TARITA SHIRAISHI FURLAN

**INFLUÊNCIA DO TEOR DE ESTRÔNCIO NA MODIFICAÇÃO DA LIGA
A356**

São Paulo

2008

TARITA SHIRAISHI FURLAN

**INFLUÊNCIA DO TEOR DE ESTRÔNCIO NA MODIFICAÇÃO DA LIGA
A356**

**Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Engenharia**

São Paulo

2008

TARITA SHIRAISHI FURLAN

**INFLUÊNCIA DO TEOR DE ESTRÔNCIO NA MODIFICAÇÃO DA LIGA
A356**

**Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Engenharia**

**Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de
Materiais**

**Orientador: Prof. Doutor
André Paulo Tschiptschin**

São Paulo

2008

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, de janeiro de 2008.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Furlan, Tarita Shiraishi

**Influência do teor de estrôncio na modificação da liga A356 /
T.S. Furlan. -- ed.rev. -- São Paulo, 2008.
178 p.**

**Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de
Materiais.**

**1. Modificação de ligas de alumínio I. Universidade de São
Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúr-
gica e de Materiais II. t.**

DEDICATÓRIA

*Aos meus pais,
pelo apoio incondicional*

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que de alguma forma colaboraram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho e, desde já, peço desculpas aos que não pude mencionar, já que este texto se tornaria demasiadamente extenso.

Agradeço ao meu orientador, Professor Doutor André Paulo Tschiptschin, pela boa orientação e confiança. Agradeço também ao Engenheiro Ricardo Fuoco pela orientação informal, correções, sugestões e discussões que foram essenciais para o direcionamento e a realização deste trabalho.

Todos os colegas de IPT foram importantes. Alguns pelo apoio e pelo companheirismo. Outros pela ajuda técnica que muitas vezes precisei. Dois colegas que se tornaram colaboradores muito importantes foram Alberto Holanda Cavalcanti e Marcelo Ferreira Moreira. Um, pela paciência e prestatividade na realização de toda a parte experimental. O outro, pelo acompanhamento e discussões.

Não menos importantes foram os que me apoiaram emocionalmente, entenderam as frustrações, decepções, falta de dinheiro e alguns dias de mau humor, além de terem compartilhado todos os momentos de alegria. Agradeço aos meus pais, Maria e Luiz, ao meu irmão, Eduardo, ao meu namorado, Marcos, e a todos os meus amigos.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi o de otimizar a adição de estrôncio em liga A356 visando obter as melhores propriedades mecânicas de ductilidade. Foram estudados diferentes níveis de adição de estrôncio em ligas A356 com dois níveis de fósforo residual. Além disto, foi estudado o efeito de adições crescentes de magnésio na morfologia do silício em liga Al-7%Si modificada. Para a realização deste estudo, foram produzidos corpos de prova de tração segundo ASTM B108 com velocidade de resfriamento de 8°C/s. Os corpos de prova foram endurecidos por precipitação via tratamento térmico e tracionados. Além de uma avaliação quantitativa das propriedades mecânicas, amostras de todas as condições passaram por uma avaliação metalográfica qualitativa. Foi feito também ataque profundo para observação das morfologias das partículas de silício em microscópio eletrônico. O efeito da adição crescente de estrôncio na liga A356 em um intervalo de 0 a 256 ppm de estrôncio foi o de aumento do alongamento até teores de 50 a 60 ppm, seguido de uma diminuição do mesmo até 256 ppm. O teste de adição crescente de estrôncio foi repetido para uma liga A356 com teor residual de fósforo de aproximadamente 10 ppm. A curva de alongamento segue o mesmo formato da curva levantada para amostras que não continham fósforo, embora tenha sido encontrada uma sensível queda nos valores de alongamento na presença de fósforo. A presença de magnésio em ligas Al-Si modificadas por estrôncio foi responsável por uma mudança na morfologia de crescimento das partículas de silício nas regiões de contornos de células eutéticas, além do aparecimento de partículas intermetálicas nesta mesma região. Deste trabalho, concluiu-se que as melhores propriedades mecânicas de ductilidade foram obtidas para a adição de estrôncio de 50 a 60 ppm.

Palavras-chave: Modificação, ligas de alumínio, estrôncio, fósforo, magnésio.

