

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**OTIMIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DA LIGA DE
ALUMÍNIO 319 CONTAMINADA COM FERRO**

Brenda Juliet Martins Freitas

São Carlos-SP
2019

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**OTIMIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DA LIGA DE
ALUMÍNIO 319 CONTAMINADA COM FERRO**

Brenda Juliet Martins Freitas

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRA EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Claudemiro Bolfarini

Agência Financiadora: CAPES/PROEX

São Carlos-SP

2019

VITAE DA CANDIDATA

Bacharela em Engenharia de Materiais pela UTFPR (2016).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Brenda Juliet Martins Freitas, realizada em 15/02/2019:

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Bolfarini', is written above a horizontal line.

Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini
UFSCar

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'José Eduardo Spinelli', is written above a horizontal line.

Prof. Dr. José Eduardo Spinelli
UFSCar

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Marcelo Falcão de Oliveira', is written above a horizontal line.

Prof. Dr. Marcelo Falcão de Oliveira
USP

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini pelo apoio, confiança e excelente orientação durante o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço também a todos os professores, técnicos e demais funcionários do PPGCEM e do DEMa pelo suporte oferecido e, especialmente, ao Prof. Dr. Alberto Moreira pelas valiosas discussões. Gostaria de agradecer ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) pelo auxílio na realização das análises microestruturais.

Gostaria de agradecer a todos os colegas e parceiros do PPGCEM e, em especial, ao Cesar, meu grande amigo e companheiro de laboratório, pelo auxílio durante a minha formação e pelo enorme carinho.

Agradeço aos meus familiares: Nair, Júnior, Bruno e Monique, por todo o carinho, incentivo e confiança indispensáveis. Agradeço ao Douglas pela grande amizade, companheirismo e apoio ao longo de todos esses anos. Gostaria de agradecer a Teka que, mesmo distante, sempre se fez presente. E, por fim, agradeço ao Ladil e a Malu por todas as oportunidades oferecidas.

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

RESUMO

Foi investigada a influência da adição de ferro (0,6, 0,8, 1,2 e 1,5 %p) e do tratamento térmico na microestrutura e nas propriedades mecânicas da liga de alumínio 319 submetida à conformação por spray e ao forjamento rotativo. Os depósitos foram forjados a 300 °C com uma redução de área de 5:1. Ensaio de tração à temperatura ambiente mostram um aumento significativo do alongamento à fratura (5,5-8%) da liga conformada por spray e forjada comparando-se com os valores observados para a respectiva liga fundida convencionalmente (0,6%). O aumento da ductilidade é atribuído ao refinamento e a homogeneização microestrutural promovido pela combinação da conformação por spray e forjamento rotativo. Após a solubilização a 500 °C por 30 horas e, subsequente, envelhecimento a 150 °C por 8 horas, a liga apresenta globulização das placas facetadas de silício, dissolução acentuada dos blocos de θ -Al₂Cu e aumento drástico do alongamento à fratura (16-17%).

Palavras-chave: *Spray Forming*; ligas de Al-Si-Cu; intermetálicos de Fe; ductilidade; precipitação de Al₂Cu; Efeito PLC.

ABSTRACT**OPTIMIZATION OF THE MECHANICAL PROPERTIES OF IRON-CONTAINING 319 ALUMINUM ALLOY**

The influence of iron additions (0.6, 0.8, 1.2 and 1.5 wt.%) and heat treatment on the microstructure and tensile properties of the 319-aluminum alloy processed by spray forming and rotary swaging was investigated. The spray-formed deposits were rotary swaged at 573 K with an area reduction ratio of 5:1. Room temperature tensile tests showed a substantial increase of elongation at fracture (5.5-8%) when compared to the values observed for the iron-containing conventionally cast counterpart (0.6%). The high values of elongation at fracture were obtained due to the significant microstructural refinement and decrease of volumetric phase fraction, especially the iron-rich intermetallics, promoted by the combination of spray forming and rotary swaging. Moreover, the heat treatment is responsible for the silicon globulization, dissolution of θ -Al₂Cu blocks and dramatic improvement of ductility (16-17%).

Keywords: spray forming; Al-Si-Cu alloys; Fe-rich intermetallic; ductility; Al₂Cu precipitation; PLC effect.

PUBLICAÇÕES

Freitas, B.J.M.; Otani, L.B., Kiminami, C.S.; Botta, W.J.; Bolfarini, C. **Effect of iron on the microstructure and mechanical properties of the spray-formed and rotary swaged 319 aluminum alloy.** *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2019.

Otani, L.B.; Matsuo, M.M.; Freitas, B.J.M.; Zepon, G.; Kiminami, C.S.; Botta, W.J.; Bolfarini, C. **Tailoring the microstructure of recycled 319 aluminum alloy aiming at high ductility.** *Journal of Materials Research and Technology*, 2019.

Freitas, B.J.M.; Brondino, O.C.; Kiminami, C.S.; Botta, W.J.; Bolfarini, C. **Caracterização Microestrutural e Mecânica da Liga de Alumínio 319 Processada por Spray e Forjada.** Anais do 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat), Foz do Iguaçu, 2018.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Ligas de Alumínio para Fundição	3
2.1.1 Liga de Alumínio 319.....	4
2.2 Intermetálicos Ricos em Ferro.....	5
2.3 Modificação das Partículas de Silício	7
2.4 Processo de Conformação por Spray	9
2.4.1 Conceitos Gerais.....	9
2.4.2 Solidificação das Ligas Conformadas por Spray	11
2.4.3 Ligas de Al-Si Conformadas por Spray	12
2.5 Conformação Mecânica das Ligas de Al-Si.....	15
3 METODOLOGIA.....	17
3.1 Processamento das Ligas	18
3.1.1 Ligas Conformadas por Spray e Forjadas Rotativamente (CS + FR).....	18
3.1.2 Ligas Conformadas por Spray, Forjadas Rotativamente e Tratadas Termicamente (CS + FR + TT).....	19
3.2 Caracterização Microestrutural.....	20
3.3 Ensaio de Tração	21
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	22
4.1 Ligas 319 Conformadas por Spray e Forjadas Rotativamente (CS + FR) ..	23
4.1.1 Caracterização Microestrutural.....	23
4.1.2 Liga 319 Fundida Convencionalmente	25
4.1.3 Partículas <i>Overspray</i>	26

4.1.4 Depósitos das Ligas 319	28
4.1.5 Depósitos da Liga 319 Após o Forjamento Rotativo	33
4.1.6 Nível de Porosidade, Fração de Fase, Tamanho de Partícula e Ductilidade.....	35
4.1.7 Propriedades Mecânicas e Fractografia	39
4.2 Ligas 319 Conformadas por Spray (CS), Forjadas (FR) e Tratadas Termicamente (TT).....	42
4.2.1 Efeito Portevin-Le Chatelier (PLC) e Simultâneo Aumento de Ductilidade	42
4.2.2 Microestrutura Obtida pelo Processamento CS + FR + TT	46
4.2.3 Mecanismos do Efeito PLC e Aumento de Ductilidade	59
5 CONCLUSÕES	65
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	67
7 REFERÊNCIAS.....	69

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2. 1 - Composição química (%p) da liga de alumínio 319 [1].	4
Tabela 3. 1 - Composição química das amostras da liga 319 submetidas a CS + FR.	18
Tabela 3.2 - Sumário dos parâmetros utilizados na conformação por spray das ligas S1, S2 e S3.....	18
Tabela 3.3 - Composição química das ligas submetidas a CS + FR + TT.	19
Tabela 4. 1 - Resultados de EDS (%p) das fases indicadas na Figura 4.2.	26
Tabela 4. 2 - Medidas de EDS (%p) das fases selecionadas na Figura 4.4 (depósitos S1, S2 e S3).	30
Tabela 4. 3 - Fração de fase calculada através do software Thermo-Calc™ (FF-T) e por análise de imagens (FF-E).....	32
Tabela 4. 4 - Nível de porosidade das ligas antes e após o forjamento rotativo.	35
Tabela 4. 5 - Propriedades mecânicas das ligas 319 fundida (FC) e submetidas a CS + FR (S1, S2, S3).....	40
Tabela 4. 6 - Propriedades mecânicas das ligas 319 submetidas a rota CS + FR + TT.....	45
Tabela 4.7 – Resultados de EDS (% at.) das áreas selecionadas na Figura 4.17(a) e (b).....	55
Tabela 4. 8 – Medidas de EDS (% at.) das áreas selecionadas na Fig. 4.20...	63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2. 1 - Micrografias da liga de Al-6,5%p Si-0,6%p Fe constituídas por partículas intermetálicas de (a) α -Al(Fe,Mn)Si com morfologia de Escrita Chinesa e (b) β -AlFeSi [24].	7
Figura 2. 2 - Micrografias após a solidificação da liga 319 fundida a) sem adição de Sr e b) com 70 ppm de Sr [27].	8
Figura 2. 3 - Esquema da técnica de conformação por spray [31].	10
Figura 2. 4 - Liga de alumínio 380 contaminada com 0,9 %p de Fe submetida a a) conformação por spray e b) fundição convencional [34].	13
Figura 3. 1 - Fluxograma da metodologia utilizada.	17
Figura 4. 1 - Padrão de difração de raio-X da (a) liga S1 submetida a rota CS + FR (visão geral das fases presentes), (b) dos pós overspray S1, S2 e S3 e (c) das ligas fundida convencionalmente (FC) e submetidas a rota CS + FR (S1, S2 e S3).	24
Figura 4. 2 - Micrografias obtidas por MEV mostrando a microestrutura da liga FC.	25
Figura 4. 3 - Micrografias obtidas por MEV dos pós overspray (a) S1, (b) S2 e (c) S3.	27
Figura 4. 4 - Micrografias obtidas por MEV dos depósitos (a) S1, (b) S2 e (c) S3.	29
Figura 4. 5 - Micrografias obtidas por MEV das ligas submetidas a rota CS + FR (a) S1, (b) S2 e (c) S3.	34
Figura 4. 6 - Correlação entre a fração das fases secundárias e o alongamento à fratura da liga fundida (FC) e das ligas submetidas a rota CS + FR (S1, S2 e S3).	36
Figura 4. 7 - Correlação entre o tamanho das partículas e o alongamento à fratura da liga fundida (FC) e das ligas submetidas a rota CS + FR (S1, S2 e S3).	37
Figura 4. 8 - Superfícies de fratura das ligas (a) FC, (b) S1, (c) S2 e (d) S3.	42
Figura 4. 9 - Curvas tensão-deformação de engenharia das ligas 319 processados pela rota CS + FR seguido do subsequente tratamento térmico.	

(a) CS + FR e (b) CS + FR + solubilização a 500 °C e envelhecimento artificial a 150 °C, níveis de ferro de 0,6 %p para a amostra B. A curva tensão-deformação de engenharia da liga fundida convencionalmente (FC) foi adicionada para comparação.	44
Figura 4. 10 - Microestrutura da liga 319 conformada por spray (CS). Imagem obtida pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV) da liga B.	46
Figura 4. 11 - Microestrutura da liga 319 processadas por CS + FR e CS + FR + TT. Fotomicrografias obtidas pelo MEV da amostra B processada por (a) CS + FR e (b) CS + FR + TT. As partículas de silício não estão visíveis em ambas as fotomicrografias devido ao grande nível de refinamento microestrutural e pelo peso atômico similar à da matriz de Al.	48
Figura 4. 12 - Fotomicrografias ampliadas obtidas pelo MEV da liga 319 submetida ao processamento (a) CS + FR e (b) CS + FR + TT. A partículas maiores de Θ -Al ₂ Cu estão indicadas pelas setas e as partículas pequenas dispersas na matriz estão indicadas pela área demarcada pelo retângulo. Após o tratamento térmico, as partículas de Al ₂ Cu finamente dispersas na matriz foram eliminadas.	49
Figura 4. 13 - Microestrutura da liga 319 processadas por CS + FR e CS + FR + TT. Fotomicrografias obtidas pelo microscópio ótico da amostra B processada por (a) CS + FR e (b) CS + FR + TT. As partículas de silício possuem morfologia facetada e com cantos vivos na amostra antes do tratamento térmico e, após o tratamento, a sua morfologia encontra-se tendendo à forma esférica.	51
Figura 4. 14 - Padrão de difração de raio-X da liga "B" submetida a ambos as rotas de processamento: CS + FR e CS + FR + TT.	52
Figura 4. 15 – Microestrutura da liga 319 submetida a rota CS + FR + TT antes do ensaio de tração. Análises de MET (a) campo claro e (b) padrão de difração de elétrons correspondendo a matriz α -Al feito da região mostrada na micrografia "a".	53
Figura 4. 16 – Padrão de difração de elétrons e microestrutura da liga 319 submetida a rota CS + FR + TT antes do ensaio de tração. (a) Padrão de difração de elétrons e imagens de MET em modo campo escuro da (b) posição	

1 e (c) 2 marcado pelos círculos vermelhos na imagem “a” mostrando a presença de partículas de Al_2Cu	54
Figura 4. 17 – Microestrutura da liga 319 submetida a rota CS + FR + TT antes do ensaio de tração. STEM (a) campo escuro e (b) campo claro (zoom).	55
Figura 4. 18 - Microestruturas da liga 319 processada CS + FR + TT após o ensaio de tração. Imagens obtidas através de microscopia eletrônica de transmissão no modo (a) campo claro e (b) campo escuro mostrando nanopartículas de Al_2Cu na matriz de α -Al (usando a posição marcada pelo círculo vermelho na imagem “d”). Os padrões de difração de elétrons obtidos a partir da imagem b) correspondem à (c) matriz de alumínio e às (d) nanopartículas de Al_2Cu	56
Figura 4. 19 - Fractografias das ligas 319 processadas por CS + FR + TT. Fotomicrografias obtidas pelo MEV da amostra C processada por (a) CS + FR e (b) CS + FR + TT.....	60
Figura 4. 20 – Micrografia obtida por MEV da liga submetida a rota CS + FR. 63	

1 INTRODUÇÃO

Devido à baixa ductilidade causada pela presença de placas grosseiras de silício, elemento necessário para garantir a fundibilidade, e de intermetálicos ricos em ferro, o uso das ligas hipoeutéticas de Al-Si é majoritariamente destinado a produção de peças não-estruturais na indústria automotiva, tais como cabeçotes de motor e caixas de transmissão [1].

A reciclagem das ligas de alumínio para fundição e para conformação mecânica vem sendo um tema bastante discutido na comunidade científica pois, além do apelo ambiental, a energia para reciclar é menor do que a utilizada para a obtenção da liga primária [2, 3].

Entretanto, um dos grandes desafios da reciclagem é que o ferro se incorpora facilmente à sucata de alumínio como uma impureza [4-6] e, por consequência da baixa solubilidade do ferro no alumínio sólido, ocorre a formação de partículas intermetálicas ricas em ferro, como as fases α -Al(Fe,Mn)Si e β -AlFeSi, sendo que a segunda, devido a sua morfologia de placas/agulhas, atua como um concentrador de tensão, reduzindo a ductilidade do material. Adicionalmente, a presença dos intermetálicos ricos em ferro dificulta a conformação do material devido à natureza frágil dessas partículas [4-7].

Em ligas de alumínio processadas por fundição sob pressão, a presença de ferro tem a função de evitar a soldabilidade entre a peça e o molde. Contudo, para a produção de peças estruturais através da fundição sob baixa pressão, como rodas automotivas, o teor de ferro deve ser mantido abaixo de 0,3-0,6 %p, assim como no caso das ligas de alumínio destinadas à conformação mecânica [3].

Existem técnicas disponíveis para a remoção do excesso do ferro em ligas de alumínio. No entanto, como não são economicamente viáveis, a maior parte dos esforços são concentrados na modificação destes intermetálicos, de modo a torná-los menos deletérios às propriedades mecânicas da liga [7]. Uma prática comum utilizada para inibir a formação da fase β -AlFeSi é através do aumento da taxa de resfriamento durante a solidificação e/ou da adição de

manganês com a finalidade de estabilizar a fase α -Al(Fe,Mn)Si. Entretanto, estudos apontam que estas práticas não são suficientes para suprimir completamente a formação da fase β -AlFeSi, pois as taxas de resfriamento são intrínsecas aos processos de fundição e, dessa forma, as ligas de Al-Si contaminadas com ferro e produzidas por fundição apresentam baixos valores de ductilidade [8].

De modo a aprimorar as propriedades mecânicas e, como resultado, permitir o emprego de ligas de Al-Si contaminadas com ferro em produtos com maior valor agregado, técnicas como a conformação por spray vem sendo consideradas como uma alternativa para a reciclagem devido ao refino e homogeneização microestrutural. Sabe-se que a conformação por spray permite a produção de ligas de alumínio para fundição e para trabalho mecânico com propriedades mecânicas otimizadas [9-14]. No entanto, algumas informações relativas a microestrutura e às propriedades mecânicas das ligas de Al-Si contaminadas com ferro e conformadas por spray necessitam de uma maior elucidação.

Por essa razão, este trabalho possui o propósito de analisar o efeito de diferentes teores de ferro na microestrutura e nas propriedades mecânicas da liga de alumínio 319 submetida à conformação por spray e ao forjamento rotativo, principalmente a respeito da ductilidade. Adicionalmente, objetiva-se investigar a influência do tratamento de solubilização e envelhecimento nas características microestruturais do material, de modo a correlacioná-las com as propriedades mecânicas. A viabilização do processamento mecânico da liga pode permitir que a sua aplicação seja estendida para além do campo restrito da fundição, ampliando sobremaneira as possibilidades de reciclagem para a manufatura de produtos com maior valor agregado.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Ligas de Alumínio para Fundição

Em conformidade com a composição química e com os mecanismos que levam às propriedades desenvolvidas, as ligas de alumínio são divididas em duas categorias genéricas: ligas para fundição e ligas para trabalho mecânico. De modo geral, as ligas para fundição possuem baixo ponto de fusão, boa fluidez, baixa solubilidade a gases no estado fundido (com exceção do hidrogênio) e, após a solidificação, os componentes tendem a apresentar uma boa qualidade superficial [1].

Devido à sua maior tolerância relacionada ao teor de impurezas, muitas ligas para fundição utilizam na sua produção ligas de alumínio para trabalho mecânico oriundas de sucatas e possivelmente contaminadas com Fe, gerando uma considerável redução da energia necessária para a manufatura dos componentes, do impacto ambiental e dos custos do produto final, dado que o material reciclado é mais barato do que a liga primária [3].

As ligas de Al-Si são, comercialmente, as mais utilizadas na indústria de fundição devido ao baixo custo da matéria-prima, boa fundibilidade e resistência à corrosão. O cobre, quando presente nessas ligas, tem a função de melhorar a resistência mecânica e a usinabilidade, enquanto o silício aumenta a fluidez do metal líquido, reduz a contração térmica e eleva a resistência à abrasão [1].

Nas ligas para fundição é muito comum ocorrer a contaminação com o ferro advindo do processamento da liga primária, dos ciclos de reciclagem ou da sua introdução intencional (teores de ~1 %p) naquelas processadas por fundição sob pressão (90% da aplicação das ligas de alumínio fundidas) para impedir a soldagem da peça no molde. Como resultado, as ligas de Al-Si, devido a formação de partículas frágeis e grosseiras, não são comumente aptas para serem processadas mecanicamente, fazendo com que sejam restritas à fabricação por fundição, o que representa aproximadamente 15% dos produtos em ligas de alumínio [6].

2.1.1 Liga de Alumínio 319

Sendo consideradas como ligas de Al-Si, as ligas 380 e 319 são muito utilizadas no campo da fundição, sendo empregadas na produção de blocos e carcaças de motores, cabeçotes, caixas de transmissão e pistões. Dessa forma, como a liga 319 possui uma grande aplicação no setor automotivo, há uma disponibilidade enorme no mercado para a sua reciclagem, o que deve aumentar ainda mais em um futuro próximo com a introdução de carros elétricos, visto que será necessária a substituição do usual sistema de motor à combustão para os motores elétricos [1, 2, 15].

Na Tabela 2.1 está indicada a faixa de composição química, em %p, admitida para a liga 319. Nota-se que, por ser uma liga para fundição, é tolerado um maior intervalo de composição. A presença de cobre e/ou magnésio permite o endurecimento da liga através do tratamento de solubilização e envelhecimento (T6) devido a precipitação de fases como Al_2Cu e/ou Mg_2Si .

Tabela 2. 1 - Composição química (%p) da liga de alumínio 319 [1].

Al	Si	Cu	Mn	Fe	Mg	Zn
Balanço	5,5-6,5	3,0-4,0	≤0,5	~1,0	~0,1	≤1,0

Considerando-se a solidificação no equilíbrio da liga 319, a partir do metal fundido forma-se inicialmente a fase primária α -Al, em segundo a fase β -AlFeSi é formada, na sequência, desenvolve-se o silício eutético e, por fim, a fase θ - Al_2Cu é precipitada, reforçando a ideia de que não é possível dissolver completamente o intermetálico β -AlFeSi por meio de tratamento térmico.

Em tese, a microestrutura da liga de alumínio 319, submetida ao processo de fundição convencional, é constituída por dendritas de α -Al e fases como o silício, θ - Al_2Cu , β -AlFeSi e α -AlFeSi nas regiões interdendríticas, sendo

que as frações dos intermetálicos de ferro variam de acordo com a composição e/ou processamento, como será discutido no tópico 2.2.

