

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

DESENVOLVIMENTO DE LIGAS DE ALUMÍNIO RECICLADAS CONTENDO A  
FASE PRIMÁRIA  $\text{Al}(\text{Fe}, \text{TM})\text{Si}$  APROXIMANTE DE QUASICRISTAL:  
CONTROLE DA MICROESTRUTURA VISANDO APLICAÇÕES  
TRIBOLÓGICAS E MECÂNICAS

Tales Ferreira

São Carlos-SP  
2021



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

DESENVOLVIMENTO DE LIGAS DE ALUMÍNIO RECICLADAS CONTENDO A  
FASE PRIMÁRIA  $Al(Fe, TM)Si$  APROXIMANTE DE QUASICRISTAL:  
CONTROLE DA MICROESTRUTURA VISANDO APLICAÇÕES  
TRIBOLÓGICAS E MECÂNICAS

Tales Ferreira

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

Orientador: Dr. Claudemiro Bolfarini

Agência Financiadora: CAPES - Processo: 88882.332712/2019-01

São Carlos-SP  
2021



## DEDICATÓRIA

À minha noiva Maryane. Aos meus pais Rogerio e Cleide. À minha irmã Renata.

## VITAE

Mestre em Engenharia Mecânica pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná (2016). Tecnólogo em Fabricação Mecânica pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná (2014).





**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**

---

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Tales Ferreira, realizada em 19/01/2021.

**Comissão Julgadora:**

Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini (UFSCar)

Prof. Dr. Claudio Shyinti Kiminami (UFSCar)

Prof. Dr. Guilherme Zepon (UFSCar)

Prof. Dr. José Daniel Biasoli de Mello (UFU)

Prof. Dr. Witor Wolf (UFMG)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.  
O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.



## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus.

Ao professor Bolfarini pela amizade, oportunidades, orientações e contribuições em todos esses anos, as quais foram essenciais para minha formação acadêmica, profissional e pessoal. Agradeço também a confiança depositada em mim. Aos professores Botta, Claudio Kiminami, e Piter por toda ajuda e confiança. Aos meus amigos e professores Koga e Zepon pela amizade e colaborações.

Agradeço às novas amizades feitas durante o doutorado, em especial, Vidilli, César, Otani, Witor Wolf, Diego, Bruno, Gabriel, Lucena, Giordanno, Katherine, Leonardo e todos os parceiros de laboratório.

Agradeço aos técnicos do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) pelos ensinamentos em técnicas de caracterização e preparação de amostras.

Aos técnicos da metais do DEMa/UFSCar, Rover, José Luiz e Alemão. Em especial ao Beto, pela amizade e auxílio na preparação das ligas.

Agradeço aos professores e funcionários do PPGCEM/DEMa/UFSCar pela estrutura e apoio.

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

À CAPES (processo nº 88882.332712/2019-01) e a FAPESP - (processos nº 2013/05987-8, 20/01631-8 e 19/50004-9) pelo apoio financeiro.

Agradeço a Agência de Inovação da UFSCar e, em especial, a consultora de patentes Marta Metello Jacob pelo auxílio na elaboração do pedido de patente.

A minha noiva Maryane pela paciência, carinho e por sempre me apoiar em toda minha trajetória, desde a iniciação científica.

Aos meus pais, Rogerio e Cleide, por todo sacrifício, suporte e educação ao longo da minha vida. A minha irmã Renata pela paciência, apoio e companheirismo.



## RESUMO

O ferro é considerado a impureza mais comum e prejudicial para as propriedades mecânicas das ligas de fundição Al-7Si-3Cu, que são amplamente utilizadas pela indústria automotiva. Devido as vantagens econômicas e ambientais atreladas a reciclagem, há um grande interesse em controlar a microestrutura dessas ligas contendo fases deletérias ricas em Fe. Neste contexto, o presente trabalho buscou estudar as propriedades mecânicas da liga Al-7Si-3Cu-1Fe controlando a distribuição e os aspectos morfológicos de uma fase  $\alpha$ -Al<sub>x</sub>(Fe,TM)<sub>y</sub>Si<sub>z</sub> aproximante de quasicristal. Duas microestruturas foram produzidas partindo-se da liga reciclada Al-7Si-3Cu-1Fe. Na primeira, optou-se por controlar a microestrutura visando desenvolver um material com propriedades tribológicas elevadas. Na segunda, buscou-se produzir uma microestrutura que combinasse elevada resistência e ductilidade, inclusive em temperatura ambiente. Para a primeira microestrutura, adições combinadas de Mn e Cr e um novo processo de solidificação rotacional *outward* foram empregados para controlar a formação e distribuição da fase- $\alpha$ . Para a segunda, uma sequência de processamento utilizando conformação por spray, forjamento rotativo e tratamento térmico de globulização do Si eutético, combinada a adições de Mn e V, foram usadas para controlar as características morfológicas desta fase de interesse. Ensaio tribológicos até 300 °C mostraram que a primeira microestrutura produzida garantiu baixos valores de coeficiente de atrito e uma resistência ao desgaste superior a maioria das ligas de alumínio. As propriedades de tração da segunda microestrutura mostraram uma combinação de resistência e ductilidade até 250 °C superior à das ligas à base de Al-Si contaminadas com altos teores de Fe ( $\geq 1,0\%$  em peso). Os resultados aqui apresentados mostraram que, a partir do controle morfológico e da distribuição da fase- $\alpha$ , é possível funcionalizar a microestrutura de ligas recicladas Al-7Si-3Cu-1Fe para otimizar propriedades mecânicas diferentes.

**Palavras-chave:** Reciclagem; Ligas de Al; Fase- $\alpha$  aproximante de quasicristal; Controle da microestrutura; Propriedades mecânicas em altas temperaturas.



## ABSTRACT

### DEVELOPMENT OF RECYCLED ALUMINUM ALLOYS CONTAINING THE PRIMARY $\text{Al}(\text{Fe},\text{TM})\text{Si}$ QUASICRYSTAL APPROXIMANT PHASE: MICROSTRUCTURE CONTROL AIMING TRIBOLOGICAL AND MECHANICAL APPLICATIONS

Iron is the most common and harmful impurity to the mechanical properties of casting Al-7Si-3Cu alloys, which are widely used in the automotive industry. Due to the economic and environmental advantages of recycling, there is great interest in controlling the microstructure of these alloys containing deleterious Fe-rich phases. In this context, the present work aims to study the mechanical properties of Al-7Si-3Cu-1Fe alloy by controlling the distribution and morphological characteristics of an  $\alpha\text{-Al}_x(\text{Fe},\text{TM})_y\text{Si}_z$  quasicrystal approximant phase. Two microstructures were produced from the recycled Al-7Si-3Cu-1Fe alloy. In the first, it was decided to control the microstructure in order to develop a material with high tribological properties. In the second, it sought to produce a microstructure that combined high resistance and ductility, even at room temperature. For the first microstructure, combined Mn and Cr additions and a new rotational outward solidification casting process were used to control the formation and distribution of the  $\alpha$ -phase. For the second, a processing sequence using spray forming, hot rotary-swaging and Si globulization heat treatment, combined with Mn and V additions, were used to control the morphological aspects of this phase of interest. Tribological tests up to 300 °C showed that the first microstructure ensured low coefficient of friction and wear resistance that exceed most of Al-alloys. The tensile properties of the second microstructure showed up to 250 °C a superior combination of strength and ductility in comparison with Al-Si based alloys contaminated with high Fe contents ( $\geq 1.0$  wt%). The results presented here showed that, by controlling the morphological and distribution of the  $\alpha$ -phase, it is possible to tailor the microstructure of recycled Al-7Si-3Cu-1Fe alloy to achieve different optimized mechanical properties.

**Keywords:** Recycling; Al-alloys; quasicrystal approximant  $\alpha$ -phase; Microstructure control; High temperature mechanical properties.



## PUBLICAÇÕES

- **Ferreira, T.;** Oliveira, I.L.; Zepon, G.; Bolfarini, C. Rotational outward solidification casting: An innovative single step process to produce a functionally graded aluminum reinforced with quasicrystal approximant phases, **Materials & Design**, v.189, p. 108544, 2020.
  
- **Ferreira, T.;** Koga, G.Y.; Oliveira, I.L.; KIMINAMI, C.S.; Botta, W.J; Bolfarini, C. Functionally graded aluminum reinforced with quasicrystal approximant phases – Improving the wear resistance at high temperatures, **Wear**, v.462-463, p.203507, 2020.
  
- **Ferreira, T.;** Bolfarini, C.; KIMINAMI, C.S.; Botta, W.J. Ligas funcionais à base de alumínio, método de obtenção, artigo metálico e artigo metálico consolidado obtido, **INPI**, Pedido de patente nº: BR 10 2019 023934 4, 2019.



## ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS .....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxvii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Ligas de fundição da série 3XX – AlSiCu.....	5
2.1.1 Microestrutura fundida e propriedades mecânicas das ligas 380 e 319..	5
2.1.2 Eutético Al-Si e sua influência no comportamento a tração .....	7
2.1.3 Origem e acúmulo de Fe nas ligas de fundição Al-Si-Cu.....	9
2.2 Intermetálicos.....	9
2.2.1 Formação e morfologia típica da fase intermetálica $\beta$ -Al <sub>5</sub> FeSi.....	10
2.2.2 Fase $\beta$ -Al <sub>5</sub> FeSi e sua influência no comportamento a tração .....	12
2.2.3 Métodos para minimizar os efeitos deletérios da fase $\beta$ -Al <sub>5</sub> FeSi .....	14
2.3 Fase $\alpha$ -Al(Fe,TM)Si.....	15
2.3.1 Formação da fase- $\alpha$ em ligas de fundição Al-Si-Cu-(Fe) .....	15
2.3.2 Morfologias da fase- $\alpha$ em ligas de fundição Al-Si-Cu-(Fe).....	17
2.3.3 Efeito da fase- $\alpha$ nas propriedades mecânicas de ligas de fundição Al-Si-Cu-(Fe).....	21
2.3.4 Estrutura cúbica complexa da fase- $\alpha$ .....	22
2.3.5 Quasicristais e fase- $\alpha$ aproximante de quasicristal icosaedral.....	23
2.3.6 Formação da fase- $\alpha$ no sistema Al-Fe-V-Si: Liga comercial RS 8009 ..	27
2.3.7 Efeito do V na estrutura da fase- $\alpha$ aproximante de quasicristal .....	28
2.4 Processos estratégicos para controlar a microestrutura de ligas secundárias Al-Si-Cu-(Fe).....	31

2.4.1	Processo de solidificação rotacional <i>outward</i> .....	32
2.4.2	Processo de conformação por spray.....	33
3	MATERIAIS E MÉTODOS .....	43
3.1	Design 01 – Alumínio com gradiente funcional (AGF) .....	45
3.1.1	Caracterização estrutural .....	45
3.1.2	Caracterização tribológica do AGF .....	46
3.2	Design 02 – Controlando a morfologia da fase- $\alpha$ aproximante de quasicristal 50	
3.2.1	Cálculos termodinâmicos .....	50
3.2.2	Produção das ligas experimentais e efeito da taxa de resfriamento na morfologia da fase- $\alpha$ .....	51
3.2.3	Caracterização microestrutural das amostras na forma de cunha .....	52
3.2.4	Produção da liga Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0.3V por conformação por spray (CS) 53	
3.2.5	Forjamento rotativo (FR) e tratamento térmico de globulização das partículas de Si (TT).....	54
3.2.6	Caracterização estrutural .....	55
3.2.7	Caracterização mecânica.....	56
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	59
4.1	Design 01 - Caracterização estrutural e comportamento tribológico do AGF 59	
4.1.1	Caracterização estrutural do AGF produzido pelo processo de solidificação rotacional <i>outward</i> .....	59
4.1.2	Caracterização mecânica e topológica das superfícies das camadas A e B do AGF.....	67
4.1.3	Caracterização tribológica do AGF .....	70
4.1.4	Considerações finais sobre o comportamento tribológico do AGF.....	98
4.2	Controlando a morfologia da fase- $\alpha$ aproximante de quasicristal .....	98
4.2.1	Cálculos termodinâmicos .....	99
4.2.2	Caracterização das amostras na forma de cunha.....	102
4.2.3	Caracterização da liga Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0.3V conformada por spray 106	

4.2.4	Caracterização microestrutural do depósito após forjamento rotativo (FR) e tratamento térmico de globulização das partículas de Si (TT).....	114
4.2.5	Resistência a tração.....	115
5	Considerações finais e CONCLUSÕES.....	127
5.1	Design 01 - Caracterização estrutural e comportamento tribológico do AGF	127
5.2	Design 02 – Controlando a morfologia da fase- $\alpha$ aproximante de quasicristal	129
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....	131
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	133



## ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 - Limites de composição química das ligas ASTM 380 e 319 em % em peso [33,34].....	5
Tabela 2.2 - Propriedades mecânicas características das ligas ASTM 380 e 319 em temperatura ambiente [33]. .....	6
Tabela 2.3 – Métodos para mitigar os efeitos deletérios da fase $\beta$ -Al <sub>5</sub> FeSi. ....	14
Tabela 2.4 – Variantes da fase cúbica $\alpha$ -Al(Fe,TM)Si quanto a sua estequiometria, grupo espacial e parâmetro de rede. ....	23
Tabela 2.5 – Trabalhos desenvolvidos nos últimos anos pelo grupo de pesquisa do PPGCEM/DEMa-UFSCar na temática de reciclagem de ligas Al-Si-Cu-(Fe) processadas por conformação por spray .....	36
Tabela 3.1 – Condições operacionais consideradas nos testes tribológicos em conformidade parcial com o Procedimento A prescrito pela norma ASTM G133-05 [156]. .....	49
Tabela 3.2 – Parâmetros utilizados na CS da liga Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0.3V . 54	
Tabela 4.1 – Composições químicas experimentais e teóricas das fases identificadas na camada A. ....	60
Tabela 4.2 – Composições químicas experimentais e teóricas (em % atômica) das fases identificadas na camada B. ....	67
Tabela 4.3 – Composições aproximadas determinadas por EDS de cada camada de óxido compacta identificada na superfície da camada A do AGF. (Camadas mostradas na Figura 4.14). .....	80
Tabela 4.4 – Valores de microdureza Vickers das esferas de aço cromo após os ensaios tribológicos realizados nas diferentes temperaturas. ....	84
Tabela 4.5 – Composições aproximadas determinadas por EDS das fases- $\alpha$ identificadas a 1 mm da ponta das amostras em cunha Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn e Al-7Si-3Cu-1Fe-0,3V nas Figuras 4.27(a-b).....	105
Tabela 4.6 – Composição química do depósito Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0.3V, em % em peso, determinada por OES. ....	106

Tabela 4.7 – Resistência mecânica sob tração em temperatura ambiente do depósito Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0,3V processado pelas rotas CS + FR e CS + FR + TT.....	116
Tabela 4.8 – Comparativo da resistência mecânica sob tração em temperatura ambiente do depósito Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0,3V e da liga com trabalhos prévios do grupo de pesquisa do PPGCEM/DEMa/UFSCar que processaram a liga reciclada 319 com altos teores de Fe pela mesma rota e equipamentos utilizados neste trabalho (CS + FR). As propriedades de tração típicas das ligas 319.0 e 319.0-T6 fundidas em molde de areia foram incluídas para comparação.....	117

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 – Micrografia ótica mostrando a microestrutura característica das ligas: a) 380, adaptada de [35] e; b) 319, adaptada de [36]. Ambas as ligas contêm 0,2% em peso de Fe e foram solidificadas em molde permanente de aço. ....	6
Figura 2.2 – Esquema dos principais estágios de modificação morfológica das partículas do Si eutético que ocorrem durante o tratamento térmico de solubilização em ligas Al-Si não modificadas pela adição de elementos químicos. Adaptada de [52]. ....	8
Figura 2.3 – Projeção da superfície <i>liquidus</i> do diagrama de equilíbrio ternário Al-Si-Fe. Adaptado de [38]. ....	10
Figura 2.4 – Morfologia 3D de placas da fase intermetálica $\beta$ -Al <sub>5</sub> FeSi obtidas por microtomografia de raios-X [62]. ....	11
Figura 2.5 – Microestrutura característica das ligas: a) 380, adaptada de [53] e b) 319 adaptada de [36]. Ambas as ligas contêm 1% em peso de Fe em suas composições e destacam as morfologias típicas das fases $\beta$ -Al <sub>5</sub> FeSi, Al <sub>2</sub> Cu e do eutético Al-Si não modificado em (a) e modificado em (b). ....	12
Figura 2.6 – Poro rodeado por placas do intermetálico $\beta$ -Al <sub>5</sub> FeSi, ilustrando o efeito dessa fase no aumento da porosidade de ligas secundárias Al-Si-Cu-(Fe) [71]. ....	13
Figura 2.7 – Superfície da fratura de uma liga: a) 380, adaptada de [25] e b) 319, adaptada de [36]. Ambas foram tracionadas em temperatura ambiente e apresentam propagação de trincas ao longo das placas frágeis da fase intermetálica $\beta$ -Al <sub>5</sub> FeSi. ....	13
Figura 2.8 – Diagrama de fases isopleta variando-se o teor de Mn no sistema Al-6.5Si-3Cu-1.2Fe. A seta tracejada está ilustrando a sequência de formação de fases da liga Al-6.5Si-3Cu-1.2Fe-1Mn. ....	16
Figura 2.9 – Curva DSC de uma liga secundária Al-9Si-3Cu-1.2Fe-0.55Mn-0.1Cr-0.19Mg (comparável a uma liga 380) solidificada do estado líquido a: a) 2°C/min, b) 10°C/min e c) 20°C/min. Adaptada de [78]. ....	17

Figura 2.10 – Partículas da fase- $\alpha$ com morfologias do tipo: a) escrita-chinesa e, b) poliedral. Adaptada de [79]. Nota-se a não homogeneidade na forma e tamanho das partículas com morfologia poliedral formadas a partir de uma reação primária. ....	18
Figura 2.11 – Partículas de diferentes morfologias poliedrais da fase- $\alpha$ primária observadas por uma perspectiva: (a-c) bidimensional, (d-f) tridimensional. Adaptada de [24]. ....	18
Figura 2.12 – (a-d) Etapas de crescimento do cristal da fase- $\alpha$ primária com morfologia de dodecaedro rômbo e, (e-g) esquema do mecanismo de crescimento proposto para a morfologia dodecaedro rômbo [24]. ....	19
Figura 2.13 – Evolução morfológica da fase- $\alpha$ primária com morfologia: a) incompleta, b) completa e, c) alongada [81]. ....	21
Figura 2.14 – Padrão de difração em um eixo de zona de simetria de rotação de ordem cinco [112]. Nota-se que os <i>spots</i> não mantêm uma distância “d” constante: $d_1 \neq d_2 \neq d_3$ , no entanto, a razão “ $\tau$ ” entre as distâncias $d_2/d_1 \cong d_3/d_2 \cong$ a razão de ouro $\tau = 1,6$ . ....	25
Figura 2.15 – Desenho esquemático do arranjo de icosaedros de Mackay na estrutura do aproximante cúbico $\alpha\text{-Al}_x(\text{Fe, TM})_y\text{Si}_z$ . Adaptado de [115,116]. ....	26
Figura 2.16 – Propriedade mecânica e microestrutura da liga comercial RS 8009. (a) Tensão de escoamento em função da temperatura do ensaio, comparando a liga RS 8009 com algumas ligas de alumínio tradicionais de alta resistência. É possível observar a perda substancial de resistência entre 100 e 200 °C das ligas tradicionais endurecidas por precipitação. (b) Microestrutura de um sólido consolidado por extrusão da liga RS 8009. Adaptada de [126]. ....	28
Figura 2.17 – Região rica em Al do diagrama de equilíbrio de fases binário Al-V. Adaptada de [128,129]. ....	29
Figura 2.18 – Difusividade de alguns elementos de transição dos períodos 4, 5 e 6 da tabela periódica na matriz de Al-CFC a 400°C, destacando que o coeficiente de difusão do V é ordens de grandeza menor que o do Fe. Adaptado de [132]. ....	30

Figura 2.19 – Coeficientes de difusão dos elementos que constituem a fase $\alpha$ -Al(Fe,TM)Si no: a) Al-líquido e, b) Al-CFC em função da temperatura, destacando os elementos TM: Mn e V.....	31
Figura 2.20 – Representação esquemática do: a) processo de solidificação rotacional <i>outward</i> usado para produzir o AGF e, b) da macroestrutura bicamada ao longo do cilindro fundido. Imagens adaptadas da referência [138]. .....	33
Figura 2.21 – Representação esquemática do processo de conformação por spray e dos diferentes formatos de depósitos que podem ser obtidos a partir dos diferentes substratos que podem ser utilizados [139,140]. .....	34
Figura 2.22 – Microestrutura da liga 380: a) processada por conformação por spray e, b) solidificada convencionalmente em molde de areia, destacando o tamanho das placas da fase intermetálica $\beta$ -Al <sub>5</sub> FeSi. Adaptada de [142]. .....	35
Figura 2.23 – Microestruturas das ligas secundárias: a) Al-9Si-4Cu-1Fe-0.3Mn e, b) Al-9Si-4Cu-1Fe-2Mn, destacando os tamanhos comparáveis entre as partículas da fase $\beta$ -Al <sub>5</sub> FeSi e fase- $\alpha$ [149]. .....	37
Figura 2.24 – Representação esquemática do modelo de solidificação de ligas conformadas por spray. Adaptado de [153]. .....	40
Figura 3.1 – Fluxograma das duas abordagens desenvolvidas neste trabalho e os métodos de caracterização realizados. ....	44
Figura 3.2 – Dimensões dos corpos de prova usinados a partir do AGF. ....	46
Figura 3.3 – Procedimento de indentações realizadas no AGF. As distâncias apresentadas estão em milímetros. ....	47
Figura 3.4 – Dispositivo de fixação de amostras desenvolvido e equipamento instrumentado para ensaio tribológico do tipo esfera sobre placa.....	48
Figura 3.5 – Desenho esquemático do molde de cobre escolhido para a confecção das amostras na forma de cunha.....	51
Figura 3.6 – Representação dos procedimentos de preparação das amostras analisadas pela técnica de MEV. As posições circuladas representam as regiões da cunha caracterizadas em cada uma das composições produzidas.....	53
Figura 3.7 – Forja rotativa FENN modelo 5F utilizada para produzir barras com 11,9 mm de diâmetro .....	55

Figura 3.8 – Dimensões dos corpos de prova de tração utilizados neste trabalho .....	57
Figura 3.9 – Máquina instrumentada para os ensaios de tração realizados em altas temperatura .....	58
Figura 4.1 – Cilindro bicamada produzido pelo processo de solidificação rotacional <i>outward</i> e, microestruturas obtidas por MEV das: b) camada A e, c) camada B. ....	60
Figura 4.2 – Padrão de DRX da camada A do AGF. As setas indicam as reflexões de baixa intensidade mostrando a presença da fase- $\alpha$ pertencente ao grupo espacial Pm3.....	61
Figura 4.3 – (a) Macroestrutura bicamada obtida ao longo da seção longitudinal do cilindro fundido; Micrografias de MEV da camada A observadas na região: (b) próxima a superfície de contato com o tubo de extração de calor; (c) a 3 mm de distância desta superfície; e (d) na interface metalúrgica entre as camadas A e B (~ 4 mm de distância da superfície de contato com o tubo resfriador).....	62
Figura 4.4 – (a) Imagem de MET de campo claro de uma partícula da fase- $\alpha$ com morfologia de dodecaedro rômico; (b) Padrão de SAED indexado no eixo de zona $\alpha$ -[100], mostrando que está partícula pertencente à variante Im3; (c,d) Padrão de SAED da mesma partícula, mostrando a presença de reflexões de alta intensidade e um padrão CBED mostrando as linhas de Kikuchi correspondentes no eixo de zona $\alpha$ -[111] da fase- $\alpha$ . ....	65
Figura 4.5 – (a) Micrografia de MET de uma grande partícula dendrítica da fase- $\alpha$ e; (b) Padrão de SAED desta partícula, mostrando a presença das reflexões fracas (circuladas em amarelo) no eixo de zona $\alpha$ -[324] da variante Pm3 da fase- $\alpha$ . ....	66
Figura 4.6 – (a) Fração volumétrica experimental das fases presentes nas camadas A e B; (b) Topografia das duas superfícies (A e B) observadas por MC; (c) Dureza Brinell das superfícies do AGF nas condições como produzido e após TT por 100 horas à 100, 200 e 300 °C. ....	69
Figura 4.7 – Perfil de dureza Brinell (HB10) do AGF produzido pelo processo de solidificação rotacional <i>outward</i> . Nota: O quadro pontilhado mostra o	

procedimento realizado para as indentações, de acordo com a norma ASTM E10-08 [155].....	70
Figura 4.8 – Curvas de coeficiente de atrito para os ensaios ensaio tribológico do tipo esfera sobre placa com carga de 25 N, velocidade de deslizamento de 0,1 m.s <sup>-1</sup> e comprimento da trilha de 10 mm para: (a) camada A, e; (b) camada B em função da distância percorrida nas temperaturas ambiente, 100, 200 e 300 °C. ....	71
Figura 4.9 – Evolução da taxa de desgaste específica das superfícies do AGF (camadas A e B) após uma distância percorrida de 100 m em função da temperatura do ensaio. Note que o ensaio tribológico realizado a 300 °C na camada B foi interrompido após 50 m de distância percorrida; portanto, a taxa de desgaste específica desta condição foi determinada considerando esta distância. ....	73
Figura 4.10 – Imagens topográficas representando a evolução da largura e profundidade das superfícies desgastadas nas diferentes temperaturas. Note na camada A um aumento na largura e uma redução na profundidade das trilhas desgastadas em altas temperaturas. Por outro lado, a camada B mostra um aumento contínuo nestas dimensões com o aumento da temperatura. ....	74
Figura 4.11 – Imagens de MEV (SE e BSE) das superfícies desgastadas após uma distância percorrida de 100 m nos ensaios tribológicos realizados em diferentes temperaturas. A superfície da camada B desgastada a 300 °C corresponde a uma distância percorrida de 50 m. O tamanho das barras de escala correspondem a 1 mm. ....	75
Figura 4.12 – Micromorfologias obtidas por MEV em SE e BSE das superfícies desgastadas da camada A após os ensaios realizados nas temperaturas: (a-c) ambiente, (d-f) 100 °C, (g-i) 200 °C e (j-l) 300 °C. As tabelas inseridas apresentam a composição, medida por microanálises via EDS, da camada de óxido formada na superfície da camada A após o ensaio tribológico nas diferentes temperaturas. ....	77
Figura 4.13 – Imagens obtidas por MEV em SE e BSE das superfícies da esfera de aço cromo após os ensaios realizados nas temperaturas: (a-c) ambiente, (d-f) 100 °C, (g-i) 200 °C e (j-l) 300 °C. As tabelas inseridas apresentam a	

composição, medida por microanálises via EDS, dos materiais aderidos na superfície da esfera. Ou seja, a força de atrito medida durante o ensaio foi associada à interação contínua entre as camadas aderidas nas duas superfícies em movimento relativo. ....	78
Figura 4.14 – Microestruturas obtidas por MEV em BSE da seção transversal da superfície desgastada da camada A após os ensaios tribológicos nas diferentes temperaturas. “SD” representa a direção de deslizamento. ....	80
Figura 4.15 – Imagens obtidas através de um microscópio estereoscópio da superfície desgastada da camada A a 300 °C, mostrando que a coloração da superfície variou entre tons de laranja e preto. ....	85
Figura 4.16 – (a) Evolução do coeficiente de atrito medido para a camada A durante 25 m de deslizamento; (b) Imagem topográfica obtida por MC da superfície desgastada; (c) Microestruturas obtidas por MEV-BSE da seção transversal da superfície desgastada após após 25 m de distância percorrida à 200 °C e, (d) Camada de óxido compacta rica em Al com uma aparência vítrea. ....	86
Figura 4.17 – Microestruturas obtidas por MEV-BSE da superfície desgastada à 200 °C após 25 m de distância percorrida. Note que a superfície lisa (camada de óxido) cobre toda a trilha desgastada e que microtrincas começam a aparecer. ....	88
Figura 4.18 – Microestrutura obtida por MEV em BSE da seção transversal da superfície desgastada após 100 m de distância percorrida à 200 °C, mostrando o efeito da interface fraca entre o Si eutético e a fase- $\alpha$ na propagação de macrotrincas e delaminação.....	89
Figura 4.19 – Diagramas esquemáticos das seções transversais da camada A ilustrando as condições das superfícies deslizantes: (a) superfície inicial, (b) à temperatura ambiente, (c) 100 °C, (d) 200 °C, e (e) 300 °C.....	90
Figura 4.20 – Micromorfologias obtidas por MEV em SE e BSE das superfícies desgastadas da camada B após os ensaios realizados nas temperaturas: (a-c) ambiente, (d-f) 100 °C, (g-i) 200 °C e (j-l) 300 °C. As tabelas inseridas apresentam a composição, medida por microanálises via EDS, da camada de óxido formada na superfície da camada B.....	93

Figura 4.21 – Imagens obtidas por MEV em SE e BSE das superfícies da esfera de aço cromo após os ensaios realizados nas temperaturas: (a-c) ambiente, (d-f) 100 °C, (g-i) 200 °C e (j-l) 300 °C. As tabelas inseridas apresentam a composição, medida por microanálises via EDS, dos materiais aderidos na superfície da esfera.....	94
Figura 4.22 – Evolução da taxa de desgaste específica da camada B mostrando as transições nos mecanismos de desgaste em função da temperatura após 100 m de deslizamento. Nota: O movimento relativo foi travado em 50 m durante o ensaio da camada B a 300 °C e, portanto, a taxa de desgaste específica foi calculada considerando esta distância percorrida.....	97
Figura 4.23 – Microestruturas obtidas por MEV em BSE da seção transversal da superfície desgastada da camada A após os ensaios tribológicos nas diferentes temperaturas. “SD” representa a direção de deslizamento. ....	98
Figura 4.24 – (a) Diagrama de fases isopleta calculado com a composição Al-7Si-3Cu-1Fe variando-se o teor de Mn e, (b) Quantidade das diferentes fases em função da temperatura e em condições de equilíbrio para a liga Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn indicada pela seta na Figura 4.24a. ....	100
Figura 4.25 – (a) Diagrama de fases isopleta calculado com a composição Al-7Si-3Cu-1Fe variando-se o teor de V e, (b) Fração volumétrica das fases de equilíbrio em função da temperatura para a liga Al-7Si-3Cu-1Fe-0,3V indicada pela seta na Figura 4.25a.....	101
Figura 4.26 – (a) Diagrama isopleta calculado com a composição Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn variando-se o teor de V e, (b) Quantidade das diferentes fases de equilíbrio em função da temperatura para a liga Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0,3V indicada pela seta na Figura 4.26a. ....	102
Figura 4.27 – (a-b) Imagem de MET de campo claro mostrando a microestrutura a 1 mm da ponta das amostras em cunha Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn e Al-7Si-3Cu-1Fe-0,3V e; Suas microestruturas obtidas por MEV em BSE à: (c-d) 50 mm, e (e-f) 75 mm de distância em relação a ponta, respectivamente. ....	104
Figura 4.28 – Caracterização estrutural em diferentes escalas: (a) Depósito Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0,3V produzido pelo processo de CS; (b) Microestrutura do depósito obtida por MEV em BSE; (c) Microestrutura do depósito obtida por MET	

de campo claro mostrando a morfologia e tamanho da fase- $\alpha$  aproximante de quasicristal; (d) Padrão de SAED da matriz de Al-CFC indexado no eixo de zona Al-[103]; e (e) Padrão de SAED indexado no eixo de zona  $\alpha$ -[305], mostrando que está partícula pertencente à variante Im3. A tabela inserida mostra a composição, obtido por microanálise de EDS, da fase- $\alpha$  formada no depósito (indicada pelo círculo vermelho)..... 108

Figura 4.29 – Padrão de DRX com identificação das fases presentes no depósito e no pó overspray Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0,3V. .... 109

Figura 4.30 – Curva de DSC da liga Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0,3V obtidas em uma taxa de resfriamento de 5 °C / min. .... 110

Figura 4.31 – Microestrutura do pó overspray obtida por MEV em BSE. .... 112

Figura 4.32 – Diagrama esquemático dos estágios de solidificação do depósito Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0,3V produzido por conformação por spray..... 112

Figura 4.33 – Respectivas microestruturas das seções transversal (obtidas por MEV em BSE) e longitudinal (obtidas por MO) do depósito produzido por CS após: (a-b) o processamento de FR, mostrando as placas de Si quebradas e, (c-d) após TT, mostrando as partículas de Si globulizadas..... 114

Figura 4.34 – Comportamento representativo das curvas tensão x deformação do depósito processado pelas rotas CS + FR e CS + FR + TT ..... 116

Figura 4.35 – Imagens de MEV em SE das superfícies de fratura da liga Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0,3V processada por: (a-b) CS + FR, e (c-d) CS + FR + TT, após testada em tração à temperatura ambiente..... 119

Figura 4.36 – Micrografias óticas mostrando a microestrutura abaixo da superfície fraturada em temperatura ambiente da liga Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0,3V processada por: (a-c) CS + FR, e (d-f) CS + FR + TT..... 120

Figura 4.37 – Respectivas microestruturas (obtidas por MEV em BSE) da liga Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0,3V processada por CS + FR + TT após serem expostas termicamente por 100 h à: (a) 150, (b) 250 e (c) 350 °C; (d) Valores de dureza HB medidas nas diferentes condições térmicas desta liga. .... 121

Figura 4.38 – Comportamento representativo das curvas tensão x deformação do depósito processado pelas rotas CS + FR + TT quando ensaiado nas diferentes temperaturas. .... 122

- Figura 4.39 – Propriedades mecânicas em altas temperaturas da liga Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0,3V processada por CS + FR + TT. Valores: (a)  $YS_{0.2}$ , (b) UTS e (c)  $\epsilon$ . Os valores disponíveis na literatura típicos das propriedades de tração em altas temperaturas da liga 319.0 fundida por gravidade em molde permanente foram incluídos para comparação. .... 123
- Figura 4.40 – Imagens de MEV em SE das superfícies de fratura da liga Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0,3V processada por CS + FR + TT após ensaio de tração realizado em: (a-b) 150 °C, (c-d) 250 °C e (e-f) 350 °C..... 124
- Figura 4.41 – Micrografias óticas mostrando a microestrutura abaixo da superfície de fratura da liga Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0,3V processada por CS + FR + TT e ensaiada à: (a-c) 150 °C, (d-f) 250 °C e (g-i) 350 °C..... 125



**SÍMBOLOS E ABREVIATURAS**

<b>AGF</b>	Alumínio com Gradiente Funcional
<b>ASTM</b>	American Standard for Testing of Materials
<b>BSE</b>	Backscattered Electrons (elétrons retroespalhados)
<b>COF</b>	Coefficient of Friction (coeficiente de atrito)
<b>CS</b>	Conformação por Spray
<b>DRX</b>	Difração de raios-X
<b>DSC</b>	Differential Scanning Calorimetry (Calorimetria Exploratória de Varredura)
<b>EDS</b>	Energy Dispersive Spectrometry (Espectrometria por Dispersão de Energia)
<b>Extr</b>	Extrusão
<b>FR</b>	Forjamento Rotativo
<b>K</b>	Taxa de desgaste específica
<b>MC</b>	Microscopia Confocal
<b>MET</b>	Microscopia Eletrônica de Transmissão
<b>MEV</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>MO</b>	Microscopia Ótica
<b>OES</b>	Espectroscopia de Emissão Ótica
<b>SAED</b>	Difração de elétrons de área selecionada
<b>SE</b>	Secondary electrons (Elétrons Secundários)
<b>TM</b>	Metais de Transição
<b>TT</b>	Tratamento Térmico de globulização do Si eutético
<b><math>\alpha</math></b>	Fase $\alpha$ -Al(Fe,TM)Si aproximante de quasicristal
<b><math>\beta</math></b>	Fase $\beta$ -Al <sub>5</sub> FeSi
<b><math>\theta</math></b>	Fase $\theta$ -Al <sub>2</sub> Cu



## 1 INTRODUÇÃO

O silício (Si) é considerado o elemento de liga mais importante para as ligas de alumínio (Al) de fundição, pois, além de proporcionar um baixo coeficiente de expansão térmica, melhora significativamente a fluidez da liga. Já a adição de cobre (Cu) e/ou magnésio (Mg), aumenta substancialmente a dureza e a resistência mecânica destas ligas, passando ou não por tratamento térmico. Esse aumento torna mais fácil a geração de cavacos, proporcionando uma melhor usinabilidade a esses materiais [1]. Devido a estas características, ligas comerciais da série 3XX Al-Si-Cu (principalmente as ligas ASTM 319, 356 e 380) são amplamente aplicadas na indústria automotiva.

Indicadores obtidos em 2006 pela Agência Internacional de Energia (AIE), mostraram que 3,5% da eletricidade consumida no mundo foi utilizada para a produção de Al primário naquele ano [2]. Esse dado classifica a reciclagem de Al como uma atividade extremamente importante do ponto de vista econômico e ambiental. Isso porque, apenas 5% da energia requerida para a produção do Al primário é necessária para refundir este metal preparando-o para um novo processo de transformação [3]. Uma das principais barreiras encontradas para a utilização do alumínio secundário está relacionada à dificuldade de se evitar o acúmulo de impurezas, principalmente de ferro (Fe), durante o ciclo de vida desse metal. Diferentes métodos de purificação, físicos e mecânicos, e de classificação da sucata têm sido propostos [4,5]. No entanto, devido aos altos custos e baixa eficiência dessas estratégias, a diluição com Al primário ainda continua sendo a solução mais comum utilizada na indústria atualmente [6]. Frequentemente, as ligas recicladas com alto teor de Fe são destinadas a fabricação de componentes não estruturais e com menor valor agregado [7].

O Fe tem baixo limite de solubilidade na matriz de Al, apenas 0,04% em peso. Por consequência, compostos intermetálicos ricos em Fe, estáveis ou metaestáveis e, que não são possíveis de serem solubilizados são formados durante a solidificação [8]. Desses compostos, o mais comum nas ligas de Al de fundição da série 3XX, que geralmente contêm Si na faixa de 6 a 9%, é a fase intermetálica  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi [9]. Devido a sua morfologia de placa, a fase- $\beta$  atua como um eficiente concentrador de tensão e sítio para nucleação de trincas. Isso reduz

significativamente as propriedades mecânicas dessas ligas, tais como, ductilidade e tenacidade a fratura [10].

Frente a isso, pesquisadores, por décadas, buscam alternativas para mitigar a formação da fase- $\beta$  [11]. A mais aplicada em uso comercial é a modificação química a partir de elementos de transição (TM) que, por razões econômicas, é geralmente realizada por adições de manganês e/ou cromo [12]. Estes elementos atuam suprimindo a formação da fase- $\beta$  e, concomitantemente, dando estabilidade a fase  $\alpha$ -Al(Fe,TM)Si [13]. Porém, não há um consenso quanto aos procedimentos adequados para controlar os aspectos morfológicos desta fase- $\alpha$ .

A fase- $\alpha$  é um aproximante de quasicristal e sua estrutura é construída por clusters atômicos icosaedrais [14,15]. Devido ao seu arranjo atômico complexo, as fases aproximantes apresentam propriedades físicas e mecânicas semelhantes às fases quasicristalinas a base de Al, como baixo coeficiente de atrito, elevada dureza, baixa condutividade térmica, boa resistência à corrosão e oxidação [16–19]. Pesquisas relacionadas aos quasicristais e seus aproximantes mostram que a dispersão homogênea de partículas dessas fases em uma matriz de alumínio (Al) forma uma nova classe de materiais com propriedades mecânicas e tribológicas promissoras para aplicações em altas temperaturas [16,20–22]. No entanto, a fase- $\alpha$ , em contraste com a fase- $\beta$ , pode apresentar diferentes morfologias e distribuições dependendo das condições de processamento e da composição química do metal fundido [23,24]. Deste modo, a presença da fase- $\alpha$  em uma liga de Al de fundição não significa a obtenção de excelentes propriedades. A performance dependerá da microestrutura do material, ou seja, do tamanho, fração volumétrica, morfologia e distribuição das fases presentes. Vários trabalhos reportaram o efeito de diferentes condições de processamento na morfologia e distribuição da fase- $\alpha$  [25–30]. Em muitos desses trabalhos, os autores mencionam a dificuldade em produzir amostras contendo a fase- $\alpha$  com morfologia e distribuição homogênea. Devido a isso, existem contradições sobre o efeito desta fase nas propriedades de ligas de Al de fundição.

Neste contexto, um assunto que ainda se encontra em discussão pela comunidade científica é como controlar a morfologia, tamanho e distribuição da fase- $\alpha$  em ligas de Al de fundição. Alcançar esse entendimento, poderia extinguir os efeitos deletérios causados pelos altos teores de Fe na ductilidade destas ligas. Adicionalmente, permitiria projetar microestruturas de acordo com as propriedades mecânicas desejadas. E, por fim, abriria novas possibilidades para conseguir explorar as potenciais propriedades funcionais da fase- $\alpha$  aproximante de quasicristal.

Diante deste cenário, este trabalho apresentará um estudo abrangente sobre a formação da fase- $\alpha$  aproximante de quasicristal em diferentes sistemas de ligas de Al, visando: (i) abordar a relação entre composição-processamento-microestrutura e, a partir disso (ii) adequar deliberadamente a microestrutura das ligas recicladas Al-7Si-3Cu-(Fe,TM) contendo a fase- $\alpha$  aproximante de quasicristal a dois tipos de performance desejável: a primeira visando aplicações tribológicas em temperaturas ambiente e elevadas (até 300 °C), e a segunda aplicações estruturais que requeiram uma combinação de resistência e ductilidade em temperaturas elevadas (até 350 °C). O desenvolvimento de novas microestruturas no presente trabalho se deu através de duas rotas de processamento: (1<sup>a</sup>) – solidificação rotacional *outward* [31] visando desenvolver um material com propriedades tribológicas elevadas e, (2<sup>a</sup>) – conformação por spray + forjamento rotativo + tratamento térmico de globulização do Si eutético buscando produzir uma microestrutura que combinasse elevada resistência e ductilidade.



## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Ligas de fundição da série 3XX – AlSiCu

#### 2.1.1 Microestrutura fundida e propriedades mecânicas das ligas 380 e 319

As ligas de Al ASTM - *American Society for Testing and Materials* 380 e 319 apresentam interessantes combinações de fluidez, propriedades mecânicas, usinabilidade e bom acabamento superficial [32]. Devido a estas características, são amplamente aplicadas na indústria automotiva, que tem como principal objetivo aumentar a eficiência dos veículos e atender as exigências dos órgãos ambientais. Do ponto de vista econômico, por admitirem flutuações de seus constituintes em uma larga faixa, essas ligas podem ser produzidas a partir de matérias primas secundárias (recicladas), o que as tornam economicamente vantajosas e sustentáveis. A Tabela 2.1 mostra os limites de composição química dessas ligas em porcentagem em peso. Vale ressaltar, que as concentrações de Fe apresentadas na Tabela 2.1 são valores máximos admitidos.

Tabela 2.1 - Limites de composição química das ligas ASTM 380 e 319 em % em peso [33,34].

	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ni	Zn	Ti	outros
380	bal.	7,5 - 9,5	≤ 2,0	3,0 - 4,0	≤ 0,5	≤ 0,1	≤ 0,5	≤ 3,0	-	≤ 0,5
319	bal.	5,5 - 6,5	≤ 1,0	3,0 - 4,0	≤ 0,5	≤ 0,1	≤ 0,4	≤ 1,0	≤ 0,25	≤ 0,5

A microestrutura característica das ligas 380 e 319 solidificadas em molde permanente de aço e contendo apenas 0,2% em peso de Fe como impureza, são ilustradas na Figura 2.1 [35,36]. Pode-se perceber que ambas as microestruturas são compostas por dendritas primárias de Al e por partículas de segundas fases nas regiões interdendríticas, sendo o eutético Al-Si e a fase intermetálica Al<sub>2</sub>Cu em sua forma eutética. A maior concentração de Si na liga 380 em relação a 319 apenas muda a fração volumétrica das fases presentes, principalmente, aumentando a do eutético Al-Si. Isso resulta em um aumento significativo na fluidez dessa liga, porém, dificulta sua usinabilidade quando comparada a liga 319 [8].

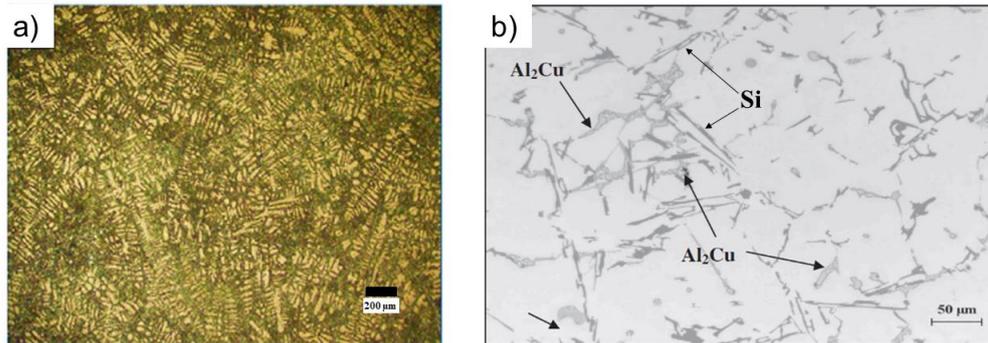


Figura 2.1 – Micrografia ótica mostrando a microestrutura característica das ligas: a) 380, adaptada de [35] e; b) 319, adaptada de [36]. Ambas as ligas contêm 0,2% em peso de Fe e foram solidificadas em molde permanente de aço.

As propriedades mecânicas típicas das ligas ASTM 380 e 319 em temperatura ambiente, nas condições fundidas e após tratamento térmico de solubilização e envelhecimento (T6), são apresentadas na Tabela 2.2. Essas ligas têm uma ampla faixa de aplicações e suas propriedades dependem da microestrutura resultante do processamento. No entanto, nota-se que independentemente da condição da liga, o valor do alongamento é baixo, na faixa de 2 a 3%. Os mecanismos de falha que ditam essa baixa ductilidade, normalmente estão associados a morfologia facetada, no formato de placas, das partículas de segundas fases. Neste contexto, será abordado na próxima seção a influência do eutético Al-Si no comportamento a tração das ligas Al-Si-Cu de fundição.

Tabela 2.2 - Propriedades mecânicas características das ligas ASTM 380 e 319 em temperatura ambiente [33].

Liga	Molde	Condição	Limite de resistência a tração (Mpa)	Limite de escoamento (Mpa)	Alongamento (%)	Dureza Brinell (HB)
380	Injeção sob pressão	Fundido	315	160	3	80
319	Areia	Fundido	185	125	2	70
		T6	250	165	2	80
	Permanente	Fundido	235	130	3	85
		T6	275	185	3	95

### 2.1.2 Eutético Al-Si e sua influência no comportamento a tração

Como foi observado na Figura 2.1, as partículas do Si eutético, geralmente, se apresentam no formato de grandes placas. Essa morfologia, decorrente de um crescimento anisotrópico em determinadas direções cristalográficas, é favorecida pela formação de alguns planos de maclas e arestas reentrantes [37]. Esse mecanismo de crescimento é conhecido como TPPE - *Twin Plane Re-entrant Edge* (ou em português, planos de maclas e arestas reentrantes) [38].

Devido à esta morfologia, as placas de Si podem atuar como concentradores de tensões. O processo de falha é iniciado pelo trincamento das partículas de Si (de elevada dureza e fragilidade) a partir do desenvolvimento de tensões internas durante a deformação plástica [39]. Com a continuação da deformação, o número de partículas trincadas e o comprimento das micro-trincas aumentam, fazendo com que as micro-trincas se conectem umas com as outras. Este processo continua até que um valor crítico de deformação e de partículas trincadas seja alcançado e a fratura frágil ocorra [40]. Para superar isso e conseguir otimizar as propriedades mecânicas, as placas do Si eutético podem ser modificadas para uma morfologia mais fibrosa ou globular.

O tratamento de modificação destas ligas é uma prática comum nas operações diárias de fundição. Uma maneira de realizar essa modificação é a partir da adição de elementos da família 1A e 2A da tabela periódica, assim como alguns elementos terras-raras [41]. Dentre esses, o sódio e o estrôncio se destacam pela eficiente capacidade de modificação. Porém, como a adição de sódio encontra dificuldades práticas de uso, o estrôncio ganhou espaço em muitas aplicações comerciais [42–44]. Ainda existe uma discussão na comunidade científica sobre como o estrôncio modifica as partículas do Si eutético. Isto é, se a modificação ocorre durante a nucleação [45,46] ou o crescimento [47] dessa fase. De todo modo, os mecanismos por trás disso são amplamente discutidos na literatura e os procedimentos para essa modificação estão bem estabelecidos nas indústrias de fundição [48].

Uma segunda prática, também comum na indústria, é a modificação a partir de tratamentos térmicos de solubilização. Este tratamento, além de

promover a dissolução dos elementos endurecedores da liga, provoca alterações no tamanho e na morfologia das partículas do Si eutético, resultando em um formato mais globular [49,50]. Esse processo térmico de modificação é caracterizado por dois estágios: fragmentação e globulização das partículas do Si [51]. Durante o estágio inicial de solubilização, ocorre o empescoçamento das placas de Si que, em seguida, são separadas em segmentos, como esquematizado na Figura 2.2. Devido a esta separação e instabilidades da interface, ocorre o processo de globulização das partículas de Si e redução na energia total da superfície (força-motriz do processo), como mostra a Figura 2.2.

Por fim, a combinação entre as duas técnicas de modificação, química e térmica, também pode ser empregada. Isso faz com que o processo de globulização ocorra mais rápido nas ligas previamente modificadas pela adição de algum elemento químico (como por exemplo, o estrôncio), reduzindo o tempo de tratamento térmico [52]. No entanto, quando longos tempos de solubilização são empregados, os valores de resistência a tração são quase os mesmos quando comparados com os das ligas modificadas pela combinação das duas técnicas [50].



Figura 2.2 – Esquema dos principais estágios de modificação morfológica das partículas do Si eutético que ocorrem durante o tratamento térmico de solubilização em ligas Al-Si não modificadas pela adição de elementos químicos. Adaptada de [52].

Apesar destes tratamentos de modificação do Si eutético reduzirem seu efeito concentrador de tensões, trabalhos reportam que, mesmo após a modificação química ou térmica, as ligas secundárias 380 [53] e 319 [54,55]

continuam apresentando baixos valores de alongamento, na faixa de 1 à no máximo 5% quando tracionadas a temperatura ambiente. Rincón et al. [54] analisando a superfície de fratura de uma liga 319 modificada com 120 ppm de estrôncio, mostrou que o principal modo de falha foi decorrente do trincamento contínuo de grandes partículas intermetálicas ricas em Fe. Isso ocorre porque os tratamentos térmicos de solubilização não modificam ou dissolvem estes intermetálicos ricos em Fe [51]. Nesse contexto, será feita a seguir uma rápida abordagem sobre a origem do Fe nas ligas Al-Si-Cu de fundição.

### **2.1.3 Origem e acúmulo de Fe nas ligas de fundição Al-Si-Cu**

O Fe é considerado a impureza mais comum e inevitável no Al e suas ligas. Esse elemento pode ser decorrente do processo de obtenção do Al primário, pois pode estar presente em pequenos teores no minério bauxita; do Si que é adicionado como principal elemento de liga; ou ainda, por contaminações durante o manuseio do metal líquido com ferramentas fabricadas a partir de materiais ferrosos [56]. Adicionalmente, em processos de fundição sob pressão, o Fe em concentrações de 0,8 a 1,2% em peso é adicionado a estas ligas para evitar um fenômeno tecnicamente conhecido como soldagem em matrizes metálicas [57]. A partir destes diferentes modos de incorporação do Fe e o acúmulo contínuo durante os ciclos de reciclagem do Al, faz com que altos teores destes elementos estejam presentes nas ligas secundárias de fundição Al-Si-Cu.

## **2.2 Intermetálicos**

Como foi mencionado, a baixa solubilidade do Fe na matriz de Al promove a formação de partículas de segunda fase (compostos intermetálicos). Os fatores que determinam quais compostos intermetálicos serão formados, a fração volumétrica e o tamanho das partículas são a composição química e/ou as condições de processamento empregadas [58].

Desconsiderando as fases metaestáveis, o sistema ternário Al-Si-Fe apresenta cinco principais fases ricas em Fe: o binário  $Al_3Fe$ , a fase hexagonal  $\alpha_H-Al_8Fe_2Si$  (termodinamicamente estável em ligas Al-Si-Fe de alta pureza), a

fase  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi (considerada a mais prejudicial para as propriedades mecânicas), a fase  $\delta$ -Al<sub>4</sub>FeSi<sub>2</sub>, presente em ligas com alta concentração de Si (>14%) e, por fim, a fase  $\gamma$ -Al<sub>3</sub>FeSi formada em ligas com altas concentrações de Fe (>2%) e Si [45,59]. Dentre esses, o mais comum nas ligas secundárias de fundição Al-XSi-3Cu-YFe (X= 6 a 9% em peso e; Y=  $\leq$  2% em peso) é a fase intermetálica  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi [60].

### 2.2.1 Formação e morfologia típica da fase intermetálica $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi

A formação da fase  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi nas ligas de fundição Al-Si-Cu contaminadas com Fe pode ser prevista com o auxílio de uma projeção da superfície *liquidus* do diagrama de equilíbrio ternário Al-Si-Fe, como mostra a Figura 2.3. Nesta figura, com o propósito de fornecer uma melhor compreensão, a sequência de solidificação de uma liga Al-7Si-1Fe foi elucidada. A solidificação inicia com a formação primária da matriz de Al (reação 1, L  $\rightarrow$  matriz-Al). Em seguida, ocorrem a formação da fase  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi e do eutético Al-Si a partir de uma reação eutética binária (reação 2, L  $\rightarrow$  Al +  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi) e ternária (reação 3, L  $\rightarrow$  Al + Si +  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi), respectivamente. Adicionalmente, se for considerada a adição de 3% em peso de Cu nessa liga exemplificada na Figura 2.3, a única diferença em relação a sequência de formação de fases observada anteriormente será a formação da fase Al<sub>2</sub>Cu no final da solidificação da liga Al-7Si-3Cu-1Fe, isto é, após a reação eutética ternária [38].

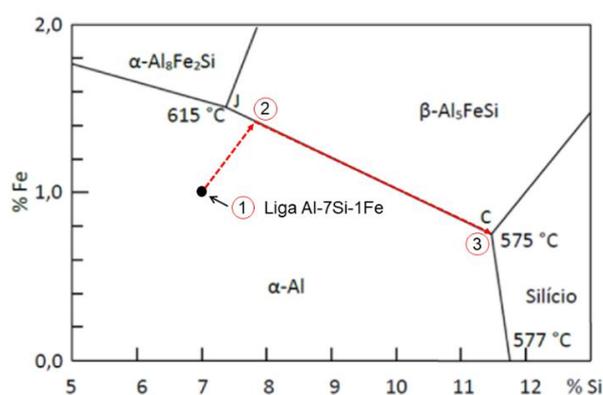


Figura 2.3 – Projeção da superfície *liquidus* do diagrama de equilíbrio ternário Al-Si-Fe. Adaptado de [38].

