

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

VINÍCIUS VIANA DE SOUZA DUARTE

CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DAS LIGAS A356.0, EN AC-Al Si₁₀Mg(Cu), EN AC-Al
Si₆Cu₄ e EN AC-Al Si₇Cu₃Mg POR MEIO DE CURVAS DE SOLIDIFICAÇÃO

BELO HORIZONTE

2018

VINÍCIUS VIANA DE SOUZA DUARTE

CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DAS LIGAS A356.0, EN AC-Al Si₁₀Mg(Cu), EN AC-Al Si₆Cu₄ e EN AC-Al Si₇Cu₃Mg POR MEIO DE CURVAS DE SOLIDIFICAÇÃO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Wellington Lopes

BELO HORIZONTE

2018

VINÍCIUS VIANA DE SOUZA DUARTE

CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DAS LIGAS A356.0, EN AC-Al Si₁₀Mg(Cu), EN AC-Al Si₆Cu₄ e EN AC-Al Si₇Cu₃Mg POR MEIO DE CURVAS DE SOLIDIFICAÇÃO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Aprovado em:

BANCA EXAMINADORA

Prof. Wellington Lopes

Prof. João Bosco dos Santos

Msc. Evelyn Dayrell Lopes Junior

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, por me proporcionarem todos os meios para uma educação de qualidade e por não medirem esforços para que eu tenha sucesso.

Aos colegas da Nemark que tanto me ajudaram com o suporte técnico durante o desenvolvimento: equipe do laboratório metalúrgico, dos fornos e dos engenheiros de produto, em especial ao Sr. Roberto Dutto e Evelyn Junior.

Ao professor Wellington Lopes, pela orientação e suporte, mesmo com uma demanda grande de atividades.

“Sonhos determinam o que você quer. Ação
determina o que você conquista.”

(Aldo Novak)

RESUMO

O presente trabalho se propôs a caracterizar as ligas de alumínio utilizadas na Nematik Alumínio do Brasil por meio da análise térmica. A técnica utilizada consiste na plotagem da temperatura por tempo no caminho de solidificação, obtendo a chamada curva de solidificação. A curva fornece um indicativo da qualidade do metal líquido, logo possui grande importância no controle e previsão das características reais de fundição. O procedimento foi realizado mediante ao vazamento do metal líquido em um copo de areia, os dados de temperatura foram obtidos pela associação de sinais coletados por termopares com a utilização de *data logger*. O principal objetivo do estudo foi investigar o efeito da adição de titânio e estrôncio nas curvas de solidificação das diferentes ligas e associar as alterações no formato dessas curvas com as macro e microestruturas dessas ligas. Os resultados revelaram que as curvas de solidificação construídas foram eficazes na previsão do refinamento do tamanho de grão com a adição de titânio e da modificação da morfologia do eutético com a adição de estrôncio.

Palavras-chave: Ligas de alumínio, análise térmica, curva de solidificação, refinamento de grão, morfologia do eutético Al-Si, Nematik.

ABSTRACT

This work was aimed in characterizing the aluminum alloys used in *Nemak Alumínio do Brasil*, based in thermal analysis. The technique used to do so, consisted in plotting a graph of temperature by time in alloys solidification path, to obtain the so called cooling curve. This curve, provides an indication of the liquid metal quality, being of considerable importance on control and prediction of real casting characteristics. The procedure consisted in pouring liquid metal into a sand glass, with temperature data obtained using thermocouples signals through a data logger. The main objective of this study was to investigate the effect of adding titanium and strontium in the cooling curve of different alloys and associate the alterations in these curves shapes according to both macro and microstructures of these alloys. Results revealed that the curves were effective in the forecast of grain size refinement with addition of titanium and modification of morphology from the eutectic with addition of strontium.

Keywords: Aluminum alloys, thermal analysis, cooling curve, grain refinement, Al-Si eutectic modification, Nemak.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de fases de uma liga Al-Si e seus diferentes compostos	17
Figura 2 - Compostos de ferro com diferentes morfologias.....	20
Figura 3 - Estrutura de um aço de baixa liga submetido a um resfriamento acelerado de baixo para cima, saindo de uma estrutura planar, para celular e por fim, dendrítica	22
Figura 4 - Tamanho e morfologia de dendritas da fase α -Al observada em uma liga 356.....	23
Figura 5 - Micrografia de uma liga 319 com indicações de seus constituintes.....	25
Figura 6 - Curva de solidificação da liga AlSi7Cu3Mg utilizada na Nematik Brasil	26
Figura 7 - Curva de solidificação de uma amostra de uma liga 356	27
Figura 8 - 1ª derivada da curva de solidificação de uma amostra de uma liga 356.....	28
Figura 9 - Curva de solidificação da liga AlSi6Cu4, ΔT e as curvas referentes à primeira, segunda e terceira derivadas	29
Figura 10 - Parte da curva de solidificação referente a formação do alumínio primário	31
Figura 11 - Modo de crescimento da fase de silício	33
Figura 12 - Parte da curva de solidificação referente à região do eutético Al-Si	34
Figura 13 - Influência do estrôncio na modificação microestrutural do eutético Al-Si	34
Figura 14 - Fluxograma do procedimento experimental	36
Figura 15 - Fusão e preparação das ligas.....	37
Figura 16 - Vazamento do metal líquido	39
Figura 17 - Registro da temperatura por tempo pelo <i>data logger</i>	39
Figura 18 - Espectrômetro Spectrolab	40
Figura 19 - Etapa do corte das amostras.....	42
Figura 20 - Politriz metalográfica Arotec	43
Figura 21 - Tamanho de grão conforme <i>chart</i> AFS	44
Figura 22 - Microscópio óptico invertido Olympus	45
Figura 23 - Nível de modificação do eutético Al-Si conforme <i>chart</i> AFS	46
Figura 24 - Curvas de solidificação para os três vazamentos da liga AlSi6Cu4	47
Figura 25 - Curvas de solidificação das ligas AlSi7Cu3Mg, AlSi10Mg(Cu), AlSi6Cu4 e A356.0 padrões.....	48
Figura 26 - Curvas de solidificação da liga AlSi7Cu3Mg: padrão, com Ti e sem Sr.....	50
Figura 27 - Curvas de solidificação da liga AlSi10Mg(Cu): padrão, com Ti e sem Sr	50
Figura 28 - Curvas de solidificação da liga AlSi6Cu4: padrão, com Ti, sem Sr e sem Ti	51
Figura 29 - Curvas de solidificação da liga A356.0: padrão, com Ti e sem Sr	51

Figura 30 - Parte da curva de solidificação referente à formação do alumínio primário da liga AlSi ₇ Cu ₃ Mg com 0,03 e 0,20% de Ti	53
Figura 31 - Parte da curva de solidificação referente à formação do alumínio primário da liga AlSi ₆ Cu ₄ com 0,07 e 0,19% de Ti	53
Figura 32 - Macroestrutura da liga AlSi ₇ Cu ₃ Mg	54
Figura 33 - Macroestrutura da liga AlSi ₆ Cu ₄	54
Figura 34 - Parte da curva de solidificação referente à formação do alumínio primário da liga AlSi ₁₀ Mg(Cu) com 0,02 e 0,19% de Ti	55
Figura 35 - Parte da curva de solidificação referente à formação do alumínio primário da liga A356.0 com 0,05 e 0,18% de Ti	55
Figura 36 - Macroestrutura da liga AlSi ₁₀ Mg(Cu)	56
Figura 37 - Macroestrutura da liga A356.0	56
Figura 38 - Parte da curva de solidificação referente à formação do eutético Al-Si da liga AlSi ₆ Cu ₄ com 4 e 162 ppm de Sr.....	57
Figura 39 - Parte da curva de solidificação referente à formação do eutético Al-Si da liga A356.0 com 18 e 133 ppm de Sr	58
Figura 40 - Microestrutura da liga AlSi ₆ Cu ₄	58
Figura 41 - Microestrutura da liga A356.0	59
Figura 42 - Parte da curva de solidificação referente à formação do eutético Al-Si da liga AlSi ₁₀ Mg(Cu) com 29 e 190 ppm de Sr	59
Figura 43 - Microestrutura da liga AlSi ₁₀ Mg(Cu)	60
Figura 44 - Parte da curva de solidificação referente à formação do eutético Al-Si da liga AlSi ₇ Cu ₃ Mg com 6 e 165 ppm de Sr	60
Figura 45 - Microestrutura da liga AlSi ₇ Cu ₃ Mg	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação das ligas de Al	16
Tabela 2 - Composição química das ligas	40
Tabela 3 - Dados referentes às ligas padrões vazadas	48

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	14
2.1	Objetivos Gerais	14
2.2	Objetivos Específicos	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1	Ligas de Alumínio	15
3.1.1	<i>Classificação das ligas de alumínio</i>	15
3.1.2	<i>Ligas Al-Si</i>	16
3.1.3	<i>Efeito dos elementos de liga nas propriedades das ligas de alumínio</i>	18
3.2	Solidificação de Ligas de Alumínio	20
3.2.1	<i>Nucleação</i>	20
3.2.2	<i>Crescimento da fase sólida</i>	21
3.2.3	<i>Fases das ligas de alumínio</i>	22
3.2.3.1	<i>Formação da rede dendrítica α-Al</i>	23
3.2.3.2	<i>Formação do eutético Al-Si</i>	24
3.2.3.3	<i>Formação do eutético Al-Cu</i>	24
3.2.3.4	<i>Formação de precipitados</i>	24
3.2.4	<i>Análises de curvas de solidificação para ligas de Al</i>	25
3.3	Influência da Adição de Elementos Químicos nas Curvas de Solidificação e na Morfologia das Ligas de Alumínio	30
3.3.1	<i>Refinadores do tamanho de grão</i>	30
3.3.2	<i>Modificadores da morfologia do eutético</i>	32
4	MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1	Fusão e Preparação das Ligas	37
4.2	Vazamento e Elaboração das Curvas de Solidificação	38
4.3	Composição Química	40
4.4	Caracterização Macro e Microestrutural	42
4.4.1	<i>Macroestrutura – tamanho de grão</i>	42
4.4.2	<i>Microestrutura – morfologia do eutético</i>	45
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	47

5.1	Curvas de Solidificação	47
5.1.1	<i>Certificação do método</i>	47
5.1.2	<i>Ligas AlSi₇Cu₃Mg, AlSi₁₀Mg(Cu), AlSi₆Cu₄ e A356.0 padrões.....</i>	48
5.1.3	<i>Ligas AlSi₇Cu₃Mg, AlSi₁₀Mg(Cu), AlSi₆Cu₄ e A356.0 com diferentes combinações de titânio e estrôncio</i>	49
5.2	Efeito do Titânio como Refinador do Tamanho de Grão nas Ligas	52
5.3	Efeito do Estrôncio como Modificador da Morfologia do Eutético nas Ligas ...	57
6	CONCLUSÕES.....	62
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	63
8	REFERÊNCIAS	64

1 INTRODUÇÃO

Um dos aspectos que tornam as ligas de alumínio tão atraentes como materiais de construção mecânica é o fato do alumínio combinar-se com a maioria dos metais de engenharia formando ligas, e a partir dessa combinação, ser possível obter características tecnológicas ajustadas de acordo com a aplicação do produto final. Naturalmente, uma só liga não pode combinar todas as propriedades ótimas para cada aplicação, sendo necessário conhecer as vantagens e limitações de cada uma delas para que se possa fazer a melhor seleção. (GUIA TÉCNICO DO ALUMÍNIO, 2011).

Além da baixa densidade, as ligas de alumínio possuem diversas vantagens, como temperatura de fusão relativamente baixa, baixa solubilidade a gás (com exceção do hidrogênio), boa usinabilidade e acabamento superficial, boa resistência à corrosão e boa condutividade elétrica e térmica. Em adição, o alumínio pode ser facilmente fabricado em diversas formas, podendo ser moldado em diferentes métodos de fundição, e assim competindo de maneira bem-sucedida com materiais mais baratos que exigem maior trabalhabilidade na moldagem. As combinações exclusivas de propriedades fornecidas pelo alumínio e suas ligas fazem com que o alumínio seja um dos materiais mais versáteis, econômicos e atraentes para uma ampla gama de aplicações (GRUZLESKI e CLOSSET, 1990).

A indústria automotiva é o maior mercado para as fundições de alumínio e vem a cada dia ampliando a aplicação desse material em seus produtos, pois um dos principais objetivos estabelecidos para esse setor é a redução de consumo de combustíveis e, conseqüentemente, as emissões de gases poluentes, sendo a redução de peso dos veículos uma das principais vertentes para alcançar essa meta. Os desafios tecnológicos para as fundições de alumínio estão se tornando cada vez maiores, já que os produtos correntes normalmente produzidos com ligas de alumínio estão passando por reduções dimensionais e incrementos de complexidade geométrica, bem como aumento dos limites de suas propriedades mecânicas. (LOPES JUNIOR, 2015).

Atualmente, de acordo com Júnior, L (2015), as plantas de fundição de alumínio estão usando quantidades significativas de ligas primárias e secundárias a fim de produzir peças automotivas de alta qualidade. Segundo Djurdjevic, Vicario e Huber (2014), a qualidade dos produtos fundidos depende diretamente da qualidade do metal líquido correspondente. Uma

compreensão completa da qualidade do metal líquido é de enorme importância para o controle e previsão das características reais de fundição. Qualquer defeito adicionado ou criado durante a fase de fusão será levado à microestrutura final e, certamente, afetará a qualidade dos produtos fundidos.

Entre as ferramentas utilizadas para o controle da qualidade do metal líquido está a análise térmica, que será utilizada no presente trabalho. Segundo Djurdjević, Odanović e Pavlović-Krstić (2010), a técnica tem sido amplamente empregada em plantas de fundição. O controle do processo e da qualidade baseados no caminho de solidificação é obtido pela plotagem da temperatura por tempo, obtendo a chamada curva de solidificação. A facilidade no manuseio, baixo custo, simplicidade, precisão, alta repetitividade e reprodutibilidade são características que promovem o uso do sistema em plantas de fundição de alumínio.

A curva de solidificação destaca o super-resfriamento necessário para dar a força motriz para nuclear as dendritas α -Al. Com a adição de refinadores de grão, este super-resfriamento pode ser reduzido a praticamente a zero, logo o grau de super-resfriamento é um indicativo na avaliação do estado de refinamento do grão do metal líquido antes da fundição. Da mesma forma, o super-resfriamento necessário para iniciar a fase eutética, a temperatura e o tempo de solidificação podem ser monitorados na avaliação do estado de modificação do eutético antes da fundição (CAMPBELL, 2011).

Considerando estes aspectos, é apresentado neste trabalho o estudo da utilização do titânio como refinador de grão e do estrôncio como modificador da estrutura do eutético para avaliar o efeito destes elementos nas curvas de solidificação. Todo o trabalho experimental foi desenvolvido na Nemark Alumínio do Brasil Ltda., na planta de Betim. As ligas utilizadas na Nemark e conseqüentemente no presente trabalho são hipoeutéticas e possuem o silício, cobre e magnésio como principais elementos de liga.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Avaliar a influência da adição de Ti e Sr nas curvas de solidificação e associar as alterações com os aspectos macro e microestruturais das ligas de alumínio $\text{AlSi}_7\text{Cu}_3\text{Mg}$, $\text{AlSi}_{10}\text{Mg}(\text{Cu})$, AlSi_6Cu_4 e A356.0.

2.2 Objetivos Específicos

- Investigar a formação das diferentes fases constituintes das ligas $\text{AlSi}_7\text{Cu}_3\text{Mg}$, $\text{AlSi}_{10}\text{Mg}(\text{Cu})$, AlSi_6Cu_4 e A356.0 nas regiões das curvas de solidificação;
- Analisar o efeito da adição dos agentes modificadores Ti e Sr no formato das curvas de solidificação;
- Alterar as composições químicas das ligas $\text{AlSi}_7\text{Cu}_3\text{Mg}$, $\text{AlSi}_{10}\text{Mg}(\text{Cu})$, AlSi_6Cu_4 e A356.0 com diferentes combinações dos modificadores Ti e Sr para avaliar o efeito no refinamento do tamanho de grão e na modificação da morfologia do eutético.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Ligas de Alumínio

As combinações exclusivas de propriedades fornecidas pelo alumínio e suas ligas fazem com que o alumínio seja um dos materiais mais versáteis, econômicos e atraentes para uma ampla gama de aplicações. A baixa densidade ($2,7 \text{ g/cm}^3$) aliada à alta resistência mecânica de determinadas ligas de alumínio (podendo ser superior à do aço estrutural) permite o projeto e construção de estruturas e peças leves e resistentes.

Segundo Gruzleski e Closset (1990) além da baixa densidade, as ligas de alumínio possuem outras vantagens, como temperaturas de fusão relativamente baixas, baixa solubilidade de gás (com exceção do hidrogênio), boa usinabilidade e acabamento superficial, boa resistência à corrosão e boa condutividade elétrica e térmica. Em adição, Davis (2001) destaca a facilidade com que o alumínio pode ser fabricado nas mais diferentes formas, podendo ser moldado em diferentes métodos de fundição, e assim competindo de maneira bem-sucedida com materiais mais baratos que exigem maior trabalhabilidade na moldagem.

3.1.1 Classificação das ligas de alumínio

De acordo com Davis (2001) é conveniente a divisão das ligas de alumínio em duas principais categorias: ligas trabalháveis, isto é, que passam por processos de laminação, extrusão, forjamento ou estiramento e ligas para fundição. Uma outra diferenciação para cada categoria pode ser baseada no mecanismo primário de desenvolvimento de propriedade, isto é, se as ligas respondem ou não ao tratamento térmico baseado em solubilidade de fases, as que não são tratáveis termicamente são utilizadas em condições apenas fundidas ou em condições termicamente modificadas, mas sem efeitos de solução e/ou precipitação.

Segundo o Guia Técnico do Alumínio (2011), a classificação das ligas trabalháveis e ligas para fundição é dada conforme a tabela 1 (a) e (b). Para as ligas trabalháveis, o segundo dígito do grupo 1XXX indica as modificações dos limites das impurezas ou elementos de liga, enquanto os dois últimos dígitos determinam a porcentagem mínima de alumínio. Para os grupos 2XXX ao 8XXX, o segundo dígito indica a liga original e modificações da liga (determinado pelo

elemento de liga com maior porcentagem), os dois últimos dígitos indicam as diferentes ligas do grupo.

Com relação às ligas para fundição, ainda conforme o Guia Técnico do Alumínio (2011), no grupo 1XX.X para o alumínio não ligado de pureza 99% ou superior, os dois dígitos seguintes ao algarismo 1 representam os centésimos da porcentagem mínima de alumínio, enquanto o último dígito indica a forma do produto, sendo 0 para peças fundidas e 1 para lingotes. Para os grupos 2XX.X ao 9XX.X os dígitos que antecedem o ponto indicam as diferentes ligas do grupo, enquanto o último dígito indica a forma do produto, sendo 0 para peças fundidas, 1 para lingotes e 2 para lingotes cuja composição química difere dos limites estabelecidos.

Tabela 1 – Classificação das ligas de Al.

(a)		(b)	
a) Al não ligado com no mínimo 99% de pureza		a) Al não ligado com no mínimo 99% de pureza	
1XXX		1XX.X	
b) Ligas de Al agrupadas conforme o elemento de liga principal		b) Ligas de Al agrupadas conforme o elemento de liga principal	
- Cobre	2XXX	- Cobre	2XX.X
- Manganês	3XXX	- Silício com Cobre e/ou Magnésio	3XX.X
- Silício	4XXX	- Silício	4XX.X
- Magnésio	5XXX	- Magnésio	5XX.X
- Magnésio e Silício	6XXX	- Zinco	7XX.X
- Zinco	7XXX	- Estanho	8XX.X
- Outros elementos	8XXX	- Outros elementos	9XX.X
c) Série não utilizada		c) Série não utilizada	
9XXX		6XX.X	

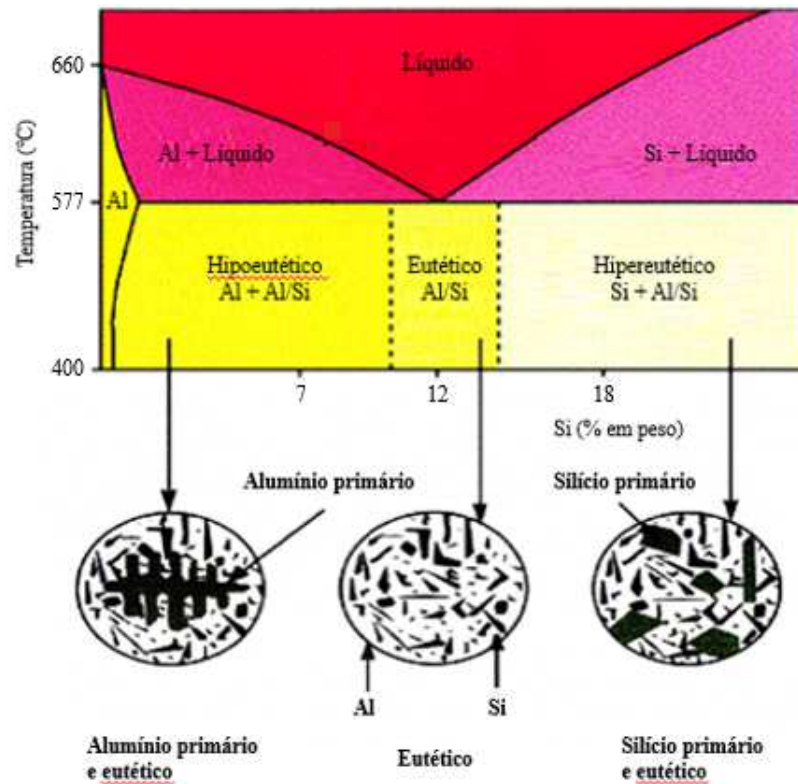
(a) ligas trabalháveis e (b) ligas para fundição.
Fonte: Guia Técnico do Alumínio (2011).

