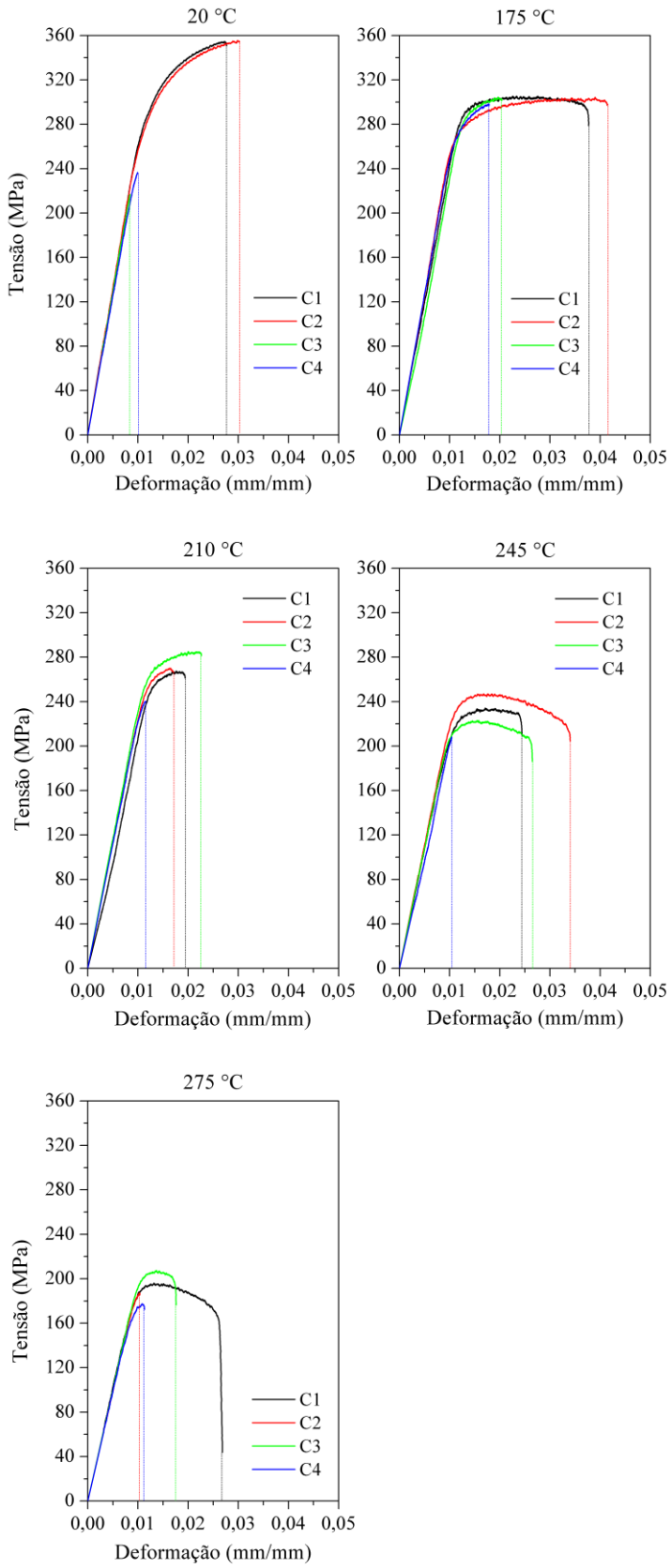
contendo, o que interfere na formação de precipitados do tipo Al_2Cu e também no endurecimento por precipitação.

Ainda considerando a Figura 63, observando o comportamento mecânico das ligas C2 e C3 em temperaturas de ensaio a 210, 245 e 275 °C, é possível perceber tendências distintas para cada liga ensaiada. Atentando para os ensaios conduzidos a 210 °C, a liga C3 apresentou um aumento na tensão limite de resistência de aproximadamente 6,7% em relação a liga C1, enquanto que os testes realizados a 245 °C mostram um desempenho superior da liga C2 de 5,1% quando comparada com a liga de referência (C1). Considerando a temperatura de ensaio de 275 °C, novamente a liga C3 destaca-se por apresentar um limite de resistência mecânica de aproximadamente 5,6% maior do que a liga de referência, contudo esta última apresentou deformação plástica substancialmente maior, demostrando que efeito de concentração de tensão dos intermetálicos de Ce e Zr presentes na matriz das ligas modificadas é atuante mesmo em altas temperaturas. Embora apresentem ductilidade reduzida em comparação com a liga de referência, estes resultados mostram que adições combinadas de Ce e Zr com relação próxima de um, são promissoras para aplicações em altas temperaturas, principalmente para operações na faixa de trabalho de 210 °C, sendo que alta ductilidade não é um requisito importante para aplicações da liga 354.0. Observando o comportamento da liga C4 (0,3%Ce e 0,36%Zr) frente a todas as condições de ensaio impostas, fica evidente que adições de Ce e principalmente de Zr nessas porcentagens, afetam de forma extremamente negativa tanto a resistência mecânica quanto a ductilidade da liga 354.0 em altas temperaturas. Este comportamento pode ser explicado pela grande quantidade de fases insolúveis com a matriz, como já discutido anteriormente, sendo que (WANG, 2003) explica que partículas intermetálicas com formas alongadas, geram um rápido desenvolvimento de concentrações de tensões, levando a liga a desenvolver uma baixa ductilidade. Sendo assim, os baixos valores de deformação apresentados pela liga C4, são diretamente relacionados ao maior número intermetálicos na matriz e sua morfologia favorável a concentração de tensões durante a deformação plástica como explica (HERNANDEZ-SANDOVAL et al., 2014), inibindo assim a ductilidade do material. Contudo utilizando concentrações de Zr entre 0,16 e 0,27%Zr, a ductilidade não parece ser afetada de modo considerável, sendo superiores a liga C1 nas temperaturas de ensaio de 175, 210, 245 °C. Essa tendência e aumento de ductilidade é explicada por (SHAHA et al., 2015) que por meio de técnicas de extração de intermetálicos da matriz, constatou que as fases formadas por Zr exibem a forma poligonal, promovendo menores concentrações de tensões e não caracterizando

potenciais sítios para nucleação de trincas, consequentemente promovendo maiores alongamentos. Adicionalmente autores como (GAO et al., 2013), (HERNANDEZ-SANDOVAL et al., 2014) e (SHAHA et al., 2015) (MOHAMED; SAMUEL; KAHTANI, 2013) reportam maiores níveis de resistência mecânica em ensaios a alta temperatura pela adição de Zr em ligas de Al-Si fundidas, reportando que a estabilidade das fases formadas por Zr são os principais responsáveis pela otimização de propriedades em altas temperaturas.