Dois tipos de estrutura cristalina são reportados na literatura para a fase intermetálica  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi. A monoclinica, grupo espacial: C2/c e parâmetros de rede: a = 0,6161 nm, b = 0,6175 nm, c = 2,0813 nm e  $\beta = 90,42^\circ$  [61]. E, a ortorrômbica, grupo espacial: Cmcm e parâmetros de rede: a ~ 2,08 nm, b ~ 0,620 nm e c ~ 0,618 nm [15]. Essa confusão ocorre devido a determinação do ângulo  $\beta$  na estrutura dessa fase, uma vez que, o ângulo  $\beta = 90,42^\circ$  reportado para a estrutura monoclinica é muito próximo do ângulo  $\beta = 90^\circ$  característico da estrutura do tipo ortorrômbica.

Terzi et al. [62], realizaram um estudo da solidificação de uma liga Al-8%Si-4%Cu-0,8%Fe e, utilizando microtomografia de raios-X, mostraram a morfologia 3D da fase  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi, apresentada na Figura 2.4. Esse formato de placas complexo, decorrente de seu caráter de crescimento facetado, está associado a uma reação eutética irregular.

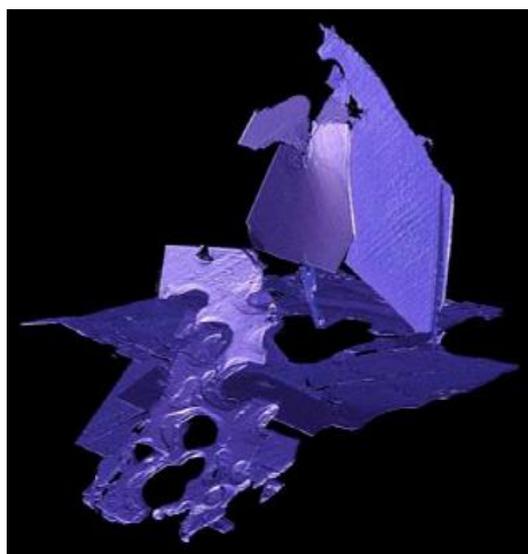


Figura 2.4 – Morfologia 3D de placas da fase intermetálica  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi obtidas por microtomografia de raios-X [62].

A Figura 2.5 mostra as microestruturas características das ligas 380 e 319, ambas solidificadas em molde permanente de aço e contendo 1% em peso de Fe em suas composições químicas. Como pode ser observado, a fase  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi se assemelha a agulhas em observações microestruturais 2D.

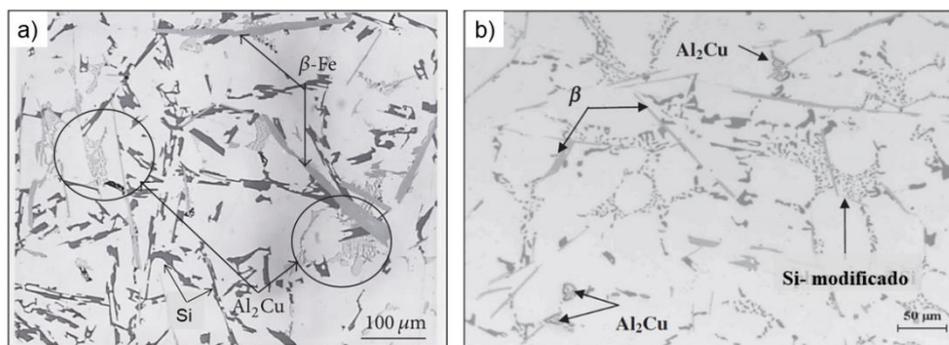


Figura 2.5 – Microestrutura característica das ligas: a) 380, adaptada de [53] e b) 319 adaptada de [36]. Ambas as ligas contêm 1% em peso de Fe em suas composições e destacam as morfologias típicas das fases  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi, Al<sub>2</sub>Cu e do eutético Al-Si não modificado em (a) e modificado em (b).

### 2.2.2 Fase $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi e sua influência no comportamento a tração

Ficou evidenciado na Figura 2.5b, após a modificação morfológica do Si eutético, a presença das grandes placas da fase  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi na microestrutura das ligas Al-Si-Cu-(Fe). Como já foi mencionado, estas partículas frágeis são eficientes concentradoras de tensões e sítios para nucleação de trincas [63]. Adicionalmente, durante a solidificação destas ligas, as placas desta fase atuam bloqueando fisicamente o fluxo de líquido interdendrítico, como mostra a Figura 2.6. Por esta razão, a formação da fase  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi também está associada ao surgimento de poros e, conseqüentemente, a redução da vida em fadiga das ligas Al-Si-Cu-(Fe) [60,64,65].

A fractografia, uma parte da ciência dos materiais que envolve o estudo das superfícies de fratura, tem como principal objetivo relacionar a topografia da fratura às causas e/ou aos mecanismos de fratura [66]. Por conta disso, a fractografia é uma ferramenta estratégica que pode ser utilizada para melhorar o *design* e confiabilidade dos materiais. Devido à grande importância comercial das ligas Al-Si de fundição, os seus modos/mecanismos de fratura são bastante difundidos na literatura [67], bem como, o efeito da fase  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi no comportamento a fratura das ligas Al-Si-Cu-(Fe) [10,68,69]. Bjurenstedt et al. [25] analisaram a superfície de fratura de uma liga 380 contendo 1,17% em peso de Fe e com o Si eutético modificado. Os autores mostraram que o principal modo

de falha foi decorrente da nucleação e propagação de trincas ao longo das partículas frágeis da fase intermetálica  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi. Geralmente, a superfície de fratura dessa fase corresponde a planos de clivagem, de modo que a trinca se propaga, com uma baixa energia, por planos cristalográficos definidos de baixo índice [70]. A fim de elucidar esse tipo de fratura característica, a superfície de fratura das ligas 380 e 319, contendo aproximadamente 1% em peso de Fe e tracionadas a temperatura ambiente são mostradas na Figura 2.7. Como pode ser observado, fica evidente que os baixos valores de alongamento apresentados por estas ligas, na ordem de 2 a 3%, são determinados, principalmente, pela presença da fase  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi.

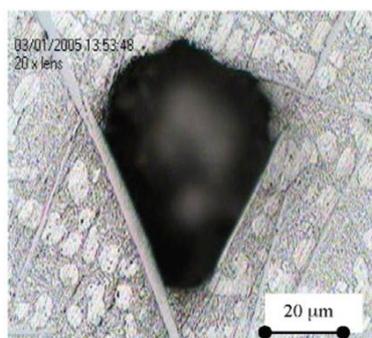


Figura 2.6 – Poro rodeado por placas do intermetálico  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi, ilustrando o efeito dessa fase no aumento da porosidade de ligas secundárias Al-Si-Cu-(Fe) [71].

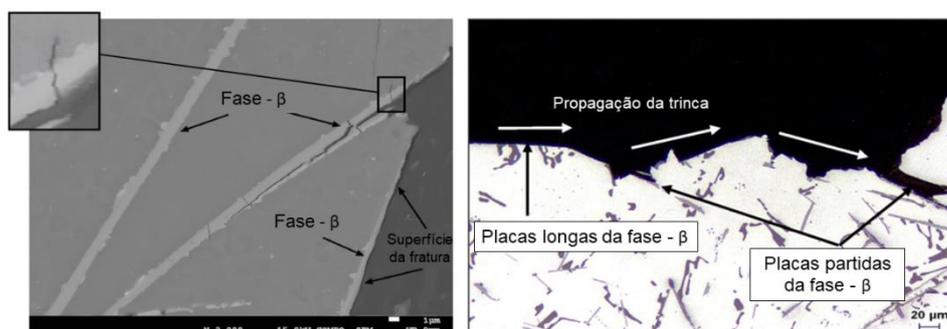


Figura 2.7 – Superfície da fratura de uma liga: a) 380, adaptada de [25] e b) 319, adaptada de [36]. Ambas foram tracionadas em temperatura ambiente e apresentam propagação de trincas ao longo das placas frágeis da fase intermetálica  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi.

### 2.2.3 Métodos para minimizar os efeitos deletérios da fase $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi

O desenvolvimento de novos métodos que consigam reduzir os impactos negativos causados pela fase  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi nas propriedades mecânicas das ligas de fundição Al-Si-Cu-(Fe) tem sido foco de pesquisas por décadas. Os principais procedimentos reportados na literatura são listados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Métodos para mitigar os efeitos deletérios da fase  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi.

Método	Efeito	Desvantagem	Ref(s).
Solidificação rápida	*Partículas menores da fase- $\beta$ *Reduz o tamanho e a fração volumétrica da fase- $\beta$	*Limitado a alguns processos de fundição *Não evita a formação da fase- $\beta$ *Formação de fases metaestáveis	[58,72,73]
Sobreaquecimento	*Reduz a quantidade de sítios nucleantes da fase $\beta$ * Transforma a estrutura da alumina ( $\gamma \rightarrow \alpha$ )	*Maior gasto de energia e desgaste dos equipamentos *Maior teor de hidrogênio	[74]
Modificação química: adição de estrôncio	*Atua nos mecanismos de nucleação e crescimento da fase- $\beta$ *Reduz o tamanho e fração volumétrica da fase- $\beta$	*Necessário altas taxas de resfriamento	[75,76]
Modificação química: adição de elementos de transição (TM)	*Suprime a formação da fase $\beta$ -AlFeSi e promove a formação da fase $\alpha$ -Al(Fe,TM)Si, sendo (TM: Mn, Cr, Be, Co e outros)	*Ainda falta um melhor entendimento sobre a fase- $\alpha$ . Essa fase pode apresentar diferentes morfologias, tamanho e fração volumétrica.	[12,13,38,45]

Pode-se notar na Tabela 2.3 que, a modificação química a partir da adição de TM é o único método capaz de evitar a formação da fase intermetálica  $\beta$ - $\text{Al}_5\text{FeSi}$ . Esse método é o mais utilizado pela indústria e, por razões econômicas é, frequentemente, realizado por meio da adição de manganês (Mn). Devido a eficiência desse elemento em suprimir a formação da fase  $\beta$ - $\text{Al}_5\text{FeSi}$ , a adição de Mn é recomendada por normas internacionais para algumas ligas de fundição contaminadas com Fe. A recomendação da ASTM B26/B26M é que se o Fe exceder uma concentração de 0,45% em peso, a concentração de Mn não deve ser inferior a metade do teor de Fe ( $\text{Fe}/\text{Mn} = \geq 2$ ) [33]. Como será discutido a seguir, a adição de Mn no sistema Al-Si-Cu-(Fe), resulta na formação de uma fase cúbica  $\alpha$ -Al(Fe,TM)Si, sendo está a principal fase de interesse desta tese.

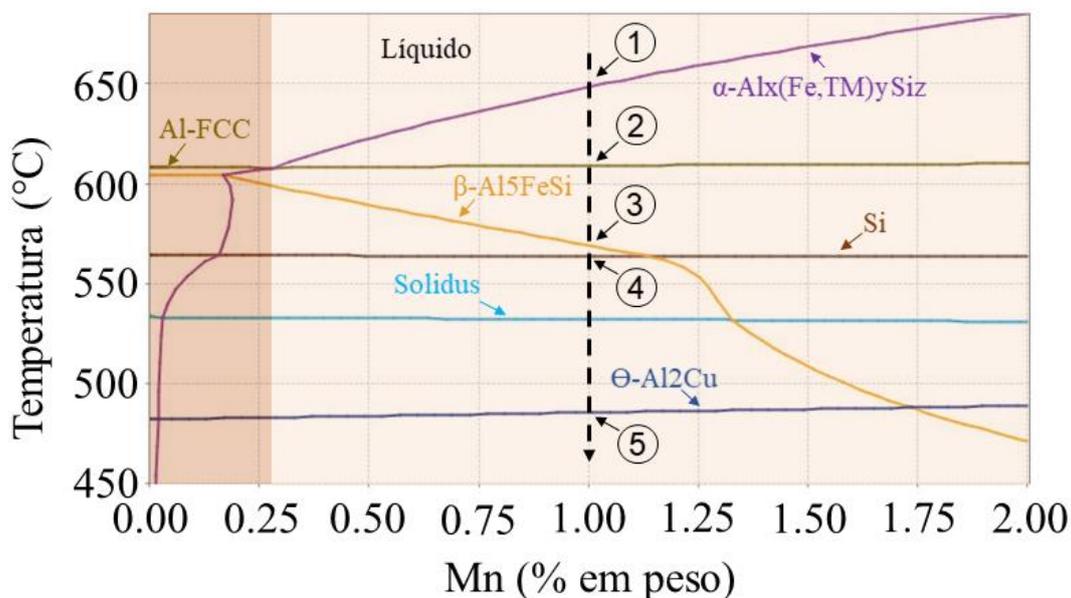
## 2.3 Fase $\alpha$ -Al(Fe,TM)Si

### 2.3.1 Formação da fase- $\alpha$ em ligas de fundição Al-Si-Cu-(Fe)

Para elucidar o efeito da adição de Mn no sistema Al-Si-Cu-(Fe), uma isopleta de uma liga secundária 319 (Al-6.5%Si-3%Cu-1.2%Fe) foi calculada utilizando o software ThermoCalc<sup>®</sup>, em função do teor de Mn, como mostra a Figura 2.8. Como pode ser observado, o Mn atua suprimindo a formação das placas da fase  $\beta$ - $\text{Al}_5\text{FeSi}$  (linha amarela) e, concomitantemente, dando estabilidade a fase cúbica  $\alpha$ -Al(Fe,TM)Si (linha roxa). Nota-se que, a partir de uma pequena adição de Mn (0,3%), a fase- $\alpha$  se forma diretamente do líquido. Dependendo das concentrações de Fe e Mn presentes na liga, a fase- $\alpha$  primária pode ser formada em temperaturas bem maiores do que a da matriz de Al cúbica de face centrada (Al-CFC).

A sequência de formação de fases de ligas hipoeutéticas Al-Si-Cu-(Fe, Mn) contendo a fase- $\alpha$  primária, como a exemplificada pela seta tracejada na Figura 2.8, é bem estabelecida na literatura [38,77]. A solidificação é iniciada com a formação primária da fase- $\alpha$  (reação 1) e, em seguida, pela formação da matriz de Al-CFC (reação 2). Nas reações subsequentes 3, 4 e 5 ocorre a formação da fase  $\beta$ - $\text{Al}_5\text{FeSi}$ , do eutético Al-Si e da fase  $\text{Al}_2\text{Cu}$ , respectivamente. Adicionalmente, uma sexta reação associada a formação de fases eutéticas

$\text{Al}_3\text{Cu}_2\text{Ni}$  e/ou  $\text{Al}_5\text{Mg}_8\text{Si}_6\text{Cu}_2$  pode ocorrer, se considerar a presença de pequenos teores de elementos como Mg e Ni a esta liga.



■ Fase- $\alpha$  se forma após o Al-FCC = Morfologia do tipo escrita-chinesa

□ Fase- $\alpha$  se forma em uma reação primária = Morfologia depende das condições de processamento

Figura 2.8 – Diagrama de fases isopleta variando-se o teor de Mn no sistema Al-6.5Si-3Cu-1.2Fe. A seta tracejada está ilustrando a sequência de formação de fases da liga Al-6.5Si-3Cu-1.2Fe-1Mn.

A Figura 2.9a mostra uma curva característica obtida por calorimetria exploratória de varredura (DSC) de uma liga secundária 380 com formação primária da fase- $\alpha$ , destacando os seis eventos entálpicos mencionados anteriormente. Nesse trabalho, Timelli e colaboradores [78] estudaram o efeito da taxa de resfriamento na temperatura de nucleação da fase- $\alpha$ , como mostra a Figura 2.9. Como pode ser observado, conforme aumenta-se a taxa de resfriamento, a temperatura de nucleação (*onset*) dessa fase (reação 1) apresenta uma redução mais acentuada do que a que ocorre com a temperatura de nucleação da matriz de Al-CFC (reação 2). Nota-se também uma maior liberação de calor latente da reação 1 com o aumento da taxa de resfriamento (aumento da área sob o pico 1). Segundo os autores, o maior super-resfriamento

faz com que a nucleação prevaleça sobre o mecanismo de crescimento (controlado por difusão) da fase- $\alpha$  primária.

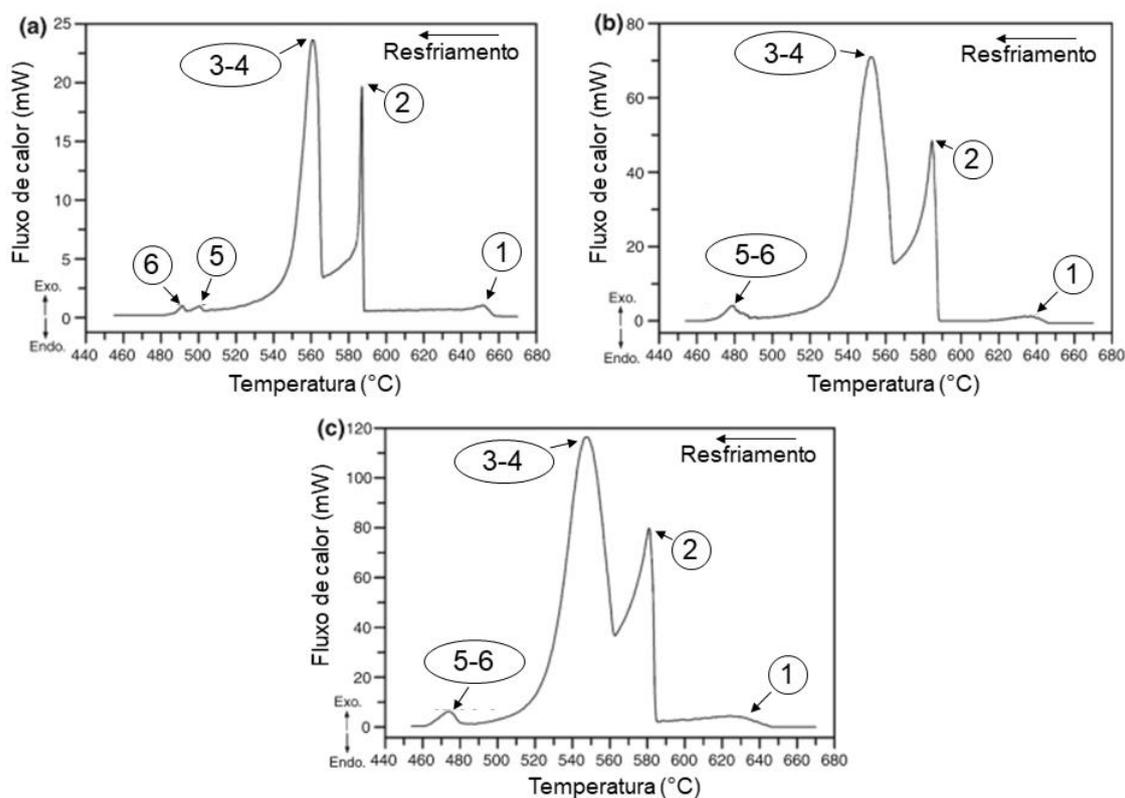


Figura 2.9 – Curva DSC de uma liga secundária Al-9Si-3Cu-1.2Fe-0.55Mn-0.1Cr-0.19Mg (comparável a uma liga 380) solidificada do estado líquido a: a) 2°C/min, b) 10°C/min e c) 20°C/min. Adaptada de [78].

### 2.3.2 Morfologias da fase- $\alpha$ em ligas de fundição Al-Si-Cu-(Fe)

Como já foi mencionado, a morfologia e o tamanho das partículas da fase- $\alpha$  dependem da composição química e das condições de solidificação empregadas. Quanto a influência da composição química, o exemplo mais clássico é o efeito da adição de Mn nas ligas Al-Si-Cu-(Fe), como foi observado na Figura 2.8. A fase- $\alpha$  formada a partir de uma reação secundária, isto é, após a formação primária da matriz de Al-Cu, apresenta uma morfologia do tipo “escrita-chinesa”, mostrada na Figura 2.10a. Por outro lado, quando essa fase se forma diretamente do líquido, a partir de uma reação primária, as partículas da fase- $\alpha$ , geralmente, são observadas no formato de poliedros, Figura 2.10b.

No entanto, dependendo das condições de processamento empregadas, a fase- $\alpha$  primária pode apresentar uma variedade de morfologias poliedrais, como mostra a Figura 2.11.

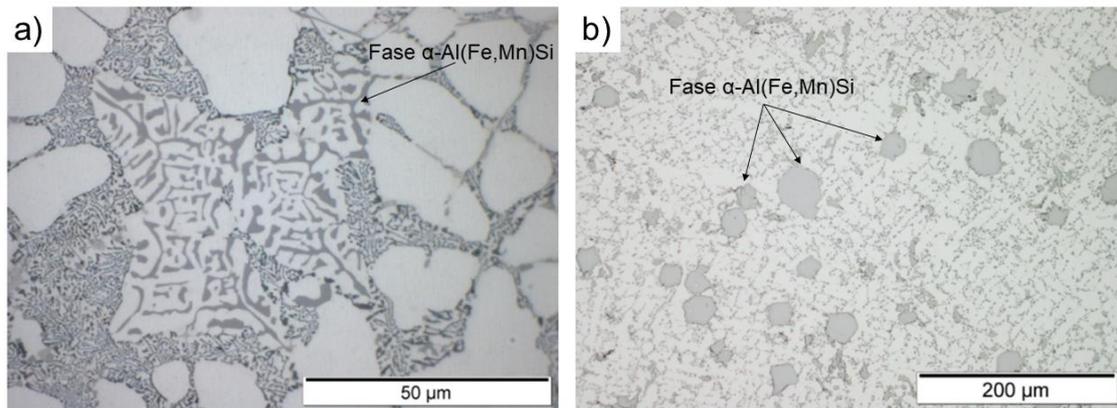


Figura 2.10 – Partículas da fase- $\alpha$  com morfologias do tipo: a) escrita-chinesa e, b) poliedral. Adaptada de [79]. Nota-se a não homogeneidade na forma e tamanho das partículas com morfologia poliedral formadas a partir de uma reação primária.

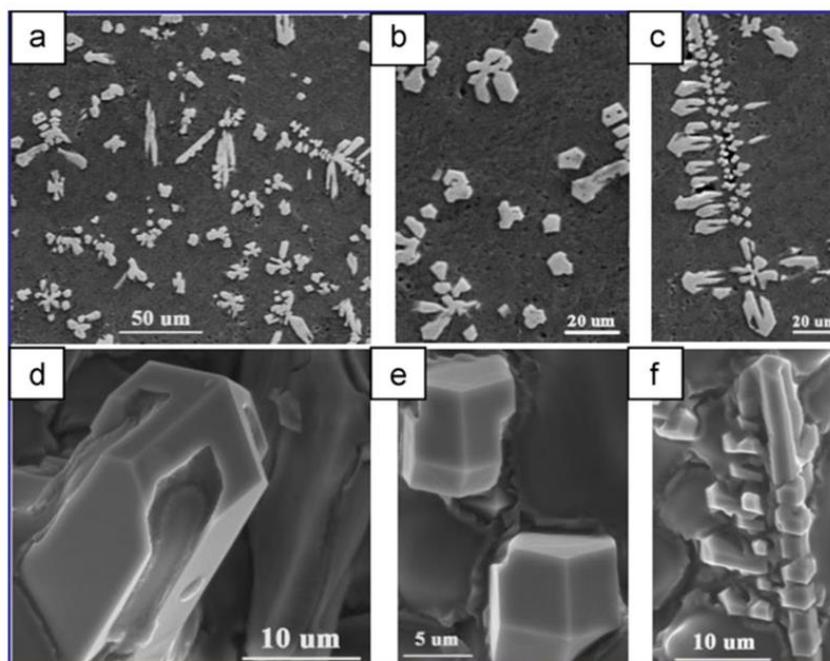


Figura 2.11 – Partículas de diferentes morfologias poliedrais da fase- $\alpha$  primária observadas por uma perspectiva: (a-c) bidimensional, (d-f) tridimensional. Adaptada de [24].

Gao e colaboradores [24], propuseram os mecanismos de crescimento de dois tipos de morfologias tridimensionais que são formadas por essa fase: i) dodecaedro-rômbico, Figuras 2.11e e ii) dendrítica, Figura 2.11f. De acordo com os autores, a morfologia de dodecaedro-rômbico dessa fase cresce de acordo com as teorias de Wulff. Ou seja, a taxa de crescimento em direções específicas é inversamente proporcional a densidade reticular do respectivo plano da rede, de modo que as faces exibidas pelo cristal são geralmente planos compactos de baixo índice [80]. Como a fase- $\alpha$  analisada por Gao e seus colaboradores tem uma estrutura cúbica de corpo centrado, foi demonstrado que as doze faces apresentadas pelo cristal com morfologia de dodecaedro-rômbico são correspondentes aos planos  $\{110\}$  de maior densidade reticular, como pode ser observado na Figura 2.12. Porém, a morfologia de um cristal não depende apenas de fatores internos (anisotropia cristalográfica), mas também de fatores externos (cinética de crescimento), como o transporte de longo alcance de calor e/ou soluto. Dependendo das condições de solidificação, morfologias incompletas e/ou dendríticas podem ser formadas, como mostram as Figuras 2.11d e 2.11f, respectivamente. Frente a isto, foi demonstrado que as várias morfologias típicas de observações microestruturais (bidimensionais): bloco, estrela, polígonos incompletos ou dendríticas, Figuras 2.11a-c, são decorrentes apenas destas duas morfologias tridimensionais [24].

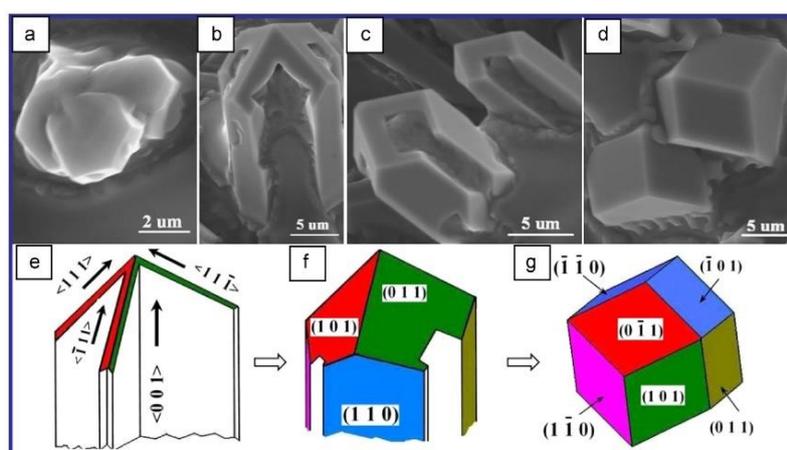


Figura 2.12 – (a-d) Etapas de crescimento do cristal da fase- $\alpha$  primária com morfologia de dodecaedro rômico e, (e-g) esquema do mecanismo de crescimento proposto para a morfologia dodecaedro rômico [24].

Um pouco mais recente (2017), em um artigo publicado na revista *Acta Materialia*, Bjurensted et al. [81] monitoraram *in-situ* a nucleação, o crescimento e as morfologias da fase- $\alpha$  primária. Nesse trabalho, imagens radiográficas foram obtidas durante a solidificação direcional de uma liga secundária 380 solidificada a 0,5 e 1,0 K/s, mostradas na Figura 2.13. Como pode ser observado, os cristais da fase- $\alpha$  com morfologia incompleta de dodecaedro rômbo não se transformam em uma morfologia completa ao longo do tempo. De acordo com os autores, as condições de crescimento, que parecem estar associadas a taxa de nucleação local, irão determinar qual será a morfologia final da fase- $\alpha$  primária. Foi mostrado que nas regiões com altas taxas de nucleação, as taxas de crescimento medidas foram menores e cristais com morfologia completa da fase- $\alpha$  prevaleceram. O contrário também foi observado como verdadeiro para a formação de cristais com morfologia incompleta. Esses resultados estão em direção contrária ao que foi proposto por Gao e seus colaboradores, como observado anteriormente nos esquemas das Figuras 2.12e-g.

Outra característica importante que pode ser observada na Figura 2.13, é a morfologia esférica das partículas da fase- $\alpha$  no momento em que elas são formadas, em  $t=0$  segundos. Nota-se, nessa etapa inicial, que não é possível distinguir qual morfologia a fase- $\alpha$  irá apresentar ao longo do seu crescimento. Esta característica também foi observada por Li et al. [82], que estudaram a evolução morfológica e os mecanismos de crescimento de uma fase primária  $Mg_2Si$ . Segundo os autores, esta etapa inicial de formação da fase primária consiste em um cristal esférico (semente) e que seu crescimento é controlado por difusão. Os mecanismos de crescimento destas sementes estão associados a gradientes de soluto e calor radialmente simétricos no pequeno volume de líquido que envolve o cristal primário [83]. Nestas condições, taxas de crescimento radial e isotrópicas são prelevadas. Esse crescimento radial irá ocorrer até que um tamanho crítico seja atingido. Após esta primeira etapa, o cristal inicia seu crescimento nas direções cristalográficas preferenciais para formar a sua morfologia final de equilíbrio. Diante dos poucos trabalhos disponíveis na literatura que investigaram os mecanismos de crescimento da

fase- $\alpha$ , o controle microestrutural de ligas Al-Si-Cu-(Fe) de fundição contendo esta fase primária ainda é um tópico em aberto na literatura.

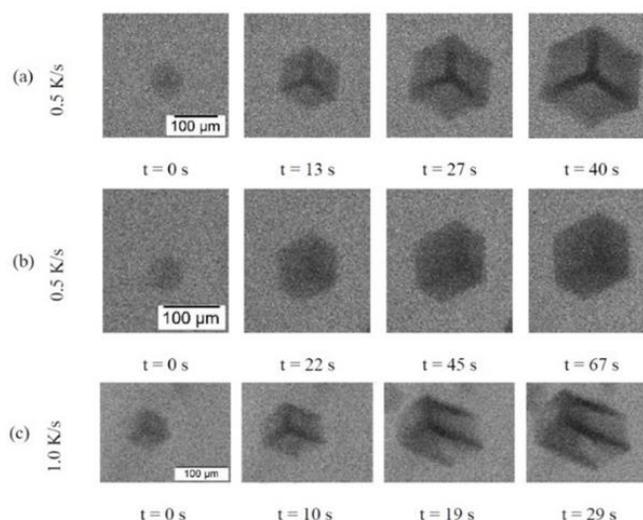


Figura 2.13 – Evolução morfológica da fase- $\alpha$  primária com morfologia: a)incompleta, b) completa e, c)alongada [81]

### 2.3.3 Efeito da fase- $\alpha$ nas propriedades mecânicas de ligas de fundição Al-Si-Cu-(Fe)

Devido ao maior ponto de fusão e a maior densidade ( $3,59 \pm 0,06 \text{ g.cm}^{-3}$  [84]) da fase- $\alpha$  cúbica em relação ao Al líquido, controlar a microestrutura das ligas de fundição Al-Si-Cu-(Fe) contendo esta fase primária ainda continua sendo um desafio a ser superado. Em operações diárias de fundição, busca-se evitar a formação primária da fase- $\alpha$  (conhecida como *sludge* pela indústria de injeção sob-pressão), pois, se não processada adequadamente, esta fase tenderá a decantar para o fundo dos cadinhos e/ou obstruir os canais de vazamento do metal líquido nos moldes de fundição [85,86]. Nos últimos 10 anos, vários trabalhos estão sendo feitos no sentido de correlacionar parâmetros de processo com estrutura e propriedades mecânicas destas ligas contendo a fase- $\alpha$  primária [26,28,87–89]. No entanto, existem contradições entre estes trabalhos sobre o efeito desta fase nas propriedades das ligas de Al.

A substituição das placas da fase intermetálica  $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$  pela fase- $\alpha$  com morfologia de escrita-chinesa é, frequentemente, recomendada na literatura.

Hwang et al. [27] avaliaram as propriedades de tração de uma liga secundária 319 (Al-6.7Si-3.7Cu-0.5Fe), solidificada em molde de areia, em função da concentração de Mn. Os autores reportaram um aumento no alongamento dessa liga de 0,15%, sem a adição de Mn, para 0,45% com uma razão de Fe/Mn: ~0,7%. No entanto, foi observado que uma adição adicional de Mn resultou na formação de grandes partículas primárias da fase- $\alpha$  e em uma redução no alongamento para 0,35%.

Bjurenstedt et al. [25] realizaram adições de Fe, Mn e Cr em uma liga secundária 380 para estabilizar a fase- $\alpha$  primária e avaliar seu efeito nas propriedades de tração. Uma redução no alongamento de ~6% para ~2% foi observada quando a fase  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi foi totalmente substituída pela fase- $\alpha$  com morfologia de dodecaedro rômico. Nesse trabalho, os autores reportam que o não controle sobre esta fase primária acarretou em amostras contendo partículas com tamanho, morfologia e distribuição não uniformes. Ou seja, cientificamente ainda não é provado que a formação da fase- $\alpha$  pela adição de Mn é eficaz em melhorar a ductilidade dessas ligas.

Taghiabadi et al. [90,91] estudaram o efeito da fase  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi no comportamento ao desgaste de ligas Al-Si hipoeutéticas. Os autores mostraram que a formação de grandes placas desta fase reduz a resistência ao desgaste e facilita o surgimento de micro trincas na sub-superfície e delaminação. Vários trabalhos reportam que a adição de Mn e Cr e a formação da fase- $\alpha$  são uma estratégia interessante para conseguir reduzir ligeiramente a taxa de desgaste destas ligas, que, geralmente, alcançam valores típicos de  $10^{-3}$  mm<sup>3</sup>/m [92–97]. No entanto, assim como visto para as propriedades de tração, ainda não está compreendido como controlar a microestrutura de ligas recicladas contendo a fase- $\alpha$  de modo que se consiga atingir propriedades mecânicas e tribológicas otimizadas.

#### **2.3.4 Estrutura cúbica complexa da fase- $\alpha$**

A fase- $\alpha$  foi primeiramente descrita por Cooper [84] com sendo constituída por uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC). O autor reportou 138 átomos na estrutura cristalina desta fase, sendo 100 átomos de Al, 14 de Si e 24 átomos

de Fe. A formação desta fase cúbica não ocorre exclusivamente em ligas Al-Si-Cu-(Fe) de fundição. Sua presença também é observada em diferentes sistemas de ligas de Al, como Al-Mn-Si [98], Al-Fe-Si [84], Al-Fe-Mn-Si [89], Al-Fe-Mn-Cr-Si [14], Al-Mg-Si-Mn-Fe [99], Al-Cu-Fe-Si [100] e Al-Fe-V-Si [101]. Por esta razão, a fase- $\alpha$  é conhecida por se formar sobre uma ampla faixa de composições de elementos de transição, com seus limites extremos de composição ainda desconhecidos. Neste contexto, a Tabela 2.4 mostra algumas variantes da fase- $\alpha$  reportadas na literatura.

Tabela 2.4 – Variantes da fase cúbica  $\alpha$ -Al(Fe,TM)Si quanto a sua estequiometria, grupo espacial e parâmetro de rede.

Fórmula	Parâmetro de rede (Å)	Grupo espacial	Ref.
$\alpha$ -Al <sub>19</sub> Mn <sub>2</sub> Si <sub>1,8</sub>	12,68	Pm3	[98]
$\alpha$ -Al <sub>19</sub> Fe <sub>4</sub> MnSi <sub>2</sub>	12,56	Im3	[84]
$\alpha$ -Al <sub>15</sub> (Fe,Mn) <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	12,65 - 12,68	Pm3	[38]
$\alpha$ -Al <sub>19</sub> (Fe,Mn) <sub>5</sub> Si <sub>2</sub>	12,5	Im3	[102]
	12,5	Pm3	
$\alpha$ -Al <sub>19</sub> Fe <sub>4</sub> MnSi <sub>2</sub>	12,5	Im3	[27]
$\alpha$ -Al <sub>12</sub> (Fe,Mn) <sub>3</sub> Si	12,65	Im3	[103]
$\alpha$ -Al <sub>12</sub> (Fe,V) <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	12,60 - 12,62	Im3	[104]

Para iniciar-se uma discussão sobre estas diferentes estruturas da fase- $\alpha$  listadas na Tabela 2.4, é necessário mencionar que esta fase cúbica é um 1/1 aproximante de quasicristal icosaedral [15]. Isto é raramente divulgado na literatura de ligas secundárias Al-Si-Cu-(Fe). Frente a isto, há a necessidade de uma breve abordagem sobre as características dos quasicristais e seus aproximantes quasicristalinos.

### 2.3.5 Quasicristais e fase- $\alpha$ aproximante de quasicristal icosaedral

Um novo campo na cristalografia e na física do estado sólido foi iniciado por D. Schechtman [105] em 1984 que, ao submeter uma liga Al-Mn a uma elevada taxa de resfriamento, reportou, pela primeira vez, um padrão de difração

de elétrons com simetria icosaedral associado a um ordenamento translacional não paralelo. Por conta destas características únicas, os chamados quasicristais são fundamentalmente diferentes dos outros dois tipos de estrutura sólidas conhecidos, cristalina e amorfa.

As fases quasicristalinas podem apresentar uma simetria rotacional de ordem cinco, oito, dez ou doze (proibidas para um cristal pela cristalografia clássica). Tais simetrias resultam nas unidades de repetição quasicristalinas “clusters” que podem ser icosaedrais, octogonais, decagonais e dodecagonais. Por conta disto, os planos atômicos nos quasicristais são arranjados de uma maneira aperiódica, embora suas posições possam ser preditas por um número irracional, conhecido como razão de ouro  $\tau = 2 \cos(\pi/5) = (1+\sqrt{5}) / 2 = 1,618034$ . Esta quebra na periodicidade translacional ao longo desse “agregado de clusters” ocorre porque não é possível preencher completamente um espaço com pentágonos ou outros polígonos com mais de seis lados, pois sempre ficariam espaços vazios. Esse tipo de ordenamento translacional de longo alcance nos quasicristais é conhecido como “quasiperiodicidade” [106]. A Figura 2.14 mostra o padrão de difração obtido por D. Schechtman [105] em um eixo de zona de simetria de rotação de ordem cinco. Nesta Figura, círculos foram marcados com o intuito de elucidar que a razão entre os planos atômicos das fases quasicristalinas é equivalente a razão de ouro  $\tau = 1,6$ .

Imediatamente após a descoberta da fase i-icosaedral por D. Schechtman, Elser e Henley [107] demonstraram que os padrões de difração de elétrons das fases cristalinas cúbicas  $\alpha$ -AlMnSi [98] e  $\alpha$ -AlFeSi [84], originalmente descritas por Cooper e Robinson, têm uma forte relação com essa fase quasicristalina i-Al<sub>4</sub>Mn. Por conta destas similaridades estruturais, estas fases foram chamadas, pela primeira vez, como sendo um “aproximante”. Um aproximante de quasicristal é definido como uma aproximação racional de uma estrutura quasicristalina correspondente [108]. Ou seja, é uma estrutura periódica, constituída por subunidades locais, chamadas *clusters* que, na maioria dos casos, são idênticas às encontradas no seu quasicristal correspondente. Além disto, os aproximantes em geral apresentam concentrações de elétrons de valência e composições químicas similares aos seus quasicristais [109]. Devido

a estas similaridades composicionais e complexidade estrutural, os quasicristais e seus aproximantes vêm sendo extensivamente estudados em todo o mundo, e têm atraído atenção tanto da academia quanto da indústria [16,110,111].

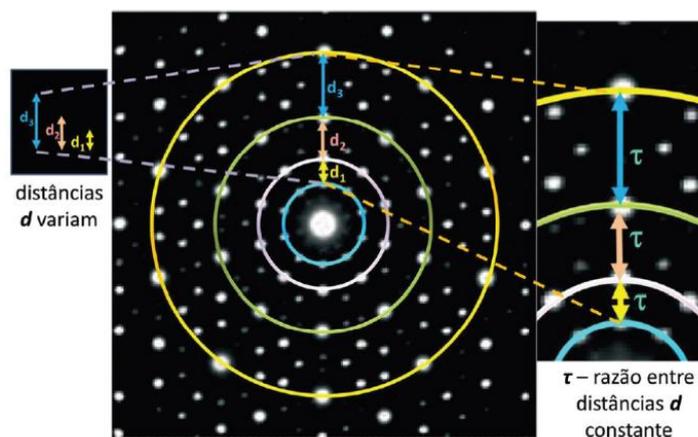


Figura 2.14 – Padrão de difração em um eixo de zona de simetria de rotação de ordem cinco [112]. Nota-se que os *spots* não mantêm uma distância “ $d$ ” constante:  $d_1 \neq d_2 \neq d_3$ , no entanto, a razão “ $\tau$ ” entre as distâncias  $d_2/d_1 \cong d_3/d_2 \cong$  a razão de ouro  $\tau = 1,6$ .

A Figura 2.15 esquematiza a estrutura cúbica complexa da fase  $\alpha$ -AlFeSi constituída por um agregado de *clusters* icosaedrais do tipo Mackay [113]. Assim como esta fase, a fase  $\alpha$ -AlMnSi também é formada por este mesmo tipo de arranjo. Porém, Donnadiu et al. [114] mostraram que estas fases cúbicas apresentam grupos espaciais diferentes. A fase  $\alpha$ -AlFeSi é descrita pelo grupo espacial  $Im\bar{3}$  ( $a= 1,256$  nm) e a fase  $\alpha$ -AlMnSi é descrita pelo grupo espacial  $Pm\bar{3}$  ( $a= 1,268$  nm). Segundo estes autores, o Mn favorece um ordenamento de longo alcance nos *clusters* icosaedrais, de modo que dependendo da proporção de Fe/Mn, pode ocorrer uma transição na estrutura da fase- $\alpha$  entre esses dois grupos espaciais. Ou seja, um aumento na concentração de Mn não muda o sistema cristalino cúbico da fase  $\alpha$ -AlFeSi, mas favorece, por um fenômeno de ordenamento de longo alcance, a modificação do grupo espacial  $Im\bar{3}$  para o grupo  $Pm\bar{3}$  ordenado. Adicionalmente, Mondolfo [45] explicou que o parâmetro de rede da fase  $\alpha$ -AlMnSi decresce com o aumento da concentração de Fe nesta

fase. Isto é, de  $a = 1,268$  nm com 0% em peso de Fe para  $a = 1,250$  nm com 31,1% em peso de Fe. Esta variação do parâmetro de rede também é prevista para ocorrer para os outros TM com diferentes raios atômicos e que podem ser incorporados na fase- $\alpha$ . Todas estas características discutidas acima, esclarecem porque diferentes estruturas da fase- $\alpha$ , observadas na Tabela 2.4, são reportadas na literatura. Nesta tese, as duas possíveis fases de serem formadas serão mencionadas, daqui em diante, como variantes (Im3 ou Pm3) da fase- $\alpha$ .

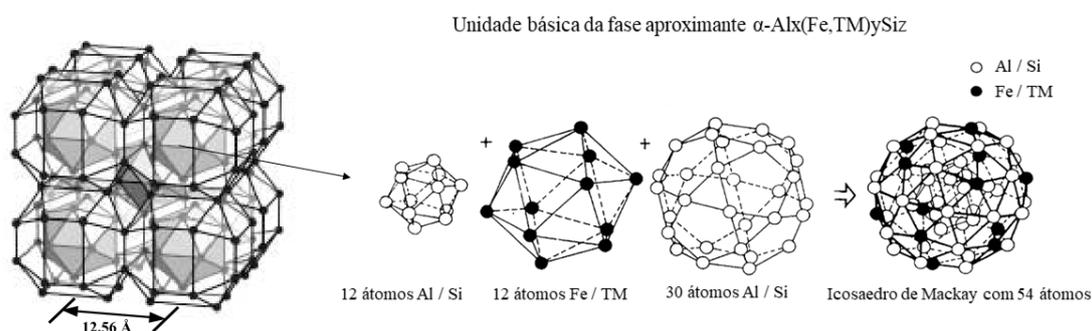


Figura 2.15 – Desenho esquemático do arranjo de icosaedros de Mackay na estrutura do aproximante cúbico  $\alpha$ -Al<sub>x</sub>(Fe,TM)<sub>y</sub>Si<sub>z</sub>. Adaptado de [115,116].

Parte das pesquisas dedicadas aos quasicristais e seus aproximantes advém das boas propriedades mecânicas, físicas e de superfície dessas fases, tais como baixa condutividade térmica, boa resistência à corrosão, alta dureza, baixo coeficiente de atrito e baixa energia de adesão superficial [16,117]. Além disso, essas fases podem atuar como eficientes reforços em uma matriz dúctil de Al, aumentando significativamente a resistência mecânica por meio do mecanismo de endurecimento de Orowan [118,119]. Um alto limite de resistência a tração, superior aos das ligas de Al convencionais, tanto em temperatura ambiente (acima de 600 MPa) quanto a 300 °C (acima de 300 MPa) foram reportados para ligas de Al reforçadas por quasicristais icosaedrais [120]. No entanto, como ficou evidente na subseção anterior, nenhuma dessas potências características da fase- $\alpha$  aproximante de quasicristal são exploradas adequadamente nas ligas recicladas de fundição. Por outro lado, esta fase atua como um eficiente dispersóide nas ligas do sistema Al-Fe-V-Si de alta resistência

a tração em altas temperaturas [104]. Frente a grande importância comercial e tecnológica deste sistema de ligas, na sequência será feita uma rápida abordagem sobre a liga comercial RS 8009, buscando abordar a relação entre composição, processamento e microestrutura na formação da fase- $\alpha$ .

### 2.3.6 Formação da fase- $\alpha$ no sistema Al-Fe-V-Si: Liga comercial RS 8009

Ao contrário das ligas Al-Si-Cu-(Fe, Mn), a fase- $\alpha$  é metaestável no sistema ternário Al-Si-Fe. Devido a isto, a adição de um quarto elemento é requerida para aumentar sua tendência de formação ao invés da fase de equilíbrio hexagonal  $\alpha$ -Al<sub>8</sub>Fe<sub>2</sub>Si [121]. Em um trabalho pioneiro no final dos anos 80, Skinner e coautores [122] mostraram que a adição de vanádio (V) aumenta a estabilidade térmica de formação desta fase cúbica. Dispersóides esféricos da fase- $\alpha$  são formados diretamente do líquido (reação primária) durante a solidificação rápida. Nesse trabalho, uma série de ligas do sistema Al-Fe-V-Si foram produzidas por *melt spinning*. A microestrutura das ligas investigadas apresentaram uma matriz de Al-CFC contendo uma dispersão nanométrica e substancialmente uniforme da fase aproximante metaestável  $\alpha$ -Al<sub>12</sub>(Fe,V)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>. Esse trabalho deu origem a uma classe de ligas solidificadas rapidamente (RS) que foram, posteriormente, desenvolvidas e patenteadas pela empresa Allied Signal no final dos anos 80 [123–125]. Dentre essas ligas, destaca-se a liga comercial RS 8009 (Al-8,5%Fe-1,3%V-1,7%Si), que comparada às ligas de Al tradicionais, apresenta elevada resistência à tração tanto em temperatura ambiente quanto em elevadas, a cerca de 300 °C, como apresenta a Figura 2.16a. A resistência a alta temperatura da liga RS 8009 advém de uma grande fração volumétrica (~30%) de dispersóides esféricos da fase  $\alpha$ -Al<sub>12</sub>(Fe,V)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> reforçando uma matriz de Al-CFC, como mostra a Figura 2.16b.

O grande problema da liga RS 8009 e, das demais ligas desenvolvidas pela empresa Allied Signal, são seus altos custos de processamento. Por se tratar de uma fase metaestável, taxas de resfriamento da ordem de 10<sup>5</sup> a 10<sup>7</sup> °C/s são necessárias para conseguir formar a fase- $\alpha$  aproximante durante a solidificação. Geralmente, essas ligas são obtidas em fitas, pelo processo *melt spinning* que, posteriormente, passam por processos termomecânicos (moagem

e compactação) para conseguir produzir um sólido consolidado e de volume restrito. Por tais razões, o uso prático da liga RS 8009, atualmente fabricada pela empresa holandesa RSP Technology®, ficou limitada a algumas aplicações de alto desempenho. Frente a essas excelentes propriedades da liga RS8009, será explorado na próxima seção um pouco mais sobre como o V pode contribuir no controle da fase- $\alpha$  nas ligas recicladas Al-Si-Cu-(Fe).

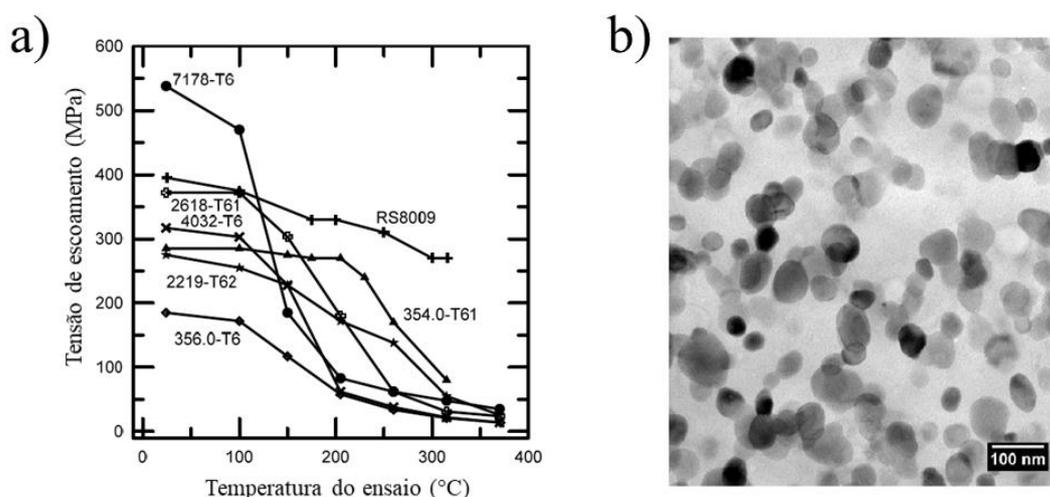


Figura 2.16 – Propriedade mecânica e microestrutura da liga comercial RS 8009. (a) Tensão de escoamento em função da temperatura do ensaio, comparando a liga RS 8009 com algumas ligas de alumínio tradicionais de alta resistência. É possível observar a perda substancial de resistência entre 100 e 200 °C das ligas tradicionais endurecidas por precipitação. (b) Microestrutura de um sólido consolidado por extrusão da liga RS 8009. Adaptada de [126].

### 2.3.7 Efeito do V na estrutura da fase- $\alpha$ aproximante de quasicristal

O efeito estabilizador do V na fase- $\alpha$  foi explicado por Wang et al. [101] por meio de análises na estrutura de elétrons de valência e nas energias de ligação das fases  $\alpha$ -AlFeSi e  $\alpha$ -AlVSi. A estabilidade da fase  $\alpha$ -AlFeSi é aumentada devido às mudanças (aumento) na energia de ligação quando os átomos de Fe são substituídos pelos de V. Vale ressaltar que, acima de 300 – 350 °C, a fase  $\alpha$ -Al<sub>12</sub>(Fe,V)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> começa a se dissolver nas ligas RS 8009 para que a fase binária Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub> de equilíbrio seja formada.

Um segundo aspecto a ser destacado, é a solubilidade sólida limitada do V na matriz de Al-CFC, 0,33% atômico (~ 0,6% em peso) na temperatura peritética de 662,1°C. Esse valor diminui rapidamente com a temperatura, conforme pode ser observado na Figura 2.17 na região rica em Al do diagrama de fases binário Al-V. Nota-se também uma série de reações peritéticas consecutivas e a formação de diferentes intermetálicos  $Al_xV$  (trialuminetos). No entanto, já é bem estabelecido na literatura que para formar um trialumineto de equilíbrio, como por exemplo, o  $Al_3V = 75\%Al - 25\%V$ , é necessário que ocorra uma significativa flutuação da composição química. Devido a isto, existe uma taxa de resfriamento crítica acima da qual a nucleação de  $Al_xV$  é completamente suprimida [127].

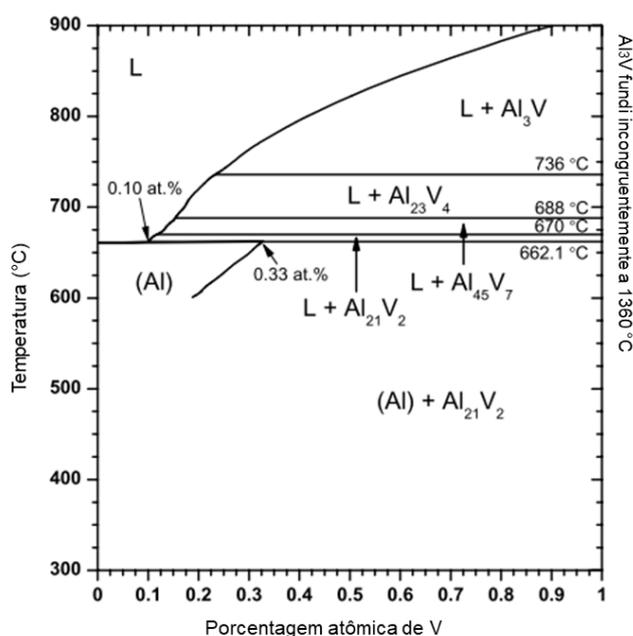


Figura 2.17 – Região rica em Al do diagrama de equilíbrio de fases binário Al-V. Adaptada de [128,129].

Por fim, uma terceira característica deste elemento a ser destacada, é sua cinética de difusão no Al, como mostra a Figura 2.18. A difusão é um dos principais parâmetros que controlam a nucleação e o crescimento de partículas [130]. Como pode ser observado na Figura 2.18, a difusividade do V no Al sólido (Al-CFC), em comparação a dos outros TM, é significativamente menor.

Baseados em dados coletados por Du et al. [131], os coeficientes de difusão dos elementos que constituem a fase  $\alpha$ -Al(Fe,TM)Si no Al-líquido e no Al-CFC, foram calculados e plotados em função da temperatura, como apresenta a Figura 2.19. O principal objetivo desta Figura é destacar o comportamento dos elementos Mn e V que são utilizados para estabilizar a fase  $\alpha$ -Al(Fe,Mn)Si nas ligas recicladas Al-Si-Cu-(Fe, Mn) e, a fase  $\alpha$ -Al(Fe,V)Si nas ligas Al-Si-Fe-V, respectivamente. Nota-se que o V tem um coeficiente de difusão alto no Al-líquido, maior do que o Mn, mas, por outro lado, tem um coeficiente extremamente baixo no Al-CFC, ordens de grandeza menor do que o Mn e o Fe. Frente a este estudo, a adição de V nas ligas recicladas Al-Si-Cu-(Fe), substituindo parcialmente o Fe nos clusters da fase- $\alpha$ , demonstra ser uma estratégia interessante para controlar a estrutura desta fase. Isto porque o V levaria a um maior número de núcleos da fase- $\alpha$  com uma taxa de crescimento menor, resultando em partículas menores da fase- $\alpha$  nestas ligas.