2.2 Intermetálicos Ricos em Ferro

Como anteriormente mencionado, a utilização de ligas de Al-Si recicladas em componentes estruturais apresenta algumas dificuldades, visto que o ferro se incorpora facilmente à sucata como uma impureza e, devido à baixa solubilidade do ferro no alumínio sólido ($\sim 0,05$ %p), ocorre a formação de partículas intermetálicas, como as fases α -Al(Fe,Mn)Si e β -AlFeSi [4-6].

As partículas da fase β -AlFeSi são consideradas como o intermetálico rico em ferro mais deletério para as propriedades mecânicas das ligas de Al-Si devido à sua morfologia em placas/agulhas que aumenta a tendência para a concentração de tensão e iniciação de trincas, reduzindo drasticamente a ductilidade do componente [16]. Adicionalmente, alguns estudos indicam que a presença da fase β -AlFeSi leva ao aumento da porosidade em ligas de alumínio fundidas [17-19] e que o alongamento à fratura da liga 319 decresce rapidamente com o aumento do comprimento das placas da fase β -AlFeSi [20].

A literatura descreve algumas técnicas para a remoção do ferro do banho metálico em ligas de alumínio; contudo, visto que não são viáveis por questões econômicas, as práticas comuns se concentram na modificação dos intermetálicos, com o intuito de se obter partículas com morfologias compactas e que, assim, tenham os seus efeitos deletérios atenuados [7]. Dessa forma, uma vez que a fase β -AlFeSi apresenta uma morfologia mais nociva às propriedades mecânicas [16], usualmente é aplicada uma taxa elevada de resfriamento durante a solidificação da liga e/ou introduz-se determinadas quantidades de manganês para formar a fase α -Al(Fe,Mn)Si em detrimento da fase β -AlFeSi [21, 22]. Todavia, alguns estudos demonstram que estas práticas não são suficientes para suprimir totalmente a formação da fase β -AlFeSi [8].

A fase α -AlFeSi possui estrutura hexagonal e, com a adição de Mn, a fase se torna α -Al(Fe,Mn)Si com estrutura cúbica [20, 21]. Modelos mostram que, de acordo com o momento em que ocorreu a sua formação, a fase α -Al(Fe,Mn)Si apresenta morfologia poligonal quando é primária e de Escrita Chinesa quando se forma no final do processo de solidificação [23].

Dessa forma, a quantidade, a morfologia e o tamanho dessas partículas depende da composição química da liga e da taxa de resfriamento na qual o metal foi solidificado. A razão de 2:1 de Fe em relação ao Mn permite a conversão de uma certa quantidade da fase β -AlFeSi em α -Al(Fe,Mn)Si. Entretanto, mesmo com uma morfologia mais compacta, as partículas ricas em ferro são nocivas para a ductilidade das ligas de Al-Si, podendo levar a falhas durante a vida em serviço e durante processos de conformação termomecânica, o que faz com que essas ligas não sejam processadas termomecanicamente. Além disso, alguns estudos apontam que, em ligas de Al-Si fundidas e contaminadas com ferro, o alongamento à fratura é reduzido à medida que se eleva o teor de manganês adicionado, indicando que as partículas grosseiras da fase α -Al(Fe,Mn)Si com morfologia de Escrita Chinesa são muito frágeis e, comparando-se com a matriz de α -Al, podem ser tão deletérias à ductilidade do componente quanto a fase β -AlFeSi [8, 21]

Na Figura 2.1 apresenta-se as micrografias de uma liga de Al-Si contaminada com ferro, onde pode-se observar agulhas da fase β -AlFeSi e placas de α -Al(Fe,Mn)Si com morfologia de Escrita Chinesa.

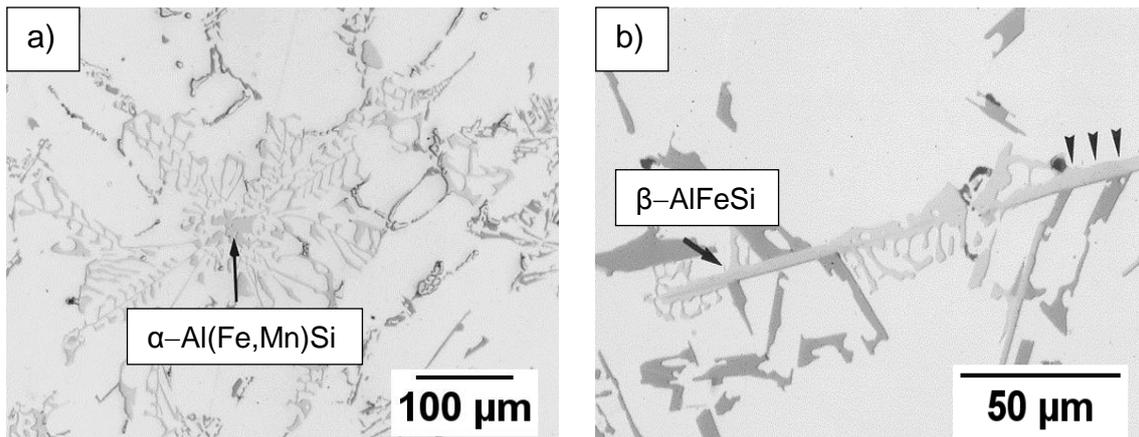


Figura 2. 1- Micrografias da liga de Al-6,5%p Si-0,6%p Fe constituídas por partículas intermetálicas de (a) $\alpha\text{-Al(Fe,Mn)Si}$ com morfologia de Escrita Chinesa e (b) $\beta\text{-AlFeSi}$ [24].

Por conseguinte, a presença dos intermetálicos ricos em ferro, apesar de afetar pouco o limite de escoamento nas ligas de Al-Si, gera um decréscimo no limite de resistência à tração e reduz drasticamente a ductilidade, fragilizando o material [21].

2.3 Modificação das Partículas de Silício

Outra característica microestrutural das ligas de Al-Si fundidas é a presença de partículas de silício grosseiras e interconectadas entre si. A distribuição e a morfologia acicular do silício podem ocasionar em fratura frágil e baixa ductilidade do componente fundido. Entretanto, o alongamento à fratura da liga pode ser ligeiramente aumentado através da imposição de altas taxas de resfriamento ou da introdução de pequenas quantidades de estrôncio ou sódio no banho metálico com o intuito de modificar as placas grosseiras de silício para uma forma fibrosa [25].

O entendimento sobre a forma como o estrôncio afeta a modificação do silício ainda é debatida na comunidade científica e há controvérsias entre os autores se a alteração da morfologia do eutético se dá, principalmente, durante a nucleação ou o crescimento da fase. Além desse debate, os diferentes modelos descrevendo como ocorre a nucleação do eutético sugerem que não há ainda um entendimento consolidado acerca desse tema. Sendo assim, em relação ao crescimento, sugere-se que o refinamento das placas de silício pela ação de elementos como sódio ou estrôncio se deve pela transformação no modo de crescimento, em que ele deixa de ser facetado e se torna isotrópico. Além disso, acredita-se que, uma vez que as partículas de AIP servem como sítios para a nucleação do silício, a formação de partículas de $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ a partir da fase AIP inibe a nucleação do Si, favorecendo a sua modificação [26, 27].

De todo modo, o refinamento do silício acarretado pelo uso de modificadores químicos é uma prática muito comum na indústria de fundição e o seu efeito pode ser observado nas micrografias da Figura 2.2.

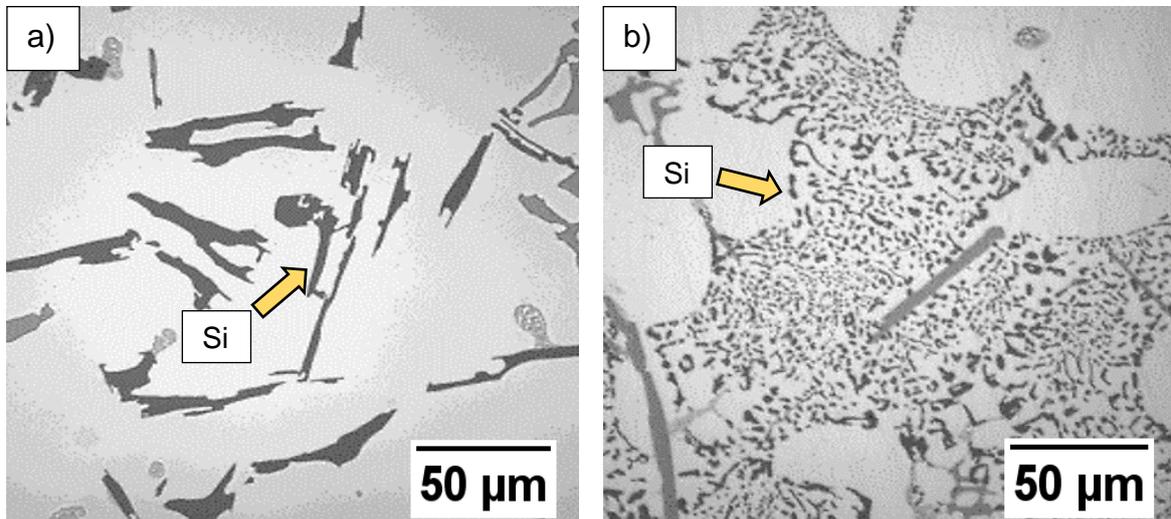


Figura 2. 2 - Micrografias após a solidificação da liga 319 fundida a) sem adição de Sr e b) com 70 ppm de Sr [27].

Apesar de comprometer-se a melhorar a ductilidade, estudos demonstram que, mesmo com a adição de estrôncio, a liga 319 contaminada

com ferro apresenta valores de alongamento à fratura na ordem de 0 a 2% quando tracionada à temperatura ambiente [25]. Além disso, a introdução de estrôncio em ligas de Al-Si sem contaminação com ferro ($\leq 0,1$ %p), apesar de refinar as partículas de silício, está associada ao aumento da porosidade do material, resultando em um alongamento à fratura de apenas 3% [28].

Por fim, sabe-se que, em ligas de Al-Si, as partículas de silício podem sofrer esferoidização através da aplicação de tratamentos térmicos sob altas temperaturas. Na liga A356 processada por *thixoforming* é possível aumentar significativamente a ductilidade do material através da esferoidização das partículas de Si pela combinação do uso de Sr e do tratamento térmico T6 [29]. Outro estudo indica que as partículas de silício na liga A356 modificada com estrôncio apresenta, após o tratamento térmico, uma taxa de esferoidização mais elevada comparando-se com a liga sem adição de estrôncio [30].

2.4 Processo de Conformação por Spray

2.4.1 Conceitos Gerais

De forma geral, submete-se o metal líquido a um jato de gás inerte à alta velocidade (Ar ou N) resultando na sua desintegração e formação de gotas de diferentes tamanhos que são depositadas após percorrer a distância entre o bocal de atomização e o substrato. Possibilitando, através do choque entre elas e da diferença do estado físico das gotas, a compactação do corpo sólido [31, 32]. O esquema da técnica de conformação por spray está presente na Figura 2.3.

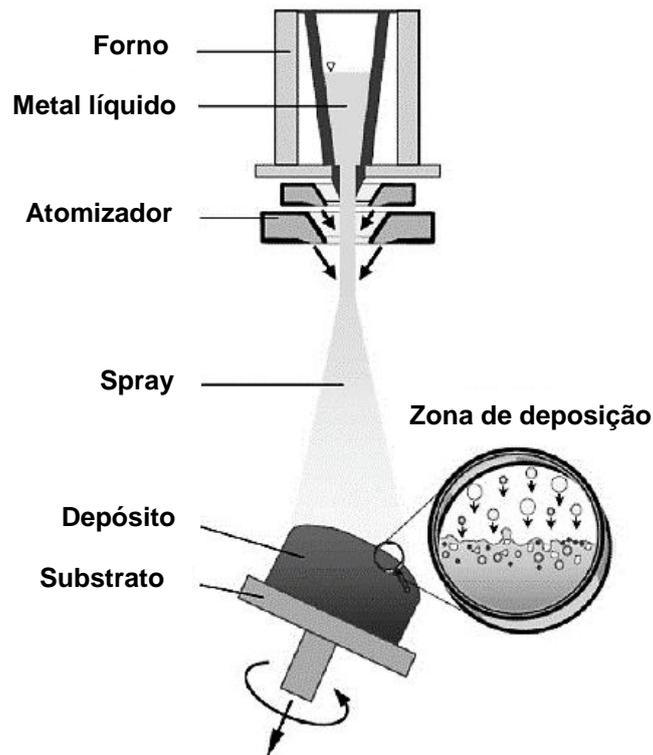


Figura 2. 3 - Esquema da técnica de conformação por spray [31].

A conformação por spray é uma técnica que permite a produção de ligas de alumínio para fundição e para trabalho mecânico com um considerável nível de refino e homogeneização microestrutural, sendo responsável pela melhoria das propriedades mecânicas [9-14].

Genericamente, os materiais conformados por spray apresentam grãos equiaxiais, baixo nível de microsegregação e partículas de segunda fase refinadas e homogeneamente distribuídas. Contudo, uma desvantagem associada a esse processo é a alta porosidade resultante do depósito, o que pode levar a depreciação das propriedades mecânicas do componente, sendo necessários processos secundários de conformação mecânica para o fechamento dos poros, tais como extrusão, forjamento, laminação, entre outros [31].

2.4.2 Solidificação das Ligas Conformadas por Spray

Referente à solidificação das ligas conformadas por spray, modelos recentes [32, 33] propõem que o mecanismo de solidificação ocorre em dois estágios diferentes: atomização e deposição. O primeiro estágio ocorre com a atomização do metal líquido a partir de um gás inerte sob alta pressão. O metal líquido é submetido à altas taxas de resfriamento (na ordem de 10^2 a 10^5 K/s) e formam-se gotas de diferentes tamanhos que chegam na zona de deposição em diferentes estados físicos: completamente sólidas (gotas menores), semissólidas e totalmente líquidas (gotas maiores). Na zona de deposição, ocorre uma troca de calor entre as gotas, fazendo com que a temperatura do depósito seja equalizada rapidamente, sendo na ordem de milissegundos [32]. Assim, partículas sólidas e, conseqüentemente, com temperaturas mais baixas, são parcialmente refundidas pelo calor oriundo das gotas maiores, enquanto o líquido tende a ser resfriado.

Estes modelos assumem que a equalização da temperatura ocorre acima da temperatura *solidus*, mas dentro do intervalo de solidificação da liga. Como resultado, o calor das gotas maiores tende a refundir as fases com baixo ponto de fusão presentes na microestrutura das gotas já solidificadas.

Após a troca de calor entre as gotas, o depósito apresenta núcleos de fases sólidas que não foram refundidas (com alto ponto de fusão) embebidas pela fase líquida remanescente. Logo, estes núcleos tendem a crescer à medida que a temperatura decresce e, após a equalização da temperatura, o depósito experimenta uma solidificação a uma taxa de resfriamento lenta, sendo de aproximadamente 0,1 a 10 K/s [32]. Como ocorre um contínuo impacto das gotas na zona de deposição, forças convectivas fazem com que ocorra uma homogeneização composicional e térmica no sistema devido às pequenas distâncias para a difusão e à alta mobilidade atômica no líquido. Conseqüentemente, o fim do processo de solidificação consiste no crescimento em todas as direções dos núcleos uniformemente distribuídos no depósito, visto que não há uma direção preferencial para a extração de calor, fazendo com que a microestrutura das ligas conformadas por spray apresente grãos

equiaxiais. As fases secundárias que se formam no fim do processo de solidificação tendem a estar presentes nos contornos de grão [31-33].

Portanto, a sequência de solidificação é descrita como: i) Atomização: caracterizada pela solidificação rápida fora do equilíbrio, semelhante às condições que levam ao superresfriamento constitucional, formando estruturas dendríticas/celulares; ii) Formação do depósito (início): a solidificação ocorre quase no equilíbrio, as gotas solidificadas são parcialmente refundidas e apenas as fases primárias continuam sólidas e embebidas pelo líquido remanescente; iii) Formação do depósito (final): a solidificação obedece o modelo de Scheil-Gulliver, em que não ocorre difusão no sólido, apenas no líquido, levando a formação de *coring* e de partículas do eutético nos contornos de grão.

2.4.3 Ligas de Al-Si Conformadas por Spray

Uma grande parte dos estudos envolvendo a evolução microestrutural e análise do comportamento mecânico das ligas de Al-Si conformadas por spray está voltada para as ligas hipereutéticas [13, 14, 31]. Diferente da fundição convencional, em que se obtém uma microestrutura dendrítica com partículas de silício grosseiras e interconectadas entre si, a microestrutura das ligas conformadas por spray é constituída por partículas refinadas de silício distribuídas uniformemente ao longo dos contornos dos grãos equiaxiais de α -Al, resultando numa melhoria global das propriedades mecânicas do material.

Em ligas hipoeutéticas de Al-Si contaminadas com ferro, estudos mostram que, a partir da conformação por spray, ocorre a formação de uma microestrutura contendo grãos equiaxiais de α -Al com partículas refinadas de silício e das fases α -Al(Fe,Mn)Si e β -AlFeSi finamente dispersas nos contornos de grão [11, 12, 15, 34].

Estudos sugerem que a conformação por spray pode reduzir significativamente a formação da fase β -AlFeSi em ligas hipoeutéticas de Al-Si,

promovendo o aumento da ductilidade [12]. Além disso, alguns autores acreditam que, atrelada à alta taxa de resfriamento na atomização e à sua fragmentação durante a deposição, as partículas da fase β -AlFeSi são drasticamente reduzidas nas ligas conformadas por spray comparando-se com as ligas análogas fundidas convencionalmente, como pode ser visto na Figura 2.4.

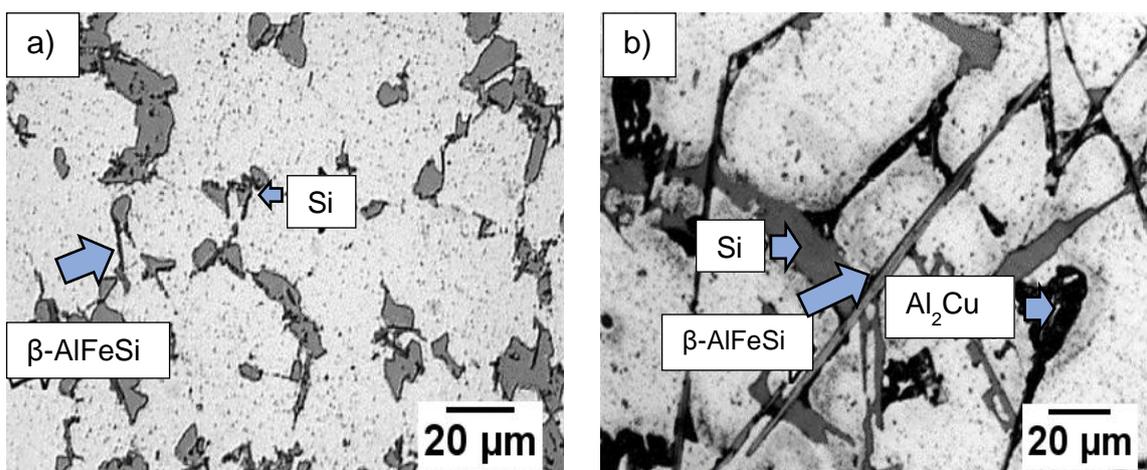


Figura 2. 4- Liga de alumínio 380 contaminada com 0,9 %p de Fe submetida a a) conformação por spray e b) fundição convencional [34].

Uma outra rota que se mostra eficiente para controlar a microestrutura das ligas hipoeutéticas de Al-Si envolve a co-injeção de partículas contendo fases menos nocivas durante a deposição por spray. Assim, é possível obter uma microestrutura composta por agulhas da fase β -AlFeSi com dimensões menores quando comparadas com o depósito sem co-injeção, promovendo um aumento no alongamento à fratura do componente [35].

Ainda em relação as ligas hipoeutéticas de Al-Si, a variação dos parâmetros de spray interfere nas características relacionadas à porosidade e ao rendimento do depósito. No entanto, em ligas de Al-Si contaminadas com ferro, estudos afirmam que não há mudanças microestruturais significativas com a variação destes parâmetros, principalmente relacionados a presença dos intermetálicos de ferro [34, 36].

Em contrapartida, outros estudos indicam que a microestrutura pode ser alterada de acordo com a temperatura de vazamento do metal líquido na atomização, sugerindo que é possível mitigar a formação da fase β -AlFeSi utilizando-se temperaturas menores de vazamento, mesmo sem a adição de manganês como estabilizador da fase α -Al(Fe,Mn)Si [15]. Sendo proposto que as fases intermetálicas presentes nas gotas que chegam sólidas no depósito são prioritariamente a fase α -Al(Fe,Mn)Si devido à alta taxa de resfriamento à que foram sujeitas durante o voo. Essas gotas são parcialmente refundidas devido a troca de calor na zona de deposição, fazendo com que, ao vazar-se o metal líquido em temperaturas mais baixas, não há energia suficiente para a refusão total da fase α -Al(Fe,Mn)Si e, assim, o ferro presente no líquido tem a tendência a gerar o crescimento dos núcleos pré-existentes da fase α -Al(Fe,Mn)Si ao invés de nuclear e crescer a fase β -AlFeSi.