Frente aos resultados obtidos, é possível perceber que a adição combinada de Ce e Zr afeta de modo positivo a resistência mecânica da liga 354.0, sendo este efeito mais efetivo em temperaturas de trabalho acima da média para a liga em questão. Possivelmente os maiores níveis de resistência mecânica obtidos estejam diretamente relacionado a presença de intermetálicos formadas por Ce e Zr na matriz, que devido aos seus baixos coeficientes de difusão na matriz de alumínio, são consideravelmente mais estáveis em altas temperaturas, quando comparados com os precipitados de Al_2Cu e Mg_2Al, que rapidamente coalescem e tornam-se fases de equilíbrio, sendo este fenômeno é descrito como superenvelhecimento (ZEREN, 2005), sendo diretamente relacionado grande a redução das propriedades mecânicas nos ensaios testes conduzidos a 275 °C. Conforme as discussões já apresentadas na seção 4.2.2, as fases contendo Ce e Zr não são completamente dissolvidas na matriz e aparentemente e nem sofrem Esferoidização, mesmo quando solubilizadas a 525 °C por 12 horas. Sendo assim as partículas formadas por Ce e Zr aumentam a resistência a tração em altas temperaturas, devido a sua interação durante o fluxo de deformação plástica. Adicionalmente, a possível formação de nanoprecipitados de Al_3Zr e Al_3Ce na fase Alα, não identificados devido as técnicas de analise utilizadas no presente trabalho não contemplarem análises em nível nanométrico, podem também atuar de forma a aumentar a estabilidade térmica da liga, devido principalmente ao Zr ser caracterizado por possuir a mais baixa taxa de difusão na matriz de alumínio de acordo com (KNIPLING; DUNAND; SEIDMAN, 2006), sendo estáveis em temperatura abaixo de 500 °C como afirma (KNIPLING et al., 2010). Em relação ao cério (YE et al., 2013) confirmam que partículas de Al_8Cu_4Ce também existem a nível manométrico, sendo não coerentes com a matriz de alumínio, e embora sua contribuição para resistência mecânica seja menor do que a fase θ′ (Al_2Cu) na temperatura ambiente, a alta estabilidade térmica da fase Al_8Cu_4Ce, atua como um eficiente obstáculo para o movimento das discordâncias quando exposta a exposição térmica.

Figura 63. Curvas tensão-deformação de engenharia obtidas em diferentes temperaturas para as ligas C1, C2, C3 e C4 na condição de têmpera T6. Taxa de deformação do ensaio de 0,005 mm.s^{-1}.



Com intuito de comparar as propriedades mecânicas obtidas para a liga 354.0 desenvolvida neste trabalho, na Tabela 11 são apresentados uma compilação de resultados obtidos pela literatura em geral em termos de propriedades mecânicas das principais ligas de alumínio fundidas comumente utilizadas em altas temperaturas. Pela análise desta tabela, pode-se concluir que adições combinadas de cério e zircônio apresentam grande potencial quando comparadas a outras ligas da série 3xx.x. Realizando uma análise comparativa entre a liga 354 modificada com Ni e Zr por (HERNANDEZ-SANDOVAL et al., 2014) e a liga C3 (0,3%Ce – 0,27%Zr) em termos de tensão máxima, percebe-se que a resistência obtida para 190 °C é de 290 MPa, enquanto que para a liga 354.0 modificada com Ce e Zr, são obtidos 284 MPa no patamar de 210 °C, praticamente os mesmos níveis de resistência em uma temperatura mais elevada. Considerando aspectos econômicos (ZHU et al., 2015) comentam, que devido ao aumento da demanda por praseodímio (Pr) e neodímio (Nd) para aplicações magnéticas nos últimos anos, está reduzindo consideravelmente o preço do Ce e La, devido a estes serem um subproduto da separação do Pr e Nd do mischmetal, o que torna adições deste elementos extremamente competitivas em relação a adição de Ni para desenvolvimento de ligas fundidas modificadas. Além disso, comparando os melhores resultados obtidos por (EL-KADY; MAHMOUD; SAYED, 2011) para a liga 356 modificada com adições de alumina (Al_2O_3), torna-se claro que o desempenho da liga 354.0 modificada com Ce e Zr, apresenta-se como uma potencial alternativa para aplicações em altas temperaturas, exibindo um desempenho superior em termos de 33,6% em 250 °C. Finalizando, (JONATHAN, 2003) ressalta que a maioria das ligas AlSi são destinadas a aplicações em temperaturas não superiores a 232 °C. Tomando como base os resultados obtidos neste trabalho, poderia ser inferido que adições combinadas de Ce e Zr mostram grande potencial para otimização das propriedades de ligas de alumínio fundidas dedicadas a operação em temperaturas não usuais.

Tabela 11. Propriedades mecânicas obtidas em altas temperaturas para a liga 354.0 modificada com 0,3%Ce e 0,27%Zr na condição T6 em comparação com outras ligas da série 3xx.x de uso na indústria automotiva.

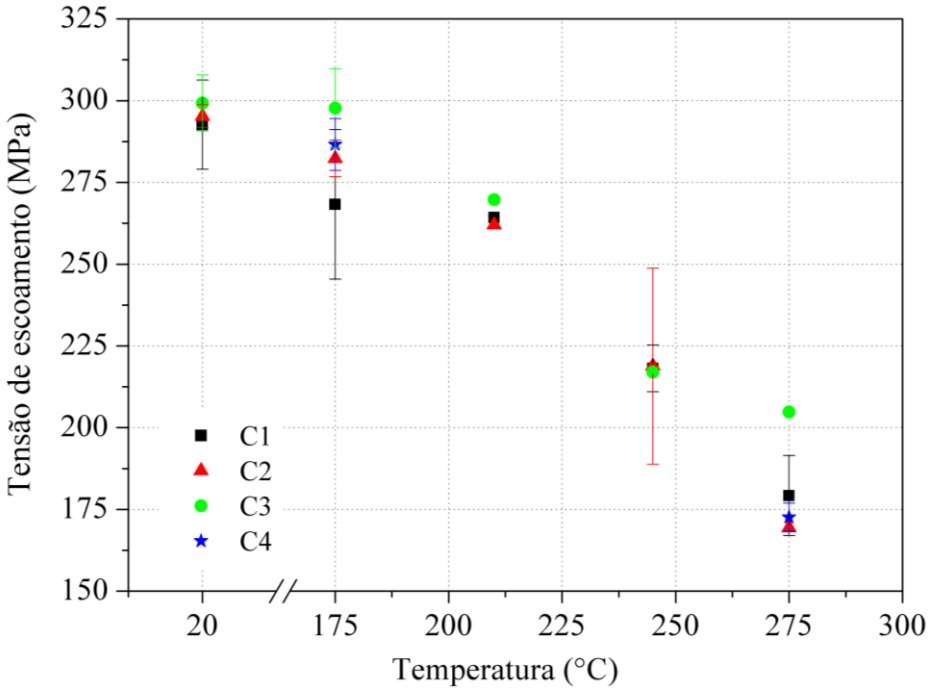
Liga[a]	Temperatura de ensaio (°C)	Tensão de escoamento (MPa)[b]	Tensão máxima (MPa)
354.0 (T6) modificada com 0,3%Ce + 0,27%Zr	25	299	354
	175	297	304
	210	269	284
	245	217	223
	275	204	207
354.0 (T6) modificada com 0,21%Ni + 0,19%Zr (HERNANDEZ-SANDOVAL et al., 2014)	25	-	348
	190	-	290
	250	-	232
	300	-	133
Al–7%Si–1%Cu–0,5%Mg (T6) modificada com 0,11% Ti + 0,20% Zr + 0,25% V (ELHADARI et al., 2011)	25	309	335
A356 (T6) + (5% de Al_2O_3 – 60 nm) (EL-KADY; MAHMOUD; SAYED, 2011)	25	248	292
	200	190	213
	250	125	148
	300	58	62
A356 (T61) (JOHN E. HATCH, 1984)	24	207	283
	150	117	145
	205	59	83
	260	34	52
332 (T5) (JOHN E. HATCH, 1984)	24	193	248
	205	110	172
	260	83	131
336 (T551) (JOHN E. HATCH, 1984)	24	193	248
	260	69	124

[a] Fundidas em molde permanente.
[b] *Offset*:0,2%.

A Figura 64 apresenta os resultados da tensão de escoamento definida como 0,2% da deformação. Por meio desta ilustração, é possível perceber como já era esperado, que a tensão de escoamento é inversamente proporcional a temperatura de ensaio. É possível verificar também que os valores de escoamento das ligas com adições combinadas de Ce e Zr, permaneceram ligeiramente superiores em relação a liga de referência C1, sendo a

liga C3 caracterizada por possuir uma tensão de escoamento 13,8% maior que a liga de referência na condição de ensaio a 275 °C. Possivelmente e como já descrito para os resultados dos ensaios de tração em altas temperaturas, as partículas intermetálicas presentes na matriz possuem alta estabilidade térmica e interagem durante a deformação plástica das ligas, de modo a restringir o fluxo de escoamento em altas temperaturas.