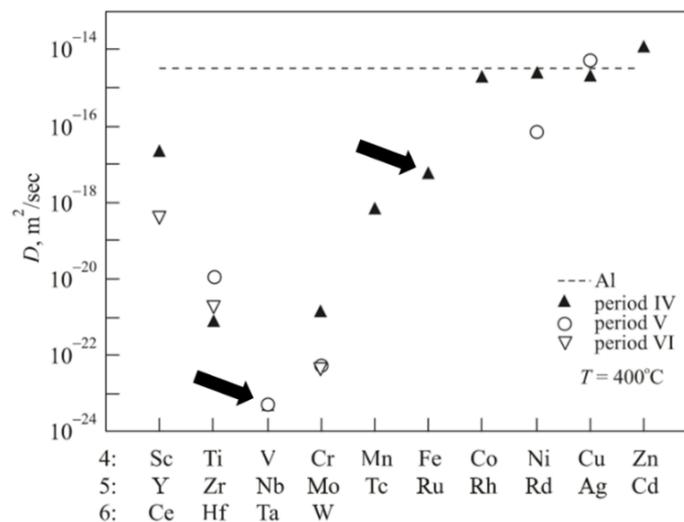


Figura 2.18 – Difusividade de alguns elementos de transição dos períodos 4, 5 e 6 da tabela periódica na matriz de Al-CFC a 400°C, destacando que o coeficiente de difusão do V é ordens de grandeza menor que o do Fe. Adaptado de [132].

Concentrações crescentes de V no Al primário, decorrente do coque de petróleo que é utilizado para a produção de eletrodos (ânodos) para a eletrólise do Al, têm sido reportadas na literatura [133]. Neste contexto, alguns trabalhos investigaram o efeito deste elemento na formação de fases em ligas 356 (Al-7Si-

0.3Mg) de fundição [133–136]. Vale mencionar que em todos estes trabalhos, a liga 356 apresentava baixos teores de Fe (< 0,1% em peso) e foram preparadas a partir de matérias primas primárias. Esses estudos indicaram a formação de um siliceto de vanádio,  $\text{Si}_2\text{V}$ . No presente trabalho, foi avaliada a influência da adição de V na formação e estrutura da fase- $\alpha$  em ligas recicladas Al-Si-Cu-(Fe).

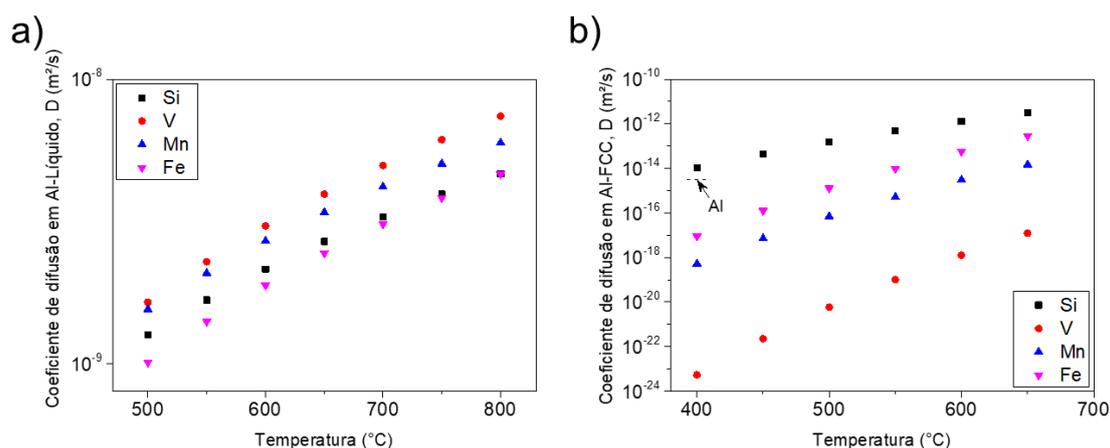


Figura 2.19 – Coeficientes de difusão dos elementos que constituem a fase  $\alpha$ -Al(Fe,TM)Si no: a) Al-líquido e, b) Al-CFC em função da temperatura, destacando os elementos TM: Mn e V.

## 2.4 Processos estratégicos para controlar a microestrutura de ligas secundárias Al-Si-Cu-(Fe)

Como foi apresentado, existem aspectos econômicos e ambientais extremamente importantes atrelados à reciclagem das ligas Al-Si-Cu-(Fe). Com isso, há um grande interesse por parte dos pesquisadores e das indústrias de todo o mundo em controlar a microestrutura destas ligas contendo fases ricas em Fe. Assim, o presente trabalho, inspirado pela estrutura cúbica complexa da fase- $\alpha$  e suas potenciais propriedades de superfície, buscou adequar racionalmente a microestrutura destas ligas a dois tipos de performance: a primeira visando aplicações tribológicas e, a segunda, aplicações estruturais que requeiram uma combinação de resistência e ductilidade. Baseados em todos os conceitos discutidos anteriormente, na sequência será apresentada uma abordagem sobre o processo de solidificação controlada tipo *outward* e,

posteriormente, sobre o processo de conformação por spray, justificando as razões para a escolha destes processos no controle da fase- $\alpha$ .

#### **2.4.1 Processo de solidificação rotacional *outward***

O estudo do processamento ou o desenvolvimento de um novo processo, levando em consideração as limitações da liga, é fundamental para conseguir adequar a microestrutura a uma aplicação desejada. O processo de solidificação rotacional *outward*, construído por Ferreira, T. [137] e esquematizado na Figura 2.20a, é um exemplo de um método de baixo custo que foi desenvolvido para controlar a distribuição da fase- $\alpha$  primária. Neste sistema, o calor é extraído radialmente do metal fundido por meio de um tubo resfriado a ar e feito de aço carbono (SAE 1020). Este tubo resfriador (46 mm de diâmetro) fica posicionado concentricamente dentro de um molde de aço inoxidável (127 mm de diâmetro e 500 mm de altura), no qual a liga de Al é fundida. Além disso, o tubo resfriador é acoplado a um conjunto motoredutor que permite sua rotação com uma velocidade periférica de 260 mm/s. Essa rotação do tubo promove uma agitação no líquido e homogeneiza a composição química da liga durante todo o processo. Deste modo, a frente de solidificação nesse processo avança de forma radial (*outward*) da superfície externa do tubo resfriador rotacional para a superfície interna do molde de aço inoxidável.

Utilizando este processo inovador e 13 quilos de uma liga reciclada Al-7.5Si-3Cu-1.4Fe-0.3Mn-0.15Cr (comparável a liga 380), Ferreira, T. [137] produziu, em uma única etapa de processo, um cilindro (127 mm diâmetro, 400 mm altura, e ~40 mm de espessura) constituído por duas camadas (A e B) bem definidas e metalurgicamente ligadas, esquematizado na Figura 2.20b. Maiores detalhes sobre o design da liga e a fabricação deste alumínio com gradiente funcional (AGF) podem ser consultados [137,138].

Ferreira, T. e coautores apontaram o uso deste AGF como uma alternativa interessante para aplicação em camisas de cilindro para compressores de ar e/ou blocos de motores feitos de Al sem a necessidade de utilizar camisas de cilindro de ferro fundido, patente recentemente concedida n°: BR 10 2015 013352 9 [31]. Porém, não foi feita uma análise estrutural profunda para

determinar qual a variante da fase- $\alpha$  primária foi formada na camada A do AGF. Além disso, nenhuma análise experimental foi realizada para avaliar o efeito de uma alta concentração desta fase, homogeneamente distribuída, no comportamento tribológico da liga reciclada Al-7.5Si-3Cu-(Fe, Mn, Cr). Frente a isto, o presente trabalho investigou estes dois aspectos no AGF produzido por Ferreira, T. [137].

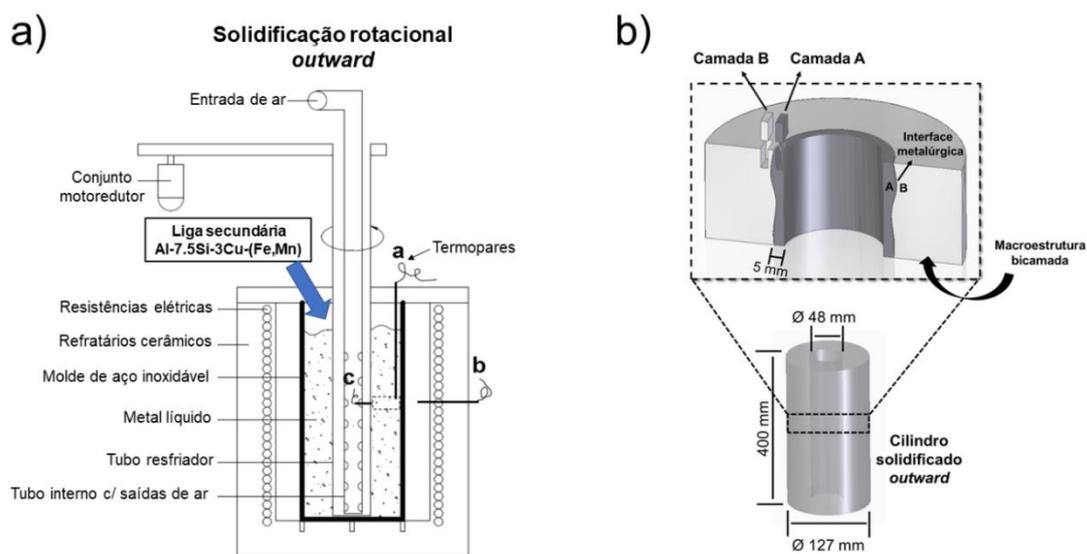


Figura 2.20 – Representação esquemática do: a) processo de solidificação rotacional *outward* usado para produzir o AGF e, b) da macroestrutura bicamada ao longo do cilindro fundido. Imagens adaptadas da referência [138].

#### 2.4.2 Processo de conformação por spray

No processo de conformação por spray, mostrado esquematicamente na Figura 2.22, uma liga é fundida, normalmente por um forno a indução, localizado na parte superior da câmara de deposição. Em seguida, o metal fundido é vazado de um cadinho cônico “tundish” para um bocal atomizador localizado no interior da câmara de deposição. Neste bocal, o fluxo de metal líquido em queda livre é atingido por um fluxo de gás pressurizado, de modo que gotas de diferentes tamanhos são produzidas e, concomitantemente aceleradas na direção de um substrato, atingindo-o em diferentes estados: líquido, semi-sólido ou sólido. Ao serem coletadas pelo substrato, as gotas irão solidificar totalmente

formando um depósito denso e homogêneo, cuja a geometria dependerá do tipo de substrato utilizado durante o processo e do seu movimento relativo em relação ao spray [139].

A microestrutura de ligas conformadas por spray é composta tipicamente de grãos equiaxiais (com tamanhos variando entre 10 e 100  $\mu\text{m}$ ), completa ausência de morfologias colunares/dendríticas, elevados níveis de homogeneidade microestrutural e, praticamente, isenta de macrosegregação [139]. Alguma porosidade residual, assim como o rendimento do processo na faixa de 60% a 90%, isto é, razão entre a massa da matéria-prima e a massa do depósito final, podem ser destacadas como as principais desvantagens [139].

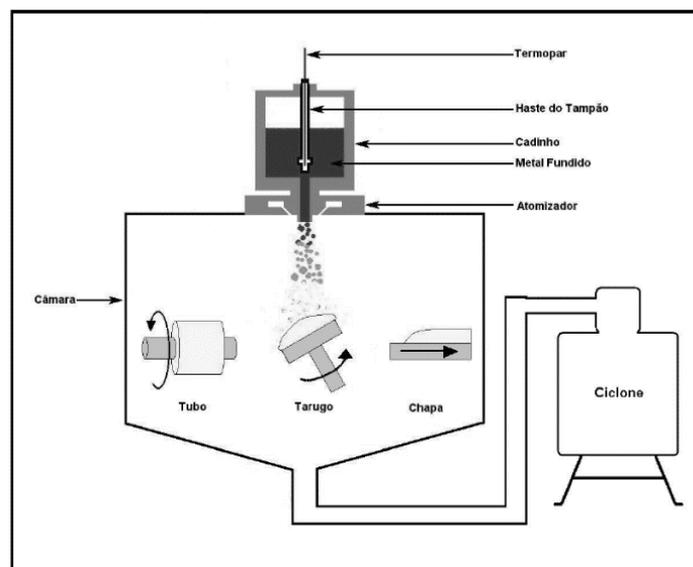


Figura 2.21 – Representação esquemática do processo de conformação por spray e dos diferentes formatos de depósitos que podem ser obtidos a partir dos diferentes substratos que podem ser utilizados [139,140].

Nos últimos anos, o grupo de pesquisa do PPGCEM/DEMa-UFSCar, desenvolveu diversos trabalhos no sentido de processar as ligas recicladas Al-Si-Cu-(Fe) utilizando esta técnica avançada de processamento de materiais metálicos [141–144]. Os principais trabalhos desenvolvidos pelo grupo nesta temática, listados na Tabela 2.5, buscaram aumentar a ductilidade dessas ligas de forma a torná-las processáveis termomecanicamente. Ou seja, possibilitar que estas ligas possam ser utilizadas em aplicações de maior valor agregado em

comparação às ligas recicladas convencionalmente. Neste sentido, esses trabalhos visam uma microestrutura refinada composta por grãos de Al equiaxiais com uma distribuição uniforme de segundas fases refinadas (tanto do eutético Al-Si, quanto das fases intermetálicas).

Ferrarini et al. [142] investigaram a influência dos parâmetros de processo de conformação por spray na liga de Al 380. Foi mostrado que há uma redução considerável na razão de aspecto da fase intermetálica  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi, como mostra a Figura 2.22. Esta microestrutura mais refinada com relação a liga solidificada convencionalmente, resultou em um aumento na ductilidade destas ligas, mas não evitou a formação das placas da fase  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi.

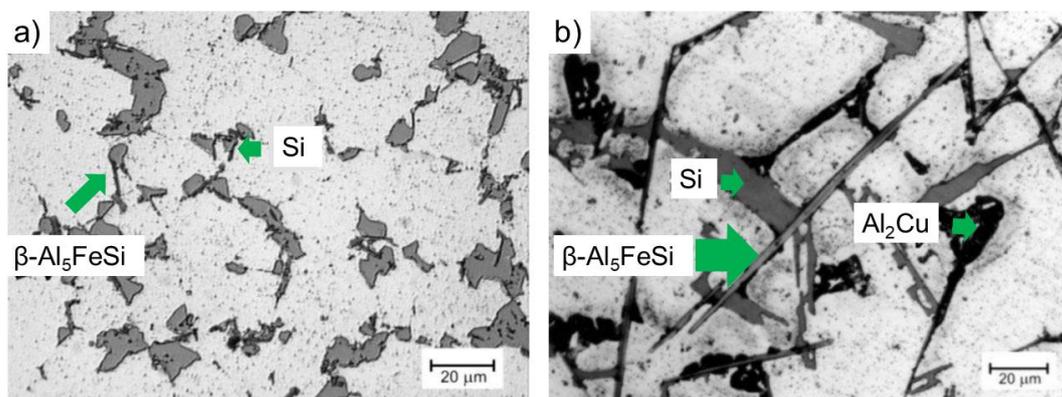


Figura 2.22 – Microestrutura da liga 380: a) processada por conformação por spray e, b) solidificada convencionalmente em molde de areia, destacando o tamanho das placas da fase intermetálica  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi. Adaptada de [142].

Bereta et al. [141,145], investigaram a microestrutura e as propriedades mecânicas da liga de Al 380 a partir de diferentes rotas de processamento: conformação por spray + extrusão a quente (CS + EXTR), com tratamento térmico (CS + EXTR + TT) e, com co-injeção de partículas (CS + CO + EXTR). A composição das partículas co-injetadas foi designada para promover a formação da fase- $\alpha$  em detrimento da fase intermetálica  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi. Isto possibilita que parte do Fe disponível no líquido seja consumida pela fase- $\alpha$  com morfologia poliedral. Desse modo, a rota CS + CO + EXTR se mostrou como uma rota alternativa para diminuir o comprimento das placas da fase  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi e aumentar o alongamento até a fratura.

Tabela 2.5 – Trabalhos desenvolvidos nos últimos anos pelo grupo de pesquisa do PPGCEM/DEMa-UFSCar na temática de reciclagem de ligas Al-Si-Cu-(Fe) processadas por conformação por spray

Autor	Liga	Composição	Razão Fe/Mn	Rota de processamento	Poros. (%)	T.T.	Limite de resistência a tração (MPa)	Limite de escoamento a 0.2% (MPa)	Alongamento até a fratura (%)
Ferrarini et al. [146], 2004.	380	Al-8.9Si-3.2Cu-0.9Fe-0.2Mn-0.8Zn	4,5	Molde em areia	1,0	Não	135	114	1,52
				CS	4,0	Não	179	121	3,74
Bereta et al. [147,148], 2007	380	Al-8.9Si-3.2Cu-0.9Fe-0.2Mn	4,5	CS + EXTR	0,4	Não	228,1 ± 9,0	153,0 ± 15,0	8,0 ± 2,1
	380 (T6)	Al-8.9Si-3.2Cu-0.9Fe-0.2Mn	4,5	CS + EXTR + TT	0,4	T6	313,3 ± 23,1	232,6 ± 29,3	9,7 ± 2,5
	380 + Co	Al-8.9Si-3.2Cu-0.9Fe-0.2Mn + (Al-3Mn-4Si)	-	CS + Co + EXTR	0,6	Não	234,0 ± 7,0	134,1 ± 6,9	11,2 ± 2,2
Benetti et al. [149], 2009	380 + Mn	Al-9Si-4Cu-1Fe-0.3Mn	3,3	CS + EXTR	0,4	Não	207,0 ± 2,0	124,0 ± 9,0	8,6 ± 0,4
		Al-9Si-4Cu-1Fe-1Mn	1	CS + EXTR	0,4	Não	222,0 ± 3,0	132,0 ± 2,0	8,6 ± 0,8
		Al-9Si-4Cu-1Fe-2Mn	0,5	CS + EXTR	0,4	Não	232,0 ± 2,0	133,0 ± 4,0	8,8 ± 0,8
Otani et al. [150], 2019	319	Al-5.9Si-3.5Cu-0.7Fe-0.1Mn-0.6Zn	7	CS + FR	0,3	Não	231,0 ± 7,0	176,0 ± 9,0	7,5 ± 0,5
		Al-5.5Si-3.1Cu-0.6Fe-0.1Mn-0.6Zn	6	CS + FR	0,3	Não	224,0 ± 1,0	185,0 ± 3,0	5,9 ± 1,1
Freitas et al. [151], 2019	319	Al-7.7Si-3.7Cu-0.8Fe-0.2Mn-0.45Mg	4	CS + FR	0,3	Não	229,0 ± 2,0	184,0 ± 6,5	8,0 ± 0,9
		Al-6.3Si-3.7Cu-1.2Fe-0.4Mn-0.1Mg	3	CS + FR	0,5	Não	253,0 ± 7,0	198,0 ± 6,5	6,4 ± 0,9
		Al-6.3Si-3.8Cu-1.5Fe-0.1Mn-0.67Mg	15	CS + FR	0,6	Não	244,0 ± 5,0	198,0 ± 5,0	5,3 ± 0,5
	319 (T6)	Al-6.3Si-3.7Cu-1.2Fe-0.4Mn-0.1Mg	3	CS + FR + TT	0,5	T6	324,0 ± 36	178,0 ± 32	16,6 ± 0,7

Benetti et al. [149], investigaram o efeito da adição de Mn na microestrutura e na resistência a tração de ligas Al-9Si-4Cu-1Fe processadas por CS + EXTR. Como já foi visto, a adição deste elemento é eficiente para evitar a formação da fase  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi. No entanto, como pode ser observado na Tabela 2.5, não houve uma diferença no alongamento destas ligas, quando a fase  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi, presente na liga com menor concentração de Mn (0,3%), foi substituída pela fase- $\alpha$  na liga com maior teor desse elemento (2,0%). Esses resultados mostraram que apesar da fase- $\alpha$  apresentar uma morfologia mais compactada em comparação com a fase  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi, os tamanhos entre as partículas dessas duas fases, na faixa de 10 – 15  $\mu$ m, são comparáveis entre si, como mostra a Figura 2.23.

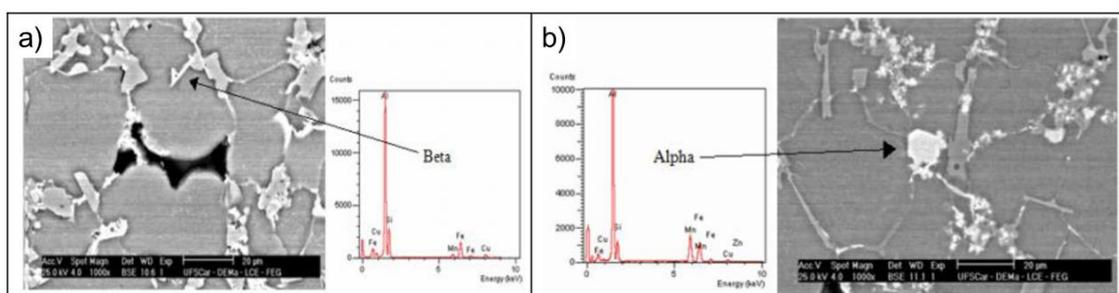


Figura 2.23 – Microestruturas das ligas secundárias: a) Al-9Si-4Cu-1Fe-0.3Mn e, b) Al-9Si-4Cu-1Fe-2Mn, destacando os tamanhos comparáveis entre as partículas da fase  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi e fase- $\alpha$  [149].

Otani et al. [143], investigaram a formação das fases intermetálicas ricas em ferro variando-se a temperatura de vazamento e o teor de Fe (0,6% e 1,2% em peso) na liga de Al 319 processada por conformação por spray + forjamento rotativo a quente (CS + FR). Foi mostrado que é possível mitigar a formação da fase  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi utilizando-se temperaturas menores de vazamento, mesmo sem a adição de Mn como estabilizador da fase- $\alpha$ . Segundo os autores, a alta taxa de resfriamento, imposta nas gotas que chegam sólidas ou semi-sólidas no substrato, favorecem a nucleação da fase- $\alpha$  ao invés da fase  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi. Como a zona de deposição está mais fria devido a menor temperatura de vazamento, não há energia suficiente para refundir a fase- $\alpha$ . Deste modo, o Fe presente no

líquido tende a crescer os núcleos pré-existentes da fase- $\alpha$  ao invés de nuclear e crescer a fase intermetálica  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi.

Freitas et al. [144], investigaram a microestrutura e a resistência a tração da liga de Al 319 processada por CS + FR variando-se o teor de Fe (0,8%, 1,2% e 1,5% em peso). Foi observada uma redução no alongamento até a fratura em função do aumento da concentração de Fe nesta liga.

Além desta temática de reciclagem de ligas de Al, o grupo de pesquisa do PPGCEM/DEMa-UFSCar tem contribuído de forma expressiva para a compreensão dos mecanismos de solidificação das ligas conformadas por spray, ainda uma discussão em aberto na comunidade científica da área. Recentemente, um modelo de solidificação de ligas conformadas por spray foi proposto por Grant [152] e, posteriormente, foi aplicado e validado por Zepon et al. [153] para explicar a sequência de solidificação de aços submetidos a este processo. De acordo com este modelo, o processo de conformação por spray pode ser dividido em duas etapas principais: atomização e deposição. Baseados nos modelos propostos por estes autores, diferentes eventos ocorrem em cada uma dessas etapas:

- i. Atomização – nesta primeira etapa, gotas de metal com diferentes diâmetros e frações sólidas são produzidas. Isto é, haverá gotas totalmente líquidas, com diâmetro acima de 200  $\mu\text{m}$ ; gotas com diâmetro intermediário, na faixa de 50 a 100  $\mu\text{m}$  em um estado semi-sólido e/ou; gotas totalmente sólidas, com diâmetro inferior a 50  $\mu\text{m}$ . Essas gotas são projetadas a velocidades que podem chegar à 100 m/s. Além disso, esta etapa também é caracterizada por altas taxas de resfriamento (próximas a  $10^4$  K/s). Acredita-se que aproximadamente metade do calor latente da fusão é removido durante a atomização.
- ii. Deposição: nesta segunda etapa, as gotas geradas na atomização com uma ampla faixa de condições térmicas, impactam a superfície do substrato. Após a formação de uma camada inicial, as gotas são incorporadas na superfície do depósito, sendo essa conhecida como zona de deposição. O modelo presume que, exceto no início e no final da deposição (regiões de transientes térmicos), existirá nesta zona de

deposição, um rápido efeito de equilíbrio térmico. Ou seja, serão igualadas as frações sólidas e líquidas das gotas em uma temperatura de equilíbrio ( $T_{eq}$ ), dentro do intervalo de solidificação da liga. Para que seja obtido um depósito de boa qualidade, com baixos níveis de porosidade (inerente deste processo), deve haver uma fração líquida significativa na zona de deposição. Por esta razão, o modelo afirma que a  $T_{eq}$  deve estar acima da temperatura *solidus* da liga. O fato da  $T_{eq}$  na superfície do depósito permanecer constante, respalda a hipótese do modelo de que as gotas líquidas com uma temperatura ( $T$ )  $T > T_{eq}$  são resfriadas rapidamente (em um tempo  $< 0,1$  segundos), enquanto que as partículas completamente sólidas ( $T < T_{eq}$ ) são reaquecidas. Durante este reaquecimento, parte da fase primária será dissolvida ou parcialmente refundida, uma vez que a  $T_{eq}$  deve estar acima da temperatura *solidus* da liga. Além disto, gotas semi-sólidas sofreram mudanças abruptas na taxa de resfriamento, onde se estima uma taxa de  $10^4$  K/s para estas gotas durante a atomização e de 0,1 a 10 K/s para a zona de deposição. É importante ressaltar que estas gotas contendo frações sólidas e líquidas distintas também apresentaram composições químicas diferentes. Devido a isso, ocorrerá também um efeito de equilíbrio químico. Essa homogeneização química está associada aos coeficientes de difusão dos elementos na matriz e no líquido e, tipicamente, ocorre na ordem de segundos. Adicionalmente, os sucessivos impactos das gotas na superfície do depósito acabam promovendo uma convecção no líquido presente na zona de deposição. Consequentemente, isto contribuirá ainda mais para uma rápida homogeneização química e térmica no líquido remanescente, a qual terá um papel muito importante na evolução microestrutural. Todas essas condições mencionadas logo após a deposição das gotas, contribuem para a esferoidização dos fragmentos sólidos remanescentes “núcleos das fases primárias” em uma tentativa de minimizar a área interfacial sólido/líquido. Assim, os gradientes de calor e soluto isotrópicos em volta dos “núcleos” das fases primárias, permitem um crescimento sem qualquer direção preferencial, onde a cinética de

crescimento será controlada por difusão. Desta forma, o tamanho de grão na microestrutura final será delimitado pelo impacto entre sólido/sólido, pela presença de segundas fases e/ou até que todo o líquido restante atinja a temperatura eutética. A Figura 2.25 ilustra todos os eventos descritos acima e previstos pelo modelo de solidificação de Grant [152] e Zepon et al. [153].

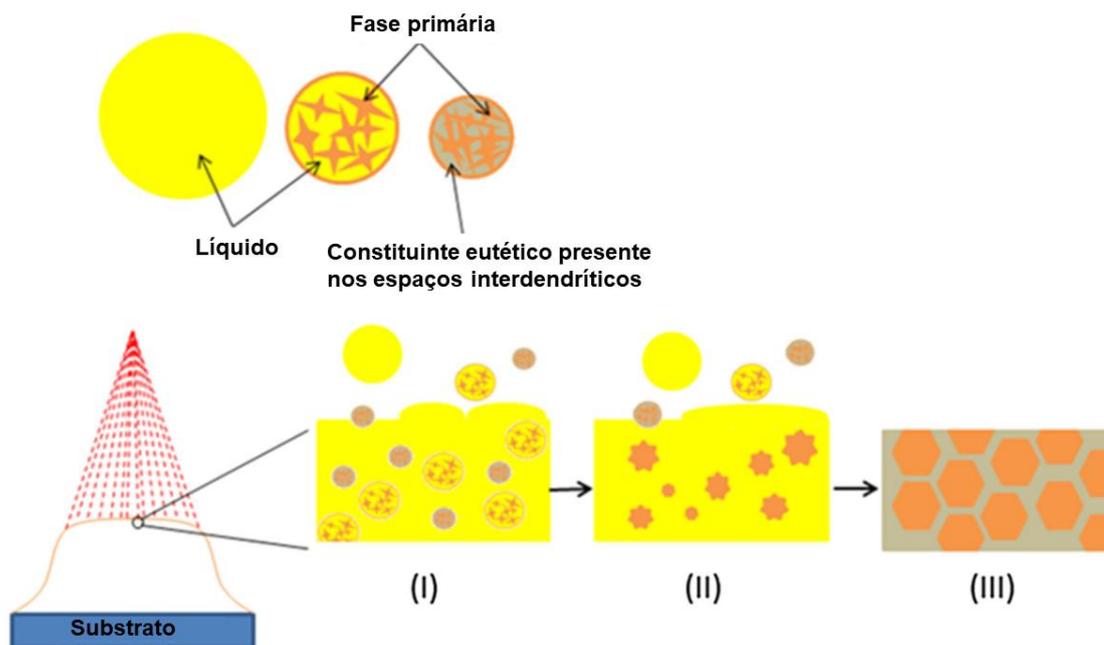


Figura 2.24 – Representação esquemática do modelo de solidificação de ligas conformadas por spray. Adaptado de [153].

Diante de toda esta abordagem sobre os mecanismos de solidificação que estão presentes na conformação por spray, verifica-se que alguns aspectos deste processo podem contribuir para o controle da microestrutura de ligas recicladas Al-Si-Cu-(Fe) contendo a fase- $\alpha$  primária. As altas taxas de resfriamento impostas durante a atomização e, a adição de V nestas ligas, demonstram ser uma estratégia interessante para controlar a morfologia e tamanho da fase- $\alpha$  primária. O alto coeficiente de difusão do V no Al-líquido, combinado com uma alta taxa de resfriamento, poderá promover um grande volume de núcleos (sementes esféricas) da fase- $\alpha$  primária nas gotas que chegam na zona de deposição. Assim que o depósito atingir sua condição de estado estacionário, o crescimento das sementes esféricas tenderá a ocorrer

sem nenhuma direção preferencial, devido aos gradientes de soluto e calor isotrópicos que o processo de conformação por spray proporciona. Adicionalmente, como a cinética de crescimento desta fase é controlado por difusão, os átomos de V inseridos na estrutura cristalina da fase- $\alpha$  (com uma difusividade muito baixa na matriz de Al-CFC), contribuiriam reduzindo a taxa de crescimento. Diante de tudo isso, o presente trabalho espera que a morfologia final da fase- $\alpha$  primária seja congelada de maneira esférica e com tamanho na ordem de nanômetros. Isto poderia resultar em um aumento significativo no alongamento até a fratura, além de contribuir para a tenacidade a fratura em altas temperaturas destas ligas. Mais do que isto, faria com que a presença do Fe, definido atualmente como um elemento prejudicial as ligas recicladas Al-Si-Cu, fosse utilizado como um reforço efetivo a partir da formação da fase- $\alpha$  primária.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 3.1 apresenta um fluxograma que sintetiza as duas abordagens propostas neste trabalho (design 01 e design 02) e os métodos de caracterização utilizados em cada uma. O fluxograma mostra uma perspectiva geral de cada uma das abordagens, partindo do *design* de ligas e das características morfológicas desejadas para a fase- $\alpha$  aproximante de quasicristal até a análise das propriedades mecânicas almejadas para cada tipo de microestrutura desenvolvida a partir da liga reciclada Al-7Si-3Cu-(Fe).

Visando facilitar a análise e discussão dos resultados, este trabalho foi dividido em duas etapas com objetivos bem definidos. Na primeira etapa, uma caracterização detalhada sobre o AGF produzido por Ferreira et al. [137] será apresentada com o objetivo de: (i) identificar as morfologias e variantes da fase- $\alpha$  formadas no AGF; (ii) avaliar a influência da formação controlada da fase- $\alpha$  na microestrutura do AGF com seu comportamento tribológico em temperaturas ambiente e elevadas (até 300 °C).

Na segunda etapa, amostras no formato de cunha e um depósito conformado por spray da liga Al-7Si-3Cu-(Fe), com adições de Mn e/ou V, foram produzidas e caracterizadas com o objetivo de: (i) investigar o efeito da taxa de resfriamento e da adição destes elementos na modificação morfológica da fase- $\alpha$  primária; (ii) avaliar a possibilidade de controlar os aspectos morfológicos das partículas da fase- $\alpha$  primária usando o processo de conformação por spray; (iii) avaliar o efeito da adição combinada de Mn e V nos valores de resistência e ductilidade da liga Al-7Si-3Cu-(Fe) conformada por spray em diferentes temperaturas (até 350 °C). A descrição dos materiais, equipamentos e das metodologias experimentais aplicadas em cada abordagem deste trabalho está apresentada nas próximas subseções deste capítulo.

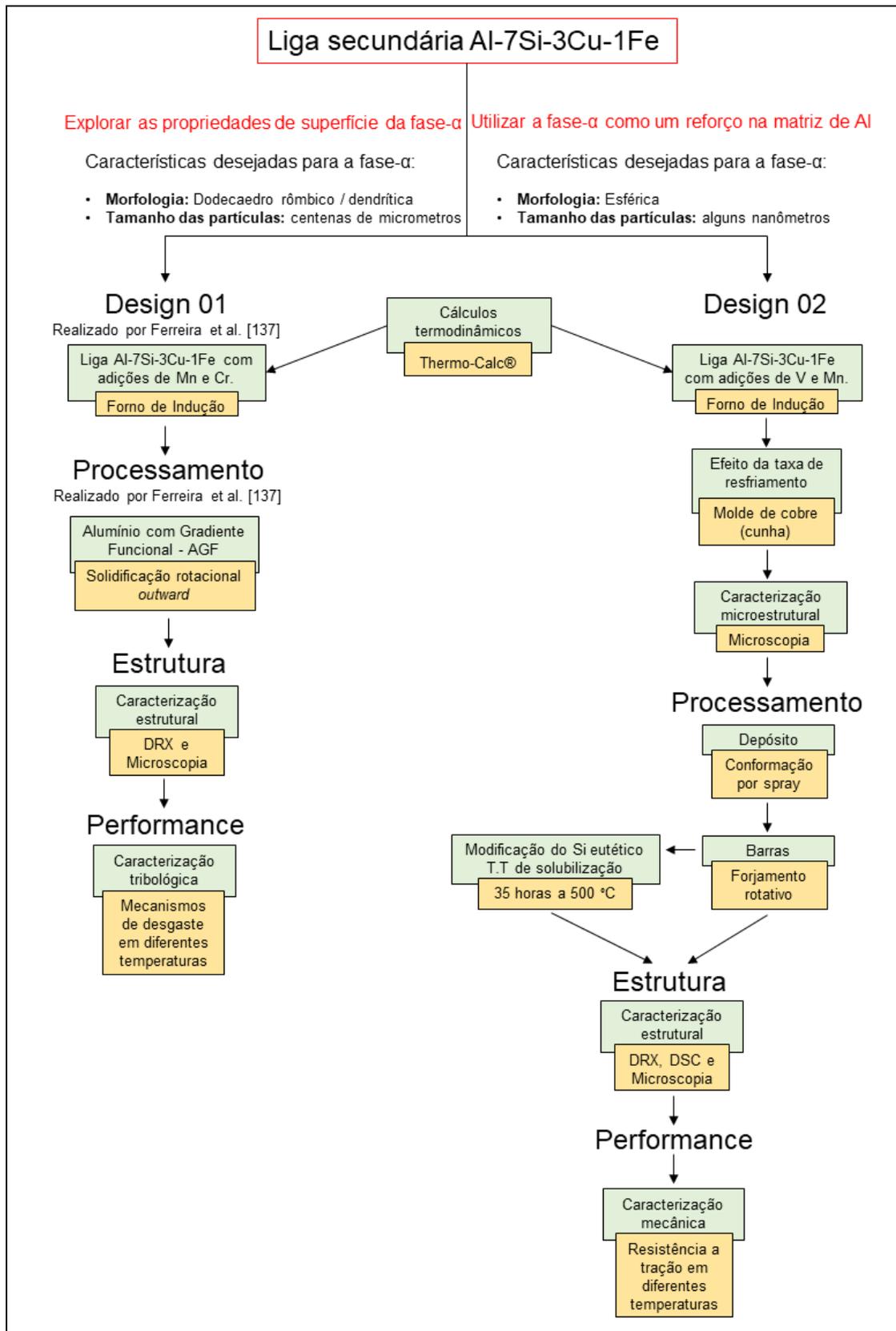


Figura 3.1 – Fluxograma das duas abordagens desenvolvidas neste trabalho e os métodos de caracterização realizados.

### 3.1 Design 01 – Alumínio com gradiente funcional (AGF)

#### 3.1.1 Caracterização estrutural

As duas camadas (A e B) formadas no AGF produzido por Ferreira et al. [137], mostradas esquematicamente na Figura 2.20, foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Amostras de regiões específicas das seções transversal e longitudinal de cada camada foram selecionadas e cortadas utilizando uma serra de precisão *Buehler, IsoMet 4000*. A preparação das amostras se deu através do embutimento, seguido de lixamento até grana 2100 e polimento em pasta diamantada de 1  $\mu\text{m}$ . As amostras foram aterradas em um porta amostras e analisadas por MEV nos equipamentos *Philips XL30 FEG* e *FEI Inspect S 50*, ambos equipados com detector de espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

A fração de fases nas camadas A e B do AGF foram quantificadas com base na norma ASTM E562 [154]. A contagem foi realizada a partir da análise de 30 imagens utilizando uma grade com 441 pontos.

A identificação das variantes da fase- $\alpha$  formadas no AGF foi realizada através de Difração de Raios X (DRX) aliada a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). O difratômetro de raios-X utilizado foi um *Bruker D8 ADVANCE* que opera com energia de Cu-K $\alpha$ . A análise de DRX foi realizada para os ângulos de Bragg ( $2\theta$ ) entre 20 a 90 graus, usando um passo de varredura de 2° por minuto. A indexação do padrão de Raios X foi feita com o auxílio dos softwares X'Pert HighScore Plus e VESTA. Além disso, informações cristalográficas relativas às duas possíveis variantes da fase- $\alpha$  (grupo espacial Im3 ou Pm3) foram obtidas na base de dados ICSD e nas descrições cristalográficas realizadas por Cooper e Robinson [84,98].

Para confirmar que a fase- $\alpha$  presente no AGF é um aproximante de quasicristal e que sua estrutura cristalina é notavelmente mais complexa do que os padrões típicos de estruturas cúbicas, a técnica de MET foi utilizada. As análises foram feitas utilizando os microscópios FEI Tecnai 52 S-TWIN e FEI Tecnai G2 F20, ambos operando em 200 kV e equipados com detector de EDS. As amostras analisadas por MET foram preparadas através de lixamento mecânico e polimento iônico. Um porta amostras do tipo *double-tilt* foi utilizado

para orientar as amostras em eixos de zona específicos nas análises de difração de elétrons. Para a indexação dos padrões de difração coletados foi utilizado o software JEMS®, com o uso das informações e fichas cristalográficas mencionadas anteriormente. As análises de DRX, MEV e MET foram todas realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural, LCE, no DEMa/UFSCar.

### 3.1.2 Caracterização tribológica do AGF

O AGF produzido por Ferreira et al. [137] foi cortado e usinado em corpos de prova com dimensões de 6,5 mm de espessura, 45 mm de comprimento e 20 mm de altura, conforme mostra a Figura 3.2. Os procedimentos de usinagem destes corpos de prova foram realizados garantindo que a superfície de 45 mm de comprimento fosse perpendicular as direções de crescimento das camadas A e B solidificadas radialmente.

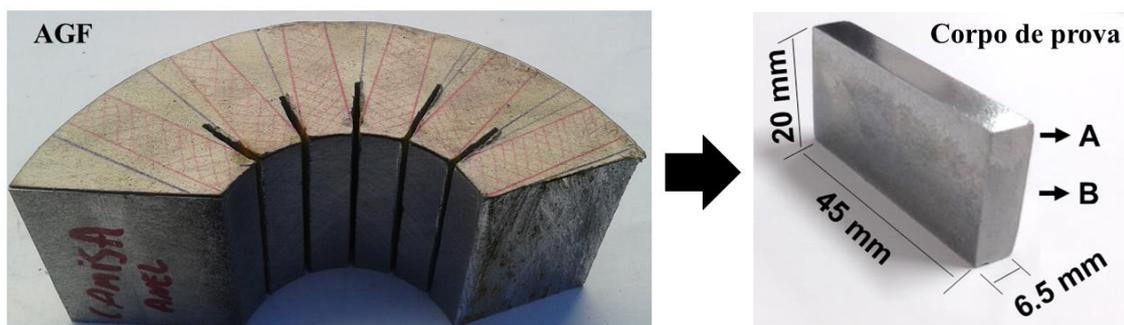


Figura 3.2 – Dimensões dos corpos de prova usinados a partir do AGF.

As duas superfícies com dimensões de 6,5 x 45 mm foram lixadas e polidas em suspensão de diamante de granulometria de 1 micron. Antes da realização dos ensaios tribológicos, ambas as superfícies tiveram suas propriedades superficiais caracterizadas por medidas de rugosidade, microdureza Vickers e macrodureza Brinell.

Medidas de rugosidade média ( $R_a$ ) foram efetuadas por microscopia confocal (MC) utilizando o microscópio *Olympus, LEXT 3D Measuring LASER microscopy OLS4100*.

Os valores de microdureza Vickers da matriz de Al-CFC e da fase- $\alpha$  primária presentes na camada A foram determinados utilizando um

microdurômetro Shimadzu, modelo HMV-G. Para cada fase, dezoito medições em partículas aleatórias foram realizadas e os resultados apresentados são os valores médios obtidos. As condições empregadas nas análises de microdureza foram: carga de 10 g e tempo de indentação de 10 s.

A macrodureza Brinell das duas superfícies polidas foram medidas usando um durômetro Fritz Heckert Brinell. As medidas de dureza foram realizadas empregando uma carga de 62,5 kg e uma esfera de aço de 2,5 mm de diâmetro como indentador (fator de escala 10, HB10). Foram realizadas sete medidas em cada superfície e os valores médios são apresentados como resultado. O perfil de macrodureza Brinell na seção longitudinal do AGF também foi investigado. Foi definido a superfície interna do AGF como ponto de referência e, a partir dela, cinco distâncias foram estabelecidas de acordo com a norma ASTM E10-08 [155], como mostra a Figura 3.3. Oito medidas de dureza em cada uma das distâncias foram realizadas e os valores médios foram usados para traçar o perfil de dureza do AGF.

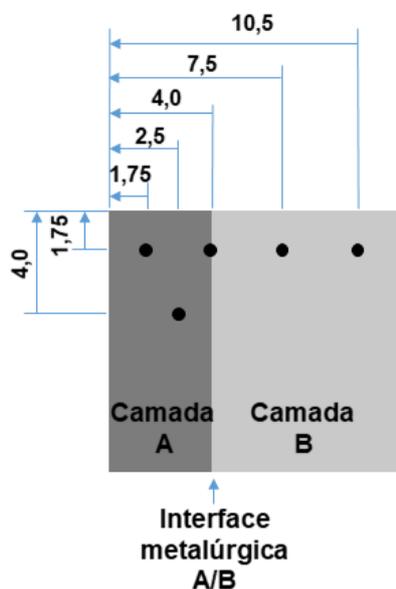


Figura 3.3 – Procedimento de indentações realizadas no AGF. As distâncias apresentadas estão em milímetros.

As superfícies polidas das camadas A e B foram submetidas a um ensaio tribológico do tipo esfera sobre placa, em um equipamento *Plint and Partners*, modelo *TE 67 COMPENDX*. Este módulo de ensaio com movimentos recíprocos

e o módulo de alta temperatura (até 400 °C) estavam desativados e foram colocados em operação durante a realização deste trabalho. Este tipo de ensaio com movimentos recíprocos foi escolhido por conferir uma solicitação de atrito e desgaste similar ao que ocorre entre os anéis de pistão e a camisa de cilindros em motores de combustão. Ou seja, visando analisar a performance tribológica do AGF nessa aplicação que foi previamente protegida por Ferreira, T. e coautores, patente recentemente concedida nº: BR 10 2015 013352 9 [31].

Devido a incompatibilidade entre as amostras usinadas do AGF e o porta amostras disponível no equipamento *Plint and Partners*, uma etapa de instrumentação também foi necessária. Esta etapa envolveu o projeto e construção de um novo dispositivo de fixação de amostra, mostrado na Figura 3.4. O módulo de ensaio com movimentos recíprocos e o dispositivo de fixação encontram-se atualmente disponíveis e operantes no Laboratório de Ensaio de Desgaste no DEMa-UFSCar, como mostra a Figura 3.4.

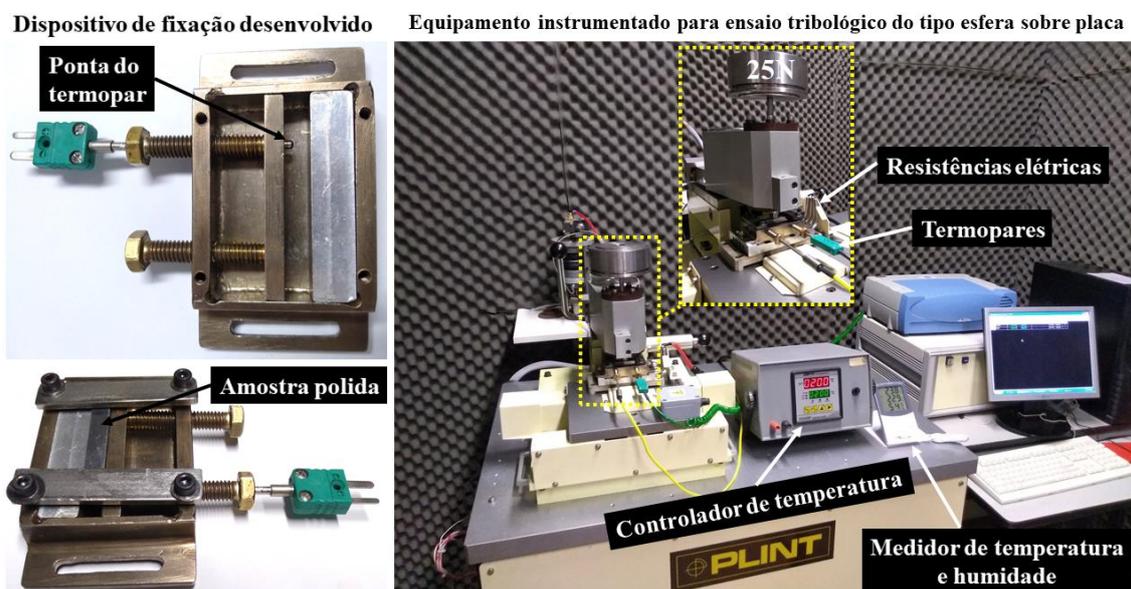


Figura 3.4 – Dispositivo de fixação de amostras desenvolvido e equipamento instrumentado para ensaio tribológico do tipo esfera sobre placa.

Os testes não foram realizados em total conformidade com a ASTM G133-05 [156], Procedimento A, porque o diâmetro da esfera utilizada foi de 5 mm, em vez de 4,76 mm, e diferentes temperaturas de ensaio foram consideradas, em

vez de apenas a temperatura ambiente conforme prescrito pelo norma. As condições operacionais empregadas nos ensaios tribológicos estão resumidas na Tabela 01. Estes parâmetros foram selecionados na tentativa de simular condições de falta de lubrificação entre um anel de pistão revestido de cromo duro e uma camisa de cilindro.

Tabela 3.1 – Condições operacionais consideradas nos testes tribológicos em conformidade parcial com o Procedimento A prescrito pela norma ASTM G133-05 [156].

<b>Parâmetros empregados</b>	
Carga	25 N
Comprimento da trilha	10 mm
Frequência	5 Hz
Distância percorrida	100 m
Duração do ensaio	16,7 min
Velocidade de deslizamento	0,1 ms <sup>-1</sup>
Humidade relativa	50 ± 10%
Temperaturas ensaiadas	Ambiente, 100, 200 e 300 °C

A repetibilidade das análises tribológicas foram asseguradas reproduzindo o ensaio em condições idênticas pelo menos três vezes em cada camada (A e B). Para cada ensaio, uma nova esfera de aço cromo (ABNT 52100) foi utilizada como contraface. Esta esfera de aço cromo foi escolhida por ter um valor de dureza ( $\sim 844 \pm 21$  HV<sub>0.1</sub>), relativamente semelhante à fase- $\alpha$  aproximante de quasicristal de interesse. Além disto, este tipo de esfera é frequentemente utilizada em estudos dedicados em avaliar o atrito de ligas quasicristalinas visando aplicações tribológicas [157–160].

Antes de qualquer preparação e caracterização das superfícies das camadas A e B, os corpos de prova foram aquecidos em um forno elétrico com atmosfera de argônio nas respectivas temperaturas de ensaio (100, 200 e 300 °C) por 100 horas, seguido de resfriamento em água. O objetivo deste procedimento foi simular aplicações industriais sob longa exposição em altas temperaturas e eliminar o efeito de qualquer dissolução-precipitação da liga durante o ensaio tribológico em altas temperaturas. Posteriormente, os corpos

de prova foram fixados na placa de aquecimento, aquecidas até a temperatura desejada com um tempo de imersão de 15 minutos e, em seguida, foram realizados os testes tribológicos. Finalmente, após 100 metros de distância percorrida, a carga de 25 N foi removida e a amostra resfriada ao ar até a temperatura ambiente. A temperatura foi monitorada por termopares do tipo K posicionados 3 mm abaixo da superfície de teste, como foi indicado na Figura 3.4.

O coeficiente de atrito foi calculado automaticamente através do uso de uma célula de carga que permite medir a força contrária ao movimento relativo e curvas de coeficiente de atrito foram obtidas.

A perda volumétrica de material causada pelo movimento relativo após 100 metros percorridos foi medida por meio de imagem topográfica 3D gerada a partir da superfície desgastada. Em seguida, a taxa de desgaste específica (K) foi calculada de acordo com a equação 3.1, abaixo:

$$K = \frac{V}{(F \times L)} \quad (3.1)$$

Onde “V” é o volume total de material removido (mm<sup>3</sup>), “F” é a carga normal (N) e “L” é a distância percorrida (m).

Para avaliar os mecanismos de desgaste atuantes no AGF, todas as esferas de aço cromo e as subsuperfícies desgastadas também foram caracterizadas por MEV no equipamento *Philips XL30 FEG* mencionado anteriormente.

## **3.2 Design 02 – Controlando a morfologia da fase- $\alpha$ aproximante de quasicristal**

### **3.2.1 Cálculos termodinâmicos**

O efeito das concentrações de Mn, V ou Mn + V nas fases de equilíbrio da liga Al-7Si-3Cu-1Fe foi investigado através de cálculos termodinâmicos utilizando o método CALPHAD. O software Thermo-Calc® [161] em combinação com a base de dados TCAL3 foram empregados. Isopletras da composição Al-

7Si-3Cu-1Fe-xTM (variando-se os teores TM= Mn e/ou V) foram calculadas. As frações de fases em equilíbrio em diferentes temperaturas também foram calculadas nas composições escolhidas para serem produzidas. O objetivo principal deste *design* de ligas é destacar os efeitos da adição individual e combinada de Mn e V na estabilidade da fase- $\alpha$  aproximante de quasicristal e de possíveis outras fases presentes em ligas Al-Si contendo alto teor de Fe (~1% em peso).

### 3.2.2 Produção das ligas experimentais e efeito da taxa de resfriamento na morfologia da fase- $\alpha$

Com base no estudo dos cálculos termodinâmicos, duas composições químicas foram escolhidas para investigar o efeito da adição individual de Mn e V na estabilidade da fase- $\alpha$ . Também foi analisado o efeito da taxa de resfriamento na morfologia desta fase em cada uma das composições selecionadas, sendo elas: Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn e Al-7Si-3Cu-1Fe-0.3V, respectivamente. Para isto, amostras no formato de cunha foram produzidas por fundição por gravidade utilizando um molde de cobre, cujas dimensões podem ser vistas no desenho esquemático da Figura 3.5.

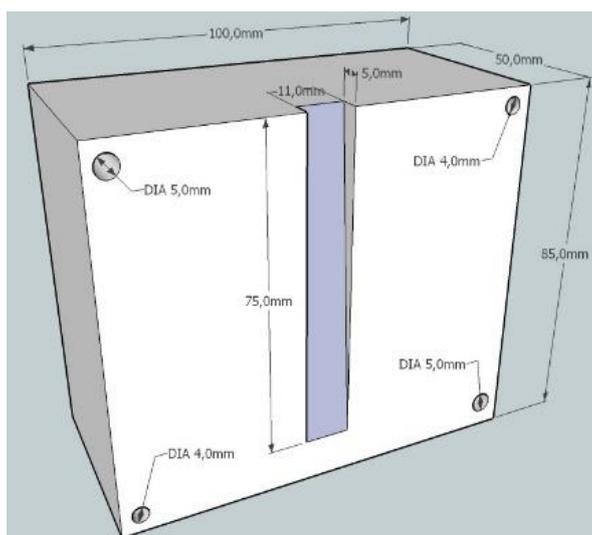


Figura 3.5 – Desenho esquemático do molde de cobre escolhido para a confecção das amostras na forma de cunha.

Para produzir cada composição, uma carga de aproximadamente 100 gramas de uma liga reciclada Al-7Si-3Cu (semelhante à liga A319) foi fundida em um cadinho de carvão de silício utilizando um forno de indução. Os teores alvos de V, Fe e Mn foram ajustados pela adição de pré-ligas (Al-10% em peso de V, Al-75% em peso de Fe e Al-75% em peso de Mn) fornecidas pela AMG Brasil<sup>®</sup>. Em seguida, a temperatura da liga fundida foi mantida em torno de 800 °C por no mínimo 10 minutos ou até que todas as adições tivessem sido dissolvidas. A temperatura de vazamento das ligas, monitorada com um termopar do tipo-K (Cromel-Alumel), foi sempre cerca de 750 °C.

### 3.2.3 Caracterização microestrutural das amostras na forma de cunha

As amostras na forma de cunha foram caracterizadas por MEV e MET, utilizando-se um MEV Philips XL-30 FEG e um MET FEI Tecnai G2 F20, respectivamente. Para a preparação das amostras de MEV, as cunhas foram inicialmente cortadas na seção longitudinal e, posteriormente, em três partes ao longo da altura, como mostra a Figura 3.6. Em seguida as amostras foram embutidas, lixadas e polidas em pasta diamantada de 1 µm. Além disso, foram aterradas em um porta amostra para evitar carregamento eletrônico durante as análises de MEV. Para fins de comparação, as duas amostras foram analisadas em regiões posicionadas a 1, 50 e 75 milímetros em relação a ponta da cunha (regiões circuladas na Figura 3.6), permitindo, deste modo, o estudo da influência da taxa de resfriamento nas microestruturas formadas.