ABSTRACT

This work has, as its main objective, the optimization of the strontium addition in A356 alloy, in order to obtain the best ductility results. The addition of several different strontium amounts in alloys containing two phosphorous amounts was studied. Besides, the effect of increasing magnesium content on the morphology of the silicon particles of Al-7%Si modified alloy was also studied. Test bars were produced from ASTM B108 cooled at a rate of 8°C/s. The samples were heat treated and then tested. The mechanical properties were evaluated and the microstructures were analyzed. The silicon morphology was observed in deep etched samples at SEM. Strontium additions of 0 to 256 ppm increased the elongation up to 50-60 ppm. Above 75 ppm, the addition of strontium caused the elongation to decrease up to 256 ppm. The same test was reproduced for an alloy containing approximately 10 ppm P and, although the best results were achieved at strontium additions of 50-60 ppm, the elongation results were clearly lower. The presence of magnesium in Al-7%Si modified alloys was responsible for a change in the growth morphology of the silicon particles, especially near grain boundaries, and also for the formation of intermetallic particles in those areas. From this work, it was possible to conclude that the best ductility properties are achieved for strontium additions of 50-60 ppm.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estimativa do consumo de alumínio em automóveis no ano de 2006. ²	3
Figura 2 – Diagrama de fases Al-Si.....	4
Figura 3 – Classificação de microestruturas eutéticas proposta por Chadwick. (a) microestrutura contínua; (b) microestrutura descontínua; (c) microestrutura espiral. ⁹	5
Figura 4 – Diferenças esquemáticas entre uma estrutura lamelar e em bastonetes. ⁹	6
Figura 5 - Tipos de crescimento de microestruturas eutéticas em função da fração volumétrica e da entropia de fusão.	7
Figura 6 – Microestruturas encontradas na zona acoplada do eutético Al-Si em função da velocidade de crescimento e gradiente de temperatura no líquido na interface de crescimento. Região A, partículas de silício eutético massivas e facetadas em uma matriz de alumínio. Região B, partículas de silício eutético em forma de bastonetes e bastonetes com <i>side plates</i> (placas laterais) em uma matriz de alumínio. Região B + C, partículas de silício eutético angulares e em forma de placas em uma matriz de alumínio. Região C + B, partículas de silício eutético em forma de placas com algumas partículas angulares em uma matriz de alumínio. Região G + B', partículas de silício fibroso modificadas por resfriamento rápido com algumas partículas angulares modificadas em uma matriz de alumínio. Micrografia A, silício eutético massivo facetado (100x). Micrografia B, bastonetes com <i>sideplates</i> facetados de silício eutético (100x). Micrografia C + B, placas de silício eutético com um pouco de silício angular (100x), e microscopia óptica de varredura mostrando silício angular e placas de silício eutético (1500x). Micrografia G + B', silício fibroso modificado por resfriamento rápido e silício angular modificado (100x), e microscopia eletrônica de varredura do silício fibroso, modificado por resfriamento rápido (1500x). ¹⁸	8
Figura 7 – Região A: cristais de silício grandes e facetados e interface plana de crescimento do alumínio (90x). ¹³	9
Figura 8 – Região B: bastonets de Si em arranjo hexagonal (90x). ¹³	10
Figura 9 – Região B: partículas onduladas na seção longitudinal (90x). ¹³	10
Figura 10 – Região B: interface congelada com o silício liderando o crescimento do eutético (90x). ¹³	11
Figura 11 – Região B+C: partículas de silício angulares e em placas (90x). ¹³	11
Figura 12 – Região C: partículas de silício irregulares (190x). ¹³	12
Figura 13 – Diagrama de zona acoplada para ligas Al-Si determinado por solidificação direcional com um gradiente de temperatura no líquido de 125°C/cm. Região A, silício eutético massivo, em bastonetes e angular e silício regular complexo. Região C, zona acoplada (ver figura 4). Região D, silício eutético angular e em forma de placas e dendritas de alumínio. Região E, silício eutético fibroso e dendritas de alumínio. Região G, transformação do silício eutético em forma de placas para partículas fibrosas. Região S, silício eutético regular complexo e silício primário em forma de estrela. Região S', silício eutético regular complexo, em forma de estrela e silício primário poliédrico. Micrografia D, microestrutura não modificada típica de uma liga 413 mostrando silício eutético em placas e dendritas de alumínio	

(100x). Micrografia E, microestrutura típica de uma liga 413 modificada por resfriamento rápido e um número maior de dendritas de alumínio refinadas, em comparação à micrografia D (100x). Micrografia S, silício primário regular complexo e em forma de estrela com silício eutético em forma de placas (100x). Micrografia S', microscopia eletrônica de varredura mostrando uma seção (100) através de uma partícula de silício primário octaédrico, revelando quatro planos {111} (1500x).¹⁸ 13