Figura 64. Tensão de escoamento em função da temperatura de ensaio para as ligas C1, C2, C3 e C4[12] na condição de têmpera T6.



4.4.3 Análise da superfície de fratura

Na Figura 64 são apresentadas as superfícies de fratura analisadas em MEV dos corpos de prova rompidos a temperatura ambiente nas condições bruto de fusão e têmpera T6. Considerando a condição bruto de fusão, observa-se a presença de facetas de clivagem nas ligas C1, C2, C3 e C4. Considerando a liga C1, é possível observar a presença do mecanismo de fratura intergranular, dominado pela orientação das partículas de silício na matriz, em concordância com as considerações feitas por (WANG, 2003), que explica que o modo de fratura em ligas de alumínio-silício é afetado principalmente pelo

[12] Percebe-se que para as temperaturas de 20, 210 e 245 °C, não são mostrados os valores referentes a tensão de escoamento da liga C4, adicionalmente também pode-se perceber a ausência da barra de erros para algumas condições de ensaio. Isso ocorreu, devido a linha traçada a partir da pré-deformação de 0,2% (método de *offset* - ASTM E8 / E8M) não intersectar nenhum ponto da curva tensão-deformação.

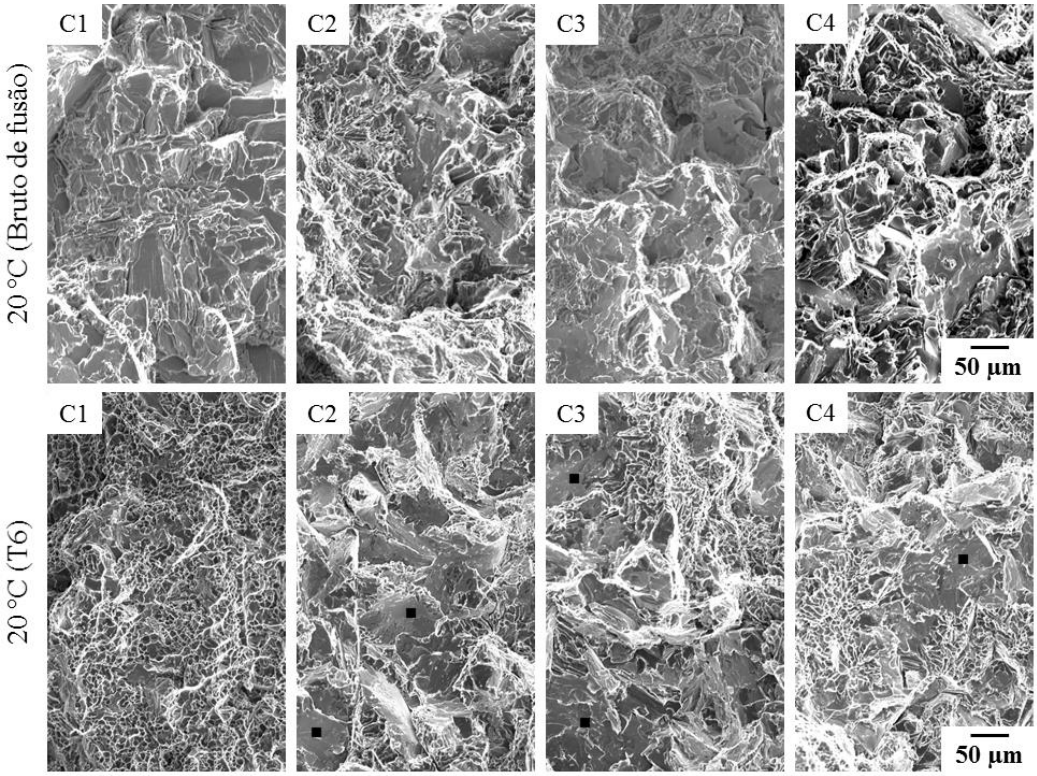
espaçamento dendrítico secundário, tamanho e formato das partículas eutéticas de silício e ferro. Em relação aos aspectos básicos do início do processo de fratura em ligas Al-Si (SHAHA et al., 2015) comentam que este processo é inicializado pelo trincamento dos eutéticos de silício e partículas intermetálicas, devido ao desenvolvimento de tensões internas promovidas pela deformação plástica. Considerando as fraturas das ligas modificadas C2, C3 e C4 também na condição bruto de fusão, é possível perceber diferenças marcantes em relação a liga de referência C1. Certamente a orientação das partículas de Si na matriz (discutidas na seção 4.1.3), as diferenças nos espaçamentos dendritos secundários mensurados e a presença de intermetálicos formados por Ce e Zr, justificam o aspecto diferenciado nas fraturas das ligas modificadas. Embora os resultados dos ensaios de tração apontem uma baixa deformação medida para C3 e C4, a extensa deformação plástica observada na superfície de fratura destas, possivelmente está relacionada a maior área da fase Alα, já confirmadas pelas medições apresentadas na seção 4.1.3 (ver Figura 43). Considerando que esta fase possui maior ductilidade em relação a outros intermetálicos, a extensão deformação plástica verificada na superfície de fratura das ligas modificadas estaria diretamente relacionada a maior área da fase Alα e consequentemente a distribuição das partículas de silício.

Considerando as superfícies dos corpos de prova rompidos a temperatura ambiente na condição T6, observa-se claramente que superfície de fratura para a liga C1 é constituída basicamente por dimples aproximadamente equiaxiais, resultantes da coalescência de microcavidades. Como relata (WARMUZEK, 2004), a formação dos dimples é determinada pelo tamanho e forma dos constituintes na microestrutura (microporos, partículas dispersas e microtrincas), sendo também influenciado pelas tensões atuantes no material. A presença de dimples na condição T6 para a liga C1, possivelmente está relacionado a esferoidização e distribuição uniforme das partículas de Si na matriz como já discutido anteriormente (ver Figura 52) e também ao menor volume de intermetálicos formados por Zr na matriz. A respeito da esferoidização dos eutéticos de silício A. Gangulee & Gurland (1967 apud WARMUZEK, 2004)[13] ressaltam que a quebra da rede de precipitados de silício e sua esferoidização são muito importantes, levando a uma diminuição do fator de concentração de tensões nessas regiões. Em contrapartida, a observação das superfícies de fratura das ligas modificadas C2, C3 e C4, apresentaram modos de fratura mistos, caracterizados por facetas de clivagem (fratura

[13] A. Gangulee and J. Gurland. **On the Fracture of Silicon Particles in Al-Si Alloys**. Trans. Metall. Soc. AIME, Vol 239 (No.2), 1967, p 269–272. *apud* Warmuzek.

transgranular), e também coalescência de microcavidades, relacionados a deformação plástica da fase primária Alα. Como já foi discutido na seção 4.2.2, após o tratamento térmico de solubilização, as fases intermetálicas contendo Ce e Zr não aparentam alterações significativas em sua morfologia, o que infere que estas não esferoidizam, atuando assim de forma a reduzir a ductilidade das ligas durante o processo de deformação, somado também a orientação das partículas de silício, que apresentam-se de forma aglomerada para as ligas modificadas, mesmo após o tratamento térmico por 12 horas. Observando apenas as fraturas das ligas modificadas com cério e zircônio, tanto na condição bruto de fusão como T6, observa-se o cisalhamento de algumas células dendríticas. De acordo com as considerações dispostas por (WANG, 2003) analisando ligas A356/A357, este processo é iniciado pela formação de bandas de cisalhamento no interior das células dendríticas e posterior trincamento de partículas intermetálicas. Quando um volume crítico de partículas trincam, a liga fratura pela rápida ligação destas microtrincas. Devido a morfologia alongada dos intermetálicos formados por Ce e Zr, a concentração de tensões na interface intermetálico-matriz é aumentada, gerando maiores bandas de deformação e por consequência maior ocorrência de cisalhamento das células dendriticas. Ainda considerando (WANG, 2003), seus resultados também indicam que o cisalhamento de células é mais frequente em ligas com maiores espaçamentos dendríticos, o que é coerente com os resultados obtidos nas fraturas das ligas modificadas, as quais apresentaram maiores espaçamentos em relação a liga de referência.