Além disso, é possível observar que a conformação por spray também é capaz de promover o refinamento das partículas de silício, como pode ser visto na micrografia da Figura 2.5(a) [34-36]. Uma das hipóteses propostas para o arredondamento das partículas de silício é que, durante o crescimento da fase, ocorre uma grande agitação mecânica que leva à fragmentação do eutético, tornando-o arredondado. Em outras palavras, diferente do crescimento lamelar que ocorre na solidificação convencional, em que o silício cresce em conjunto com a fase α -Al, o constante movimento do silício durante a deposição promove a sua fragmentação [34]. Contudo, outras evidências apontam que, na liga 319, o arredondamento do silício pela conformação por spray não é tão significativo e que a diminuição do tamanho do Si pode estar relacionada com a redução do espaço para o seu crescimento, uma vez que há núcleos de inúmeras fases em crescimento presentes no depósito [15].

2.5 Conformação Mecânica das Ligas de Al-Si

Em ligas de Al-Si, o tamanho dos grãos, a morfologia e a distribuição do silício eutético e dos intermetálicos de Fe desempenham uma influência relevante na resistência mecânica e na ductilidade do material [34-36]. O processamento termomecânico é empregado em ligas de alumínio para conformação mecânica de modo a gerar o refinamento dos grãos e reduzir os defeitos do fundido. Mas em ligas de alumínio para fundição, como as ligas de Al-Si fundidas, a influência da conformação mecânica ainda não é muito explorada, devido às dificuldades de processamento.

Estudos [37] mostram que a conformação termomecânica de ligas de Al-Si fundidas sem adição de ferro permite um ganho de ductilidade devido, principalmente, ao refinamento dos grãos e fragmentação das partículas de silício, além da eliminação de parte dos defeitos característicos da fundição, como a porosidade.

As ligas submetidas a conformação por spray apresentam um elevado nível de porosidade e, portanto, é necessária à sua conformação mecânica para a eliminação dos poros [38]. Dessa forma, as ligas de Al-Si contaminadas com ferro sujeitas a conformação por spray e extrusão a quente apresentam uma matriz com grãos refinados da fase primária α -Al ($\sim 15\mu\text{m}$), partículas finas de silício ($\sim 3\text{--}10\mu\text{m}$) e intermetálicos ricos em ferro ($\leq 20\mu\text{m}$) uniformemente dispersos [13, 14]. Essa microestrutura é desenvolvida através da recristalização dos grãos e da deformação/fragmentação das partículas frágeis de Si e dos intermetálicos de Fe que, por fim, se realinham na matriz [13, 36].

Além disso, as fractografias de ligas de Al-Si no estado fundido, em que se tem partículas grosseiras de silício e de intermetálicos, exibem a presença de clivagem, sugerindo que a falha se inicia com a fratura frágil dessas partículas. Entretanto, com o refino microestrutural obtido pela conformação termomecânica [34, 36, 37], a superfície de fratura é caracterizada por um grande número de *dimples*, demonstrando o aumento da ductilidade do material advindo da conformação mecânica. Além disso, diversos estudos

demonstram que o refinamento microestrutural das fases secundárias promove uma melhoria significativa do alongamento à fratura em ligas de Al-Si [39-41].

Dessa forma, é importante mencionar que, em ligas de Al-Si contaminadas com Fe, a conformação por spray aumenta a formabilidade do material devido ao refino e homogeneização microestrutural, permitindo a subsequente conformação mecânica.

3 METODOLOGIA

As ligas de alumínio 319 foram processadas por duas rotas distintas, sendo que a primeira se refere a conformação por spray e forjamento rotativo (CS + FR) e a segunda rota é relativa à conformação por spray, forjamento rotativo e tratamento térmico (CS + FR + TT). No fluxograma da Figura 3.1 está descrito a sequência metodológica na qual as ligas foram submetidas.

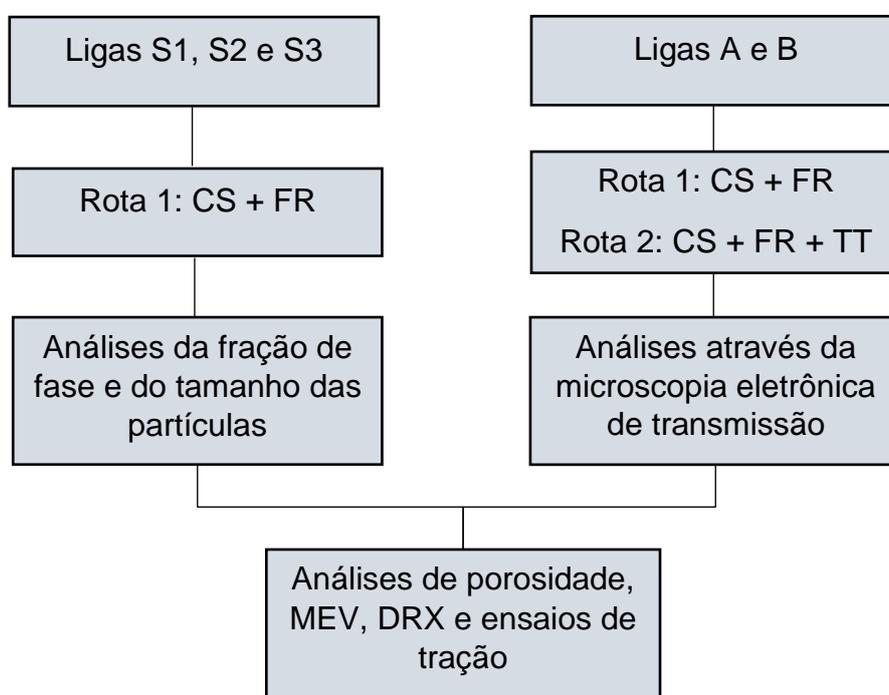


Figura 3. 1 - Fluxograma da metodologia utilizada.

3.1 Processamento das Ligas

3.1.1 Ligas Conformadas por Spray e Forjadas Rotativamente (CS + FR)

As ligas S1, S2 e S3 com diferentes teores de ferro (0,8, 1,2 e 1,5 %p) foram produzidas pela conformação por spray (CS) e, subsequentemente, por forjamento rotativo (FR). As composições químicas foram determinadas por espectroscopia de emissão ótica e estão descritas na Tabela 3.1.

Tabela 3. 1 - Composição química das amostras da liga 319 submetidas a CS + FR.

Ligas	%p Si	%p Cu	%p Fe	%p Mn	%p Mg	%p Al
S1	7,68	3,74	0,81	0,21	0,45	bal.
S2	6,30	3,66	1,17	0,38	0,10	bal.
S3	6,26	3,76	1,47	0,05	0,67	bal.
FC ^a	6,85	3,38	0,70	0,24	0,29	bal.

^a Liga 319 fundida em areia.

Esses teores de ferro foram selecionados de modo a abranger a faixa de composição que normalmente é observada em ligas secundárias de Al-Si produzidas por fundição sob pressão e/ou por gravidade. Na Tabela 3.2 apresenta-se os parâmetros utilizados na conformação por spray das ligas.

Tabela 1.2 - Sumário dos parâmetros utilizados na conformação por spray das ligas S1, S2 e S3.

Ligas	Temperatura de vazamento (K)	Distância de voo (mm)	Pressão de atomização (MPa)	Gás utilizado na atomização
S1, S2, S3	953	550	1,0	N ₂

Com o intuito de eliminar a porosidade, os depósitos S1, S2 e S3 foram submetidos ao forjamento rotativo (FR) a 300 °C com uma redução de área de 5:1. Para fins de comparação, foram realizadas análises microestruturais e mecânicas no cabeçote de um motor da liga 319 processado por fundição convencional, denominado “FC”.

3.1.2 Ligas Conformadas por Spray, Forjadas Rotativamente e Tratadas Termicamente (CS + FR + TT)

As ligas A e B também foram produzidas por conformação por spray (CS) e forjamento rotativo (FR). Os parâmetros utilizados na conformação por spray e no forjamento rotativo das ligas deste grupo são os mesmos que foram aplicados nas ligas S1, S2 e S3 e, portanto, podem ser visualizados na Tabela 3.2. A composição química das ligas A e B, obtida por espectroscopia de emissão ótica, está descrita na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Composição química das ligas submetidas a CS + FR + TT.

Ligas	%p Si	%p Cu	%p Fe	% p Mn	%p Mg	%p Sr	%p Al
A	5,45	3,14	0,65	0,13	0,01	-	bal.
B	6,30	3,70	1,20	0,40	0,10	0,021	bal.

Neste grupo de ligas, os tratamentos térmicos foram realizados num forno tipo mufla com o objetivo de gerar a globulização das partículas de silício e eliminação dos blocos de θ -Al₂Cu dos contornos de grão. Dessa forma, a solubilização foi feita a 500 °C por 30 horas, o resfriamento foi realizado em

água e, finalmente, as ligas foram envelhecidas a 150 °C por 8 horas (abaixo da temperatura de envelhecimento da liga 319).

3.2 Caracterização Microestrutural

Foram realizados os procedimentos de preparação metalográfica convencional da amostra fundida convencionalmente (FC), das amostras submetidas a rota CS + FR (S1, S2 e S3), dos pós *overspray* (partículas remanescentes da conformação por spray acumuladas no atomizador e que não integram os depósitos) e das amostras submetidas a rota CS + FR + TT (A e B). As análises dos pós *overspray* permitem uma maior compreensão acerca da evolução microestrutural do depósito, uma vez que as gotas atomizadas que chegam sólidas ao substrato exercem um papel importante durante na solidificação do depósito.

Como as características microestruturais sofrem variações de acordo com a posição analisada no depósito, as análises foram cuidadosamente realizadas na região central, onde as condições homogêneas prevalecem durante a deposição, dessa forma, a base e o topo do depósito não foram considerados para avaliação microestrutural. As análises foram feitas utilizando-se o microscópio ótico ZEISS Axio, os microscópios eletrônicos de varredura Phillips XL-30 FEG e FEI Inspect S50 acoplado ao espectrômetro de energia dispersiva (EDS) e o microscópio eletrônico de transmissão Tecnai G2F20. Além disso, as ligas foram caracterizadas através da técnica de difração de raio-X utilizando-se o equipamento Bruker D8 Advance ECO com radiação de Cu e acoplado ao detector SSD160.

Os níveis de porosidade foram obtidos analisando-se 20 imagens por amostra com uma magnificação de 100X através do *software* ImageJ. Exclusivamente para as amostras FC, S1, S2 e S3, o tamanho das partículas e a fração das fases foi determinado a partir da análise de 10 imagens por amostra (usando uma grade de 600 pontos) com magnificação de 500X (devido

ao grande refinamento microestrutural), de acordo com a norma ASTM E562. Cálculos termodinâmicos utilizando-se o *software* Thermo-Calc® versão 4.0 e o banco de dados TCAL3 foram realizados para verificar a fração volumétrica das fases nas condições de equilíbrio (considerando-se os valores a 200 °C, em que as transformações de fase supostamente estão finalizadas).

3.3 Ensaio de Tração

As propriedades mecânicas foram realizadas na máquina universal de tração utilizando-se cinco corpos de prova por liga com dimensões de 2,5 mm de diâmetro e 20 mm de comprimento útil, de acordo com a norma ASTM E8/E8M. As propriedades mecânicas foram realizadas à temperatura ambiente e com uma taxa de deformação de 2 mm/min para as amostras FC, S1, S2, S3, A e B. As superfícies de fratura de todos os corpos de prova foram avaliadas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seção 4.1 se refere à avaliação das características microestruturais e mecânicas das amostras S1, S2 e S3 conformadas por spray e forjadas (CS + FR) levando-se em consideração a influência do teor de ferro, a fração das fases e o tamanho das partículas presentes. Por outro lado, a seção 4.2 é pertinente a influência do tratamento térmico nas características microestruturais e mecânicas das amostras A e B submetidas às duas rotas de processamento (CS + FR e CS + FR + TT).

4.1 Ligas 319 Conformadas por Spray e Forjadas Rotativamente (CS + FR)

4.1.1 Caracterização Microestrutural

O padrão de difração de raio-X das ligas fundida convencionalmente, CS + FR e das partículas *overspray* está mostrado na Figura 4.1. Foi realizado uma análise detalhada nos ângulos de 15 a 30° de modo a detectar com maior precisão as fases intermetálicas ricas em ferro. Na sequência, estes resultados serão discutimos juntamente com as análises microestruturais.

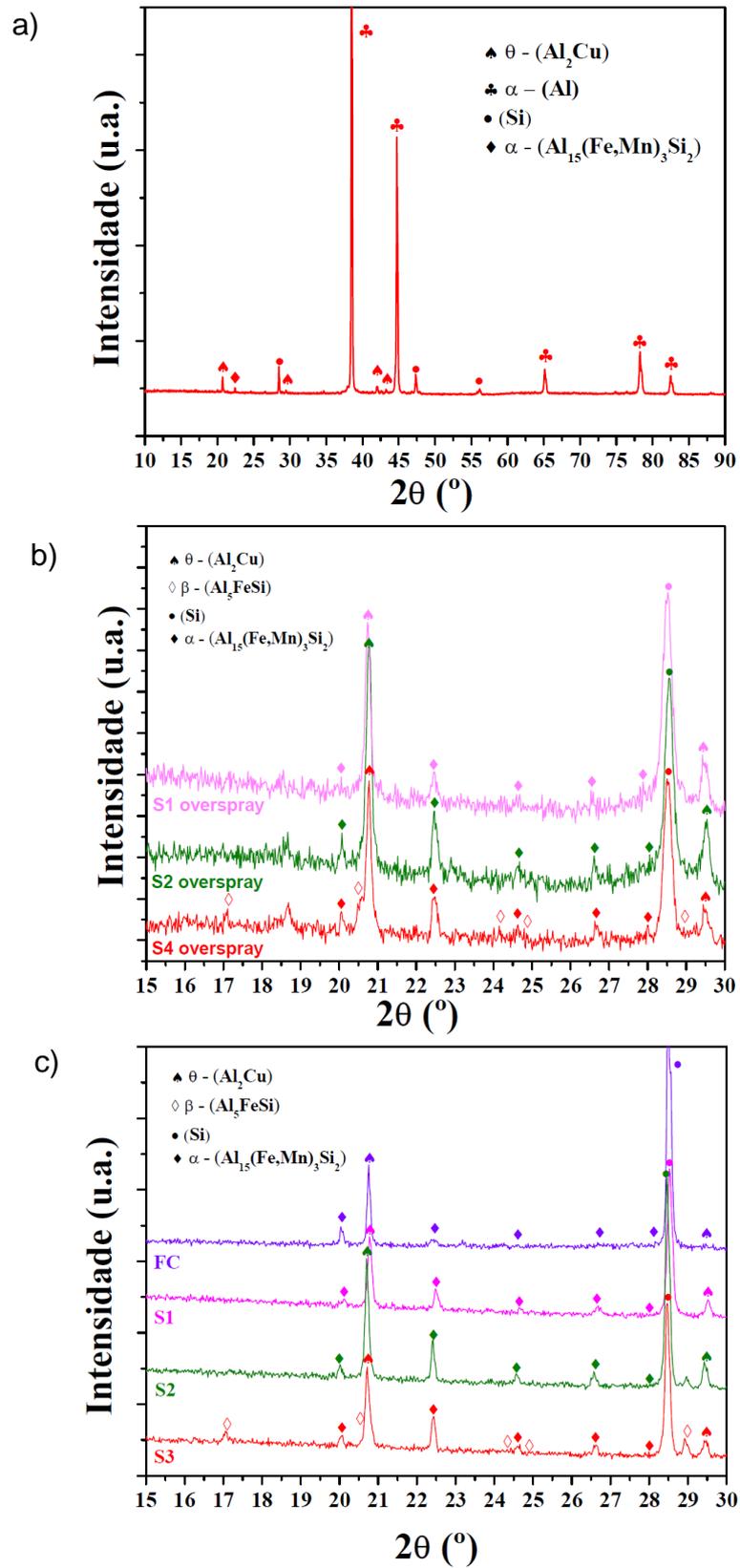


Figura 4. 1 - Padrão de difração de raio-X da (a) liga S1 submetida a rota CS + FR (visão geral das fases presentes), (b) dos pós overspray S1, S2 e S3 e (c)

das ligas fundida convencionalmente (FC) e submetidas a rota CS + FR (S1, S2 e S3).

4.1.2 Liga 319 Fundida Convencionalmente

A micrografia da liga 319 fundida em areia (FC) encontra-se na Figura 4.2. A microestrutura é constituída pela matriz de α -Al com partículas de silício, θ -Al₂Cu, α -Al(Fe,Mn)Si e β -AlFeSi presentes nas regiões interdendríticas. Devido à alta concentração de manganês na amostra FC (ver Tabela 3.1), a formação da fase β -AlFeSi é significativamente suprimida e, conseqüentemente, há uma grande quantidade da fase α -Al(Fe,Mn)Si com morfologia de Escrita Chinesa. De modo a averiguar a natureza das fases presentes, na Tabela 4.1 encontram-se os resultados de análise química realizados por EDS das fases contidas na Figura 4.2.

Além disso, devido a pequena quantidade de fase β -AlFeSi presente na liga FC, não é possível observar picos dessa fase no padrão de difração (ver Figura 4.1(c)), no entanto, verifica-se os picos das fases θ -Al₂Cu, α -Al(Fe,Mn)Si e silício.

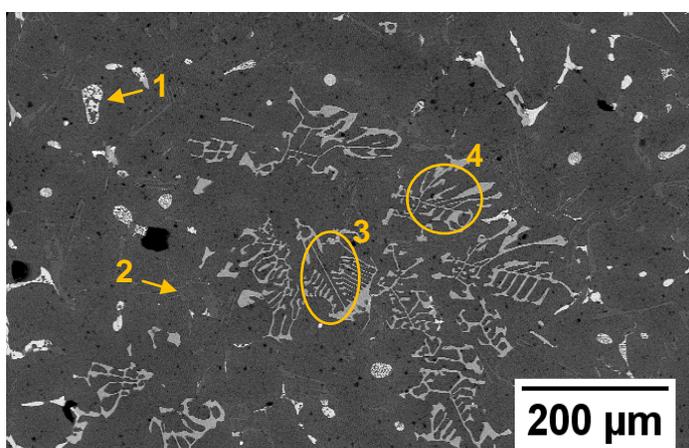


Figura 4. 2 - Micrografias obtidas por MEV mostrando a microestrutura da liga FC.

Tabela 4. 1 - Resultados de EDS (%p) das fases indicadas na Figura 4.2.

	Fase	Al	Si	Cu	Fe	Mn
1	θ -Al ₂ Cu	56,53	8,97	32,33	0,33	-
2	Silício	6,00	93,77	0,19	-	-
3	α -Al(Fe,Mn)Si	43,67	8,55	1,55	31,61	14,63
4	α -Al(Fe,Mn)Si	41,01	6,96	4,59	41,71	5,56

4.1.3 Partículas *Overspray*

As micrografias dos pós *overspray* S1, S2 e S3 com diâmetro de aproximadamente 80 μ m estão mostradas na Figura 4.3. As características microestruturais dos pós S1 e S2 apresentam similaridades, exceto pelo maior teor de ferro e, conseqüentemente, maior quantidade da fase α -Al(Fe,Mn)Si presente no *overspray* S2. Devido à alta taxa de resfriamento do pó, a microestrutura é constituída por uma matriz dendrítica/celular de α -Al com fases secundárias muito refinadas contidas nas regiões interdendríticas/intercelulares, tais como o silício, θ -Al₂Cu e os intermetálicos ricos em ferro.

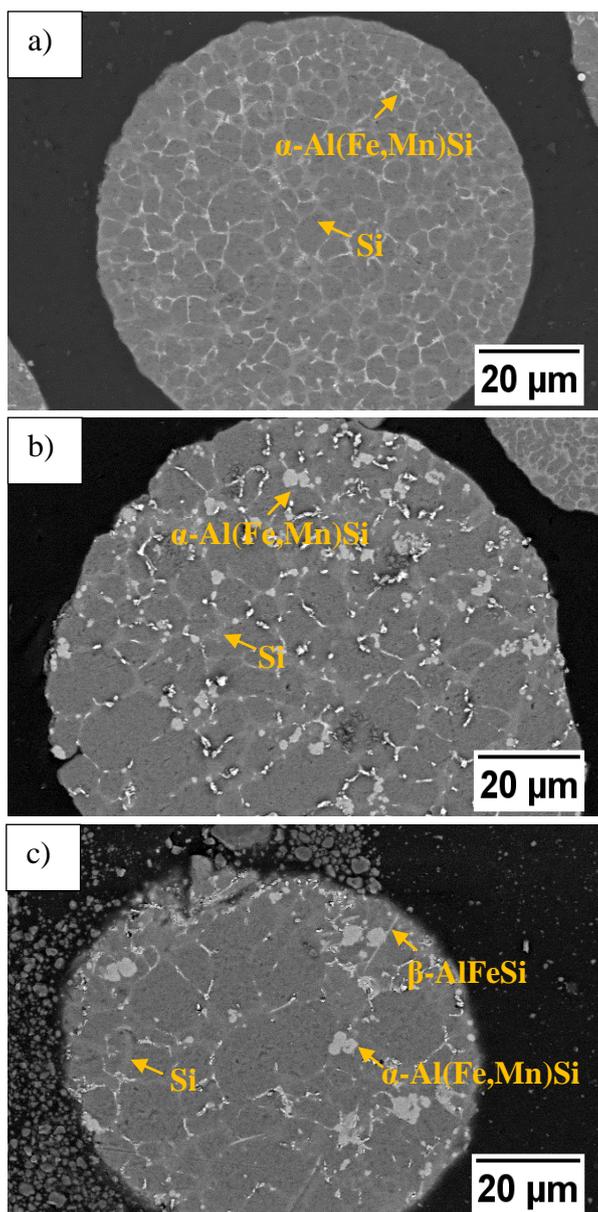


Figura 4. 3 - Micrografias obtidas por MEV dos pós overspray (a) S1, (b) S2 e (c) S3.