Para realizar um estudo mais preciso sobre as características morfológicas da fase- $\alpha$ , as pontas das amostras em cunha também foram analisadas pela técnica de MET acoplado com microanálise via EDS. As amostras foram lixadas até a espessura de 70 µm em lixa 600 mesh e, em seguida, submetidas a um polimento iônico (*Precision Ion Polishing System*, PIPS) utilizando um equipamento *Gatan PIPS 691*.

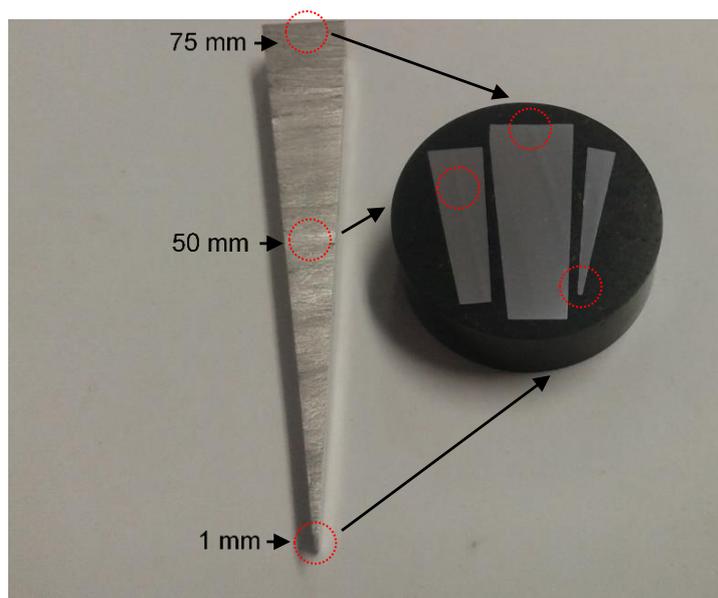


Figura 3.6 – Representação dos procedimentos de preparação das amostras analisadas pela técnica de MEV. As posições circuladas representam as regiões da cunha caracterizadas em cada uma das composições produzidas.

### 3.2.4 Produção da liga Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0.3V por conformação por spray (CS)

Como será visto no tópico de resultados e discussão, a adição combinada de Mn e V mostrou ser uma estratégia promissora para a formação de um maior número de partículas primárias da fase- $\alpha$  com uma taxa de crescimento mais lenta. Portanto, baseados nos estudos fundamentais previamente realizados, a liga Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0.3V foi escolhida para ser fabricada pelo processo de conformação por spray. Neste processo, uma carga de aproximadamente 3,8 Kg foi fundida em um forno de indução usando lingotes de uma liga reciclada Al-7Si-3Cu (semelhante à liga A319) e pré-ligas (Al-10% em peso de V, Al-75% em peso de Fe e Al-75% em peso de Mn) fornecidas pela AMG Brasil<sup>®</sup>. Em seguida, a liga fundida foi atomizada em um substrato de cobre utilizando um equipamento de escala laboratorial *Gateway Engineering, England* disponível no Laboratório de Fundição do DEMa/UFSCar. Os parâmetros utilizados no processo de CS estão apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Parâmetros utilizados na CS da liga Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0.3V

<b>Parâmetros</b>	<b>Valor</b>
Carga fundida (kg)	3,863
Temperatura de vazamento (°C)	750
Distância de voo (mm)	315
Gás de atomização	N <sub>2</sub>
Pressão de atomização (MPa)	0,5
Diâmetro do bocal de atomização (mm)	6,0
Tempo de atomização (s)	63
Fluxo de massa (kg/s)	0,06
Material do substrato	Cobre
Velocidade de rotação do substrato (r·min <sup>-1</sup> )	10

### **3.2.5 Forjamento rotativo (FR) e tratamento térmico de globulização das partículas de Si (TT)**

Após o processo de CS, o depósito foi cortado e usinado de modo que cilindros com 25 mm de diâmetro fossem obtidos. Estes cilindros foram aquecidos em um forno mufla até a temperatura de 300 °C e, em seguida, submetidos ao processo de forjamento rotativo (FR) em matriz aberta. Após uma taxa de redução de 5:1, barras da liga Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0.3V com diâmetro de 11,9 mm foram obtidas. A Figura 3.7 mostra o equipamento FENN modelo 5F que foi utilizado e que está localizado no Laboratório de Processamentos de Materiais do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (LPM-ITA). O principal objetivo deste processamento termomecânico foi reduzir a porosidade inerente do depósito fabricado por CS.

Algumas destas barras produzidas por CS + FR foram selecionadas, solubilizadas a 500 °C por 35 horas e resfriadas em água até a temperatura ambiente. Este tratamento térmico foi realizado em um forno mufla com o objetivo de globulizar as partículas de Si que foram quebradas anteriormente pelo processamento termomecânico.



Figura 3.7 – Forja rotativa FENN modelo 5F utilizada para produzir barras com 11,9 mm de diâmetro

### 3.2.6 Caracterização estrutural

A composição química final do depósito produzido por CS foi avaliada através da técnica de espectrometria de emissão ótica (OES). Uma fatia do depósito com aproximadamente 10 mm de espessura foi cortada, lixada em lixa 600 mesh e analisada em um espectrômetro instalado no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) no DEMa/UFSCar. Adicionalmente, o depósito Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0.3V foi analisado termicamente em um calorímetro diferencial de varredura (*Differential Scanning Calorimetry* - DSC). Para isto, uma amostra com aproximadamente 15 mg foi fundida em um cadinho de alumina sob fluxo constante de Argônio até 750 °C. A liga fundida permaneceu nesta temperatura por 10 minutos e posteriormente foi solidificada empregando-se uma taxa de resfriamento de 5 °C/min. A análise térmica foi realizada utilizando o equipamento de DSC da marca NETZSCH 404 com o objetivo de estudar a estabilidade das fases observadas no depósito e determinar as temperaturas de transformações de fases da liga Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0.3V.

A identificação das fases formadas no depósito e nos pós remanescentes do processo de CS (denominados pós *overspray*) foram realizadas por DRX, utilizando-se um DRX Bruker D8 ADVANCE com radiação de Cu-K $\alpha$ .

A evolução microestrutural da liga Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0.3V processada por CS, CS + FR e CS + FR + TT foram caracterizadas pela técnica de MEV utilizando os microscópios *Philips XL30 FEG* e *FEI Inspect S 50*, ambos equipados com detector de EDS. As microestruturas dos pós *overspray* também foram caracterizadas por MEV utilizando os equipamentos anteriormente citados. Para esta análise, os pós foram embutidos em resina, lixados até grana 2100 e na sequência polidos em pasta diamantada de 1  $\mu$ m. Para evitar carregamento eletrônico durante as análises de MEV, a amostra embutida foi recoberta com ouro e aterrada em um porta amostras.

Para estudar com maior precisão as características estruturais da fase- $\alpha$  aproximante de quasicristal, empregou-se também a técnica de MET na liga processada por CS. O equipamento utilizado foi o microscópio FEI Tecnai G2F20 acoplado com detector de EDS.

A quantificação da porosidade na liga Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0.3V processada por CS e CS + FR foi realizada através da análise de imagens de microscopia ótica pelo software *ImageJ*<sup>®</sup>. Para isto, 10 imagens por amostra sem ataque químico e com uma magnificação de 100X foram tiradas utilizando um microscópio ótico (MO) *ZEISS Axio*.

### **3.2.7 Caracterização mecânica**

As barras cilíndricas da liga Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0.3V processada por CS + FR e CS + FR + TT foram cortadas e usinadas em corpos de prova de tração. A geometria e dimensões, ilustradas na Figura 3.8, foram determinadas em conformidade com a norma ASTM E8/E8M-16 [162]. O ensaio de tração foi realizado em uma máquina Instron 5500R em temperaturas ambiente e altas (150, 250 e 350 °C) de acordo com as normas ASTM E8/E8M-16 [162] e ASTM E21-17 [163], respectivamente. Pelo menos dois corpos de prova para cada temperatura foram ensaiados com uma taxa de deformação de 0,005

mm/mm/min, essa frequentemente requerida para aplicações aeroespaciais e em altas temperaturas.

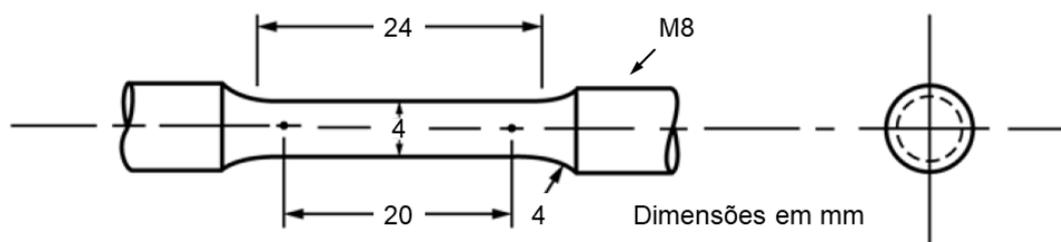


Figura 3.8 – Dimensões dos corpos de prova de tração utilizados neste trabalho

Antes de realizar o ensaio de tração em altas temperaturas, os corpos de prova foram termicamente expostos por 100 horas em suas respectivas temperaturas de ensaio (150, 250 e 350 °C) utilizando um forno mufla, seguido de resfriamento em água. Posteriormente, os corpos de prova foram fixados na máquina de tração e um forno de alta temperatura Instron SFL modelo SS868E foi acoplado a máquina disponível no Laboratório de ensaios mecânicos do DEMa. A temperatura foi monitorada por um termopar do tipo K fixado na superfície do corpo de prova, como mostra a Figura 3.8. Após 15 minutos de permanência na temperatura alvo, o ensaio em alta temperatura foi iniciado. É importante destacar que os ensaios realizados em temperatura ambiente foram realizados utilizando-se um extensômetro ótico. Já os ensaios realizados em altas temperaturas foram realizados sem extensometria. Nesse caso, o alongamento foi determinado pela razão entre o comprimento inicial e o comprimento final do corpo de prova, esse último medido juntando-se as duas superfícies de fraturas. Os resultados das propriedades de tração (limite de escoamento, limite de resistência a tração e o alongamento até a fratura) são os valores médios obtidos de pelo menos dois corpos de prova por condição. A superfície de fratura e a seção longitudinal dos corpos de prova fraturados foram analisadas por MEV utilizando o microscópio *FEI Inspect S 50*.

A dureza Brinell (HB 10) da liga Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0.3V processada por CS + FR e CS + FR + TT foram medidas de acordo com a norma ASTM E10-08 [155]. Em cada condição de processamento, pelo menos seis identificações foram

feitas e os valores médios são apresentados como resultado. A preparação da superfície das amostras se deu através de lixamento até grana 2100 e polimento em suspensão de diamante de 1  $\mu\text{m}$ .



Figura 3.9 – Máquina instrumentada para os ensaios de tração realizados em altas temperatura

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Design 01 - Caracterização estrutural e comportamento tribológico do AGF

#### 4.1.1 Caracterização estrutural do AGF produzido pelo processo de solidificação rotacional *outward*

A Figura 4.1a mostra a macroestrutura bicamada do AGF produzido pelo processo de solidificação rotacional *outward*. A camada interna A, com aproximadamente 5 mm de espessura, foi a primeira camada a ser solidificada, uma vez que essa região estava em contato com a superfície do tubo de extração de calor. Na sequência, com o avanço da frente de solidificação de dentro para fora do metal fundido, formou-se a camada B metalurgicamente aderida a primeira camada. Os detalhes sobre como a distribuição das partículas primárias da fase- $\alpha$  foram controladas utilizando este novo processo de solidificação estão fora do escopo desta tese e podem ser consultados na dissertação de Ferreira, T. [137].

##### 4.1.1.1 Camada A

A Figura 4.1b mostra uma imagem de MEV da camada A observada na seção longitudinal do cilindro fundido e próxima da superfície de contato com o tubo resfriador. A microestrutura é formada por grandes partículas primárias da fase- $\alpha$  homogeneamente distribuídas em uma matriz de Al-CFC. Algumas fases com morfologias típicas do eutético com o alumínio também estão presentes, sendo as fases: Si,  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu e Al<sub>7</sub>Cu<sub>4</sub>Ni. Além da morfologia bastante conhecida destas fases na literatura de ligas Al-Si-Cu-(Fe,Mn) [78,164,165], microanálises foram realizadas com o intuito de identificar as diferentes fases presentes. A Tabela 4.1 mostra a composição química (em % atômica) de todas as fases presentes na camada A. Pode-se verificar que os valores medidos por EDS são muito próximos das composições teóricas das fases identificadas nessa camada.

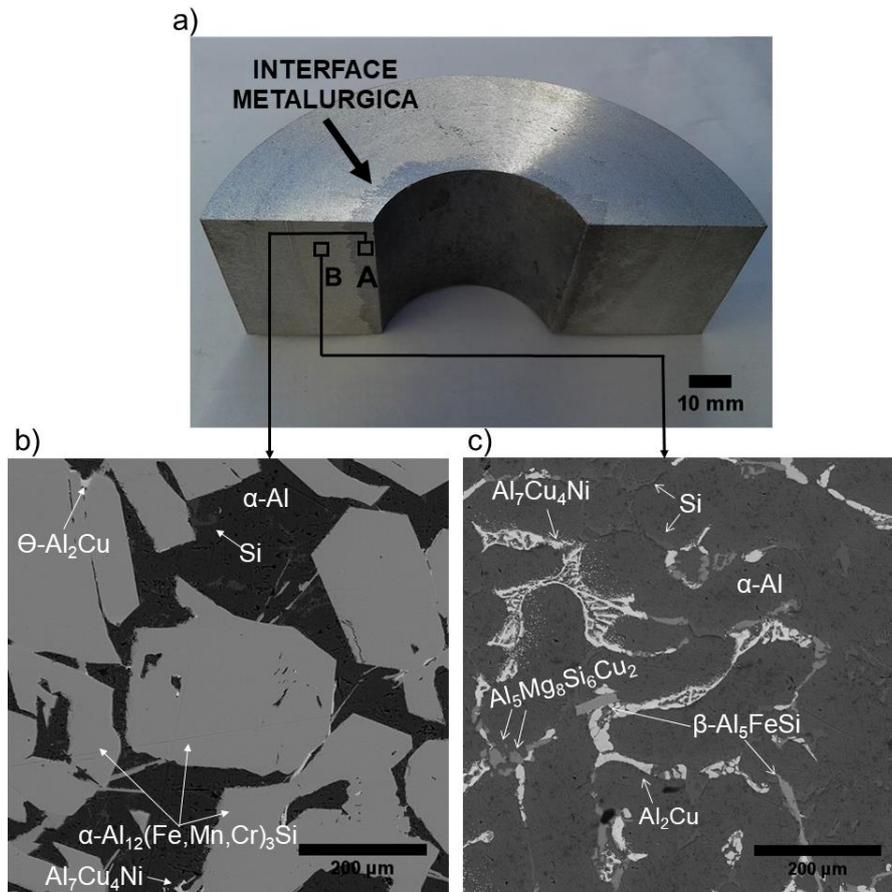


Figura 4.1 – Cilindro bicamada produzido pelo processo de solidificação rotacional *outward* e, microestruturas obtidas por MEV das: b) camada A e, c) camada B.

Tabela 4.1 – Composições químicas experimentais e teóricas das fases identificadas na camada A.

Fases	Composição química experimental						
	[Composição química teórica]						
	Al	Fe	Mn	Cr	Si	Cu	Ni
$\alpha\text{-Al}_{12}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_3\text{Si}$	$72.1 \pm 0.2$	$12.0 \pm 0.2$	$2.9 \pm 0.1$	$3.0 \pm 0.1$	$10.0 \pm 0.1$	-	-
	[75.0]		[18.8]		[6.3]	-	-
Si	$1.1 \pm 0.1$	-	-	-	$98.9 \pm 0.1$	-	-
	-	-	-	-	[100.0]	-	-
$\text{Al}_2\text{Cu}$	$70.4 \pm 0.2$	-	-	-	-	$29.6 \pm 0.2$	-
	[66.67]	-	-	-	-	[33.33]	-
$\text{Al}_7\text{Cu}_4\text{Ni}$	$64.9 \pm 0.2$	-	-	-	-	$26.3 \pm 0.2$	$8.7 \pm 0.1$
	[58.33]	-	-	-	-	[33.33]	[8.33]

A Figura 4.2 mostra um padrão de DRX da camada A, confirmando a presença de todas as fases mencionadas acima. Pode-se observar também que o pico de Al-(200) apresentou uma maior intensidade em relação a reflexão de Al-(111), indicando a presença de textura nesta camada do AGF. Adicionalmente, pode-se visualizar que os principais picos de reflexão da fase primária  $\alpha$ -Al<sub>12</sub>(Fe,Mn,Cr)<sub>3</sub>Si correspondem à sua variante cúbica de corpo centrado, isto é, grupo espacial Im3 e parâmetro de rede  $a = 1,26$  nm. No entanto, algumas reflexões de baixa intensidade, indicadas pelas setas na Figura 4.2, podem ser observadas e são associadas à variante cúbica simples (Pm3) desta fase com parâmetro de rede  $a = 1,269$  nm.

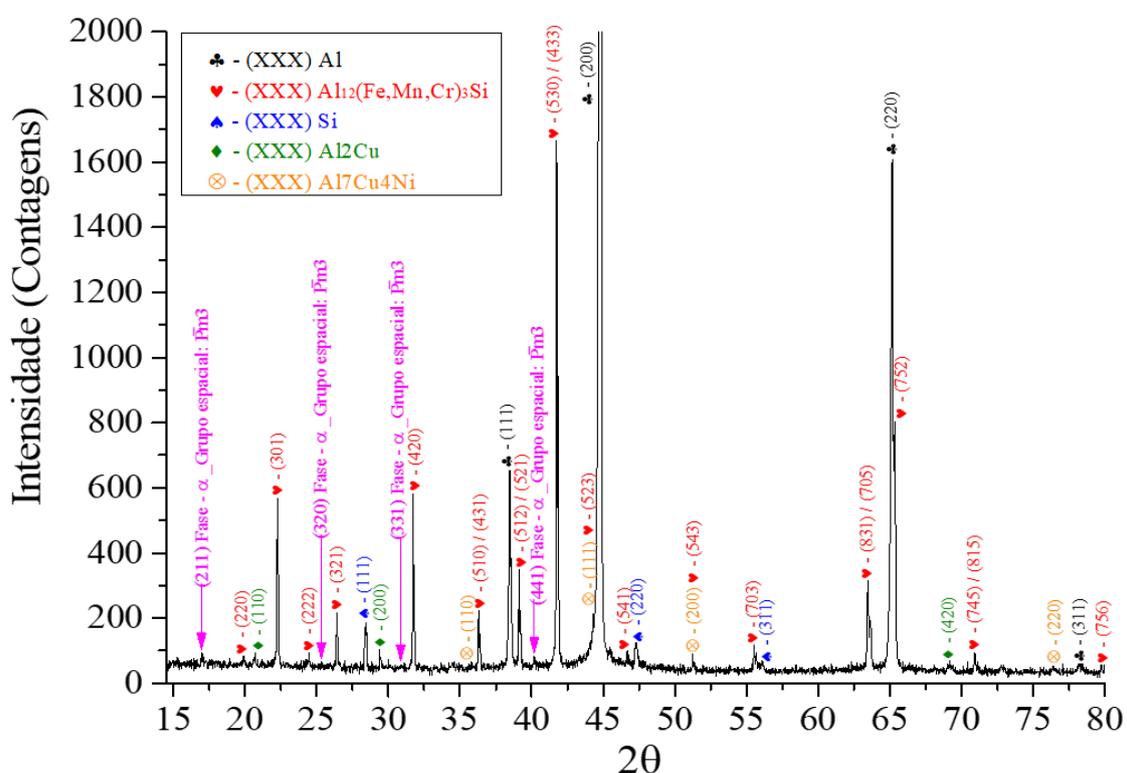


Figura 4.2 – Padrão de DRX da camada A do AGF. As setas indicam as reflexões de baixa intensidade mostrando a presença da fase- $\alpha$  pertencente ao grupo espacial Pm3.

Motivados por estes resultados, uma investigação mais detalhada em diferentes partículas da fase- $\alpha$  foi realizada inicialmente utilizando MEV. Esperava-se, através de imagens por elétrons retroespalhados (BSE - contraste

de número atômico), a possibilidade de observar partículas com diferentes contrastes (composição química) entre as duas variantes da fase- $\alpha$ . No entanto, nenhuma diferença foi encontrada pelas análises de MEV. Por outro lado, uma interessante transição morfológica entre as partículas da fase- $\alpha$  pode ser observada ao longo da seção longitudinal (direção do crescimento radial) da camada A. A Figura 4.3 mostra que a morfologia da fase- $\alpha$  varia de dodecaedro rômbo, na superfície de contato com o tubo de extração de calor (Figura 4.3b), para longas dendritas facetadas (Figura 4.3c) e, novamente, para dodecaedro na interface metalúrgica entre as camadas A e B (Figura 4.3d).

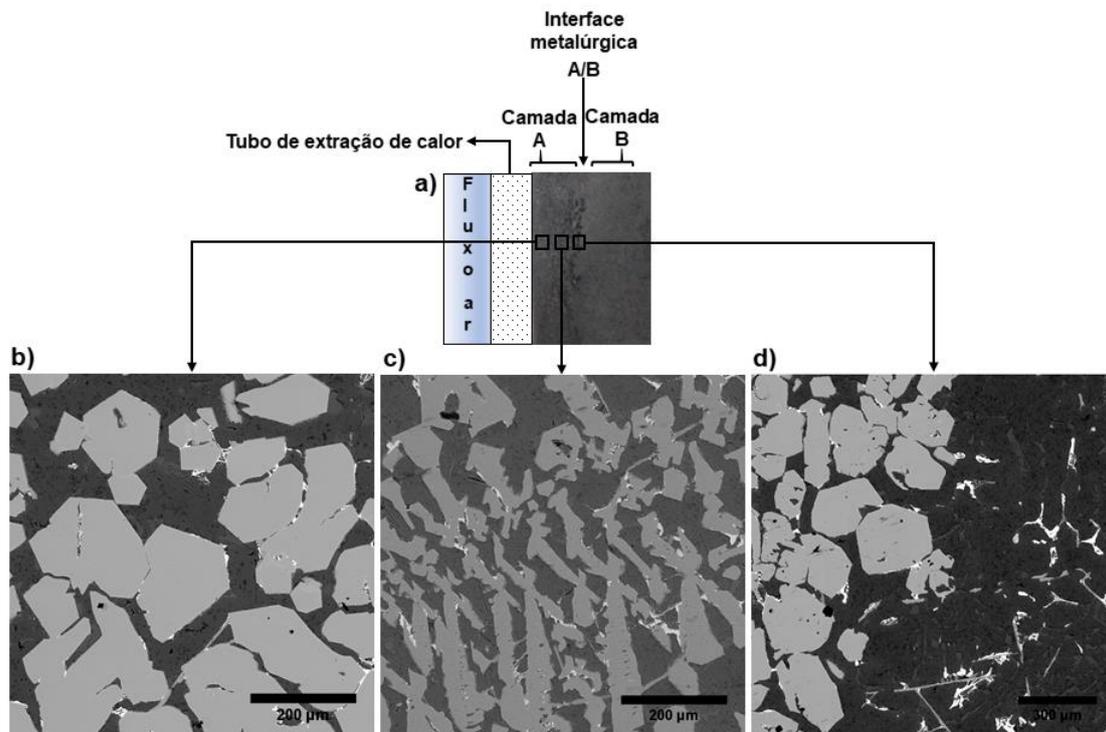


Figura 4.3 – (a) Macroestrutura bicamada obtida ao longo da seção longitudinal do cilindro fundido; Micrografias de MEV da camada A observadas na região: (b) próxima a superfície de contato com o tubo de extração de calor; (c) a 3 mm de distância desta superfície; e (d) na interface metalúrgica entre as camadas A e B (~ 4 mm de distância da superfície de contato com o tubo resfriador).

Como já foi mencionado e mostrado na Figura 4.3, não é possível observar nenhuma diferença de contraste nas imagens MEV-BSE das grandes partículas dendríticas da fase- $\alpha$ . No entanto, este tipo de crescimento sugere que

há uma variação de composição do centro para as bordas das dendritas. Isto poderia levar a uma transição de uma variante para outra (cúbica de corpo centrado para primitiva ou vice-versa). Além disto, é importante ressaltar que a fase primária  $\alpha\text{-Al}_{12}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_3\text{Si}$  formada na camada A tem uma composição química intermediária entre as variantes  $\alpha\text{-AlMnSi}$  (grupo espacial: Pm3 [98]) e  $\alpha\text{-AlFeSi}$  (grupo espacial: Im3 [84]). Frente aos resultados obtidos pelas técnicas de DRX e MEV, houve a necessidade de realizar mais uma análise experimental para realmente comprovar a formação das duas variantes da fase- $\alpha$  na camada A. Portanto, a técnica de MET foi escolhida para avaliar a presença ou ausência das reflexões de baixa intensidade na estrutura desta fase, uma vez que estas reflexões observadas nos padrões de DRX se misturam ao ruído da análise.

Para realizar este estudo, as duas morfologias da fase- $\alpha$  presentes na camada A do AGF foram analisadas, seguindo a ordem: dodecaedro rômbo e dendrítica, respectivamente.

A Figura 4.4a mostra uma micrografia de MET de campo claro de uma partícula da fase- $\alpha$  com morfologia de dodecaedro rômbo formada na região próxima à superfície de contato com o tubo resfriador. O círculo vermelho inserido na micrografia mostra a área selecionada na partícula da fase- $\alpha$  que foi utilizada para tirar o padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAED), apresentado na Figura 4.4b. Este padrão de difração foi indexado no eixo de zona  $\alpha\text{-}[100]$  como pertencente à variante cúbica de corpo centrado (grupo espacial: Im3) da fase- $\alpha$ . Motivados em estudar com mais detalhes a natureza desta fase primária de interesse, este mesmo cristal da fase- $\alpha$  foi orientado em um segundo eixo de zona, apresentado na Figura 4.4c. Como pode ser observado, o padrão de SAED indexado no eixo de zona  $\alpha\text{-}[111]$  mostra uma interessante presença de reflexões de alta intensidade. Além disto, é possível notar que a distância entre estes *spots* (planos difratando) de maior intensidade não está espaçada igualmente no espaço recíproco. Observando este eixo de zona em um padrão de difração de elétrons em modo de feixe convergente (CBED), mostrado na Figura 4.4d, pode-se verificar que as linhas de Kikuchi são visivelmente mais complexas comparados aos padrões de estruturas cúbicas típicas. Observa-se que as linhas de Kikuchi mais aparentes são duplas e não

paralelas, com um ângulo entre elas de  $1,63^\circ$ . Este resultado, combinado com as distâncias ( $d_1= 4,896 \text{ nm}^{-1}$  e  $d_2= 7,863 \text{ nm}^{-1}$ ) determinadas através do padrão de SAED, confirmam que as reflexões de alta intensidade correspondem aos planos do tipo 352 e 583, respectivamente. Calculando a razão das distâncias entre estas reflexões não periódicas,  $d_2/d_1= 1,61$ , pode-se constatar que este valor é muito próximo do número irracional  $\tau = 2 \cos(\pi/5) = (1+\sqrt{5}) / 2 = 1,618034$ . Como foi visto na seção 2.3.5, a simetria translacional nos materiais quasicristalinos seguem uma ordem relacionada a este número, conhecido como razão de ouro. Portanto, a presença destas reflexões quasiperiódicas no eixo de zona  $\alpha$ -[111], confirmam que a fase- $\alpha$  primária é um aproximante de quasicristal. Esta similaridade estrutural entre o quasicristal icosaedral i- $\text{AlMn}$  e a fase  $\alpha$ - $\text{Al}_{19}\text{Fe}_4\text{MnSi}_2$  formada a partir de uma reação eutética (morfologia do tipo escrita-chinesa), também foi observada nas referências [14,15]. Aqui foi mostrado que mesmo com altas concentrações de Fe, Mn e Cr para favorecer sua formação primária, a fase- $\alpha$  mantém sua estrutura cúbica complexa constituída por *clusters* atômicos icosaedrais.

A Figura 4.5 mostra uma imagem de MET de uma grande partícula dendrítica da fase- $\alpha$  e seu respectivo padrão de SAED indexado no eixo de zona  $\alpha$ -[324]. Como é possível ver por este padrão de elétrons, esta partícula da fase- $\alpha$  apresenta reflexões fracas (circuladas em amarelo) na metade da distância do espaçamento (042), que corresponde à reflexão (021). Estas reflexões são correspondentes às reflexões de super-rede (com  $h + k + l \neq 2n$ ) e, portanto, são proibidas para a variante cúbica de corpo centrado da fase- $\alpha$ . Estes resultados corroboram com o padrão de DRX e confirmam que algumas partículas da fase- $\alpha$  realmente pertencem a variante cúbica  $\text{Pm}\bar{3}$  desta fase.

Assim como foi visto nestes resultados apresentados aqui, a formação destas duas variantes da fase- $\alpha$  também foi observada em outros sistemas de ligas de alumínio nas referências [102,114,166,167]. Estes trabalhos mostram que um aumento no teor de Mn favorece um ordenamento de longo alcance nos clusters icosaédricos da fase- $\alpha$ . Ou seja, dependendo da razão entre Mn e Fe, a fase- $\alpha$  pode apresentar uma transição entre as variantes cúbica de corpo centrado e primitiva.

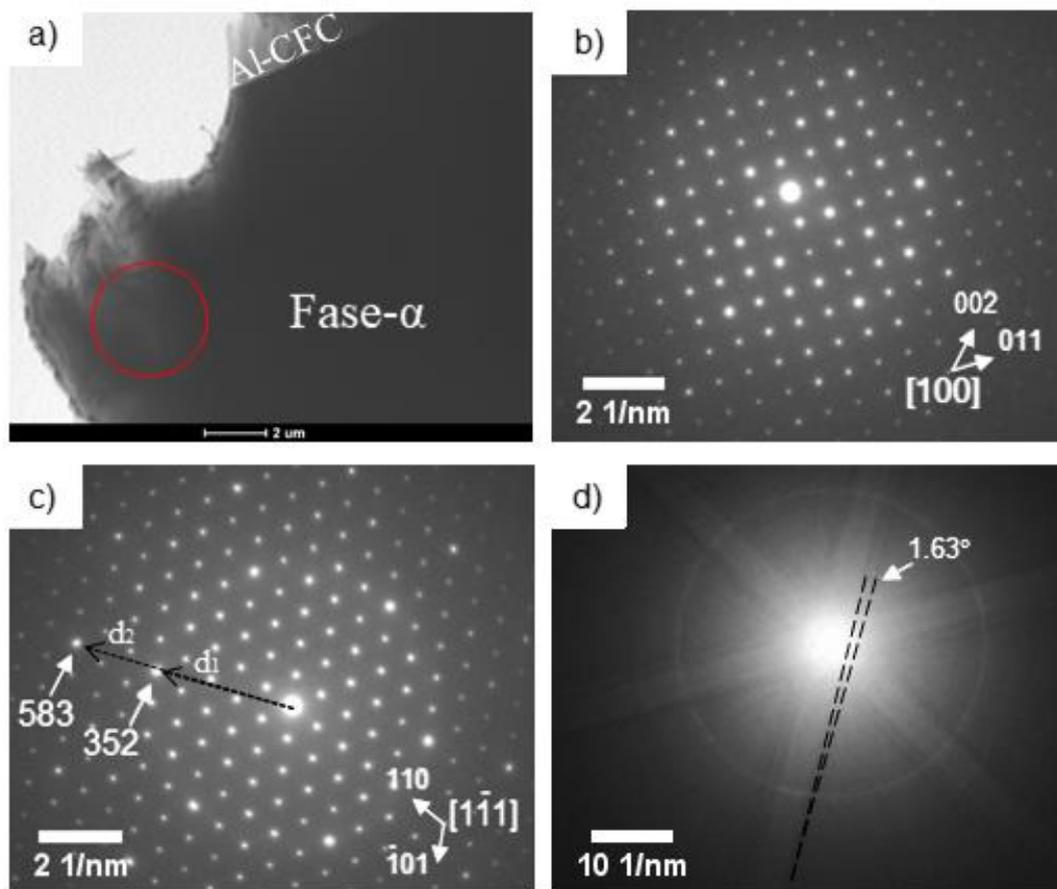


Figura 4.4 – (a) Imagem de MET de campo claro de uma partícula da fase- $\alpha$  com morfologia de dodecaedro rômico; (b) Padrão de SAED indexado no eixo de zona  $\alpha$ -[100], mostrando que está partícula pertencente à variante  $1m\bar{3}$ ; (c,d) Padrão de SAED da mesma partícula, mostrando a presença de reflexões de alta intensidade e um padrão CBED mostrando as linhas de Kikuchi correspondentes no eixo de zona  $\alpha$ -[111] da fase- $\alpha$ .

A presença de ambas as variantes na camada A do AGF sugere que durante a formação e crescimento da fase primária  $\alpha\text{-Al}_{12}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_3\text{Si}$ , variações locais da razão Mn / Fe podem ter ocorrido, alterando de uma variante para outra. Este tipo de mudança estrutural causadas pela formação de “coring” (gradiente de concentração entre o centro e as bordas dos grãos) durante a solidificação também foi observado para a fase-T em ligas Al-Mn-Ce [168].

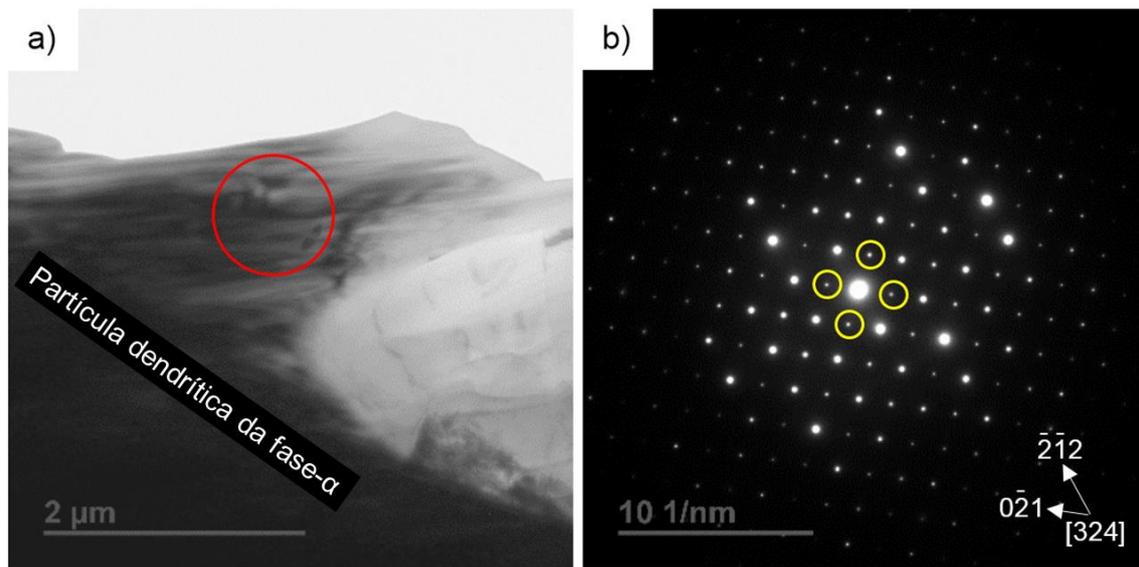


Figura 4.5 – (a) Micrografia de MET de uma grande partícula dendrítica da fase- $\alpha$  e; (b) Padrão de SAED desta partícula, mostrando a presença das reflexões fracas (circuladas em amarelo) no eixo de zona  $\alpha$ -[324] da variante Pm3 da fase- $\alpha$ .

#### 4.1.1.2 Camada B

A Figura 4.1c mostra uma micrografia de MEV da camada B observada a 10 mm de distância da superfície de contato com o tubo de extração de calor. A estrutura da camada B é composta por grãos de Al-CFC com fases eutéticas nas regiões interdendríticas. Estas fases são: Si,  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi, Al<sub>2</sub>Cu, Al<sub>5</sub>Mg<sub>8</sub>Si<sub>6</sub>Cu<sub>2</sub> e Al<sub>7</sub>Cu<sub>4</sub>Ni. A fase- $\alpha$  eutética com morfologia do tipo escrita chinesa também foi observada, mas a formação do intermetálico  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi foi predominante. A Tabela 4.2 mostra a composição (em % atômica) de todas as fases presentes e a morfologia típica [169,170] de cada uma destas fases foi indicada na Figura 4.1c.

Tabela 4.2 – Composições químicas experimentais e teóricas (em % atômica) das fases identificadas na camada B.

Fases	Composição química experimental					
	[Composição química teórica]					
	Al	Fe	Si	Cu	Ni	Mg
$\beta$ - Al <sub>5</sub> FeSi	68.9 ± 0.2 [71.4]	13.8 ± 0.2 [14.3]	17.3 ± 0.2 [14.3]	- -	- -	- -
Si	0.7 ± 0.1 -	- -	99.3 ± 0.2 [100.0]	- -	- -	- -
Al <sub>2</sub> Cu	70.9 ± 0.2 [66.67]	- -	- -	29.1 ± 0.2 [33.33]	- -	- -
Al <sub>7</sub> Cu <sub>4</sub> Ni	64.9 ± 0.2 [58.33]	- -	- -	26.4 ± 0.2 [33.33]	8.7 ± 0.1 [8.33]	- -
Al <sub>5</sub> Mg <sub>8</sub> Si <sub>6</sub> Cu <sub>2</sub>	20.6 ± 0.2 [23.8]	- -	34.1 ± 0.2 [28.6]	8.6 ± 0.1 [9.5]	- -	36.7 ± 0.2 [38.1]

#### 4.1.2 Caracterização mecânica e topológica das superfícies das camadas

##### A e B do AGF

Como as fases identificadas anteriormente nas camadas A e B determinam as propriedades físicas e mecânicas do AGF, a fração volumétrica de cada uma delas foi investigada detalhadamente. A Figura 4.6a mostra os resultados experimentais após a quantificação de todas as fases presentes. A camada A é composta por mais de 50% em volume da fase primária  $\alpha$ -Al<sub>12</sub>(Fe,Mn,Cr)<sub>3</sub>Si. Esta alta fração volumétrica da fase- $\alpha$  aproximante de quasicristal pode contribuir para aumentar a dureza, reduzir o coeficiente de atrito e reduzir a condutividade térmica desta camada. Por outro lado, a camada B é composta principalmente pelas fases Al-CFC e Si (85 e 7% em volume, respectivamente), com pequenas frações de outras fases intermetálicas. Deste modo, espera-se que as propriedades da camada B sejam semelhantes às das ligas de fundição hipoeutéticas à base de Al-Si.

Os valores de rugosidade média (Ra) das superfícies polidas do AGF antes dos ensaios tribológicos são apresentados na Figura 4.6b. Apesar de ambas as superfícies das camadas A e B terem sido polidas sobre as mesmas condições, diferentes valores de Ra foram medidos, sendo  $0,25 \pm 0,04 \mu\text{m}$  e  $0,17$

$\pm 0,02 \mu\text{m}$ , respectivamente. Estes diferentes valores de  $R_a$  podem ser facilmente observados comparando as imagens de topografia das camadas A e B na Figura 4.6b. O valor de  $R_a$  superior da camada A foi associado à proeminente exposição de mais de 50% em volume da fase- $\alpha$  dura (909  $\text{HV}_{0,01}$ ) na matriz macia de Al-CFC (70  $\text{HV}_{0,01}$ ).

A alta fração volumétrica e o alto valor de microdureza da fase- $\alpha$  aproximante de quasicristal, 909  $\text{HV}_{0,01}$ , irá influenciar diretamente na macrodureza da camada A em relação a camada B. A Figura 4.6c mostra os valores de dureza Brinell de ambas as camadas sobre as seguintes condições: como produzido e após exposição térmica em diferentes temperaturas (100, 200 e 300 °C) por 100 horas. Como esperado, o valor de dureza médio da camada A foi aproximadamente 1,6 vezes maior do que a camada B. Além disso, pode-se observar que as durezas de ambas as camadas permaneceram quase que inalteradas após serem expostas a 100 e 200 °C por 100 horas, mostrando a alta estabilidade térmica das fases. No entanto, uma redução em torno de 30% desta propriedade foi observada para as duas camadas após o TT a 300 °C por 100 horas. Este amaciamento de ambas as camadas é atribuído ao comportamento de coalescência/dissolução das fases ricas em Cu.

Além de investigar a dureza nas superfícies polidas que serão submetidas aos ensaios tribológicos, este trabalho também se preocupou em determinar o gradiente desta propriedade ao longo da seção longitudinal do AGF. A Figura 4.7 apresenta o perfil de dureza Brinell do AGF em função da distância da superfície de contato com o tubo trocador de calor. Curiosamente, pode-se observar uma tendência de aumento desta propriedade a 2,5 mm de distância na camada A. Este efeito pode estar associado à transição morfológica da fase- $\alpha$  ao longo da camada A (de dodecaedro rômico para dendritas), mostrada anteriormente na Figura 4.3. Isto porque a região de maior dureza corresponde exatamente a região onde as partículas dendríticas desta fase foram formadas. Portanto, o maior tamanho dos grãos dendríticos duros da fase- $\alpha$  foram considerados como sendo os responsáveis pelo maior valor de dureza Brinell nesta região da camada A.

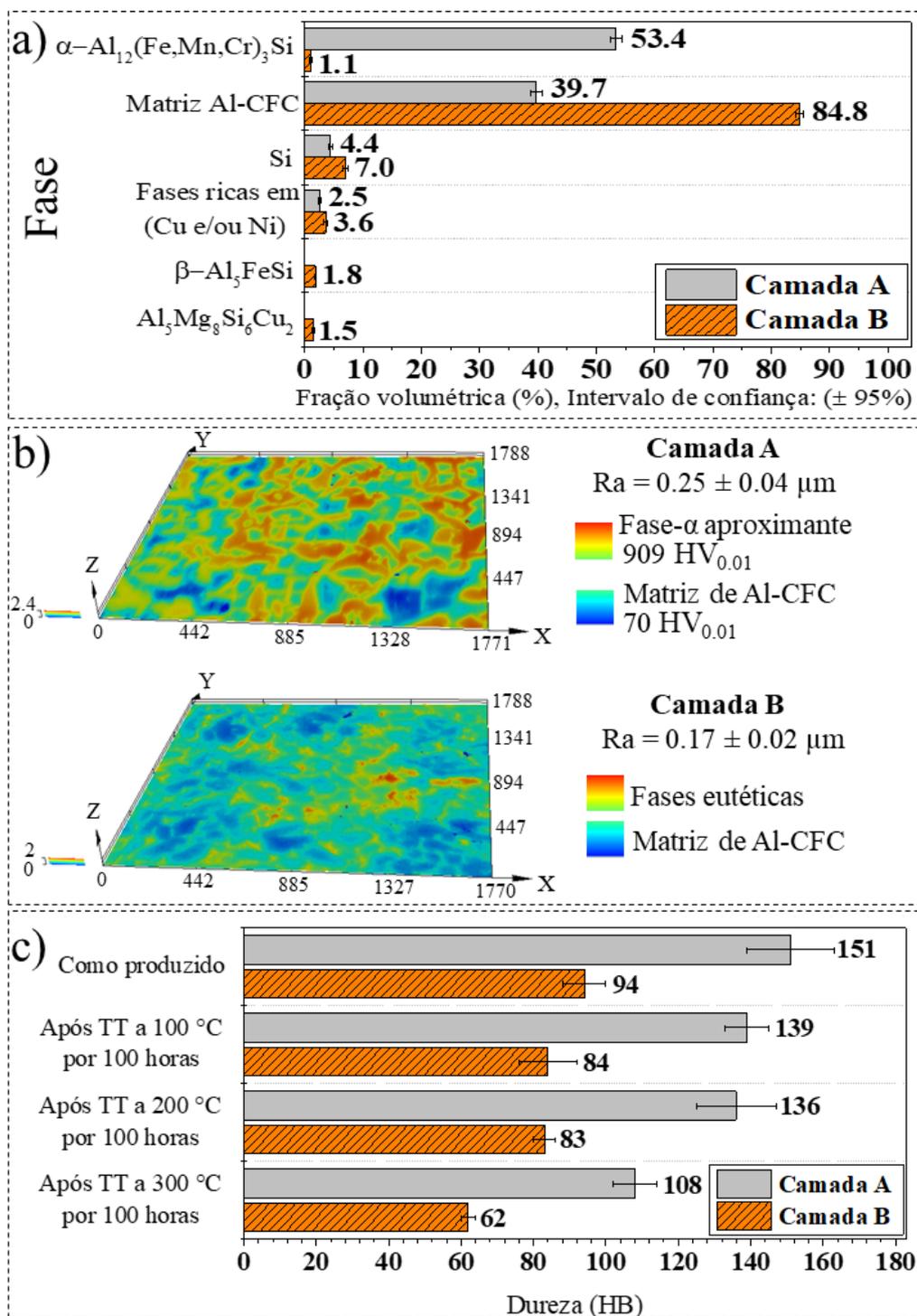


Figura 4.6 – (a) Fração volumétrica experimental das fases presentes nas camadas A e B; (b) Topografia das duas superfícies (A e B) observadas por MC; (c) Dureza Brinell das superfícies do AGF nas condições como produzido e após TT por 100 horas à 100, 200 e 300 °C.

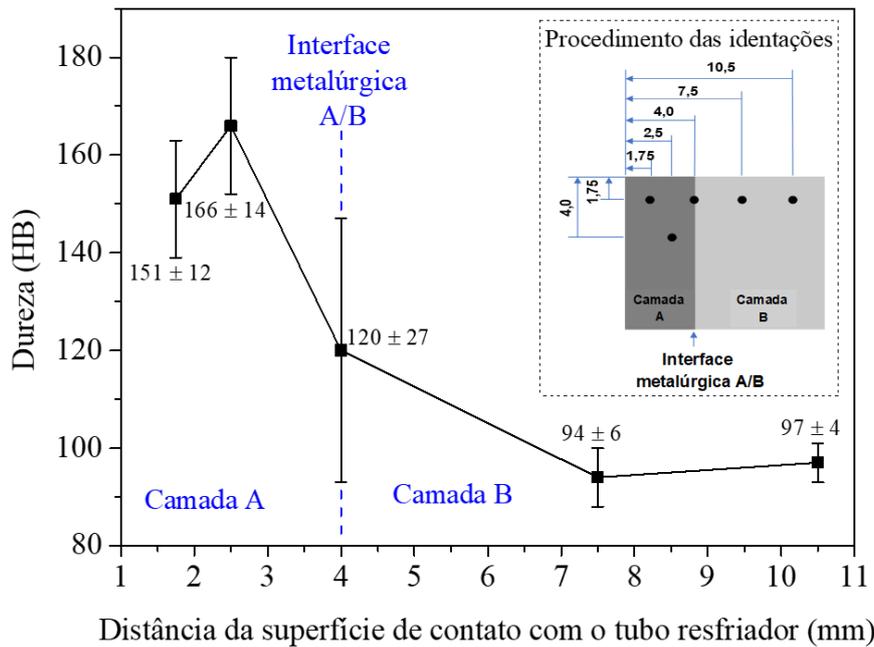


Figura 4.7 – Perfil de dureza Brinell (HB10) do AGF produzido pelo processo de solidificação rotacional *outward*. Nota: O quadro pontilhado mostra o procedimento realizado para as indentações, de acordo com a norma ASTM E10-08 [155].

Com base nos resultados apresentados até aqui, o AGF endurecido pela fase- $\alpha$  aproximante de quasicristal mostra ser uma alternativa interessante para aplicação em blocos de motores. O baixo custo associado ao uso de uma liga de alumínio reciclada e um processamento inovador, capaz de produzir este material em uma única etapa, são fatores (econômicos e ambientais) vantajosos para a produção de tais peças. Motivados pelos aspectos tecnológicos e científicos envolvidos, o comportamento tribológico deste AGF foi investigado em diferentes temperaturas e os resultados serão apresentados no próximo item.

#### 4.1.3 Caracterização tribológica do AGF

Nesta seção, para facilitar a comparação entre o comportamento tribológico das duas camadas do AGF, inicialmente será feita uma apresentação dos resultados de coeficiente de atrito, taxa de desgaste e das superfícies desgastadas das camadas A e B. Após esta apresentação inicial e a percepção geral dos resultados, será feita uma discussão profunda e detalhada em cada

uma das camadas com o objetivo de identificar os mecanismos de desgaste atuantes no AGF nas diferentes temperaturas (até 350 °C).

#### 4.1.3.1 Comportamento tribológico das camadas A e B

A Figura 4.8 mostra as curvas de coeficiente de atrito (COF - *Coefficient Of Friction*) plotadas em função da distância percorrida, medidas para as camadas A e B em diferentes temperaturas. Como pode ser observado na Figura 4.8a, a camada A mostra um início com baixos valores de coeficiente, em torno de 0,2 na temperatura ambiente. Este valor é aumentado lentamente com a distância percorrida, atingindo um valor constante de 0,3. Por outro lado, durante os ensaios em altas temperaturas, os valores de COF da camada A apresentaram um comportamento em três estágios. No estágio inicial, o coeficiente parte de um valor baixo e tende a reduzir ainda mais após os primeiros 10 a 25 m de distância percorrida. Já no segundo estágio, o comportamento do COF foi ascendente, de modo que o coeficiente aumenta do menor para o maior valor atingido. Finalmente, o terceiro estágio mostra um estado estacionário que ocorre logo após o valor mais alto do COF atingido.

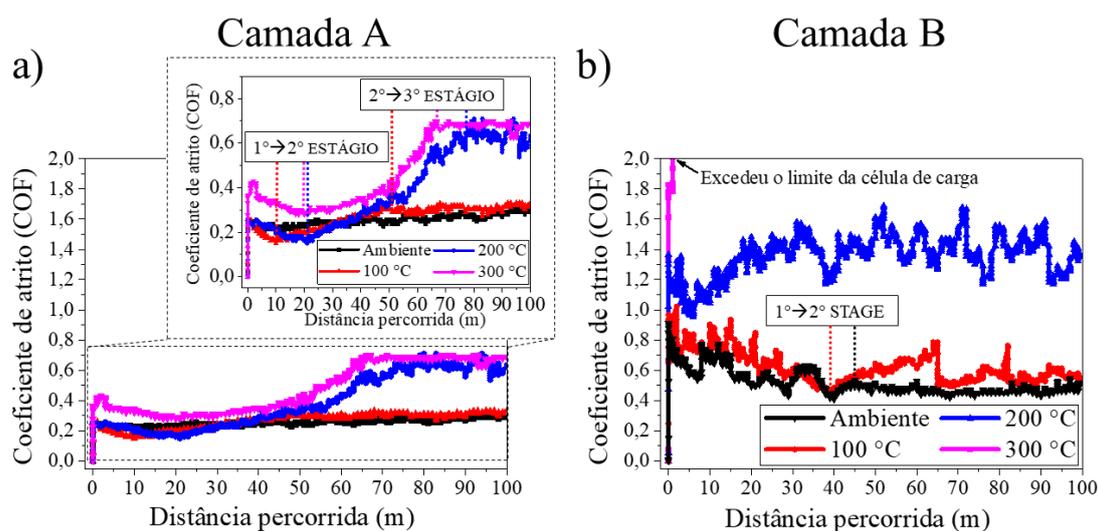


Figura 4.8 – Curvas de coeficiente de atrito para os ensaios tribológicos do tipo esfera sobre placa com carga de 25 N, velocidade de deslizamento de 0,1 m.s<sup>-1</sup> e comprimento da trilha de 10 mm para: (a) camada A, e; (b) camada B em função da distância percorrida nas temperaturas ambiente, 100, 200 e 300 °C.

A camada B, em temperatura ambiente, começa com um valor de coeficiente em torno de 0,9, conforme mostra a Figura 4.8b. Em sequência, ocorre um estágio inicial descendente e, após 45 m de distância percorrida, um estágio estacionário é alcançado para valores de COF em torno de 0,5. Nos ensaios realizados em altas temperaturas, os valores iniciais de COF aumentaram significativamente e valores de 1,0 e 1,4 são alcançados nas curvas medidas a 100 e 200 °C, respectivamente. Além disto, o estágio estacionário observado no ensaio realizado em temperatura ambiente mostrou-se menos óbvio na curva medida a 100 °C e não foi mais observado na curva obtida a 200 °C. Já a 300 °C, o valor inicial de COF excede os limites da célula de carga do equipamento e, por esta razão, não foi possível monitorar o comportamento do coeficiente nesta temperatura. Todas as mudanças descritas nas curvas de COF de ambas as camadas, A e B, mostram que diferentes mecanismos de desgaste estão presentes. Como mencionado, uma discussão detalhada para cada uma das camadas será feita após a apresentação dos resultados nesta seção.

A Figura 4.9 mostra os resultados de taxa de desgaste específica obtidos após uma distância percorrida de 100 m em diferentes temperaturas de ensaio. A camada A apresenta um efeito interessante e incomum da temperatura no seu comportamento ao desgaste. Como pode ser observado, esta camada mostra uma redução significativa na sua taxa de desgaste específica conforme aumenta-se a temperatura do ensaio entre ambiente até 300 °C. Ao mesmo tempo, pode-se observar uma diminuição contínua na profundidade das superfícies desgastadas da camada A em função do aumento da temperatura, como representado nas imagens da Figura 4.10.

Para a camada B, a taxa de desgaste específica aumenta significativamente com o aumento da temperatura. Notar na Figura 4.9 que o ensaio realizado a 300 °C foi interrompido após 50 m de distância percorrida. Isto ocorreu porque este ensaio foi acompanhado por vibrações e uma grande transferência de material da superfície da camada B para a esfera de aço cromo. Por conta disto, o valor da taxa de desgaste apresentado para esta condição foi determinado considerando apenas os 50 m percorridos. Adicionalmente, mudanças na inclinação das taxas de desgaste da camada B podem ser

facilmente observadas na Figura 4.9. Conforme será discutido na seção 4.1.3.7, estas mudanças que ocorrem quando a temperatura do ensaio é aumentada de ambiente para 100 °C e, novamente, de 200 °C para 300 °C, indicam que dois mecanismos distintos estão atuando nestas faixas de temperatura.