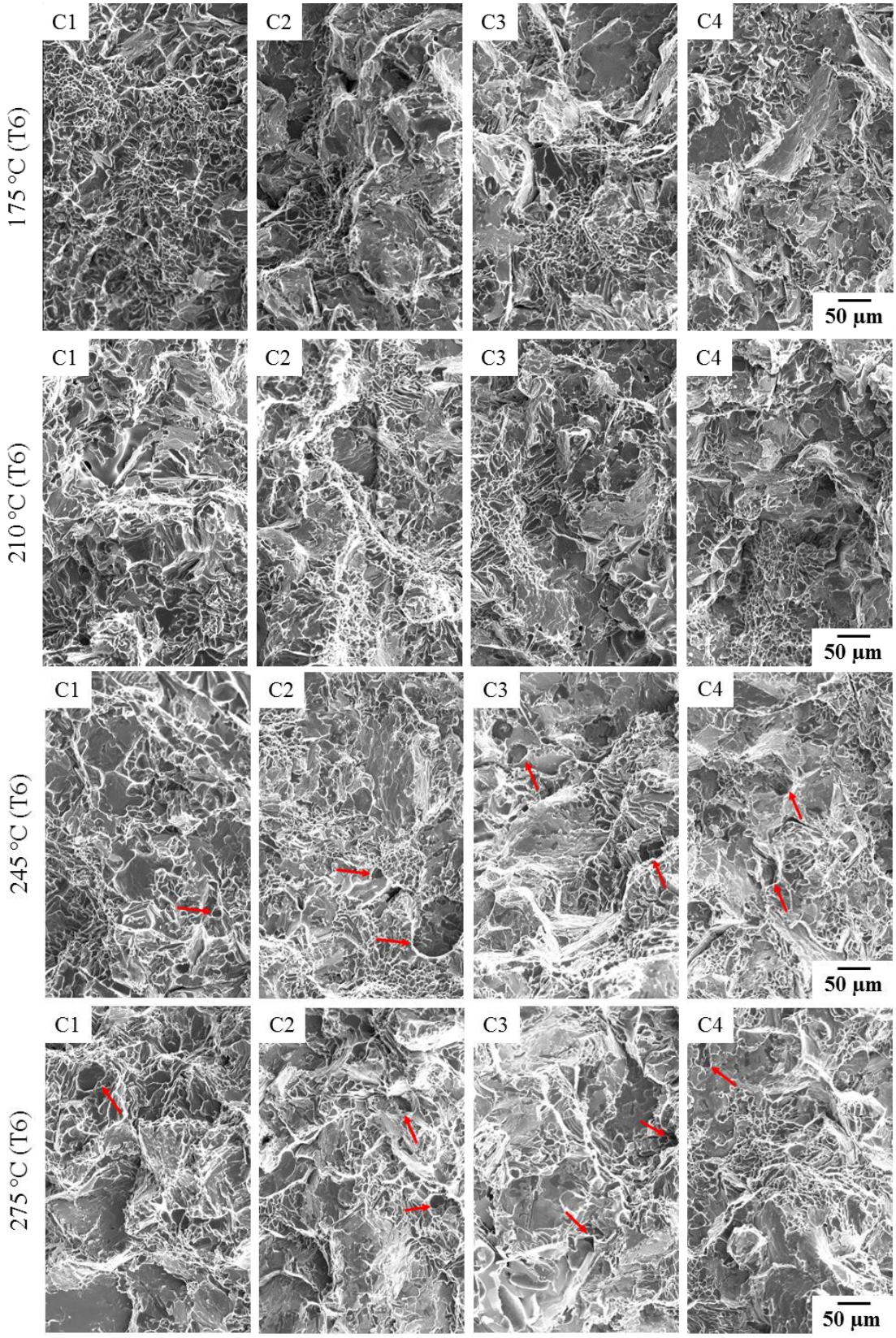
Figura 65. Superfícies de fratura dos corpos de prova rompidos a temperatura ambiente para as ligas C1, C2, C3 e C4 nas condições bruto de fusão e T6, sob uma taxa de deformação de 0,005 mm.s^{-1}. Note o cisalhamento de algumas células dendríticas nas ligas modificadas marcadas por ■).



Na Figura 66 são apresentadas as superfícies de fratura analisas em MEV na condição T6 a temperatura ambiente em contraste com os ensaios realizados a 175, 210, 245 e 275 °C. Observando as superfícies de fratura, verifica-se que para todas as ligas, o modo de fratura é basicamente composto por uma mistura de facetas de clivagem e regiões apresentando pequenos dimples. Também foi identificado, principalmente para as temperaturas de ensaio de 20 e 175 °C, o cisalhamento de algumas células dendríticas, caracterizando pontos de fratura transgranular. A presença destes mecanismos de fratura podem estar relacionadas as partículas Si, principalmente a sua distribuição na matriz, a qual apresentou maior aglomeração na matriz para as ligas C2, C3 e C4 como já discutido anteriormente. Considerando as temperaturas de ensaios de 210, 245 e 275 °C, percebe-se uma mudança discreta na morfologia de alguns dimples, os quais aparentam-se mais alongados e com maiores tamanhos, provavelmente devido ao efeito da temperatura de ensaio. (RINCÓN et al., 2007) conduziram observações microestruturais em regiões próximas as superfícies de fratura em uma liga A319 com composição química similar a liga 354, e ressaltam que em temperaturas abaixo de 270 °C, o modo predominante de fratura é controlado pela propagação de trincas nos intermetálicos incluindo o silício.

Adicionalmente (MOHAMED; SAMUEL; KAHTANI, 2013) realizando estudos na liga 354 com adições de Ni e Zr, descreve que o mecanismo de fratura em altas temperaturas (>250 °C) é atribuída a nucleação de vazios na microestrutura, sendo a fonte destes vazios e os dimples resultantes na fratura atribuídos as partículas intermetálicas de Ni e Zr. Como pode ser visto na Figura 66, em temperaturas de ensaio de 245 °C, regiões os vazios já podem ser detectados, concordando com os resultados descritos por (MOHAMED; SAMUEL; KAHTANI, 2013). (RAJARAM; KUMARAN; RAO, 2010) também correlacionam o modo de fratura em ligas Al-Si em altas temperaturas associadas a eventos de nucleação e crescimento de vazios (cavidades), explicando que sua nucleação ocorre em partículas grosseiras e outras de segunda fase presentes na microestrutura, sendo a fratura iniciada com a nucleação de pequenas descontinuidades na interface partícula-matriz, sendo essa a possível causa da redução da deformação percebida nos ensaios de tração a 275 °C para as ligas modificadas (Figura 63). Finalizando pode-se colocar a adição combinada de cério e zircônio afeta o modo de fratura da liga 354 principalmente em ensaios conduzidas a baixas temperaturas (20 e 175 °C), não diretamente pela presença de intermetálicos formados durante a solidificação da liga, mas sim pela orientação do Si obtida nas ligas pela adição destes elementos, já que segundo a literatura consultada, os eutético de Si são o principal meio de propagação de trincas.