Considerando os intermetálicos ricos em ferro, é possível observar que a fase $\alpha\text{-Al(Fe,Mn)Si}$ apresenta a sua morfologia poligonal na microestrutura do overspray S1 (0,81%p Fe e 0,21%p Mn), S2 (1,2%p Fe e 0,38%p Mn) e S3 (1,5%p Fe e 0,05%p Mn). Diferentemente das partículas overspray S1 e S2, em que foi encontrado apenas a fase $\alpha\text{-Al(Fe,Mn)Si}$, a microestrutura do pó overspray S3 é constituída pelas fases $\alpha\text{-Al(Fe,Mn)Si}$ e $\beta\text{-AlFeSi}$, mesmo que a solidificação das gotas tenha ocorrido sob uma taxa de resfriamento elevada

durante a atomização. De acordo com a literatura [32, 38], partículas com diâmetros de 120 a 30 μm apresentam uma taxa de resfriamento de cerca de 10^2 a 10^5 K/s. Além disso, no padrão de difração de raio-X da Figura 4.1(b) é possível observar que há picos da fase $\beta\text{-AlFeSi}$ exclusivamente para a partícula *overspray* S3, sugerindo que, para uma composição com alto teor de ferro e baixa quantidade de manganês, a aplicação de uma alta taxa de resfriamento não é suficiente para inibir completamente a formação da fase $\beta\text{-AlFeSi}$.

Ademais, nos pós *overspray* S1, S2 e S3, a fase $\alpha\text{-Al(Fe,Mn)Si}$ foi observada com morfologia poligonal ao invés de Escrita Chinesa, indicando que, na conformação por spray, esta fase se forma primariamente e não no fim do processo de solidificação.

4.1.4 Depósitos das Ligas 319

As micrografias dos depósitos S1, S2 e S3 estão presentes na Figura 4.4. A microestrutura dos depósitos é constituída por grãos equiaxiais de $\alpha\text{-Al}$, partículas secundárias de silício, $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$, $\alpha\text{-Al(Fe,Mn)Si}$ e $\beta\text{-AlFeSi}$ dispersas nos contornos de grão. Assim, é possível observar que a microestrutura dendrítica/celular presente nas gotas *overspray* (ver Figura 4.3) é substituída por grãos equiaxiais nos depósitos.

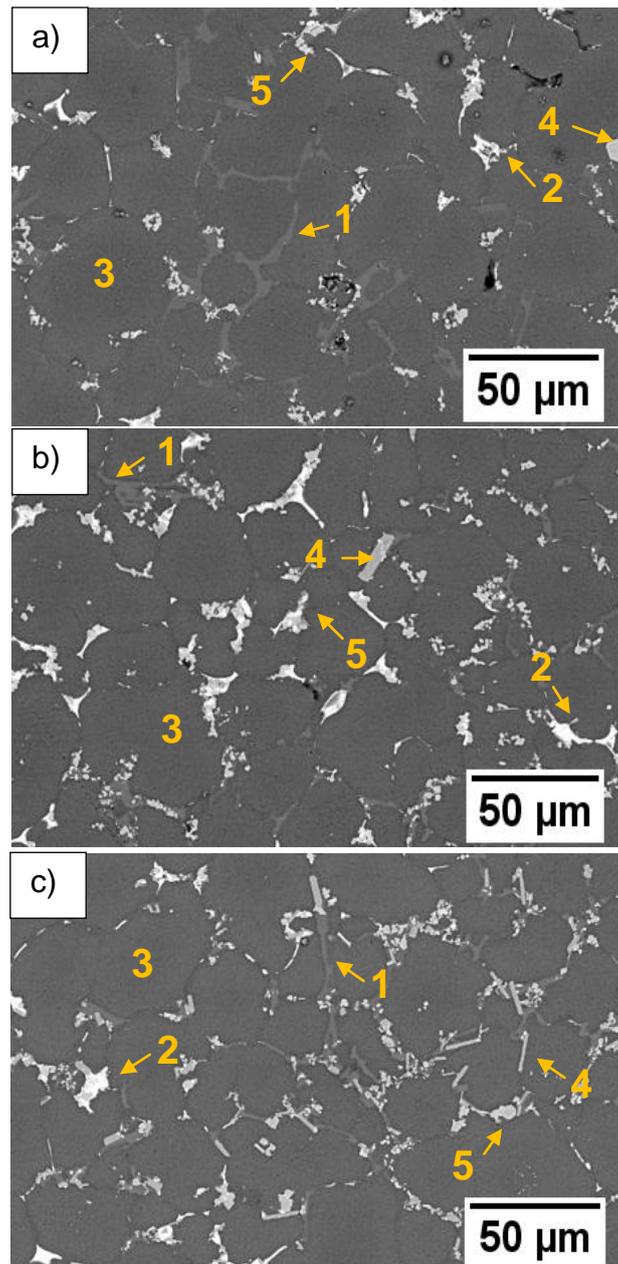


Figura 4. 4 - Micrografias obtidas por MEV dos depósitos (a) S1, (b) S2 e (c) S3.

Assim como nas partículas *overspray*, a fase $\alpha\text{-Al(Fe,Mn)Si}$ permanece com a sua morfologia poligonal na microestrutura dos depósitos, indicando que não ocorre a sua total refusão durante o estágio de deposição. Exceto para o depósito S3, a fase $\beta\text{-AlFeSi}$ é mais escassa nos depósitos S1 e S2, indicando que a formação e crescimento da fase $\alpha\text{-Al(Fe,Mn)Si}$ consome uma grande quantidade do ferro no líquido remanescente.

De modo geral, a conformação por spray aplicada em ligas hipoeutéticas de Al-Si contaminadas com ferro é capaz de reduzir a formação da fase β -AlFeSi [12, 34]. Em relação aos intermetálicos ricos em ferro, os depósitos S1, S2 e S3 exibem, predominantemente, a fase α -Al(Fe,Mn)Si poligonal homogeneamente distribuída nos contornos de grão da matriz α -Al. O padrão de difração de raio-X dos depósitos (Figura 4.1(c)) e os resultados de EDS na Tabela 4.2 corroboram para esta afirmação.

Tabela 4. 2 - Medidas de EDS (%p) das fases selecionadas na Figura 4.4 (depósitos S1, S2 e S3).

Liga	Fase	Al	Si	Cu	Fe	Mn
S1	1 (Silício)	19,58	79,29	0,47	0,53	0,13
	2 (θ -Al ₂ Cu)	76,09	1,31	22,42	0,19	-
	3 (Al- α)	97,78	1,19	0,99	0,05	-
	4 (α -Al(Fe,Mn)Si)	62,57	9,59	2,78	17,93	7,13
	5 (α -Al(Fe,Mn)Si)	51,73	20,34	11,63	12,26	4,04
S2	1 (Silício)	27,35	71,89	0,69	0,03	0,04
	2 (θ -Al ₂ Cu)	59,29	2,26	35,80	2,49	0,16
	3 (Al- α)	97,36	1,06	1,52	-	-
	4 (β -AlFeSi)	61,10	16,50	1,07	19,67	1,66
	5 (α -Al(Fe,Mn)Si)	60,62	9,92	4,57	17,85	7,04
S3	1 (Silício)	25,80	71,65	1,11	1,22	0,21
	2 (θ -Al ₂ Cu)	56,25	3,20	33,70	5,57	1,09
	3 (Al- α)	96,74	1,14	1,65	0,07	0,06
	4 (β -AlFeSi)	56,56	20,49	0,66	21,29	0,93
	5 (α -Al(Fe,Mn)Si)	58,39	8,73	5,46	22,14	5,29

Por outro lado, diferente dos depósitos S1 e S2, o depósito S3 apresenta, além de uma grande quantidade de fase α -Al(Fe,Mn)Si, uma quantidade considerável da fase β -AlFeSi com um tamanho de aproximadamente 10 μ m (ver Figura 4.4(c)).

Como discutido na seção 4.1.3, as características microestruturais da partícula *overspray* podem auxiliar no entendimento do desenvolvimento microestrutural do depósito [32, 41] sendo assim, o pó *overspray* S3 exibe

ambos os intermetálicos ricos em ferro, α -Al(Fe,Mn)Si e β -AlFeSi (ver Figura 4.3(b) e 4.1(b)). Considerando-se que os indícios levam a crer que as duas fases provavelmente sobrevivem parcialmente ao processo de refusão durante o estágio de deposição, sugere-se que o ferro presente no líquido remanescente participe do crescimento dos núcleos pré-existentes das fases α -Al(Fe,Mn)Si e β -AlFeSi oriundos das gotas que chegam a zona de deposição totalmente solidificadas e que não foram completamente refundidas durante a troca de calor no processo de deposição da liga. Assim, a baixa quantidade de manganês (0,05%p) contida na composição S3 não favorece a nucleação e crescimento da fase α -Al(Fe,Mn)Si, resultando numa quantidade apreciável da fase β -AlFeSi na microestrutura final do depósito.

Em contrapartida, não são observados núcleos pré-existentes da fase β -AlFeSi nas partículas *overspray* S1 e S2 (ver Figura 4.3(a), 4.3(b) e 4.1(b)), conseqüentemente, no estágio de deposição, o ferro presente no líquido remanescente participa predominantemente do crescimento dos núcleos pré-existentes da fase α -Al(Fe,Mn)Si ao invés de promover uma extensiva nucleação e crescimento da fase β -AlFeSi nos depósitos S1 e S2.

Por conseguinte, considerando-se os resultados discutidos anteriormente e de acordo com o modelo de solidificação das ligas conformadas por spray [32, 33], a sequência de solidificação geral da liga 319 conformada por spray pode ser descrita da seguinte maneira: i) Atomização: A rápida solidificação leva ao crescimento de dendritas/células da fase rica em alumínio, além da formação das fases de α -Al(Fe,Mn)Si poligonal, silício e θ -Al₂Cu nos espaços interdendríticos/intercelulares; ii) Formação do depósito (fase inicial): O silício e o θ -Al₂Cu refundem-se e apenas as fases primárias continuam embebidas pelo líquido. O alumínio primário sofre homogeneização e a sua morfologia é alterada para grãos equiaxiais; iii) Formação do depósito (fase final): a taxa de resfriamento é reduzida e o líquido remanescente solidifica-se a partir do modelo Scheil-Gulliver, ocorrendo a difusão no líquido e levando ao crescimento de fases primárias e a nova formação das fases de silício e θ -Al₂Cu nos contornos de grão. A maior parte do ferro disponível no líquido contribui preferencialmente para o crescimento da fase α -Al(Fe,Mn)Si ao invés de participar extensivamente da nucleação e crescimento da fase β -AlFeSi.

De modo a corroborar com o mecanismo de solidificação proposto, a Tabela 4.3 exibe uma comparação entre os valores experimentais (FF-E) e teóricos (FF-T) da fração das fases presentes nas ligas S1, S2 e S3 calculados através da análise de imagens (norma ASTM E562) e dos cálculos termodinâmicos a partir do *software* Thermo-Calc™, respectivamente.

Tabela 4. 3 - Fração de fase calculada através do software Thermo-Calc™ (FF-T) e por análise de imagens (FF-E).

Liga	Si (%)		θ -Al ₂ Cu (%)		α -Al(Fe,Mn)Si (%)		β -AlFeSi (%)	
	FF-T	FF-E	FF-T	FF-E	FF-T	FF-E	FF-T	FF-E
S1	7,90	5,50 ± 1,20	3,80	1,80 ± 0,20	0,70	2,40 ± 0,30	2,30	0,20 ± 0,20
S2	6,85	6,30 ± 1,00	4,20	2,70 ± 0,70	1,10	4,30 ± 0,20	3,50	0,20 ± 0,10
S3	6,70	8,00 ± 1,00	4,30	2,00 ± 0,60	0,16	4,00 ± 0,60	4,40	2,00 ± 0,40

Os cálculos termodinâmicos consideram que a solidificação ocorre no equilíbrio, em que ambas as fases α -Al(Fe,Mn)Si e β -AlFeSi são estáveis. As predições teóricas consideram uma maior formação da fase β -AlFeSi em comparação com os valores observados experimentalmente. Essa diferença pode ser explicada pelo mecanismo de solidificação das ligas conformadas por spray discutido anteriormente, visto que se trata de um processo de solidificação fora do equilíbrio [32, 33]. Os valores observados para o silício são similares em ambas as análises e isso pode ser explicado pelo fato do silício se formar por uma reação eutética, que não depende fortemente do mecanismo de solidificação. Logo, o resultado global indica que a técnica de conformação por spray, devido às suas particularidades, é capaz de reduzir a formação da fase β -AlFeSi nas ligas de alumínio 319.

4.1.5 Depósitos da Liga 319 Após o Forjamento Rotativo

A Figura 4.5 apresenta as micrografias das ligas submetidas a rota CS + FR. É importante ressaltar que o refinamento microestrutural promovido pela conformação por spray permite que as ligas sejam conformadas mecanicamente sem o surgimento de trincas, uma vez que ligas fundidas de Al-Si contaminadas com ferro são de difícil conformação mecânica devido à presença de fases frágeis e grosseiras como o silício, θ -Al₂Cu e os intermetálicos ricos em ferro [29].

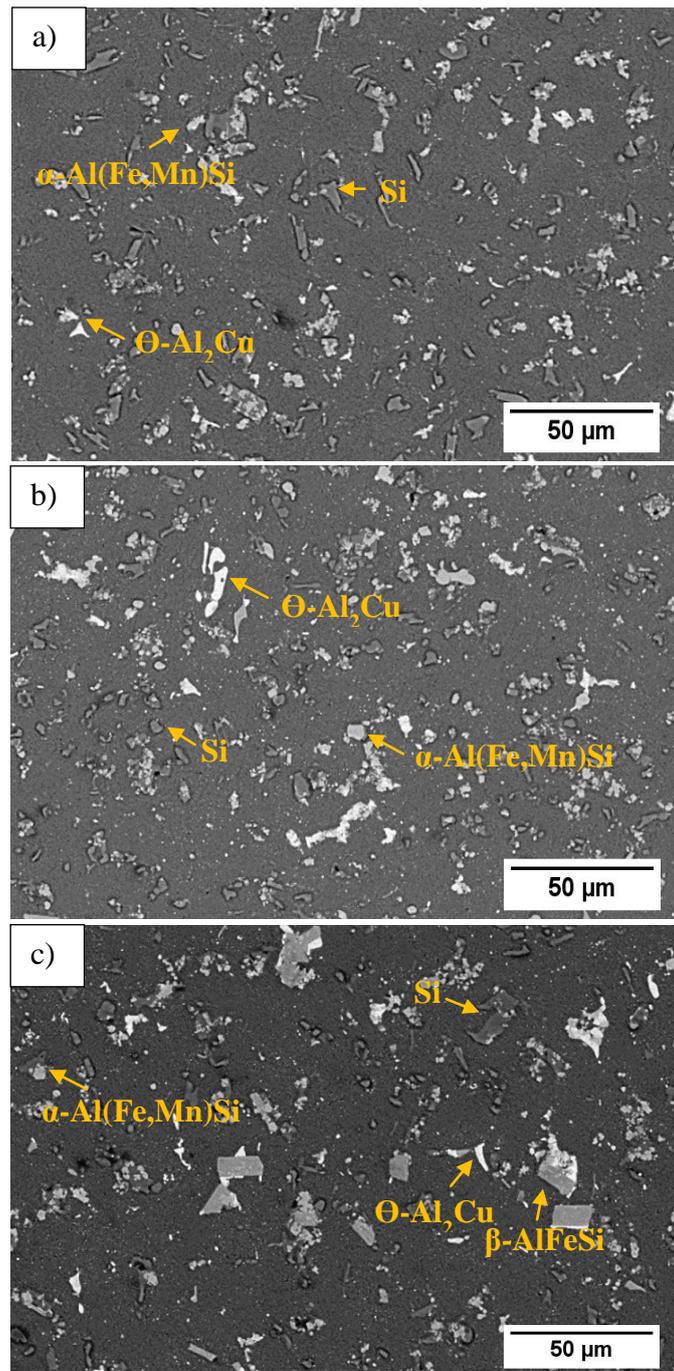


Figura 4. 5 - Micrografias obtidas por MEV das ligas submetidas a rota CS + FR (a) S1, (b) S2 e (c) S3.

Visto que a liga 319 conformada por spray apresenta uma microestrutura constituída de grãos equiaxiais de $\alpha\text{-Al}$ com partículas refinadas de silício, $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$, $\alpha\text{-Al(Fe,Mn)Si}$ e $\beta\text{-AlFeSi}$ distribuídas ao longo dos contornos de grão, o processo de forjamento rotativo promove uma distribuição homogênea dessas

fases secundárias por toda a matriz. Adicionalmente, este processo de conformação mecânica também gera a fragmentação das partículas de segunda fase, especialmente o silício. Assim, é possível observar que antes do forjamento rotativo (ver Figura 4.4) as partículas de silício de aproximadamente 30-40 μm encontram-se interconectadas nos contornos de grão, as quais, após o forjamento rotativo, estão isoladas e homoganeamente distribuídas na matriz, com dimensões na ordem de 5 μm .

4.1.6 Nível de Porosidade, Fração de Fase, Tamanho de Partícula e Ductilidade

Os valores de porosidade das amostras antes e após o forjamento rotativo estão presentes na Tabela 4.4. Após a conformação mecânica, a porosidade é eliminada, demonstrando que o forjamento a 300 °C e com redução de área de 5:1 é efetivo para reduzir apreciavelmente o nível de porosidade das ligas conformadas por spray. Como esperado, a liga fundida FC apresenta um nível elevado de porosidade, sendo de 2 ± 1 (%).

Tabela 4. 4 - Nível de porosidade das ligas antes e após o forjamento rotativo.

Ligas	Antes do forjamento (%)	Após o forjamento (%)
S1	$3,00 \pm 2,40$	$0,35 \pm 0,30$
S2	$7,70 \pm 4,50$	$0,52 \pm 0,30$
S3	$4,00 \pm 2,80$	$0,57 \pm 0,50$

A correlação entre o alongamento à fratura e a fração de fase calculada através do método de análise de imagens das ligas FC, S1, S2 e S3 está presente na Figura 4.6.

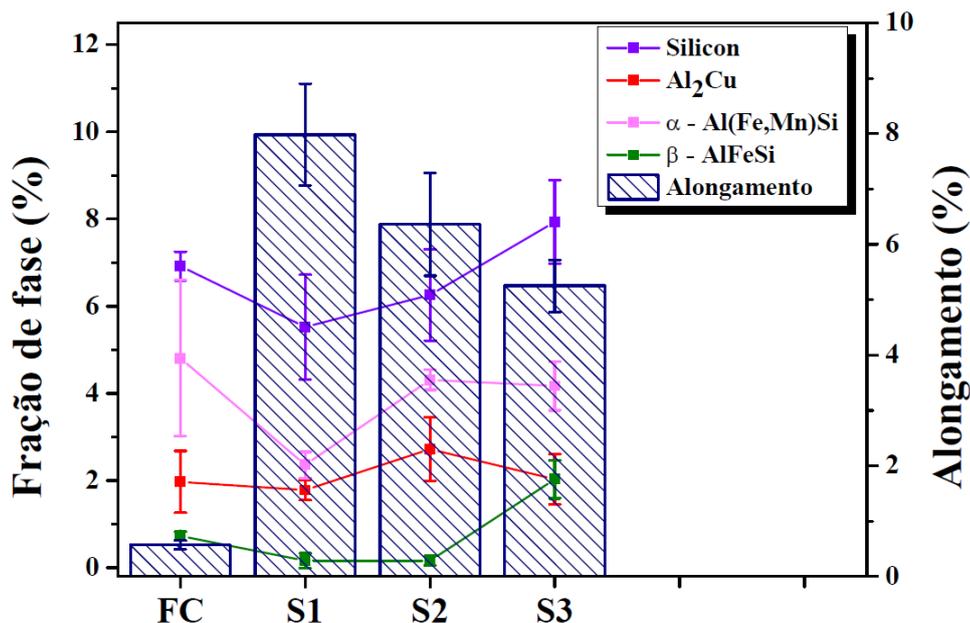


Figura 4. 6 - Correlação entre a fração das fases secundárias e o alongamento à fratura da liga fundida (FC) e das ligas submetidas a rota CS + FR (S1, S2 e S3).

A fração de silício, θ -Al₂Cu e dos intermetálicos ricos em ferro apresenta valores estatisticamente similares nas ligas FC, S1, S2 e S3, exceto pela liga S3 que, devido ao elevado teor de ferro e baixa quantidade de manganês, apresenta uma quantidade maior de fase β -AlFeSi comparada com as demais ligas. Apesar dos resultados de difração de raio-X identificarem picos da fase β -AlFeSi exclusivamente para a liga S3 (ver Figura 4.1(c)), a partir de análises microestruturais (MEV e EDS) é possível observar a presença de uma pequena quantidade de agulhas de β -AlFeSi nas ligas FC, S1 e S2.

A liga fundida FC exibe uma elevada fração de fase α -Al(Fe,Mn)Si devido à grande quantidade de manganês introduzida no banho metálico (ver Tabela 3.1), exercendo a função de suprimir a formação da fase β -AlFeSi [8, 23]. Ademais, torna-se importante mencionar que o elevado valor de desvio padrão da fração de α -Al(Fe,Mn)Si na liga FC está relacionado com a sua aglomeração em determinadas regiões da matriz.