Figura 14 – (a) Partículas angulares em liga A356 (200x). (b) (MEV) Liga A356 com ataque profundo: nota-se que a microestrutura é formada por placas, e não bastonetes (1500x)..... 14

Figura 15 – Microestrutura das partículas de silício. (a) silício lamelar, no qual há grupos de placas de silício quase paralelas (100x); (b) silício acicular, no qual as partículas de silício são grosseiras e não formam grupos de placas paralelas em nenhum momento (100x). 15

Figura 16 – (MEV) Microestrutura das partículas de silício. (a) silício lamelar, no qual há grupos de placas de silício quase paralelas (1500x); (b) silício acicular, no qual as partículas de silício são grosseiras e não formam grupos de placas paralelas em nenhum momento (750x). 16

Figura 17 – Representação esquemática da seqüência de solidificação da liga A356.2 sobre um corte do diagrama simplificado Al-Si-Fe. A linha tracejada representa as reações de solidificação descritas na tabela 2.¹⁹ 19

Figura 18 – Reação 1: formação das dendritas de alumínio (alumínio líquido em azul e dendritas de alumínio em preto).....20

Figura 19 – Reação 2a: Crescimento das dendritas de alumínio e nucleação do eutético Al-Si (alumínio líquido em azul, dendritas de alumínio em preto e eutético Al-Si em cinza).²¹20

Figura 20 – Reações 2a, 2b, 3a, 3b, 4 e 5: Crescimento do eutético Al-Si e nucleação de eutéticos secundários de ferro e magnésio no líquido remanescente nas regiões de contornos de células eutéticas (alumínio líquido em azul, dendritas de alumínio em preto e eutético Al-Si em cinza).²¹21

Figura 21 – Liga Al-Si congelada durante a solidificação das células eutéticas, apresentando dendritas de alumínio e uma célula eutética em crescimento.⁴⁷21

Figura 22 – Precipitados de Mg₂Si (fase mais escura) em uma liga Al-Si antes do tratamento térmico.22

Figura 23 – (a) Liga A356 bruta de fundição com silício na forma fibrosa (200x); (b) pós solubilização a 535°C por 4 horas (200x).....23

Figura 24– Nucleação na região eutética do diagrama de fases Al-Si. As diversas linhas representam: (1) nucleação do Al por uma impureza desconhecida X; (2) nucleação do silício por AlP; (3) nucleação do Si por AlNaSi; (4) nucleação do Si por uma impureza desconhecida Y; (5) nucleação do Si por Al; (6) nucleação do Si por Al na presença de Na.²³24

Figura 25 – Região do diagrama de fases Al-Ti que mostra a reação peritética:25

Figura 26 – Nucleação do alumínio pela reação peritética Líquido + TiAl₃ → Al.⁶25

Figura 27 – Microestrutura acicular do Al-Ti e efeito do tempo de espera em função da eficiência do refinador.²⁵26