Figura 66. Superfícies de fratura dos corpos de prova rompidos em diferentes temperaturas para as ligas C1, C2, C3 e C4 na condição de têmpera T6 e sob uma taxa de deformação de 0,005 mm.s^{-1}. Note que os vazios estão apontados por setas.



4.4.4 Sumário da caracterização de propriedades mecânicas

Os resultados obtidos referentes aos ensaios de tração em diferentes temperaturas, juntamente com a análise da superfície de fratura levam as seguintes conclusões:

- A adição combinada de cério e zircônio parece exercer pouca influência nas propriedades mecânicas da liga 354.0 na condição bruto de fusão e T6 em temperatura ambiente, sendo que adições acima de 0,16%Zr são deletérias para as propriedades mecânicas na condição tratada termicamente, devido ao intenso fator de concentração de tensões promovidos pelas intermetálicos de Ce e Zr na matriz;
- O comportamento das ligas modificadas em alta temperatura é superior ao da liga de referência, principalmente em patamares acima de 175 °C, sendo este aumento de desempenho relacionado a estabilidade dos intermetálicos formados por Ce e Zr presentes na matriz. Pequenas diferenças foram obtidas nas tensões de escoamento, sendo ligeiramente maiores para a liga com adições de 0,3%Ce e 0,27%Zr. Essa combinação apresentou ótimos resultados em termos de tensão máxima, principalmente para temperaturas de 210 e 275 °C, sendo superior a liga de referência em termos de 6,7 e 5,1% respectivamente. Esses resultados apresentam-se promissores quando comparados com o desempenho em altas temperaturas de algumas ligas fundidas comumente utilizadas na indústria e modificadas por outros autores com adições de outros elementos;
- As principais diferenças observadas na superfície de fratura das ligas com adições de Ce e Zr, foram a presença de cisalhamento de algumas células dendríticas e também a maior ocorrência de nucleação de vazios, principalmente em altas temperatura de ensaio. Essas características são relacionadas novamente a presença dos intermetálicos de Ce e Zr, que aumentam substancialmente a deformação plástica na interface precipitado-matriz, e atuam como núcleos para a formação de defeitos (vazios) em altas temperaturas, reduzindo assim a ductilidade das ligas modificadas.

5 CONCLUSÕES

Com base nas caracterizações microestruturais realizadas em diferentes condições de processamento das ligas, e avaliação do comportamento mecânico em altas temperaturas, as adições combinadas de cério e zircônio a liga 354.0 levam aos seguintes resultados:

1. Todas as adições combinadas de Ce e Zr (0,3%Ce-0,16%Zr; 0,3%Ce-0,27%Zr; 0,3%Ce-0,36%Zr) utilizadas neste trabalho promovem um excelente refinamento da macroestrutura, havendo uma condição limite para porcentagens de 0,3%Ce e 0,27%Zr, de modo que o aumento da concentração de Zr acima deste patamar, não influencia de forma significativa a redução do tamanho de grão;
2. Adições combinadas de Ce e Zr levam a formação de intermetálicos na matriz, sendo que o incremento da porcentagem de Zr aumenta a fração destes. Estas fases não são dissolvidas na matriz durante o tratamento térmico de solubilização, e também não afetam de forma significativa este processo. Além disso, possivelmente existi uma relação dos elementos microligantes com o Si eutético durante a solidificação, de forma a modificar sua distribuição na matriz;
3. A reação Ce-Cu durante a solidificação das ligas modificadas, subtrai uma quantidade considerável de soluto da matriz, o que gera uma significativa mudança na cinética de precipitação nas condições T4 e T6, sendo que o aumento da concentração de Zr não altera o processo de envelhecimento das ligas. A máxima dureza foi obtida para a liga C3 (0,3%Ce-0,27%Zr) envelhecimento a 180 °C por 8 horas;
4. Em relação as propriedades mecânicas obtidas, a adição combinada de Ce e Zr exerce pouca influência na condição bruto de fusão e T6 a temperatura ambiente, sendo seu efeito mais pronunciado na condição tratada termicamente em temperaturas acima de 175 °C, tendo a liga C2 (0,3%Ce-0,16%Zr) apresentado um aumento de 5% em termos de resistência máxima a 245 °C, quando comparada com a liga de referência (C1). Em temperaturas de ensaio de 210 e 275 °C, a liga C3 (0,3%Ce-0,27%Zr) apresentou incrementos na tensão máxima de 6,7 e 5,1% respectivamente, demostrando também grande potencial para aplicações em altas temperaturas quando comparada com outras ligas fundidas da série 3xx.x;
5. Combinações de 0,3%Ce-0,16%Zr e 0,3%Ce-0,27%Zr apresentaram os melhores resultados em termos de propriedades mecânicas em altas temperaturas na liga 354.0.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com intuito de dar continuidade as investigações científicas abordando o aumento do desempenho das ligas de alumínio fundidas frente as novas condições impostas pelos produtos tecnológicos, são apresentadas abaixo sugestões de pesquisas adicionais referentes a adições combinada de cério e zircônio:

1. Fabricar ligas Al-Si-Cu-Mg com adições combinadas de 0,3%Ce com 0,16 e 0,27% Zr respectivamente, visando conduzir estudos mais aprofundados centrados nos seguintes tópicos:

2. Avaliar o efeito de diferentes taxas de resfriamento sobre o tamanho médio de grão Alα, o espaçamento dendrítico secundário, morfologia e distribuição dos eutéticos de silício;

3. Avaliar a sequência de solidificação das fases, utilizando a técnica analítica de Calorimetria Diferencial de Varredura;

4. Avaliar a densidade de precipitados do tipo Al_3Ce, Al_3Zr, Al_2Cu e Mg_2Si via MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão), verificando possíveis modificações na zona livre de precipitados próximo ao contorno de grão;

5. Devido a formação de novas fases intermetálicas, seria interessante avaliar o comportamento do material em fadiga e fluência.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASM INTERNATIONAL. **ASM Handbook Volume 2: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials**. Volume 2 ed. United States of America: The Materials Information Company, 1990.

ASM INTERNATIONAL. **ASM Handbook, Volume 4 Heat Treating**. Volume 4 ed. United States of America: The Materials Information Company, 1991.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM E10-12**: Standard Test Method for Brinell Hardness of Metallic Materials. West Conshohocken, 2012.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM E21-03a**: Standard Test Methods for Elevated Temperature Tension Tests of Metallic Materials. West Conshohocken, 2003.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM E230-03**: Standard Specification and Temperature-Electromotive Force (EMF) Tables for Standardized Thermocouples. West Conshohocken, 2003.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM E8/E8M-13**: Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials. West Conshohocken, 2013.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM E 384-99**: Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials. West Conshohocken, 2000.

BABU, G. D.; RAO, M. N. Effect of Various Non Conventional Aging Treatments on the Mechanical Properties and Quality Indices of Cast and Heat Treated Components of Aluminum Alloy 354. **International Journal of Engineering Technology**, v. 2, n. 1, p. 14–20, 2013.

BABU, G. D.; RAO, M. N. Effect of Non-Conventional Aging Treatments on the Tensile Properties of Non-Hipped Castings of Aluminum Alloy 354. **Advanced Materials Research**, v. 877, p. 1397–1405, 2014.

BALDUCCI, E. et al. High Temperature Behavior of the EN AW-2618A Piston Alloy Containing 0.12wt% Zr: Influence of Heat Treatment. **Materials Today: Proceedings**, v. 2, n. 10, p. 5037–5044, 2015.

BARADARANI, B.; RAISZADEH, R. Precipitation hardening of cast Zr-containing A356 aluminium alloy. **Materials & Design**, v. 32, n. 2, p. 935–940, 2011.