3.1.2 Ligas Al-Si

Um grupo dominante de ligas de alumínio para fundição é baseado no sistema Al-Si (entre 5 e 20% de Si). Estas ligas consistem de uma fase primária de alumínio ou silício, e uma mistura

eutética desses dois elementos. As ligas são divididas em hipoeutéticas, eutéticas e hipereutéticas, o ponto eutético está fixado em 12,6% de silício, como pode ser observado na figura 1. Segundo Bäckerud, Chai e Tamminen (1990) para as ligas hipoeutéticas, o alumínio se precipita a partir do líquido como uma fase primária em forma de dendritas, enquanto nas ligas hipereutéticas são formadas partículas de silício primário a partir do líquido em consequência do resfriamento. O controle do tamanho das dendritas e das partículas primárias de silício e a influência da mistura eutética são pontos importantes para aplicação de uma determinada liga.

Figura 1 – Diagrama de fases de uma liga Al-Si e seus diferentes compostos.



Fonte: DUTTO ET. AL (2013) – adaptado.

As ligas utilizadas na Nemak são hipoeutéticas pois possuem uma concentração de silício entre 5 e 11%, estas possuem o silício, cobre e magnésio como principais elementos de liga, sendo que as ligas $AlSi_7Cu_3Mg$ e $AlSi_6Cu_4$ possuem um teor de cobre maior (2,8-5%).

3.1.3 Efeito dos elementos de liga nas propriedades das ligas de alumínio

A possibilidade de o alumínio combinar com a maioria dos metais de engenharia formando as ligas e com isso obter propriedades tecnológicas adaptadas de acordo com o produto final é um dos motivos pelos quais as ligas de alumínio são muito utilizadas. De acordo com o Guia Técnico do Alumínio (2011), essas ligas oferecem à indústria grande variedade de combinações de resistência mecânica, condutividade elétrica, usinabilidade, ductilidade, resistência à corrosão e ao ataque de substâncias químicas, no entanto, se faz necessário o conhecimento das vantagens e limitações destas para que se otimize a seleção já que em uma só liga não é possível combinar todas as propriedades ótimas para determinada aplicação final de um produto.

Conforme Júnior, L (2015) a presença de elementos de liga influencia as propriedades físicas e químicas dos produtos já que estes modificam a microestrutura em função de suas concentrações. Em propósito de melhor entendimento da função dos diferentes tipos de elementos de liga nas propriedades das diferentes ligas de alumínio, Apelian (2009) classifica os elementos de liga como: elementos principais, elementos secundários, modificadores da microestrutura e impurezas, conforme abaixo:

- Elementos principais: silício, cobre e magnésio;
- Elementos secundários: níquel e estanho;
- Modificadores da microestrutura: titânio, boro, estrôncio, fósforo, berílio, manganês e cromo;
- Impurezas: ferro, cromo e zinco.

Uma definição quanto à função de cada elemento de liga é complicada já que esta é alterada em função da quantidade de elementos presentes e também devido às interações entre eles, no Guia técnico do alumínio (2011) a função de cada elemento de liga é classificada da seguinte maneira:

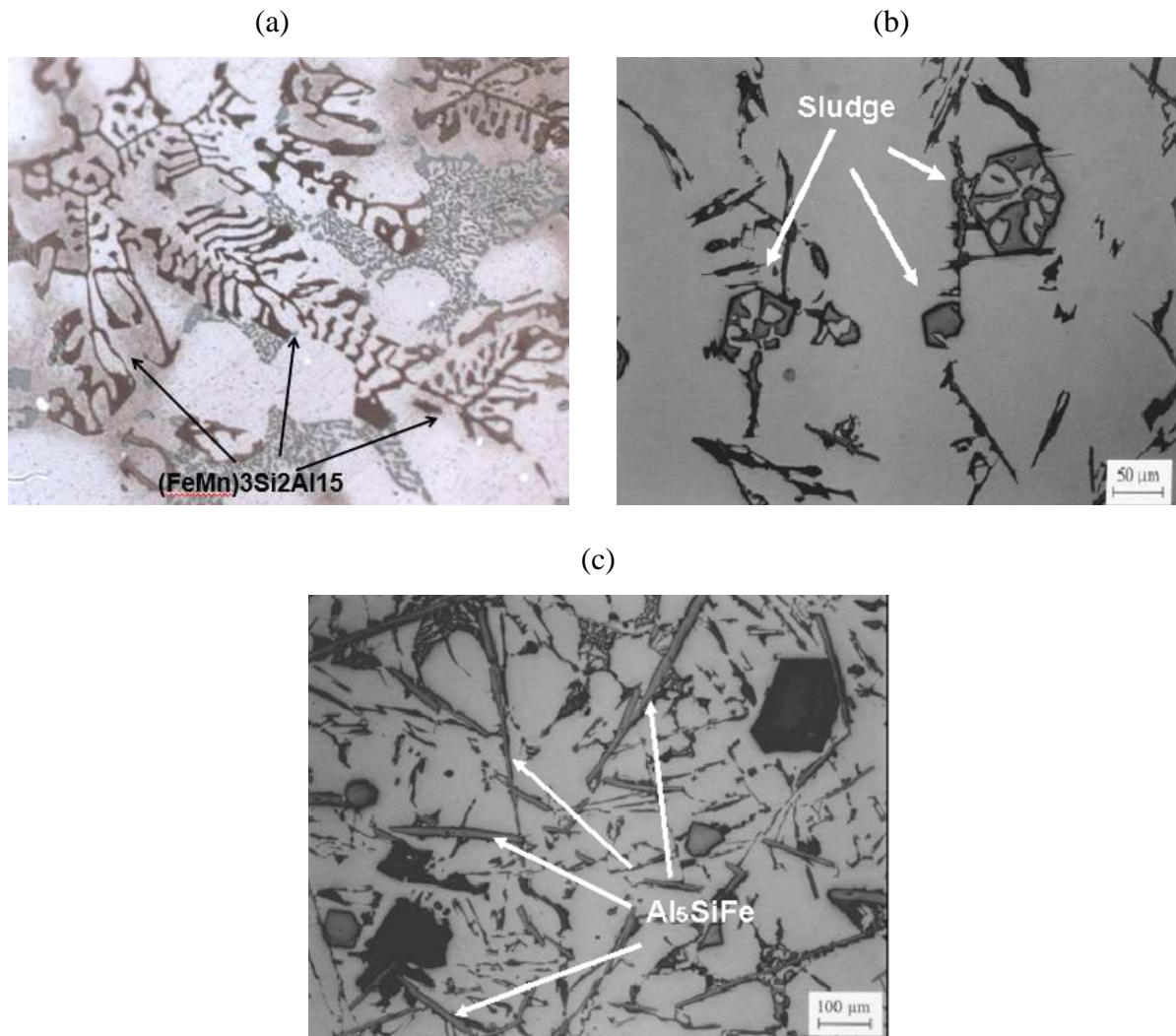
- Silício: principal elemento de liga utilizado devido sua característica de aumentar a capacidade do metal líquido de preencher as cavidades estreitas dos moldes (melhor fluidez), controla o nível de porosidade nas peças vazadas e também a contração na solidificação, além de aumentar a resistência ao desgaste das peças fundidas. Possui solubilidade baixa em alumínio, tendendo assim a se combinar principalmente com ferro, manganês e magnésio;

- Cobre: elemento responsável por aumentar a resistência mecânica e dureza da liga por meio da formação de precipitados endurecedores quando adicionado em porcentagens de aproximadamente 5%. Segundo Apelian (2009) o cobre também melhora a usinabilidade das ligas aumentando a dureza da matriz, por outro lado o cobre geralmente reduz a resistência à corrosão do alumínio;
- Magnésio: forte endurecedor das ligas quando em solução sólida ou combinado com outros elementos por meio da formação de precipitados endurecedores (Mg_2Si , $MgZn_2$), além de conferir alta resistência à corrosão para ligas fundidas;
- Titânio: atua como agente nucleante de solidificação, refina o tamanho do grão por meio da adição de pequenas concentrações formando o composto $TiAl_3$ que é distribuído no metal líquido em condições controladas;
- Boro: aumenta a eficiência do refinamento de grão em contribuição ao titânio ao formar o composto TiB_2 . O efeito detalhado da adição desses dois elementos será abordado nos próximos capítulos. O boro também aumenta a condutibilidade elétrica do material ao remover da solução sólida elementos como titânio, manganês, cromo e vanádio;
- Manganês, cromo e zircônio: formam compostos estáveis nas temperaturas de conformação e tratamento térmico e assim retém a estrutura fibrosa, ou seja, atuam como controladores de microestrutura do material trabalhado a quente quando adicionados em teores entre 0,1 e 0,3%, aumentando assim as propriedades mecânicas na direção longitudinal. Por outro lado, esses elementos dificultam a solubilização das ligas tratadas termicamente, aumentando sua sensibilidade à tempera, além disso a adição do zircônio deve ser cuidadosa já que pode afetar nos refinadores de grão à base de titânio;
- Ferro: impureza mais comum tende a combinar com o silício formando compostos da família Al-Fe-Si, cuja a morfologia deve ser controlada nos processos de vazamento para não prejudicar as propriedades. Segundo Dutto et al. (2013) o ferro possui elevado solubilidade no alumínio no estado líquido, no entanto no estado sólido acontece a diminuição drástica dessa solubilidade, formando assim precipitados ricos em ferro na microestrutura.

Os compostos aparecem em diferentes morfologias, sendo as principais: lamelar do composto Al_5FeSi , escrita chinesa de estrutura complexa $(FeMn)_3Si_2Al_{15}$ e poligonal (*sludge*) do $Al_{15}(Fe,Mn,Cr)_3Si_2$ formado em função da adição de manganês e cromo associados ao ferro. Tais morfologias podem ser observadas na figura 2 (a), (b) e (c). O composto mais prejudicial à resistência mecânica da liga de alumínio é o de morfologia

lamelar devido à elevada concentração de tensão gerada pela extremidade dos compostos na matriz durante a solidificação. Os demais compostos minimizam esse feito, no entanto ainda prejudicam as propriedades pois também atuam como concentradores de tensão.

Figura 2 – Compostos de ferro com diferentes morfologias.



(a) “escrita chinesa” de estrutura complexa, (b) poligonal (*sludge*) e (c) lamelar.
Fonte: DUTTO ET. AL (2013).

3.2 Solidificação de Ligas de Alumínio

3.2.1 Nucleação

A nucleação é o processo de agregação de átomos que representa o início da aparição da fase sólida. A queda da temperatura permite uma redução da agitação térmica dos átomos do líquido

fazendo com que haja uma pequena agregação aleatória de átomos em regiões cristalinas. Segundo Campbell (2011) o crescimento adicional desses agrupamentos de átomos levados pela redução de energia somente é possível quando a temperatura é baixa o suficiente para permitir que uma cadeia aleatória de adições cresça e forme um embrião acima do tamanho crítico, essa temperatura é chamada de temperatura de nucleação homogênea.

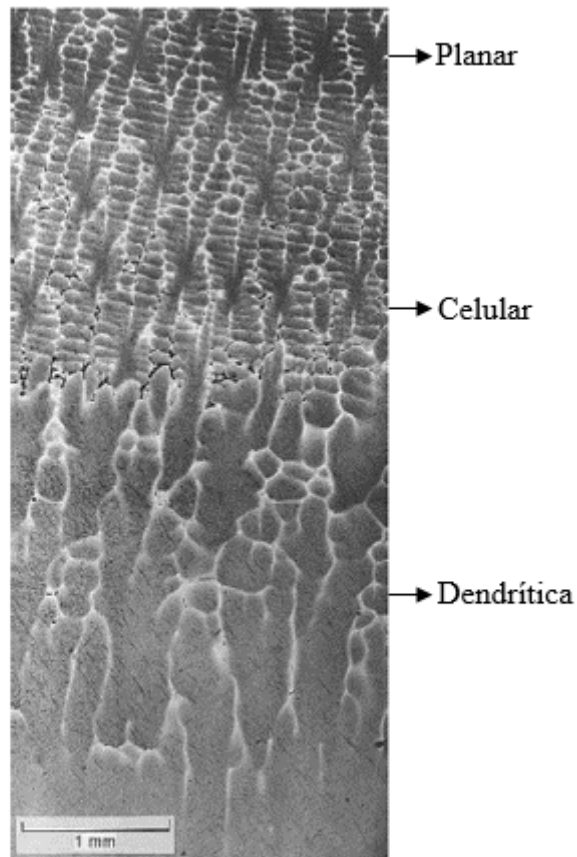
No entanto, de acordo com Garcia (2007, p.50) partículas sólidas em suspensão no líquido, paredes de molde, película de óxido ou compostos inseridos propositadamente podem atuar como agentes catalisadores da nucleação. Nesses casos, a nucleação é denominada heterogênea, na qual o início é exatamente nessas partículas estranhas ao sistema, esses agentes atuam como facilitadores energéticos do processo de nucleação.

3.2.2 *Crescimento da fase sólida*

O sólido primário após ser nucleado irá se espalhar no líquido super-resfriado em contato com as faces do molde. Conforme Garcia (2007) após a consolidação desse sólido primário, a fase de crescimento irá depender da facilidade que os átomos terão para se ligar à interface de crescimento, portanto dependem da estrutura de interface sólido/líquido em nível atômico. Caso o crescimento seja rápido, os grãos já formados crescerão antes de que outros grãos tenham a possibilidade de nuclear. Por outro lado, se as taxas de crescimento forem suprimidas, haverá maior oportunidade para mais grãos serem nucleados.

Campbell (2011) afirma que o progresso da solidificação em direção ao centro só irá acontecer se o calor for extraído pelo sólido, resfriando a frente de solidificação abaixo do ponto de equilíbrio de congelamento. Em ligas metálicas, a segregação de elementos de liga gera certa instabilidade que faz surgir um super-resfriamento eficaz, a presença desses elementos reduz o ponto de fusão do líquido, caso essa redução seja suficiente para reduzi-lo abaixo da temperatura local real, o líquido é considerado super-resfriado localmente. O aumento progressivo desse super-resfriamento causa uma instabilidade na frente de fluxo do metal, fazendo com que a forma inicial planar comece primeiramente a se transformar em um formato de células, para em seguida ocorrer a formação das dendritas, como pode ser visto na figura 3 para um aço de baixa liga solidificado na direção vertical.

Figura 3 – Estrutura de um aço de baixa liga submetido a um resfriamento acelerado de baixo para cima, saindo de uma estrutura planar, para celular e por fim, dendrítica.



Fonte: CAMPBELL, 2011.

Ainda de acordo com Campbell (2011), as dendritas nucleadas nas paredes do molde crescerão frontal e lateralmente e seus braços secundários formarão novos primários até que uma rede extensa seja formada. Os braços serão paralelos, refletindo o alinhamento interno de seus planos atômicos, formando assim uma rede de cristal único conhecida como grão. O grão pode ser formado por milhares de dendritas ou então ser constituído por apenas um braço primário ou secundário.

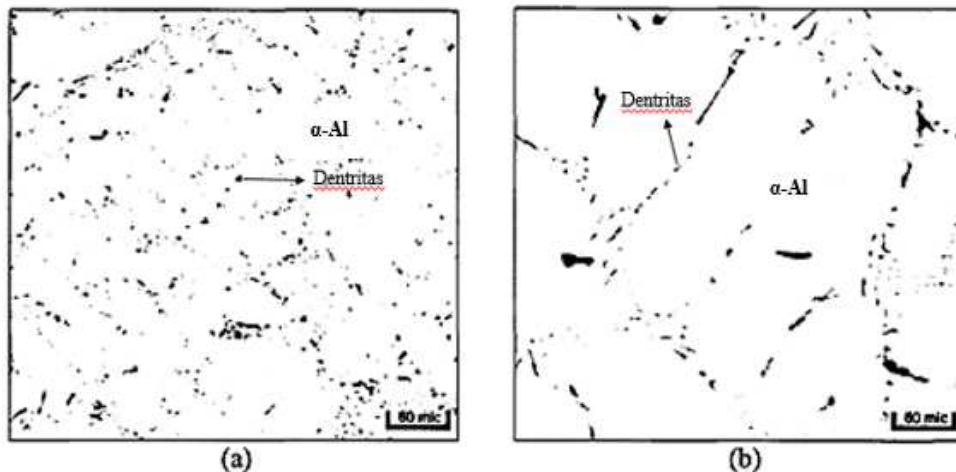
3.2.3 Fases das ligas de alumínio

A solidificação de ligas hipoeutéticas Al-Si pode ser caracterizada por um curto evento de nucleação, com o subsequente crescimento de dendritas e a precipitação final do eutético no caso de ligas binárias. Para as ligas utilizadas no presente trabalho, tem-se ainda precipitações de eutéticos secundários que acontecem nos estágios finais de solidificação, caso do CuAl_2 e Mg_2Si .

3.2.3.1 Formação da rede dendrítica α -Al

Durante a solidificação, a precipitação da fase α -Al do metal líquido acontece na forma de dendritas, estas crescem até se colidirem umas com as outras no ponto de coerência dendrítica, seguido por crescimento e espessamento dos braços dendríticos secundários. Na figura 4 Chen (2005) destaca exemplos das dendritas observadas em amostras de uma liga 356 obtidas sob as condições de alta e baixa taxa de resfriamento.

Figura 4 – Tamanho e morfologia de dendritas da fase α -Al observada em uma liga 356.



(a) alta taxa de resfriamento e (b) baixa taxa de resfriamento.
Fonte: CHEN, 2005.

Chen (2005) destaca que o espaçamento dendrítico secundário (EDS) é usualmente utilizado para indicar o tamanho das dendritas da fase α -Al e por isso dá uma estimativa do quão fina é a microestrutura. Quanto menores forem as dimensões, melhores serão as propriedades da liga fundida.

As variações das dimensões do EDS estão relacionadas com as velocidades de resfriamento, quando essa velocidade é maior, as propriedades mecânicas observadas serão mais elevadas. Além disso, segundo Zhang, Garro e Tagliano (2003), o crescimento dendrítico é influenciado pelas taxas de transferência de calor entre o metal e o molde e também pela composição química (variações de cobre e silício exercem influências marcantes). As discontinuidades que ocorrem durante a solidificação eutética como segregação, microporosidades e bolhas aparecerão em menor quantidade com valores menores de EDS, impactando assim em melhores propriedades mecânicas.

3.2.3.2 Formação do eutético Al-Si

Conforme Chen (2005) quando a temperatura do metal líquido cai para 577,6 °C durante a solidificação de uma liga 356, conhecida como temperatura do eutético Al-Si, a reação eutética acontecerá (teor de silício de aproximadamente 12%). Durante essa reação, a liga líquida é completamente transformada em uma solução sólida de Si e Al. A solução sólida de Al contém até 1,5% em peso de Si na temperatura do eutético. No entanto, a solubilidade do silício diminui com a redução da temperatura. O eutético Al-Si nucleia nas dendritas no alumínio primário e cresce em direção às regiões inter-dendríticas durante a reação.