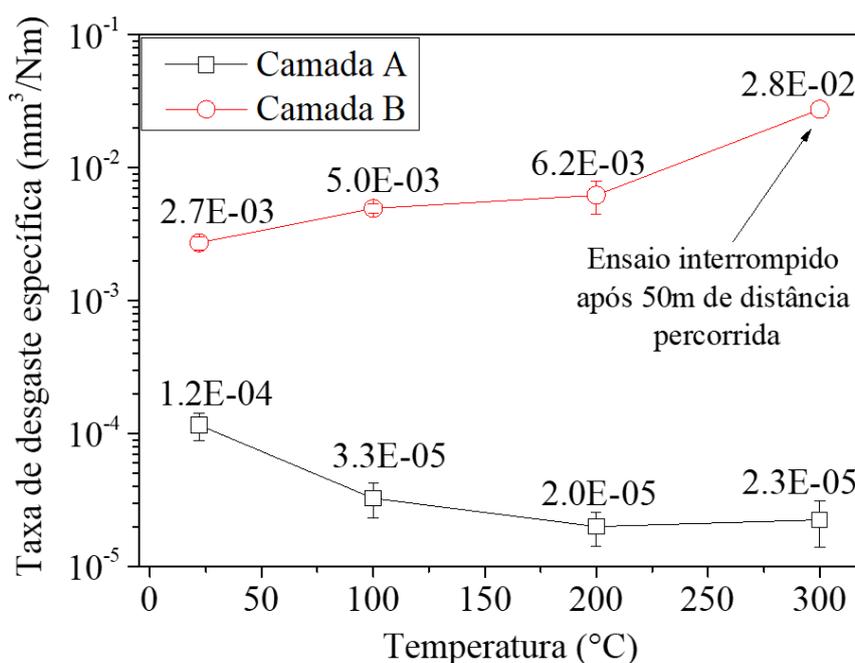
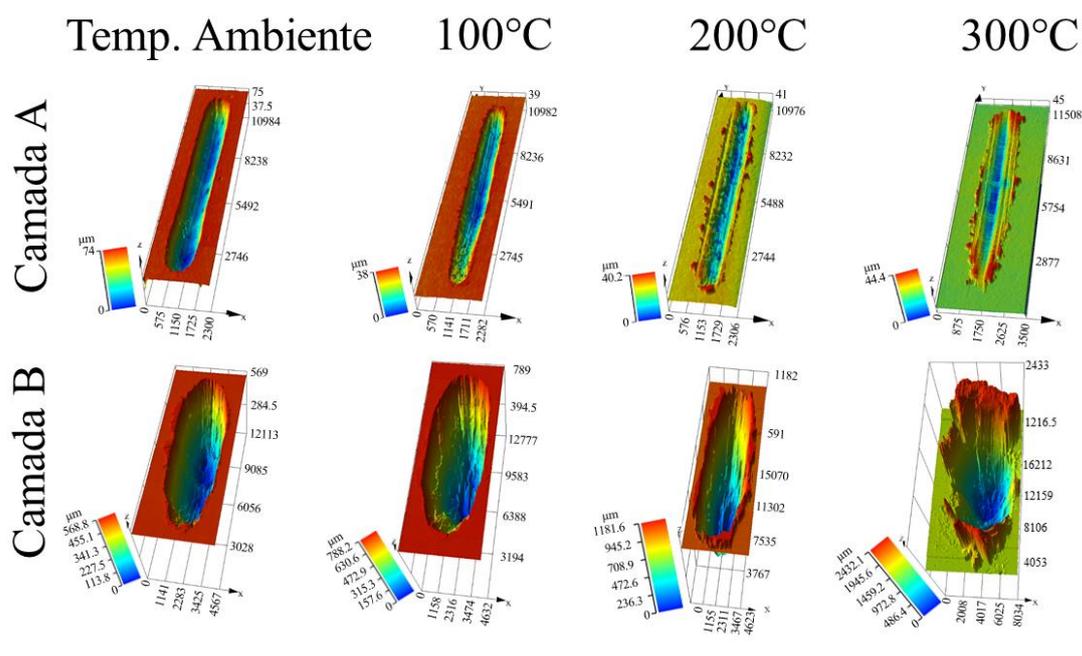


Figura 4.9 – Evolução da taxa de desgaste específica das superfícies do AGF (camadas A e B) após uma distância percorrida de 100 m em função da temperatura do ensaio. Note que o ensaio tribológico realizado a 300 °C na camada B foi interrompido após 50 m de distância percorrida; portanto, a taxa de desgaste específica desta condição foi determinada considerando esta distância.

A Figura 4.11 mostra as imagens de MEV geradas por elétrons retroespalhados (BSE - contraste de número atômico) e por elétrons secundários (SE - contraste topográfico) das superfícies do AGF após os ensaios tribológicos. Como mostram as imagens, as superfícies da camada A apresentaram um aspecto liso e com a presença de algumas crateras (delaminações). Nota-se que a distribuição e a quantidade destas crateras mudam em função da temperatura. Além disto, dois outros aspectos ainda podem ser observados nestas imagens de baixa magnificação da camada A na Figura 4.11. Primeiro, pode-se perceber visualmente que há um aumento gradual na largura da trilha desgastada

conforme a temperatura do ensaio é aumentada de 100 para 300 °C. Isto foi confirmado por medidas realizadas por MC apresentadas na Figura 4.10. Segundo, as imagens de BSE indicam diferenças de contraste notáveis nas superfícies da camada A ensaiadas a 200 e 300 °C. Conforme será apresentado na seção 4.1.3.3, houve uma mudança na composição química destas superfícies, cuja natureza foi confirmada por microanálises via EDS.



Evolução da largura x profundidade

Camada A		
Temp.	Largura (µm)	Profundidade (µm)
Amb.	1115 ± 27	63 ± 1
100°C	939 ± 52	33 ± 1
200°C	1015 ± 19	28 ± 3
300°C	1233 ± 61	19 ± 3

Camada B		
Temp.	Largura (µm)	Profundidade (µm)
Amb.	2941 ± 29	514 ± 5
100°C	3635 ± 47	719 ± 28
200°C	3068 ± 106	997 ± 19
300°C	5559 ± 30	1411 ± 25

Figura 4.10 – Imagens topográficas representando a evolução da largura e profundidade das superfícies desgastadas nas diferentes temperaturas. Note na camada A um aumento na largura e uma redução na profundidade das trilhas desgastadas em altas temperaturas. Por outro lado, a camada B mostra um aumento contínuo nestas dimensões com o aumento da temperatura.

Para a camada B ensaiada em temperatura ambiente, as imagens da Figura 4.11 mostram uma superfície lisa e com a presença de microcortes paralelos a direção de deslizamento. No ensaio a 100 °C, algumas ranhuras mais largas e um fluxo plástico de material na forma de onda (*wave-like plastic flow pattern*) podem ser observadas. Já nos ensaios realizados a 200 e 300 °C, nota-se que as superfícies desgastadas foram severamente deformadas. Vale destacar que embora o teste a 300 °C tenha sido interrompido após 50 m de distância percorrida, a profundidade da superfície desgastada foi maior comparada a superfície testada a 200 °C após 100 m de deslizamento, como pode-se verificar nas medidas apresentadas na Figura 4.10.

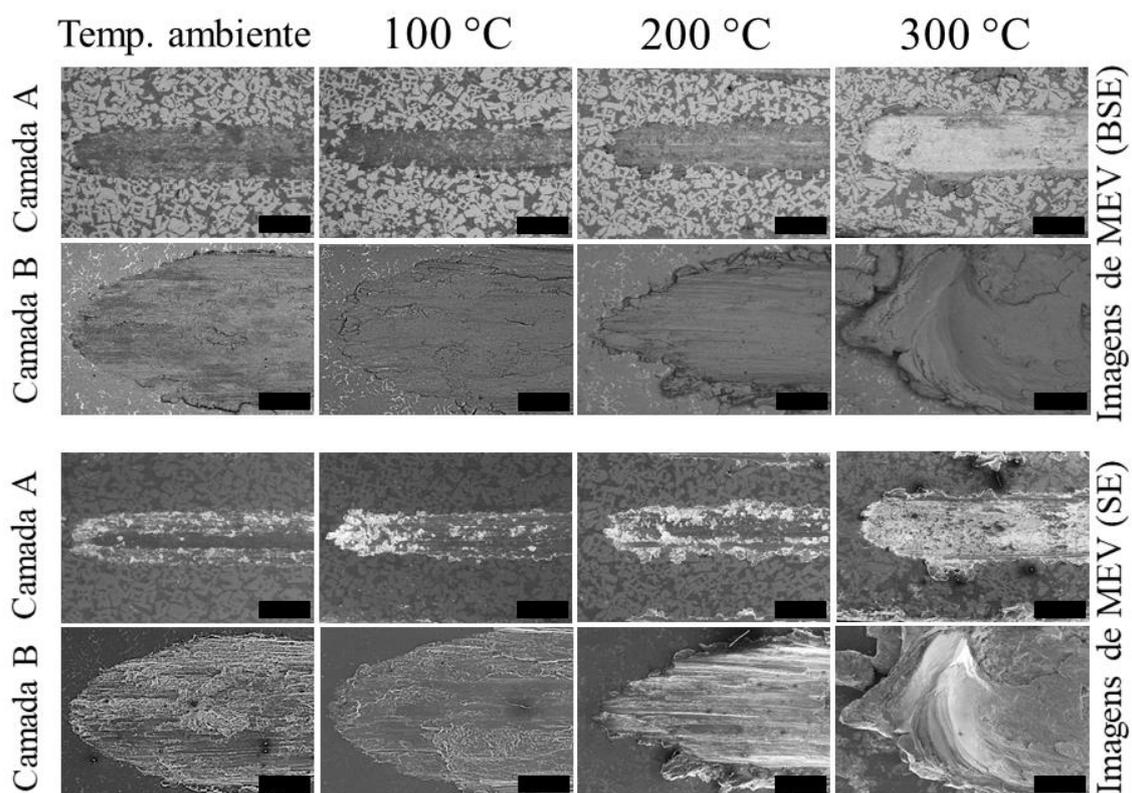


Figura 4.11 – Imagens de MEV (SE e BSE) das superfícies desgastadas após uma distância percorrida de 100 m nos ensaios tribológicos realizados em diferentes temperaturas. A superfície da camada B desgastada a 300 °C corresponde a uma distância percorrida de 50 m. O tamanho das barras de escala correspondem a 1 mm.

#### 4.1.3.2 Camada A: Mecanismos de desgaste atuantes nas temperaturas ambiente e 100 °C

Os resultados aqui obtidos relacionados aos valores de COF da camada A em temperatura ambiente foram semelhantes aos relatados para revestimentos totalmente quasicristalinos e aproximantes durante deslizamento ao ar, sem lubrificação e contra uma esfera de aço [157,171]. Estes são resultados interessantes, uma vez que esta camada é composta apenas por 53,4 % em volume da fase- $\alpha$  aproximante de quasicristal.

As Figuras 4.12(a-c) mostram as micromorfologias da superfície da camada A desgastada em temperatura ambiente. Uma superfície lisa pode ser observada no centro da trilha, enquanto algumas crateras estão localizadas em ambas as bordas laterais, como mostrado na Figura 4.12a. A composição química da superfície lisa, medida por microanálises via EDS, mostra que a trilha desgastada foi parcialmente coberta por uma camada de óxido de alumínio contendo partículas refinadas da fase- $\alpha$ , como pode-se ver na Figura 4.12c. A formação de alguns microcortes ao longo da direção de deslizamento em ambas as bordas laterais da superfície desgastada foi outro aspecto característico. Isto é atribuído ao processo de incorporação de detritos da fase- $\alpha$  na trilha de desgaste. Ou seja, enquanto parte dos detritos foram compactados para formar a tribo-camada, a outra parte foi removida do centro pela esfera e acumulada nas duas bordas laterais da trilha. Deste modo, as partículas duras da fase- $\alpha$  atuam como um obstáculo ao movimento de deslizamento, cortando a matriz dúctil de Al durante o ensaio. Portanto, a presença deste terceiro corpo foi atribuída como sendo uma das causas do ligeiro aumento dos valores de COF durante o ensaio à temperatura ambiente.

As Figuras 4.13(a-c) mostram a superfície da esfera de aço cromo após o ensaio da camada A em temperatura ambiente. Pode-se observar que uma camada de óxido de alumínio contendo partículas refinadas da fase- $\alpha$  está aderida na superfície de contato da esfera, como indicado pela microanálise via EDS da região destacada na Figura 4.13b. Frente a estes resultados, três aspectos principais podem ser mencionados. Em primeiro, pode-se verificar uma semelhança entre as composições químicas da camada aderida na esfera com

a da tribo-camada formada no centro da trilha desgastada, apresentada anteriormente na Figura 4.12c (EDS 1). Em segundo, nota-se na Figura 4.13a que a área de contato entre a esfera e a trilha desgastada permaneceu pequena após 100 m de distância percorrida. E, por fim, podemos observar nas Figuras 4.13c e 4.12c que ambas as superfícies deslizantes (esfera e tribo-camada, respectivamente) apresentaram uma micromorfologia contínua e lisa.

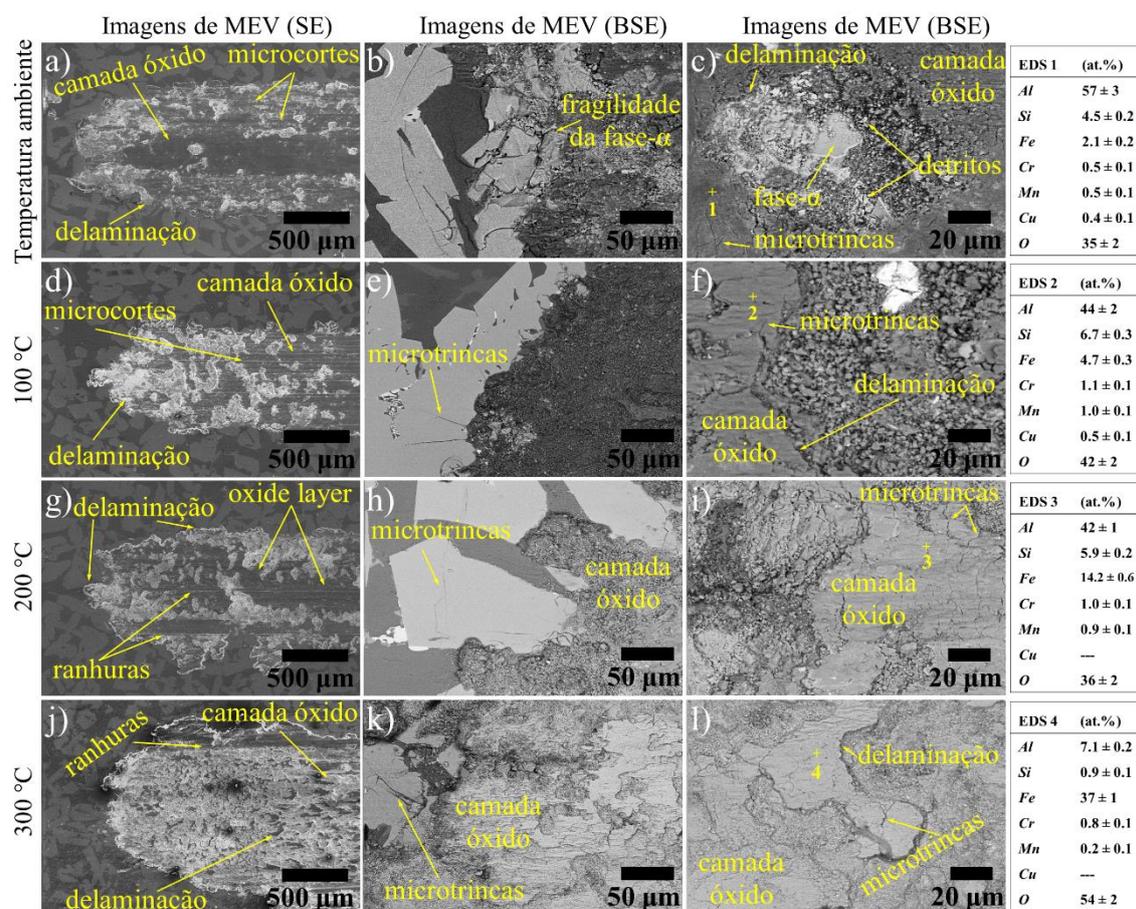


Figura 4.12 – Micromorfologias obtidas por MEV em SE e BSE das superfícies desgastadas da camada A após os ensaios realizados nas temperaturas: (a-c) ambiente, (d-f) 100 °C, (g-i) 200 °C e (j-l) 300 °C. As tabelas inseridas apresentam a composição, medida por microanálises via EDS, da camada de óxido formada na superfície da camada A após o ensaio tribológico nas diferentes temperaturas.

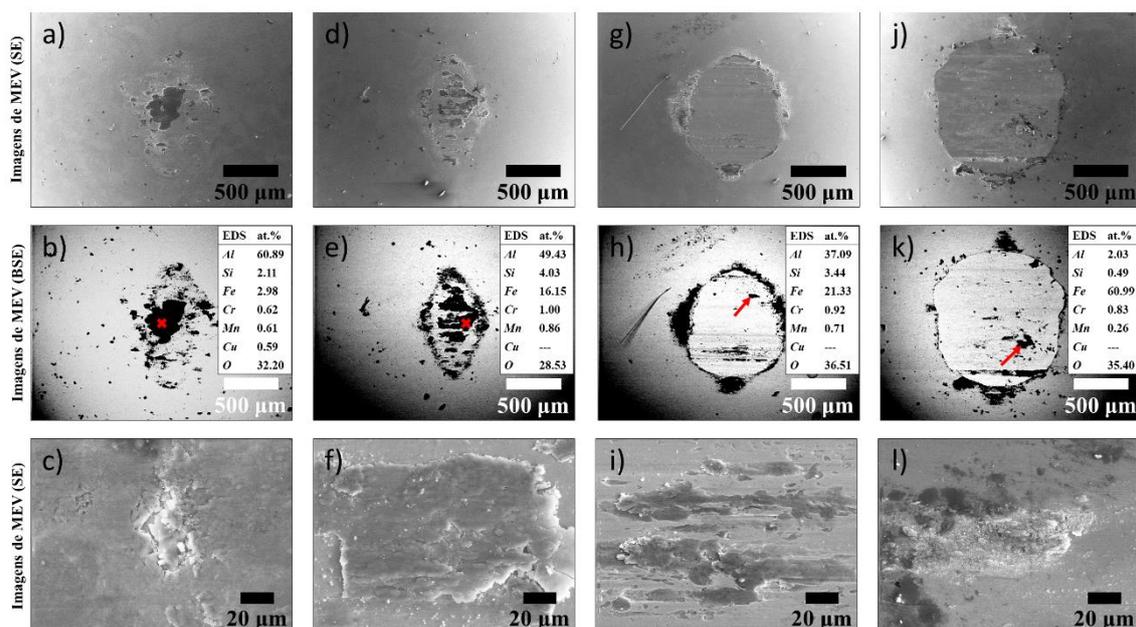


Figura 4.13 – Imagens obtidas por MEV em SE e BSE das superfícies da esfera de aço cromo após os ensaios realizados nas temperaturas: (a-c) ambiente, (d-f) 100 °C, (g-i) 200 °C e (j-l) 300 °C. As tabelas inseridas apresentam a composição, medida por microanálises via EDS, dos materiais aderidos na superfície da esfera. Ou seja, a força de atrito medida durante o ensaio foi associada à interação contínua entre as camadas aderidas nas duas superfícies em movimento relativo.

Para investigar um pouco mais esta superfície lisa na trilha desgastada, a seção transversal da tribo-camada, paralela à direção de deslizamento, foi analisada por MEV, como mostra a Figura 4.14a. Observa-se que uma camada compacta cobre toda a superfície e que sua composição, listada na Tabela 4.3, indica a presença dos elementos Al, Fe, Mn, Cr, Si, Cu e O. Dada a alta concentração de oxigênio e alumínio, conclui-se que esta camada compacta é composta principalmente por óxidos de alumínio com algumas partículas duras da fase- $\alpha$  (ricas em Fe, Mn, Cr, Si) e de fases eutéticas (ricas em Cu e Si). Adicionalmente, pode-se notar na Figura 4.14a que apesar de várias microtrincas se propagarem nas grandes partículas da fase- $\alpha$  na subsuperfície da camada A, estas partículas resistiram às deformações geradas durante o ensaio tribológico. Isto, garantiu uma pequena área de contato entre as partes

móveis e o refinamento contínuo das partículas de detritos. Conforme estes detritos finos são produzidos, eles são facilmente oxidados e incorporados nas superfícies de contato para criar uma camada de óxido protetora, a qual pode induzir uma condição de desgaste moderada [172].

Com base nos resultados apresentados acima, foi possível observar que nenhuma das duas superfícies originais estavam em contato direto; ambas foram protegidas por uma tribo-camada compactada lisa e aderente contendo detritos refinados da fase- $\alpha$  aproximante. Assim sendo, esta análise sugere porque a camada A composta apenas por 53,4% em volume de fase- $\alpha$  aproximante de quasicristal manteve valores baixos de COF (0,2–0,3), semelhantes aos de revestimentos totalmente quasicristalinos. Este comportamento de desgaste macroscópico da camada A em temperatura ambiente corrobora com estudos dedicados ao efeito da tribo-oxidação em quasicristais [111]. Por exemplo, Gellman e seus colaboradores, utilizando um tribômetro montado no interior de uma câmara de ultra-alto vácuo, mediram o atrito estático entre dois monocristais de um aproximante cúbico  $\text{Al}_{48}\text{Pd}_{42}\text{Mn}_{10}$  e entre dois monocristais de um quasicristal icosaédrico  $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{21}\text{Mn}_9$  que inicialmente tiveram suas superfícies limpas e livres de óxidos [173,174]. Em seguida, os autores encheram a câmara com oxigênio ou vapor d'água e repetiram os testes. Foi demonstrado que a passivação da superfície reduziu o atrito estático para ambos os materiais quando comparado com às superfícies livres de óxidos. Singer et al. [175] explicam que no contato deslizante sem lubrificação, o óxido, que está presente durante o atrito realizado ao ar, atua como um terceiro corpo lubrificante.

A respeito dos ensaios realizados em altas temperaturas, o comportamento do COF da camada A pode ser dividido em três estágios, conforme foi indicado na Figura 4.8a. Além disso, mudanças nos intervalos entre os valores de coeficiente de início e de estado estacionário podem ser observados em função da temperatura do ensaio. Conforme será discutido nesta subseção para o ensaio realizado a 100 °C e na próxima subseção para os ensaios a 200 e 300 °C, estas variações estão associadas a uma transição de mecanismos de desgaste.

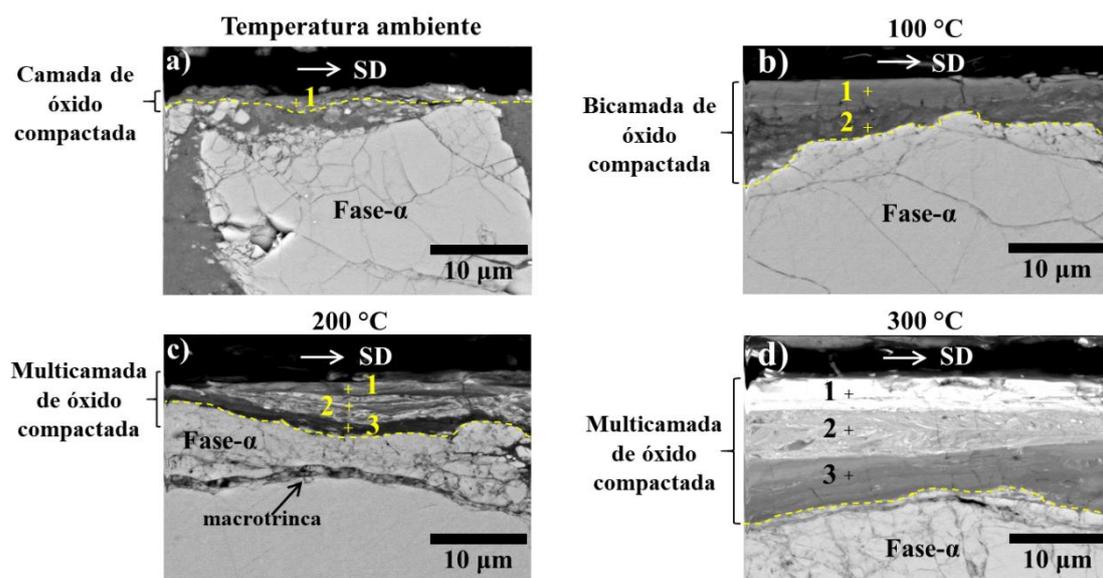


Figura 4.14 – Microestruturas obtidas por MEV em BSE da seção transversal da superfície desgastada da camada A após os ensaios tribológicos nas diferentes temperaturas. “SD” representa a direção de deslizamento.

Tabela 4.3 – Composições aproximadas determinadas por EDS de cada camada de óxido compacta identificada na superfície da camada A do AGF. (Camadas mostradas na Figura 4.14).

Temp.	Camada de óxido	EDS (% atômica)						
		Al	Si	Fe	Cr	Mn	Cu	O
ambiente	1	70 ± 3	4.3 ± 0.2	2.1 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.5 ± 0.1	22 ± 1
	2	43 ± 2	6.0 ± 0.2	2.9 ± 0.2	0.7 ± 0.1	0.7 ± 0.1	0.7 ± 0.1	46 ± 2
100 °C	1	57 ± 2	2.8 ± 0.3	1.4 ± 0.5	0.3 ± 0.1	0.3 ± 0.1	1.2 ± 0.1	37 ± 2
	2	43 ± 2	4.0 ± 0.2	4.3 ± 0.2	0.4 ± 0.1	0.3 ± 0.1	---	48 ± 2
	3	40 ± 2	4.0 ± 0.2	10.7 ± 0.5	0.6 ± 0.1	0.7 ± 0.1	---	44 ± 2
200 °C	1	48 ± 2	2.6 ± 0.1	4.4 ± 0.3	0.3 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.4 ± 0.1	44 ± 2
	2	2.4 ± 0.1	4.3 ± 0.1	39 ± 1	1.1 ± 0.1	---	---	53 ± 2
	3	32 ± 1	4.8 ± 0.2	19.0 ± 0.8	1.3 ± 0.1	0.9 ± 0.1	---	42 ± 2
300 °C	2	44 ± 2	5.3 ± 0.2	7.7 ± 0.4	1.1 ± 0.1	0.9 ± 0.1	---	41 ± 2
	3	44 ± 2	5.3 ± 0.2	7.7 ± 0.4	1.1 ± 0.1	0.9 ± 0.1	---	41 ± 2

As micromorfologias da superfície da camada A desgastada a 100 °C são mostradas nas Figuras 4.12(d-f). A Figura 4.12d mostra que, diferente da trilha ensaiada em temperatura ambiente, as delaminações na superfície lisa são observadas apenas nas extremidades da trilha a 100 °C. Este aumento da área

da camada compacta lisa está provavelmente relacionado à maior ductilidade da matriz de Al-CFC na temperatura mais alta. Isto facilitou a incorporação de partículas duras da fase- $\alpha$  e de detritos na tribo-camada, aumentando seu tamanho. Simultaneamente, é esperado que ocorra uma maior adesão da matriz na esfera de aço cromo. Isto é confirmado na Figura 4.12d, onde microcortes, paralelos a direção de deslizamento, são facilmente observados.

Nota-se na Figura 4.12e que a fragilidade intrínseca da fase- $\alpha$  foi menos óbvia nos ensaios realizados a 100 °C e grandes superfícies de fratura desta fase não foram encontradas. Adicionalmente, a superfície lisa teve uma composição química diferente em comparação com a pista desgastada em temperatura ambiente. Como apontado na Figura 4.12f, a microanálise via EDS indicou um aumento nos teores de Fe e O com o aumento da temperatura do ensaio.

A superfície da esfera de aço cromo após o ensaio realizado a 100 °C é mostrada nas Figuras 4.13(d-f). Observa-se que a camada aderida na região de contato, com alguns microcortes aparentes, caracterizou a superfície nesta temperatura de ensaio.

A Figura 4.14b mostra a microestrutura na seção transversal da superfície lisa formada na trilha desgastada a 100 °C. Duas camadas bem definidas e compactas são facilmente observadas. As composições químicas, obtidas por microanálises de EDS e listadas na Tabela 4.3, mostraram que estas duas camadas de óxido compactas são quimicamente diferentes. A camada externa indicou teores de Fe e O maiores em relação à camada interna. Além disto, pode-se observar na Figura 4.14b que a camada externa apresenta um aspecto vítreo e polido. A formação deste tipo de camada compacta com aparência vítrea é frequentemente reportada em estudos sobre desgaste de aços inoxidáveis após ensaios de *fretting* realizados em altas temperaturas [176–179]. Segundo estes trabalhos, o aumento da temperatura do ensaio acima da temperatura ambiente faz com que a quantidade de detritos ejetados seja reduzida. Por esta razão, a sinterização dos detritos e a formação de uma camada de óxido vítrea são possíveis de ocorrer.

Outro aspecto interessante, que pode ser observado na Figura 4.14b, é a boa interface entre as camadas compactas e entre elas e a fase- $\alpha$  aproximante de quasicristal. Apesar da presença de várias microtrincas nas partículas desta fase, o desprendimento destas camadas compactas na superfície da fase- $\alpha$  não foi observado. Isso permitiu que a taxa de desgaste e o número de interações entre as asperezas metálicas diminuíssem significativamente.

#### **4.1.3.3 Camada A: Mecanismos de desgaste atuantes nos ensaios realizados a 200 e 300 °C**

As Figuras 4.12(g-i) apresentam as micromorfologias da superfície da camada A desgastada à 200 °C. Como pode ser observado, a superfície lisa possui ranhuras mais largas e uma maior quantidade de crateras nas bordas quando comparado com a trilha desgastada a 100 °C. Além disso, a microanálise via EDS, mostrada na Figura 4.12i, indicou que a camada de óxido teve um aumento significativo no teor de Fe em comparação com a camada formada na temperatura mais baixa. Isso sugere que uma grande transferência de material ocorreu da esfera para a superfície desgastada. Esta transferência de material foi confirmada; e uma superfície plana da esfera pode ser observada nas Figuras 4.13(g-i). A partir deste resultado, alguns comportamentos tribológicos podem ser explicados. Primeiro, o maior atrito obtido durante o ensaio a 200 °C comparado ao ensaio na temperatura mais baixa, está associado à maior área de contato entre a esfera e a superfície. Segundo, esta transferência de material foi responsável pela redução na profundidade da superfície desgastada. Ou seja, também explica a redução na taxa de desgaste específica da camada A em função da temperatura, observada anteriormente na Figura 4.9.

A microestrutura na seção transversal da superfície lisa formada na trilha desgastada a 200 °C é mostrada na Figura 4.14c. Observa-se claramente a formação de três camadas compactas com diferentes composições químicas, listadas na Tabela 4.3. É notável que estas camadas tiveram uma boa interface com a fase- $\alpha$ , reduzindo a ejeção dos detritos de desgaste para fora da trilha. Isso manteve a resistência mecânica da camada A do AGF quase inalterada e contribuiu para os baixos valores de atrito e taxa de desgaste específica.

As Figuras 4.12(j-l) mostram as micromorfologias da superfície da camada A desgastada a 300 °C. Nota-se a presença de ranhuras largas nas bordas da trilha. Além disso, uma superfície lisa de alto brilho com deformação plástica aparente pode ser observada nas imagens obtidas por MEV em BSE. A microanálise de EDS indicou que o alto brilho está associado a uma camada de óxido compacta rica em Fe que cobre a trilha desgastada. Observando as Figuras 4.12 (c,f,i e l), pode-se verificar uma diminuição no teor de Al e um aumento no teor de Fe presentes na camada de óxido compacta conforme a temperatura do ensaio sobe da temperatura ambiente para 300 °C. Isso pode ser atribuído a uma forte interação química e atômica entre o Al e o Fe em altas temperaturas [180]. Seguindo este raciocínio, pode-se observar que a superfície plana da esfera após o ensaio a 300 °C, mostrada nas Figuras 4.13(j-l), tem uma área plana maior do que a esfera desgastada a 200 °C. Isso explica porque o segundo estágio da curva de COF a 300 °C teve um aumento mais acentuado no atrito e também porque o estado estacionário (terceiro estágio) foi alcançado antes do ensaio realizado a 200 °C. Este efeito da área de contato também foi observado na referência [181] durante um ensaio tribológico envolvendo uma amostra quasicristalina  $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$  e dois tipos de pinos, um feito de tungstênio e o outro de latão. Foi reportado que o aumento no atrito foi causado pela formação e acúmulo de uma camada de material transferido do pino para a superfície desgastada. Estes aspectos foram observados no presente trabalho e são mostrados na Figura 4.14d. Uma interessante estrutura formada por três camadas de óxidos, compactas e bem definidas, podem facilmente ser observadas. A composição química, obtida por microanálises de EDS, foi diferente em cada camada, conforme listado na Tabela 4.3. O teor de Al está diminuindo enquanto os teores de Fe e O estão aumentando em direção à camada externa da trilha desgastada.

A partir destes resultados, é importante avaliar esta transição nos mecanismos de desgaste que ocorreu na esfera de aço cromo quando a temperatura subiu de 100 para 200 °C. Esta mudança no comportamento ao desgaste pode estar associada a modificações na estrutura e nas propriedades da esfera quando submetida a altas temperaturas. Neste sentido, medidas de

microdureza Vickers das esferas de aço cromo após os ensaios tribológicos foram realizadas e os resultados estão listados na Tabela 04.

Tabela 4.4 – Valores de microdureza Vickers das esferas de aço cromo após os ensaios tribológicos realizados nas diferentes temperaturas.

<b>Temperatura durante o ensaio</b>	<b>HV<sub>0.1</sub> - (tempo da indentação: 10 s)</b>
Temperatura ambiente	844 ± 21
100 °C	843 ± 28
200 °C	790 ± 18
300 °C	743 ± 33

Analisando os valores apresentados na Tabela acima, verifica-se que a esfera amaciou após ser submetida às temperaturas de 200 e 300 °C durante o ensaio tribológico. Isso aconteceu porque a temperatura de revenimento da esfera de aço cromo (~ 160 °C) foi excedida e, provavelmente, alguma austenita retida foi decomposta termicamente da estrutura martensítica desse tipo de esfera (série ABNT 52100) [182]. A partir destes resultados, dois principais aspectos podem ser mencionados. Primeiro, esta redução na microdureza da esfera, associada à maior tendência de formar soldas por adesão, contribuiu para essa transição no mecanismo de desgaste da esfera. Segundo, como foi visto anteriormente na Figura 4.8a, observa-se um aumento no valor inicial de COF (~0,25 para 0,45) quando a temperatura foi aumentada de 200 para 300 °C. Este comportamento inicial do COF provavelmente está associado à redução da microdureza da esfera aquecida a 300 °C. A esfera com uma dureza relativamente menor terá uma melhor capacidade de deformação quando pressionada contra a fase- $\alpha$  aproximadamente de quasicristal. Chen et al. [183], usando um nano-indentador acoplado a uma placa quente, mostraram que a fase- $\alpha$  tem boas propriedades mecânicas em altas temperaturas e mantém sua alta dureza e seu módulo em temperaturas de até 350 °C. Diante disso, pode-se deduzir que nos primeiros movimentos relativos, a esfera terá uma deformação plástica maior quando comparado com o comportamento da esfera nos ensaios em temperaturas mais baixas. Isso explica, portanto, o aumento no valor inicial de COF (~ 0,45) observado na Figura 4.8a quando o ensaio tribológico a 300 °C

foi iniciado. Comportamentos semelhantes foram relatados por Türedi et al. [184] que estudaram a resposta tribológica de esferas ASTM 52100 após tratamentos térmicos em diferentes temperaturas de revenimento.

Visualmente, a trilha desgastada à 300 °C mostrou uma coloração que varia entre tons de laranja e preto, como mostra a imagem na Figura 4.15. Estas cores provavelmente estão associadas aos compostos  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , respectivamente [178,185]. As referências [178,185] mostram que a formação destes óxidos é frequentemente associada a uma diminuição no volume desgastado ou a uma alteração positiva de volume. Os autores explicam que isso é devido a menor densidade destes óxidos em relação aos compostos metálicos ou intermetálicos. Portanto, a formação e acúmulo destas tribo-camadas de óxido na superfície desgastada podem explicar a baixa taxa de desgaste específica observada para a camada A. Além disso, é importante destacar novamente que mesmo durante o ensaio tribológico a 300 °C, a interface entre a fase- $\alpha$  e a camada de óxido interna rica em Al foi resistente.

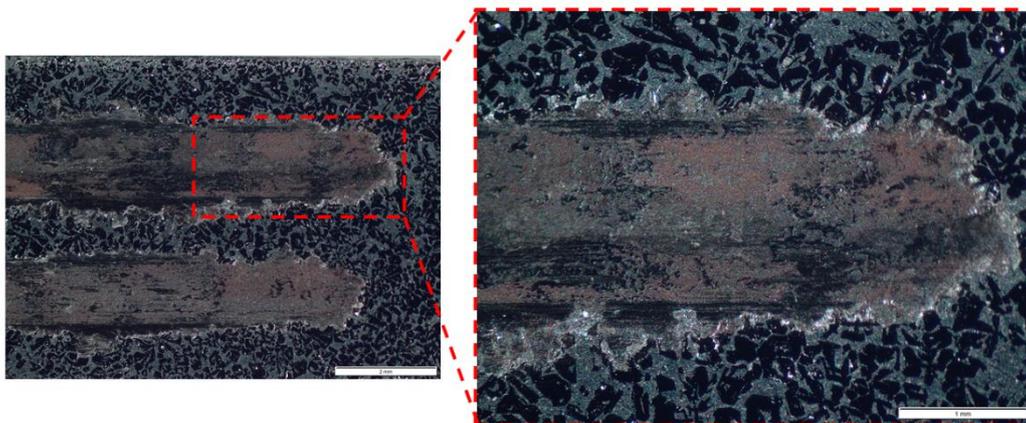


Figura 4.15 – Imagens obtidas através de um microscópio estereoscópio da superfície desgastada da camada A a 300 °C, mostrando que a coloração da superfície variou entre tons de laranja e preto.

Com o objetivo de obter mais informações sobre a redução do atrito durante os ensaios tribológicos realizados em altas temperaturas (primeiro estágio), foi realizado um ensaio interrompido a 200 °C, como mostra a Figura 4.16. Nota-se na Figura 4.16a que o ensaio foi interrompido após 25 m de

distância percorrida, sendo este o momento corresponde ao menor valor de atrito atingido ( $\sim 0,18$ ). Além disso, pode-se observar que uma tribo-camada lisa e compacta cobre completamente a trilha desgastada.

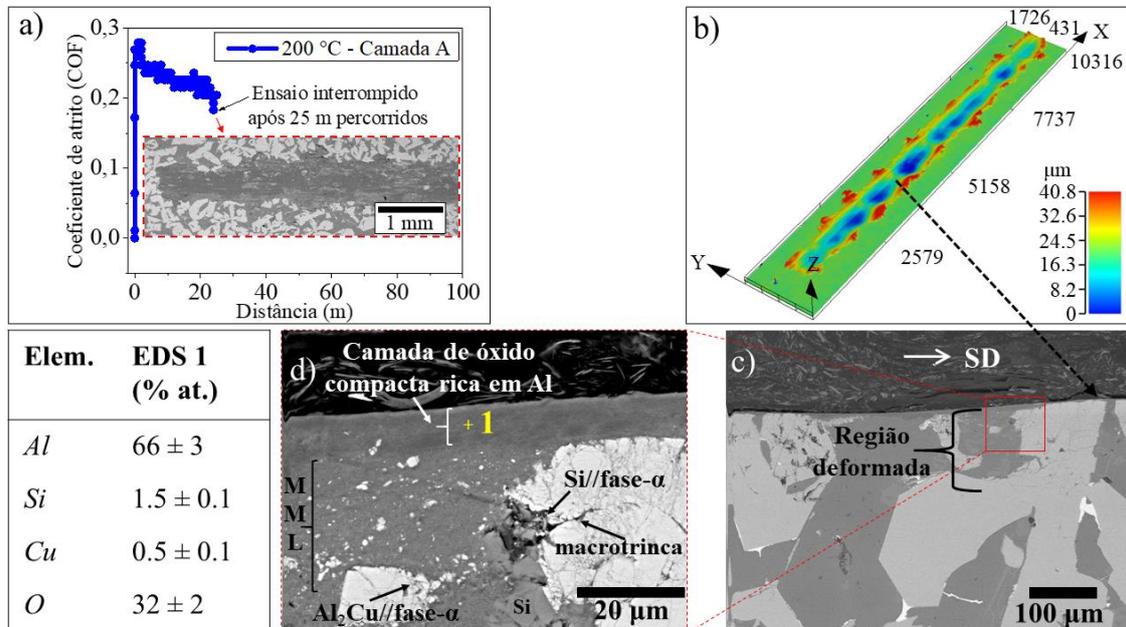


Figura 4.16 – (a) Evolução do coeficiente de atrito medido para a camada A durante 25 m de deslizamento; (b) Imagem topográfica obtida por MC da superfície desgastada; (c) Microestruturas obtidas por MEV-BSE da seção transversal da superfície desgastada após 25 m de distância percorrida à 200 °C e, (d) Camada de óxido compacta rica em Al com uma aparência vítrea.

Curiosamente, a imagem topográfica 3D gerada a partir da trilha desgastada mostrou uma superfície ondulada, como visto na Figura 4.16b. A microestrutura da seção transversal na Figura 4.16c mostra que esta morfologia ondulada está associada à baixa resistência local da matriz de Al-CFC entre o espaçamento de duas partículas duras da fase- $\alpha$ .

A Figura 4.16d mostra que a superfície lisa formada após os 25 m percorridos consiste em uma camada de óxido compacta rica em Al, como indicado pela microanálise de EDS realizada (EDS 1). Segundo Dubois et al. [186], a oxidação dos quasicristais e de seus aproximantes a base de alumínio é bastante similar a oxidação do Al puro e suas ligas. Todos são cobertos por

uma camada de óxido de alumínio, cujo o crescimento desta camada é controlado por difusão. O papel desta tribo-camada de óxido nas propriedades de atrito e adesão das fases quasicristalinas ainda é uma discussão em aberto na literatura [187,188]. Compreender a estrutura do óxido, os mecanismos de formação e crescimento e a interface óxido/fase- $\alpha$  estão fora do escopo deste trabalho. No entanto, o comportamento tribológico analisado nesta tese contribui para estudos futuros em superfícies de alumínio reforçadas com quasicristais ou seus aproximantes quasicristalinos. Porém, os resultados mostrados na Figura 4.16 confirmam que a formação de uma tribo-camada complexa com aparência vítrea protegeu a superfície original da camada A do AGF. Além disso, mostrou que a redução no atrito, observada no primeiro estágio das curvas de COF em altas temperaturas, está associada à formação desta tribo-camada. Isto explica porque a superfície composta apenas por 53,4% em volume de fase- $\alpha$  aproximante de quasicristal manteve valores baixos de COF ( $\sim 0,2$ ), comparáveis com revestimentos quasicristalinos com 100% em volume desta fase.

Alguns outros aspectos podem ser vistos na subsuperfície mostrada na Figura 4.16d, como por exemplo, uma modificação da microestrutura entre duas grandes partículas da fase- $\alpha$ . Observa-se que a deformação plástica gerada pelo deslizamento causou uma mistura de estruturas refinadas. Isto sugere que uma extensa mistura mecânica ocorreu entre a matriz de Al-CFC, algumas fases ricas em Cu e Si e a esfera de aço cromo. Este tipo de estrutura é conhecido por camada de mistura mecânica (ou em inglês, *Mechanically Mixed Layer* - MML) e sua formação é bastante comum em ensaios tribológicos na condição de deslizamento sem lubrificação [189].

Analisando ainda a Figura 4.16d, é possível observar que várias microtrincas foram formadas, porém, em uma profundidade limitada da partícula da fase- $\alpha$ . Conforme mostra a Figura 4.16c, a região deformada na subsuperfície foi pequena em comparação com o tamanho da partícula da fase- $\alpha$ . Este aspecto, associado a uma interface resistente entre a matriz de Al-CFC e a fase- $\alpha$ , evitaram a formação excessiva de microtrincas e vazios ao redor das partículas desta fase. Além disso, a deformação cisalhante não foi suficiente para gerar um fluxo plástico capaz de separar as partículas da fase- $\alpha$  micro trincadas.

Por outro lado, pode-se observar uma interface fraca entre partículas de Si eutético e a fase- $\alpha$ . Estes locais permitiram a nucleação e crescimento de microtrincas e vazios, como mostra a Figura 4.16d. Com base na teoria da delaminação, macrotrincas podem ser formadas nestes locais e, dependendo da deformação causada durante o deslizamento, podem se propagar para a superfície e delaminar [190]. A confirmação disto, pode inicialmente ser observada na Figura 4.17 que mostra que a formação de microtrincas e um fluxo plástico de material na forma de onda (*wave-like plastic flow pattern*) começam a aparecer na superfície lisa do ensaio interrompido a 25 m. Por fim, o efeito da interface fraca entre as fases eutéticas (ricas em Cu e Si) e a fase- $\alpha$  na propagação de macrotrincas foi confirmado após 100 m de deslizamento, como mostra a Figura 4.18. Isto foi uma das causas da falha da camada de óxido protetora.

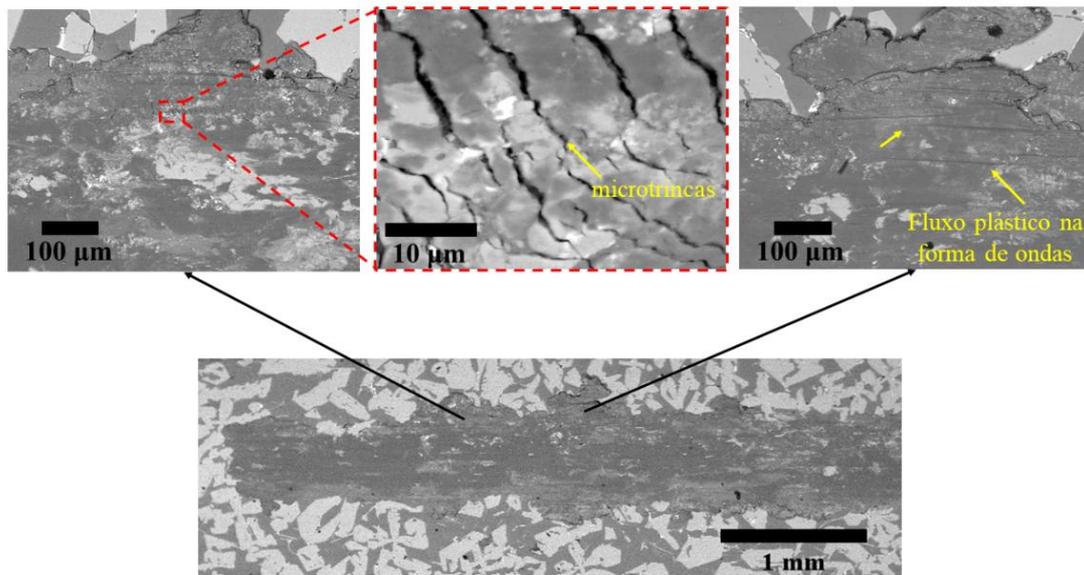


Figura 4.17 – Microestruturas obtidas por MEV-BSE da superfície desgastada à 200 °C após 25 m de distância percorrida. Note que a superfície lisa (camada de óxido) cobre toda a trilha desgastada e que microtrincas começam a aparecer.

### Camada A – 200°C

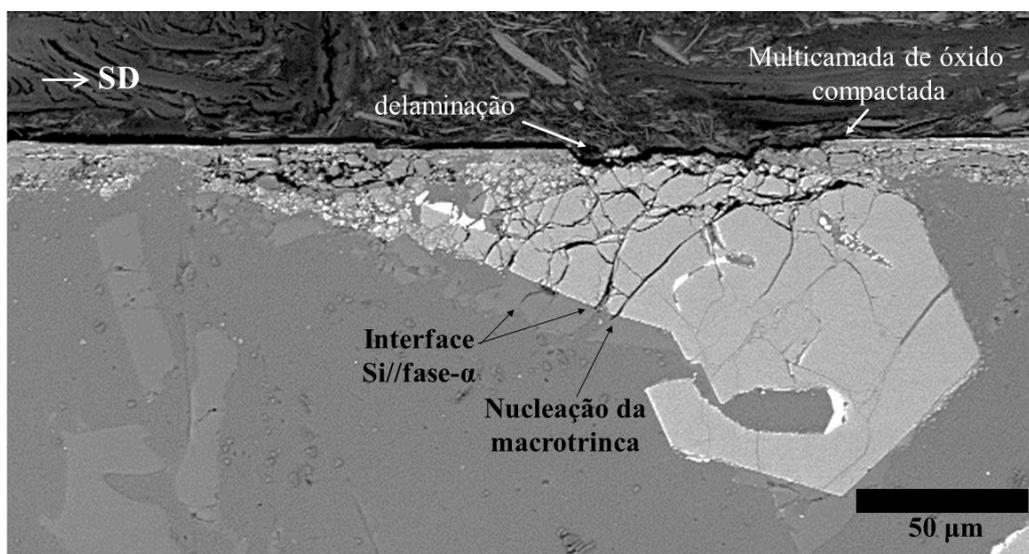


Figura 4.18 – Microestrutura obtida por MEV em BSE da seção transversal da superfície desgastada após 100 m de distância percorrida à 200 °C, mostrando o efeito da interface fraca entre o Si eutético e a fase- $\alpha$  na propagação de macrotrincas e delaminação.

#### 4.1.3.4 Camada A: Resumo dos mecanismos de desgaste atuantes em função da temperatura

O resumo da evolução dos mecanismos de desgaste em função da temperatura é mostrado esquematicamente na Figura 4.19. Na superfície inicial, a esfera de aço cromo está principalmente em contato com as partículas duras da fase- $\alpha$  aproximante de quasicristal expostas na matriz dúctil de Al-CFC, como mostra a Figura 4.19a. Como o ensaio foi realizado ao ar ambiente, entende-se que uma camada de óxido natural cobre a superfície de ambas as fases, da matriz de Al-CFC e da fase- $\alpha$ . A partir destas condições iniciais, alguns aspectos tribológicos comuns foram observados. O valor inicial de atrito foi baixo e a temperatura do ensaio não teve influência neste comportamento. Além disso, independente da temperatura em que o ensaio foi realizado neste trabalho, poucos detritos de desgaste foram gerados. Isso foi associado à formação e acúmulo de tribo-camadas compactas que foram estáveis mesmo em temperatura ambiente. No entanto, crateras e microtrincas foram observadas em

todas as trilhas desgastadas da camada A. Foi mostrado que o mecanismo de degradação principal e comum da subsuperfície da camada A foi delaminação.

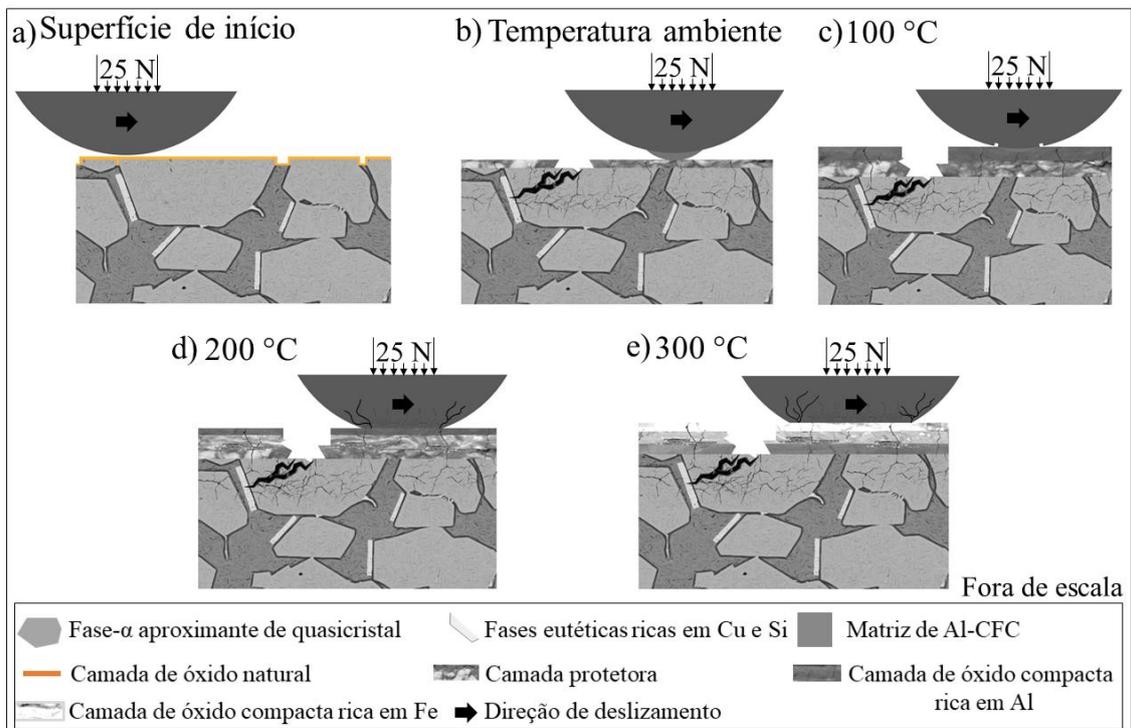


Figura 4.19 – Diagramas esquemáticos das seções transversais da camada A ilustrando as condições das superfícies deslizantes: (a) superfície inicial, (b) à temperatura ambiente, (c) 100 °C, (d) 200 °C, e (e) 300 °C.

Em temperatura ambiente, uma alta resistência ao desgaste e baixos valores de atrito foram associados à formação de uma camada protetora que permaneceu aderida em ambas as superfícies em movimento relativo, como ilustra a Figura 4.19b. Crateras e microcortes ao longo da direção de deslizamento em ambas as bordas laterais da superfície desgastada mostraram que delaminação e o desgaste abrasivo foram os mecanismos atuantes.

Já nos ensaios realizados em alta temperatura, a maior ductilidade da matriz de Al-CFC resultou na formação de uma camada de óxido rica em Al, compacta e com aparência vítrea. A presença destas camadas foi associada à redução do atrito observada na camada A (primeiro estágio). Por outro lado, um aumento no atrito para o valor do estado estacionário caracterizaram o segundo e o terceiro estágio nas curvas de COF em altas temperaturas. Com base na

evolução da superfície desgastada e da esfera de aço cromo, o comportamento típico das curvas de COF (segundo e terceiro estágio) foram associados ao desgaste na esfera.

Iniciando a análise pelo ensaio à 100 °C, uma mancha anular branca e alguns óxidos aderidos mostraram que micro-eskorregamentos ocorreram nas bordas de contato da esfera, como esquematizado na Figura 4.19c. O aumento suave para um estado estacionário (segundo e terceiro estágio), sem flutuações óbvias, foi o comportamento de COF típico de desgaste observado nesta temperatura.