BASH, E. **How can 200-series aluminum be used to produce quality castings for high temperature applications?** Disponível em: <http://www.afsinc.org/about/content.cfm?ItemNumber=10484>. Acesso em: 31 mar. 2016a.

BASH, E. **An Investigation of Incipient Melting During Solution Heat Treatment of 7050 Aluminum Forgings and Its Effect on Corrosion PropertiesPhD Proposal**. [s.l: s.n.].

BEELEY, P. **Foundry Technology**. [s.l.] Elsevier, 2001.

CÁCERES, C. H.; SVENSSON, I. L.; TAYLOR, J. A. **Strength-ductility behaviour of Al-Si-Cu-Mg casting alloys in T6 temperInternational Journal of Cast Metals Research**, 2003.

CERIJA, D. et al. Effect Of Cerium Additions On The AlSi17 Casting Alloy. **Materials and Technology**, v. 44, n. 3, p. 137–140, 2010.

CHAUBEY, A K. et al. Effect of cerium addition on microstructure and mechanical properties of Al-Zn-Mg-Cu alloy. **Transactions of the Indian Institute of Metals**, v. 62, n. 6, p. 539–543, 2009.

CHEN, Z. et al. Kinetic nucleation of primary α(Al) dendrites in Al–7%Si–Mg cast alloys with Ce and Sr additions. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 23, n. 12, p. 3561–3567, 2013.

CHEN, Z. W.; MA, C. Y.; CHEN, P. Modifying agent selection for Al-7Si alloy by Miedema model. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 19, n. 2, p. 131–135, 2012.

DANG, J. Z.; HUANG, Y. F.; CHENG, J. Effect of Sc and Zr on microstructures and mechanical properties of as-cast Al-Mg-Si-Mn alloys. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 19, n. 3, p. 540–544, 2009.

DAVIS, J. R. Hot Tensile Testing. In: **Tensile Testing**. 2nd Editio ed. Ohio: ASM International, 2004. p. 283.

EIVANI, A. R.; TAHERI, A. K. Modeling age hardening kinetics of an Al-Mg-Si-Cu aluminum alloy. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 205, p. 388–393, 2008.

ELHADARI, H. A. et al. Tensile and fatigue properties of a cast aluminum alloy with Ti, Zr and V additions. **Materials Science and Engineering A**, v. 528, n. 28, p. 8128–8138, 2011.

EL-KADY, E.-S. Y.; MAHMOUD, T. S.; SAYED, M. A.-A. Elevated Temperatures Tensile Characteristics of Cast A356/Al_3O_2 Nanocomposites Fabricated Using a Combination of Rheocasting and Squeeze Casting Techniques. **Materials Sciences and Applications**, v. 2, n. 5, p. 390–398, 2011.

ESKIN, D. G. Decomposition of supersaturated solid solutions in Al – Cu – Mg – Si alloys. **Journal of Materials Science**, v. 38, p. 279–290, 2003.

EVANS, P. V.; KEYTE, R.; RICKS, R. A. Squeeze casting of aluminium alloys for near net shape manufacture. **Materials & Design**, v. 14, n. 1, p. 65–67, jan. 1993.

F. H. SAMUEL, A. M. SAMUEL, H. L. Effect of magnesium content on the ageing behaviour of water-chilled AI-Si-Cu-Mg-Fe-Mn (380) alloy castings. **Journal of Materials Science**, v. 30, p. 2531–2540, 1995.

FRACASSO, F. **Influence of quench rate on the hardness obtained after artificial ageing of an Al-Si-Mg alloy**. [s.l.] Jönköping Institute of Technology, 2010.

FULLER, C. B.; SEIDMAN, D. N.; DUNAND, D. C. Mechanical properties of Al(Sc,Zr) alloys at ambient and elevated temperatures. **Acta Materialia**, v. 51, p. 4803–4814, 2003.

GAO, T. et al. Morphological evolution of ZrAlSi phase and its impact on the elevated-temperature properties of Al–Si piston alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 567, p. 82–88, 2013.

GOVINDARAJU, H. K. et al. Evaluation of mechanical properties of as-cast Al-Zn-Ce alloy. **Materials and Design**, v. 31, p. S24–S29, 2010.

GUO, S. J. et al. Near net shape casting process for producing high strength 6xxx aluminum alloy automobile suspension parts. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 24, n. 7, p. 2393–2400, 2014.

GUPTA, A. K.; CHATURVEDI, M. C.; JENA, A. K. Effects of Silicon Additions on Aging Behavior of Al-1.52cu-0.75mg Alloy. **Materials Science and Technology**, v. 5, p. 52–55, 1989.

HANSEN, N. Hall – Petch relation and boundary strengthening. **Scripta Materialia**, v. 51, p. 801–806, 2004.

HERNANDEZ-SANDOVAL, J. et al. The ambient and high temperature deformation behavior of Al-Si-Cu-Mg alloy with minor Ti, Zr, Ni additions. **Materials and Design**, v. 58, p. 89–101, 2014.

JIANG, W. et al. Correlation of microstructure with mechanical properties and fracture behavior of A356-T6 aluminum alloy fabricated by expendable pattern shell casting with vacuum and low-pressure, gravity casting and lost foam casting. **Materials Science and Engineering A**, v. 560, p. 396–403, 2013.

JIANG, W. et al. Effects of rare earth elements addition on microstructures, tensile properties and fractography of A357 alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 597, p. 237–244, 2014.

JOHN E. HATCH. **Aluminum Properties and Physical Metallurgy**. Ohio: ASM International, 1984.

JONATHAN, A L. Cast aluminum alloy for high temperature applications. **Automotive Alloys**, v. 1, 2003.

KASPRZAK, W.; AMIRKHIZ, B. S.; NIEWCZAS, M. Structure and properties of cast Al–Si based alloy with Zr–V–Ti additions and its evaluation of high temperature performance. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 595, p. 67–79, 2014.

KAUFMAN, J. G.; ROOY, E. L. **Aluminum Alloy Castings: Properties , Processes , and Applications.** [s.l: s.n.].

KELTON, K.; GREER, A. L. **Nucleation in Condensed Matter, 1st Edition Applications in Materials and Biology**. 1st Editio ed. [s.l.] Elsevier, 2010.

KIRMAN, M. et al. Investigation on mechanical properties of AlZrCr- $A1_2O_3$ nanocomposites fabricated by stir casting. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 58, p. 12009, 2014.

KNIPLING, K. E. et al. Precipitation evolution in Al-0.1Sc, Al-0.1Zr and Al-0.1Sc-0.1Zr (at.%) alloys during isochronal aging. **Acta Materialia**, v. 58, n. 15, p. 5184–5195, 2010.

KNIPLING, K. E.; DUNAND, D. C.; SEIDMAN, D. N. Criteria for developing castable, creep-resistant aluminum-based alloys - A review. v. 97, 2006.

KNIPLING, K. E.; DUNAND, D. C.; SEIDMAN, D. N. Nucleation and precipitation strengthening in dilute Al-Ti and Al-Zr alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 38, n. October, p. 2552–2563, 2007.

L. LASA, J. M. R.-I. Evolution of the main intermetallic phases in Al-Si-Cu-Mg casting alloys during. **JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE**, v. 39, p. 1343–1355, 2004.

LA TORRE, E. A. DE et al. Mechanical properties of the A356 aluminum alloy modified with La/Ce. **Journal of Rare Earths**, v. 31, n. 8, p. 811–816, 2013.

LADOS, D. A.; APELIAN, D.; WANG, L. Solution Treatment Effects on Microstructure and Mechanical Properties of Al-(1 to 13 pct)Si-Mg Cast Alloys. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 42, p. 171–180, 2010.

LI, Q. et al. Effect of rare earth cerium addition on the microstructure and tensile properties of hypereutectic Al-20%Si alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 562, p. 25–32, 2013.