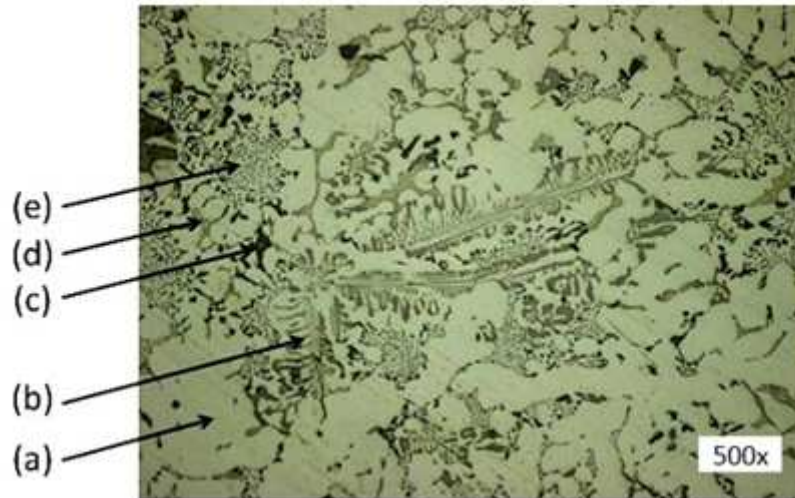
3.2.3.3 Formação do eutético Al-Cu

Fase existente em ligas de alumínio em que o cobre possui um teor significativo, conforme Djurdjevic, Vicário e Huber (2014) imediatamente antes do fim da solidificação, o eutético rico em cobre começa a se precipitar nas ligas Al-Si. A temperatura de início e fim dessa fase pode variar dependendo da quantidade de cobre e de outros elementos de liga e também com a quantidade de calor latente liberado durante a solidificação. Djurdjevic, Vicário e Huber (2014) afirmam que essas temperaturas devem ser devidamente apuradas para que o eutético não seja dissolvido nos contornos de grão e assim, gerando otimização das propriedades mecânicas.

3.2.3.4 Formação de precipitados

Para as ligas utilizadas no presente trabalho, além das reações eutéticas comuns às ligas Al-Si ocorrem formações de precipitados. Segundo Júnior, L (2015) essas formações são devido à presença de outros solutos, isto é, ocorre em função do fenômeno de rejeição desses solutos durante a solidificação. Como exemplo, na figura 5 é exibida a presença de alguns precipitados, além de constituintes relativos ao ferro, magnésio, cobre e alumínio os quais foram observados na liga $AlSi_7Cu_3Mg$ por Júnior, L (2015).

Figura 5 – Micrografia de uma liga 319 com indicações de seus constituintes.



(a) pro-eutético de alumínio, (b) precipitado de ferro, escrita chinesa: α -AlFeSi; (c) precipitado de magnésio: Mg_2Si ; (d) precipitado de cobre: $CuAl_2$ e (e) eutético Al-Si.
Fonte: LOPES JUNIOR, 2015.

Considerando os constituintes identificados na figura 5, Tenekedjiev et al. (1995) determinam suas principais características e morfologias:

- Al_8Fe_2Si ou $Al_{12}Fe_3Si_2$ (α -AlFeSi): precipitado intermetálico de ferro que ocorre na forma de inscrita chinesa. Essa morfologia é menos prejudicial às propriedades mecânicas em comparação com a fase β -AlFeSi que se apresenta em forma lamelar;
- Mg_2Si : o silicato de magnésio é encontrado em ligas com alta concentração de magnésio, apresentando morfologia em escrita chinesa em amostras não tratadas termicamente. No caso de solubilização e nova precipitação por tratamento térmico, este apresenta forma acicular muito refinada e frequentemente não pode ser visualizada utilizando métodos clássicos de metalografia;
- $CuAl_2$: constituinte comum em ligas ricas em cobre, se apresenta na forma de bolsas do eutético como fibras finas mescladas com solução sólida de alumínio. Também pode conter magnésio dissolvido.

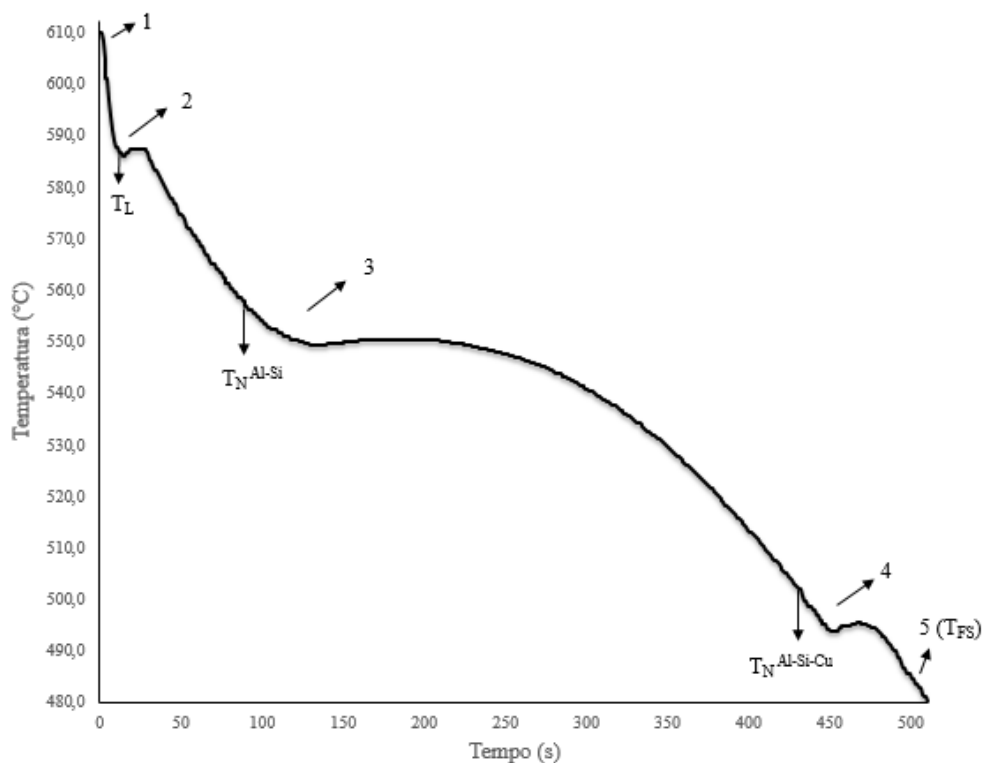
3.2.4 Análises de curvas de solidificação para ligas de Al

A técnica de análise térmica utilizada no presente trabalho tem como princípio o acompanhamento do caminho de solidificação de ligas de alumínio por meio do controle da temperatura em função do tempo, tendo como resultado uma curva de solidificação. O procedimento é bastante simples, a liga aquecida aproximadamente $100^\circ C$ acima da sua

temperatura *liquidus* é vazada em um copo cerâmico, de aço, grafite ou feito por areia. A plotagem da curva se dá pela associação de sinais coletados pelos termopares, imersos no metal líquido, transformados em dados de temperaturas por meio da conexão com *data loggers*.

A curva de solidificação pode ser usada para prever a estrutura da amostra de teste e conseqüentemente as propriedades reais de fundição, controlando assim a qualidade dos produtos fundidos. Djurdjevic, Vicario e Huber (2014) afirmam que as principais vantagens do método que promove o uso em plantas de fundição de alumínio são: facilidade no manuseio, baixo custo, simplicidade, precisão, alta repetitividade e reprodutibilidade. Na figura 6 é possível observar as diferentes etapas no processo de solidificação da liga AlSi7Cu3Mg utilizada na Nemak Brasil.

Figura 6 – Curva de solidificação da liga AlSi7Cu3Mg utilizada na Nemak Brasil.



Fonte: Laboratório metalúrgico da Nemak Brasil – adaptado.

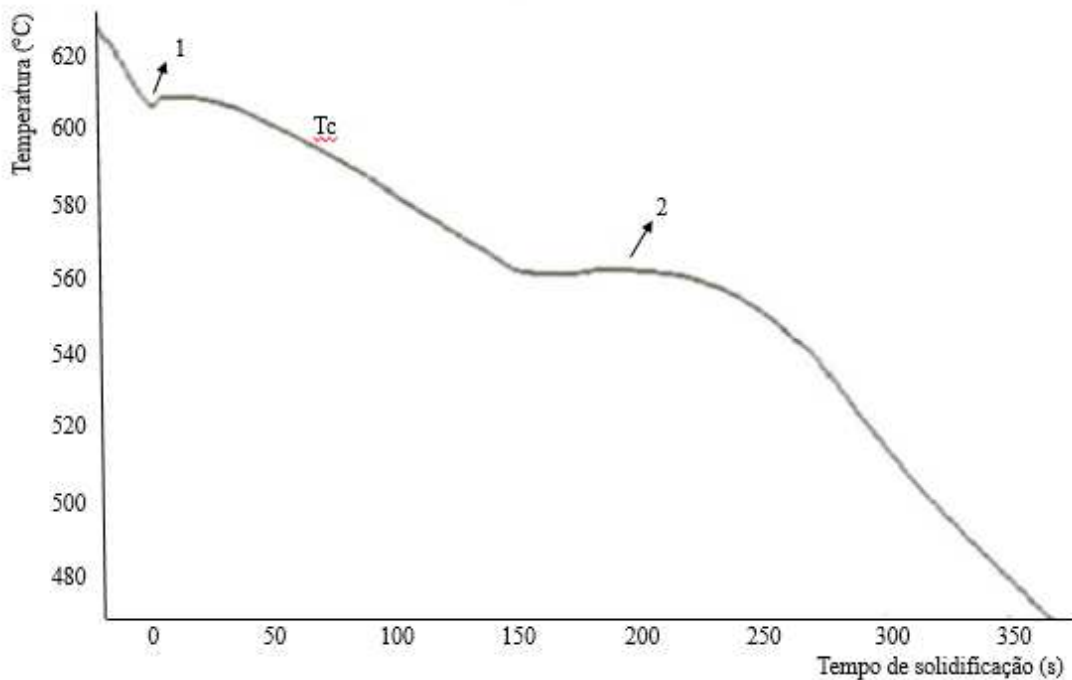
- Ponto (1): Superaquecimento das ligas de alumínio, temperatura necessária para garantir fluidez do metal para que este preencha todas as cavidades do molde em processos de fundição;
- Região (2): Início da nucleação e crescimento dos grãos de alumínio a partir da temperatura *liquidus* (T_L), a região de recalque, isto é, a elevação súbita e

espontânea da temperatura durante o resfriamento é resultado do calor latente de solidificação liberado da fase α -Al;

- Região (3): Nucleação do silício iniciando a solidificação do eutético a partir da temperatura de nucleação do eutético Al-Si (T_N^{Al-Si}), a região de recalescência é devido ao calor latente de solidificação do eutético;
- Região (4): Etapa similar à região 3, no entanto, agora com a nucleação do cobre iniciando a solidificação do eutético rico em cobre. Essa fase ocorre em ligas de alumínio em que o cobre possui um teor significativo;
- Ponto (5): Término da solidificação representada pela temperatura final de solidificação (T_{FS}), nessa etapa há uma rápida diminuição do gradiente de temperatura.

Na figura 7 é apresentado um exemplo de curva de solidificação para uma liga de alumínio 356 (6,7% Si, 0,44% Fe, 0,30% Mn e 0,35% Mg) realizada no estudo de Bäckerud, Chai e Tamminen (1990), em que (1) representa o início do processo de solidificação, ou seja, desenvolvimento da rede dendrítica e (2) a ocorrência de precipitação simultânea de alumínio, silício e algumas partículas contendo ferro e manganês na reação eutética principal.

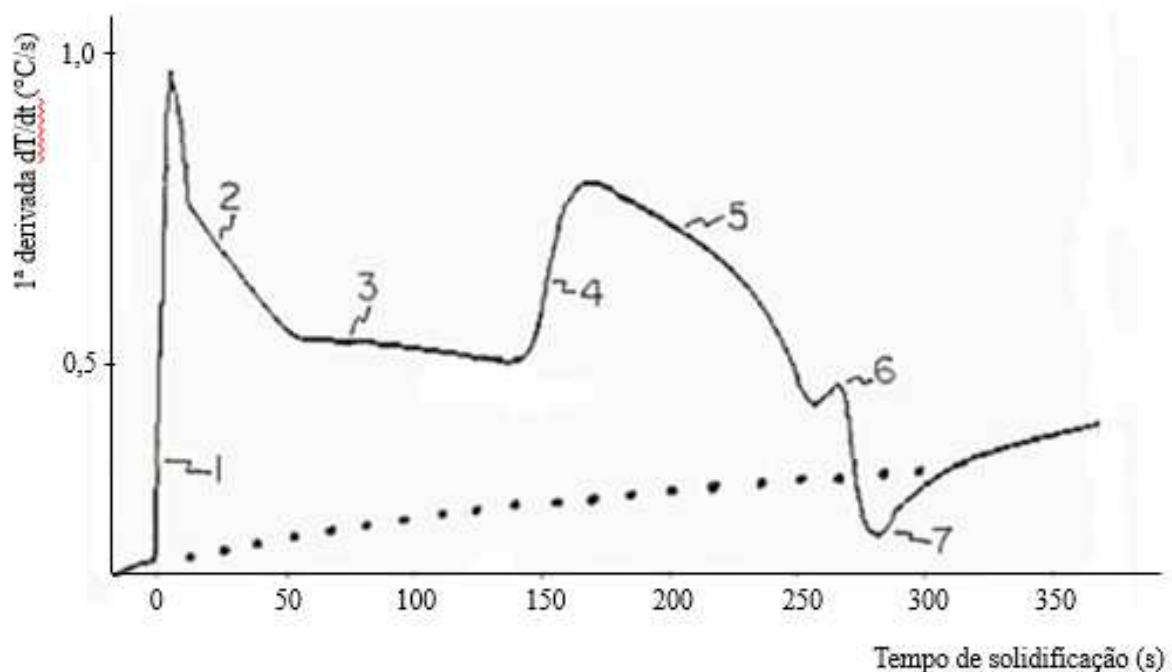
Figura 7 – Curva de solidificação de uma amostra de uma liga 356.



Fonte: BÄCKERUD, CHAI, TAMMINEN, 1990 - adaptado.

É possível identificar que a curva de solidificação construída é bem simples, no entanto, consegue-se informações mais detalhadas por meio do cálculo da primeira derivada, mostrada na figura 8, que representa a taxa de resfriamento do metal. De acordo com Bäckerud, Chai e Tamminen (1990) quando a derivada aumenta significa que algo aconteceu para reduzir a taxa de solidificação, como o aparecimento de uma nova fase que libera calor latente. A linha pontilhada representa a linha de base da taxa de resfriamento da amostra caso não ocorresse cristalização, na qual a taxa diminuiria gradativamente já que é uma função da diferença de temperatura entre a amostra e seus arredores.

Figura 8 – 1ª derivada da curva de solidificação de uma amostra de uma liga 356.



Fonte: BÄCKERUD, CHAI, TAMMINEN, 1990 - adaptado.

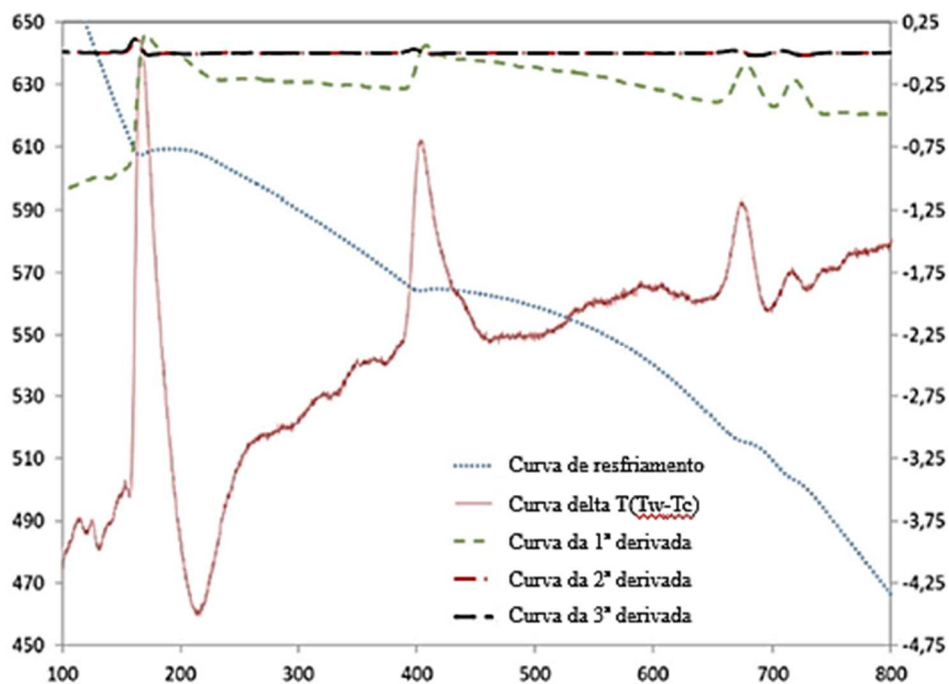
Bäckerud, Chai e Tamminen explicaram as diferentes etapas presentes na figura 8: na região 1 é possível observar o desvio acentuado em comparação com os valores da linha de base, no ponto máximo tem-se uma taxa de resfriamento de $0,4^{\circ}\text{C/s}$, essa liberação rápida de calor se dá pela nucleação repentina de grãos de alumínio da amostra. Após essa etapa, a taxa de nucleação diminui e o crescimento frontal das dendritas de alumínio ocorre das paredes ligeiramente mais frias em direção ao centro (região 2).

Na região 3 inicia-se um crescimento lateral e com isso um espessamento das dendritas. Após algum tempo é observado um novo aumento da derivada, o que corresponde à nucleação dos

cristais de silício (região 4). O crescimento do silício e também dos grãos de alumínio (contidos no eutético) continua na região 5 da curva. As regiões 4 e 5 mostram similaridade com as regiões 1 e 2, nas quais ocorrem primeiramente uma rápida precipitação e depois uma queda com a continuidade da solidificação. Por fim, na região 6 há o aparecimento da fase Mg_2Si . Até esse ponto a curva continua acima da linha de base devido ao fato de que o calor latente continua sendo liberado durante o contínuo crescimento dos cristais. Quando a solidificação é finalizada, a curva de solidificação volta aos valores da linha de base.

As diferentes temperaturas de solidificação mudam dependendo da composição da liga, no entanto, conforme Djurdjevic, Vicario e Huber (2014) o início da solidificação e formação da solução sólida primária $\alpha-Al$, a precipitação do Al-Si eutético juntamente com outros eutéticos podem ser obtidos em uma curva de solidificação, como na figura 9 que representa a curva de solidificação para a liga de alumínio $AlSi_6Cu_4$, a diferença de temperatura entre as leituras dos termopares posicionados no centro e na parede do copo de aço e as curvas para primeira, segunda e terceira derivadas.

Figura 9 – Curva de solidificação da liga $AlSi_6Cu_4$, ΔT e as curvas referentes à primeira, segunda e terceira derivadas.



Fonte: DJURDJEVIC, VICARIO, HUBER, 2014.

Djurdjević, Vicario e Huber (2014) extraíram por meio das curvas exibidas na figura 9, três etapas distintas: a primeira está relacionada com o início de solidificação e formação da solução sólida primária α -Al, a segunda está ligada com a precipitação de Al-Si eutético e a terceira mostra a precipitação do eutético rico em cobre. É importante destacar a necessidade de criação de curvas derivadas para uma maior clareza e precisão dos detalhes para associação às precipitações citadas.

3.3 Influência da Adição de Elementos Químicos nas Curvas de Solidificação e na Morfologia das Ligas de Alumínio

3.3.1 Refinadores do tamanho de grão

O uso de refinadores de grão é requerido quando se deseja melhorar certas características do fundido, como o aumento das propriedades mecânicas, redução da possibilidade de trinca a quente, redução de rechupes devido a uma melhor alimentação do fundido, entre outros. Djurdjević, Odanović e Pavlović-Krstić (2010) afirmam que a capacidade de controlar rigorosamente o tamanho de grão é o principal fator para resolução de problemas de fundição.

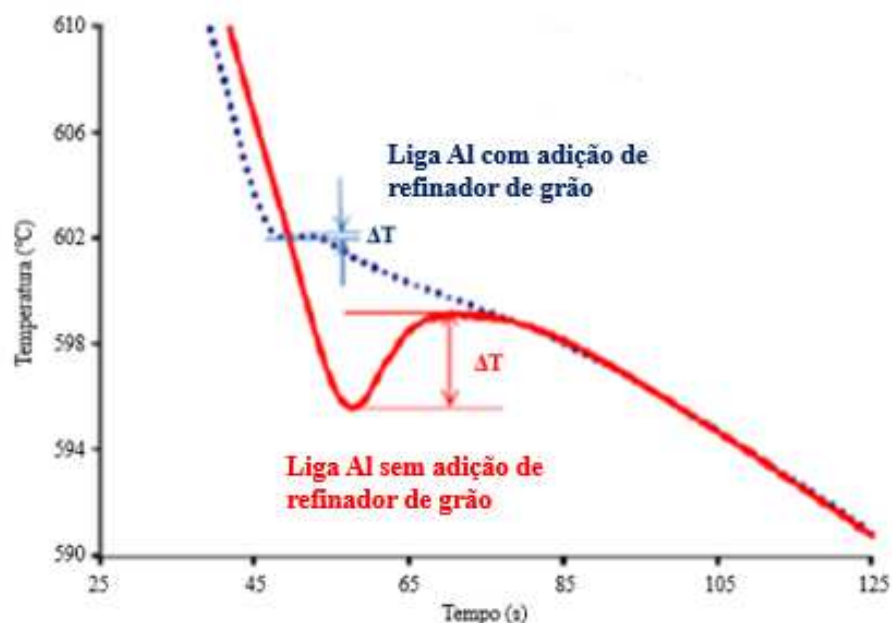
Os núcleos existentes no material que permitem a formação de grãos, portanto quanto maior a quantidade de núcleos menor será o tamanho do grão. Segundo Bäckerud, Chai e Tamminen (1990) o refinamento dos grãos é resultado de dois processos distintos: nucleação de novos cristais no metal fundido e o subsequente crescimento desses cristais até um tamanho limitado. Para o alumínio com pureza comercial existe um limitado número de partículas nucleantes naturais por unidade de volume, as quais possuem um baixo potencial de nucleação, isto é, necessitam de um alto teor de super-resfriamento antes de serem ativas (3-4°C).