O segundo e o terceiro estágio presentes nos ensaios realizados a 200 e 300 °C, apresentaram comportamentos de atrito bastante semelhantes. Após os ensaios, ambas as esferas apresentaram uma superfície plana e com alguns resíduos de óxido nas bordas. Uma diferença, enfatizada nas Figuras 4.19(d-e), foi a área da superfície plana da esfera que, neste caso, foi maior na temperatura mais alta. A redução da microdureza Vickers da esfera, apresentada anteriormente na Tabela 04, associada à maior tendência da matriz de Al-CFC em formar soldas de adesão na esfera de aço, contribuíram para esta transição no mecanismo de desgaste da esfera entre as temperaturas de 200 e 300 °C. Com base nas análises realizadas, os mecanismos atuantes foram uma combinação de desgaste abrasivo, desgaste por fadiga, desgaste oxidativo e delaminação.

A presença de microtrincas também foi observada na superfície oposta à da esfera, ou seja, nas superfícies das camadas de óxido, como foi mostrado na Figura 4.14. Porém, no caso destas camadas compactas, as microtrincas não cresceram e nenhuma falha excessiva desta tribo-camada protetora foi observada. Vários aspectos devem ser considerados para que esta tribo-camada de óxido compacta permaneça intacta durante o deslizamento. Por exemplo, dureza da superfície, a resistência mecânica da subsuperfície (*bulk*), interface óxido/fase- $\alpha$ , adesão e plasticidade. Diante disto, para conseguir explicar totalmente estes aspectos complexos, estudos individuais serão necessários para investigá-los e estão fora do escopo desta tese.

#### **4.1.3.5 Camada B: Mecanismos de desgaste atuantes nas temperaturas ambiente e 100 °C**

Os valores de atrito e desgaste da camada B aqui obtidos relacionados aos ensaios em temperatura ambiente foram semelhantes aos reportados para ligas hipoeutéticas de Al-Si em um regime suave de desgaste [92–97]. O valor inicial de atrito da camada B (~0,9) foi cerca de quatro vezes maior em comparação com a camada A endurecida pela fase- $\alpha$  aproximante de quasicristal, como mostra a Figura 4.8b.

As Figuras 4.20(a-c) mostram as micromorfologias da superfície da camada B desgastada em temperatura ambiente. Uma superfície lisa com uma grande quantidade de delaminação e microcortes paralelos à direção de deslizamento pode ser observada. A microanálise feita por EDS, mostrada na Figura 4.20c, indica que a superfície lisa é uma camada de óxido rica em Al. Segundo a literatura [191], em condições de deslizamento sem lubrificação, o desgaste oxidativo em ligas de Al ocorre através de um processo de compactação dos detritos oxidados. Se o material da subsuperfície resistir às deformações causadas pelo deslizamento, as superfícies oxidadas se tornam mais lisas com o tempo.

Embora estas camadas de óxido ricas em Al tenham sido observadas em ambas as camadas do AGF, A e B, os valores de COF foram significativamente diferentes. Frente a isso, dois principais aspectos podem ser associados aos valores de atrito mais altos na camada B. Primeiro, não houve a contribuição da fase- $\alpha$  (aproximante de quasicristal) na formação da tribo-camada. Segundo, a menor dureza e a ausência de grandes partículas da fase- $\alpha$  reforçando a subsuperfície, conseqüentemente proporcionaram uma maior área de contato entre a esfera e a pista desgastada da camada B.

No ensaio realizado a 100 °C, delaminação (ocorrendo em locais específicos) e ranhuras largas podem ser observadas na superfície desgastada, como mostra a Figura 4.20(d-f). A composição química da superfície desgastada, obtida por microanálise de EDS, indicou um alto teor de Al e um baixo teor de O, como mostra a Figura 4.20f. Isso significa que a camada de óxido não foi estável nesta temperatura. Desta forma, espera-se um aumento do

atrato e da quantidade de detritos de desgaste, uma vez que novas asperezas são continuamente geradas durante o ensaio. Todos estes aspectos mencionados são indícios de que uma transição nos mecanismos de desgaste (suave para severo) está ocorrendo, segundo a referência [192].

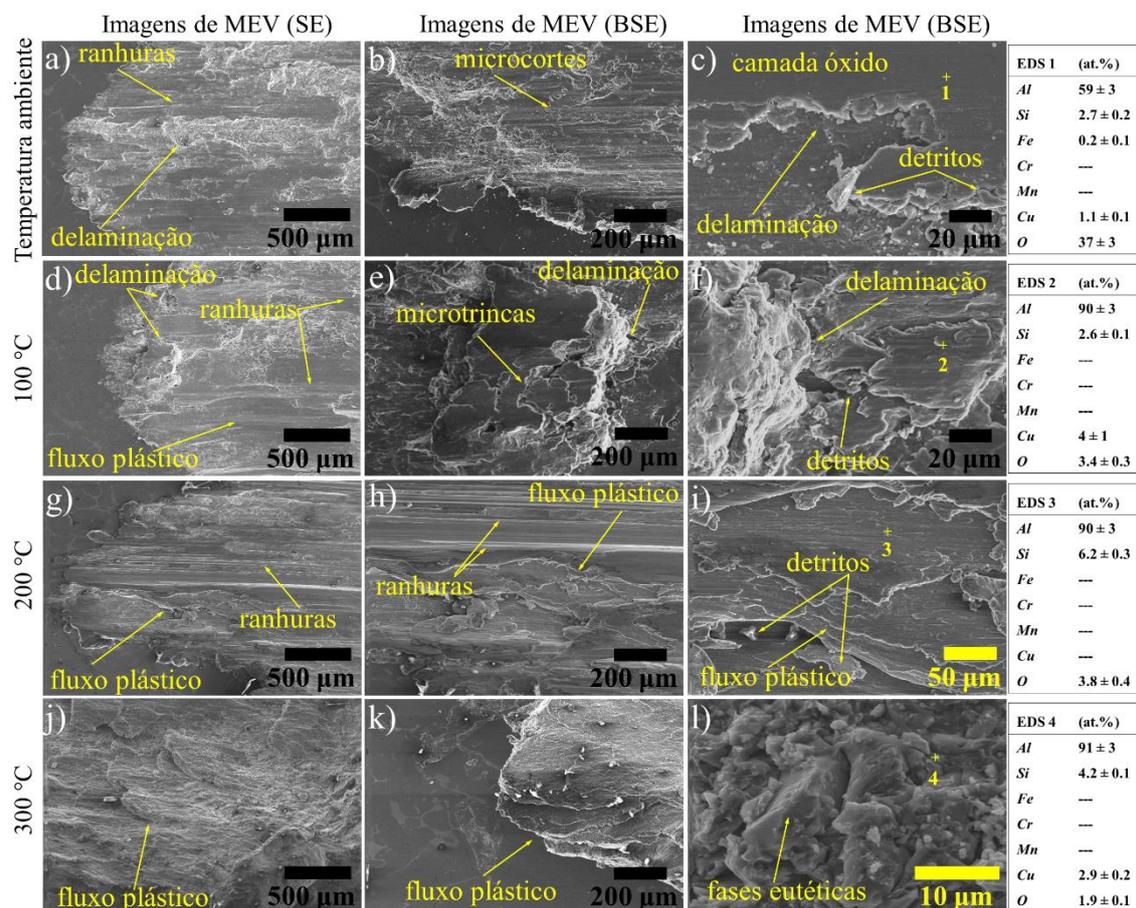


Figura 4.20 – Micromorfologias obtidas por MEV em SE e BSE das superfícies desgastadas da camada B após os ensaios realizados nas temperaturas: (a-c) ambiente, (d-f) 100 °C, (g-i) 200 °C e (j-l) 300 °C. As tabelas inseridas apresentam a composição, medida por microanálises via EDS, da camada de óxido formada na superfície da camada B.

As Figuras 4.21(a-c) mostram a superfície da esfera de aço cromo após o ensaio da camada B em temperatura ambiente. Pode-se notar que a formação de uma camada protetora em ambas as superfícies deslizantes limitou a transferência de Al da pista desgastada para a esfera de aço cromo. Singer et al. [175] explicam que devido a formação destes filmes óxidos com fraca adesão

na superfície desgastada, uma transferência deste filme para a superfície oposta irá ocorrer durante o deslizamento. Segundo este autor, isso resulta na formação de um terceiro corpo lubrificante, uma vez que a delaminação destes filmes de óxido são fáceis de ocorrer. A confirmação disto pode ser observada nos resultados apresentados na Figura 4.8b, onde é possível notar uma redução no atrito em um estágio inicial. É importante destacar que este mecanismo de lubrificação observado na camada B, a partir dos filmes de óxido formados na tribo-camada, é completamente diferente do ocorrido na camada A, que apresentou uma interface resistente com as camadas de óxido compactas.

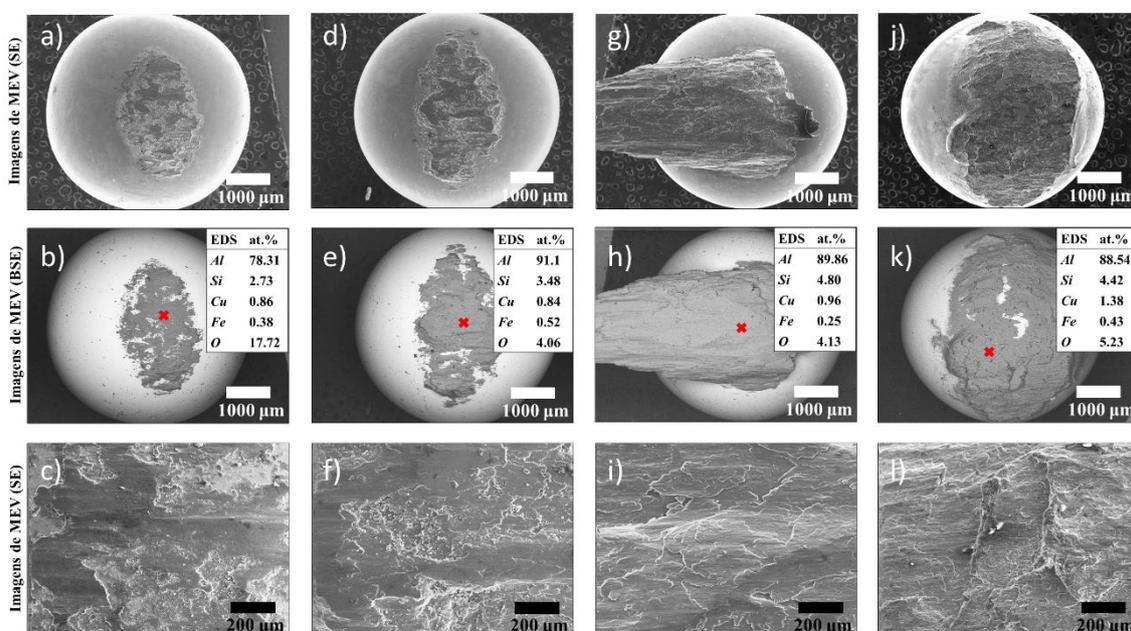


Figura 4.21 – Imagens obtidas por MEV em SE e BSE das superfícies da esfera de aço cromo após os ensaios realizados nas temperaturas: (a-c) ambiente, (d-f) 100 °C, (g-i) 200 °C e (j-l) 300 °C. As tabelas inseridas apresentam a composição, medida por microanálises via EDS, dos materiais aderidos na superfície da esfera.

Uma alta transferência de material da superfície da camada B para a esfera de aço cromo durante os ensaios em altas temperaturas, foi outro comportamento ao desgaste contrário ao observado na camada A. Como observa-se nas Figuras 4.21(d-f), a superfície da esfera após o ensaio à 100 °C

é caracterizada por uma camada rugosa aderida na região de contato. A composição química, obtida pela microanálise de EDS, confirma que a transferência de Al ocorreu da trilha desgastada para a esfera, como mostra a Figura 4.21e. Com base nestes resultados, pode-se verificar que a subsuperfície fluiu durante o ensaio realizado a 100 °C e que a formação de uma camada de óxido não é suportada pela trilha na camada B nesta temperatura. Estes acontecimentos podem ser associados aos degraus observados na curva de COF após 40 m de distância percorrida e também ao estado estacionário menos óbvio nesta condição (100 °C), como mostra a Figura 4.8b. Portanto, maiores valores de atrito e taxa de desgaste específica são observados em comparação com o ensaio à temperatura ambiente.

#### **4.1.3.6 Camada B: Mecanismos de desgaste atuantes nos ensaios realizados à 200 e 300 °C**

Uma extensa deformação plástica e extrusão lateral de material, como mostram as Figuras 4.20(g-i) e 4.20(j-l), caracterizaram as superfícies desgastadas após os ensaios realizados a 200 e 300 °C, respectivamente. Nota-se que nenhuma camada de óxido protetora e crateras podem ser observadas nestas micromorfologias obtidas por MEV. É facilmente observado que a escala dos danos à superfície é significativamente maior em comparação com os ensaios tribológicos em temperaturas mais baixas. Além disso, como foi mostrado anteriormente na Figura 4.10a, a temperatura mais alta aumentou a profundidade de penetração entre a esfera de aço e a pista desgastada. Estas características são típicas de um regime de desgaste severo e, conseqüentemente, altos valores de atrito e taxa de desgaste são observados nestas condições, segundo as referências [193,194].

Devido a um aumento significativo no ruído e na vibração durante o ensaio tribológico realizado a 300 °C, o deslizamento sob esta condição teve que ser interrompido após 50 m de distância percorrida. Isso aconteceu possivelmente devido à maior tendência de formar soldas de adesão entre a matriz de Al-CFC e a esfera de aço nessa temperatura elevada de ensaio. Frente a isso, pode-se deduzir que outra transição no regime de desgaste, severo para *seizure* (em

português, emperramento), esteja ocorrendo. Segundo Reddy et al. [192], o regime *seizure* ocorre quando o movimento deslizante é interrompido devido à força motriz ter alcançado seu limite.

Comparando as diferentes microformologias das camadas aderidas na superfície das esferas, mostradas na Figura 4.21, pode-se observar que a superfície muda de lisa para rugosa conforme a temperatura sobe de ambiente para 300 °C. Além disso, há um notável aumento na quantidade de material aderido conforme aumenta-se a temperatura. A composição química destas camadas aderidas, confirmam a transferência de Al da trilha desgastada para a esfera de aço cromo, como mostra as Figuras 4.21(b-e-h-k). De acordo com as referências [195,196], à medida que a temperatura do ensaio aumenta, a contribuição da adesão para a força de atrito será maior. Todos estes aspectos mencionados acima, provavelmente estão associados às transições entre os mecanismos suave, severo e *seizure*, como mostra a Figura 4.22. Adicionalmente, estas características também podem explicar o aumento do coeficiente de atrito (maior área de contato entre a esfera e a superfície) e as altas taxas de desgaste específicas da camada B nestas temperaturas.

#### **4.1.3.7 Camada B: Resumo dos mecanismos de desgaste atuantes em função da temperatura**

Para completar as análises dos mecanismos de desgastes atuantes na camada B em função da temperatura do ensaio, as microestruturas da seção transversal da superfície desgastada também foram investigadas, como mostra a Figura 4.23. A formação de uma MML cobrindo toda a superfície desgastada é claramente observada. Nota-se que a microestrutura composta por grandes partículas eutéticas ricas em Cu e Si foram refinadas em partículas com dimensões sub-micrométricas. Como é possível de ser observado, essas pequenas partículas foram dispersas na matriz de Al-CFC próxima à superfície desgastada. Algumas microtrincas também podem ser vistas perto das superfícies. No entanto, independentemente da temperatura do ensaio, verificou-se que a nucleação de muitas macrotrincas ocorreram a partir da fratura das partículas de Si eutético. Além disso, a interface fraca entre fases eutéticas (ricas

em Cu e Si) e a matriz de Al-CFC demonstraram ser um local preferencial para nucleação de trincas e vazios. Este efeito das partículas eutéticas na nucleação de macrotrincas é frequentemente reportado na literatura [93,197,198] para ligas de Al sob condições de deslizamento sem lubrificação. Diante disso, a alta taxa de desgaste específica da camada B em relação à camada A parece estar associada a grande quantidade de fases eutéticas, que são mais propensas a desencadear a formação de microtrincas e vazios. Com base nestes resultados e análises realizadas aqui, os principais mecanismos de degradação da camada B são causados por delaminação e adesão.

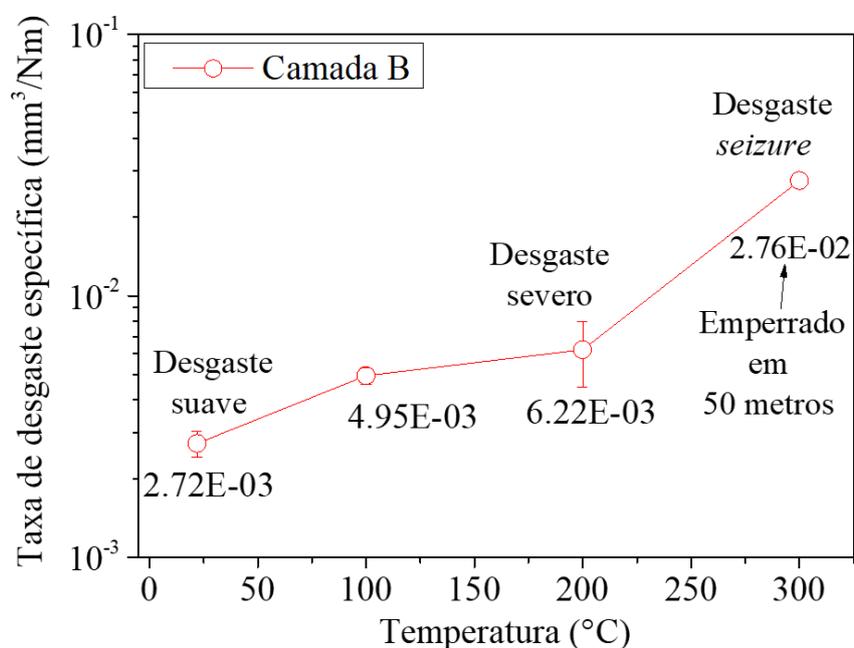


Figura 4.22 – Evolução da taxa de desgaste específica da camada B mostrando as transições nos mecanismos de desgaste em função da temperatura após 100 m de deslizamento. Nota: O movimento relativo foi travado em 50 m durante o ensaio da camada B a 300 °C e, portanto, a taxa de desgaste específica foi calculada considerando esta distância percorrida.

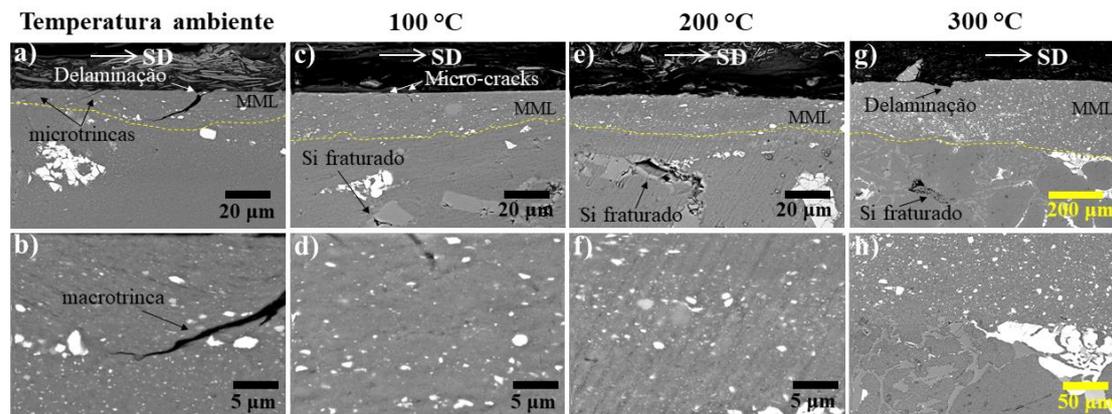


Figura 4.23 – Microestruturas obtidas por MEV em BSE da seção transversal da superfície desgastada da camada A após os ensaios tribológicos nas diferentes temperaturas. “SD” representa a direção de deslizamento.

#### 4.1.4 Considerações finais sobre o comportamento tribológico do AGF

Os resultados apresentados na subseção 4.1 mostraram que, utilizando o processo de solidificação rotacional *outward* e uma liga reciclada Al-7.5Si-3Cu-1.4Fe-0.3Mn-0.15Cr, é possível melhorar significativamente as propriedades tribológicas destas ligas. A distribuição homogênea e controlada de 53,4% em volume da fase- $\alpha$  em uma matriz de Al garantiu baixo coeficiente de atrito e uma excelente resistência ao desgaste até 300 °C. As análises demonstraram que a melhora destas propriedades foi alcançada através da formação de uma camada de óxido protetora (rica em Al e compactada), onde a fase- $\alpha$  aproximante de quasicristal desempenhou um papel fundamental. Desta forma, os resultados apresentados nesta primeira etapa do trabalho, fornecem informações importantes sobre o comportamento tribológico de ligas de Al endurecidas com fases aproximantes.

#### 4.2 Controlando a morfologia da fase- $\alpha$ aproximante de quasicristal

Após os resultados mostrados na seção 4.1, a mesma liga reciclada Al-7Si-3Cu-1Fe foi escolhida para esta segunda etapa do trabalho que possui foco no controle morfológico da fase- $\alpha$  aproximante de quasicristal. Um estudo fundamental e detalhado dos efeitos da adição de Mn e V e da taxa de

resfriamento na modificação morfológica desta fase foi realizado. Com base nesses resultados fundamentais, foi proposta uma rota de processamento (CS + FR + TT) que permitiria manter a morfologia desejada da fase- $\alpha$  primária. Essa rota foi investigada em escala laboratorial e o papel da fase- $\alpha$  na resistência a tração desta liga de Al reciclada foi avaliado em diferentes temperaturas.

#### 4.2.1 Cálculos termodinâmicos

Para buscar uma melhor compreensão dos efeitos das adições de Mn e V na estabilidade da fase- $\alpha$  primária na liga reciclada Al-7Si-3Cu-1Fe, foram realizados estudos através de software de cálculos termodinâmicos. É importante destacar que a base de dados TCAL3 [161] utilizada nestas análises, descreve a fase- $\alpha$  (AL15SI2M4#1) apenas com a presença de Mn. Ou seja, não foi possível investigar o efeito do V na estabilidade desta fase de interesse. Por outro lado, os cálculos realizados com V são importantes para verificar as outras fases ricas neste elemento que podem competir com a formação da fase- $\alpha$  e, portanto, foram realizados e serão apresentados a seguir.

A Figura 4.24a mostra a região rica em Al de uma isopleta, que foi calculada para o sistema Al-7Si-3Cu-1Fe com os teores de Mn variando de 0,0 a 2,0% em peso. Com base neste resultado, dois importantes eventos podem ser destacados. Primeiro, a adição de Mn suprime a formação da fase  $\beta$  e favorece a estabilidade da fase- $\alpha$ . Segundo, sob condições de equilíbrio, a fase- $\alpha$  aproximante de quasicristal torna-se a fase primária durante a solidificação acima de 0,34% em peso de Mn.

A estabilidade calculada das fases em função da temperatura para a liga Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn (indicada pela seta na Figura 4.24a) é mostrada na Figura 4.24b. Como pode ser observado, o caminho de solidificação, em condições de equilíbrio, inicia-se com a formação primária da fase- $\alpha$  (642 °C) seguido pela precipitação da matriz de Al-CFC (605 °C). A solidificação termina com a formação do Si eutético e da fase- $\beta$  a 564 e 558 °C, respectivamente. A fase  $\Theta$ -Al<sub>2</sub>Cu é precipitada em uma reação do estado-sólido após a completa solidificação.

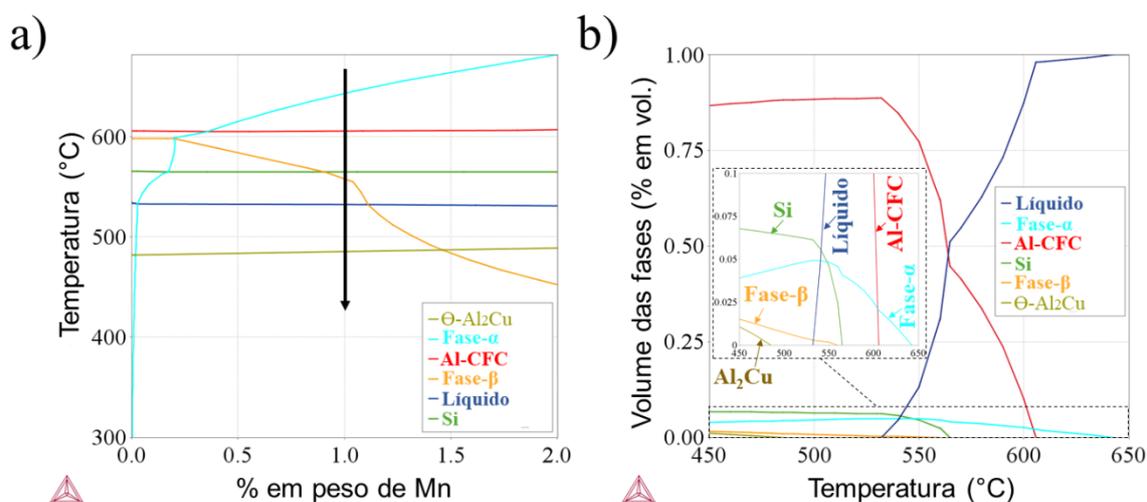


Figura 4.24 – (a) Diagrama de fases isopleta calculado com a composição Al-7Si-3Cu-1Fe variando-se o teor de Mn e, (b) Quantidade das diferentes fases em função da temperatura e em condições de equilíbrio para a liga Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn indicada pela seta na Figura 4.24a.

A Figura 4.25a mostra a isopleta calculada no sistema Al-7Si-3Cu-1Fe com diferentes concentrações de V. Como esperado, os cálculos termodinâmicos não mostram a formação da fase- $\alpha$ , sob condições de equilíbrio, para as ligas com concentrações de V entre 0,0 e 1,0 % em peso. Pode-se ver também que acima de 0,31% em peso de V, fases binárias AlV começam a se formar a partir do líquido por meio de uma série de reações peritéticas.

O caminho de solidificação calculado para a composição selecionada para ser investigada, liga Al-7Si-3Cu-1Fe-0,3V (indicada pela seta na Figura 4.25a), está apresentado na Figura 4.25b. Como pode ser visto, a solidificação começa com a formação da matriz de Al-CFC (607 °C) seguida pelas formações da fase- $\beta$  e Si eutético a aproximadamente 598 e 564 °C, respectivamente. Pode-se observar também que, em condições de equilíbrio, as fases binárias Al<sub>21</sub>V<sub>2</sub> e  $\Theta$ -Al<sub>2</sub>Cu são formadas a partir de uma reação de estado sólido.

Para investigar o efeito da adição combinada de Mn e V, a região rica em Al do sistema Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-xV variando-se a concentração de V até 1,0% em peso foi calculada, como mostra a Figura 4.26a. Dois importantes aspectos podem ser observados nesta isopleta. Primeiro, abaixo de 0,60% em

peso de V, a solidificação começa, em condições de equilíbrio, com a formação primária da fase- $\alpha$  aproximante de quasicristal. Segundo, ao contrário do efeito da adição individual de Mn observada na Figura 4.24a, a temperatura de formação da fase- $\alpha$  não mudou com o aumento do teor de V, como mostrado na Figura 4.26a. Este último aspecto era esperado, uma vez que, a base de dados TCAL3 não prevê a presença do V nesta fase, como já foi mencionado anteriormente.

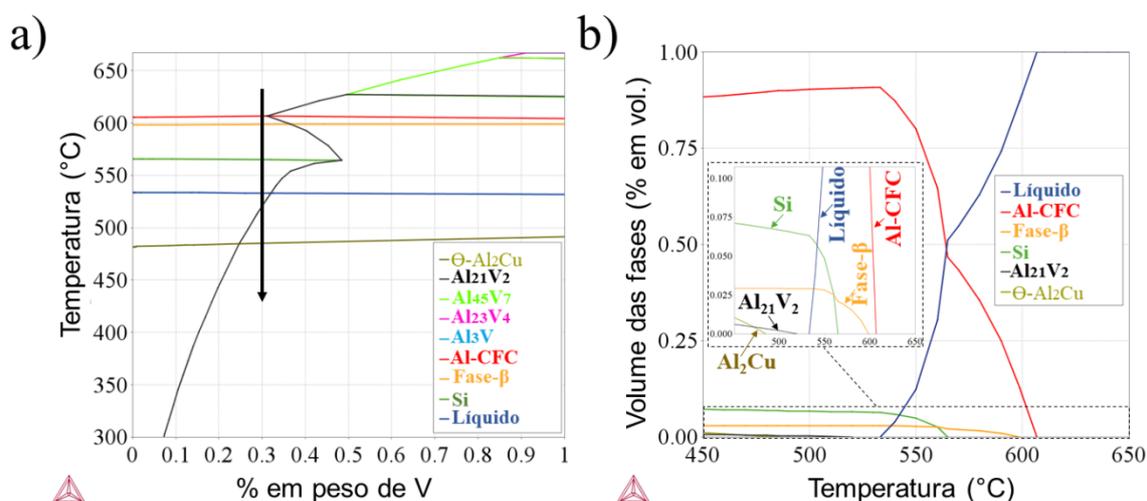


Figura 4.25 – (a) Diagrama de fases isopleta calculado com a composição Al-7Si-3Cu-1Fe variando-se o teor de V e, (b) Fração volumétrica das fases de equilíbrio em função da temperatura para a liga Al-7Si-3Cu-1Fe-0,3V indicada pela seta na Figura 4.25a.

A Figura 4.26b mostra a estabilidade das fases em função da temperatura para a liga Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0,3V. O caminho de solidificação começa com a formação primária da fase- $\alpha$  (642 °C) seguida pela precipitação da matriz de Al-CFC, Si eutético e fase- $\beta$  a 607, 564 e 557 °C, respectivamente. Pode-se notar que a precipitação das fases binárias Al<sub>21</sub>V<sub>2</sub> e  $\Theta$ -Al<sub>2</sub>Cu também são previstas por meio de uma reação de estado sólido.

Com base nestes cálculos termodinâmicos, as composições Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn e Al-7Si-3Cu-1Fe-0,3V foram escolhidas para serem produzidas e solidificadas em um molde de cunha. Isso permitiu avaliar o efeito da adição

individual de Mn e V na estabilidade da fase- $\alpha$  aproximante de quasicristal e os resultados serão apresentados na próxima subseção.

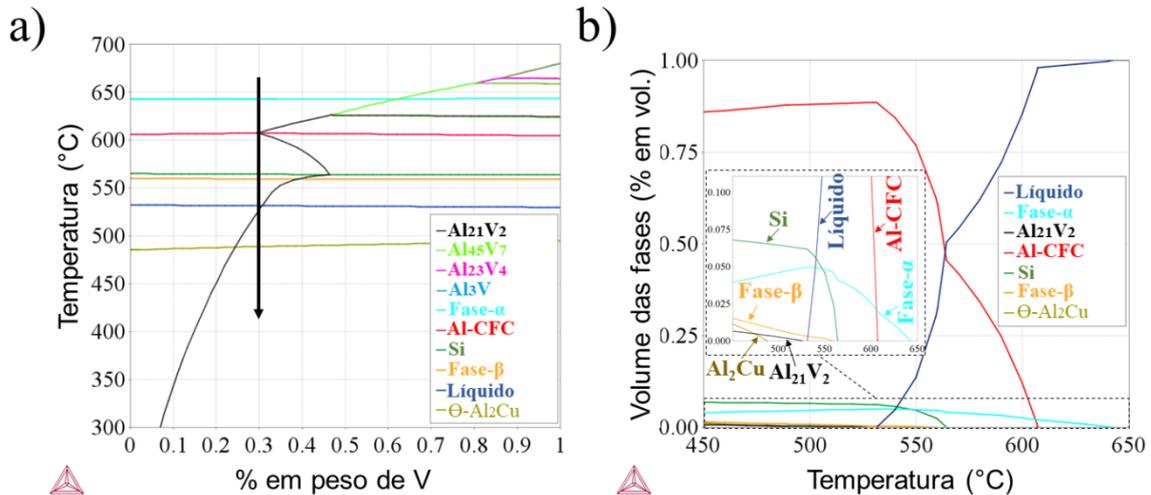


Figura 4.26 – (a) Diagrama isopleta calculado com a composição Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn variando-se o teor de V e, (b) Quantidade das diferentes fases de equilíbrio em função da temperatura para a liga Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0,3V indicada pela seta na Figura 4.26a.

#### 4.2.2 Caracterização das amostras na forma de cunha

A Figura 4.27 mostra as microestruturas das amostras Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn e Al-7Si-3Cu-1Fe-0,3V, em forma de cunha, em diferentes regiões e escalas. Observa-se que o V tem um efeito significativo na morfologia, tamanho e estabilidade da fase- $\alpha$  primária em comparação com a tradicional recomendação de adição de Mn em ligas de Al-Si com alto teor de Fe.

Uma matriz de Al-CFC, contendo partículas poligonais / quase-esféricas da fase- $\alpha$  nos contornos dos grãos, pode ser observada à 1 mm da ponta destas duas amostras, como mostram as Figuras 4.27a e 4.27b, respectivamente. Comparando estas microestruturas, pode-se ver claramente a diferença das adições de Mn e V na nucleação da fase- $\alpha$ . Nota-se na amostra Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn, sem adição de V, que a alta taxa de resfriamento nessa região foi capaz de manter a morfologia quase-esférica e o tamanho em torno de 500 nm da fase- $\alpha$  primária, como mostra a Figura 4.27a. Por outro lado, o número de núcleos desta fase, observada na mesma posição da amostra com 0,3% em peso de V,

é maior e o tamanho das partículas quase-esféricas é significativamente menor, variando entre 60 a 100 nm, como mostra a Figura 4.27b. Este efeito refinador causado pela adição de V no tamanho desta fase (1/1 aproximante de quasicristal icosaedral), corrobora com outros estudos dedicados à formação da fase quasicristalina icosaedral em ligas à base de Al [199,200]. Inoue e seu grupo [119,201] estudaram ligas quasicristalinas à base de Al-Fe por solidificação rápida. Os autores mostraram que, a partir da adição de um terceiro TM nestas ligas, a tendência de formação da fase icosaedral aumenta na ordem das adições dos TM = V > Cr > Mn. Galano et al. [202], investigaram a composição química de fases icosaedrais formadas a partir de diferentes TM (Fe, Cr, V, Ti, Nb e, Ta) e compararam o tamanho dos raios destes TM com o do Al. Os autores reportaram que dentre estes TM estudados, o V é o elemento que possui o menor raio atômico e, por esta razão, causa menor distorção local na unidade icosaedral quando comparado ao Fe e aos outros TM.

As composições químicas estimadas da fase- $\alpha$  identificadas a 1 mm da ponta das amostras Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn e Al-7Si-3Cu-1Fe-0,3V (EDS 1 e EDS 2, respectivamente) estão listadas na Tabela 4.5. Pode-se notar que as relações Fe/Mn (~ 1,2) e Fe/V (~ 8,1) medidas nestas fases são completamente diferentes. Estes resultados também mostram um comportamento diferente entre Mn e V na formação desta fase complexa em ligas recicladas a base de Al-Si.

A 50 mm e 75 mm da ponta da amostra Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn, pode-se observar uma microestrutura grosseira e com grandes partículas da fase- $\alpha$  primária, como mostram as Figuras 4.27c e 4.27e, respectivamente. Nota-se também que o Si eutético e a fase  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu coexistem com as partículas grosseiras da fase- $\alpha$  na matriz de Al-CFC. Em contraste, uma microestrutura consideravelmente refinada contendo partículas finas e homoganeamente distribuídas da fase- $\alpha$  nos contornos de grão da matriz de Al-CFC, pode ser observada a 50 mm da ponta da cunha Al-7Si-3Cu-1Fe-0,3V, como mostra a Figura 4.27d. Algumas fases resultantes da reação eutética também estão presentes nos contornos dos grãos, sendo: Si do eutético Al-Si e  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu.

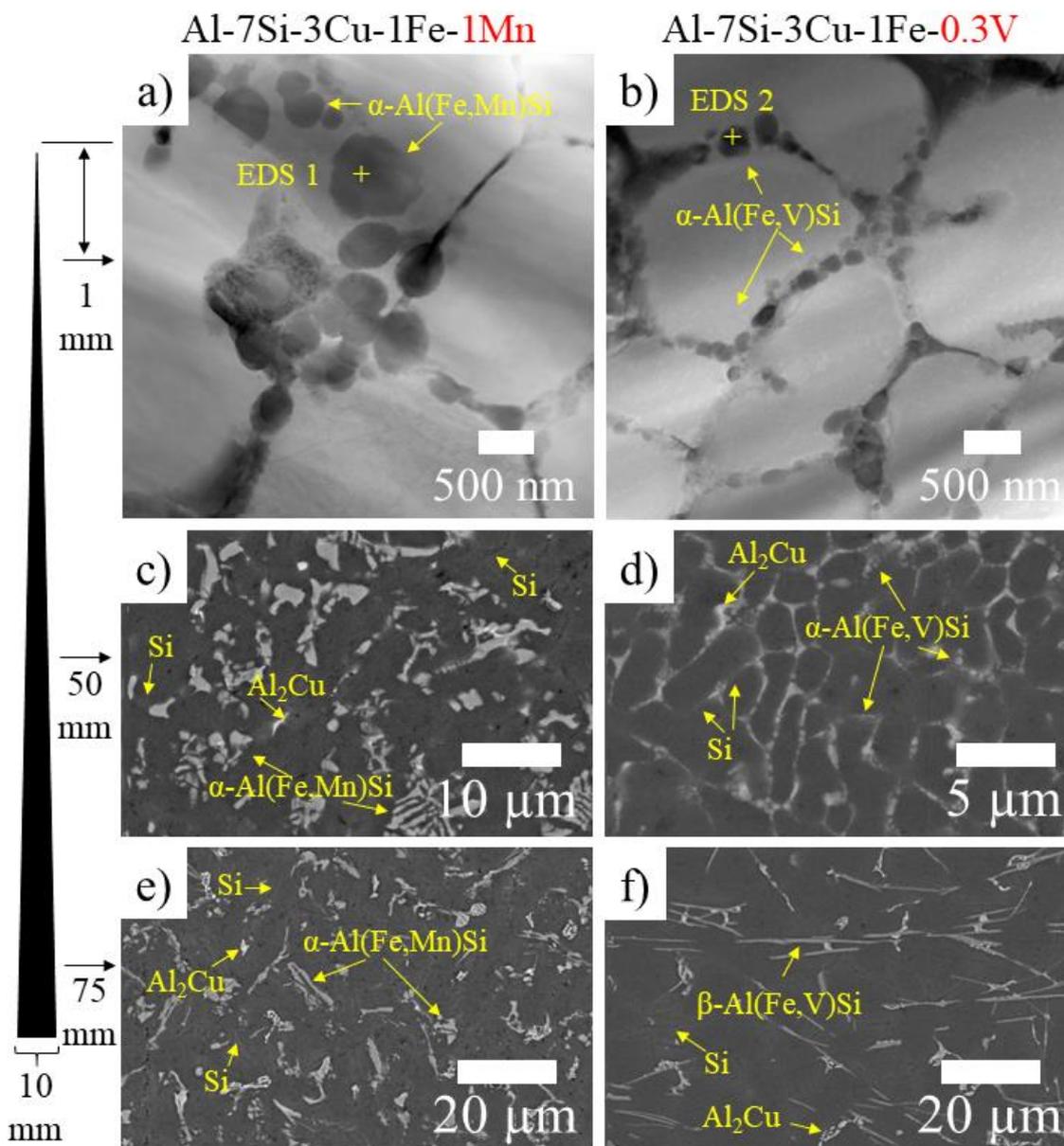


Figura 4.27 – (a-b) Imagem de MET de campo claro mostrando a microestrutura a 1 mm da ponta das amostras em cunha Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn e Al-7Si-3Cu-1Fe-0,3V e; Suas microestruturas obtidas por MEV em BSE à: (c-d) 50 mm, e (e-f) 75 mm de distância em relação a ponta, respectivamente.

Considerando as microestruturas formadas a 50 mm da ponta das amostras em cunha, pode-se verificar a diferença notável entre as adições de Mn e V no tamanho das partículas primárias da fase- $\alpha$ , Figuras 4.27c e 4.27d, respectivamente. Esses resultados estão provavelmente associados à

difusividade extremamente baixa do V ( $\sim 10^{-17} \text{ m}^2 / \text{s}$ ) na matriz de Al-CFC. Conforme discutido na seção 2.3.7, a difusividade do V é cerca de três ordens de magnitude menor do que a do Mn ( $\sim 10^{-14} \text{ m}^2 / \text{s}$ ) e quatro ordens de magnitude menor do que a do Fe ( $\sim 10^{-13} \text{ m}^2 / \text{s}$ ) a  $660 \text{ }^\circ\text{C}$  [131]. Ou seja, partículas esféricas da fase- $\alpha$ , resistentes ao crescimento, foram possíveis de serem formadas em uma escala nanométrica na liga contendo V, como pode observado na Figura 4.27d. Por outro lado, observa-se na liga com Mn que as morfologias da fase- $\alpha$ , comumente observadas na liga 319 fundidas convencionalmente, são polígonos grosseiros ou longas dendritas, como mostrado na Figura 4.27c. Diante destes resultados, a adição de TM com baixa difusividade, como por exemplo, a adição de V proposta neste trabalho para as ligas recicladas à base de Al-Si com alto teor de Fe ( $\geq 1,0\%$  em peso), parece ser um parâmetro-chave para controlar a nucleação e crescimento da fase- $\alpha$  primária.

Tabela 4.5 – Composições aproximadas determinadas por EDS das fases- $\alpha$  identificadas a 1 mm da ponta das amostras em cunha Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn e Al-7Si-3Cu-1Fe-0,3V nas Figuras 4.27(a-b).

% at.	Al	Fe	Mn	V	Si	Cu
EDS 1	$75.3 \pm 0.3$	$6.4 \pm 0.2$	$5.1 \pm 0.2$	-	$10.6 \pm 0.1$	$2.6 \pm 0.1$
EDS 2	$70.3 \pm 0.2$	$12.9 \pm 0.2$	-	$1.6 \pm 0.1$	$11.3 \pm 0.1$	$3.9 \pm 0.1$

No entanto, continuando com a evolução microestrutural das amostras em cunha, uma mudança importante nas fases formadas pode ser observada a 75 mm da ponta da cunha, como mostra as Figuras 4.27e e 4.27f. Nota-se na amostra contendo 0,3% em peso de V, que a fase- $\beta$ , com sua morfologia típica de placa, foi formada ao invés da fase- $\alpha$ . Deste modo, a estrutura desta região, solidificada na menor taxa de resfriamento, é composta pela matriz de Al-CFC com fases eutéticas nas regiões interdendríticas, tais como: Si, fase- $\beta$  e  $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$ . A formação da fase- $\beta$  corrobora com o caminho de solidificação calculado pelo CALPHAD para a composição Al-7Si-3Cu-1Fe-0,3V, mostrado anteriormente na Figura 4.25b. Apenas a formação da fase binária  $\text{Al}_{21}\text{V}_2$  não foi observada na liga experimental. Provavelmente, os átomos de V permaneceram em solução sólida na matriz de Al-CFC ou substituíram o Fe na estrutura da fase- $\beta$ . Por outro

lado, partículas grosseiras da fase- $\alpha$  estão presentes na microestrutura da amostra Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn, mostrando que a adição de Mn têm um efeito maior na estabilidade desta fase comparado ao V. Todas as fases formadas nesta liga experimental foram previstas pelos cálculos termodinâmicos, mostrados anteriormente na Figura 4.24b, confirmando que a adição de Mn suprime a formação da fase- $\beta$  e favorece a formação primária da fase- $\alpha$ .

Com base nos cálculos termodinâmicos e nas caracterizações microestruturais das amostras em cunha apresentadas aqui, pode-se destacar que a adição individual de V resulta na formação metaestável da fase- $\alpha$ . Porém, a adição deste elemento mostrou ser promissora para o controle morfológico desta fase rica em Fe. Portanto, como será discutido a seguir, a adição combinada de V + Mn parece ser uma estratégia interessante para promover a formação estável da fase primária com características morfológicas desejáveis para melhorar as propriedades mecânicas dessas ligas recicladas.

#### 4.2.3 Caracterização da liga Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0.3V conformada por spray

A Figura 4.28a mostra o depósito Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0.3V produzido neste trabalho pelo processo de CS. A composição química deste depósito, obtida por OES, é apresentada na Tabela 4.6. Pode-se verificar que os resultados foram satisfatórios e que os teores de todos os elementos permaneceram dentro ou próximo da faixa de composição esperada.

Tabela 4.6 – Composição química do depósito Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0.3V, em % em peso, determinada por OES.

% em peso	Cu	Si	Fe	Mn	V	Ni	Zn	Al
Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0.3V	3.31	6.75	1.03	0.88	0.28	0.2	0.15	bal.

A Figura 4.28b mostra a microestrutura do depósito analisada por MEV-BSE. Como pode ser observado, a matriz de Al-CFC é caracterizada por grãos equiaxiais, com tamanho de cerca de  $36 \pm 3 \mu\text{m}$ , e partículas poligonais / quase-

esféricas da fase- $\alpha$  nos contornos dos grãos. Adicionalmente, grandes placas de Si facetadas e blocos da fase  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu coexistem nos contornos de grão. Nota-se também na imagem da Figura 4.28 uma porosidade inerente do processo de CS. Este nível de porosidade, medido pela fração em área, foi em torno de  $1,8 \pm 0,4\%$ , que é considerado um valor comum para ligas de Al processadas por conformação por spray [150,151].

A Figura 4.28c mostra a microestrutura do depósito analisada por MET em campo claro, mostrando que diferentes tamanhos das partículas primárias da fase- $\alpha$  foram formados em sua microestrutura. A análise de EDS confirma que esta fase dissolveu altas concentrações de Fe, Mn e V, como pode ser observado na tabela inserida na Figura 4.28c. Além disso, é importante notar que a maioria das partículas refinadas  $\sim 100$  nm da fase- $\alpha$  exibiram uma morfologia quase-esférica. Por outro lado, as partículas grosseiras desta fase apresentaram um tamanho médio de  $\sim 1$   $\mu\text{m}$  e morfologia polidral. Os padrões de SAED da matriz de Al-CFC e da fase- $\alpha$ , indexados nos eixos de zona Al-[103] e  $\alpha$ -[305] são mostrados nas Figuras 4.28d e 4.28e, respectivamente. O padrão  $\alpha$ -[305] mostra que esta partícula pertence à variante Im3 e confirma que a estrutura cristalina da fase- $\alpha$  é visivelmente mais complexa do que o padrão Al-[103] da matriz de Al-CFC.

A Figura 4.29 mostra o padrão de DRX do depósito, confirmando a presença de todas as fases indicadas anteriormente na microestrutura deste material na Figura 4.28b. Este resultado também corrobora com o padrão de SAED e confirma que os principais picos da fase- $\alpha$  aproximante de quasicristal são consistentes com a variante cúbica de corpo centro (Im3 - parâmetro de rede  $a = 1,26$  nm) desta fase.

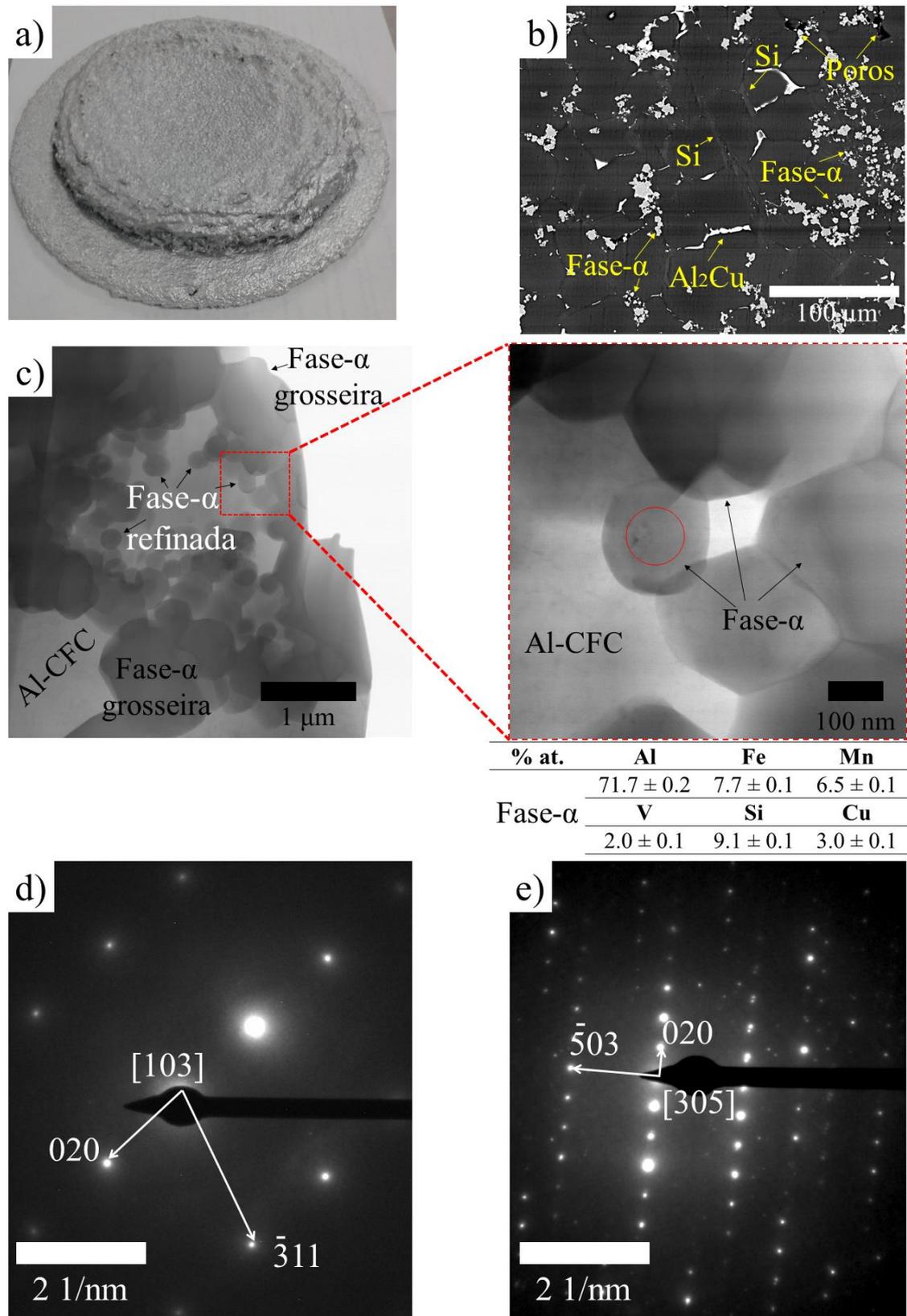


Figura 4.28 – Caracterização estrutural em diferentes escalas: (a) Depósito Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0,3V produzido pelo processo de CS; (b) Microestrutura do

depósito obtida por MEV em BSE; (c) Microestrutura do depósito obtida por MET de campo claro mostrando a morfologia e tamanho da fase- $\alpha$  aproximante de quasicristal; (d) Padrão de SAED da matriz de Al-CFC indexado no eixo de zona Al-[103]; e (e) Padrão de SAED indexado no eixo de zona  $\alpha$ -[305], mostrando que está partícula pertencente à variante Im3. A tabela inserida mostra a composição, obtido por microanálise de EDS, da fase- $\alpha$  formada no depósito (indicada pelo círculo vermelho).

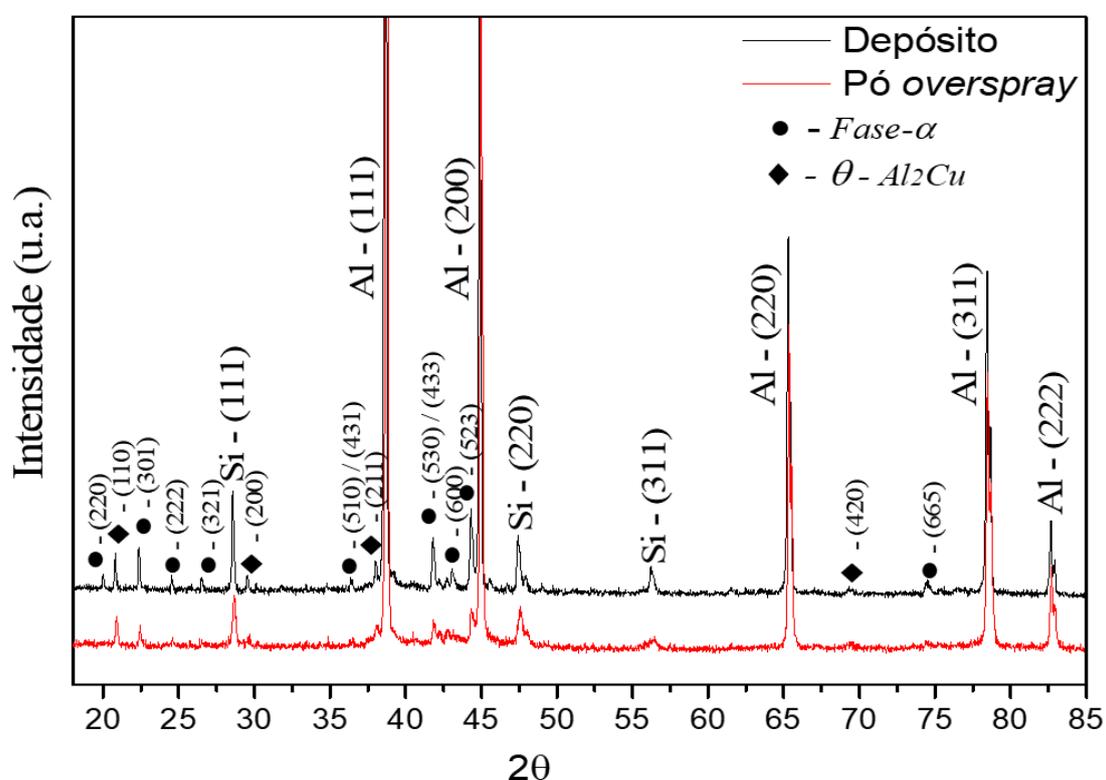


Figura 4.29 – Padrão de DRX com identificação das fases presentes no depósito e no pó overspray Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0,3V.

Para confirmar a estabilidade da fase- $\alpha$  primária e determinar sua temperatura de formação na liga Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0,3V, análises de DSC foram realizadas. A Figura 4.30 mostra a curva de DSC do depósito, obtida em uma taxa de resfriamento de 5 °C / min. Como esperado, pode-se observar que existem quatro picos exotérmicos, indicados por (1) até (4), durante a solidificação desta liga. A reação 1 mostra que a temperatura de início de

formação da fase- $\alpha$  primária é em torno de 655 °C, que é ligeiramente maior do que a temperatura prevista (642 °C) pelos cálculos termodinâmicos, mostrados anteriormente na Figura 4.26b. Reações 2, 3 e 4, indicadas na Figura 4.30, correspondem a formação da matriz de Al-CFC, Si e da fase  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu, respectivamente. Estes quatro eventos entálpicos que ocorrem durante a solidificação da liga Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0,3V estão de acordo com as análises DSC de outros autores que estudaram a formação da fase- $\alpha$  em ligas Al-Si-Cu-(Fe) [78,164].