Dessa maneira, para baixos valores, propõe-se que a fração de fase não está prioritariamente controlando a ductilidade das ligas, visto que estes

valores são similares para a liga submetida a fundição convencional e para as ligas conformadas por spray e forjadas. Todavia, os valores de alongamento à fratura das ligas submetidas a rota CS + FR são significativamente maiores comparados com a liga fundida.

Concernente a ductilidade das ligas submetidas a rota CS + FR, o aumento do teor de ferro e da fase β -AlFeSi não promove um decréscimo abrupto da ductilidade, havendo uma redução de aproximadamente 2% no alongamento à fratura da liga S3 (1,5 %p Fe) comparada com a liga S1 (0,8 %p Fe). Contudo, na literatura é descrito que ligas fundidas de Al-Mg-Si, mesmo adicionando-se Mn para reduzir o efeito deletério do Fe, apresentam uma redução significativa da ductilidade a medida que se eleva o teor de ferro [42]. Outro estudo demonstra que, em ligas hipoeutéticas de Al-Si, o aumento do teor de Fe de 0,1 %p para 0,8 %p gera uma redução do alongamento à fratura de 4% para 1,5% [28].

A Figura 4.7 apresenta a correlação entre o tamanho de partícula das fases secundárias e o alongamento à fratura das ligas FC, S1, S2 e S3.

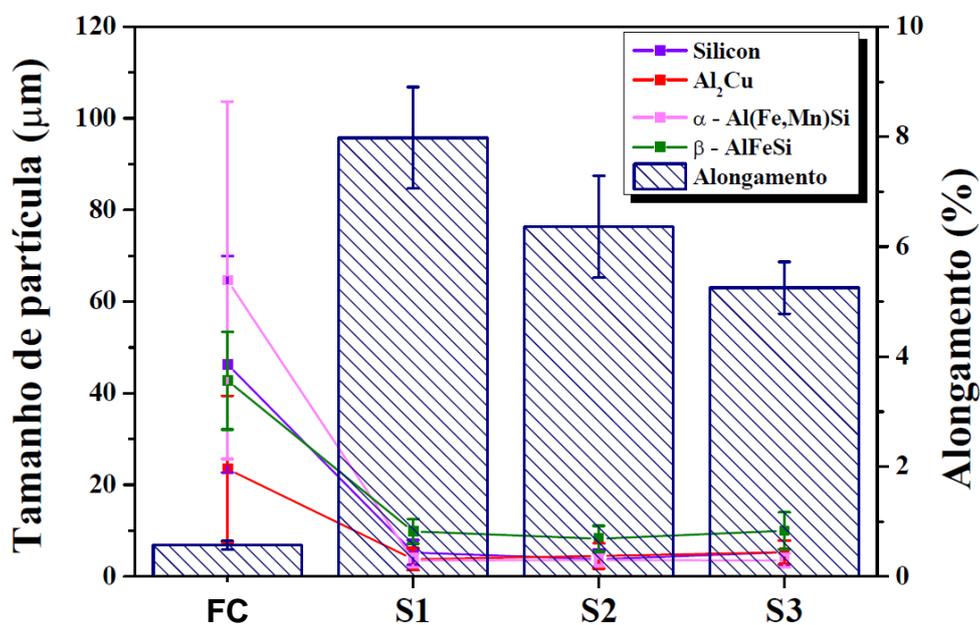


Figura 4. 7 - Correlação entre o tamanho das partículas e o alongamento à fratura da liga fundida (FC) e das ligas submetidas a rota CS + FR (S1, S2 e S3).

Na liga FC, as partículas de silício exibem uma morfologia grosseira com dimensão média de 45 μm , ademais, mesmo adicionando-se manganês para reduzir o efeito deletério do Fe, as partículas de $\alpha\text{-Al(Fe,Mn)Si}$ exibem a morfologia de Escrita Chinesa com dimensões de aproximadamente 65 μm devido a sua formação no fim do processo de solidificação.

Em contrapartida, após o forjamento rotativo, essencialmente o mesmo tamanho de partícula é observado nas ligas S1, S2 e S3. A formação da fase $\alpha\text{-Al(Fe,Mn)Si}$ com morfologia de Escrita Chinesa é suprimida e, em seu lugar, apenas partículas de 5 μm com morfologia poligonal podem ser observadas. O tamanho das partículas de silício e da fase $\beta\text{-AlFeSi}$ nas ligas submetidas a rota CS + FR são de 5 μm e 10 μm , respectivamente.

Devido a sua morfologia de placa/agulha, a fase $\beta\text{-AlFeSi}$ é conhecida como um efetivo agente concentrador de tensão e, conseqüentemente, muita nociva à ductilidade de ligas de Al-Si [4-6, 12]. Todavia, os resultados apresentados sugerem que, nas ligas S1, S2 e S3, o efeito deletério da fase $\beta\text{-AlFeSi}$ foi atenuado devido à sua pequena dimensão, principalmente quando se compara com as placas grosseiras da fase $\alpha\text{-Al(Fe,Mn)Si}$ com morfologia de Escrita Chinesa presentes na liga fundida convencionalmente. Tratando-se da ductilidade do material, é importante destacar que, presente em grandes quantidades, a fase $\alpha\text{-Al(Fe,Mn)Si}$ também é prejudicial, dado que se trata de uma fase de natureza frágil [21]. Logo, em ligas fundidas de Al-Si contaminadas com ferro, a adição de manganês com o intuito de suprimir a formação da fase $\beta\text{-AlFeSi}$ não é uma solução eficiente para melhorar consideravelmente a ductilidade da liga, uma vez que a literatura indica que estas ligas apresentam um alongamento à fratura na ordem de 0 a 3%, mesmo aplicando-se tratamentos de modificação do silício e controlando-se o nível de porosidade da peça fundida [8].

Portanto, como os valores de fração de fase das ligas FC, S1, S2 e S3 apresentam, estatisticamente, valores similares (ver Figura 4.6), os resultados indicam que a chave para a otimização da ductilidade das ligas de Al-Si contaminadas com ferro está relacionada com a distribuição e com o tamanho das partículas secundárias. Sendo assim, neste contexto, a combinação da conformação por spray e forjamento rotativo leva ao refinamento e homogeneização das partículas secundárias e, conseqüentemente, torna-se

possível obter valores de alongamento à fratura elevados mesmo com o aumento do teor de ferro de 0,8 %p para 1,5 %p (considerados teores elevados para a liga 319). Destaca-se que, em ligas hipoeutéticas de Al-Si com 1,5 %p de Fe fundidas, a melhoria das propriedades mecânicas através da aplicação de altas taxas de resfriamento e da adição de Mn e Sr não é significativa, resultando na necessidade de diluição da liga contaminada em ligas de alumínio primário para que o teor de ferro seja reduzido [16].

Por fim, há inúmeros estudos demonstrando o efeito do tamanho das partículas secundárias no alongamento à fratura de ligas de Al-Si. De modo geral, a redução dimensional das partículas de silício através de diferentes métodos é responsável pela otimização da ductilidade do material. Por exemplo, a vibração durante a solidificação da liga de Al-Si promove a fragmentação das partículas de silício e das estruturas dendríticas, aumentando-se o alongamento à fratura [43]. Técnicas como *friction stir processing* e *friction stir welding* aplicadas em ligas de Al-Si promovem o refinamento das partículas secundárias e, como resultado, a melhoria geral das propriedades mecânicas [40, 44]. Além disso, outro estudo [20] relaciona o tamanho da fase β -AlFeSi com a ductilidade da liga 319, indicando que o alongamento à fratura decresce rapidamente com o aumento do comprimento das placas de β -AlFeSi de 50 para 100 μm .

4.1.7 Propriedades Mecânicas e Fractografia

Na Tabela 4.5 estão apresentadas as propriedades mecânicas da liga fundida e das ligas submetidas a rota CS + FR. Comparando-se com a liga fundida, não há um aumento significativo do limite de resistência a tração nas ligas S1, S2 e S3. Pode-se observar um pequeno aumento do escoamento com a elevação do teor de ferro. Contudo, a rota de processamento CS + FR é responsável pela melhoria global das propriedades mecânicas da liga 319, especialmente da ductilidade. Apesar do decréscimo do alongamento à fratura

com o aumento do teor de ferro na liga, estes valores são significativamente maiores que aqueles observados para ligas fundidas de Al-Si com baixo teor de Fe [25, 28].

Tabela 4. 5 - Propriedades mecânicas das ligas 319 fundida (FC) e submetidas a CS + FR (S1, S2, S3).

Ligas	Limite de resistência à tração (MPa)	Escoamento a 0,2% (MPa)	Alongamento à fratura (%)
FC	222 ± 12,0	- ^b	0,6 ± 0,1
S1	229 ± 2,0	184 ± 6,5	8,0 ± 0,9
S2	253 ± 7,0	198 ± 6,5	6,4 ± 0,9
S3	244 ± 5,0	198 ± 13,0	5,3 ± 0,5
S3 ^c	347 ± 7,5	237 ± 5,0	5,5 ± 0,3

^bTodas os corpos de prova da liga fundida fraturaram antes do escoamento.

^cLiga S3 submetida ao tratamento térmico T6.

Como pode ser observado, a liga FC sofre fratura prematura antes de entrar no regime plástico, indicando um comportamento de fratura frágil e, como discutido anteriormente, um alongamento à fratura baixo de 0,6% que contrasta com o alongamento de 5,5-8% exibido pelas ligas conformadas por spray e forjadas. A baixa ductilidade da liga fundida pode estar associada com a sua incapacidade de se deformar plasticamente antes da fratura devido à presença de partículas grosseiras e frágeis interconectadas entre si, como o silício e as placas da fase α -Al(Fe,Mn)Si com morfologia de Escrita Chinesa.

Com o propósito de se avaliar o efeito do tratamento térmico T6, a liga S3 foi submetida à solubilização a 500 °C por 6 horas e envelhecimento a 150 °C por 8 horas, sendo chamada de S3^c. Sugere-se que, devido a precipitação das fases θ -Al₂Cu e/ou Mg₂Si, a liga S3^c exibe um considerável aumento do limite de resistência à tração e de escoamento (347 MPa e 237 MPa, respectivamente) sem apresentar nenhum decréscimo no alongamento à fratura, ainda que este tratamento não promoveu a esferoidização das partículas de silício.

Estes resultados são bastante promissores visto que a liga 319 processada neste trabalho exibe propriedades mecânicas semelhantes as ligas

A356 [40] e A6061 contaminada com ferro (1,4 %p) processada por conformação por spray e extrusão [45]. Após o tratamento térmico T6, a liga 319 (S3^o) apresenta propriedades mecânicas, incluindo a ductilidade, semelhantes a liga primária A6061 (teor de ferro abaixo de 0,4 %p) usado para a produção de peças estruturais na indústria [46].

Em vista disso, a distribuição e o tamanho das partículas secundárias possuem um efeito considerável na ductilidade da liga 319. Como já mencionado, reforça-se que o aumento da ductilidade está associado com o refinamento e homogeneização microestrutural e eliminação da porosidade promovido pela conformação por spray e forjamento rotativo, além disso, confirma que esta rota de processamento pode ser uma alternativa viável para a reciclagem de ligas de Al-Si altamente contaminadas com ferro.

As fractografias das ligas FC, S1, S2 e S3 estão presentes na Figura 4.8. A liga fundida convencionalmente apresenta uma superfície com características de fratura frágil sem nenhuma deformação plástica apreciável (Figura 4.8(a)). Normalmente essa característica é atribuída à iniciação de trincas nas interfaces entre as fases secundárias e a matriz, dado que estas regiões servem como fontes iniciadoras de trincas devido a diferença da dureza e, conseqüentemente, da incompatibilidade de deformação das partículas secundárias frágeis e da matriz macia de alumínio. Na literatura [28, 47] é descrito que, em ligas de Al-Si contaminadas com ferro, ao invés da trinca se iniciar nas partículas de silício e de θ -Al₂Cu, a trinca se inicia nas partículas da fase β -AlFeSi devido à sua morfologia em placas. Como a liga FC exhibe partículas grosseiras e aglomeradas de α -Al(Fe,Mn)Si, as discordâncias podem se concentrar nas interfaces de α -Al(Fe,Mn)Si/matriz de alumínio durante a deformação, agindo como uma fonte potente de iniciação de trincas. Vale ressaltar que as partículas de silício presentes na liga fundida são grosseiras e interconectadas e que esta liga apresenta um nível de porosidade mais elevado, podendo também agir como fontes concentradoras de tensão.

De outro modo, as superfícies de fratura das ligas S1, S2 e S3 exibem características de fratura dúctil, as quais exibem dimples refinados e uniformes (Figuras 4.8(b), (c) e (d)). É conhecido que fases secundárias refinadas e homogêneas distribuídas na matriz aumentam a adesão entre as partículas e a matriz, servindo como barreiras contra a propagação de trincas

[14]. Assim, nas ligas conformadas por spray e forjadas, o refinamento e a homogeneização microestrutural permite que a matriz de alumínio se deforme plasticamente ao redor das partículas de Si, θ -Al₂Cu e dos intermetálicos ricos em ferro antes da fratura final.

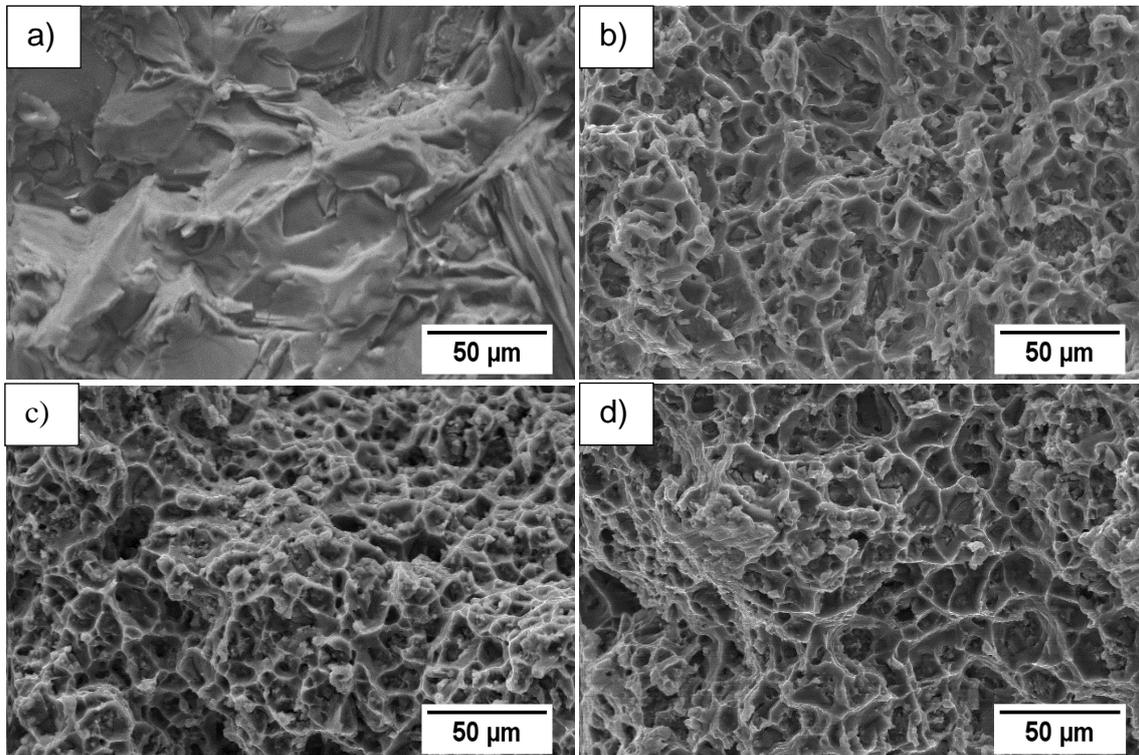


Figura 4. 8 - Superfícies de fratura das ligas (a) FC, (b) S1, (c) S2 e (d) S3.

4.2 Ligas 319 Conformadas por Spray (CS), Forjadas (FR) e Tratadas Termicamente (TT)

4.2.1 Efeito Portevin-Le Chatelier (PLC) e Simultâneo Aumento de Ductilidade

A Figura 4.9(a) apresenta as curvas tensão-deformação de engenharia das ligas 319 sujeitas ao processamento CS + FR. Mesmo com o aumento do

teor de ferro de 0,6 para 1,2 %p, os valores de alongamento à fratura das ligas são similares. O subsequente tratamento térmico (TT) aumenta moderadamente o limite de resistência à tração e causa uma pequena redução da tensão de escoamento das ligas, no entanto, promove um aumento drástico no alongamento à fratura de 6% para 16%, como pode ser visto na Figura 4.9(b). As propriedades mecânicas das ligas 319 estão sumarizadas na Tabela 4.6.

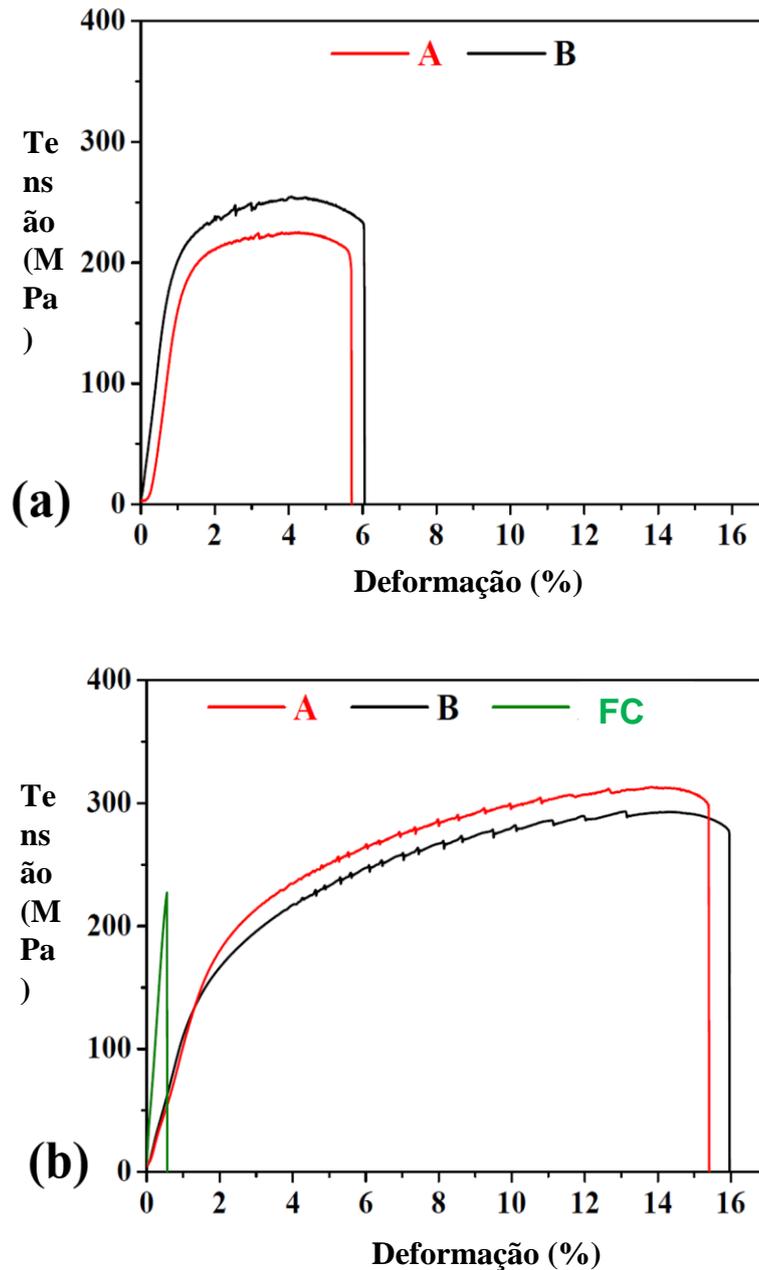


Figura 4. 9 - Curvas tensão-deformação de engenharia das ligas 319 processados pela rota CS + FR seguido do subsequente tratamento térmico. (a) CS + FR e (b) CS + FR + solubilização a 500 °C e envelhecimento artificial a 150 °C, níveis de ferro de 0,6 %p para a amostra B. A curva tensão-deformação de engenharia da liga fundida convencionalmente (FC) foi adicionada para comparação.

Tabela 4. 6 - Propriedades mecânicas das ligas 319 submetidas a rota CS + FR + TT.

Ligas	Limite de resistência à tração (MPa)	Escoamento a 0,2% (MPa)	Alongamento à fratura (%)
A ^d	224 ± 1,0	185 ± 3,0	5,9 ± 1,0
B ^d	253 ± 7,0	197 ± 6,5	6,4 ± 1,0
A ^e	291 ± 20	158 ± 20	16,8 ± 3,0
B ^e	324 ± 36	178 ± 32	16,6 ± 0,7

^d Ligas 319 processadas pela rota CS + FR.

^e Ligas 319 processadas pela rota CS + FR + TT.

Também conhecido como efeito Portevin-Le Chatelier (PLC), o serrilhado presente nas curvas tensão-deformação é característico da instabilidade do fluxo plástico durante a deformação em algumas ligas. Este efeito é causado pela interação de solutos intersticiais e/ou substitucionais com as discordâncias, no sentido em que os átomos de soluto tendem a bloquear o movimento das discordâncias, gerando a instabilidade plástica [48, 49]. A partir das curvas tensão-deformação de engenharia presentes na Figura 4.9 é possível observar a presença desse efeito nas ligas A e B obtidas através das duas rotas de processamento; contudo, verifica-se que após o tratamento térmico (Figura 4.9(b)), os serrilhados das curvas apresentam uma maior regularidade e espaçamento.