Figura 28 - Microestrutura acicular + massiva do Al-Ti e efeito do tempo de espera em função da eficiência do refinador. ²⁵	26
Figura 29 - Microestrutura massiva do Al-Ti e efeito do tempo de espera em função da eficiência do refinador. ²⁵	26
Figura 30 – Partícula dúplex encontrada em refinadores Al-Ti-B, sendo $TiAl_3$ a partícula maior e $(Al, Ti)B_2$ as partículas menores agregadas à sua superfície (1780x) ²⁶	27
Figura 31 – Influência da quantidade de boro no refino de grãos em uma liga contendo 99,7% Al (adição de 0,01% Ti a 700°C). (a) Al – 5,35% Ti (menos de 20 ppm B); (b) Al – 5,4% Ti – 0,034% B; (c) Al – 5,0% Ti – 0,2% B.	28
Figura 32 – Morfologias presentes em um sistema Al-Cu em função da composição e da taxa de resfriamento. ¹⁹	29
Figura 33 – Condição para o super-resfriamento constitucional na interface sólido-líquido e as estruturas resultantes. ²⁸	30
Figura 34 – Al-0,5%Fe: morfologia dendrítica. ¹⁹	31
Figura 35 – Al-0,5%Cu: morfologia celular-dendrítica. ¹⁹	31
Figura 36 – Al-0,5%Mn: morfologia celular. ¹⁹	31
Figura 37 – Crescimento do silício na forma de degraus. ⁶	33
Figura 38 – Partícula de silício contendo um plano de macla nos primeiros estágios de crescimento.	34
Figura 39 – Partícula de silício formando um ângulo re-entrante de 141° e um ângulo ressaltado de 219° devido a maclas {111}. ³³	34
Figura 40 – Modos possíveis de crescimento dos cristais de silício. (a) Crescimento a partir do ângulo re-entrante na ausência de discordâncias em hélice (alongamento do cristal); (b) crescimento unidirecional (alongamento do cristal) – discordância em hélice exposta somente na junção do plano de macla; (c) crescimento em todas as direções – discordâncias em hélice expostas em todos os lados do cristal; (d) caso 1 (crescimento em todas as direções) – mesma densidade de discordâncias nos lados e na junção do plano de macla; caso 2 (alongamento do cristal) – densidade de discordâncias superior na junção do plano de macla em relação aos lados do cristal. ³⁷	35
Figura 41 – Eutético Al-Si não modificado com o silício liderando o crescimento e cristais de silício interpenetrando os contornos de células eutéticas. ²³	36
Figura 42 – Liga A356 não modificada. Partículas de silício alongadas – em forma de placas. (200x)	37
Figura 43 – Liga A356 modificada. Partículas de silício modificadas – morfologia fibrosa. (200x)	38
Figura 44 – Liga A356 com ataque profundo (NaOH 20%) – MEV: (a) Liga não modificada (2000x); (b) Liga modificada com 20 ppm Sr (4000x).	38
Figura 45 – (MEV) Fratura de uma liga não modificada e tratada termicamente. Alvéolos resultantes da decoesão de partículas de silício alongadas – baixo alongamento (1000x).	39

Figura 46 – (MEV) Fratura de uma liga modificada e tratada termicamente. Alvéolos resultantes da decoesão de partículas de silício arredondadas – alto alongamento (1000x).	40
Figura 47 – Reconstrução tridimensional de regiões contendo células eutéticas em amostras de solidificação interrompida após o início do crescimento eutético em ligas Al-10%Si. (a) Solidificação interrompida 45 segundos após o início do crescimento eutético. Crescimento do Al-Si eutético não modificado – presença de diversas células eutéticas pequenas (85µm de profundidade – dendritas de alumínio em cinza, alumínio eutético em azul e silício eutético em vermelho); (b) Solidificação interrompida 12 segundos após o início do crescimento eutético. Crescimento do Al-Si eutético modificado – presença de apenas uma célula eutética grande (117µm de profundidade – dendritas de alumínio em cinza e célula eutética em vermelho, representando tanto o silício eutético quanto o alumínio eutético). ⁴⁸	43
Figura 48 – (a) Efeito do estrôncio no limite de resistência (LR) de uma liga Al-7%Si-0,3%Mg. (b) Efeito do estrôncio no alongamento (A%) de uma liga Al-7%Si-0,3%Mg. ⁵⁰	44
Figura 49 – Interação fósforo-estrôncio em liga A356; tempo de solidificação = 60 segundos. ²²	44
Figura 50 – Interação sódio-fósforo. ²²	45
Figura 51 – Interação antimônio-fósforo. ⁵¹	45
Figura 52 – Mapeamento microestrutural da influência do fósforo na modificação por estrôncio em uma liga AlSi11Mg (taxa de resfriamento de 2,5 K/s). ⁵²	46
Figura 53 - Mapeamento microestrutural da influência do fósforo na modificação por estrôncio em uma liga AlSi11Mg (taxa de resfriamento de 12 K/s). ⁵²	46
Figura 54 – Formas possíveis de solidificação no sistema Al-Si. (a) Frente de crescimento oposta ao gradiente térmico; (b) nucleação e crescimento nas dendritas primárias de alumínio; (c) nucleação heterogênea independente dos grãos eutéticos nos espaços interdendríticos. O eutético contendo alumínio e silício está em preto. ⁵³	48
Figura 55 – Sequência de nucleação proposta para ligas Al-Si hipoeutéticas não modificadas. (a) partículas ricas em fósforo, possivelmente AIP, segregam para a interface dendrita-líquido durante ao crescimento das dendritas de alumínio. (b) essas partículas funcionam como locais de nucleação dos cristais de silício poliédrico a partir dos quais as células eutéticas crescem. Na figura, as dendritas de alumínio e o alumínio eutético estão pintados de branco, as partículas ricas em fósforo de vermelho e o silício de azul. ⁴⁷	50
Figura 56 – Silício poliédrico com uma partícula central. ⁴⁷	50
Figura 57 – Partículas desconhecidas em uma amostra na qual a solidificação foi interrompida após o início da solidificação do alumínio e antes da solidificação do eutético. (a) as partículas são compactas e facetadas e freqüentemente contém outra partícula no centro. (b) as partículas são encontradas em grande número e freqüentemente estão na superfície das dendritas. ⁴⁷	51
Figura 58 – Sequência de solidificação de uma liga Al-Si hipoeutética proposta. (a) partículas ricas em fósforo na interface líquido-dendrita atuam como núcleo para os intermetálicos ricos com estrôncio. (b) os intermetálicos contendo estrôncio não	