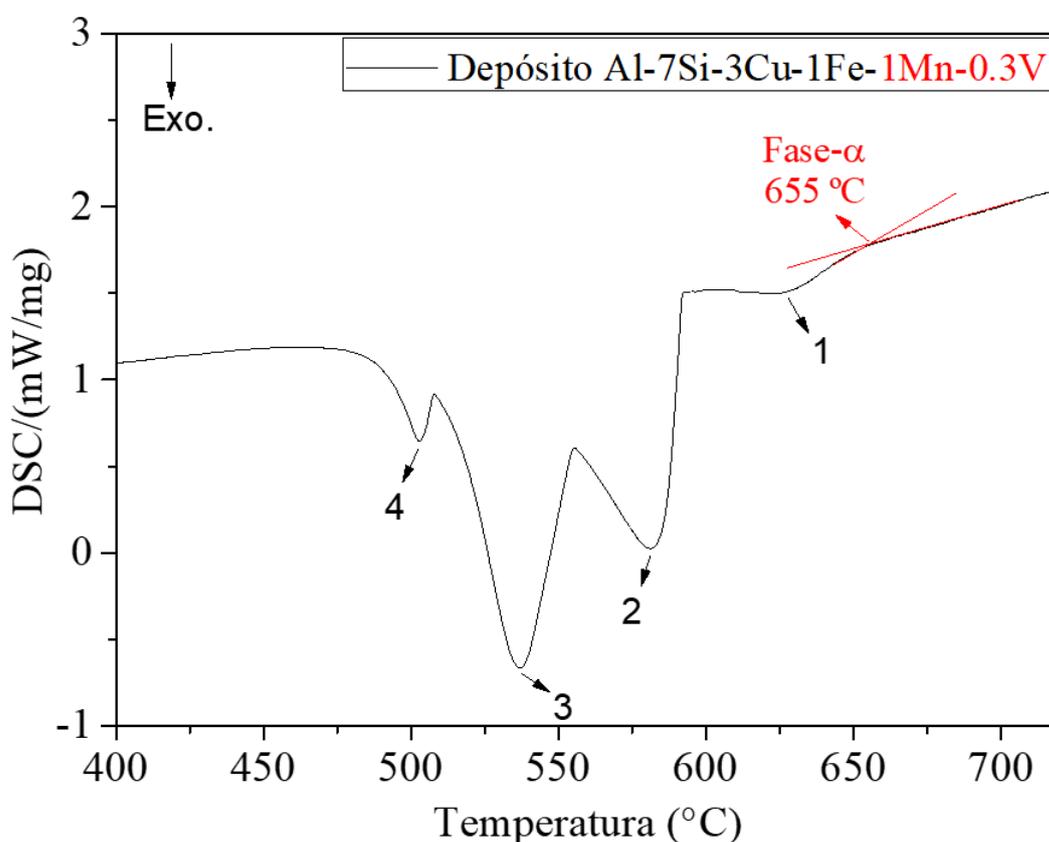


Figura 4.30 – Curva de DSC da liga Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0,3V obtidas em uma taxa de resfriamento de 5 °C / min.

Os resultados da curva de DSC acima também corroboram com o caminho de solidificação calculado pelo software Thermo-Calc®, como mostrado na Figura 4.26b. Após análises cuidadosas, apenas a formação da fase- $\beta$  e da fase binária Al<sub>21</sub>V<sub>2</sub> não foram observadas na liga experimental. Isso ocorreu

devido à composição química desta liga reciclada ter sido ajustada neste trabalho para formar preferencialmente a fase- $\alpha$  primária. A formação primária desta fase faz com que o Fe e V disponíveis no metal líquido sejam consumidos por ela e, conseqüentemente, a formação das fases mencionadas acima são evitadas.

Para se buscar uma melhor compreensão sobre a microestrutura final do depósito, uma análise estrutural do pó *overspray* foi realizada. Conforme pode ser observado na Figura 4.31, a microestrutura é formada por uma matriz celular/dendrítica de Al-CFC com pequenas partículas quase-esféricas da fase- $\alpha$  primária homogêneas distribuídas nos contornos dos grãos. Algumas fases formadas pela reação eutética também podem ser observadas nas regiões interdendríticas, sendo o Si e a fase  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu. Estas observações microestruturais corroboram com o padrão de DRX do pó *overspray*, mostrado na Figura 4.29. Além disso, comparando os padrões de DRX do pó com o do depósito, pode-se perceber que nenhuma nova fase foi detectada na microestrutura final do depósito, confirmando mais uma vez a alta estabilidade das fases presentes.

A partir destes resultados, é possível verificar que as partículas primárias da fase- $\alpha$  apresentam características morfológicas uniformes na microestrutura do pó *overspray*. No entanto, diferentes morfologias (quase esférica / poligonal) e tamanhos de partícula (variando de 60 nm a 1  $\mu$ m) desta fase puderam ser observadas na microestrutura final do depósito, como foi mostrado pelas imagens de MET na Figura 4.28c. Essa falta de homogeneidade morfológica da fase- $\alpha$  pode ser explicada por um modelo de solidificação que está sendo validado em diferentes sistemas metálicos processados por CS [152,153,203]. Esses estudos mostraram que a evolução da microestrutura durante o processo de CS ocorre em duas etapas diferentes: durante a atomização e durante a deposição. Na primeira etapa, uma distribuição de gotas, com diferentes tamanhos e condições de solidificação (sólidas, semissólidas ou líquidas), é criada pela atomização do gás e, em seguida, impulsionada contra o substrato, como mostra o esquema na Figura 4.32.

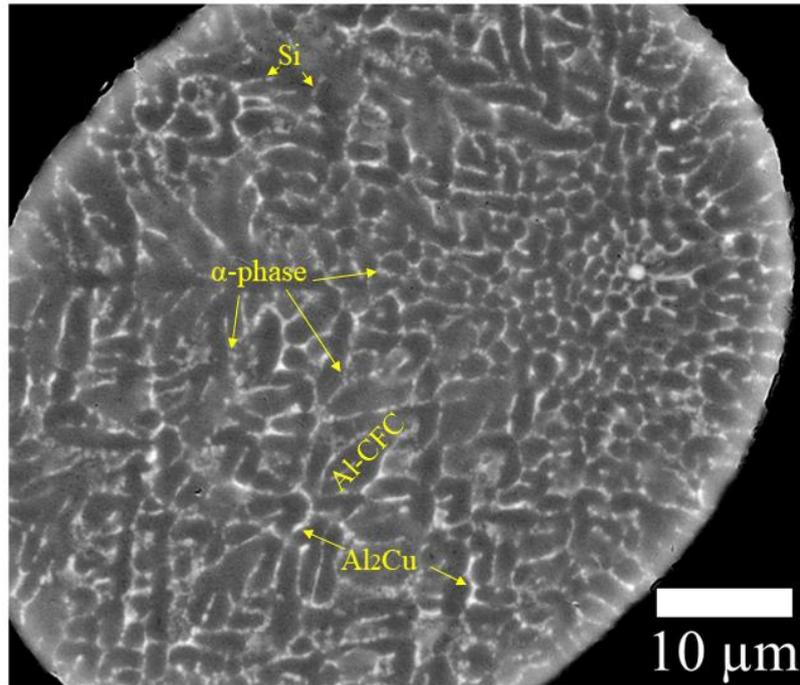


Figura 4.31 – Microestrutura do pó overspray obtida por MEV em BSE.

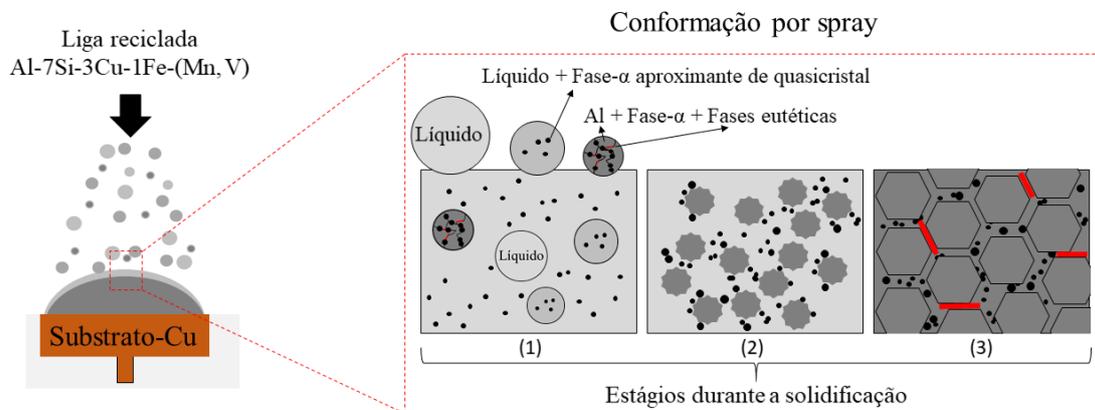


Figura 4.32 – Diagrama esquemático dos estágios de solidificação do depósito Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0,3V produzido por conformação por spray.

As gotas menores e completamente solidificadas são formadas em altas taxas de resfriamento, levando à formação de uma microestrutura refinada. Este efeito de refino foi otimizado ainda mais para a fase- $\alpha$  a partir das adições combinadas de Mn e V, conforme discutido na subseção 4.2.2. Isto corrobora com a análise microestrutural do pó overspray, mostrado na Figura 4.31. No entanto, durante a segunda etapa, essas gotas sólidas menores combinadas

com as gotas maiores, completamente líquidas ou semissólidas, alcançam a zona de deposição, como mostra o primeiro (1) estágio na Figura 4.32.

Em sequência, todas as gotas sólidas ou semissólidas são parcialmente refundidas e um estado de equilíbrio térmico é rapidamente alcançado na zona de deposição, como esquematizado no estágio 2 da Figura 4.32. Segundo o modelo de solidificação [152,153], a temperatura de equilíbrio neste estágio 2 deve permanecer entre as temperaturas *Solidus* e *Liquidus* da liga para que se consiga produzir um depósito com um baixo nível de porosidade. Finalmente, no estágio 3 mostrado na Figura 4.32, a zona de deposição é lentamente resfriada e a solidificação do líquido remanescente ocorre em condições próximas do equilíbrio. Diante disto, duas hipóteses podem ser levantadas para ocorrer neste terceiro estágio. Primeira, os elementos de transição Fe, Mn e V, presentes no líquido remanescente, irão formar novos núcleos da fase- $\alpha$  estável. Segunda, estes elementos participarão do crescimento de alguns núcleos da fase- $\alpha$  formados nos estágios anteriores. Neste trabalho, pode-se verificar que estes elementos contribuíram para o crescimento de algumas partículas-primárias da fase- $\alpha$ , sendo esta hipótese corroborada pelas diferentes características morfológicas observadas na Figura 4.28c.

Outro aspecto a ser destacado na microestrutura final do depósito é que, devido à taxa de resfriamento lenta na zona de deposição, os núcleos da fase- $\alpha$  livres e dispersos dentro da fase líquida são empurrados lateralmente pela frente de solidificação da matriz de Al-CFC, como mostrado na Figura 4.32. A confirmação disto pode ser observada na Figura 4.28c, que mostra que as partículas primárias da fase- $\alpha$  são aprisionadas no líquido interdendrítico que se solidifica posteriormente, no final da solidificação, para formar as fases eutéicas Si e  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu.

Com o objetivo de alcançar uma melhor distribuição das partículas da fase- $\alpha$  e também de reduzir o nível de porosidade na microestrutura do depósito, este material foi conformado mecanicamente e os resultados serão apresentados a seguir.

#### 4.2.4 Caracterização microestrutural do depósito após forjamento rotativo (FR) e tratamento térmico de globulização das partículas de Si (TT)

A Figura 4.33a mostra a microestrutura do depósito Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0,3V processado por CS + FR. Pode-se observar que as fases localizadas nos contornos dos grãos da matriz de Al-CFC foram melhores distribuídas na microestrutura do depósito após o FR. Verificou-se que o nível de porosidade inerente, também foi reduzido de  $1,8 \pm 0,4\%$  para cerca de  $0,7 \pm 0,2\%$  após este processo. Além disto, pode-se notar que esse processamento termomecânico quebrou as grandes placas de Si facetadas, as quais possuem um efeito deletério bastante conhecido para a ductilidade das ligas de Al.

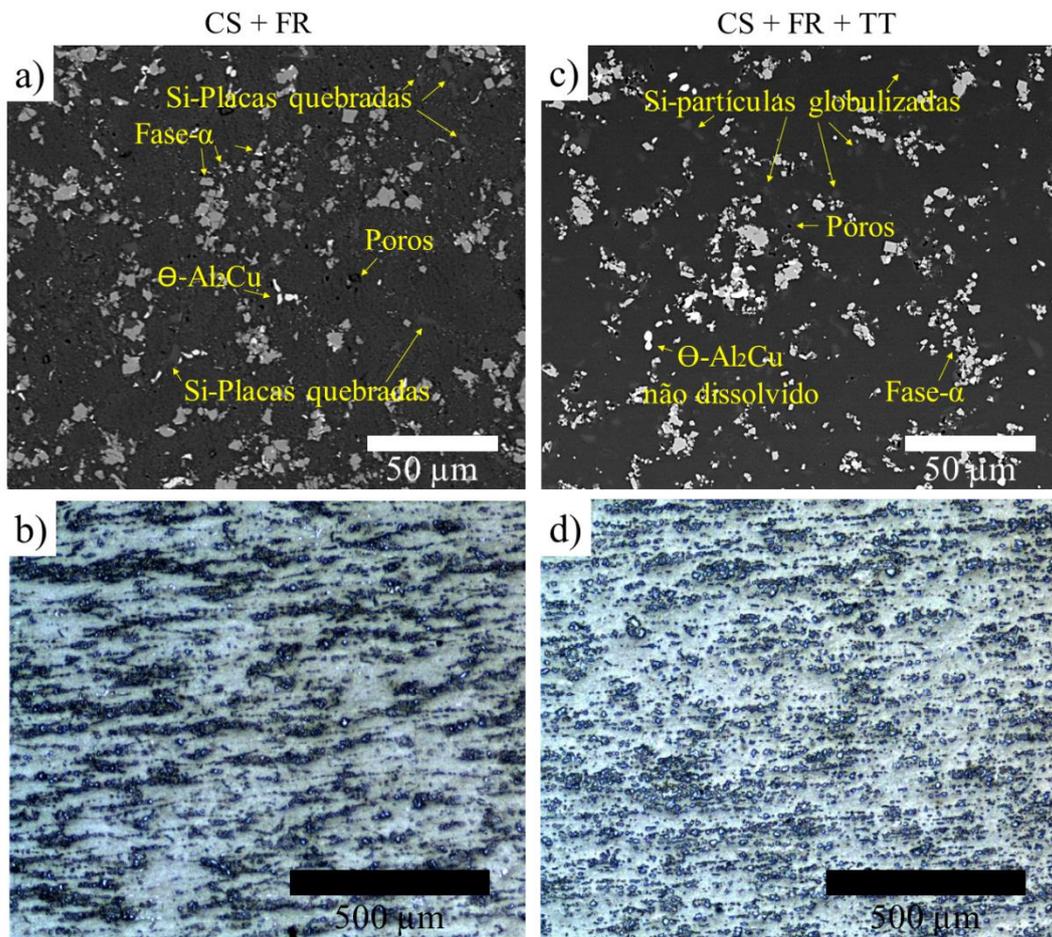


Figura 4.33 – Respectivas microestruturas das seções transversal (obtidas por MEV em BSE) e longitudinal (obtidas por MO) do depósito produzido por CS após: (a-b) o processamento de FR, mostrando as placas de Si quebradas e, (c-d) após TT, mostrando as partículas de Si globulizadas.

Como o Si eutético é a fase secundária em maior quantidade na liga Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0,3V, em torno de 7% em volume como calculado pelo CALPHAD na Figura 4.26b, sua morfologia e tamanho têm um papel fundamental na ductilidade de ligas Al-Si [204]. A partir destas preocupações, o tratamento térmico de globulização das partículas de Si foi realizado. Pode-se observar que a morfologia do Si eutético mudou de acicular para uma forma esférica, como mostra a Figura 4.33c. As micrografias óticas da seção longitudinal do depósito processado por CS + FR e CS + FR + TT são mostradas nas Figuras 4.33b e 4.33d, respectivamente. Uma estrutura de bandas pode ser observada em ambas as condições de processamento, que são alongadas na direção normal à carga aplicada pelo processo de FR. Os efeitos de todas essas modificações microestruturais adicionais, do ponto de vista das propriedades a tração, serão discutidos com maiores detalhes na próxima subseção.

#### **4.2.5 Resistência a tração**

##### **4.2.5.1 Comportamento a tração em temperatura ambiente**

Na tentativa de avaliar o efeito adicional das partículas de Si globulizadas, o comportamento à tração das duas condições de processamento, CS + FR e CS + FR + TT, foram comparados. A Figura 4.34 confronta as curvas de tração representativas destas duas rotas e a Tabela 4.7 apresenta as propriedades mecânicas resultantes, incluindo o limite de resistência a tração (UTS), a tensão de escoamento ( $YS_{0.2}$ ) e, principalmente, os valores notáveis de alongamento até à fratura ( $\epsilon$ ). Com base nestes resultados, pode-se verificar que quando o TT adicional foi realizado no depósito CS + FR, os valores de  $YS_{0.2}$ , UTS e  $\epsilon$  foram melhorados em torno de 5, 42 e 30%, respectivamente.

Com o intuito de avaliar os valores de resistência e ductilidade alcançados no presente trabalho, estes resultados foram comparados com trabalhos prévios realizados no grupo de pesquisa do PPGCEM/DEMa/UFSCar que processaram a liga reciclada 319, exatamente, pela mesma rota e equipamentos utilizados neste trabalho (CS + FR), como mostra a Tabela 4.8.

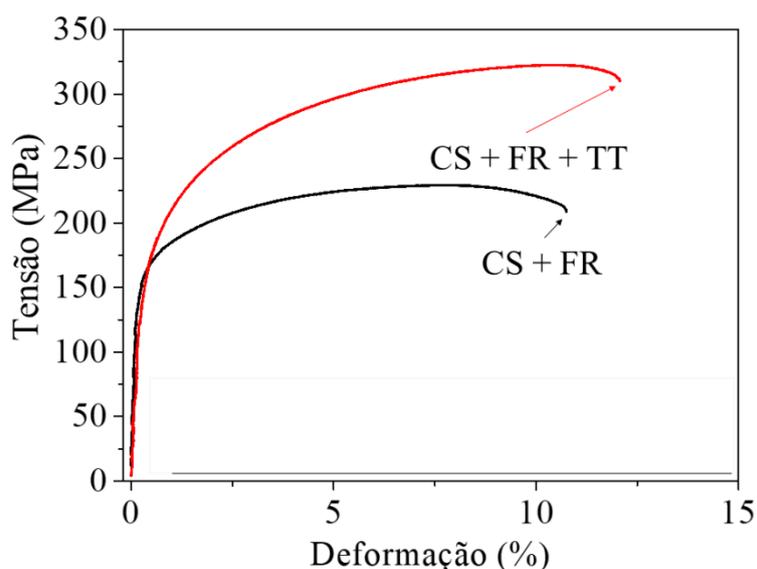


Figura 4.34 – Comportamento representativo das curvas tensão x deformação do depósito processado pelas rotas CS + FR e CS + FR + TT

Tabela 4.7 – Resistência mecânica sob tração em temperatura ambiente do depósito Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0,3V processado pelas rotas CS + FR e CS + FR + TT

Rota de processamento	Tensão de escoamento a 0.2% (MPa)	Limite de resistência a tração (Mpa)	Alongamento até a fratura (%)
CS + FR	163 ± 1	222 ± 11	10 ± 2
CS + FR + TT	172 ± 9	316 ± 9	13 ± 1

Pode-se observar na Tabela 4.8 que os valores de alongamento à fratura reportados nos trabalhos anteriores variam entre 5 e 7,5% [150,151,205]. Estes valores são significativamente maiores quando comparados à ductilidade limitada (~ 2%) da liga reciclada 319 fundida em moldes de areia [206]. No entanto, o valor em torno de 10% alcançado neste trabalho para a liga Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0,3V, mostra o efeito vantajoso das adições de Mn + V na modificação morfológica da fase- $\alpha$  primária.

Tabela 4.8 – Comparativo da resistência mecânica sob tração em temperatura ambiente do depósito Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0,3V e da liga com trabalhos prévios do grupo de pesquisa do PPGCEM/DEMa/UFSCar que processaram a liga reciclada 319 com altos teores de Fe pela mesma rota e equipamentos utilizados neste trabalho (CS + FR). As propriedades de tração típicas das ligas 319.0 e 319.0-T6 fundidas em molde de areia foram incluídas para comparação.

Liga	Rota	Porosidade	Tensão de escoamento a 0.2% (MPa)	Limite de resistência a tração (Mpa)	Alongamento até a fratura (%)	Referência
Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0.3V	CS + FR	0.7 ± 0.2	163 ± 1	222 ± 11	10 ± 2	Este trabalho
Al-5Si-3Cu-0.65Fe-0.13Mn	CS + FR	0.25 ± 0.24	185 ± 3.0	224 ± 1.0	5.9 ± 1.0	[205]
Al-6Si-3.7Cu-1.2Fe-0.4Mn	CS + FR	0.52 ± 0.30	197 ± 6.5	253 ± 7.0	6.4 ± 1.0	[205]
Al-6Si-3.5Cu-0.7Fe-0.1Mn	CS + FR	0.3 ± 0.2	176 ± 9	231 ± 7	7.5 ± 0.5	[150]
Al-5.5Si-3Cu-0.7Fe-0.1Mn	CS + FR	0.3 ± 0.3	185 ± 3	224 ± 1	5.9 ± 1.1	[150]
Al-6.3Si-3.8Cu-1.5Fe-0.05Mn	CS + FR	0.57 ± 0.50	198 ± 13.0	244 ± 5.0	5.3 ± 0.5	[151]
ASTM 319.0	FA		124	186	2.0	[206]
	FA + (T6)		164	250	2.0	

FA: Fundida em Areia

Conforme foi mostrado na Tabela 4.7, uma melhoria ainda maior na combinação de resistência ( $316 \pm 9$  MPa) e ductilidade ( $13 \pm 1\%$ ) desta liga reciclada processada por CS + FR + TT foi alcançada devido à globulização das partículas de Si. Adicionalmente, o TT realizado favoreceu a dissolução dos blocos grosseiros da fase  $\Theta$ -Al<sub>2</sub>Cu que estavam presentes nos contornos dos grãos, como mostra a Figura 4.33c. Isto favorece a formação de uma solução sólida supersaturada de Cu na matriz de Al-CFC, que também é responsável pela melhora adicional na resistência e ductilidade.

A Figura 4.35 mostra as superfícies de fratura da liga Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0,3V processada por ambas as rotas de processamento. Pode-se observar que ambas são caracterizadas por *dimples*, indicando que a liga sofre fratura dúctil. É bastante conhecido que a formação dos *dimples* ocorre a partir da nucleação, crescimento e coalescência de micro-vazios. Esta afirmação pode ser corroborada através de análises da seção longitudinal destes corpos de prova testados em tração passando pela superfície fraturada, como mostra a Figura 4.36. Pode-se notar a maior extensão do dano na sub-superfície fraturada da liga processada por CS + FR do que na liga processada por CS + FR + TT. Isso mostra que o TT adicional realizado na liga foi eficaz para reduzir as partículas aciculares de Si, que atuam como concentradoras de tensões. Essa menor quantidade de locais nos quais micro-vazios podem nuclear na liga processada por SF + RS + TT, mostrado nas Figuras 4.36(d-f), corrobora com a morfologia mais fina dos *dimples* na superfície de fratura, como mostrado nas Figura 4.35(c-d).

Um segundo aspecto importante que pode ser observado nas microestruturas apresentadas na Figura 4.36 são as partículas de segunda fase orientadas na seção longitudinal dos corpos de prova testados em tração. Este bandejamento na microestrutura é geralmente observado em ligas de Al que contêm partículas de segundas fases com durezas e tensões de fluxo diferentes após a conformação mecânica, como mostram as referências [207,208]. Frente a isto, a matriz de Al-CFC dúctil provavelmente se deformou mais do que a fase- $\alpha$  primária mais dura ( $\sim 900$  HV<sub>0,01</sub> [138]) e as partículas de Si. Além disso, comparando as Figuras 4.36a e 4.36d, pode-se notar que a microestrutura em

bandas é mais claramente observada na liga processada por CS + FR + TT do que na liga processada apenas por CS + FR. Como as partículas de Si globulizadas foram as principais alterações microestruturais após o TT adicional, isso pode estar associado a uma menor concentração de tensões nesta fase, favorecendo um alinhamento adicional desses reforços na direção de tração.

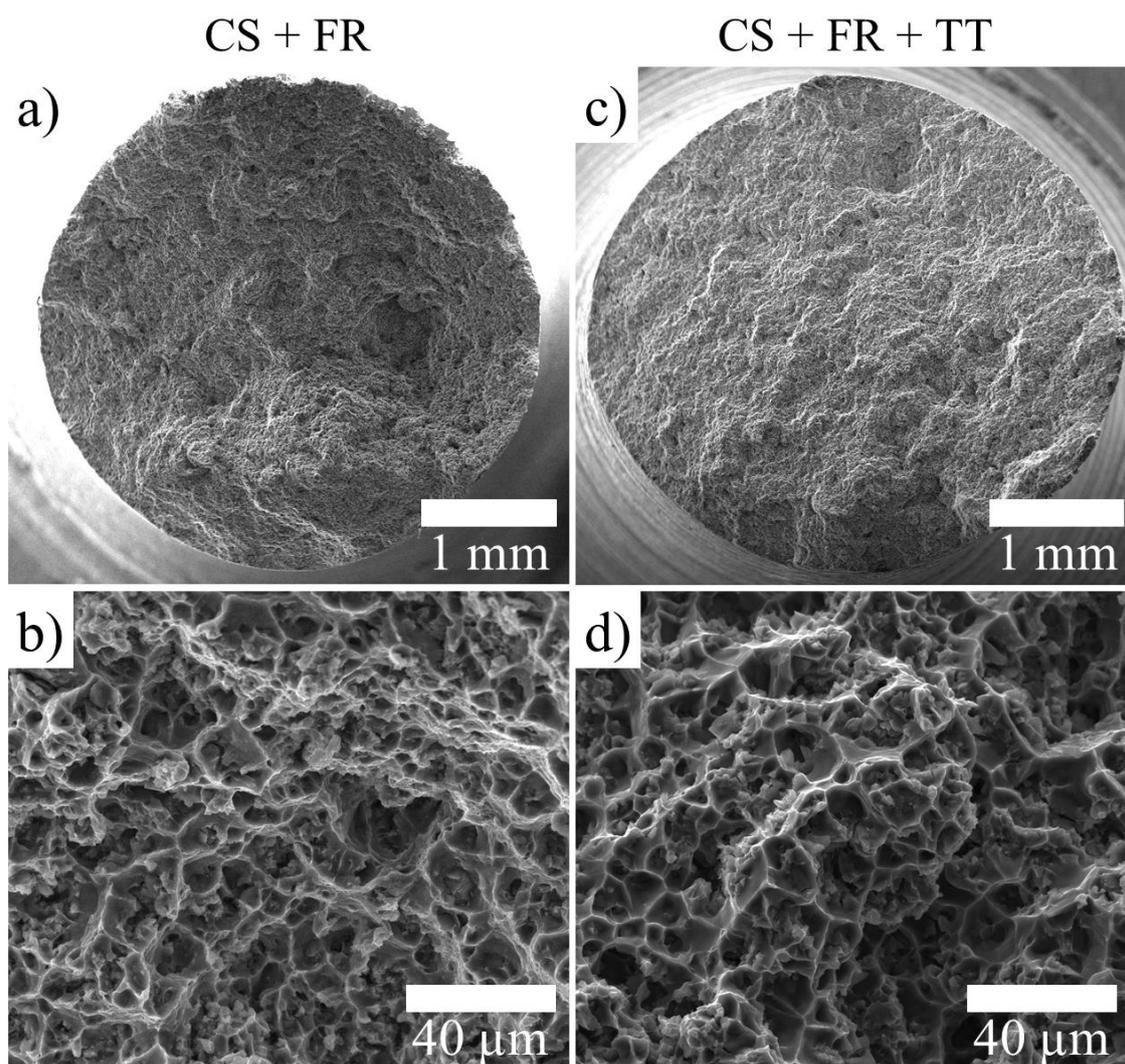


Figura 4.35 – Imagens de MEV em SE das superfícies de fratura da liga Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0,3V processada por: (a-b) CS + FR, e (c-d) CS + FR + TT, após testada em tração à temperatura ambiente.

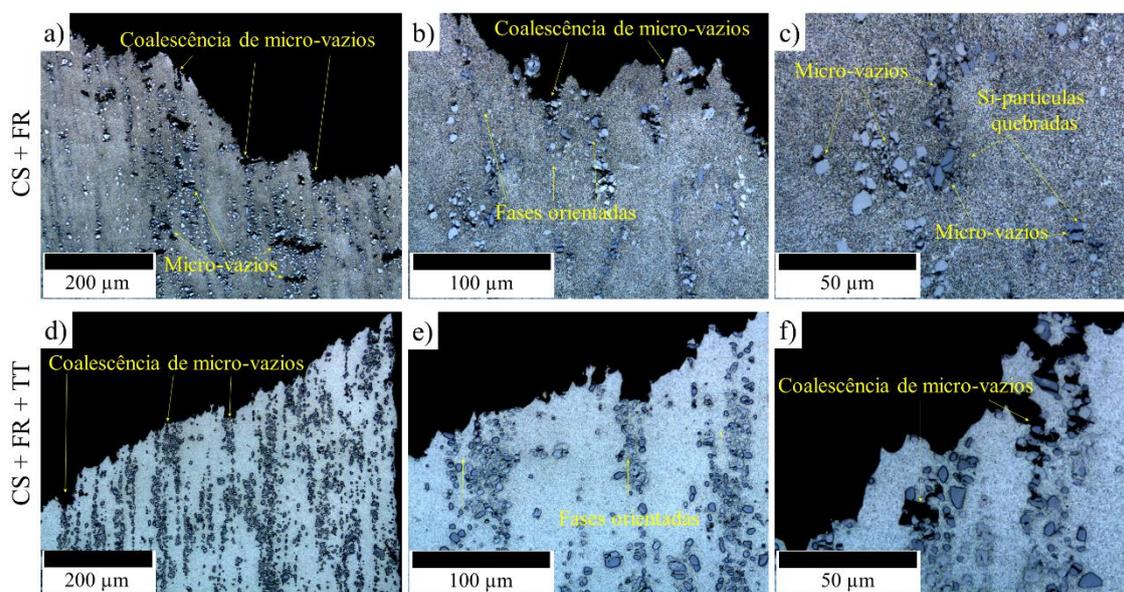


Figura 4.36 – Micrografias óticas mostrando a microestrutura abaixo da superfície fraturada em temperatura ambiente da liga Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0,3V processada por: (a-c) CS + FR, e (d-f) CS + FR + TT.

#### 4.2.5.2 Comportamento a tração em altas temperaturas

Conforme mencionado na seção de materiais e métodos, antes dos ensaios de tração em altas temperaturas serem realizados, os corpos de prova foram termicamente expostos por 100 horas em suas respectivas temperaturas de ensaio (150, 250 e 350 °C). O intuito deste procedimento foi eliminar o efeito de qualquer coalescência/precipitação que possa acontecer na liga durante os ensaios em altas temperaturas. Portanto, a microestrutura e a dureza da liga, após este longo período de exposição térmica, foram caracterizadas antes dos testes.

As Figuras 4.37(a-c) mostram as microestruturas da liga Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0,3V processada por CS + FR + TT após serem expostas termicamente por 100 h à: 150, 250 e 350 °C, respectivamente. Nota-se na Figura 4.37a que a presença das fases ricas em Cu não é facilmente observada. No entanto, a formação da fase  $\Theta$ -Al<sub>2</sub>Cu é claramente observada primeiro nos contornos dos grãos e, em seguida, homoganeamente distribuída no interior dos grãos, como mostram as Figuras 4.37b e 4.37c, respectivamente. Todos estes eventos de dissolução/precipitação da fase  $\Theta$ -Al<sub>2</sub>Cu impactam diretamente as propriedades

mecânicas destas ligas. A confirmação disto pode ser observada através das medidas de dureza HB realizadas em cada uma destas condições: sem e após exposição térmica em diferentes temperaturas (150, 250 e 350 °C) por 100 h. Nota-se que esta propriedade variou entre os valores de 94 e 61 HB após a exposição térmica entre 150 e 350 °C. Estes resultados corroboram com os valores típicos de dureza reportados na referência [209] que estudou o comportamento desta propriedade para a liga de fundição 319 em diferentes condições de TT. Portanto, como mostrado na Figuras 4.37, essa redução em torno de 30% pode ser associada à precipitação e ao espessamento das partículas de  $\Theta$ -Al<sub>2</sub>Cu no interior dos grãos de Al-CFC.

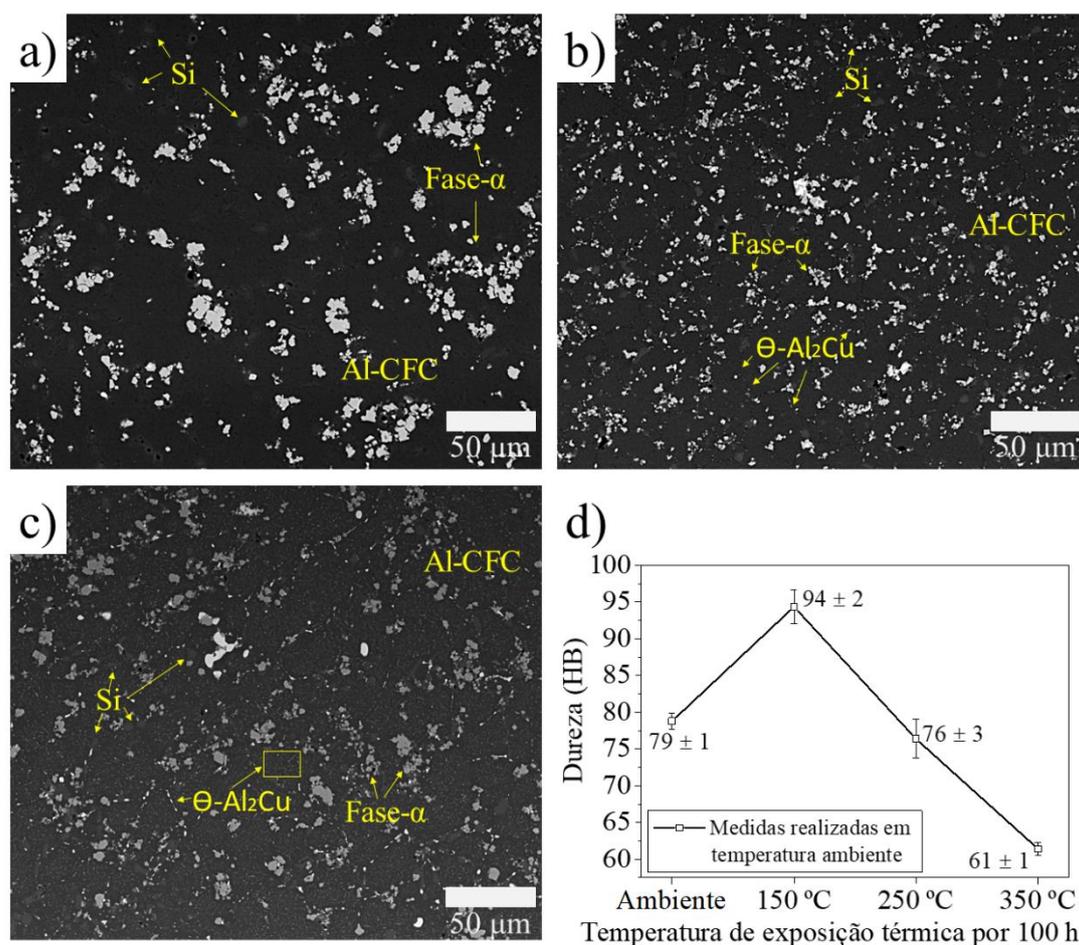


Figura 4.37 – Respectivas microestruturas (obtidas por MEV em BSE) da liga Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0,3V processada por CS + FR + TT após serem expostas termicamente por 100 h à: (a) 150, (b) 250 e (c) 350 °C; (d) Valores de dureza HB medidas nas diferentes condições térmicas desta liga.

A Figura 4.38 apresenta as curvas representativas de tensão x deformação, mostrando a evolução das propriedades de tração medidas para o depósito processado por CS + FR + TT em função da temperatura do ensaio. Para fins de comparação, os valores disponíveis na literatura [54,210] típicos das propriedades de tração em altas temperaturas da liga 319.0 foram plotados juntos com os valores médios obtidos neste trabalho, como mostra a Figura 4.39. Inicialmente, pode-se destacar a combinação melhorada de resistência e ductilidade alcançada pela liga Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0,3V. Observa-se que os valores de  $YS_{0.2}$  e UTS são ligeiramente melhorados entre a temperatura ambiente e 150 °C. Além disso, o valor notável em torno de 13% no alongamento até a fratura permaneceu quase inalterado nas temperaturas abaixo de 250 °C. Estes resultados reforçam os efeitos vantajosos da adição combinada de Mn + V no controle da microestrutura e na formação das partículas primárias da fase- $\alpha$  resistentes ao crescimento.

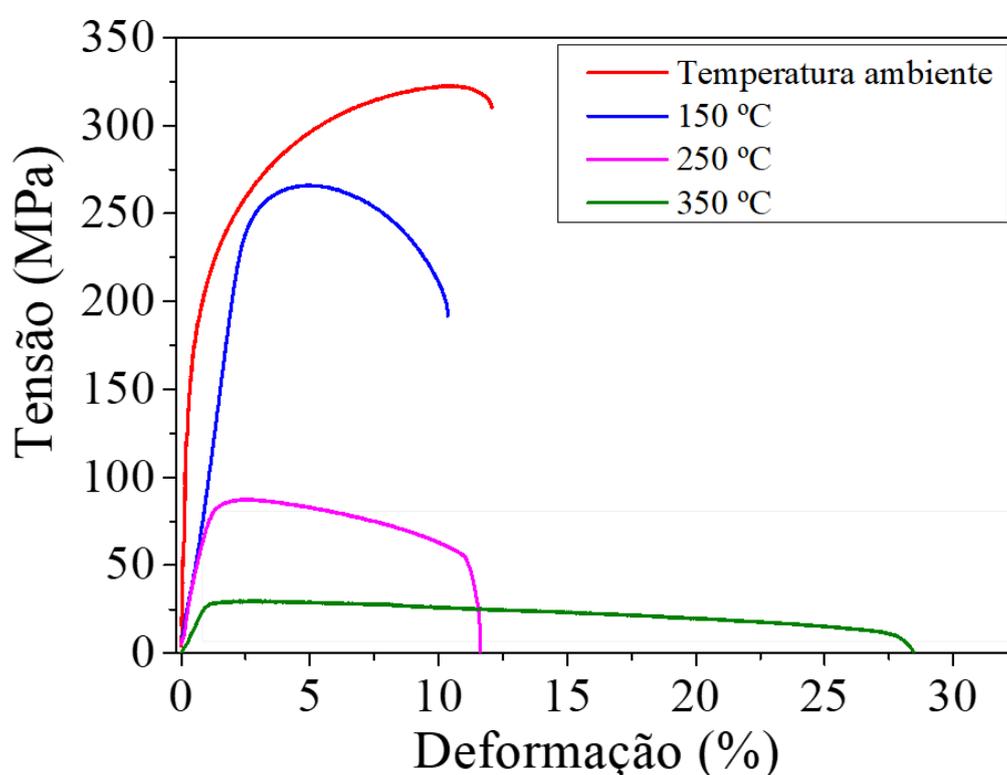


Figura 4.38 – Comportamento representativo das curvas tensão x deformação do depósito processado pelas rotas CS + FR + TT quando ensaiado nas diferentes temperaturas.

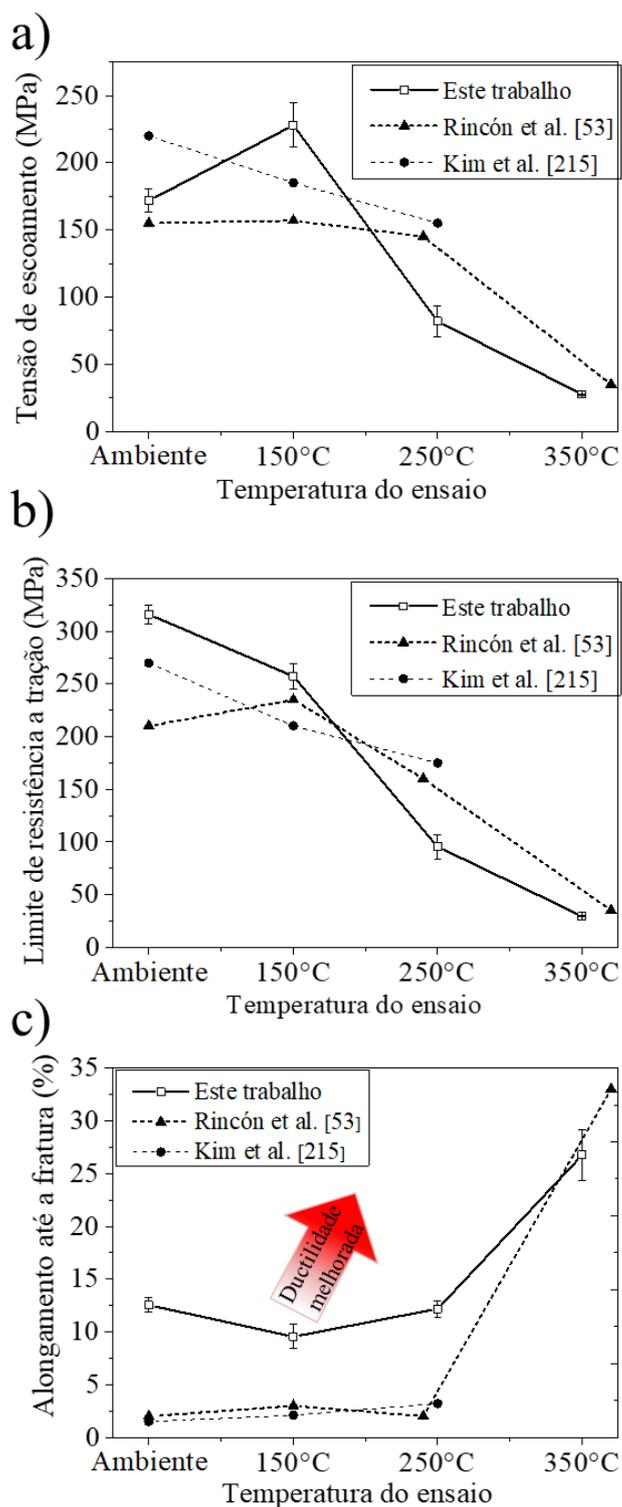


Figura 4.39 – Propriedades mecânicas em altas temperaturas da liga Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0,3V processada por CS + FR + TT. Valores: (a)  $YS_{0.2}$ , (b) UTS e (c)  $\epsilon$ . Os valores disponíveis na literatura típicos das propriedades de tração em altas temperaturas da liga 319.0 fundida por gravidade em molde permanente foram incluídos para comparação.

A Figura 4.40 mostra as superfícies de fratura dos corpos de prova fraturados a 150, 250 e 350 °C. Pode-se observar que todas as superfícies mostraram o desenvolvimento de múltiplos *dimples*, indicando fratura dúctil. Nota-se também que a morfologia dos *dimples* muda para uma forma mais fina e profunda em função do aumento da temperatura, que é associado à maior ductilidade da matriz de Al-CFC [211].

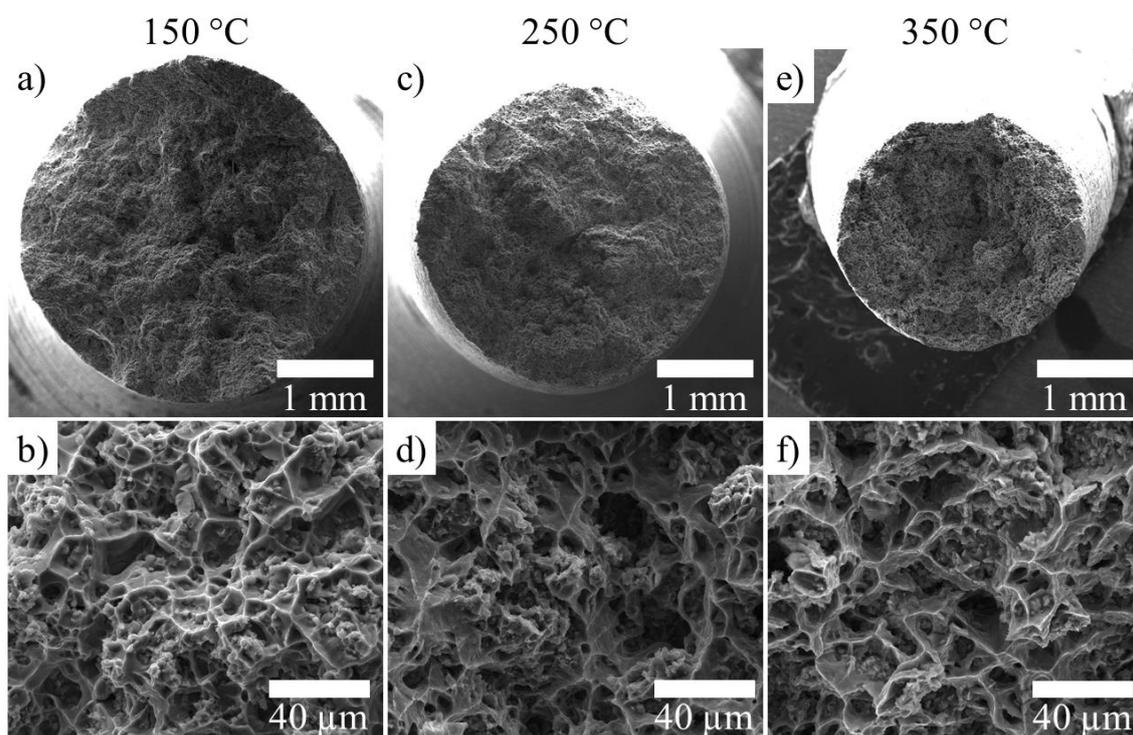


Figura 4.40 – Imagens de MEV em SE das superfícies de fratura da liga Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0,3V processada por CS + FR + TT após ensaio de tração realizado em: (a-b) 150 °C, (c-d) 250 °C e (e-f) 350 °C.

Para observar o mecanismo de formação dos *dimples*, a seção longitudinal destes corpos de prova, passando pela superfície fraturada, também foram analisadas, como mostra a Figura 4.41. Como esperado, as microestruturas apresentam uma estrutura em bandas e com micro-vazios sendo nucleados em torno das partículas de segundas fases mais duras.

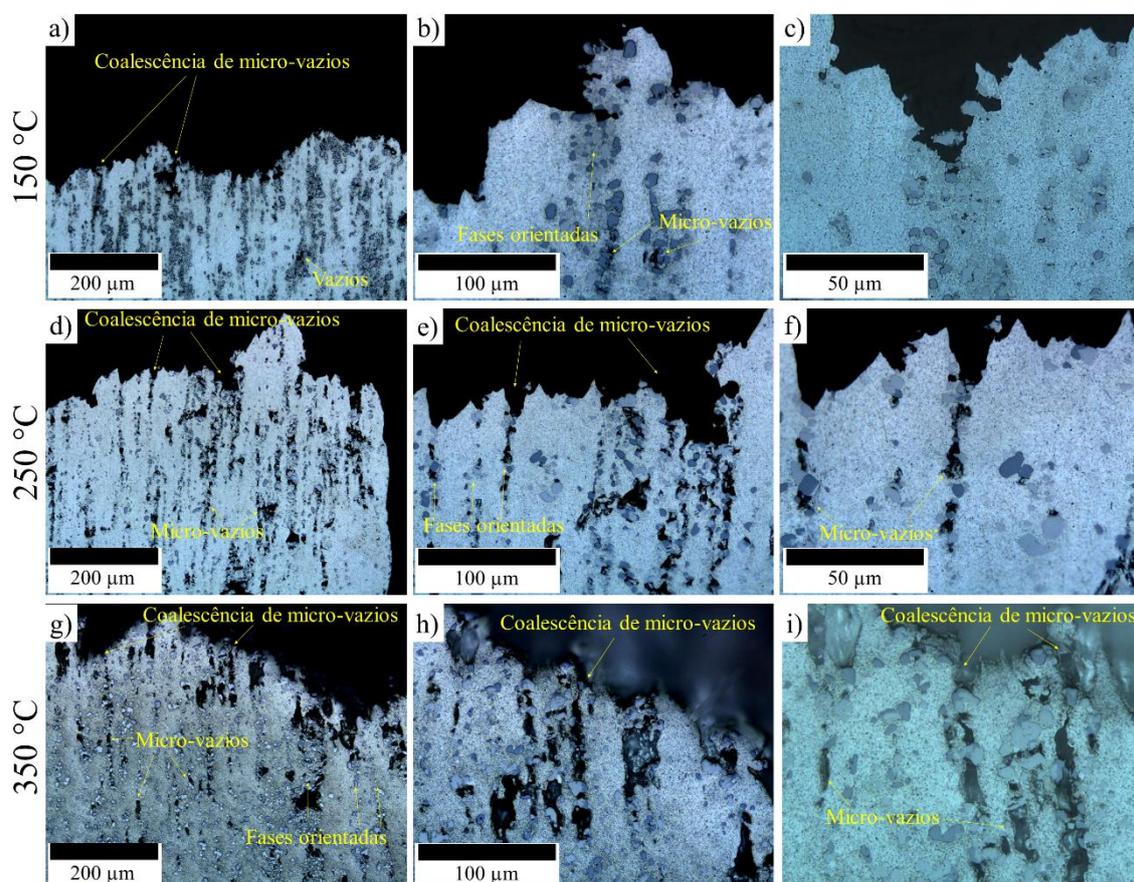


Figura 4.41 – Micrografias óticas mostrando a microestrutura abaixo da superfície de fratura da liga Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0,3V processada por CS + FR + TT e ensaiada à: (a-c) 150 °C, (d-f) 250 °C e (g-i) 350 °C.

Os resultados obtidos aqui mostram que, a partir de adições de Mn + V e da rota de processamento CS + FR + TT, é possível reciclar ligas à base de Al-Si contendo alto teor de Fe com combinações de resistência e ductilidade melhoradas até 250 °C. É importante destacar que, pensando em aplicações industriais, os conhecimentos adquiridos com este trabalho em escala laboratorial, podem facilmente serem transferidos para escalas industriais.



## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

A principal contribuição deste trabalho, do ponto de vista tecnológico, foi no sentido de destacar a importância funcional da fase- $\alpha$  aproximante de quasicristal. Foi mostrado que, a partir do controle morfológico e da distribuição desta fase, é possível adequar racionalmente a microestrutura de ligas de Al recicladas contendo altos teores de Fe visando otimizar propriedades mecânicas diferentes. Visualizou-se que partículas grandes da fase- $\alpha$  podem servir para melhorar a resistência ao desgaste. Por outro lado, partículas esféricas e refinadas desta mesma fase podem servir para melhorar a combinação de resistência e ductilidade de ligas recicladas à base de Al-Si.

Do ponto de vista ambiental, foi mostrado que há uma grande vantagem energética e ecológica nos materiais desenvolvidos neste trabalho, uma vez que foi utilizado a liga reciclada Al-7Si-3Cu-1Fe como matéria prima. Pode-se constatar que é possível controlar a microestrutura destas ligas de Al contaminadas com Fe e agregar valor a esses materiais estratégicos.

As conclusões científicas feitas a partir das duas etapas realizadas neste trabalho são divididas em dois sub-tópicos seguindo a ordem utilizada na discussão dos resultados.

### 5.1 Design 01 - Caracterização estrutural e comportamento tribológico do AGF

- O AGF foi constituído por duas camadas metalurgicamente ligadas (A e B) que mostraram propriedades químicas e mecânicas distintas. A camada A é composta principalmente por 53,4% em volume de fase- $\alpha$  aproximante de quasicristal homogeneamente distribuída em uma matriz de Al-CFC. A camada B apresenta uma microestrutura típica de ligas hipo-eutéticas Al-Si.
- Duas estruturas variantes da fase- $\alpha$  primária foram encontradas neste trabalho. Uma variante cúbica de corpo centrado (grupo espacial  $Im\bar{3}$  e parâmetro de rede  $a = 1,26$  nm) e uma cúbica primitiva (grupo espacial  $Pm\bar{3}$  e parâmetro de rede  $a = 1,269$  nm)

- A presença de reflexões de alta intensidade no eixo de zona  $\alpha$ -[111] da fase- $\alpha$  primária confirmam que esta fase é um aproximante de quasicristal.
- As microdurezas das partículas primárias da fase- $\alpha$  apresentaram um valor médio de 909 HV e tiveram uma influência significativa na macrodureza da camada A em comparação com a camada adjacente B.
- Em temperatura ambiente, a camada A garantiu baixos valores de coeficiente de atrito, em torno de 0,2. Esses valores foram comparáveis aos de revestimentos totalmente quasicristalinos sob condições de deslizamento sem lubrificação. A taxa de desgaste específica da camada A foi cerca de uma ordem de magnitude menor do que a da camada B em temperatura ambiente ( $1,2 \times 10^{-4}$  versus  $2,7 \times 10^{-3}$  mm<sup>3</sup> / Nm, respectivamente) e três ordens de magnitude menor à 300 °C ( $2,3 \times 10^{-5}$  versus  $2,8 \times 10^{-2}$  mm<sup>3</sup> / Nm, respectivamente). O comportamento de atrito e desgaste da camada B mostrou valores semelhantes aos relatados para ligas hipoeutéticas de Al-Si em regime de desgaste suave. A camada A exibiu uma resistência ao desgaste superior a maioria das ligas de Al, incluindo as totalmente quasicristalinas.
- Um comportamento de três estágios na curva de coeficiente de atrito da camada A foi observado nos ensaios realizados em altas temperaturas. A formação de uma tribo-camada de óxido compacta, rica em Al e contendo partículas muito refinadas da fase- $\alpha$ , foi associada a uma redução no atrito da camada A (primeiro estágio). O comportamento típico das curvas de atrito no segundo e terceiro estágios foi associado ao desgaste da esfera de aço cromo. Os valores de atrito da camada A foram significativamente menores em comparação à camada B, que apresentou altos valores de COF quando a temperatura subiu da temperatura ambiente para 300 °C.
- Os mecanismos de desgaste atuantes nas diferentes temperaturas foram estabelecidos para a camada A. Crateras e microcortes ao longo da direção de deslizamento na superfície desgastada revelaram que delaminação e o desgaste abrasivo foram os mecanismos atuantes em temperatura ambiente. O ensaio a 100 °C resultou em desgaste abrasivo

leve. Para os ensaios a 200 e 300 °C, ocorreu uma combinação de desgaste abrasivo, desgaste oxidativo, desgaste por fadiga e delaminação.