De modo geral, apesar das ligas apresentarem teores elevados de ferro, estes resultados indicam que a rota de processamento utilizada neste trabalho permite a obtenção de valores de alongamento à fratura muito elevados para uma liga de alumínio de fundição.

4.2.2 Microestrutura Obtida pelo Processamento CS + FR + TT

Como amplamente descrito na literatura [9-15], as ligas de alumínio conformadas por spray exibem características microestruturais e mecânicas superiores quando comparadas com as suas respectivas ligas fundidas. A microestrutura típica dos depósitos da liga 319 consiste de grãos equiaxiais de α -Al ($\sim 50 \mu\text{m}$) com partículas refinadas das fases de silício, θ - Al_2Cu , α - $\text{Al}(\text{Fe},\text{Mn})\text{Si}$ e β - AlFeSi presentes nos contornos de grão, conforme apresentada na Figura 4.10. Os mecanismos que levam à formação dessa microestrutura foram esclarecidos na seção 4.1 e, portanto, não serão novamente discutidos nesse tópico. Apesar da adição de 200 ppm de estrôncio na liga “B” conformada por spray, as partículas de Si presentes dos contornos de grão apresentam-se com morfologia de placas interconectadas entre si, indicando que a introdução de Sr não foi efetiva para modificá-las para uma forma mais fibrosa. Os mecanismos responsáveis por este fenômeno não foram elucidados neste trabalho e não constam na literatura.

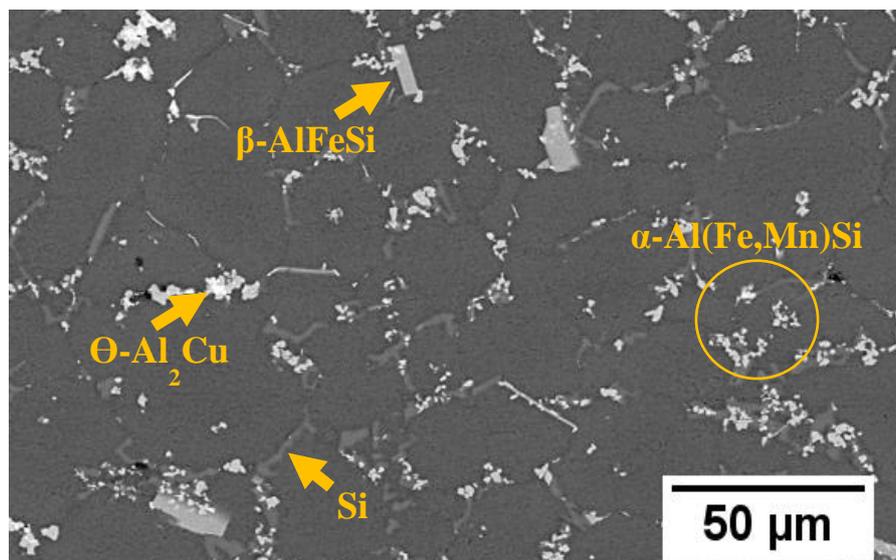


Figura 4. 10 - Microestrutura da liga 319 conformada por spray (CS). Imagem obtida pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV) da liga B.

Sequentemente, o forjamento rotativo aplicado nos depósitos da liga 319 propicia a homogeneização e refinamento global da microestrutura através da fragmentação das partículas das fases secundárias (ver Figura 4.11(a)), como também já foi abordado na seção 4.1.5. Além disso, comparando-se com a micrografia referente ao material submetido apenas a conformação por spray (Figura 4.10), observa-se que a conformação termomecânica a 300 °C estimula a formação de partículas finas de Al_2Cu dispersas na matriz de $\alpha-Al$. Visto que o forjamento rotativo é realizado a uma temperatura relativamente alta e, prontamente após a conformação o material é resfriado em água, ocorre a solubilização de uma pequena quantidade de cobre que, em seguida, pode precipitar-se naturalmente no interior da matriz (Fig. 4.11(a)).

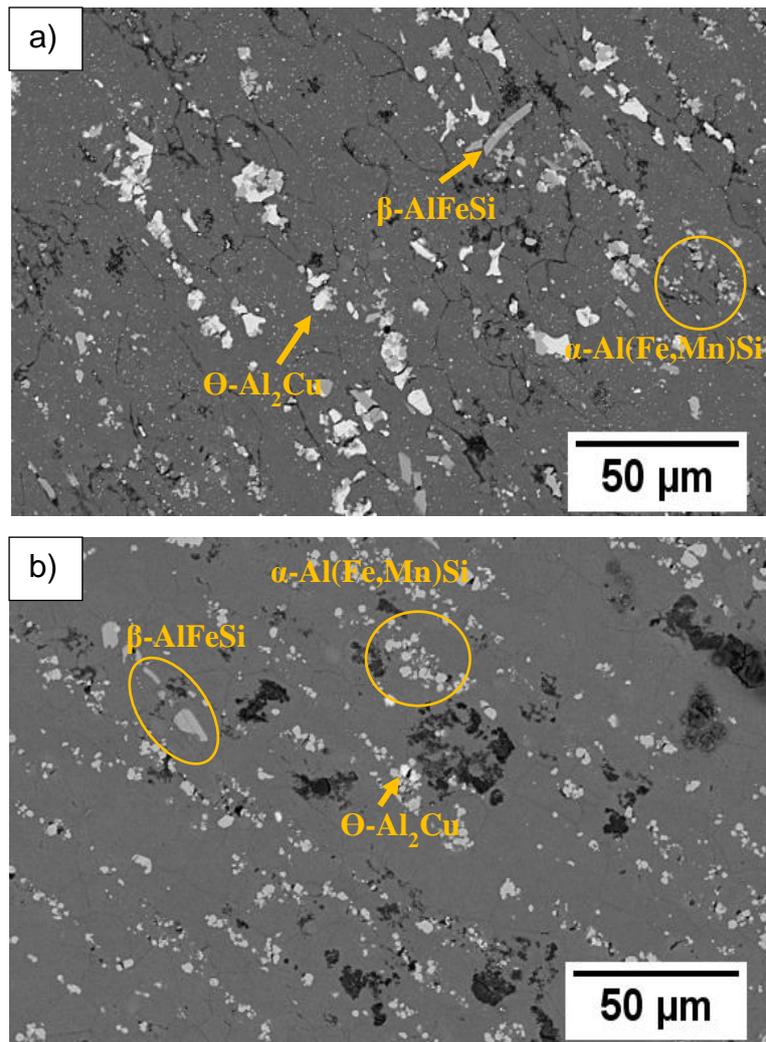


Figura 4. 11 - Microestrutura da liga 319 processadas por CS + FR e CS + FR + TT. Fotomicrografias obtidas pelo MEV da amostra B processada por (a) CS + FR e (b) CS + FR + TT. As partículas de silício não estão visíveis em ambas as fotomicrografias devido ao grande nível de refinamento microestrutural e pelo peso atômico similar à da matriz de Al.

Após o tratamento térmico (ver Figura 4.11(b)), a microestrutura não apresenta mudanças notáveis quanto aos intermetálicos ricos em ferro [20]. Todavia, é evidente a eliminação de uma grande parcela dos blocos de $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$ presentes nos contornos de grão e, adicionalmente, a matriz de $\alpha\text{-Al}$ não exhibe partículas refinadas de Al_2Cu . As micrografias com alta magnificação presentes

na Figura 4.12 permitem uma melhor observação do efeito do tratamento sobre estas partículas.

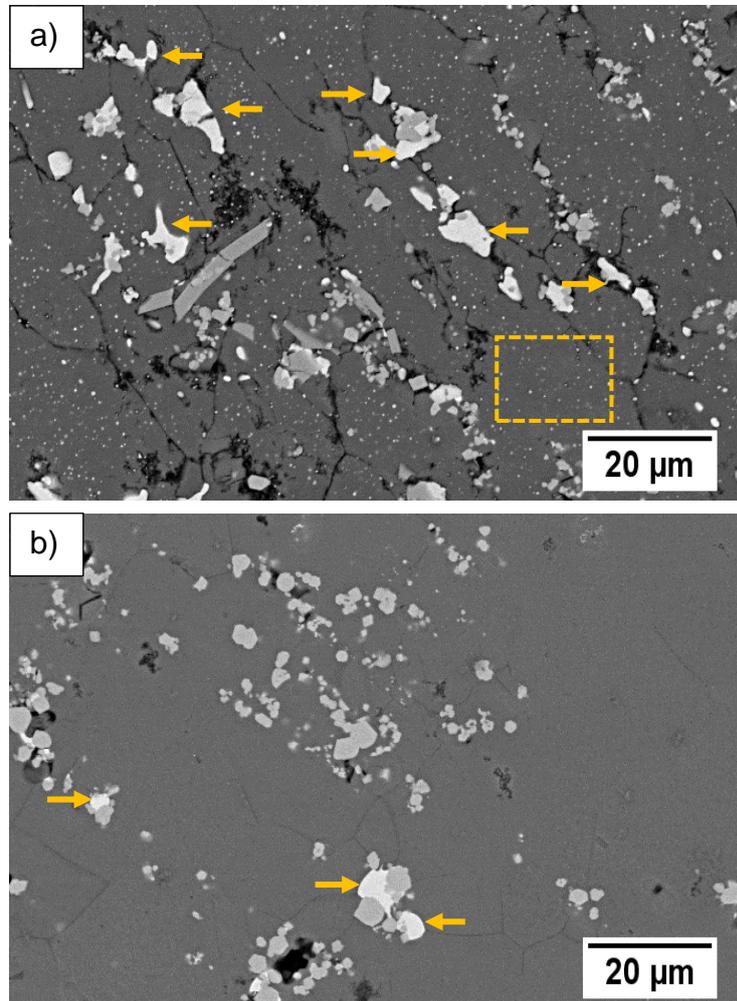


Figura 4. 12 - Fotomicrografias ampliadas obtidas pelo MEV da liga 319 submetida ao processamento (a) CS + FR e (b) CS + FR + TT. A partículas maiores de θ -Al₂Cu estão indicadas pelas setas e as partículas pequenas dispersas na matriz estão indicadas pela área demarcada pelo retângulo. Após o tratamento térmico, as partículas de Al₂Cu finamente dispersas na matriz foram eliminadas.

O tratamento térmico também é responsável pela globulização das partículas de silício, evidenciada na Figura 4.13. Ou seja, os cantos vivos das

placas de silício foram solubilizados no aquecimento do material por um longo período de tempo, fazendo com que a sua morfologia apresente uma tendência ao arredondamento. Como se sabe, as partículas do eutético em ligas de Al-Si podem sofrer esferoidização a partir de tratamentos térmicos sob elevadas temperaturas e, como resultado, a liga apresenta um aumento do alongamento à fratura [29, 30]. Dessa forma, além da globulização das partículas de silício e eliminação das partículas de θ -Al₂Cu dos contornos de grão, o principal objetivo do tratamento térmico é manter a maior parte dos átomos de soluto de Cu em solução sólida, evitando a precipitação significativa de partículas de θ -Al₂Cu durante o envelhecimento, de modo que ocorra o envelhecimento dinâmico durante a deformação (ensaio de tração) e, conseqüentemente, propicie o aumento do alongamento à fratura [50, 51]. Dessa forma, as ligas foram envelhecidas à uma temperatura baixa com o intuito de se aumentar levemente a dureza (56 ± 2 HRB) e evitar a precipitação natural antes do ensaio de tração.

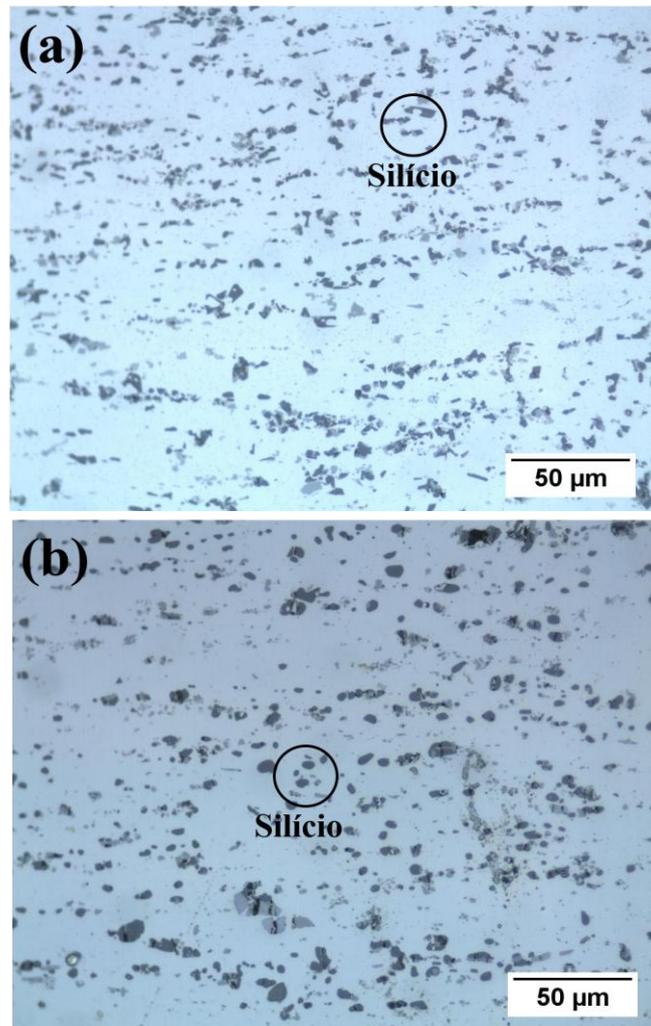


Figura 4. 13 - Microestrutura da liga 319 processadas por CS + FR e CS + FR + TT. Fotomicrografias obtidas pelo microscópio ótico da amostra B processada por (a) CS + FR e (b) CS + FR + TT. As partículas de silício possuem morfologia facetada e com cantos vivos na amostra antes do tratamento térmico e, após o tratamento, a sua morfologia encontra-se tendendo à forma esférica.

De forma geral, a microestrutura das ligas produzidas pela rota CS + FR apresenta grãos de alumínio moderadamente deformados com tamanhos de aproximadamente 40 μm , partículas de intermetálicos ricos em ferro, placas fragmentadas de Si com morfologia facetada, blocos de $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$ nos contornos de grão e partículas finas ricas em cobre na matriz. Em contrapartida, as ligas

submetidas ao processamento CS + FR + TT exibem uma microestrutura constituída pela matriz de α -Al, agulhas/placas da fase β -AlFeSi fragmentadas com comprimentos na ordem de 10-15 μm , partículas finas de α -Al(Fe,Mn)Si com morfologia poligonal, placas de silício globulizadas e apenas uma pequena quantidade de blocos da fase θ -Al₂Cu nos contornos de grão.

Para fins de validação microestrutural, os padrões de difração de raio-X das ligas submetidas as duas rotas de processamento estão mostrados na Figura 4.14. Os picos referentes as fases α -Al, α -Al(Fe,Mn)Si, Si e Al₂Cu podem ser observados em ambas as ligas, com exceção dos picos da fase β -AlFeSi que demandam de uma análise detalhada entre os ângulos de 15-30° para serem visualizados, como foi realizado na secção anterior.

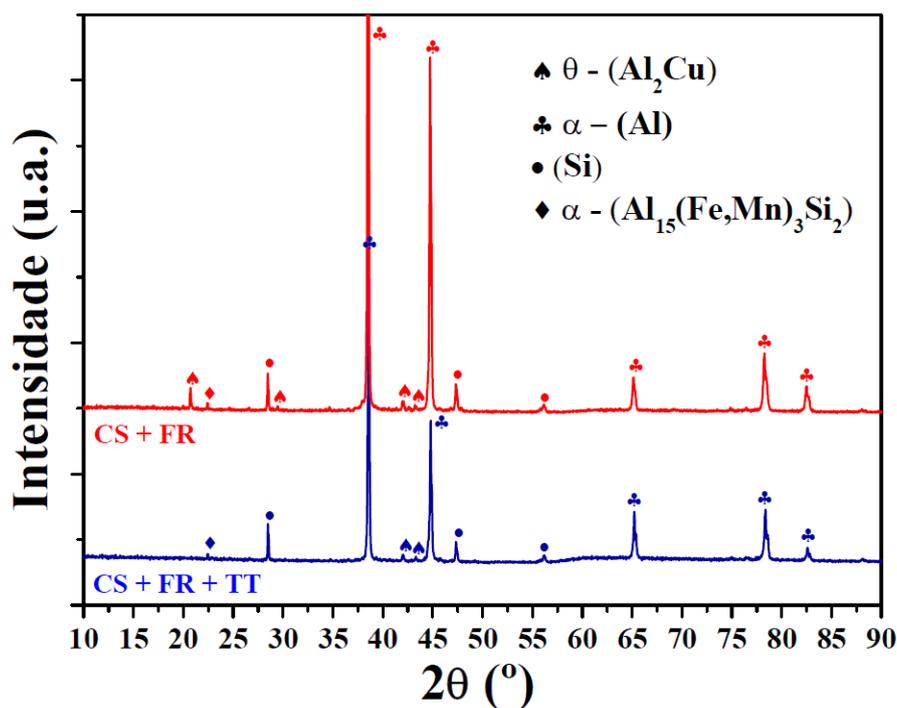


Figura 4. 14 - Padrão de difração de raio-X da liga “B” submetida a ambos as rotas de processamento: CS + FR e CS + FR + TT.

A Figura 4.15 apresenta as micrografias obtidas através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão da liga 319 submetida ao

processamento CS + FR + TT antes do ensaio de tração. Após análises cuidadosas, verifica-se que, mesmo após o envelhecimento, não é possível observar a presença significativa de precipitados de Al_2Cu no interior da matriz de $\alpha\text{-Al}$ antes da deformação. O padrão de difração de elétrons presente na Fig. 4.15(b) confirma a ausência de precipitados de Al_2Cu , em que há apenas a difração da matriz. Durante o envelhecimento artificial, uma pequena fração de partículas Al_2Cu com dimensões de aproximadamente 20 nm no interior dos grãos de alumínio foram precipitadas, sendo possivelmente responsáveis pelo pequeno aumento de dureza da liga, como está indicado pela Fig. 4.16.

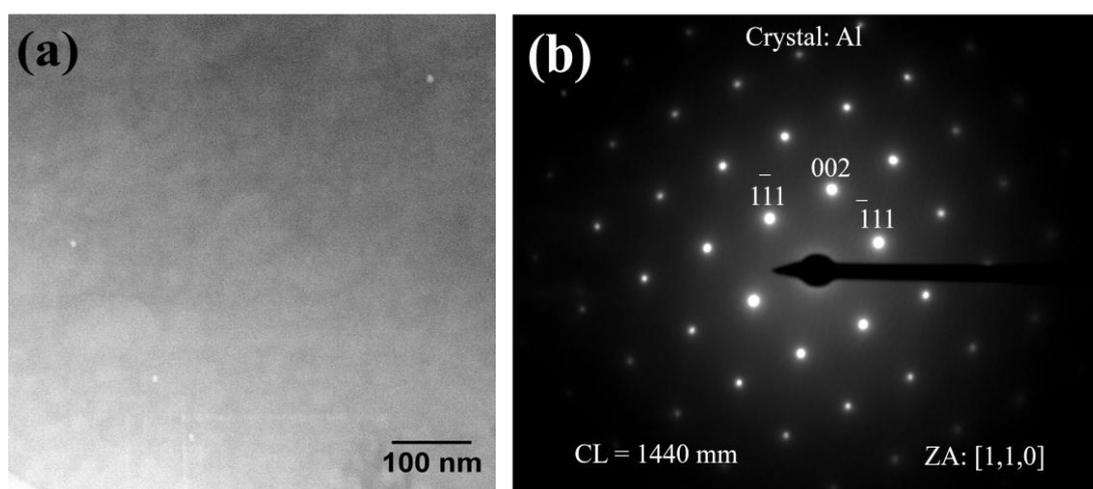


Figura 4. 15 – Microestrutura da liga 319 submetida a rota CS + FR + TT antes do ensaio de tração. Análises de MET (a) campo claro e (b) padrão de difração de elétrons correspondendo a matriz $\alpha\text{-Al}$ feito da região mostrada na micrografia “a”.