LI, R. X. et al. Age-hardening behavior of cast Al-Si base alloy. **Materials Letters**, v. 58, p. 2096–2101, 2004.

LI, Y. J.; BRUSETHAUG, S.; OLSEN, A. Influence of Cu on the mechanical properties and precipitation behavior of AlSi7Mg0.5 alloy during aging treatment. **Scripta Materialia**, v. 54, p. 99–103, 2006.

LÜ, X. Y. et al. Effect of one-step and two-step homogenization treatments on distribution of Al_3Zr dispersoids in commercial AA7150 aluminium alloy. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 22, n. 11, p. 2645–2651, 2012.

LUMLEY, R. **Fundamentals of Aluminium Metallurgy: Production, Processing and Applications**. [s.l.] Elsevier, 2010.

MAHMUDI, R.; SEPEHRBAND, P.; GHASEMI, H. M. Improved properties of A319 aluminum casting alloy modified with Zr. **Materials Letters**, v. 60, p. 2606–2610,

2006.

MCCARTNEY, D. G. Grain refining of aluminium and its alloys using inoculants. **International Materials Reviews**, v. 34, n. 5, p. 247–260, 1989.

MILLER, W. . et al. Recent development in aluminium alloys for the automotive industry. **Materials Science and Engineering: A**, v. 280, n. 1, p. 37–49, 2000.

MISHRA, R. K. et al. Sequence of precipitation in 339 aluminum castings. **Journal of Materials Science**, v. 36, n. i, p. 461–468, 2001.

MOHAMED, A. M. A.; SAMUEL, F. H. A Review on the Heat Treatment of Al-Si-Cu / Mg Casting Alloys. 2012.

MOHAMED, A. M. A.; SAMUEL, F. H.; KAHTANI, S. AL. Microstructure, tensile properties and fracture behavior of high temperature Al–Si–Mg–Cu cast alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 577, p. 64–72, 2013.

MOHAMED, A. M. A; SAMUEL, F. H.; AL KAHTANI, S. Influence of Mg and solution heat treatment on the occurrence of incipient melting in Al-Si-Cu-Mg cast alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 543, p. 22–34, 2012.

MÖLLER, H.; GOVENDER, G.; STUMPF, W. E. Natural and artificial aging response of semisolid metal processed Al–Si–Mg alloy A356. **International Journal of Cast Metals Research**, v. 20, n. 6, p. 340–346, dez. 2007.

MONDOLFO, L. F. **Aluminum Alloys: Structure and Properties**. [s.l.] Butterworths, 1976.

MURRAY, J.; PERUZZI, A.; ABRIATA, J. P. The Al-Zr (aluminum-zirconium) system. **Journal of Phase Equilibria**, v. 13, n. 3, p. 277–291, 1992.

NANIGIAN, J. Eliminate temperature errors caused by conduction. **Advanced Materials & Processes**, v. 12, p. 6–8, 1994.

NIE, Z. et al. Research on Rare earth in Aluminim. **Materials forum**, v. 396–402, p. 1731–1736, 2002.

ODANOVIC, Z. et al. Some Applications of the Image Analysis in the Metal Material Science. **Acta Physica Polonica A**, v. 121, n. 1, p. 111–113, 2012.

OKAMOTO, H. Al-Ce (Aluminum-Cerium). **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v. 32, n. 4, p. 392–393, 28 ago. 2011.

OUELLET, P.; SAMUEL, F. H. Effect of Mg on the ageing behaviour of Al-Si-Cu 319 type aluminium casting alloys. **Journal of Materials Science**, v. 34, p. 4671–4697, 1999.

PAVLOVIC-KRSTIC, J. **Impact of casting parameters and chemical composition on the solidification behaviour of Al-Si-Cu hypoeutectic alloy**. [s.l.] University of

Magdeburg, 2010.

POKOVÁ, M.; ZIMINA, M.; CIESLAR, M. Microstructure Evolution of AA3003 Aluminum Alloys Enhanced by Zirconium Addition Studied by Electron Microscopy. In: **Light Metals 2015**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2015. p. 469–474.

POLMEAR, I. Aluminium Alloys-A Century of Age Hardening. **Materials forum**, v. 28, p. 1–14, 2004.

POLMEAR, I. .; JOHN, S. **Light Alloys: From Traditional Alloys to Nanocrystals**. 4th Editio ed. [s.l.] Elsevier, 2005.

POURKIA, N. et al. The effect of Ti and Zr elements and cooling rate on the microstructure and tensile properties of a new developed super high-strength aluminum alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 527, n. 20, p. 5318–5325, 2010.

RAJARAM, G.; KUMARAN, S.; RAO, T. S. High temperature tensile and wear behaviour of aluminum silicon alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 528, n. 1, p. 247–253, nov. 2010.

REIF, W. et al. Effect of ageing on the evolution of precipitates in AlSiCuMg alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 234–236, p. 165–168, 1997a.

REIF, W. et al. Pre-ageing of AlSiCuMg alloys in relation to structure and mechanical properties. **Materials & Design**, v. 18, p. 253–256, 1997b.

RINCÓN, E. et al. Effect of temperature on the tensile properties of an as-cast aluminum alloy A319. **Materials Science and Engineering: A**, v. 452–453, p. 682–687, abr. 2007.

RINGER, S. P.; HONO, K. Microstructural evolution and age hardening in aluminium alloys: atom probe field-ion microscopy and transmission electron microscopy studies. **Materials Characterization**, v. 44, p. 101–131, 2000.

RIONTINO, G.; ABIS, S.; MENGUCCI, P. DSC investigation of natural ageing in high-copper AlCuMg alloys. **Materials Science Forum**, v. 331–337 II, p. 1025–1030, 2000.

ROBSON, J. D. A new model for prediction of dispersoid precipitation in aluminium alloys containing zirconium and scandium. **Acta Materialia**, v. 52, n. 6, p. 1409–1421, 2004.

ROBSON, J. D.; PRANGNELL, P. B. Dispersoid Precipitation and Process Modelling in Zirconium Containing Commercial Aluminium Alloys. **Acta mater**, v. 49, p. 599–613, 2001.

SADROSSADAT, S. M.; JOHANSSON, S. The effects of casting parameters on residual stresses and microstructure variations of an Al-Si cast alloy. **Denver X-ray conference on Applications of X-ray Analysis**, v. 16, n. 1, p. 1–7, 2009.

SALVENDY, G. **Handbook of Industrial Engineering: Technology and Operations Management**. Third Edit ed. [s.l.] John Wiley & Sons, 2001.

SAMUEL, A. M.; GAUTHIER, J.; SAMUEL, F. H. Microstructural Aspects of the Dissolution and Melting of Al_2Cu Phase in AI-Si Alloys during Solution Heat Treatment. **Metallurgical and Materials Transactions a**, v. 27A, p. 1785–1798, 1996.

SAMUEL, F. H. Incipient melting of $Al_5Mg_8Si_6Cu_2$ and Al_2Cu intermetallics in unmodified and strontium-modified Al-Si-Cu-Mg (319) alloys during solution heat treatment. **Journal of Materials Science**, v. 33, n. 319, p. 2283–2297, 1998.

SEBAIE, O. EL et al. The effects of mischmetal, cooling rate and heat treatment on the eutectic Si particle characteristics of A319.1, A356.2 and A413.1 Al–Si casting alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 480, n. 1–2, p. 342–355, maio 2008.

SEIFEDDINE, S.; TIMELLI, G.; SVENSSON, I. L. Influence of quench rate on the microstructure and mechanical properties of aluminium alloys A356 and A354. **International Foundry Research/Giessereiforschung**, v. 59, n. November 2015, p. 2–10, 2007.