Bäckerud, Chai e Tamminen (1990) afirmam que para o alumínio com pureza comercial, durante o período inicial do processo de solidificação, somente o metal fundido em contato com o molde consegue atingir o potencial de nucleação e formar um grão. Quando esses primeiros grãos atingem um determinado tamanho, a recalescência aumenta a temperatura do fundido até a temperatura real de crescimento, tal fato cessa a formação de novos cristais de alumínio e faz com que a solidificação prossiga pelo crescimento dos cristais anteriormente formados, gerando grãos grosseiros.

Ainda de acordo com Bäckerud, Chai e Tamminen (1990), as partículas presentes nas ligas necessitam de um determinado grau de super-resfriamento para iniciar a nucleação. Para as ligas AlSi e AlCu a temperatura deve cair entre 1 e 2°C a partir do ponto de temperatura de equilíbrio *liquidus* para que o potencial de nucleação seja alcançado. No entanto, ao adicionar partículas com alto potencial de nucleação como titânio, que será empregado como refinador de grão no presente trabalho, essa faixa de decréscimo de temperatura diminui para apenas 0,1-0,2°C. Isso significa que os novos cristais podem ser formados não somente no primeiro contato do fundido com as paredes do molde, mas também ao longo do líquido em todas direções com origem nas paredes do molde até o centro do fundido. Esse fato proporciona o refinamento dos grãos, pois o líquido é constantemente resfriado fazendo com que os novos cristais formados cresçam e colidam uns com os outros gerando uma rede contínua dendrítica.

Djurđević, Odanović e Pavlović-Krstić (2010) mostraram que o formato da curva de solidificação no início da solidificação dá uma boa indicação do número de núcleos presente no fundido, como pode ser observado na figura 10:

Figura 10 – Parte da curva de solidificação referente a formação do alumínio primário.



Fonte: DJURDJEVIC, ODANOVIC, PAVLOVIC-KRSTIC, 2010 - adaptado.

A curva pontilhada exibe a solidificação de uma liga de alumínio com adição de refinadores de grão, em que a alta quantidade de núcleos proporciona um baixo super-resfriamento. Quando a liga contém uma baixa quantidade de núcleos, é possível observar uma alta taxa de super-

resfriamento (observada na curva de cor vermelha). Esses dados permitem quantificar a eficiência dos refinadores de grão adicionados na liga, valores pequenos para ΔT indicam alto potencial de refinamento de grãos pelos elementos adicionados.

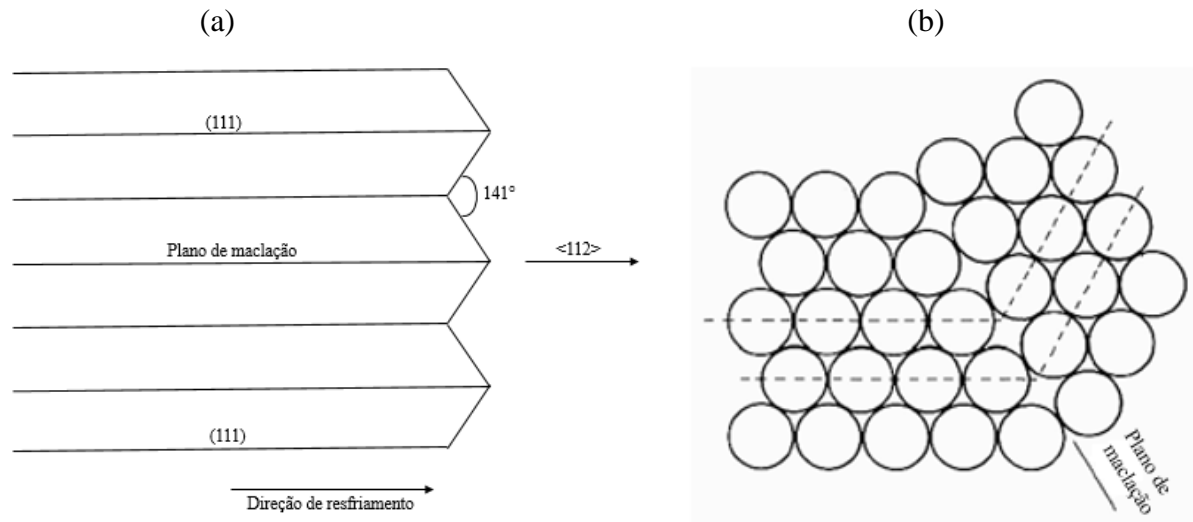
3.3.2 *Modificadores da morfologia do eutético*

Um outro fator que pode ser utilizado para melhoria das propriedades do fundido é a modificação da morfologia do eutético, isto é, a transformação da condição de refinamento das partículas de silício. O efeito dessa modificação é a transição da fase de silício de uma estrutura acicular e em formato de agulhas para uma estrutura fibrosa fina. Esse efeito pode ser observado com a adição de elementos como sódio, estrôncio e antimônio. Para o presente trabalho será utilizado estrôncio como modificador da morfologia do eutético.

Conforme Gruzleski e Closset (1990) na solidificação do eutético Al-Si, a fase silício possui função crucial na modificação da morfologia do eutético, como o silício é um ametal, este resfria formando cristais que são limitados por planos cristalográficos definidos e, portanto, é comumente capaz de crescer apenas em determinadas direções cristalográficas, como pode ser observado na figura 11 (a), dificultando assim, a ramificação do cristal de silício.

Uma característica importante da cristalização do silício é que as maclas são facilmente formadas, esses defeitos cristalográficos, ilustrados na figura 11 (b), ocorrem quando grandes grupos de átomos mudam de posição através de um plano de estrutura cristalina, conhecido como plano de maclação.

Figura 11 – Modo de crescimento da fase de silício.

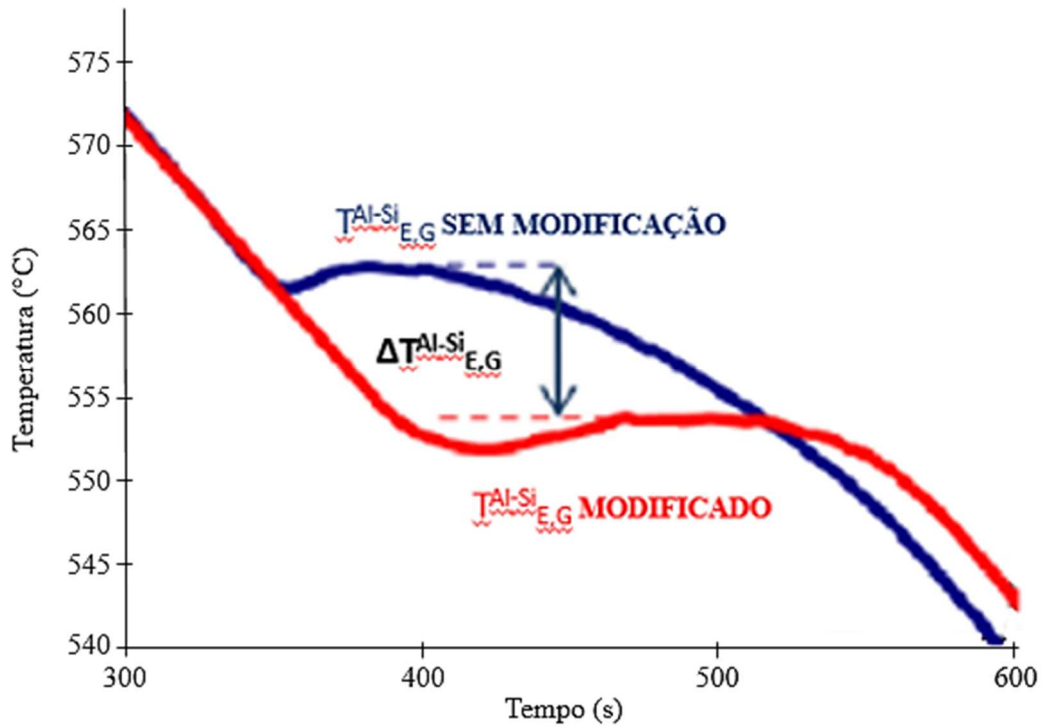


(a) Representação esquemática do crescimento de um cristal de Si acicular e (b) maclação em um cristal.
 Fonte: GRUZLESKI, CLOSSET, 1990.

Gruzleski e Closset (1990) afirmam que estudos por microscopia de transmissão revelaram que fibras de silício modificadas possuem uma quantidade maior de maclas do que em ligas não modificadas, essas fibras possuem grandes imperfeições cristalográficas, as quais são lugares potenciais para ramificação, conseqüentemente sendo capazes de se curvarem e dividirem criando uma microestrutura fina, enquanto nas placas de silício não modificadas são gerados grãos grosseiros aciculares. Essa diferença na densidade de maclas presente no eutético é causada pela adição de uma pequena fração de modificador.

A análise térmica pode ser utilizada para avaliar a morfologia do eutético Al-Si antes e após a adição de modificadores. Djurdjević, Odanović e Pavlović-Krstić (2010) mostraram os dois formatos das curvas de solidificação na etapa de cristalização do eutético para ligas modificadas e não modificadas como pode ser visto na figura 12. O efeito líquido da adição do modificador é dado pela variação entre a temperatura de nucleação e crescimento da reação eutética das ligas sem modificação e modificada ($\Delta T_{E,G}^{Al-Si}$). Quanto maior essa magnitude, maior o nível de modificação, e conseqüentemente menor o tamanho das partículas de silício.

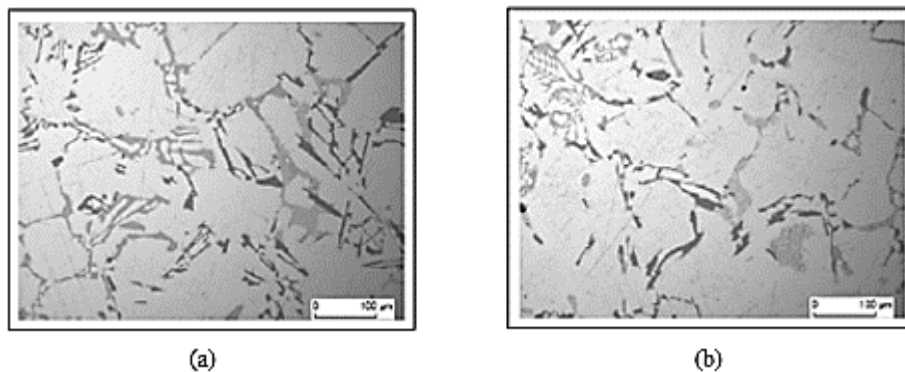
Figura 12 – Parte da curva de solidificação referente à região do eutético Al-Si.

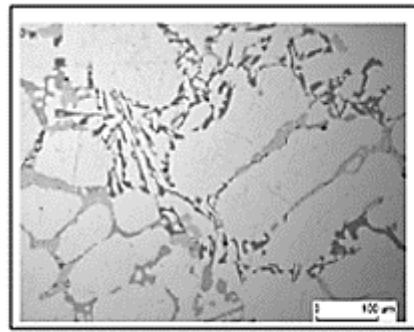


Fonte: DJURDJEVIC, ODANOVIC, PAVLOVIC-KRSTIC, 2010 - adaptado.

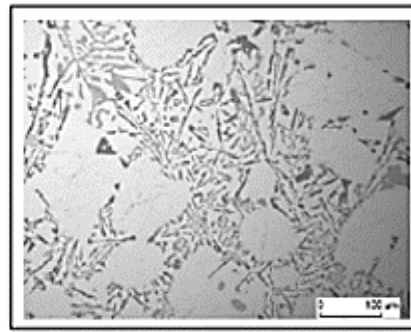
Djurdjevic et al. (2009) analisaram o impacto do teor de estrôncio na solidificação de ligas Al-Si-Cu usando as técnicas de análise térmica e micrográfica. Os autores comprovaram que o aumento do teor de estrôncio gera modificações na microestrutura das ligas de alumínio. Na figura 13 (a) até (g) é possível observar o desenvolvimento de um eutético Al-Si mais fibroso à medida que se aumenta a quantidade do estrôncio, sendo percebido que o teor de estrôncio entre 143 e 173 ppm é suficiente para modificar a fase de silício eutético.

Figura 13 – Influência do estrôncio na modificação microestrutural do eutético Al-Si.

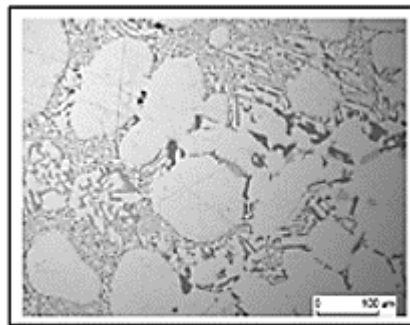




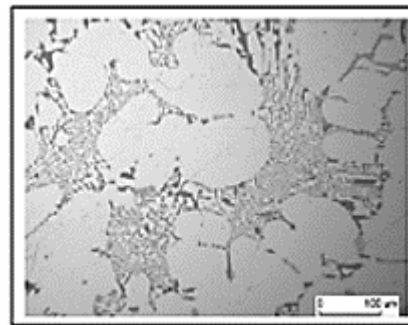
(c)



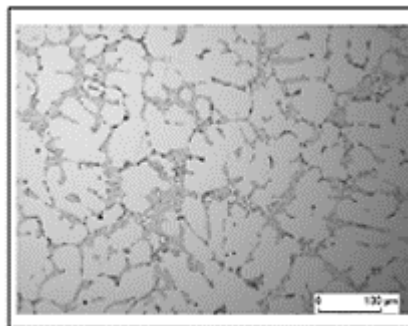
(d)



(e)



(f)



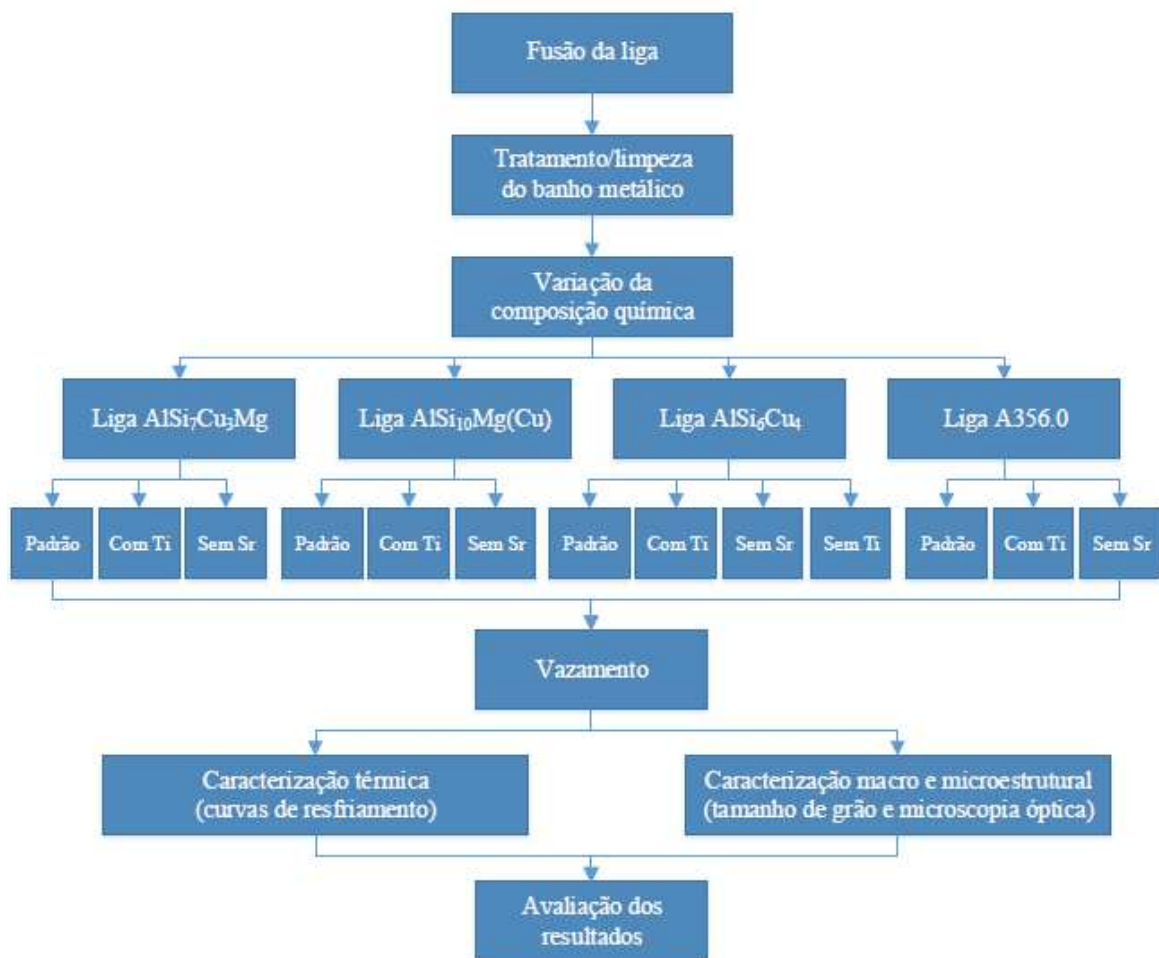
(g)

(a) microestrutura totalmente não modificada (1ppm Sr), (b) microestrutura lamelar (55ppm Sr), (c) microestrutura não modificada (83ppm Sr), (d) microestrutura parcialmente modificada (107ppm Sr), (e) microestrutura muito fina (143ppm Sr), (f) Microestrutura muito fina (173ppm Sr); (g) microestrutura muito fina (210ppm Sr).
Fonte: DJURDJEVIC ET AL., 2010 - adaptado.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Todo o trabalho experimental foi desenvolvido na Nemak Alumínio do Brasil Ltda., na planta de Betim. O trabalho foi dividido em duas etapas, na primeira variou-se a composição química das 4 ligas utilizadas para realização das curvas de solidificação. Em um segundo momento foi realizada a caracterização macro e microestrutural das amostras. Na figura 14 é possível visualizar o fluxo do procedimento utilizado para o estudo.

Figura 14 – Fluxograma do procedimento experimental.



Fonte: Próprio autor.

A nomenclatura das ligas EN AC-Al Si₁₀Mg(Cu), EN AC-Al Si₆Cu₄ e EN AC-Al Si₇Cu₃Mg foi dada pela norma DIN EN 1706:2010-06 (2010), estas foram nomeadas convencionalmente no presente trabalho como AlSi₁₀Mg(Cu), AlSi₆Cu₄ e AlSi₇Cu₃Mg respectivamente. Para a liga A356.0 foi utilizada a nomenclatura segundo norma SAE J 452 (2018) por não haver uma correspondência adequada da liga com a norma DIN. No caso da liga AlSi₆Cu₄, segundo a

norma DIN o teor de Fe aceitável na liga é de até 1,0%, enquanto, na liga utilizada na Nematik esse teor pode chegar no máximo até 0,60.

A diferença básica entre as ligas é que as ligas $AlSi_7Cu_3Mg$ e $AlSi_6Cu_4$ apresentam aproximadamente 3% de cobre, enquanto as ligas $AlSi_{10}Mg(Cu)$ e A356.0 apresentam cobre residual (entre 0,05 e 0,20%). Além disso, o teor de silício também é diferente entre as ligas, de no mínimo 5% na liga $AlSi_6Cu_4$ até 11% na liga $AlSi_{10}Mg(Cu)$. Para cada liga foi feita a curva de solidificação para a liga padrão, ou seja, da forma que é utilizada normalmente na Nematik, com teor de Sr baixo e com teor de Ti alto para avaliações do efeito do modificador da estrutura do eutético e do refinador do tamanho de grão respectivamente.

4.1 Fusão e Preparação das Ligas

As ligas de alumínio utilizadas no procedimento experimental foram produzidas em torres difusoras a gás, logo depois estas foram transferidas para fornos de espera que possuem uma temperatura de aproximadamente 750 °C. As ligas então, uma a uma, foram vertidas em panelas de transferência para realização da limpeza e tratamento, isto é, desgaseificação do banho metálico com a injeção de nitrogênio e adições de sais escorificantes para limpeza das inclusões de óxidos em suspensão, seguida da remoção de escória por meio de escumadeiras. Todo o procedimento de fusão e preparação das ligas pode ser observado na figura 15:

Figura 15 – Fusão e preparação das ligas.