- Os principais mecanismos de degradação da camada B foram delaminação e adesão. A nucleação de várias macrotrincas ocorreram a partir da fratura das partículas de Si, independentemente da temperatura do ensaio tribológico.

## **5.2 Design 02 – Controlando a morfologia da fase- $\alpha$ aproximante de quasicristal**

- A adição individual de Mn estabilizou a formação primária da fase- $\alpha$  aproximante de quasicristal. A morfologia e o tamanho das partículas desta fase foram uma função da taxa de resfriamento.
- A adição individual de V favoreceu a formação metaestável de uma alta fração volumétrica de partículas quase-esféricas da fase- $\alpha$  primária e com dimensões sub-micrométricas. Em baixas taxas de resfriamento, ocorreu a formação estável da fase- $\beta$ .
- Partículas estáveis e refinadas da fase- $\alpha$  foram obtidas na microestrutura da liga Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0,3V usando o processo de conformação por spray. A estrutura do depósito foi formada por uma matriz de Al-CFC, caracterizada por grãos equiaxiais, com as partículas refinadas da fase- $\alpha$  homogeneamente distribuídas nos contornos dos grãos. Adicionalmente, grandes placas de Si facetadas e blocos da fase  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu coexistem nos contornos de grão.
- Os resultados obtidos usando cálculos termodinâmicos, MEV, DSC e DRX confirmam que nenhuma nova fase rica em Fe, Mn e V foi formada na liga Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0,3V.
- As observações microestruturais utilizando MET do depósito produzido por CS mostraram que as partículas primárias da fase- $\alpha$  apresentaram duas morfologias: quase-esférica (com tamanhos variando entre 60 a 100 nm) e poligonal (com tamanhos em torno de 1  $\mu$ m). Essa falta de

homogeneidade morfológica da fase- $\alpha$  primária foi atribuída às características de solidificação encontradas no processo de conformação por spray.

- Uma combinação melhorada de resistência e ductilidade até 250 °C foi alcançada para a liga Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0,3V processada por CS + FR + TT. A possibilidade de transferência destes conhecimentos para plantas em escala industrial, abre novas perspectivas para a reciclagem dessas ligas sem a adição de Al primário.

## 6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

O presente trabalho deixa algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Estudar a estrutura, os mecanismos de formação e crescimento e a interface da tribocamada de óxido formada na superfície da fase- $\alpha$  aproximante de quasicristal buscando entender seu efeito nas propriedades de atrito e adesão.
- Estudar o comportamento tribológico da liga Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0,3V processada por conformação por spray, visando identificar o papel das partículas refinadas da fase- $\alpha$  aproximante de quasicristal nos valores de atrito e taxa de desgaste específica.
- Otimizar o processamento desta liga, otimizando os parâmetros de spray ou até mesmo selecionando outra rota de processamento para conseguir manter o tamanho das partículas da fase- $\alpha$  em uma escala nanométrica.
- Produzir a liga Al-7Si-3Cu-1Fe-0,3V por conformação por spray e verificar se a fase- $\alpha$  metaestável é mantida na microestrutura do depósito sem a adição de Mn.
- Processar a liga Al-7Si-3Cu-1Fe-1Mn-0,3V por processos de metalurgia do pó ou de manufatura aditiva.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] D. Apelian, Aluminum cast alloys: enabling tools for improved performance, North American Die Casting Association, 2009.
- [2] lea, Worldwide Trends in Energy Use and Efficiency, lea.Org. (2008) 93. doi:10.1016/j.cirp.2012.05.002.
- [3] W. Wei, Energy Consumption and Carbon Footprint of Secondary Aluminum Cast House, Royal Institute of Technology SE-100, 2013.
- [4] E. David, J. Kopac, Use of Separation and Impurity Removal Methods to Improve Aluminium Waste Recycling Process, Elsevier Ltd., 2015. doi:10.1016/j.matpr.2015.10.098.
- [5] S. Capuzzi, G. Timelli, Preparation and melting of scrap in aluminum recycling: A review, Metals (Basel). 8 (2018). doi:10.3390/met8040249.
- [6] G. Gaustad, E. Olivetti, R. Kirchain, Improving aluminum recycling: A survey of sorting and impurity removal technologies, Resour. Conserv. Recycl. 58 (2012) 79–87. doi:10.1016/j.resconrec.2011.10.010.
- [7] John A. S. Green, Aluminum recycling and processing for energy conservation and sustainability, ASM International, 2007.
- [8] John E. Hatch, Properties of Pure Aluminum, Handb. Alum. Vol.1 - Phys. Metall. Process. (2003) 200–241. doi:10.1361/appm1984p200.
- [9] L. Liu, A.M.A. Mohamed, A.M. Samuel, F.H. Samuel, H.W. Doty, S. Valtierra, Precipitation of  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi Phase platelets in Al-Si based casting alloys, Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci. 40 (2009) 2457–2469. doi:10.1007/s11661-009-9944-8.
- [10] Z. Ma, A.M. Samuel, H.W. Doty, S. Valtierra, F.H. Samuel, Effect of Fe content on the fracture behaviour of Al-Si-Cu cast alloys, Mater. Des. 57 (2014) 366–373. doi:10.1016/j.matdes.2014.01.037.
- [11] C.B. Basak, N. Hari Babu, Morphological changes and segregation of  $\beta$ -Al<sub>9</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> phase: A perspective from better recyclability of cast Al-Si alloys, Mater. Des. 108 (2016) 277–288. doi:10.1016/j.matdes.2016.06.096.
- [12] S. Murali, K.S. Raman, K.S.S. Murthy, Morphological studies on  $\beta$ -FeSiAl<sub>5</sub> phase in Al-7-Si-0.3Mg alloy with trace additions of Be, Mn, Cr, and

- Co, *Mater. Charact.* 33 (1994) 99–112. doi:10.1016/1044-5803(94)90072-8.
- [13] A. Warmuzek, G. Sieniawski, Processes of the formation of the Fe (Mn)-bearing intermetallic phases in the Al-Fe-(Mn)-Si alloys, *Adv. Mater. Sci.* 4 (2003) 81–91.
- [14] H. Becker, A. Leineweber, Approximate icosahedral symmetry of  $\alpha$ -Al(Fe,Mn,Cr)Si in electron backscatter diffraction analysis of a secondary Al-Si casting alloy, *Mater. Charact.* 141 (2018) 406–411. doi:10.1016/j.matchar.2018.05.013.
- [15] J.Y. Hwang, H.W. Doty, M.J. Kaufman, Crystallographic studies on the iron-containing intermetallic phases in the 319-type aluminium casting alloys, *Philos. Mag.* 88 (2008) 607–619. doi:10.1080/14786430801942970.
- [16] J.M. Dubois, Properties- and applications of quasicrystals and complex metallic alloys, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 6760–6777. doi:10.1039/c2cs35110b.
- [17] W. Wolf, B.O. Sitta, L.M. Martini, A.M. Jorge, C. Bolfarini, C.S. Kiminami, W.J. Botta, Effect of Cr addition on the formation of the decagonal quasicrystalline phase of a rapidly solidified Al-Ni-Co alloy, *J. Alloys Compd.* 707 (2017) 41–45. doi:10.1016/j.jallcom.2016.10.050.
- [18] N. Kang, Y. Fu, P. Coddet, B. Guelorget, H. Liao, C. Coddet, On the microstructure, hardness and wear behavior of Al-Fe-Cr quasicrystal reinforced Al matrix composite prepared by selective laser melting, Elsevier Ltd, 2017. doi:10.1016/j.matdes.2017.06.060.
- [19] K. Lee, J. Hsu, D. Naugle, H. Liang, Multi-phase quasicrystalline alloys for superior wear resistance, *Mater. Des.* 108 (2016) 440–447. doi:10.1016/j.matdes.2016.06.113.
- [20] W. Wolf, L.C.R. Aliaga, D.N. Travessa, C.R.M. Afonso, C. Bolfarini, C.S. Kiminami, W.J. Botta, Enhancement of Mechanical Properties of Aluminum and 2124 Aluminum Alloy by the Addition of Quasicrystalline Phases, *Mater. Res.* 19 (2016) 74–79. doi:10.1590/1980-5373-mr-2016-0088.
- [21] W. Wolf, R. Schulz, S. Savoie, C. Bolfarini, C.S. Kiminami, W.J. Botta, Structural, mechanical and thermal characterization of an Al-Co-Fe-Cr alloy

- for wear and thermal barrier coating applications, *Surf. Coatings Technol.* 319 (2017) 241–248. doi:10.1016/j.surfcoat.2017.03.066.
- [22] G. Koga, A.M.B. e Silva, W. Wolf, C.S. Kiminami, C. Bolfarini, W.J. Botta, Microstructure and mechanical behavior of Al<sub>92</sub>Fe<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>X<sub>3</sub> (X = Ce, Mn, Ti, and V) alloys processed by centrifugal force casting, *J. Mater. Res. Technol.* 3 (2019). doi:https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.12.022.
- [23] M. Warmuzek, Primary crystals of AlFeMnSi intermetallics in the cast AlSi alloys, *Arch. Metall. Mater.* 62 (2017) 1659–1664. doi:10.1515/amm-2017-0254.
- [24] T. Gao, Y. Wu, C. Li, X. Liu, Morphologies and growth mechanisms of  $\alpha$ -Al(FeMn)Si in Al-Si-Fe-Mn alloy, *Mater. Lett.* 110 (2013) 191–194. doi:10.1016/j.matlet.2013.08.039.
- [25] A. Bjurenstedt, S. Seifeddine, A. Jarfors, The Effects of Fe-Particles on the Tensile Properties of Al-Si-Cu Alloys, *Metals (Basel)*. 6 (2016) 314. doi:10.3390/met6120314.
- [26] W.W. Zhang, B. Lin, D.T. Zhang, Y.Y. Li, Microstructures and mechanical properties of squeeze cast Al-5.0Cu-0.6Mn alloys with different Fe content, *Mater. Des.* 52 (2013) 225–233. doi:10.1016/j.matdes.2013.05.079.
- [27] J.Y. Hwang, H.W. Doty, M.J. Kaufman, The effects of Mn additions on the microstructure and mechanical properties of Al-Si-Cu casting alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 488 (2008) 496–504. doi:10.1016/j.msea.2007.12.026.
- [28] G. Li, H. Liao, X. Suo, Y. Tang, U.S. Dixit, P. Petrov, Cr-induced morphology change of primary Mn-rich phase in Al-Si-Cu-Mn heat resistant aluminum alloys and its contribution to high temperature strength, *Mater. Sci. Eng. A.* 709 (2018) 90–96. doi:10.1016/j.msea.2017.10.049.
- [29] Y. Yang, S.Y. Zhong, Z. Chen, M. Wang, N. Ma, H. Wang, Effect of Cr content and heat-treatment on the high temperature strength of eutectic Al-Si alloys, *J. Alloys Compd.* 647 (2015) 63–69. doi:10.1016/j.jallcom.2015.05.167.
- [30] E.R. Wang, X.D. Hui, G.L. Chen, Eutectic Al-Si-Cu-Fe-Mn alloys with enhanced mechanical properties at room and elevated temperature, *Mater. Des.* 32 (2011) 4333–4340. doi:10.1016/j.matdes.2011.04.005.

- [31] T. Ferreira, I.L. Oliveira, Camisas, blocos de motores e compressores em ligas de alumínio a partir do desenvolvimento de camadas endurecidas intermetálicas por solidificação controlada e processo empregado, Patente concedida: BR 102015013352-9 A2, 2015.
- [32] J.G. Kaufman, E.L. Rooy, Castings Properties , Processes , and Applications, 2004.
- [33] ASTM International B26/B26M, Standard Specification for Aluminum-Alloy Sand Castings, ASTM B. Stand. (2018). doi:[https://doi.org/10.1520/B0026\\_B0026M-18E01](https://doi.org/10.1520/B0026_B0026M-18E01).
- [34] ASTM International B179, Standard Specification for Aluminum Alloys in Ingot and Molten Forms for Castings from All Casting Processes, ASTM B. Stand. (2018). doi:10.1520/B0179-18.
- [35] S.G. Shabestari, M. Honarmand, H. Saghafian, Microstructural evolution of A380 aluminum alloy produced by gas-induced semi-solid technique (GISS), Adv. Mater. Process. Technol. 1 (2015) 155–163. doi:10.1080/2374068X.2015.1116236.
- [36] O. Elsebaie, A.M.A. Mohamed, A.M. Samuel, F.H. Samuel, A.M.A. Al-Ahmari, The role of alloying additives and aging treatment on the impact behavior of 319 cast alloy, Mater. Des. 32 (2011) 3205–3220. doi:10.1016/j.matdes.2011.02.047.
- [37] C.W. Onyia, B.A. Okorie, S.I. Neife, C.S. Obayi, Structural Modification of Sand Cast Eutectic Al-Si Alloys with Sulfur/Sodium and Its Effect on Mechanical Properties, World J. Eng. Technol. 1 (2013) 9–16. doi:10.4236/wjet.2013.12002.
- [38] L. Bäckerud, G. Chai, J. Tamminen, Solidification characteristics of aluminium alloys - Foundry Alloys, 1990.
- [39] C.H. Caceres, J.R. Griffiths, Damage by the cracking of silicon particles in an Al-7Si-0.4Mg casting alloy, Acta Mater. 44 (1996) 25–33. doi:10.1016/1359-6454(95)00172-8.
- [40] S.K. Shaha, F. Czerwinski, W. Kasprzak, J. Friedman, D.L. Chen, Microstructure and mechanical properties of Al-Si cast alloy with additions of Zr-V-Ti, Mater. Des. 83 (2015) 801–812.

- doi:10.1016/j.matdes.2015.05.057.
- [41] M.D.S. Totten George E., G.E. Totten, D.S. MacKenzie, Handbook of Aluminum; Volume 1: Physical Metallurgy and Processes. 2003, 2003. doi:10.1201/9780203912607.
- [42] A. Fabrizi, S. Ferraro, G. Timelli, The influence of Sr, Mg and Cu addition on the microstructural properties of a secondary AlSi9Cu3(Fe) die casting alloy, *Mater. Charact.* 85 (2013) 13–25. doi:10.1016/j.matchar.2013.08.012.
- [43] A. Kosa, Z. Gacsi, J. Dúl, Effects of strontium on the microstructure of Al–Si casting alloys, *Mater. Sci. Eng.* 37 (2012) 43–50.
- [44] S.G. Shabestari, M. Keshavarz, M.M. Hejazi, Effect of strontium on the kinetics of formation and segregation of intermetallic compounds in A380 aluminum alloy, *J. Alloys Compd.* 477 (2009) 892–899. doi:10.1016/j.jallcom.2008.11.037.
- [45] L. F. Mondolfo, Aluminum Alloys. Structure and Properties, 1976.
- [46] S. Shankar, Y.W. Riddle, M.M. Makhlof, Nucleation mechanism of the eutectic phases in aluminum-silicon hypoeutectic alloys, *Acta Mater.* 52 (2004) 4447–4460. doi:10.1016/j.actamat.2004.05.045.
- [47] S.Z. Lu, A. Hellawell, The mechanism of silicon modification in aluminum-silicon alloys: Impurity induced twinning, *Metall. Trans. A.* 18 (1987) 1721–1733. doi:10.1007/BF02646204.
- [48] M.M. Makhlof, H. V. Guthy, The aluminum-silicon eutectic reaction: Mechanisms and crystallography, *J. Light Met.* 1 (2001) 199–218. doi:10.1016/S1471-5317(02)00003-2.
- [49] S. Shivkumar, L. Wang, C. Keller, Impact properties of A356-T6 alloys, *J. Mater. Eng. Perform.* 3 (1994) 83–90. doi:10.1007/BF02654503.
- [50] G.K. Sigworth, The modification of Al-Si casting alloys: Important practical and theoretical aspects, *Int. J. Met.* 2 (2008) 41. doi:10.1007/bf03355425.
- [51] A. Manente, G. Timelli, Optimizing the Heat Treatment Process of Cast Aluminium Alloys, *Recent Trends Process. Degrad. Alum. Alloy.* (2011). doi:10.5772/21659.
- [52] F. Paray, J.E. Gruzleski, Modification—a Parameter to Consider in the Heat

- Treatment of Al-Si Alloys, *Cast Met.* 5 (1992) 187–198. doi:10.1080/09534962.1992.11819112.
- [53] S. Morin, E.M. Elgallad, H.W. Doty, S. Valtierra, F.H. Samuel, Effect of Mg Content and Heat Treatment on the Mechanical Properties of Low Pressure Die-Cast 380 Alloy, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2016 (2016). doi:10.1155/2016/7841380.
- [54] E. Rincón, H.F. López, M.M. Cisneros, H. Mancha, M.A. Cisneros, Effect of temperature on the tensile properties of an as-cast aluminum alloy A319, *Mater. Sci. Eng. A.* 452–453 (2007) 682–687. doi:10.1016/j.msea.2006.11.029.
- [55] A.M. Samuel, J. Gauthier, F.H. Samuel, Microstructural aspects of the dissolution and melting of Al<sub>2</sub>Cu phase in Al-Si alloys during solution heat treatment, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 27 (1996) 1785–1798. doi:10.1007/BF02651928.
- [56] J. a Taylor, The Effect of Iron in Al-Si Casting Alloys, 35th Aust. Foundry Inst. Natl. Conf. (2004) 148–157.
- [57] D. Apelian, M. Makhlof, Casting Characteristics of Aluminum Die Casting Alloys, 2002. (2002). <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:CASTING+CHARACTERISTICS+OF+ALUMINUM+DIE+CASTING+ALLOYS+By#0>.
- [58] W. Khalifa, F.H. Samuel, J.E. Gruzleski, Iron intermetallic phases in the Al corner of the Al-Si-Fe system, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 34 (2003) 807–825. doi:10.1007/s11661-003-1009-9.
- [59] X. Cao, J. Campbell, Morphology of  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi Phase in Al-Si Cast Alloys, *Mater. Trans.* 47 (2006) 1303–1312. doi:10.2320/matertrans.47.1303.
- [60] M.A. Moustafa, Effect of iron content on the formation of  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi and porosity in Al-Si eutectic alloys, *J. Mater. Process. Technol.* 209 (2009) 605–610. doi:10.1016/j.jmatprotec.2008.02.073.
- [61] C. Rømming, V. Hansen, J. Gjønnes, Crystal structure of  $\beta$ -Al<sub>4.5</sub>FeSi, *Acta Crystallogr. Sect. B.* 50 (1994) 307–312. doi:10.1107/S0108768193013096.

- [62] S. Terzi, J.A. Taylor, Y. Cho, L. Salvo, M. Suéry, E. Boller, A.K. Dahle, Nucleation and Growth Dynamics of the  $\alpha$ -Al /  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi Eutectic in a Complex Al-Si-Cu-Fe Alloy, Proc. 12th Int. Conf. Alum. Alloy. (2010) 1273–1278.
- [63] E. Tillová, M. Chalupová, L. Hurtalová, Evolution of phases in a recycled Al-Si cast alloy during solution treatment, Scan. Electron Microsc. (2012) 411–438. doi:10.5772/1973.
- [64] C.M. Dinnis, J.A. Taylor, A.K. Dahle, Iron-related porosity in Al-Si(Cu) foundry alloys, Mater. Sci. Eng. A. 425 (2006) 286–296. doi:10.1016/j.msea.2006.03.045.
- [65] J.Z. Yi, Y.X. Gao, P.D. Lee, T.C. Lindley, Effect of Fe-content on fatigue crack initiation and propagation in a cast aluminum-silicon alloy (A356-T6), Mater. Sci. Eng. A. 386 (2004) 396–407. doi:10.1016/j.msea.2004.07.044.
- [66] ASM International, Fractography, ASM Handb. 12 (1987) 517. doi:10.1016/S0026-0576(03)90166-8.
- [67] M. Warmuzek, Aluminum-Silicon Casting Alloys: Atlas of Microfractographs, 2004.
- [68] L. Hurtalová, E. Tillová, M. Chalupová, Influence of Intermetallic Phase'S on the Fracture Surfaces in Secondary Aluminium Cast Alloy, Acta Metall. Slovaca -Conference Acta Met. Slovaca Conf. 3 (2013) 65–74. doi:10.12776/amsc.v3.108.
- [69] J.H. Horng, D.S. Jiang, T.S. Lui, L.H. Chen, The fracture behaviour of A356 alloys with different iron contents under resonant vibration, Int. J. Cast Met. Res. 13 (2000) 215–222. doi:10.1080/13640461.2000.11819404.
- [70] A.F. Liu, Mechanics and Mechanisms of Fracture : An Introduction, 2005. doi:10.1361/memf2005p169.
- [71] M.A. Moustafa, Effect of iron content on the formation of  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi and porosity in Al-Si eutectic alloys, J. Mater. Process. Technol. 209 (2009) 605–610. doi:10.1016/j.jmatprotec.2008.02.073.
- [72] C.B.D. C. Triveño Rios, R.S. Penna, W.J. Botta F., C.S. Kiminami, SOLIDIFICAÇÃO RÁPIDA DE LIGAS DO SISTEMA Al-Si-Cu, in: Congr. Bras. Eng. E Ciência Dos Mater., 2002: pp. 3599–3606.

- [73] L. Zhang, J. Gao, L.N.W. Damoah, D.G. Robertson, Removal of Iron From Aluminum: A Review, *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 33 (2012) 99–157. doi:10.1080/08827508.2010.542211.
- [74] X. Cao, J. Campbell, The nucleation of Fe-rich phases on oxide films in Al-11.5 Si-0.4 Mg cast alloys, *Met. Mater. Trans. A.* 34 (2003) 1409–1420. doi:10.1007/s11661-003-0253-3.
- [75] P. Ashtari, H. Tezuka, T. Sato, Influence of Sr and Mn Additions on Intermetallic Compound Morphologies in Al-Si-Cu-Fe Cast Alloys, *Mater. Trans.* 44 (2003) 2611–2616. doi:10.2320/matertrans.44.2611.
- [76] Y.H. Cho, H. Lee, K.H. Oh, a K. Dahle, Effect of Strontium and Phosphorus on Eutectic Al-Si Nucleation and Formation of  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi in Hypoeutectic Al-Si Foundry Alloys, 39 (2008) 2435–2448. doi:10.1007/s11661-008-9580-8.
- [77] N.A. Belov, D.G. Eskin, A.A. Aksenov, Multicomponent Phase Diagrams, *Multicomponent Phase Diagrams.* (2005). doi:10.1016/B978-008044537-3/50010-X.
- [78] G. Timelli, S. Capuzzi, A. Fabrizi, Precipitation of primary Fe-rich compounds in secondary AlSi9Cu3(Fe) alloys, *J. Therm. Anal. Calorim.* 123 (2016) 249–262. doi:10.1007/s10973-015-4952-y.
- [79] A. Bjurenstedt, Imperfections in Recycled Aluminium-Silicon Cast Alloys, School of Engineering, Jönköping University, 2015.
- [80] H.L. Bhat, *Introduction to Crystal Growth: Principles and Practice*, Taylor & Francis, , CRC Press, 2014.
- [81] A. Bjurenstedt, D. Casari, S. Seifeddine, R.H. Mathiesen, A.K. Dahle, In-situ study of morphology and growth of primary  $\alpha$ -Al(FeMnCr)Si intermetallics in an Al-Si alloy, *Acta Mater.* 130 (2017) 1–9. doi:10.1016/j.actamat.2017.03.026.
- [82] C. Li, Y.Y. Wu, H. Li, X.F. Liu, Morphological evolution and growth mechanism of primary Mg<sub>2</sub>Si phase in Al-Mg<sub>2</sub>Si alloys, *Acta Mater.* 59 (2011) 1058–1067. doi:10.1016/j.actamat.2010.10.036.
- [83] R.Y. Wang, W.H. Lu, L.M. Hogan, Growth morphology of primary silicon in cast Al-Si alloys and the mechanism of concentric growth, *J. Cryst. Growth.*

- 207 (1999) 43–54. doi:10.1016/S0022-0248(99)00347-4.
- [84] M. Cooper, The crystal structure of the ternary alloy  $\alpha$ (AlFeSi), *Acta Crystallogr.* 23 (1967) 1106–1107. doi:10.1107/S0365110X67004372.
- [85] J. L. Jorstad, Understand sludge, 14th Int. Die Cast. Congr. Expo. 30 (1986) 30–36.
- [86] W.C. Yang, F. Gao, S.X. Ji, Formation and sedimentation of Fe-rich intermetallics in Al–Si–Cu–Fe alloy, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 25 (2015) 1704–1714. doi:10.1016/S1003-6326(15)63776-1.
- [87] G. Timelli, A. Fabrizi, S. Capuzzi, F. Bonollo, S. Ferraro, The role of Cr additions and Fe-rich compounds on microstructural features and impact toughness of AlSi9Cu3(Fe) diecasting alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 603 (2014) 58–68. doi:10.1016/j.msea.2014.02.071.
- [88] S. Ferraro, G. Timelli, Influence of Sludge Particles on the Tensile Properties of Die-Cast Secondary Aluminum Alloys, *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.* 46 (2015) 1022–1034. doi:10.1007/s11663-014-0260-3.
- [89] T. Gao, K. Hu, L. Wang, B. Zhang, X. Liu, Morphological evolution and strengthening behavior of  $\alpha$ -Al(Fe,Mn)Si in Al–6Si–2Fe–xMn alloys, *Results Phys.* 7 (2017) 1051–1054. doi:10.1016/j.rinp.2017.02.040.
- [90] R. Taghiabadi, H.M. Ghasemi, S.G. Shabestari, Effect of iron-rich intermetallics on the sliding wear behavior of Al – Si alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 490 (2008) 162–170. doi:10.1088/2053-1591/aad9cb.
- [91] R. Taghiabadi, H.M. Ghasemi, Dry sliding wear behaviour of hypoeutectic Al-Si alloys containing excess iron, *Mater. Sci. Technol.* 25 (2009) 1017–1022. doi:10.1179/174328408X302468.
- [92] V. Abouei, H. Saghafian, S.G. Shabestari, M. Zarghami, Effect of Fe-rich intermetallics on the wear behavior of eutectic Al-Si piston alloy (LM13), *Mater. Des.* 31 (2010) 3518–3524. doi:10.1016/j.matdes.2010.02.015.
- [93] C. Bidmeshki, V. Abouei, H. Saghafian, Effect of Mn addition on Fe-rich intermetallics morphology and dry sliding wear investigation of hypereutectic Al-17 . 5 % Si alloys, *Integr. Med. Res.* 5 (2015) 250–258. doi:10.1016/j.jmrt.2015.11.008.

- [94] H. Saghafian, S.G. Shabestari, S. Ghadami, M.H. Ghoncheh, Effects of Iron, Manganese, and Cooling Rate on Microstructure and Dry Sliding Wear Behavior of LM13 Aluminum Alloy, *Tribol. Trans.* 60 (2017) 888–901. doi:10.1080/10402004.2016.1227513.
- [95] S. Pouladvand, R. Taghiabadi, F. Shahriyari, Investigation of the Tribological Properties of  $\text{Al}_x\text{Si}_{1-2x}\text{Fe}(\text{Mn})$  ( $x = 5\text{--}13$  wt. %) Alloys, *J. Mater. Eng. Perform.* 27 (2018) 3323–3334. doi:10.1007/s11665-018-3420-9.
- [96] M.S. Kaiser, S.H. Sabbir, M.S. Kabir, M.R. Soummo, M. Al Nur, Study of Mechanical and Wear Behaviour of Hyper-Eutectic Al-Si Automotive Alloy Through Fe, Ni and Cr Addition  $WR = SD \# L$ , *Mater. Res.* 21 (2018).
- [97] C. Bidmeshki, Y. Shajari, V. Abouei, Tribological Characterization of the Modified Cast Al–Si Eutectic Alloys, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 55 (2019) 183–190. doi:10.3103/S1068375519020030.
- [98] M. Cooper, K. Robinson, The crystal structure of the ternary alloy  $\alpha(\text{AlMnSi})$ , *Acta Crystallogr.* 20 (1966) 614–617. doi:10.1107/S0365110X6600149X.
- [99] Z. Que, Y. Wang, Z. Fan, Formation of the Fe-Containing Intermetallic Compounds during Solidification of Al-5Mg-2Si-0.7Mn-1.1Fe Alloy, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 49 (2018) 2173–2181. doi:10.1007/s11661-018-4591-6.
- [100] T. Takeuchi, H. Yamada, M. Takata, T. Nakata, N. Tanaka, U. Mizutani, Atomic structure of the Al-Cu-Fe-Si 1/1-cubic approximant, *Mater. Sci. Eng. A.* 294–296 (2000) 340–344. doi:10.1016/S0921-5093(00)01198-9.
- [101] J.Q. Wang, C.F. Qian, B.J. Zhang, M.K. Tseng, S.W. Xiong, Valence electron structure analysis of the cubic silicide intermetallics in rapidly solidified Al-Fe-V-Si alloy, *Scr. Mater.* 34 (1996) 1509–1515. doi:10.1016/1359-6462(96)00002-4.
- [102] Z. Lai, C. Li, The disorder-order transformation of  $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$  phase, *Scr. Metall. Mater.* 29 (1993) 895–900. doi:10.1016/0956-716X(93)90378-6.
- [103] W. Yang, S. Ji, X. Zhou, I. Stone, G. Scamans, G.E. Thompson, Z. Fan,

- Heterogeneous nucleation of  $\alpha$ -Al grain on primary  $\alpha$ -AlFeMnSi intermetallic investigated using 3d sem ultramicrotomy and HRTEM, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 45 (2014) 3971–3980. doi:10.1007/s11661-014-2346-6.
- [104] D.J. Skinner, R.L. Bye, D. Raybould, A.M. Brown, Dispersion strengthened AlFeVSi alloys, *Scr. Metall.* 20 (1986) 867–872. doi:10.1016/0036-9748(86)90456-4.
- [105] D. Shechtman, I.A. Blech, The microstructure of rapidly solidified Al<sub>6</sub>Mn, *Metall. Trans. A.* 16 (1985) 1005–1012. doi:10.1007/BF02811670.
- [106] E. Huttunen-Saarivirta, Microstructure, fabrication and properties of quasicrystalline Al-Cu-Fe alloys: A review, *J. Alloys Compd.* 363 (2004) 150–174. doi:10.1016/S0925-8388(03)00445-6.
- [107] V. Elser, C.L. Henley, Crystal and quasicrystal structures in Al-Mn-Si alloys, *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985) 2883–2886. doi:10.1103/PhysRevLett.55.2883.
- [108] S. Lidin, Quasicrystal Approximants, in: R. Dronskowski, S. Kikkawa, A. Stein (Eds.), *Handb. Solid State Chem.*, First Edit, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017: pp. 73–92.
- [109] C. Dong, The concept of the approximants of quasicrystals, *Scr. Metall. Mater.* 33 (1995) 239–243. doi:10.1016/0956-716X(95)00149-P.
- [110] J.-M. Dubois, New prospects from potential applications of quasicrystalline materials, *Mater. Sci. Eng. A.* 294–296 (2000) 4–9. doi:10.1016/S0921-5093(00)01305-8.
- [111] J.-M. Dubois, *Useful Quasicrystals*, World Scientific Printers (S) Pte Ltd, 2005. doi:10.1142/9789812567888\_0005.
- [112] I. Caracelli, Nobel em Química 2011 : Descoberta dos Quasicristais , uma Nova Classe de Sólidos, *Química Nov. Na Esc.* 33 (2011) 2–6.
- [113] A.L. Mackay, A dense non-crystallographic packing of equal spheres, *Acta Crystallogr.* 15 (1962) 916–918. doi:10.1107/S0365110X6200239X.
- [114] P. Donnadiou, G. Lapasset, T.H. Sanders, Manganese-induced ordering in the  $\alpha$ -(Al-Mn-Fe-Si) approximant phase, *Philos. Mag. Lett.* 70 (1994) 319–326. doi:10.1080/09500839408240993.
- [115] A.I. Goldman, R.F. Kelton, *Quasicrystals and crystalline approximants*,

- Rev. Mod. Phys. 65 (1993) 213–230. doi:10.1103/RevModPhys.65.213.
- [116] V.I. Ezersky, A.D. Rochman, M.M. Talianker, Crystal structure of new approximant phase in Al-Fe-V-Si system, Mater. Res. Soc. Symp. - Proc. 643 (2001) 1–6. doi:10.1557/proc-643-k4.2.
- [117] J.M. Dubois, New prospects from potential applications of quasicrystalline materials, Mater. Sci. Eng. A. 294–296 (2000) 4–9. doi:10.1016/S0921-5093(00)01305-8.
- [118] A. Inoue, H. Kimura, K. Sasamori, T. Masumoto, High strength Al-V-M (M = Fe, Co or Ni) alloys containing high volume fraction of nanoscale amorphous precipitates, Mater. Trans. JIM. 36 (1995) 1219–1228.
- [119] A. Inoue, H. Kimura, K. Sasamori, T. Masumoto, High Mechanical Strength of Al-(V, Cr, Mn)-(Fe, Co, Ni) Quasicrystalline Alloys Prepared by Rapid Solidification, Mater. Trans. JIM. 37 (1996) 1287–1292.
- [120] A. Inoue, H. Kimura, High-strength aluminum alloys containing nanoquasicrystalline particles, Mater. Sci. Eng. A-Structural Mater. Prop. Microstruct. Process. 286 (2000) 1–10.
- [121] C.M. Allen, K. a. Q. O'Reilly, B. Cantor, P.V. Evans, Intermetallic phase selection in 1XXX Al alloys, Prog. Mater. Sci. 43 (1998) 89–170. doi:10.1016/S0079-6425(98)00003-6.
- [122] D.J. Skinner, R.L. Bye, D. Raybould, A.M. Brown, Dispersion strengthened Al-Fe-V-Si alloys, Scr. Metall. 20 (1986) 867–872. doi:10.1016/0036-9748(86)90456-4.
- [123] D.J. Skinner, Rapidly solidified aluminum based containing silicon for elevated temperature applications, Patent: 4.729.790, 1988.
- [124] C.M. Adam, R.L. Bye, D.J. Skinner, Rapidly solidified aluminum based silicon containing, alloys for elevated temperature applications, Patent: 4.878.967, 1989.
- [125] C.M. Adam, R.L. Bye, S.K. Das, D.J. Skinner, Rapidly solidified aluminum based silicon containing, alloys for elevated temperature applications, Patent: 4.879.095, 1989.
- [126] R. Marshall, Characterization of novel microstructures in Al-Fe-V-Si AND Al-Fe-V-Si-Y alloys processed at intermediate cooling rates, Faculty and

- the Board of Trustees of the Colorado School of Mines, 2016.
- [127] N.J.E. Adkins, N. Saunders, P. Tsakirooulos, Rapid solidification of peritectic aluminium alloys, *Mater. Sci. Eng.* 98 (1988) 217–219. doi:10.1016/0025-5416(88)90158-9.
- [128] H. Okamoto, Phase diagrams of binary alloys, *Phase Diagrams Bin. Alloy.* (1993) 1–4.
- [129] K.E. Knipling, Development of a Nanoscale Precipitation-Strengthened Creep-Resistant Aluminum Alloy Containing Trialuminide Precipitates, Thesis. (2006).
- [130] D.J.F. W. Kurz, *Fundamentals of Solidification*, Trans Tech Publications, 1992.
- [131] Y. Du, Y.A. Chang, B. Huang, W. Gong, Z. Jin, H. Xu, Z. Yuan, Y. Liu, Y. He, F.Y. Xie, Diffusion coefficients of some solutes in fcc and liquid Al: Critical evaluation and correlation, *Mater. Sci. Eng. A.* 363 (2003) 140–151. doi:10.1016/S0921-5093(03)00624-5.
- [132] A. V. Krainikov, O.D. Neikov, Rapidly solidified high-temperature aluminum alloys. I. Structure, *Powder Metall. Met. Ceram.* 51 (2012) 399–411. doi:10.1007/s11106-012-9448-8.
- [133] D. Casari, T.H. Ludwig, M. Merlin, L. Arnberg, G.L. Garagnani, Impact Behavior of A356 Foundry Alloys in the Presence of Trace Elements Ni and V, *J. Mater. Eng. Perform.* 24 (2015) 894–908. doi:10.1007/s11665-014-1355-3.
- [134] T.H. Ludwig, P.L. Schaffer, L. Arnberg, Influence of Vanadium on the Microstructure of A356 Foundry Alloy, in: *Trans. Indian Inst. Met.*, 2016: pp. 1023–1028. doi:10.1007/978-3-319-65136-1\_173.
- [135] T.H. Ludwig, P.L. Schaffer, L. Arnberg, INFLUENCE OF VANADIUM ON THE MICROSTRUCTURE OF A356 FOUNDRY ALLOY, *Light Met.* 2013. (2013).
- [136] M.T. Di Giovanni, The Influence of Ni and V Trace Elements on the High Temperature Tensile Properties of A356 Aluminium Foundry Alloy, (2014) 4.
- [137] T. Ferreira, Desenvolvimento de camadas ricas no intermetálico  $\alpha$ -

- Al<sub>x</sub>(Fe,Mn,Cr)<sub>y</sub>Si<sub>z</sub> em ligas Al-Si por solidificação controlada, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2016.
- [138] T. Ferreira, I.L. de Oliveira, G. Zepon, C. Bolfarini, Rotational outward solidification casting: An innovative single step process to produce a functionally graded aluminum reinforced with quasicrystal approximant phases, *Mater. Des.* 189 (2020) 108544. doi:10.1016/j.matdes.2020.108544.
- [139] P.S. Grant, Spray forming, *Prog. Mater. Sci.* 39 (1995) 497–545. doi:10.1016/0079-6425(95)00004-6.
- [140] Valdemar Silva Leal, Conformação por spray da liga Fe-6%Si: Estudo do processo e da microestrutura, Programa Pós-Graduação Em Ciência E Eng. Mater. (1999) 210.
- [141] L.A. Bereta, Influencia de partículas co-injetadas contendo fases  $\alpha$ - e  $\beta$ -AlFeSi na formação de fases intermetálicas em depósitos conformados por spray da liga alumínio-silício 380, Universidade Federal de São Carlos, 2003.
- [142] C.F. Ferrarini, Microestrutura e propriedades mecânicas de ligas Al-Si hipoeutéticas conformadas por spray, UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, 2005.
- [143] L.B. Otani, Solidificação da liga de alumínio 319 conformada por spray, UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, 2017.
- [144] B.J.M. Freitas, Otimização das propriedades mecânicas da liga de alumínio 319 contaminada com ferro, UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, 2019.
- [145] L.A. Bereta, Modificação microestrutural da liga Al-Si 380 conformada por spray com a co-injeção de partículas contendo fases intermetálicas, Universidade Federal de São Carlos, 2007.
- [146] C.F. Ferrarini, C. Bolfarini, C.S. Kiminami, W.J. Botta F, Microstructure and mechanical properties of spray deposited hypoeutectic Al-Si alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 375–377 (2004) 577–580. doi:10.1016/j.msea.2003.10.062.
- [147] L.A. Bereta, C.F. Ferrarini, C.S. Kiminami, W.J.F. Botta, C. Bolfarini, Microstructure and mechanical properties of spray deposited and

- extruded/heat treated hypoeutectic Al-Si alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 448–451 (2007) 850–853. doi:10.1016/j.msea.2006.02.241.
- [148] L.A. Bereta, C.F. Ferrarini, W.J. Botta F, C.S. Kiminami, C. Bolfarini, 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)<sub>p</sub> composite, *J. Alloys Compd.* 434–435 (2007) 371–374. doi:10.1016/j.jallcom.2006.08.156.
- [149] G.D. Benetti, A.M. Jorge, C.S. Kiminami, W.J. Botta, C. Bolfarini, Effect of the addition of Mn on the tensile properties of a spray-formed and extruded Al-9Si-4Cu-1Fe alloy, *J. Phys. Conf. Ser.* 144 (2009). doi:10.1088/1742-6596/144/1/012014.
- [150] L.B. Otani, M.M. Matsuo, B.J.M. Freitas, G. Zepon, C.S. Kiminami, W.J. Botta, C. Bolfarini, Tailoring the microstructure of recycled 319 aluminum alloy aiming at high ductility, *J. Mater. Res. Technol.* 8 (2019) 3539–3549. doi:10.1016/j.jmrt.2019.06.030.
- [151] B.J.M. Freitas, L.B. Otani, C.S. Kiminami, W.J. Botta, C. Bolfarini, Effect of iron on the microstructure and mechanical properties of the spray-formed and rotary-swaged 319 aluminum alloy, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 102 (2019) 3879–3894. doi:10.1007/s00170-019-03449-z.
- [152] P.S. Grant, Solidification in spray forming, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 38 A (2007) 1520–1529. doi:10.1007/s11661-006-9015-3.
- [153] G. Zepon, N. Ellendt, V. Uhlenwinkel, C. Bolfarini, Solidification Sequence of Spray-Formed Steels, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 47 (2016) 842–851. doi:10.1007/s11661-015-3253-1.
- [154] Astm, Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count, *Practice.* (2011) 1–7. doi:10.1520/E0562-11.2.
- [155] ASTM International E10-08, Standard Test Method for Brinell Hardness of Metallic Materials, *ASTM B. Stand.* (2019) 1–32. doi:10.1520/E0010-08.2.
- [156] American Society for Testing and Materials, ASTM G133-05: Standard Test Method for Linearly Reciprocating Ball-on-Flat Sliding Wear, *Annu. B.*

- Stand. i (2016) 1–9. doi:10.1520/G0133-05R16.2.
- [157] S.S. Kang, J.M. Dubois, J. von Stebut, Tribological properties of quasicrystalline coatings, *J. Mater. Res.* 8 (1993) 2471–2481. doi:10.1557/JMR.1993.2471.
- [158] J. Dubois, S.S. Kang, A. Perrot, Towards applications of quasicrystals, *Mater. Sci. Eng. A179/A180* (1994) 122–126.
- [159] J. Dubois, P. Brunet, W. Costin, A. Merstallinger, Friction and fretting on quasicrystals under vacuum, *J. Non. Cryst. Solids.* 334–335 (2004) 475–480. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2003.12.027.
- [160] J.-M. Dubois, M.-C. de Weerd, J. Brenner, M. Sales, G. Mozdzen, A. Merstallinger, E. Belin-Ferré, Surface energy of complex – and simple – metallic compounds as derived from friction test in vacuum, *Philos. Mag.* 86 (2006) 797–805. doi:10.1080/14786430500251848.
- [161] J.O. Andersson, T. Helander, L. Höglund, P. Shi, B. Sundman, ThermoCalc & DICTRA, computational tools for materials science, *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* 26 (2002) 273–312. doi:10.1016/S0364-5916(02)00037-8.
- [162] ASTM International E8/E8M-16, Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials, ASTM B. Stand. (2016) 1–30. doi:10.1520/E0008.
- [163] ASTM International E21-17, Standard Test Methods for Elevated Temperature Tension Tests of Metallic Materials, ASTM B. Stand. (2019) 1–8. doi:10.1520/E0021-17E01.2.
- [164] S. Ferraro, A. Bjurenstedt, S. Seifeddine, On the Formation of Sludge Intermetallic Particles in Secondary Aluminum Alloys, *Metall. Mater. Trans. A.* 46 (2015) 3713–3722. doi:10.1007/s11661-015-2942-0.
- [165] L. Backerud, G. Chai, J. Tamminen, Solidification Characteristics of Aluminum Alloys, in: *Foundry Alloy*. Vol. 2, 1990: p. 266.
- [166] J.E. Yoo, A. Shan, I.G. Moon, S.J. Maeng, Study on composition and crystal structure of dispersoids in AlMgSi alloys, *J. Mater. Sci.* 34 (1999) 2679–2683. doi:10.1023/A:1004673321013.
- [167] H.Y. Kim, T.Y. Park, S.W. Han, H.M. Lee, Effects of Mn on the crystal

- structure of  $\alpha$ -Al(Mn,Fe)Si particles in A356 alloys, *J. Cryst. Growth*. 291 (2006) 207–211. doi:10.1016/j.jcrysgro.2006.02.006.
- [168] F.G. Coury, E.L. Pires, W. Wolf, F.H. Paes de Almeida, A.L. Costa e Silva, W.J. Botta, C.S. Kiminami, M.J. Kaufman, Insight into the complex ternary phase behavior in Al-Mn-Ce alloys, *J. Alloys Compd.* 727 (2017) 460–468. doi:10.1016/j.jallcom.2017.08.136.
- [169] T. Tański, Microstructures of Mg-Al-Zn and Al-Si-Cu cast alloys, *J. Achiev. Mater. Manuf. Engineering*. 38 (2010) 64–71.
- [170] K. Labisz, M. Krupiński, L.A. Dobrzański, Phases morphology and distribution of the Al-Si-Cu alloy, *J. Achiev. Mater. Manuf. Engineering*. 37 (2009) 309–316.
- [171] C.I. Lang, D.J. Sordelet, M.F. Besser, D. Shechtman, F.S. Biancaniello, E.J. Gonzalez, Quasicrystalline coatings: Thermal evolution of structure and properties, *J. Mater. Res.* 15 (2000) 1894–1904. doi:10.1557/JMR.2000.0275.
- [172] K. Hiratsuka, K. Muramoto, Role of wear particles in severe-mild wear transition, *Wear*. 259 (2005) 467–476. doi:10.1016/j.wear.2005.02.102.
- [173] J.S. Ko, A.J. Gellman, T.A. Lograsso, C.J. Jenks, P.A. Thiel, Friction between single-grain Al<sub>70</sub>Pd<sub>21</sub>Mn<sub>9</sub> quasicrystal surfaces, *Surf. Sci.* 423 (1999) 243–255. doi:10.1016/S0039-6028(98)00911-X.
- [174] C. Mancinelli, C.J. Jenks, P.A. Thiel, A.J. Gellman, Tribological properties of a B2-type Al-Pd-Mn quasicrystal approximant, *J. Mater. Res.* 18 (2003) 1447–1456. doi:10.1557/JMR.2003.0199.
- [175] I.L. Singer, Solid Lubrication Processes, in: *Fundam. Frict. Macrosc. Microsc. Process.*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1992: pp. 237–261. doi:10.1007/978-94-011-2811-7\_13.
- [176] F. Wear, O.F. Inconel, I.N.H. Vacuum, Fretting wear of inconel in high vacuum\*, 106 (1985) 163–175.
- [177] B. Podgornik, M. Kalin, J. Vižintin, F. Vodopivec, Microstructural changes and contact temperatures during fretting in steel-steel contact, *J. Tribol.* 123 (2001) 670–675. doi:10.1115/1.1330734.
- [178] M.R. Hirsch, R.W. Neu, Influence of temperature on the fretting response

- between AISI 301 stainless steel and AISI 52100 steel, *Tribol. Int.* 68 (2013) 77–84. doi:10.1016/j.triboint.2012.11.004.
- [179] M.R. Hirsch, R.W. Neu, Temperature-dependent fretting damage of high strength stainless steel sheets, *Wear.* 346–347 (2016) 6–14. doi:10.1016/j.wear.2015.10.007.
- [180] W.H.J. Vernon, E.A. Calnan, C.J.B. Clews, T.J. Nurse, The oxidation of iron around 200 °C, *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* 216 (1953) 375–397. doi:10.1098/rspa.1953.0028.
- [181] D.J. Sordelet, J.S. Kim, M.F. Besser, Dry Sliding Of Polygrained Quasicrystalline And Crystalline Al-Cu-Fe Alloys, *MRS Proc.* 553 (1998) 459. doi:10.1557/PROC-553-459.
- [182] H.K.D.H. Bhadeshia, Steels for bearings, *Prog. Mater. Sci.* 57 (2012) 268–435. doi:10.1016/j.pmatsci.2011.06.002.
- [183] C.L. Chen, A. Richter, R.C. Thomson, Investigation of mechanical properties of intermetallic phases in multi-component Al-Si alloys using hot-stage nanoindentation, *Intermetallics.* 18 (2010) 499–508. doi:10.1016/j.intermet.2009.09.013.
- [184] E. Türedi, M. Yilmaz, V. Senol, Tribological response of heat treated AISI 52100 steels against steel and ceramic counterparts, *Arch. Foundry Eng.* 17 (2017) 222–228. doi:10.1515/afe-2017-0119.
- [185] N. Diomidis, S. Mischler, Third body effects on friction and wear during fretting of steel contacts, *Tribol. Int.* 44 (2011) 1452–1460. doi:10.1016/j.triboint.2011.02.013.
- [186] M. Gil-Gavatz, D. Rouxel, P. Pigeat, B. Weber, J.-M. Dubois, Surface oxidation of the Al 62 Cu 25.5 Fe 12.5 icosahedral quasicrystal, *Philos. Mag. A.* 80 (2000) 2083–2097. doi:10.1080/01418610008212152.
- [187] E. Belin-ferre, C. Berger, M. Quiquandon, A. Sadoc, *Quasicrystals*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2000.
- [188] J.Y. Park, P.A. Thiel, Atomic scale friction and adhesion properties of quasicrystal surfaces, *J. Phys. Condens. Matter.* 20 (2008). doi:10.1088/0953-8984/20/31/314012.
- [189] X.. Li, K.. Tandon, Microstructural characterization of mechanically mixed

- layer and wear debris in sliding wear of an Al alloy and an Al based composite, *Wear.* 245 (2000) 148–161. doi:10.1016/S0043-1648(00)00475-0.
- [190] N. P. Suh, The delamination theory of wear, *Wear.* 25 (1973) 111–124. doi:10.1016/0043-1648(73)90125-7.
- [191] K. Razavizadeh, T.S. Eyre, Oxidative wear of aluminium alloys, *Wear.* 79 (1982) 325–333. doi:10.1016/0043-1648(82)90322-2.
- [192] A.S. Reddy, B.N.P. Bai, K.S.S. Murthy, S.K. Biswas, Wear and seizure of binary AlSi alloys, *Wear.* 171 (1994) 115–127. doi:10.1016/0043-1648(94)90354-9.
- [193] V.K. Kanth, B.N. Pramila Bai, S.K. Biswas, Wear mechanisms in a hypereutectic aluminium silicon alloy sliding against steel, *Scr. Metall. Mater.* 24 (1990) 267–271. doi:10.1016/0956-716X(90)90254-E.
- [194] J. Zhang, A.T. Alpas, Transition between mild and severe wear in aluminium alloys, *Acta Mater.* 45 (1997) 513–528. doi:10.1016/S1359-6454(96)00191-7.
- [195] L.Ä. Wang, Y. He, J. Zhou, J. Duszczek, Effect of temperature on the frictional behaviour of an aluminium alloy sliding against steel during ball-on-disc tests, *Tribology Int.* 43 (2010) 299–306. doi:10.1016/j.triboint.2009.06.009.
- [196] J. Lu, Y. Song, L. Hua, P. Zhou, G. Xie, Effect of temperature on friction and galling behavior of 7075 aluminum alloy sheet based on ball-on-plate sliding test, *Tribology Int.* 140 (2019) 105872. doi:10.1016/j.triboint.2019.105872.
- [197] J. Zhang, A.T. Alpas, Delamination wear in ductile materials containing second phase particles, *Mater. Sci. Eng. A.* 160 (1993) 25–35.
- [198] C.M. Chen, C.C. Yang, C.G. Chao, Dry sliding wear behaviors of Al–25Si–2.5Cu–1Mg alloys prepared by powder thixocasting, *Mater. Sci. Eng. A.* 397 (2005) 178–189. doi:10.1016/j.msea.2005.02.010.
- [199] E.S. Humphreys, P.J. Warren, A. Cerezo, G.D.W. Smith, Microstructural and chemical analysis of nanoscale particles in rapidly solidified Al-V-Fe, *Mater. Sci. Eng. A.* 270 (1999) 48–54. doi:10.1016/S0921-5093(99)00238-

5.

- [200] K. Stan-Głowińska, L. Lityńska-Dobrzyńska, B. Kania, J. Dutkiewicz, Rogal, W. Skuza, J. Wojewoda-Budka, M.A. Gordillo, J.M. Wiezorek, Effects of hot-compaction on the structure and properties of Al-Mn-Fe-X alloys strengthened with quasi-crystalline icosahedral phase, *Mater. Des.* 126 (2017) 162–173. doi:10.1016/j.matdes.2017.04.043.
- [201] H.M. Kimura, K. Sasamori, A. Inoue, Al-Fe-based bulk quasicrystalline alloys with high elevated temperature strength, *J. Mater. Res.* 15 (2000) 2737–2744. doi:10.1557/JMR.2000.0392.
- [202] M. Galano, F. Audebert, I.C. Stone, B. Cantor, Nanoquasicrystalline Al-Fe-Cr-based alloys. Part I: Phase transformations, *Acta Mater.* 57 (2009) 5107–5119. doi:10.1016/j.actamat.2009.07.011.
- [203] W. Wolf, L.P. Luiz, G. Zepon, C.S. Kiminami, C. Bolfarini, W.J. Botta, Single step fabrication by spray forming of large volume Al-based composites reinforced with quasicrystals, *Scr. Mater.* 181 (2020) 86–91. doi:10.1016/j.scriptamat.2020.02.018.
- [204] C.H. Cáceres, C.J. Davidson, J.R. Griffiths, The deformation and fracture behaviour of an Al–Si–Mg casting alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 197 (1995) 171–179. doi:10.1016/0921-5093(94)09775-5.
- [205] B.J. Martins Freitas, A.M. Jorge Junior, G. Zepon, C.S. Kiminami, W.J. Botta, C. Bolfarini, Outstanding Tensile Ductility in High Iron-Containing Al-Si-Cu Alloys, *Metall. Mater. Trans. A.* (2020). doi:10.1007/s11661-020-05744-x.
- [206] ASM International, *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, 1990.
- [207] M.A. Jabbari Taleghani, E.M. Ruiz Navas, J.M. Torralba, Microstructural and mechanical characterisation of 7075 aluminium alloy consolidated from a premixed powder by cold compaction and hot extrusion, *Mater. Des.* 55 (2014) 674–682. doi:10.1016/j.matdes.2013.10.028.
- [208] Feijoo, Cabeza, Merino, Pena, Rey, Age Hardening of Extruded AA 6005A Aluminium Alloy Powders, *Materials (Basel)*. 12 (2019) 2316. doi:10.3390/ma12142316.

- [209] M. Tash, F.H. Samuel, F. Mucciardi, H.W. Doty, Effect of metallurgical parameters on the hardness and microstructural characterization of as-cast and heat-treated 356 and 319 aluminum alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 443 (2007) 185–201. doi:10.1016/j.msea.2006.08.054.
- [210] K.J. Kim, C.Y. Jeong, Effect of microstructure on high temperature mechanical properties of A319 casting alloy for automotive cylinder heads, *Mater. Trans.* 57 (2016) 738–747. doi:10.2320/matertrans.M2015402.
- [211] H.M. Tawancy, A. Ul-Hamid, N.M. Abbas, *Practical Engineering Failure Analysis (Dekker Mechanical Engineering)*, CRC Press, New York, NY, USA, 2004.