SENKOV, O. N. et al. Microstructure and properties of cast ingots of Al-Zn-Mg-Cu alloys modified with Sc and Zr. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 36, n. August, p. 2115–2126, 2005.

SEPEHRBAND, P.; MAHMUDI, R.; KHOMAMIZADEH, F. Effect of Zr addition on the aging behavior of A319 aluminum cast alloy. **Scripta Materialia**, v. 52, p. 253–257, 2005.

SEYED EBRAHIMI, S. H. et al. The microstructure, hardness and tensile properties of a new super high strength aluminum alloy with Zr addition. **Materials and Design**, v. 31, n. 9, p. 4450–4456, 2010.

SEYED EBRAHIMI, S. H.; EMAMY, M. Effects of Al-5Ti-1B and Al-5Zr master alloys on the structure, hardness and tensile properties of a highly alloyed aluminum alloy. **Materials and Design**, v. 31, n. 1, p. 200–209, 2010.

SHAHA, S. K. et al. Thermal stability of (AlSi)x(ZrVTi) intermetallic phases in the Al–Si–Cu–Mg cast alloy with additions of Ti, V, and Zr. **Thermochimica Acta**, v. 595, p. 11–16, 2014.

SHAHA, S. K. et al. Microstructure and mechanical properties of Al-Si cast alloy with additions of Zr-V-Ti. **Materials and Design**, v. 83, p. 801–812, 2015.

SHI, C.; CHEN, X.-G. Effect of Zr addition on hot deformation behavior and microstructural evolution of AA7150 aluminum alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 596, p. 183–193, 2014.

SHIVKUMAR, S. et al. Effect of solution treatment parameters on tensile properties of cast aluminum alloys. **Journal of Heat Treating**, v. 8, n. 1, p. 63–70, 1990.

SIEGFANZ, S. et al. A Influence of the microstructure on the fatigue damage behaviour of the aluminium cast alloy AlSi7Mg0 . 3. **Materials Science & Engineering A**, v. 565, p. 21–26, 2013.

SIMS, Z. C. et al. Cerium-Based, Intermetallic-Strengthened Aluminum Casting Alloy: High-Volume Co-product Development. **JOM**, v. 68, n. 7, p. 1940–1947, 23 jul. 2016.

SJÖLANDER, E.; SEIFEDDINE, S. The heat treatment of Al-Si-Cu-Mg casting alloys. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 210, p. 1249–1259, 2010a.

SJÖLANDER, E.; SEIFEDDINE, S. Optimisation of solution treatment of cast Al-Si-Cu alloys. **Materials and Design**, v. 31, p. S44–S49, 2010b.

STADLER, F. et al. The effect of main alloying elements on the physical properties of Al-Si foundry alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 560, p. 481–491, 2013.

TAVITAS-MEDRANO, F. J. et al. Precipitation-hardening in cast AL-Si-Cu-Mg alloys. **Journal of Materials Science**, v. 45, p. 641–651, 2010.

TIRYAKIO, M. The effect of solution treatment and artificial aging on the work hardening characteristics of a cast Al – 7 %Si – 0.6 % Mg alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 427, p. 154–159, 2006.

TIRYAKIOĞLU, M.; SHUEY, R. T. Quench Sensitivity of an Al-7 Pct Si-0.6 Pct Mg Alloy: Characterization and Modeling. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 38, n. 4, p. 575–582, 18 set. 2007.

TOTTEN, G. E.; MACKENZIE, S. **Handbook of Aluminum; Volume 1: Physical Metallurgy and Processes**. 1st Editio ed. New York: CRC Press, 2003.

VAITHYANATHAN, V.; WOLVERTON, C.; CHEN, L. Q. Multiscale Modeling of Precipitate Microstructure Evolution. **Physical Review Letters**, v. 88, p. 4, 2002.

VONČINA, M. et al. Effect of Ce on solidification and mechanical properties of A360 alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 7349–7355, 2011.

VONČINA, M. et al. Effect of Ce on morphology of α(Al)–Al_2Cu eutectic in Al–Si–Cu alloy. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 24, p. 36–41, 2014.

VOORT, G. F. VANDER. **Metallography: Principles and Practice**. United States of America: ASM International, 1999.

WANG, F. et al. The grain refinement mechanism of cast aluminium by zirconium. **Acta Materialia**, v. 61, n. 15, p. 5636–5645, 2013a.

WANG, G. et al. Influence of Cu and minor elements on solution treatment of Al-Si-Cu-Mg cast alloys. **Materials Letters**, v. 57, p. 4083–4087, 2003.

WANG, G. et al. Influence of Cu content on ageing behavior of AlSiMgCu cast alloys. **Materials & Design**, v. 28, p. 1001–1005, 2007.

WANG, Q. Latest advances and developments in aluminum shape casting. **China Foundry**, v. 10, n. 1, p. 43–49, 2013.

WANG, Q. G. Microstructural effects on the tensile and fracture behavior of aluminum casting alloys A356/357. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 34, n. 12, p. 2887–2899, dez. 2003.

WANG, Q. G.; APELIAN, D.; LADOS, D. A. Fatigue behavior of A356/357 aluminum cast alloys. Part II - Effect of microstructural constituents. **Journal of Light Metals**, v. 1, p. 85–97, 2001.

WANG, W. T. et al. Influences of Ce addition on the microstructures and mechanical properties of 2519A aluminum alloy plate. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 491, p. 366–371, 2010.

WANG, X. J. et al. Research progress of microstructure control for aluminium solidification process. **Chinese Science Bulletin**, v. 58, n. 4–5, p. 468–473, 2013b.

WARMUZEK, M. **Aluminum-Silicon Casting Alloys: Atlas of Microfractographs**. [s.l.] ASM International, 2004.

WU, Y. et al. The microstructure evolution of an Al-Mg-Si-Mn-Cu-Ce alloy during homogenization. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 475, p. 332–338, 2009.

XIAO, D. H.; WANG, J. N.; DING, D. Y. Effect of minor cerium additions on microstructure and mechanical properties of cast Al – Cu – Mg – Ag alloy. **Materials Science and Technology**, v. 20, n. October, p. 1237–1240, 2004.

XU, G. F. et al. Effect of trace rare earth element Er on Al-Zn-Mg alloy. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 16, p. 598–603, 2006.

YE, L. et al. Influence of Ce addition on impact properties and microstructures of 2519A aluminum alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 582, p. 84–90, 2013.

YUAN, W.; LIANG, Z. Effect of Zr addition on properties of Al-Mg-Si aluminum alloy used for all aluminum alloy conductor. **Materials and Design**, v. 32, n. 8–9, p. 4195–4200, 2011.

YUNGUI CHEN. Effect of RE elements on the structure and impact toughness of sand-cast Zn-12% Al alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 206, n. 2, p. 169–173, 1994.

ZAMANI, M. **Al-Si Cast Alloys - Microstructure and Mechanical Properties at Ambient and Elevated Temperature**. [s.l.] School of Engineering, Jönköping University, 2015.

ZEREN, M. Effect of copper and silicon content on mechanical properties in Al – Cu – Si – Mg alloys. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 169, p. 292–298, 2005.

ZHANG, D. L.; ZHENG, L. The quench sensitivity of cast Al-7 wt pct Si-0.4 wt pct Mg alloy. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 27, n. December, p. 3983–3991, 1996.

ZHU, S. et al. The Influence of Individual Rare Earth Elements (La, Ce, or Nd) on Creep Resistance of Die-Cast Magnesium Alloy AE44. **Advanced Engineering Materials**, fev. 2015.

ZOLOTOREVSKY, V. S.; BELOV, N. A.; GLAZOFF, M. V. **Casting Aluminum Alloys**. 1st Editio ed. [s.l.] Elsevier, 2007.