(a)



(b)





(c)



(d)

(a) recebimento de lingotes, massalotes e canais; (b) fusão das ligas; (c) transferência para panelas para limpeza e tratamento; (d) ajuste da composição química com adição de lingotes de Sr e Ti.
Fonte: Próprio autor.

Depois da limpeza e tratamento foram utilizadas combinações de cada liga para análise do efeito do estrôncio (modificador da morfologia do eutético) e do titânio (refinador do tamanho de grão). É importante destacar que esses elementos possuem efeitos independentes. O teor de estrôncio e/ou titânio foi ajustado com adição de lingotes por meio de cálculos de balanço de massa. Para análise das ligas com teores residuais desses elementos, o metal foi vazado no copinho antes da adição dos lingotes.

4.2 Vazamento e Elaboração das Curvas de Solidificação

Após a preparação das ligas em diferentes composições, estas foram vazadas com uma concha metálica nos copos de areia, isto é, recipientes formados de areia *shell* que possuem termopares em seus interiores para coletar dados de temperatura, para criação das curvas e posterior investigação macro e microestrutural. Outras amostras também foram vazadas em um molde metálico para produção de amostras para análise da composição química, como pode ser observado na figura 16.

O procedimento para elaboração das curvas de solidificação foi realizado da seguinte forma: as ligas aquecidas aproximadamente 100°C acima da sua temperatura *liquidus* foram vazadas nos copos de areia. Os termopares dentro desses copos em contato com o metal líquido coletavam sinais que eram transformados em dados de temperatura por meio da conexão com *data logger* ao longo do tempo, conforme figura 17. Com um cartão de memória inserido no *data logger*, foi possível registrar os dados de temperatura por tempo, a medição de temperatura foi gravada de um em um segundo, obtendo uma planilha no Excel, para posterior elaboração das curvas.

Para assegurar a repetitividade do método utilizado para a criação das curvas de solidificação, foram realizados três vazamentos, um seguido do outro, com a mesma composição química da liga $AlSi_6Cu_4$, caso as curvas apresentassem similaridade representativa, seria utilizado apenas um vazamento para cada liga do presente trabalho.

Figura 16 – Vazamento do metal líquido.

(a)



(b)



(a) no copinho de areia e (b) no molde metálico.
Fonte: Próprio autor.

Figura 17 – Registro da temperatura por tempo pelo *data logger*.



Fonte: Próprio autor.

4.3 Composição Química

A partir das amostras vazadas nos moldes metálicos foi utilizado o equipamento de espectrometria por emissão óptica, modelo Spectrolab, conforme figura 18, para controle da composição química. Para cada amostra foram realizadas duas queimas, sendo a média dos elementos químicos de cada liga exibida na tabela 2.

Figura 18 – Espectrômetro Spectrolab.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 2 – Composição química das ligas. (continua)

(a)

Si (%)	Ti (%)	Sr (ppm)	Cu (%)	Fe (%)	Mn (%)	Mg (%)	Zn (%)	Pb (%)	Sludge (%)	Mn/Fe (%)
6,98	0,07	165	3,03	0,63	0,43	0,32	0,46	0,04	1,54	0,68

(b)

Si (%)	Ti (%)	Sr (ppm)	Cu (%)	Fe (%)	Mn (%)	Mg (%)	Zn (%)	Pb (%)	Sludge (%)	Mn/Fe (%)
7,11	0,20	100	3,13	0,68	0,42	0,30	0,49	0,04	1,58	0,62

(c)

Si (%)	Ti (%)	Sr (ppm)	Cu (%)	Fe (%)	Mn (%)	Mg (%)	Zn (%)	Pb (%)	Sludge (%)	Mn/Fe (%)
7,4	0,03	6	3,01	0,72	0,47	0,38	0,49	0,04	1,73	0,65

(d)

Si (%)	Ti (%)	Sr (ppm)	Cu (%)	Fe (%)	Mn (%)	Mg (%)	Zn (%)	Pb (%)	Sludge (%)	Mn/Fe (%)
10,72	0,15	190	0,19	0,52	0,43	0,36	0,11	0,01	1,43	0,82

Tabela 2 – Composição química das ligas. (continuação)
(e)

Si (%)	Ti (%)	Sr (ppm)	Cu (%)	Fe (%)	Mn (%)	Mg (%)	Zn (%)	Pb (%)	Sludge (%)	Mn/Fe (%)
9,63	0,19	171	0,17	0,45	0,42	0,42	0,08	0,01	1,34	0,94

(f)

Si (%)	Ti (%)	Sr (ppm)	Cu (%)	Fe (%)	Mn (%)	Mg (%)	Zn (%)	Pb (%)	Sludge (%)	Mn/Fe (%)
9,76	0,02	29	0,19	0,55	0,49	0,35	0,06	0,01	1,57	0,89

(g)

Si (%)	Ti (%)	Sr (ppm)	Cu (%)	Fe (%)	Mn (%)	Mg (%)	Zn (%)	Pb (%)	Sludge (%)	Mn/Fe (%)
6,15	0,16	159	3,065	0,46	0,41	0,27	0,23	0,02	1,32	0,91

(h)

Si (%)	Ti (%)	Sr (ppm)	Cu (%)	Fe (%)	Mn (%)	Mg (%)	Zn (%)	Pb (%)	Sludge (%)	Mn/Fe (%)
6,24	0,19	162	3,12	0,48	0,42	0,27	0,28	0,02	1,36	0,88

(i)

Si (%)	Ti (%)	Sr (ppm)	Cu (%)	Fe (%)	Mn (%)	Mg (%)	Zn (%)	Pb (%)	Sludge (%)	Mn/Fe (%)
6,36	0,18	4	3,67	0,54	0,45	0,17	0,65	0,02	1,51	0,82

(j)

Si (%)	Ti (%)	Sr (ppm)	Cu (%)	Fe (%)	Mn (%)	Mg (%)	Zn (%)	Pb (%)	Sludge (%)	Mn/Fe (%)
7,28	0,07	62	3,22	0,68	0,42	0,33	0,50	0,04	1,58	0,62

(k)

Si (%)	Ti (%)	Sr (ppm)	Cu (%)	Fe (%)	Mn (%)	Mg (%)	Zn (%)	Pb (%)	Sludge (%)	Mn/Fe (%)
7,5	0,05	133	0,05	0,17	0,02	0,36	0,02	0,003	0,23	0,13

(l)

Si (%)	Ti (%)	Sr (ppm)	Cu (%)	Fe (%)	Mn (%)	Mg (%)	Zn (%)	Pb (%)	Sludge (%)	Mn/Fe (%)
6,72	0,18	73	0,04	0,17	0,02	0,27	0,02	0,002	0,21	0,1

(m)

Si (%)	Ti (%)	Sr (ppm)	Cu (%)	Fe (%)	Mn (%)	Mg (%)	Zn (%)	Pb (%)	Sludge (%)	Mn/Fe (%)
6,71	0,02	19	0,06	0,17	0,02	0,31	0,02	0,001	0,22	0,11

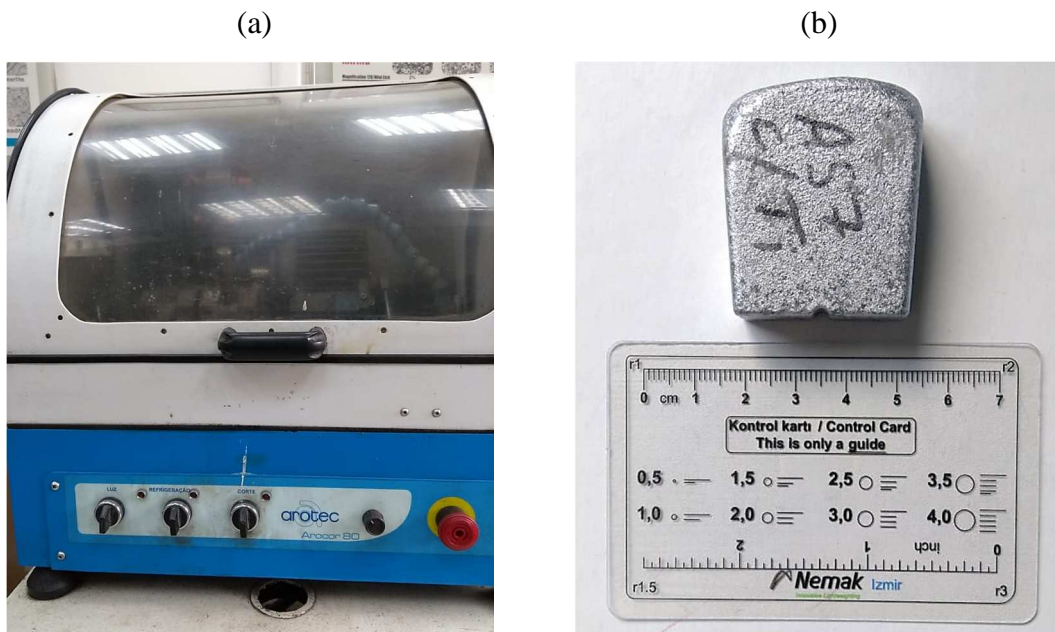
(a) AlSi₇Cu₃Mg padrão; (b) AlSi₇Cu₃Mg com Ti; (c) AlSi₇Cu₃Mg sem Sr; (d) AlSi₁₀Mg(Cu) padrão; (e) AlSi₁₀Mg(Cu) com Ti; (f) AlSi₁₀Mg(Cu) sem Sr; (g) AlSi₆Cu₄ padrão; (h) AlSi₆Cu₄ com Ti; (i) AlSi₆Cu₄ sem Sr; (j) AlSi₆Cu₄ sem Ti; (k) A356.0 padrão; (l) A356.0 com Ti; (m) A356.0 sem Sr;

Fonte: Próprio autor.

4.4 Caracterização Macro e Microestrutural

Para a investigação do refinamento do tamanho de grão com a adição de Ti e da modificação da morfologia do eutético com a adição de Sr foram quebrados os copinhos de areia que deram origem às diferentes amostras. Cada amostra foi então dividida ao meio possuindo largura igual a 3,5 cm e comprimento de 4 cm com a utilização da cortadora metalográfica Arotec, modelo COR80, conforme figura 19. Uma metade foi utilizada na caracterização macroestrutural, para análise qualitativa do tamanho de grão e a outra metade na caracterização microestrutural, para avaliação da morfologia do eutético.

Figura 19 – Etapa do corte das amostras.



(a) cortadora metalográfica Arotec e (b) amostra cortada.
Fonte: Próprio autor.

4.4.1 Macroestrutura – tamanho de grão

As amostras cortadas na cortadora metalográfica Arotec foram preparadas para a análise macroestrutural de acordo com procedimento convencional: lixamento manual com a utilização de lixas de granulometria #180, #320 e #1000 e polimento com solução de diamante $1\mu\text{m}$ e sílica coloidal de $0,3\mu\text{m}$, utilizando-se dos panos de polimento MasterTex e ChemoMet, ambos da marca Buehler, em politriz metalográfica Arotec, modelo AROPOL 2V, conforme figura 20. Posteriormente, as amostras foram submetidas ao ataque químico com o reativo Keller, sendo

essa solução composta de 10mL de ácido fluorídrico, 15mL de ácido clorídrico, 25mL de ácido nítrico e 50mL de água destilada.

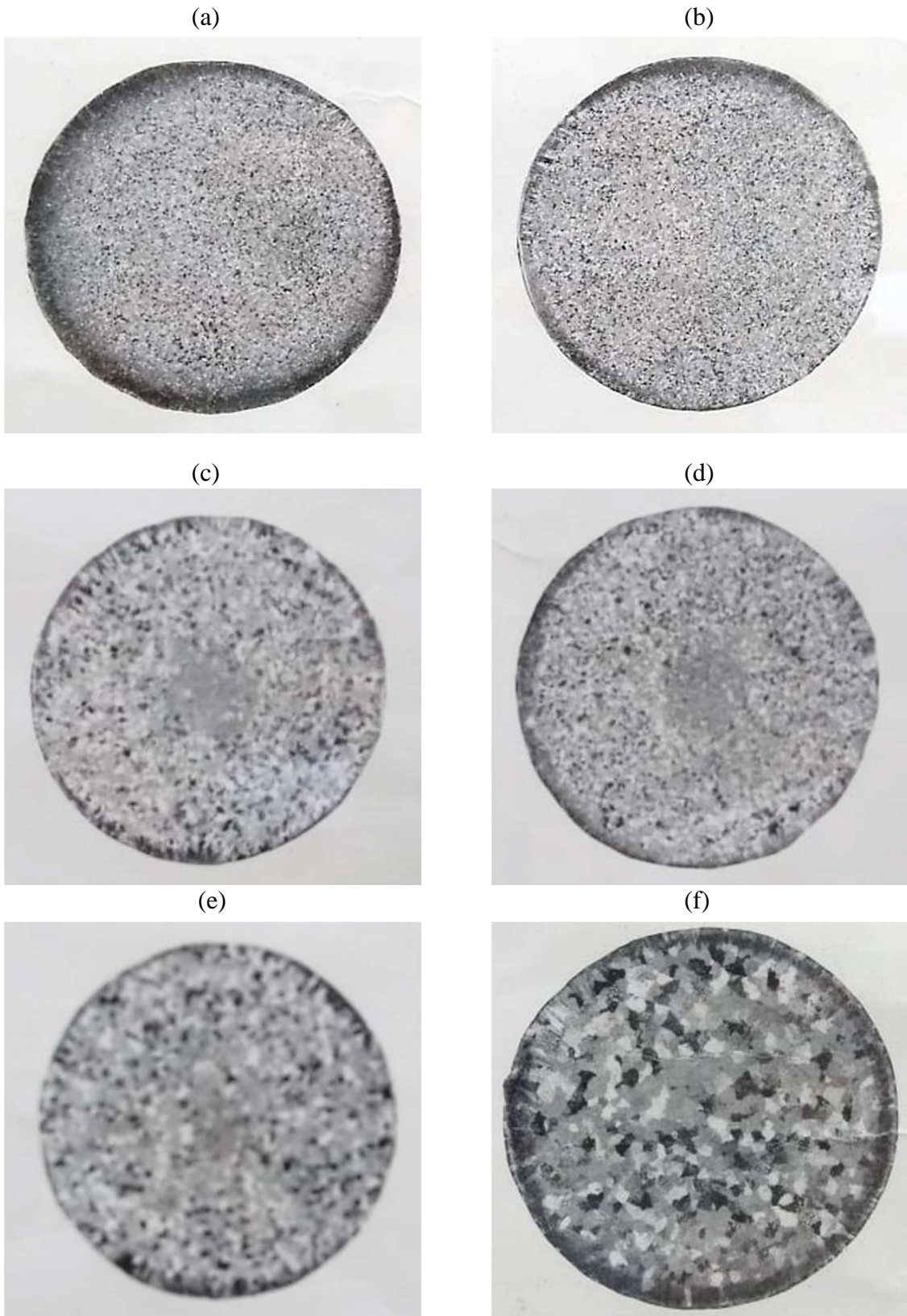
Figura 20 – Politriz metalográfica Arotec.



Fonte: Próprio autor.

Para avaliação do nível de refinamento do tamanho de grão, as amostras, após ataque químico foram comparadas a olho nu com o *chart* da *American Foundry Society* retirado da norma ASTM E112-13 (2013) para ligas hipoeutéticas, ilustrado na figura 21. A classificação é baseada em seis níveis distintos do tamanho de grão

Figura 21 – Tamanho de grão conforme *chart* AFS.



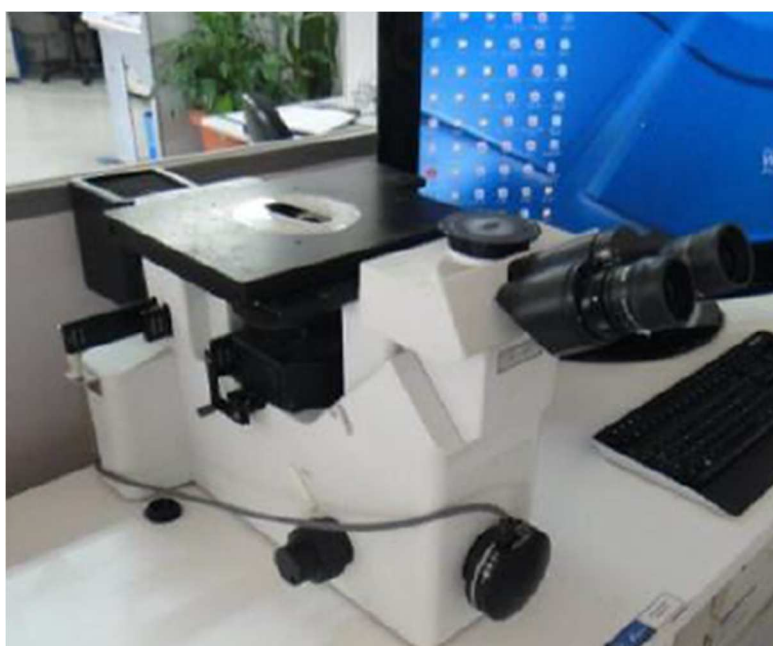
(a) nível 1: extremamente fino; (b) nível 2: fino; (c) nível 3: médio; (d) nível 4: grande; (e) nível 5: grosseiro; (f) nível 6: extremamente grosseiro.

Fonte: ASTM E112-13 (2013).

4.4.2 Microestrutura – morfologia do eutético

A preparação para análise microestrutural se deu da mesma forma da preparação micrográfica, item 4.4.1, diferenciando-se apenas no ataque químico. Para a análise microestrutural, foi realizado o ataque químico com reagente de solução aquosa de ácido fluorídrico 0,5%. Para a análise por microscopia óptica foi utilizado um microscópio óptico invertido Olympus, modelo GX51, com sistema de aquisição de imagens ANALYSISdocu, conforme figura 22.

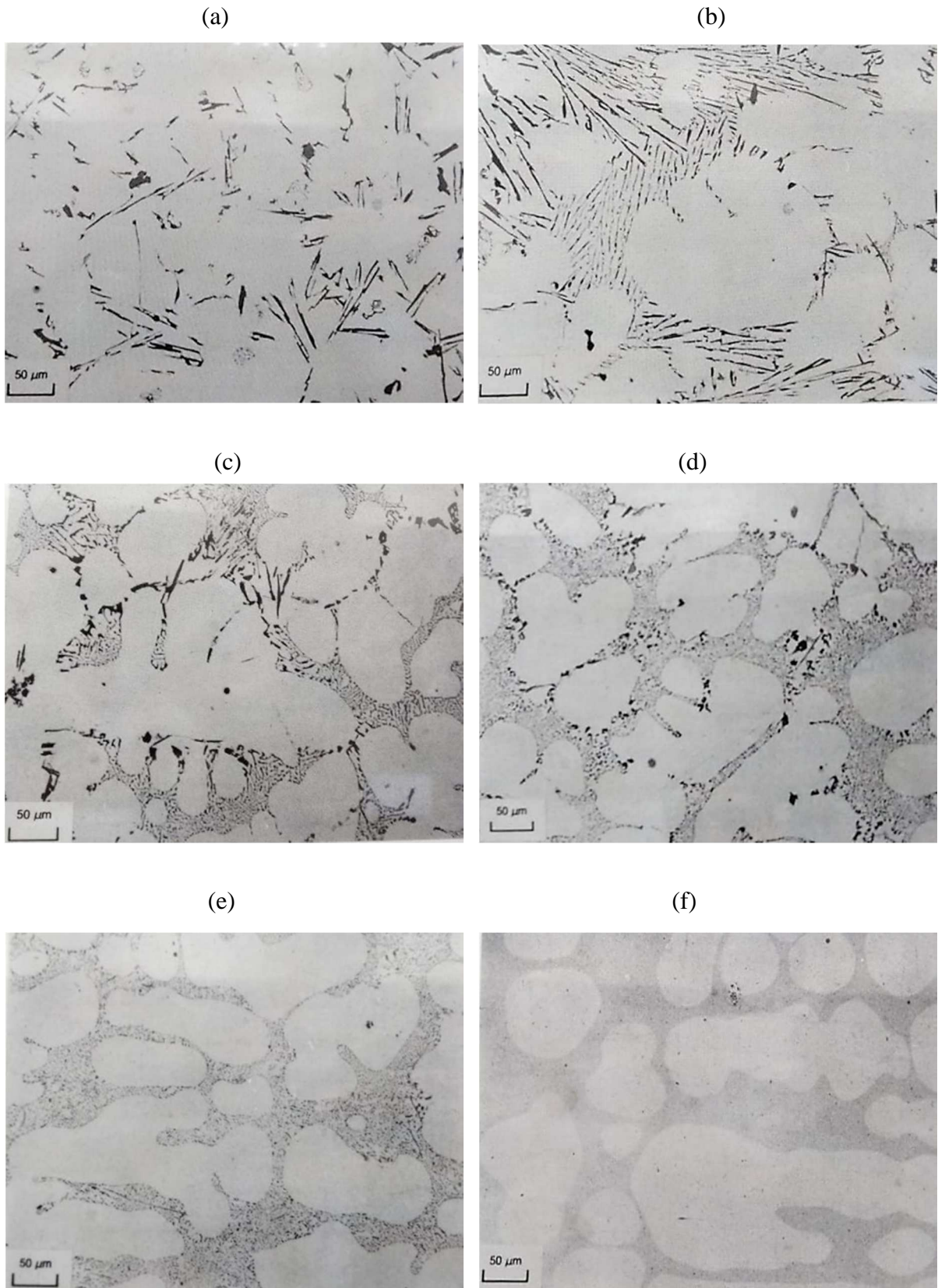
Figura 22 – Microscópio óptico invertido Olympus.