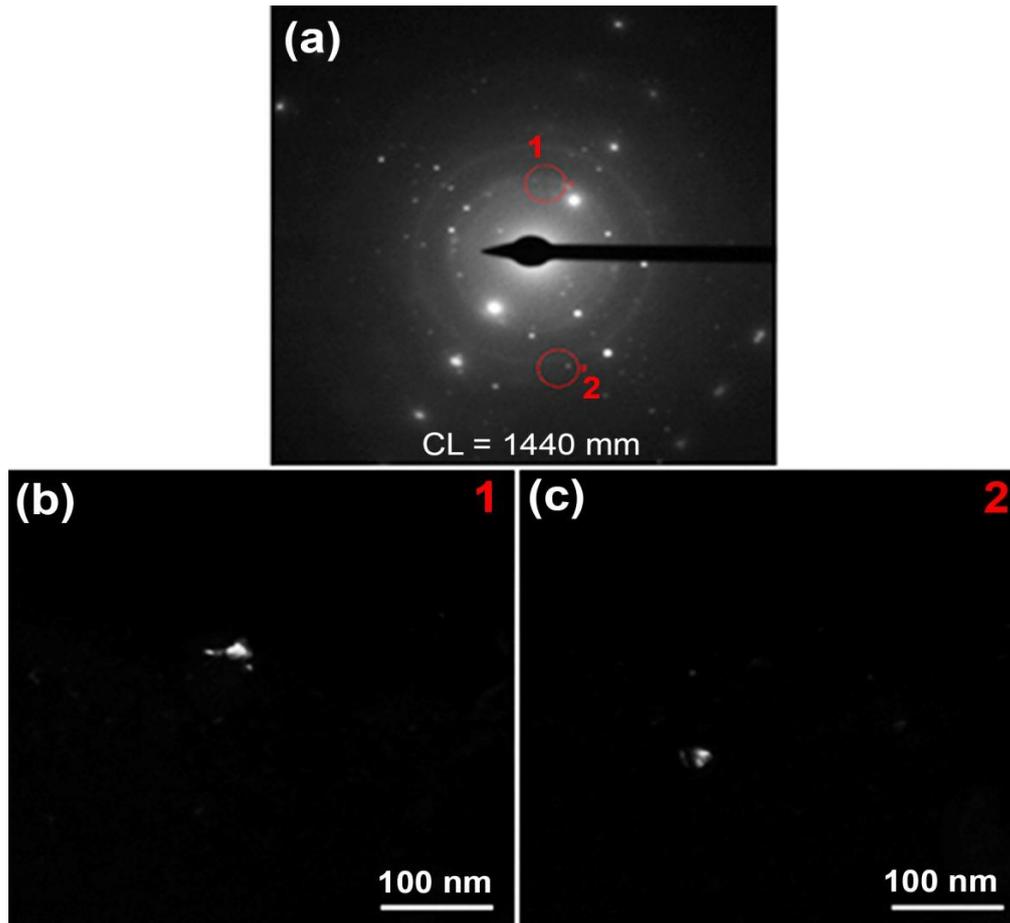


Figura 4. 16 – Padrão de difração de elétrons e microestrutura da liga 319 submetida a rota CS + FR + TT antes do ensaio de tração. (a) Padrão de difração de elétrons e imagens de MET em modo campo escuro da (b) posição 1 e (c) 2 marcado pelos círculos vermelhos na imagem “a” mostrando a presença de partículas de Al_2Cu .

Além disso, os resultados de EDS da liga antes da deformação indicam que os solutos de cobre não estão concentrados nos contornos de grão, mas homogeneamente distribuídos dentro dos grãos de $\alpha\text{-Al}$ (ver Fig. 4.17 e Tabela 4.7).

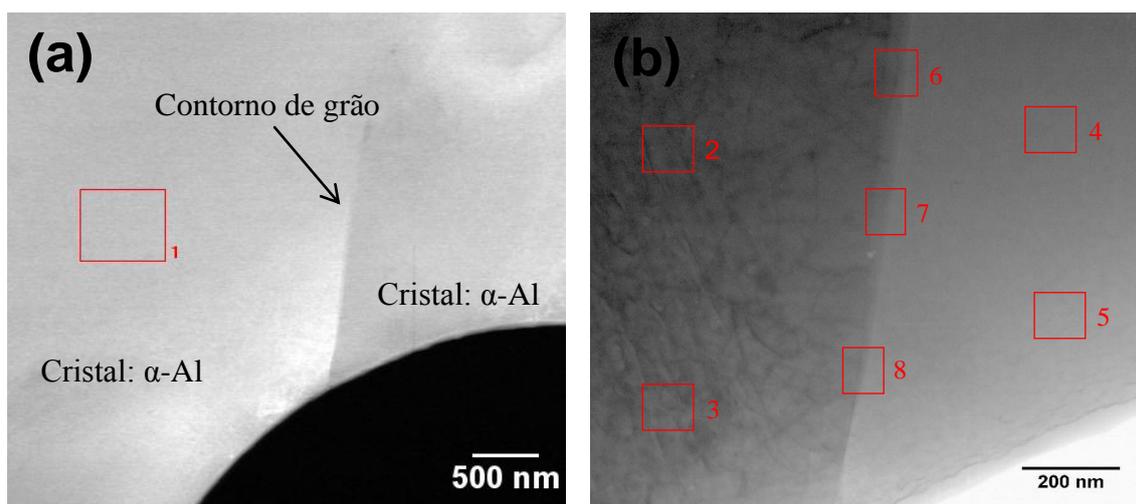


Figura 4. 17 – Microestrutura da liga 319 submetida a rota CS + FR + TT antes do ensaio de tração. STEM (a) campo escuro e (b) campo claro (zoom).

Tabela 4. 7 – Resultados de EDS (% at.) das áreas selecionadas na Figura 4.17(a) e (b).

Áreas selecionadas	% Al	% Si	% Cu
1	95,68	0,77	3,53
2	95,90	0,56	3,53
3	96,05	0,48	3,46
4	95,29	0,62	4,07
5	95,33	0,49	4,16
6	96,37	-	3,61
7	96,19	0,45	3,35
8	95,93	0,66	3,40

Por outro lado, após o ensaio de tração, é possível observar uma abundância de nanopartículas no interior dos grãos de α -Al (ver Fig. 4.18). A partir da Fig. 4.18(b) é possível verificar que as partículas são extremamente finas, sendo na ordem de 1 a 2 nm. Adicionalmente, é possível observar que o padrão de difração de elétrons confirma a presença da matriz de α -Al (4.18(c)) e de Al_2Cu (4.18(d)).

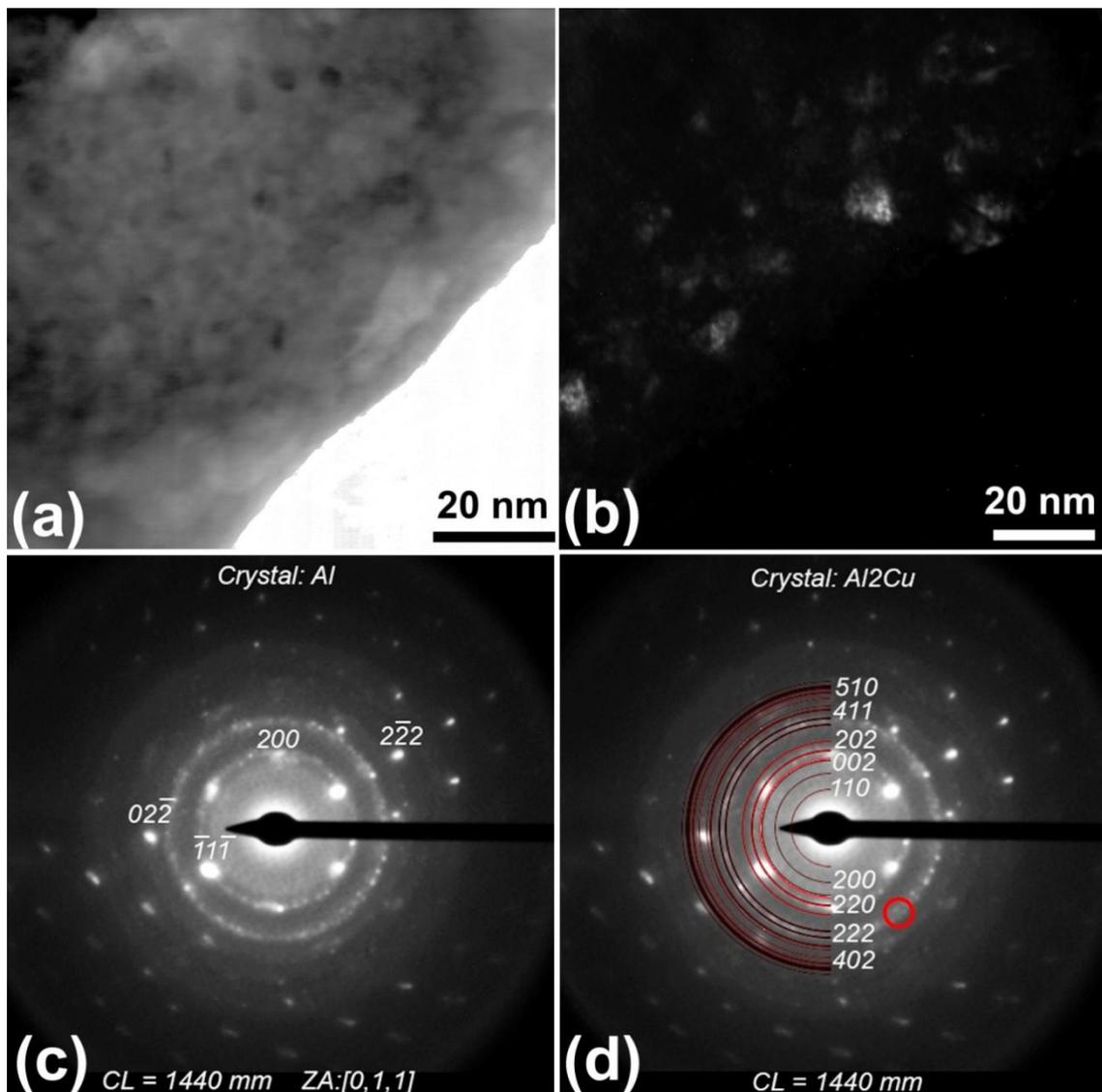


Figura 4. 18 - Microestruturas da liga 319 processada CS + FR + TT após o ensaio de tração. Imagens obtidas através de microscopia eletrônica de transmissão no modo (a) campo claro e (b) campo escuro mostrando nanopartículas de Al_2Cu na matriz de α -Al (usando a posição marcada pelo círculo vermelho na imagem “d”). Os padrões de difração de elétrons obtidos a partir da imagem b) correspondem à (c) matriz de alumínio e às (d) nanopartículas de Al_2Cu .

Estes resultados indicam que o longo tratamento térmico de solubilização aplicado na liga 319 é responsável pela dissolução de inúmeras

partículas ricas em cobre e, como resultado, tem-se uma matriz supersaturada de cobre. Aplicando-se um envelhecimento à baixas temperaturas, não há energia suficiente para que ocorra difusão e precipitação de Al_2Cu [25]. A partir das análises de transmissão (Fig. 15, 16, 17 e 18), sugere-se que a precipitação intragranular de Al_2Cu após a deformação ocorre devido ao fenômeno de envelhecimento dinâmico. Adicionalmente, sabe-se que a nucleação assistida por vacância auxilia o processo de precipitação intragranular de fases metaestáveis [50, 51]. Assim, pode-se inferir que durante o envelhecimento, a maior parte dos átomos de cobre e das vacâncias são mantidas no interior dos grãos de alumínio ao invés de se difundirem para os contornos de grão. A presença de vacância-soluto de Cu clusters na liga após o tratamento térmico auxilia na formação e no movimento das discordâncias, fazendo com que ocorra também a precipitação intragranular [52].

Diversos estudos [50-55] indicam que uma alternativa eficiente para aumentar a ductilidade em ligas de alumínio é através da formação de uma microestrutura com nanopartículas homoganeamente dispersas no interior dos grãos. As nanopartículas agem como obstáculos para o movimento das discordâncias durante a deformação, homogeneizando o processo de deslizamento das discordâncias pela matriz e, como resultado, aliviam a concentração de tensão nos contornos e previne contra a formação de trincas. Assim sendo, a chave para promover o aumento abrupto da ductilidade da liga 319 contaminada com ferro está relacionada com a presença das nanopartículas Al_2Cu homoganeamente distribuídas no interior dos grãos de alumínio.

A nucleação da fase Al_2Cu pode ocorrer nos contornos de grão, nas discordâncias e nas vacâncias. A precipitação da fase estável $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$ nos contornos de grão é muito comum, uma vez que o excesso de cobre da solução supersaturada se difunde e se agrega nos contornos de grão com o intuito de reduzir a energia do cristal [51, 55]. Entretanto, sabe-se que a precipitação de partículas duras nos contornos de grão leva ao aumento da concentração de tensão na interface e, assim, aumenta a tendência para a ocorrência de fratura intergranular.

Dessa maneira, usualmente para ocorrer a precipitação intragranular é necessário que haja uma “nucleação assistida por vacância” [51] ou por

discordâncias, ou seja, a nucleação no interior dos grãos é favorecida quando há uma quantidade apreciável desses defeitos. Com o resfriamento da liga após a solubilização, a supersaturação de vacâncias, muito sensível à taxa de resfriamento no *quench*, pode chegar a valores elevados em ligas de alumínio e estas formam aglomerados que podem servir como sítios para a nucleação da fase Al_2Cu [56].

No entanto, além de ser um sítio preferencial para a segregação dos solutos, os contornos de grão também absorvem vacâncias e podem dificultar a precipitação intragranular. Contudo, determinadas condições de *quench* e de envelhecimento favorecem a formação de uma quantidade apreciável de *clusters* “soluto-vacância”, que fazem com que a energia necessária para a difusão em direção aos contornos de grão se torne maior, dificultando a aniquilação das vacâncias pelos contornos. Ademais, as entidades “soluto-vacância” são responsáveis pela precipitação no interior dos grãos e podem ser geradas durante o *quench* ou o envelhecimento. Sabe-se que em baixas temperaturas de envelhecimento a supersaturação de soluto na matriz continua elevada e, como resultado, é necessária uma concentração crítica menor de vacâncias para promover a nucleação dos *clusters* “soluto-vacância” e, conseqüentemente, a precipitação da fase no interior do grão [51, 56].

Por conseguinte, com base na literatura [51, 56-59] e nas análises microestruturais, é proposto que a solubilização da liga 319 sob alta temperatura e por um longo período de tempo (30 horas a 500 °C) propicia que uma grande quantidade de cobre seja solubilizada a partir da dissolução das partículas grosseiras de $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$ presentes na matriz e nos contornos de grão e, devido ao resfriamento na água imediatamente após a solubilização, a alta taxa de resfriamento aplicada favorece a supersaturação de cobre na matriz de alumínio e a formação de uma concentração considerável de vacâncias. A elevada taxa de resfriamento durante o *quench* faz com que rapidamente a temperatura do sistema seja reduzida e, nestas condições, há pouco tempo e energia para a difusão das vacâncias e dos solutos, o que faz com que as entidades “Cu-vacância” não cresçam formando grandes aglomerados e, conseqüentemente, é favorecida a formação de uma quantidade elevada de entidades “Cu-vacância” finamente distribuídas no interior dos grãos da liga 319.

Portanto, após a solubilização e o *quench*, a matriz da liga de alumínio 319 apresenta-se com um nível de supersaturação de cobre bastante elevado e há muitas entidades “Cu-vacâncias” pequenas e dispersas nas regiões intragranulares. Seguidamente, o envelhecimento da liga numa temperatura relativamente baixa (150 °C) faz com que o nível de supersaturação de Cu na matriz continue elevado no início do processo. Além disso, durante o envelhecimento, como a energia para a difusão das entidades “Cu-vacância” é maior e a temperatura é relativamente baixa, considera-se que não há uma difusão apreciável das vacâncias e de átomos de Cu para os contornos de grão e, como resultado, é mantido uma quantidade significativa desses núcleos para a precipitação da fase Al_2Cu no interior dos grãos. Como não há energia suficiente para que ocorra a precipitação durante o envelhecimento artificial, as partículas finas de Al_2Cu nucleiam e se desenvolvem preferencialmente nas inúmeras entidades “Cu-vacância” e “Cu-discordância” durante o ensaio de tração e, conseqüentemente, promove-se a precipitação extensiva dessas nanopartículas no interior dos grãos de alumínio. Assim, uma vez que as partículas de cobre são consumidas na precipitação intragranular, há pouco soluto disponível para a formação de uma quantidade apreciável de precipitados nos contornos de grão. Dessa forma, a partir dessa sequência de mecanismos, forma-se a microestrutura constituída por nanopartículas ricas em cobre no interior dos grãos de alumínio.

4.2.3 Mecanismos do Efeito PLC e Aumento de Ductilidade

A discussão acerca dos fatores que influenciam as propriedades mecânicas das ligas 319 contaminadas com ferro e submetidas ao processamento CS + FR foi feita nas seções 4.1.6 e 4.1.7 e não será debatida novamente. Dessa forma, este tópico visa elucidar os aspectos responsáveis pelo aumento abrupto da ductilidade das ligas 319 submetida ao processo CS

+ FR + TT e os mecanismos que levaram a formação da instabilidade do fluxo plástico nas curvas tensão-deformação de engenharia.

As fractografias das ligas submetidas aos processos CS + FR e CS + FR + TT estão exibidas na Figura 4.19. Ambas as superfícies de fratura são caracterizadas por *dimples*, indicando que as ligas sofrem fratura dúctil. No entanto, na liga tratada termicamente a morfologia dos *dimples* apresenta um elevado grau de refinamento, evidenciando a superior e significativa deformação plástica da matriz antes da fratura final.

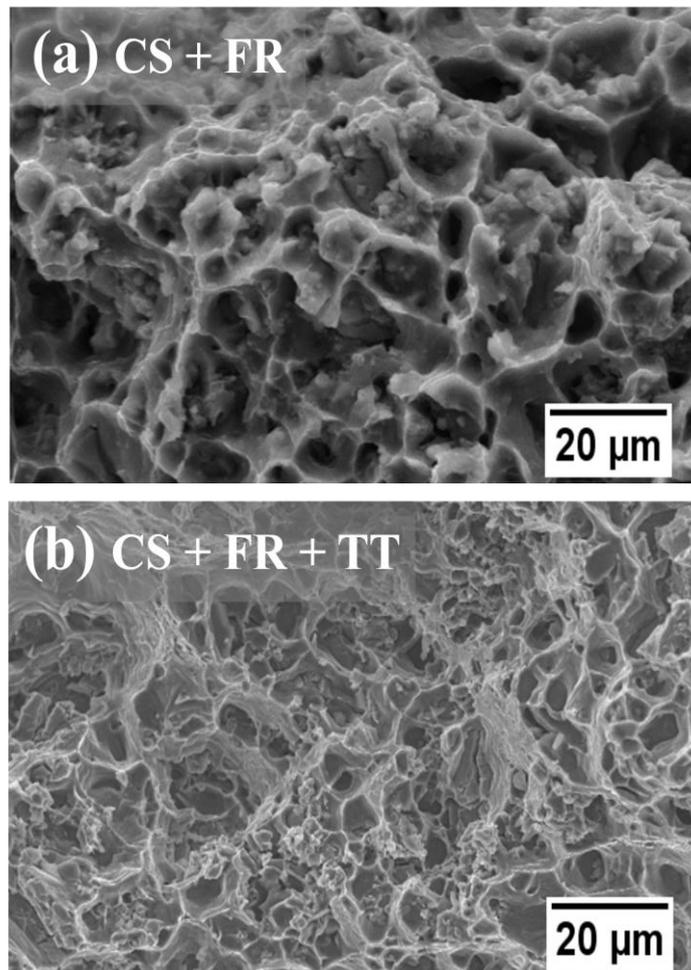


Figura 4. 19 - Fractografias das ligas 319 processadas por CS + FR + TT. Fotomicrografias obtidas pelo MEV da amostra C processada por (a) CS + FR e (b) CS + FR + TT.

Na liga de alumínio 319, a deformação plástica é expressiva apenas na matriz de α -Al, visto que as partículas de Si, θ -Al₂Cu, α -Al(Fe,Mn)Si e β -AlFeSi são bastante frágeis. Quando a matriz de alumínio não apresenta obstáculos para o movimento das discordâncias, elas se concentram nas interfaces entre a matriz macia de alumínio e as partículas micrométricas de segunda fase, causando um acúmulo de tensão localizada nessas regiões que, eventualmente, levam a iniciação e propagação de trincas e a fratura final do componente. Ou seja, nesses casos, a matriz de alumínio não é capaz de se deformar consideravelmente antes da falha do material e, portanto, apresenta uma ductilidade relativamente baixa. Entretanto, as nanopartículas de Al₂Cu dispersas na matriz de alumínio atuam no sentido de dificultar o movimento das discordâncias durante a deformação e, como resultado, as distribuem na matriz, fazendo com que não ocorra o acúmulo massivo das discordâncias nas interfaces entre as partículas secundárias micrométricas e a matriz. Isso significa que a tensão induzida pela deformação é distribuída no interior dos grãos de alumínio e, assim, ocorre um aumento da ductilidade da liga. O efeito da extensa dispersão de nanopartículas de Si e La₂O₃ no aumento da ductilidade de ligas de alumínio [53, 54, 57] e de molibdênio [55], respectivamente, é discutido por alguns autores. Inclusive, em ligas nanoestruturadas de Al-Cu [51] a ductilidade é significativamente otimizada devido a inibição da precipitação intergranular de partículas de θ -Al₂Cu e ao favorecimento da expressiva precipitação de nanopartículas de θ' -Al₂Cu no interior dos grãos ultrafinos.

Além disso, sabe-se que as placas de silício são muito frágeis e não toleram tensão localizada. Como já foi discutido [28, 47], durante a deformação das ligas de Al-Si é muito comum a ocorrência de falha prematura na sua interface com a matriz. Logo, nos casos em que a microestrutura da liga é constituída de placas grosseiras de silício, a tensão durante a deformação do material não se distribui homoganeamente pelas diversas placas de Si. Contudo, na liga 319 submetida a rota CS + FR + TT, as placas de silício de aproximadamente 5 μ m apresentam-se consideravelmente globulizadas devido ao longo tempo de solubilização a 500 °C (ver Figura 4.13(b)), ou seja, os cantos vivos dessas partículas são atenuados e reduz-se a tendência à concentração de tensão e formação de trincas nas regiões facetadas das

placas de silício. Conseqüentemente, permite-se que a matriz macia de alumínio se deforme apreciavelmente antes da fratura final.