Fonte: Próprio autor.

Para avaliação do nível de modificação do eutético Al-Si foi realizada uma ampliação de 200x com o microscópio Olympus, as imagens foram comparadas com o *chart* da *American Foundry Society* retirado da norma ASTM E112-13 (2013) para ligas hipoeutéticas, ilustrado na figura 23. A classificação é baseada em seis níveis distintos do tamanho das partículas de silício do eutético.

Figura 23 – Nível de modificação do eutético Al-Si conforme *chart* AFS.



(a) nível 1: acicular; (b) nível 2: lamelar; (c) nível 3: parcialmente modificado, ainda lamelar; (d) nível 4: modificado, parcialmente globular; (e) nível 5: globular e (f) nível 6: extremamente globular.
Fonte: ASTM E112-13 (2013).

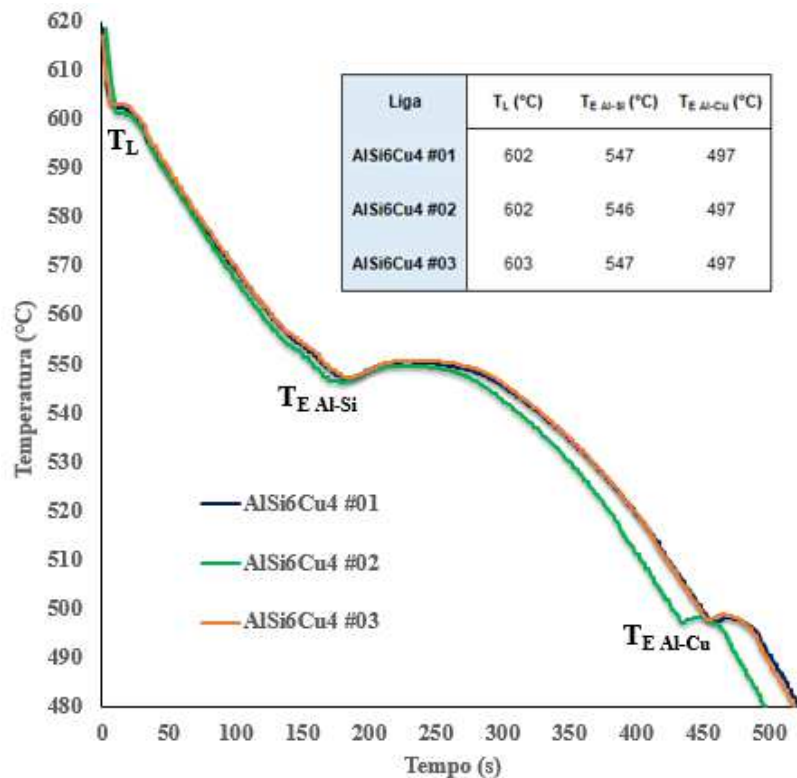
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Curvas de Solidificação

5.1.1 Certificação do método

A repetibilidade quanto ao uso das curvas de solidificação foi avaliada a partir do teste com uso de três vazamentos da liga AlSi_6Cu_4 . Os dados de temperatura *liquidus* (T_L), temperatura do eutético rico em silício ($T_{E \text{ Al-Si}}$) e temperatura do eutético rico em cobre ($T_{E \text{ Al-Cu}}$) podem ser observados na figura 24:

Figura 24 – Curvas de solidificação para os três vazamentos da liga AlSi_6Cu_4 .



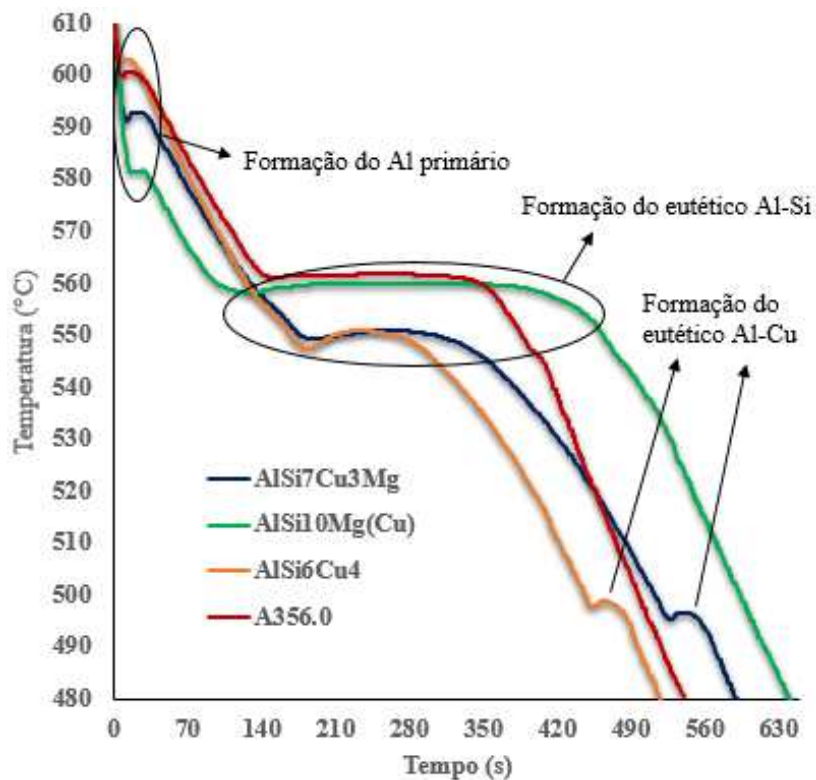
Fonte: Próprio autor.

É possível observar na figura 24 que há um pequeno deslocamento no eixo do tempo para a curva da liga AlSi_6Cu_4 #02, possivelmente devido a um volume menor da amostra vazada. Como o foco do estudo é a comparação dos valores de temperatura (eixo y), pode se afirmar que o método utilizado apresenta a repetibilidade esperada, já que foi identificado que os dados de temperatura para cada ponto a ser estudado nas curvas (T_L , $T_{E \text{ Al-Si}}$ e $T_{E \text{ Al-Cu}}$) apresentaram similaridade suficiente, variando em apenas 1°C, portanto se faz necessário apenas um vazamento para cada liga do presente trabalho.

5.1.2 Ligas $AlSi_7Cu_3Mg$, $AlSi_{10}Mg(Cu)$, $AlSi_6Cu_4$ e A356.0 padrões

Na figura 25 é possível identificar as principais diferenças entre as quatro ligas padrões investigadas no presente trabalho. Os teores de silício e cobre, T_L , $T_{E\ Al-Si}$, $T_{E\ Al-Cu}$ e o intervalo de solidificação de temperatura ΔT_S ($T_L - T_{E\ Al-Si}$) foram identificados na tabela 3. É importante destacar que para as ligas $AlSi_7Cu_3Mg$ e $AlSi_6Cu_4$ aplica-se o diagrama de fases ternário Al-Si-Cu e para as ligas $AlSi_{10}Mg(Cu)$ e A356.0 o diagrama binário por essas ligas conterem cobre residual.

Figura 25 – Curvas de solidificação das ligas $AlSi_7Cu_3Mg$, $AlSi_{10}Mg(Cu)$, $AlSi_6Cu_4$ e A356.0 padrões.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 3 – Dados referentes às ligas padrões vazadas.

Ligas	%Si	%Cu	T_L (°C)	$T_{E\ Al-Si}$ (°C)	ΔT_S (°C)	$T_{E\ Al-Cu}$ (°C)
$AlSi_7Cu_3Mg$	6,98	3,03	591	549	42	496
$AlSi_{10}Mg(Cu)$	10,72	0,19	582	558	23	-
$AlSi_6Cu_4$	6,15	3,06	603	548	56	498
A356.0	7,5	0,05	600	561	39	-

Fonte: Próprio autor.

Durante a formação do alumínio primário, é possível identificar na figura 25 que a menor T_L foi observada para a liga $AlSi_{10}Mg(Cu)$ (582 °C), a explicação é dada pelo teor de silício, essa liga apresenta o maior valor (10,72%). O aumento do percentual de silício abaixa a temperatura de fusão de ligas hipoeutéticas, como pode ser confirmado no diagrama da figura 1. A liga $AlSi_6Cu_4$ apresentou a maior T_L , já que esta possui o menor teor de silício (6,15%). Comparando as ligas $AlSi_7Cu_3Mg$ e A356.0, consegue-se observar que apesar da liga A356.0 apresentar maior teor de silício, esta apresenta uma T_L maior, tal fato pode ser explicado pelo efeito combinado com o cobre. O cobre também atua na diminuição da T_L em ligas ternárias, como no caso da liga $AlSi_7Cu_3Mg$ que apresenta 3,03% de cobre, muito maior que o cobre residual (0,05%) da liga A356.0.

Na segunda parte da curva, formação do eutético Al-Si, é possível observar que as ligas $AlSi_{10}Mg(Cu)$ e A356.0, apresentam maiores valores de $T_{E\ Al-Si}$, 558 e 561°C respectivamente, quando comparadas com as ligas $AlSi_7Cu_3Mg$ e $AlSi_6Cu_4$ (549 e 548°C), isso se deve ao alto teor de cobre das ligas ternárias $AlSi_7Cu_3Mg$ e $AlSi_6Cu_4$, este elemento favorece a diminuição da temperatura do eutético Al-Si.

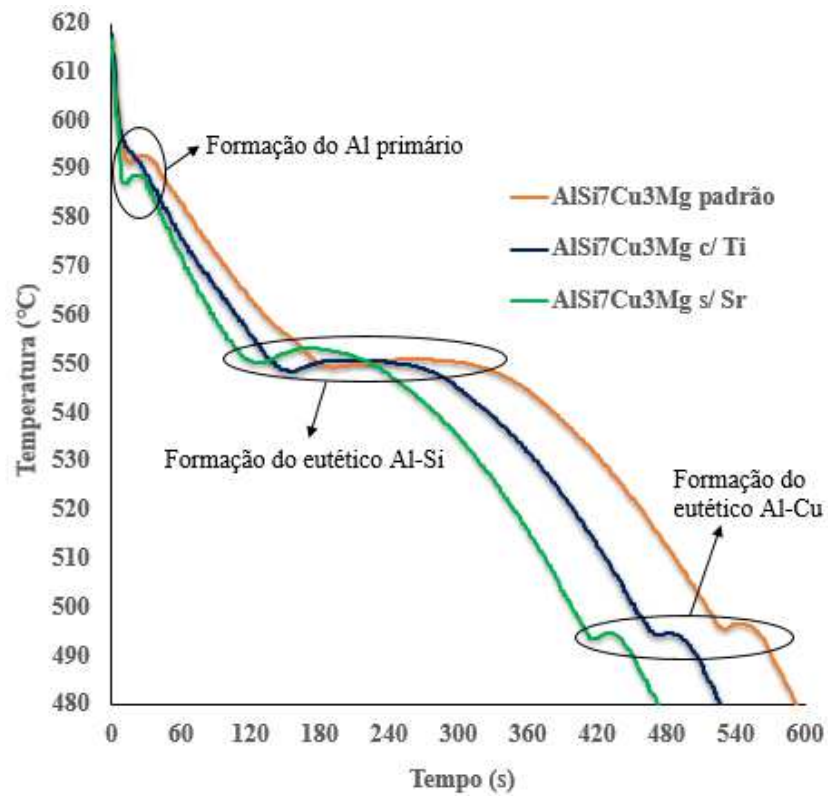
A liga $AlSi_6Cu_4$ apresentou o maior intervalo de solidificação de temperatura (ΔTS) e a liga $AlSi_{10}Mg(Cu)$ o menor. Esse valor dá um indício da alimentação das ligas de alumínio na fundição, isto é, para uma mesma T_L , quanto menor o ΔTS , maior vai ser a temperatura em que o metal inicia a solidificação do eutético e, portanto, menor a capacidade de alimentação.

Por fim, na terceira e última parte da curva é observado as mudanças nos formatos das curvas das ligas $AlSi_7Cu_3Mg$ e $AlSi_6Cu_4$ devido à formação do eutético rico em cobre, essa etapa não é identificada nas ligas A356.0 e $AlSi_{10}Mg(Cu)$ pois estas apresentam teores de cobre residuais.

5.1.3 Ligas $AlSi_7Cu_3Mg$, $AlSi_{10}Mg(Cu)$, $AlSi_6Cu_4$ e A356.0 com diferentes combinações de titânio e estrôncio

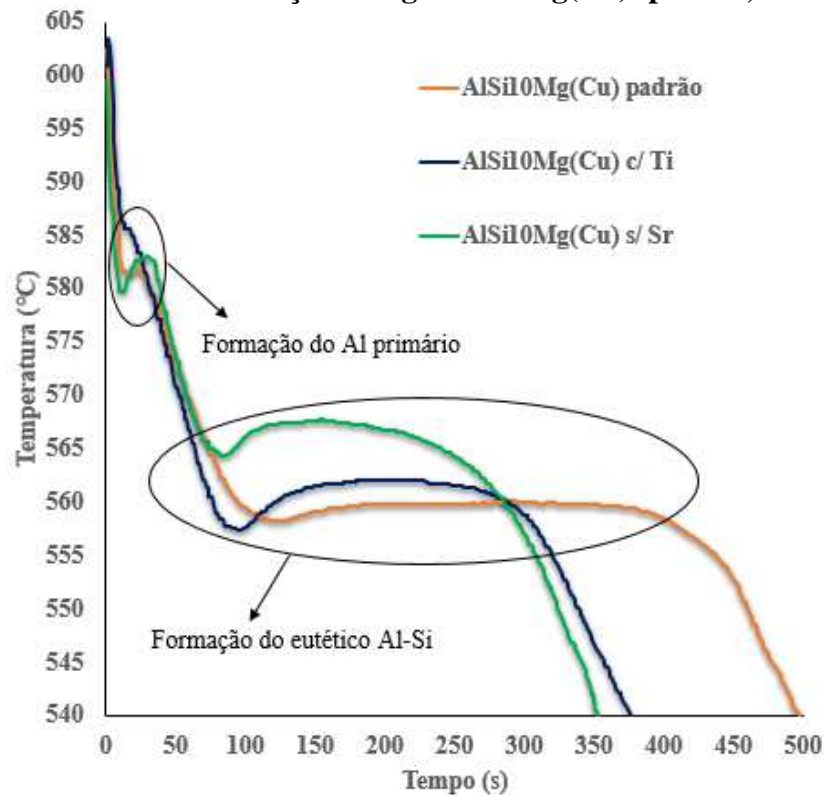
Nas figuras 26 a 29 é possível identificar as curvas de solidificação para as diferentes ligas com a variação dos teores de Ti e Sr. Pode se afirmar que ao alterar o teor de Ti e Sr nas ligas, obtém-se diferentes temperaturas *liquidus*, na região de formação do alumínio primário, e diferentes temperaturas do eutético Al-Si, na região de formação do eutético rico em silício. Essas alterações serão evidenciadas nos próximos capítulos.

Figura 26 – Curvas de solidificação da liga $\text{AlSi}_7\text{Cu}_3\text{Mg}$: padrão, com Ti e sem Sr.



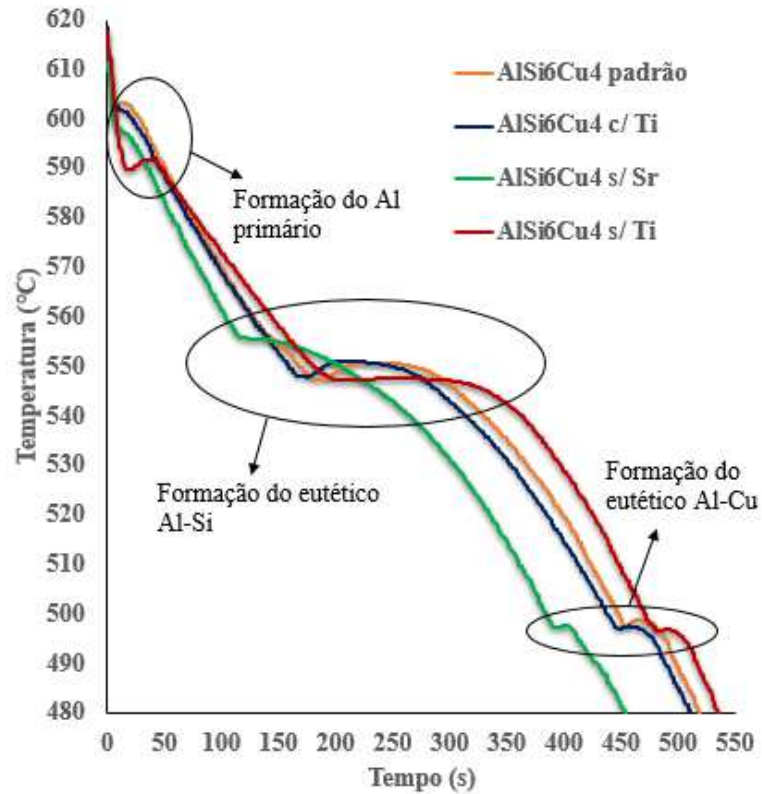
Fonte: Próprio autor.

Figura 27 – Curvas de solidificação da liga $\text{AlSi}_{10}\text{Mg}(\text{Cu})$: padrão, com Ti e sem Sr.



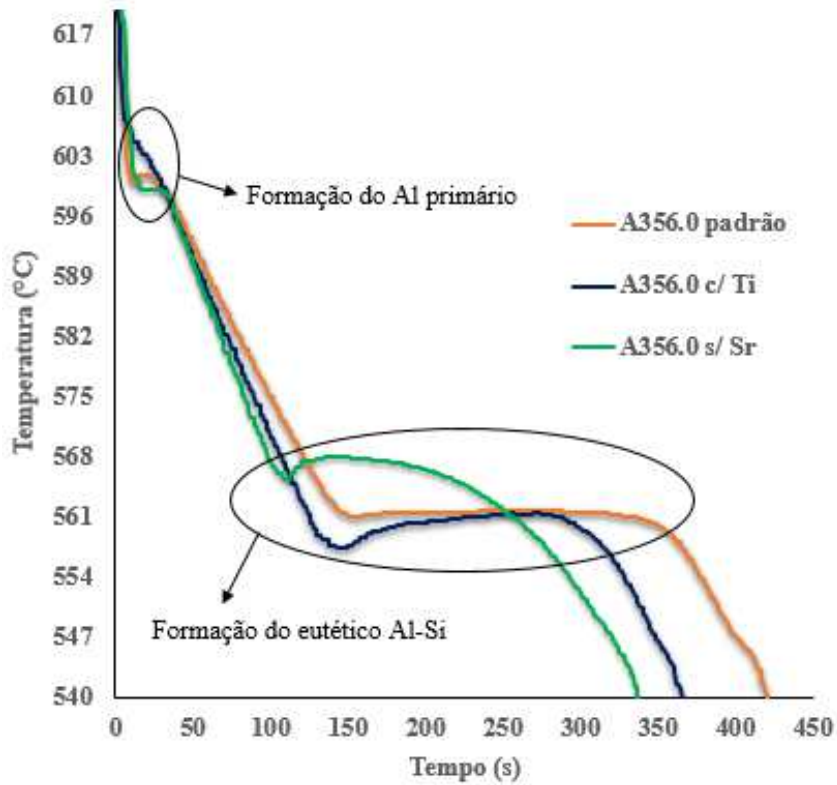
Fonte: Próprio autor.

Figura 28 – Curvas de solidificação da liga AlSi₆Cu₄: padrão, com Ti, sem Sr e sem Ti.



Fonte: Próprio autor.

Figura 29 – Curvas de solidificação da liga A356.0: padrão, com Ti e sem Sr.



Fonte: Próprio autor.

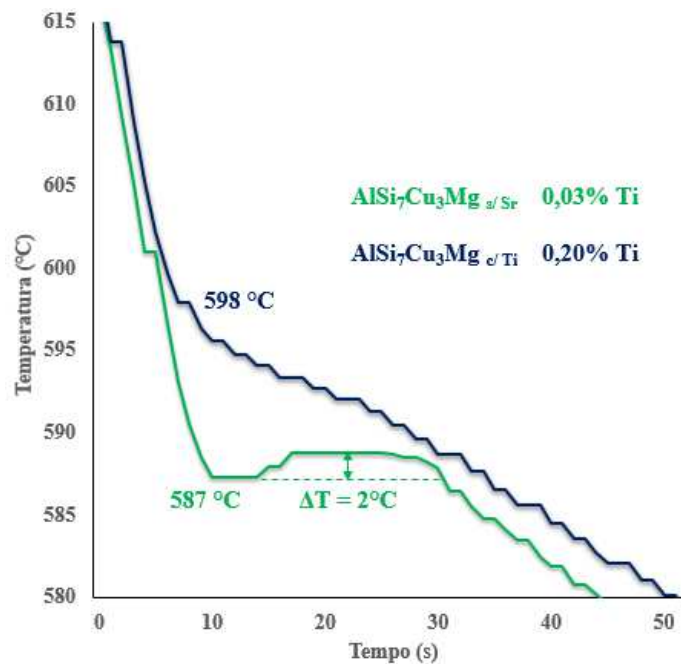
5.2 Efeito do Titânio como Refinador do Tamanho de Grão nas Ligas

Como mencionado, o titânio foi utilizado como refinador do tamanho de grão já que possui um alto potencial de nucleação. Conforme Bäckerud, Chai e Tamminen (1990), devido a formação dessa alta quantidade de núcleos não é necessário um alto teor de super-resfriamento para as partículas serem ativas e iniciar a solidificação do Al primário. Logo, em uma curva de solidificação, a recalescência, isto é, a diferença entre a temperatura máxima e a temperatura de super-resfriamento da etapa da formação do Al primário é diminuída ou até mesmo eliminada com a adição do titânio.

Nas figuras 30 e 31 é possível identificar o efeito que a adição do titânio provoca no formato das curvas de solidificação das ligas $AlSi_7Cu_3Mg$ e $AlSi_6Cu_4$ relativo à formação do alumínio primário. Para a liga $AlSi_7Cu_3Mg$ com teor de 0,03% de Ti é observado uma recalescência de $2^\circ C$, enquanto com 0,20% de Ti essa recalescência é eliminada. O mesmo efeito é visto para a liga $AlSi_6Cu_4$, em que a recalescência ($2^\circ C$) é removida quando o teor de Ti da liga $AlSi_{10}Mg(Cu)$ passa de 0,07% para 0,19%.

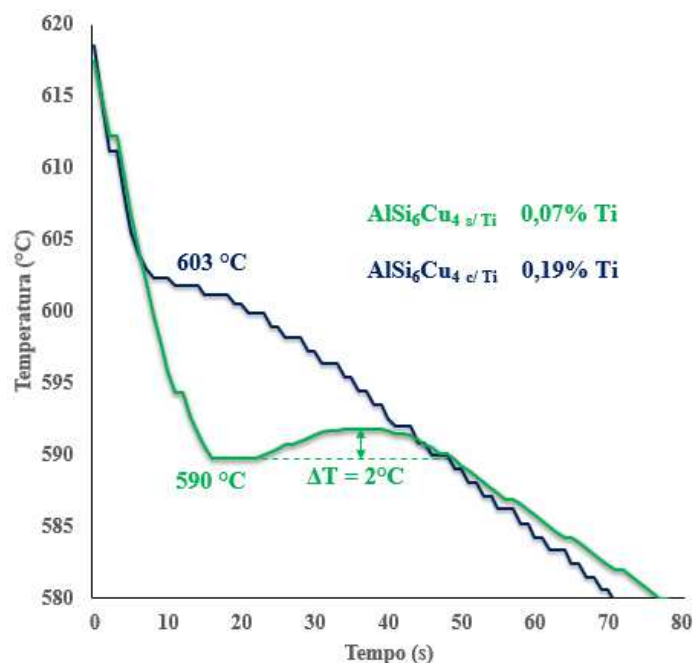
Outro fato observado é o aumento da T_L com o aumento do teor de Ti, esta passa de $587^\circ C$ para $598^\circ C$ na liga $AlSi_7Cu_3Mg$ e de $590^\circ C$ para $603^\circ C$ na liga $AlSi_6Cu_4$, confirmando o que foi observado na literatura. Djurdjević, Odanović e Pavlović-Krstić (2010), também mostraram em seus estudos que com a adição de titânio, diminui-se a recalescência e eleva-se a temperatura *liquidus* na etapa de formação do alumínio primário em curvas de solidificação.

Figura 30 – Parte da curva de solidificação referente à formação do alumínio primário da liga $\text{AlSi}_7\text{Cu}_3\text{Mg}$ com 0,03 e 0,20% de Ti.



Fonte: Próprio autor.

Figura 31 – Parte da curva de solidificação referente à formação do alumínio primário da liga AlSi_6Cu_4 com 0,07 e 0,19% de Ti.

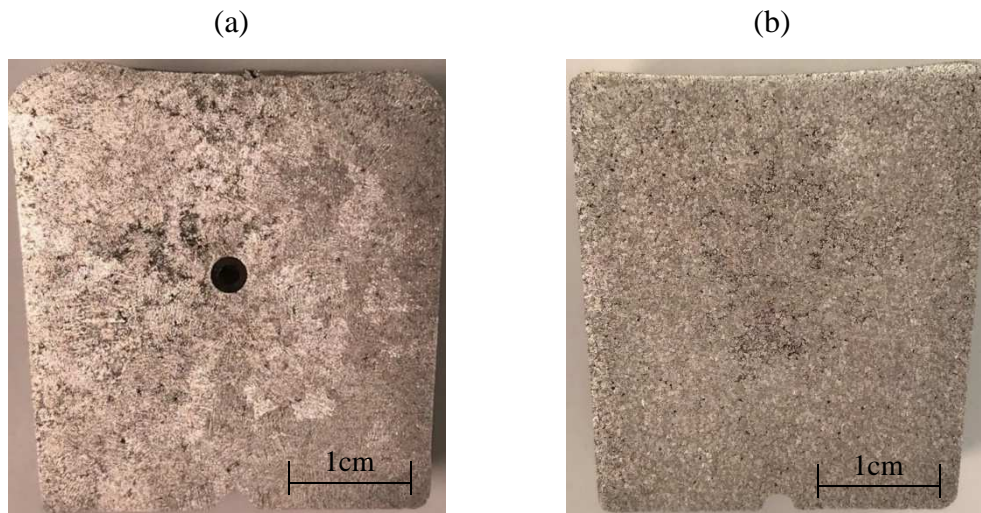


Fonte: Próprio autor.

Nas figuras 32 e 33 é possível afirmar que o titânio realmente atuou como refinador do tamanho de grão, como foi indicado pelas curvas de solidificação das ligas $\text{AlSi}_7\text{Cu}_3\text{Mg}$ e AlSi_6Cu_4 . As

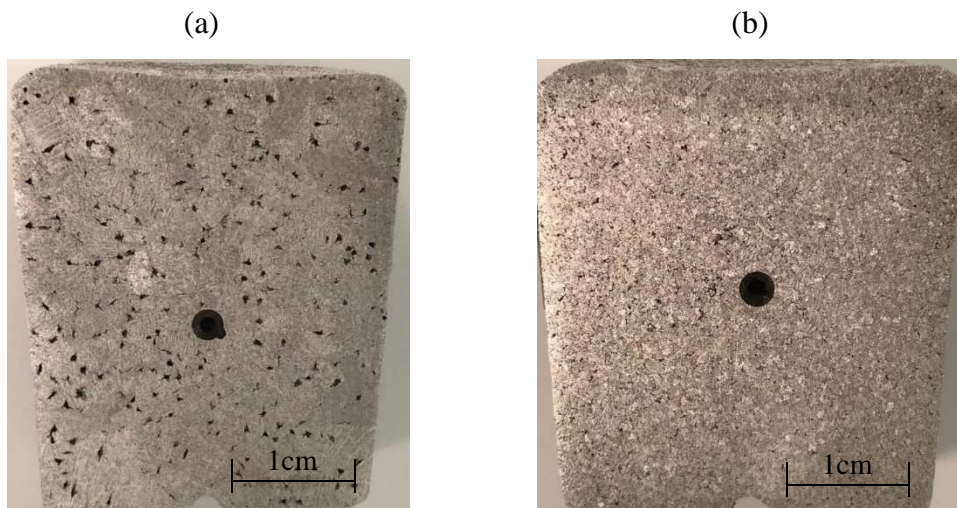
ligas passaram de um tamanho de grão extremamente grosseiro (nível 6) para tamanho médio (nível 3) com o aumento do teor de Ti. Também foi observado na macroestrutura da liga AlSi_6Cu_4 , figura 33 (a), a presença de porosidades do tipo *salt and pepper* devido à alta concentração de hidrogênio, nessa amostra em específico não houve tratamento com degasagem antes da coleta.

Figura 32 – Macroestrutura da liga $\text{AlSi}_7\text{Cu}_3\text{Mg}$.



(a) 0,03% de Ti e (b) 0,20% de Ti
Fonte: Próprio autor.

Figura 33 – Macroestrutura da liga AlSi_6Cu_4 .

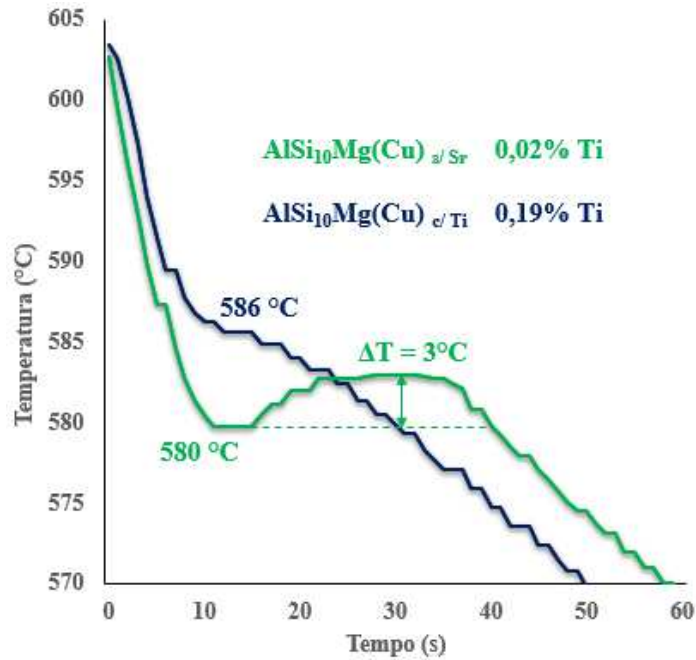


(a) 0,07% de Ti e (b) 0,19% de Ti
Fonte: Próprio autor.

Para as ligas $\text{AlSi}_{10}\text{Mg}(\text{Cu})$ e A356.0 foi identificado o mesmo efeito das ligas anteriores. Pode ser observado na figura 34 que o aumento do teor de Ti de 0,02% para 0,19% na liga $\text{AlSi}_{10}\text{Mg}(\text{Cu})$ eliminou a recalcência de 3°C e elevou a T_L de 580 para 586°C. Para a liga

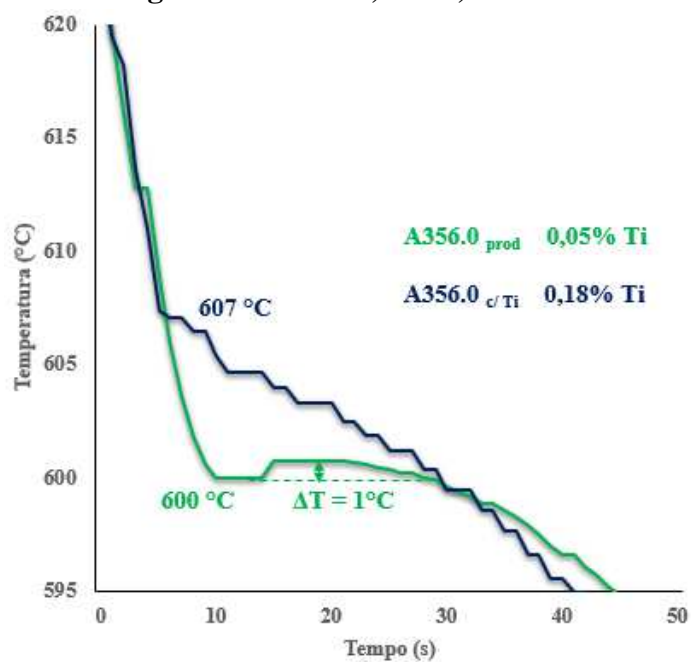
A356.0, foi observado na figura 35 que com o aumento do teor de Ti de 0,05% para 0,18% houve aumento da T_L de 600 para 607°C e a eliminação da recalescência de 1°C.

Figura 34 – Parte da curva de solidificação referente à formação do alumínio primário da liga $AlSi_{10}Mg(Cu)$ com 0,02 e 0,19% de Ti.



Fonte: Próprio autor.

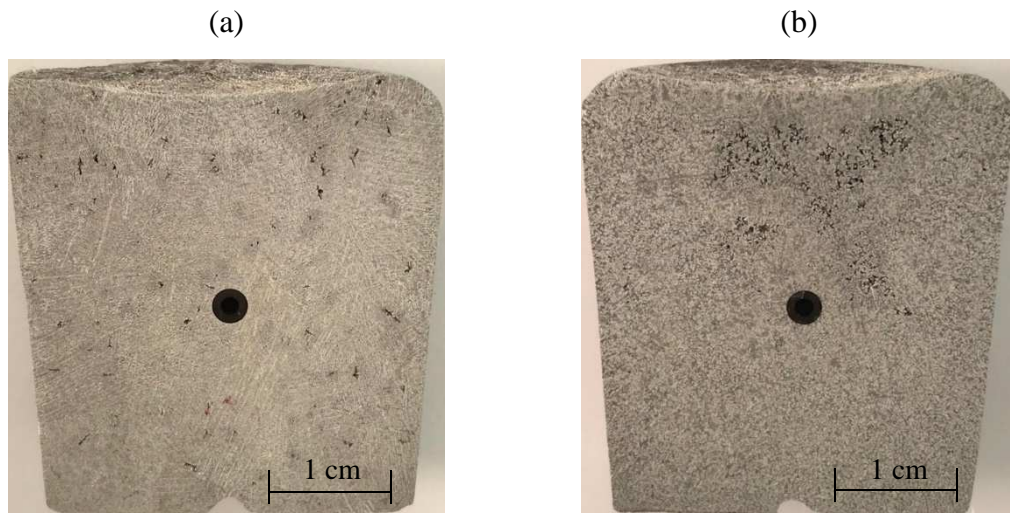
Figura 35 – Parte da curva de solidificação referente à formação do alumínio primário da liga A356.0 com 0,05 e 0,18% de Ti.



Fonte: Próprio autor.

O refinamento do tamanho de grão das ligas $AlSi_{10}Mg(Cu)$ e A356.0 com o aumento do teor de Ti foi confirmado nas figuras 36 e 37. Para a liga $AlSi_{10}Mg(Cu)$, passou de um nível 4 (tamanho de grão grande) com 0,02% de Ti para nível 2 (tamanho fino) com 0,19% de Ti. No caso da liga A356.0 houve mudança de um nível 5, tamanho de grão grosseiro, para nível 2, tamanho fino, quando teve um incremento de 0,05% para 0,18% de Ti.

Figura 36 – Macroestrutura da liga $AlSi_{10}Mg(Cu)$.



(a) 0,02% de Ti e (b) 0,19% de Ti
Fonte: Próprio autor.

Figura 37 – Macroestrutura da liga A356.0.



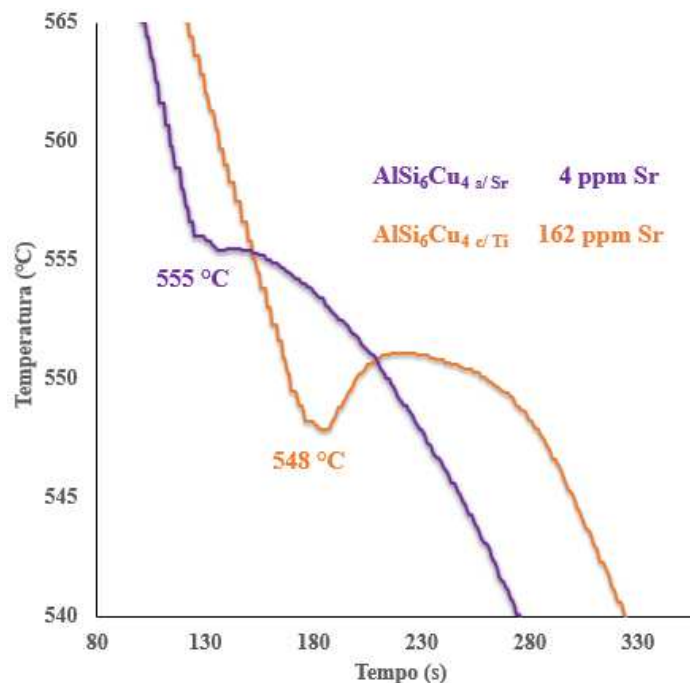
(a) 0,07% de Ti e (b) 0,19% de Ti
Fonte: Próprio autor.

5.3 Efeito do Estrôncio como Modificador da Morfologia do Eutético nas Ligas

Como mencionado anteriormente, o estrôncio foi utilizado neste trabalho como modificador da morfologia do eutético. De acordo com o estudo de Djurdjević, Odanović e Pavlović-Krstić (2010), um indicativo que a morfologia foi realmente alterada é a modificação no formato da curva de solidificação na etapa de formação do eutético rico em silício. Quando ocorre a modificação, é observado que a $T_{E\text{ Al-Si}}$ é diminuída.

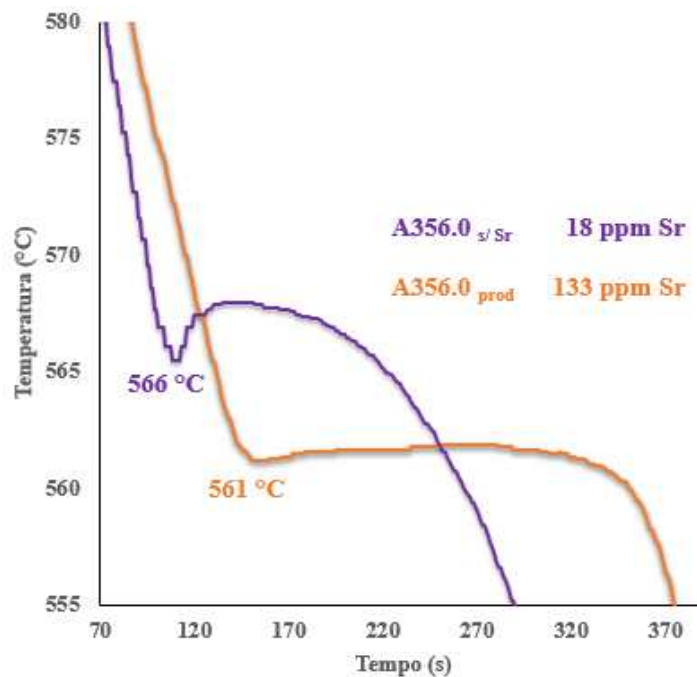
Nas figuras 38 e 39 é possível identificar o efeito que a adição do estrôncio provoca no formato das curvas de solidificação das ligas AlSi_6Cu_4 e A356.0 relativo à formação do eutético rico em silício. Para a liga AlSi_6Cu_4 , observa-se na figura 38 que com o aumento do teor de Sr de 4 para 162 ppm a $T_{E\text{ Al-Si}}$ diminui de 555°C para 548°C . Já na liga A356.0, figura 39, o aumento do teor de Sr de 18 para 133 ppm provoca a diminuição da temperatura do eutético Al-Si de 566°C para 561°C .

Figura 38 – Parte da curva de solidificação referente à formação do eutético Al-Si da liga AlSi_6Cu_4 com 4 e 162 ppm de Sr.



Fonte: Próprio autor.

Figura 39 – Parte da curva de solidificação referente à formação do eutético Al-Si da liga A356.0 com 18 e 133 ppm de Sr.