Assim como as placas de silício e as fases ricas em ferro, os blocos de θ -Al₂Cu são também considerados sítios preferenciais para a iniciação de trincas durante a deformação da liga [60]. A incompatibilidade da deformação entre a matriz macia de alumínio e as partículas frágeis ricas em cobre é responsável pela concentração de tensão nas suas interfaces, podendo levar até a sua descoesão com o contorno de grão e, eventualmente, a fratura intergranular [51]. Dessa forma, devido ao tratamento térmico, uma grande quantidade de partículas de θ -Al₂Cu são dissolvidas na matriz, fazendo com que seja favorecido o aumento da ductilidade global da liga devido à diminuição da tendência à fratura intergranular.

Adicionalmente, pela Figura 4.9 é possível observar que as curvas tensão-deformação de engenharia apresentam serrilhados devido à instabilidade do fluxo plástico do material. Este efeito pode estar relacionado com a temperatura e taxa de deformação durante o ensaio, a presença de solutos, precipitados e com o tamanho de grão [48, 49]. Os serrilhados nas curvas tensão-deformação das ligas submetidas a rota CS + FR + TT apresentam-se regulares e espaçados, comparando-se com as curvas das ligas que não foram sujeitas ao tratamento térmico (TT). Assim, fatores microestruturais são responsáveis pela diferença que há entre os tipos de serrilhados, uma vez que todos os ensaios de tração foram realizados com mesma temperatura e taxa de deformação.

O serrilhado nas curvas tensão-deformação das ligas sujeitas a rota CS + FR e CS + FR + TT está associado com os átomos de Cu remanescentes em solução (ver Fig. 4.20/Tabela 4.8 e Fig. 4.17/Tabela 4.7, respectivamente). Após o forjamento, verifica-se que a matriz possui aproximadamente 1% at. de Cu e, após o tratamento térmico, a matriz apresenta cerca de 4 % at. de Cu. Dessa forma, ocorre o bloqueio das discordâncias pela interação com a atmosfera de átomos de Cu (atmosfera de Cottrell) [52], resultando no aumento da tensão necessária para continuar a deformação e, ao se libertar da atmosfera, as discordâncias se movimentam livremente e a tensão é reduzida, este mecanismo também é conhecido como “envelhecimento dinâmico” [48]. Após o tratamento térmico, a curva tensão-deformação apresenta um efeito

PLC mais pronunciado, o que está associado com a maior quantidade de cobre em solução.

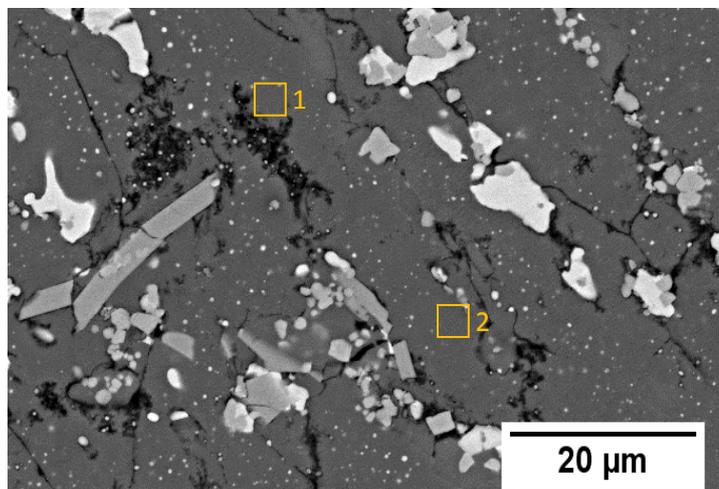


Figura 4. 20 – Micrografia obtida por MEV da liga submetida a rota CS + FR.

Tabela 4. 8 – Medidas de EDS (% at.) das áreas selecionadas na Figura 4.20.

Áreas	% Al	% Si	% Cu
1	97,45	1,24	1,25
2	98,15	0,79	1,06

Por fim, através da rota de processamento proposta neste trabalho, designada como CS + FR + TT, é possível obter propriedades mecânicas excelentes para as ligas hipoeutéticas de Al-Si contaminadas com ferro, especialmente no que se refere a ductilidade. Como muito discutido, a liga de alumínio 319 contaminada com ferro é difícil de ser processada mecanicamente e apresenta valores de alongamento à fratura baixos devido a quantidade enorme de partículas grosseiras e frágeis de Si, θ -Al₂Cu e de intermetálicos ricos em ferro.

Mesmo duplicando-se o teor de ferro de 0,6 para 1,2 %p, as ligas estudadas apresentam valores similares e elevadas de alongamento à fratura, o que indica que as características microestruturais desenvolvidas neste

trabalho são capazes de atenuar sobremaneira o efeito nocivo das partículas intermetálicas ricas em ferro. Estes resultados são bastante promissores visto que potencializam ainda mais a possibilidade de reciclagem de ligas hipoeutéticas de Al-Si contaminadas com teores elevados de Fe. Sinalizando que, através dessa melhoria considerável da formabilidade e das propriedades mecânicas globais do material reciclado, o seu uso pode ser estendido para além do campo da fundição, podendo ser considerado como um possível substituto para a produção de determinados componentes que usualmente utilizam ligas primárias e ligas para trabalho mecânico, o que pode impactar positivamente nas questões econômicas e ambientais.

5 CONCLUSÕES

- O refinamento microestrutural promovido pela conformação por spray aumenta a formabilidade da liga de alumínio 319 contaminada com ferro e permite o seu processamento termomecânico.
- A técnica de conformação por spray reduz a formação da fase β -AlFeSi e suprime a formação da fase α -Al(Fe,Mn)Si com morfologia de Escrita Chinesa.
- O forjamento rotativo promove a densificação satisfatória dos depósitos através da eliminação da porosidade, além de gerar a fragmentação de partículas secundárias, especialmente do silício,
- Devido ao refinamento e homogeneização microestrutural, as ligas de alumínio 319 com teores de 0,8, 1,2 e 1,5 %p de Fe (S1, S2 e S3) submetidas a conformação por spray e forjamento rotativo exibem valores de alongamento à fratura significativamente maiores quando comparadas com as suas respectivas ligas fundidas e, adicionalmente, exibem propriedades mecânicas similares a liga de conformação mecânica A6061.
- A solubilização por um longo período de tempo é capaz de promover a globulização das partículas facetadas de silício em ligas hipoeutéticas de Al-Si conformadas por spray.
- O tratamento térmico realizado nas ligas A e B permite a solubilização de uma grande quantidade de blocos da fase Θ -Al₂Cu e, durante a deformação, promove a expressiva precipitação de nanopartículas de Al₂Cu com morfologia esférica no interior dos grãos.
- A eliminação dos blocos de Θ -Al₂Cu dos contornos de grão, a supersaturação de Cu na matriz/precipitação intragranular de nanopartículas de Al₂Cu e a globulização das placas de silício são os fatores responsáveis pelo aumento abrupto do alongamento à fratura da liga 319 contaminada com ferro.
- As características microestruturais e mecânicas obtidas são muito promissoras e indicam que as duas rotas de processamento utilizadas

neste trabalho são eficiente para atenuar o efeito deletério do ferro e, assim, permitir a reciclagem de ligas secundárias de Al-Si.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Análise do efeito da adição de estrôncio em ligas de Al-Si conformadas por spray.
- Utilização de outros métodos e parâmetros para a conformação mecânica dos depósitos, tais como temperatura de processamento.
- Estudo do efeito de diferentes parâmetros de solubilização e de envelhecimento na precipitação das fases ricas em cobre em ligas de Al-Si-Cu.
- Efeito da adição de magnésio para promover a precipitação de partículas Mg_2Si em adição às partículas Al_2Cu .

7 REFERÊNCIAS

- [1] ASM International. Aluminum Alloy Castings: Properties, process and applications. p. 5-16, 2004.
- [2] Das, K.; Yin, W. The worldwide aluminum economy: The current state of the industry. *JOM*, v. 59, p. 57–63, 2007.
- [3] Gaustad, G.; Olivetti, E.; Kirchain, R. Improving aluminum recycling: A survey of sorting and impurity removal technologies. *Resources Conservation and Recycling*, vol. 58, p. 79–87, 2012.
- [4] Yi, J.Z.; Gao, Y.X.; Lee, P.D.; Lindley, T.C. Effect of Fe-content on fatigue crack initiation and propagation in a cast aluminum–silicon alloy (A356–T6). *Materials Science and Engineering A*, v. 386 (1-2), p. 396-407, 2004.
- [5] Ma, Z.; Samuel, A.M.; Samuel, F.H.; Doty, H.W.; Valtierra, S. A study of tensile properties in Al–Si–Cu and Al–Si–Mg alloys: Effect of -iron intermetallics and porosity. *Materials Science and Engineering A*, v. 490 (1-2), p. 36-51, 2008.
- [6] Puncreobutr, C.; Lee, P.D.; Kareh, K.M.; Connoley, T.; Fife, J.L.; Phillion, A.B. Influence of Fe-rich intermetallics on solidification defects in Al–Si–Cu alloys. *Acta Materialia*, v. 68, p. 42-51, 2014.
- [7] Zhang, L.; Gao, J.; Nana, L.; Damoah, W.; Robertson, D.G. Removal of Iron From Aluminum: A Review. *Mineral Processing & Extractive Metallurgy Review*, v. 33(2), p. 99-157, 2012.
- [8] Seifeddine, S.; Johansson, S.; Svensson, I.L. The influence of cooling rate and manganese content on the β -Al₅FeSi phase formation and mechanical properties of Al–Si-based alloys. *Materials Science and Engineering. A*, v. 490, p. 385–390, 2008.
- [9] Godinho, H.A.; Beletati, A.L.R.; Giordano, E.J.; Bolfarini, C. Microstructure and mechanical properties of a spray formed and extruded AA7050 recycled alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 586, p. 139–142., 2014.

- [10] Mazzer, E.M.; Afonso, C.R.M.; Bolfarini, C.; Kiminami, C.S. Microstructure study of Al 7050 alloy reprocessed by spray forming and hot-extrusion and aged at 121 °C. *Intermetallics*, v. 43, p. 182–187, 2013.
- [11] Bereta, L.A.; Ferrarini, C.F.; Botta, W.J.F.; Kiminami, C.S.; Bolfarini, C. Microstructure and mechanical properties of spray co-deposited Al–8.9 wt.% Si–3.2 wt.% Cu–0.9 wt.% Fe + (Al–3 wt.% Mn–4 wt.% Si)_p composite. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 434–435, p. 371–374, 2007.
- [12] Ferrarini, C.F.; Bolfarini, C.; Kiminami, C.S.; Botta, W.J. Microstructure and mechanical properties of spray deposited hypoeutectic Al–Si alloy. *Materials Science and Engineering. A*, v. 375–377, p. 577–580, 2004.
- [13] Srivastava, V.C.; Mandal, R.K.; Ojha, S.N. Microstructure and mechanical properties of Al–Si alloys produced by spray forming process. *Materials Science and Engineering A*, v. 304-306, p. 555-558, 2001.
- [14] Srivastava, V.C.; Mandal, R.K.; Ojha, S.N.; Venkateswarlu, K. Microstructural modifications induced during spray deposition of Al–Si–Fe alloys and their mechanical properties. *Materials Science and Engineering A*, v. 471, p. 38-49, 2007.
- [15] Otani, L.B. Solidificação da liga de alumínio 319 conformada por spray. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2017.
- [16] Samuel, A.M.; Pennors, A.; Villeneuve, C.; Samuel, F.H.; Doty, H.W.; Valtierra, S. Effect of cooling rate and Sr-modification on porosity and Fe-intermetallics formation in Al-6.5% Si-3.5% Cu-Fe alloys. *International Journal of Cast Metals Research*, v. 13, p. 231-253, 2000.
- [17] Lu, L.; Dahle, A.K. Iron-Rich Intermetallic Phases and Their Role in Casting Defect Formation in Hypoeutectic Al-Si Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 36A, p. 819-835, 2005.
- [18] Taylor, J.A.; Schaffer, G.B.; StJohn, D.H. The Role of Iron in the Formation of Porosity in Al-Si-Cu–Based Casting Alloys: Part I. Initial Experimental Observations. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 30A, p. 1643–1650, 1999.

- [19] Moustafa, M.A. Effect of iron content on the formation of β -Al₅FeSi and porosity in Al–Si eutectic alloys. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 209, p. 605–610, 2009.
- [20] Ma, Z.; Samuel, A.M.; Samuel, F.H.; Doty, H.W.; Valtierra, S. A study of tensile properties in Al–Si–Cu and Al–Si–Mg alloys: Effect of iron intermetallics and porosity. *Materials Science and Engineering A*, v. 490, p. 36–51, 2008.
- [21] Hwang, Y.; Doty, W.; Kaufman, J. The effects of Mn additions on the microstructure and mechanical properties of Al–Si–Cu casting alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 488, p. 496-504, 2008.
- [22] Salem, S.; Sten, J.; Ingvar, L. The influence of cooling rate and manganese content on the β -Al₅FeSi phase formation and mechanical properties of Al–Si-based alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 490, p. 385-390, 2008.
- [23] Dinnis, C.M.; Taylor, J.A.; Dahle, A.K. As-cast morphology of iron-intermetallics in Al–Si foundry alloys. *Scripta Materialia*, v. 53, p. 955–958, 2005.
- [24] Samuel, F.H.; Ouellet, A.M.; Samuel, A.M.; Doty, H.W. Effect of Mg and Sr Additions on the Formation of Intermetallics in Al-6 Wt Pct Si-3.5 Wt Pct Cu-(0.45) to (0.8) Wt Pct Fe 319-Type Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 29(12), p. 2871-2884, 1998.
- [25] Rincón, E.; López, H.F.; Cisneros, M.M.; Mancha, H.; Cisneros, M.A. 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, 2007.
- [26] Nogita, K.; Dahle, A. Eutectic solidification in hypoeutectic Al–Si alloys: electron backscatter diffraction analysis. *Materials Characterization*, v. 46, p. 305-310, 2001.
- [27] Dahle A.K., Nogita, K.; McDonals, S.D.; Zindel, J.W.; Hogan, L.M. Eutectic Nucleation and Growth in Hypoeutectic Al-Si Alloys at Different Strontium Levels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 32A, p. 949-960, 2001.
- [28] Li, Z.; Limodin, N.; Tandjaoui, A.; Quaegebeur, P.; Osmond, P.; Balloy, D.. Influence of Sr, Fe and Mn content and casting process on the microstructures

and mechanical properties of AlSi₇Cu₃ alloy. *Materials Science and Engineering A*, vol. 689, p. 286-297, 2017.

[29] Ogris, E.; Wahlen, A.; Luchinger, H.; Uggowitzer, P.J. On the silicon spheroidization in Al–Si alloys. *Journal of Light Metals*, v. 2(4), p. 263-269, 2002.

[30] El Sebaie, O.; Samuel, A.M.; Samuel, F.H.; Doty, H.W. 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(1-2), p. 342-355, 2008.

[31] Cui, C.; Schulz, A.; Schimanski, K.; Zoch, W.H. Spray forming of hypereutectic Al–Si alloys. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 209, p. 5220–5228, 2009.

[32] Grant, P.S. Solidification in Spray Forming. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 38A, p. 1520–1529, 2007.

[33] Zepon, G.; Ellendt, N.; Uhlenwinkel, V.; Bolfarini, C. Solidification Sequence of Spray-Formed Steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 47A, p. 842-851, 2016.

[34] Ferrarini, C.F. Microestrutura e Propriedades Mecânicas de Ligas Al-Si Hipoeutéticas Conformadas por Spray. 108 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.

[35] Bereta, L.A. Modificação microestrutural da liga Al-Si 380 conformada por spray com a co-injeção de partículas contendo fases intermetálicas. 105 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.

[36] Silva, A.R. Determinação das propriedades mecânicas da liga A356 conformada por spray para diferentes teores de ferro e condições de processamento. 84 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

- [37] Ke, D.; Hengcheng, L.; Qiumin, J.; Yun, T. Effect of hot extrusion on mechanical properties and microstructure of near eutectic Al–12.0%Si–0.2%Mg alloy. *Materials Science and Engineering A*, v. 527, p. 6887-6892, 2010.
- [38] Grant, P.S. Spray Forming. *Progress in Materials Science*, v. 39, p. 497-545, 1995.
- [39] Abu-Dheir, N.; Khraisheh, M.; Saito, K.; Male, A. Silicon morphology modification in the eutectic Al–Si alloy using mechanical mold vibration. *Materials Science and Engineering A*, v. 393, p. 109-117, 2005.
- [40] Ma, Z.Y.; Sharma, S.R.; Mishra, R.S. Microstructural Modification of As-Cast Al-Si-Mg Alloy by Friction Stir Processing. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 37A, p. 3323-3336, 2006.
- [41] Shabestari, S.G.; Parshizfard, E. Effect of semi-solid forming on the microstructure and mechanical properties of the iron containing Al–Si alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 509, p. 7973– 7978, 2011.
- [42] Ji, S.; Yang, W.; Gao, F.; Watson, D.; Fan, Z. Effect of iron on the microstructure and mechanical property of Al–Mg–Si–Mn and Al–Mg–Si diecast alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 564, p. 130-139, 2013.
- [43] Taylor, J.A. Iron-containing intermetallic phases in Al-Si based casting alloys. *Procedia Materials Science*, v. 1, p. 19–33, 2012.
- [44] Richmire, S.; Haghshenas, M. Friction stir welding of a hypoeutectic Al–Si alloy: microstructural, mechanical, and cyclic response. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2018.
- [45] Pereira, L.H.; Asato, G.H.; Otani, L.B.; Jorge Jr., A.M.; Kiminami, C.S.; Bolfarini, C.; Botta, W.J. Changing the solidification sequence and the morphology of iron-containing intermetallic phases in AA6061 aluminum alloy processed by spray forming. *Materials Characterization*, v. 145, p. 507-515, 2018.

- [46] Lee, S.H.; Saito, Y.; Sakai, T.; Utsunomiya, H. Microstructures and mechanical properties of 6061 aluminum alloy processed by accumulative roll-bonding. *Materials Science and Engineering A*, v. 325(1–2), p 228-235, 2002.
- [47] Li, Z.; Limodin, N.; Tandjaoui, A.; Quaegebeur, P.; Witz, J.F.; Balloy, D. Influence of Fe content on the damage mechanism in A319 aluminum alloy: Tensile tests and digital image correlation. *Engineering Fracture Mechanics*, v. 183, p. 94-108, 2017.
- [48] Yilmaz, A. The Portevin–Le Chatelier effect: a review of experimental findings. *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 12, p. 1-16, 2011.
- [49] Robinson, J.M.; Shaw, M.P. Microstructural and mechanical influences on dynamic strain aging phenomena. *International Materials Review*, v. 39, p. 113-122, 1994.
- [50] Dang, B.; Zhang, X.; Chen, Y.Z.; Chen, C.X.; Wang, H.T.; Liu, F. Breaking through the strength ductility trade-off dilemma in an Al-Si-based casting alloy. *Scientific Reports: Nature*, v. 30874(6), pp. 1-10, 2016.
- [51] Jiang, L.; Li, J.K.; Cheng, M.P.; Liu, G.; Wang, R.H.; Chen, B.A.; Zhang, J.Y.; Sun, J.; Yang, M.X.; Yang, G. Microalloying Ultrafine Grained Al Alloys with Enhanced Ductility. *Science Reports: Nature*, v. 4(1), p. 1-6, 2014.
- [52] Pink, E.; Kumar, S.; Tian, B. Serrated flow of aluminium alloys influenced by precipitates. *Materials Science and Engineering A*, v. 280, p. 17-24, 2000.
- [53] Huang, T.; Li, C.; Wu, G.; Yu, T.; Liu, Q.; Hansen, N.; Huang, X. Particle stabilization of plastic flow in nanostructured Al-1 %Si Alloy. *Journal of Materials Science*, v. 49(19), p. 6667-6673, 2014.
- [54] Zhao, Y.; Liao, X.; Cheng, S.; Ma, E.; Zhu, Y. Simultaneously Increasing the Ductility and Strength of Nanostructured Alloys. *Advanced Materials*, v.18(17), p. 2280-2283, 2006.
- [55] Liu, G.; Zhang, G.J.; Jiang, F.; Ding, X.D.; Sun, Y.J.; Sun, J.; Ma, E. Nanostructured high-strength molybdenum alloys with unprecedented tensile ductility. *Nature Materials*, v. 12(4), p. 344-350, 2013.

- [56] Embury, J.D.; Nicholson, R.B. The nucleation of precipitates: The system Al-Zn-Mg. *Acta Metallurgica*, v. 13(4), p. 404-417, 1965.
- [57] Martinez, Q.; Larouche, D.; Cailletaud, G.; Guillot, I.; Massinon, D. Simulation of the concomitant process of nucleation-growth-coarsening of Al₂Cu particles in a 319-foundry aluminum alloy. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, v. 23, p. 1-23, 2015.
- [58] Bai, S.; Ying, P.; Liu, Z.; Wang, J.; Li, J. Quantitative transmission electron microscopy and atom probe tomography study of Ag-dependent precipitation of Ω phase in Al-Cu-Mg alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 687, p. 8-16, 2017.
- [59] Muddle, B.C.; Polmear, I.J. The precipitate Ω phase in al-cu-mg-ag alloys. *Acta Materialia*, v. 37(3), p. 777-789, 1989.
- [60] Ma, Z.; Samuel, A.M.; Doty, H.W.; Valtierra, R.; Samuel, F.G. Effect of Fe content on the fracture behaviour of Al-Si-Cu cast alloys. *Materials and Design*, v. 57, p. 366-373, 2014.