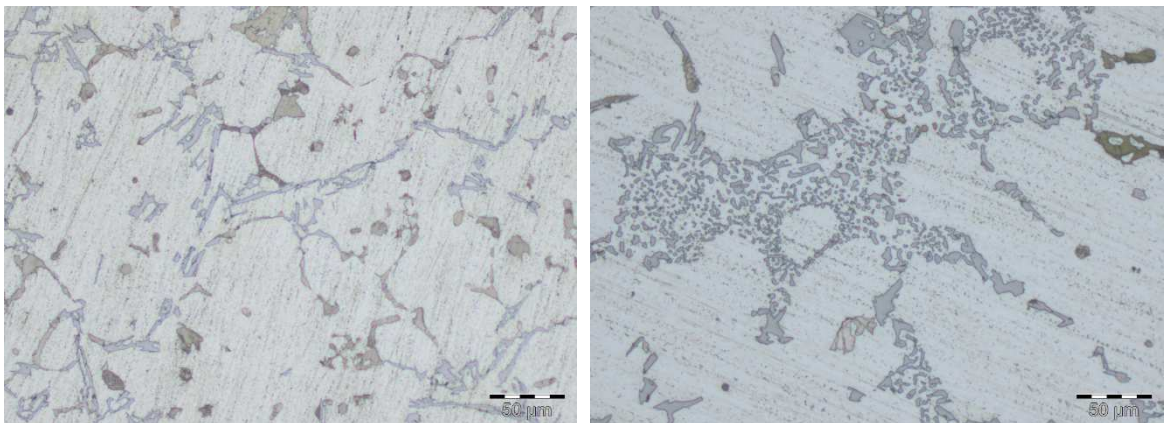
Fonte: Próprio autor.

Nas figuras 40 e 41 é possível confirmar que o estrôncio realmente atuou como modificador da estrutura do eutético, como observado no estudo de Djurdjevic et al. (2009), os autores comprovaram que o aumento do teor de estrôncio gera modificações na microestrutura das ligas de alumínio. As morfologias do eutético das ligas AlSi₆Cu₄ e A356.0 passaram de acicular (nível 1) para modificada, parcialmente globular (nível 4).

Figura 40 – Microestrutura da liga AlSi₆Cu₄.

(a)

(b)



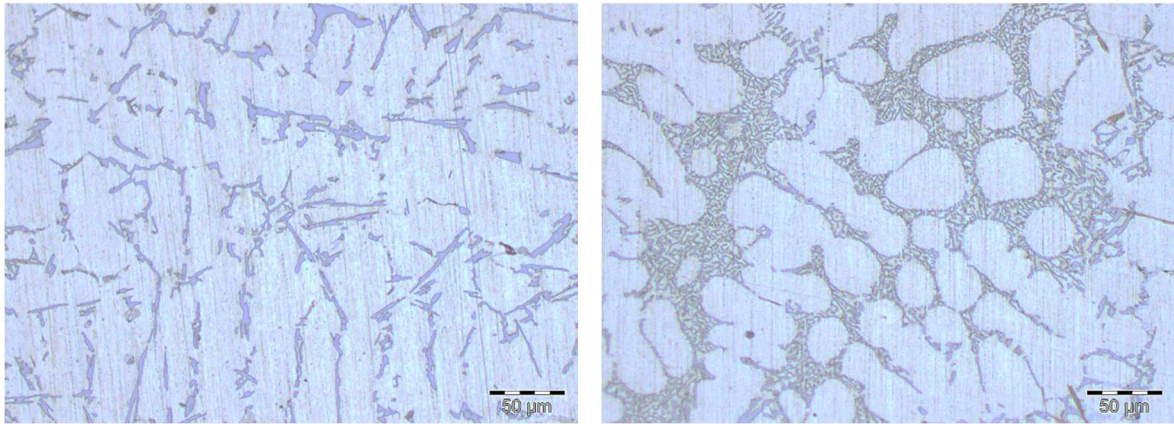
(a) 4 ppm de Sr e (b) 162 ppm de Sr.

Fonte: Próprio autor.

Figura 41 – Microestrutura da liga A356.0.

(a)

(b)

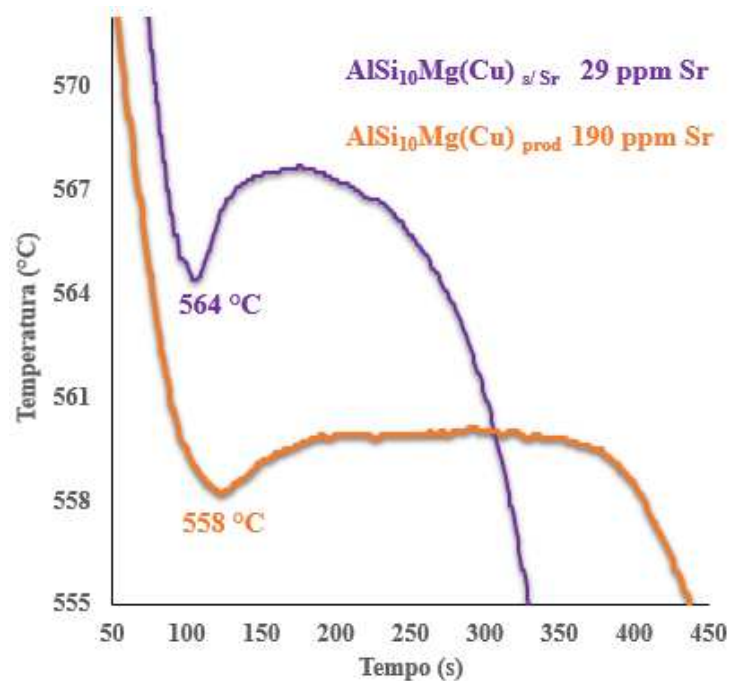


(a) 18 ppm de Sr e (b) 133 ppm de Sr.

Fonte: Próprio autor.

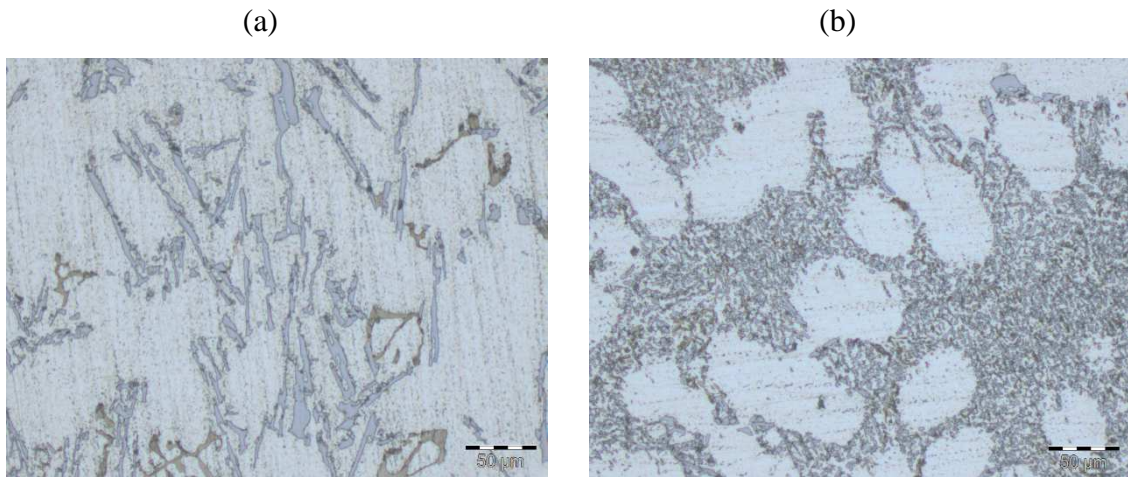
Da mesma forma que nas ligas $AlSi_6Cu_4$ e A356.0, pode ser observado na figura 42 uma redução da $T_{E\ Al-Si}$ da liga $AlSi_{10}Mg(Cu)$ com o aumento do teor de Sr. A temperatura passou de $558^\circ C$ para $564^\circ C$ com o incremento do teor de Sr de 29 para 190 ppm. Na figura 43 observa-se a modificação da morfologia do eutético, esta passou de acicular (nível 1) com 29 ppm de Sr para globular (nível 5) com 190 ppm de Sr.

Figura 42 – Parte da curva de solidificação referente à formação do eutético Al-Si da liga $AlSi_{10}Mg(Cu)$ com 29 e 190 ppm de Sr.



Fonte: Próprio autor.

Figura 43 – Microestrutura da liga $\text{AlSi}_{10}\text{Mg}(\text{Cu})$.

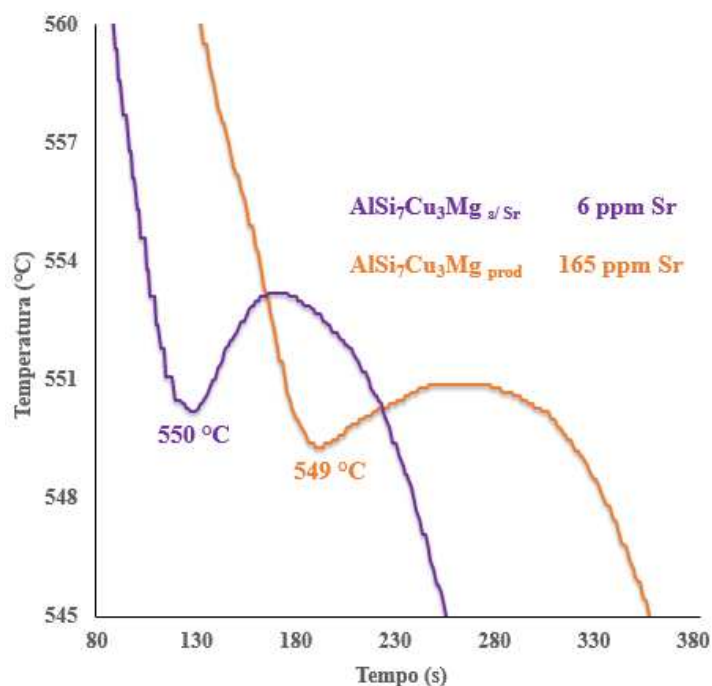


(a) 29 ppm de Sr e (b) 190 ppm de Sr.

Fonte: Próprio autor.

No caso da liga $\text{AlSi}_7\text{Cu}_3\text{Mg}$, é possível identificar na figura 44 que as temperaturas do eutético relativo ao Al-Si são bem similares, ou seja, o incremento de Sr de 6 ppm para 165 ppm não influenciou na diminuição da temperatura do eutético. Uma provável explicação é que a taxa de resfriamento utilizada no método do trabalho foi suficientemente alta para modificar a morfologia do eutético da liga $\text{AlSi}_7\text{Cu}_3\text{Mg}$ e com isso abaixar a temperatura do eutético da liga com Sr residual.

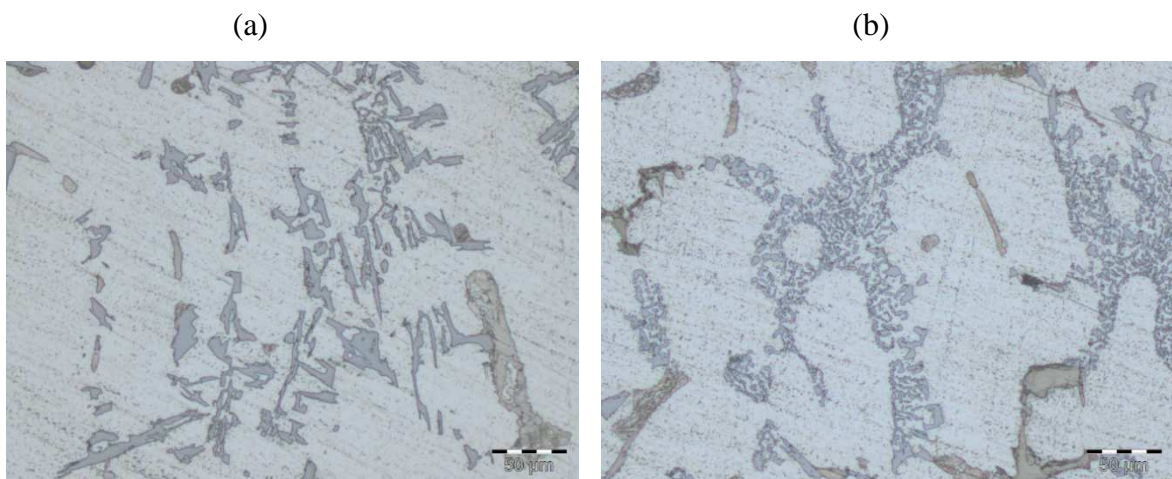
Figura 44 – Parte da curva de solidificação referente à formação do eutético Al-Si da liga $\text{AlSi}_7\text{Cu}_3\text{Mg}$ com 6 e 165 ppm de Sr.



Fonte: Próprio autor.

É possível perceber na figura 45 que a liga $\text{AlSi}_7\text{Cu}_3\text{Mg}$ com 6 ppm de Sr apresentava morfologia lamelar do eutético (nível 2), diferenciando-se assim das ligas anteriores que apresentaram morfologia acicular (nível 1) com teor baixo de Sr. Esse pode ser o motivo das temperaturas do eutético com Sr baixo e alto serem próximas na curva de solidificação. A diferença de temperatura do eutético entre uma liga com morfologia modificada e lamelar é menor do que a observada entre uma morfologia modificada e uma acicular, como foi visto nas ligas anteriores. Entretanto, pode ser observado na figura 45 (b) que ainda foi possível um refinamento com o aumento para 165 ppm de Sr, chegando em uma morfologia modificada, parcialmente globular (nível 4).

Figura 45 – Microestrutura da liga $\text{AlSi}_7\text{Cu}_3\text{Mg}$.



(a) 6 ppm de Sr e (b) 165 ppm de Sr.
Fonte: Próprio autor.

É possível afirmar diante dos resultados obtidos que quando as ligas investigadas possuíam Ti baixo (entre 0,02 e 0,07%), estas apresentaram tamanho de grão grande até extremamente grosseiro. Com Ti alto (entre 0,18 e 0,20%), o tamanho de grão foi refinado, chegando de médio até fino. Ao comparar o nível de modificação da morfologia do eutético, foi possível constatar que com Sr baixo (entre 4 e 29 ppm), as ligas apresentavam morfologia acicular (menos refinada), com exceção da liga $\text{AlSi}_7\text{Cu}_3\text{Mg}$ que apresentou morfologia lamelar. Já com Sr alto (entre 133 e 190 ppm) houve modificação da morfologia, chegando de um nível parcialmente globular até globular.

Normalmente, para atingimento dos requisitos de tamanho de grão e modificação da morfologia do eutético em um determinado produto, o cliente faz uma associação com o teor de titânio e estrôncio e, portanto, fornece a especificação da composição química da liga.

6 CONCLUSÕES

A análise dos resultados experimentais apresentados nesse trabalho permite as seguintes constatações:

- A adição de titânio nas ligas $\text{AlSi}_7\text{Cu}_3\text{Mg}$, $\text{AlSi}_{10}\text{Mg}(\text{Cu})$, AlSi_6Cu_4 e A356.0 provocou mudança no formato da curva de solidificação dessas ligas. Em todos os casos houve eliminação da recalescência e elevação da temperatura *liquidus*;
- Com exceção da liga $\text{AlSi}_7\text{Cu}_3\text{Mg}$, com o incremento do teor de estrôncio, percebeu-se mudança no formato da curva de solidificação das ligas, isto é, uma diminuição da temperatura do eutético Al-Si;
- Uma possível explicação para as ligas $\text{AlSi}_7\text{Cu}_3\text{Mg}$ apresentarem temperaturas do eutético similares para estrôncio alto e baixo é a morfologia lamelar apresentada por essa liga com estrôncio baixo (todas as outras apresentaram morfologia acicular nessa condição). Como as temperaturas do eutético relativas às morfologias modificada e lamelar são mais próximas, não foi possível evidenciar diferença no formato da curva. Ainda assim, é possível afirmar pela microestrutura que a adição de estrôncio é necessária, já que a morfologia foi ainda mais refinada;
- Foi verificado para todas as ligas que com o aumento do teor de titânio, houve refinamento do tamanho de grão e que com o aumento do teor de estrôncio, houve modificação da morfologia do eutético, saindo de uma estrutura mais grosseira, para uma mais refinada;
- A curva de solidificação é uma técnica de caracterização que pode ser utilizada para prever, em uma determinada liga, se de fato a adição de titânio provoca refinamento do tamanho de grão e se a adição de estrôncio modifica a morfologia do eutético por meio do formato das curvas.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O estudo da análise térmica de ligas de alumínio por meio de curvas de solidificação é muito amplo e, portanto, necessário um maior aprofundamento para entender todos os aspectos relacionados. Diante disso, seguem possíveis temas para continuidade do assunto abordado:

- Plotar 1ª e 2ª derivadas das curvas de solidificação para melhor identificação de dados de temperatura por meio das inflexões, além da possibilidade da identificação de formação de tantos outros compostos intermetálicos;
- Associar a formação de compostos intermetálicos na curva de solidificação com aspectos de fluidez e capacidade de alimentação de liga de alumínio;
- Realizar análises quantitativas como testes de microdureza e de tração para avaliar propriedades mecânicas das ligas com diferentes teores dos modificadores Ti e Sr.

8 REFERÊNCIAS

APELIAN, D. **Aluminium Cast Alloys**: Enabling tools for improved performance. Illinois: North American Die Casting Association, 2009. 60p.

ASTM E112-13: Standard Test Methods for Determining Average Grain Size, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

BÄCKERUD, L.; CHAI, G.; TAMMINEN, J. **Solidification characteristics of aluminium alloys**. Volume 2. Stockholm: American Foundrymen's Society. Department of Structural Chemistry, University of Stockholm. 1990. 255p.

BAPTÍSTA, A. L. B.; SOARES, A. R.; NASCIMENTO, I. A. **O ensaio metalográfico no controle da qualidade**. 2010. Disponível em: <<http://www.spectru.com.br/matMetal.htm>>. Acesso em: 15 ago. 2018.

CAMPBELL, J. **Complete casting handbook**: Metal casting processes, metallurgy, techniques and design. 1st ed. Oxford: Elsevier, 2011. 1129p.

CHEN, H. **Effect of cooling rate, strontium modification, melt thermal treatment and solution heat treatment on the eutectic silicon particle characteristics and tensile properties of A356 alloy**. 2005. 169p. Université du Québec à Chicoutimi, Saguenay.

DAVIS, J.R. **Aluminium and aluminium alloys**. ASM International. 2001, p351-416. Disponível em <<https://materialsdata.nist.gov/bitstream/handle/11115/173/Aluminum%20and%20Aluminum%20Alloys%20Davis.pdf?sequence=3&isAllowed=y>>. Acesso em: 29 sep. 2018.

DIN EN 1706:2010-06: Aluminium and aluminium alloys – Castings – Chemical composition and mechanical properties, 2010.

DJURDJEVIC, M.B.; BYCZYNSKY, G.; SCHECHOWIAK, C.; STIELER, H.; PAVLOVIC, J. **Quantification of the impact of strontium on the solidification path of the aluminum-silicon-copper alloys using thermal analysis technique**. Practical Metallography: vol. 46, no. 3, 2009, p. 137-152.

DJURDJEVIC, M.B.; ODANOVIC, Z.; PAVLOVIC-KRSTIC, J. **Melt control at aluminium casting plants**. Association of Metallurgical Engineers of Serbia, v. 16 (1), p63-76, 2010.

DJURDJEVIC, M.B.; VICARIO, I.; HUBER, G. **Review of thermal analysis applications in aluminium casting plants**. Rev. Metal. 50(1): 4. ed. 2014. 12p. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3989/revmetalm.004>>. Acesso em: 08 ago. 2018.

DUTTO, R.; ROCHA, V.; CORREA, R.; GOMES, N. **Treinamento aplicado a metalurgia do alumínio**. Nemark Brasil. 2013, rev. 2.

GARCIA, A. **Solidificação: Fundamentos e aplicações**. 2 ed. Campinas, SP: Editora da Unicamp. 2007. 399p.

GRUZLESKI, J. E.; CLOSSET, B. M. **The treatment of liquid aluminium-silicon alloys**. American Foundrymen's Society, Inc. 1990. 256 p.

GUIA TÉCNICO DO ALUMÍNIO: Tratamento térmico do alumínio e suas ligas. Vol. 6. 2. ed. São Paulo: ABAL – Associação Brasileira do Alumínio, 2011. 152p.

LOPES JUNIOR, E. D. **Caracterização da capacidade de alimentação e fluidez das ligas AlSi7Cu3Mg e AlSi10Mg(Cu)**. 2015. 138 p. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte.

ROHDE, R.A. **Metalografia preparação de amostras: Uma abordagem prática**. 2010. 30p. Disponível em: <<http://www.urisan.tcche.br/~lemm/metalografia.pdf>>. Acesso em: 24 sep. 2018.

SAE J 452: Chemical compositions, mechanical and physical properties of SAE aluminum casting alloys, 2018.

TENEKEDJIEV, N.; MULAZIMOGLU H.; CLOSSET, B.; GRUZLESKI, J. **Microstructures and thermal analysis of strontium-treated aluminium-silicon alloys.** American Foundrymen's Society, Inc. 1995. 81 p.

ZHANG, B.; GARRO, M.; TAGLIANO, C. **Dendrite arm space in aluminum alloy cylinder heads produced by gravity semi-permanent mold.** Metallurgical Science and Technology, A journal: Carmagnola vol.21 no.1, jun. 2003. 9p.