nucleiam as células eutéticas e isolam as partículas ricas em fósforo do banho. Os núcleos das células eutéticas são desconhecidos. Na figura, as dendritas de alumínio e o alumínio eutético estão pintados de branco, as partículas ricas em fósforo de vermelho, o silício de azul e os intermetálicos contendo estrôncio de cinza. ⁴⁷	52
Figura 59 – Microestruturas formadas abaixo da temperatura eutética e estimativas das temperaturas de transição. UM – eutético não modificado; M – eutético modificado; D – dendritas de fase α ; Si – silício primário. ⁸⁰	54
Figura 60 – Relações de orientação e representação esquemática de ramificação a 25° por <i>displacement twinning</i> . ⁴⁴	55
Figura 61 – Oclusão do crescimento do silício pelo alumínio. ⁶¹	57
Figura 62 – Al-Si modificado com crescimento cooperativo entre alumínio e silício e cristais de silício formados nos contornos de células eutéticas. ²³	59
Figura 63 – Diagrama de fases Al-Sr.	60
Figura 64 – Microestrutura de uma ante-liga Al-10%Sr. Matriz de alumínio e partículas de intermetálico Al_4Sr (200x).	61
Figura 65 – Taxa de modificação de uma liga A356 contendo 0,022%Sr e 0,0025%P em função do tempo de incubação e do tamanho das partículas Al_4Sr . ⁴²	62
Figura 66- Variação do índice Q com a porcentagem de Sr para diferentes taxas de resfriamento. (1) 1,5°C/s; (2) 0,5°C/s; (3) 0,08°C/s.	62
Figura 67 – Liga A356 parcialmente modificada. Partículas de silício em forma de placas à esquerda e à direita, silício refinado e com morfologia fibrosa (200x).	63
Figura 68 – (MEV) Liga A356 parcialmente modificada. Partículas de silício em forma de placas e partículas fibrosas com transição discreta entre as regiões (500x).	64
Figura 69 – (a) Interação sódio-antimônio; (b) interação estrôncio-antimônio. ³⁷	65
Figura 70 – Curva esquemática do resfriamento da região eutética de uma liga Al-Si modificada e uma não modificada. ⁷⁸	66
Figura 71 – Bandas de supermodificação em ligas Al-Si super-modificadas com sódio (75x). (a) Velocidade de resfriamento de 12mm/h. (b) Velocidade de resfriamento de 120mm/h. ³⁰	67
Figura 72 – Variação do alongamento com o teor de estrôncio para três taxas de resfriamento diferentes. (1) taxa de resfriamento de 1,5°C/s; (2) taxa de resfriamento de 0,5°C/s; (3) taxa de resfriamento de 0,08°C/s. ⁸¹	68
Figura 73 – Relação entre a temperatura eutética e o teor de estrôncio. ⁷¹	69
Figura 74 – Amostra contendo 0,05%Sr. As setas apontam para partículas do tipo Al_2Si_2Sr (560x). ¹⁹	70
Figura 75 – Quantidade de magnésio e silício passíveis de serem dissolvidos na fase α em diferentes temperaturas. ⁸³	71
Figura 76 – Morfologias do silício eutético após solubilização a 540°C por diferentes tempos, todos com mesmo aumento (escala na figura (j)).	73

Figura 77 – (MEV) Morfologias do silício eutético com ataque profundo, após solubilização a 540°C por diferentes tempos, todos com mesmo aumento (escala na figura (j)). ⁸⁶	75
Figura 78 – Macrografia de ligas Al-10%Si mostrando a distribuição de células eutéticas em função de teores crescentes de estrôncio. (a) formação de uma porosidade central; (b) e (c) distribuição homogênea de microporosidades. ⁴⁷	77
Figura 79 – Rotor construído para o tratamento de desgaseificação do banho	80
Figura 80 – Variação do teor de fósforo em lotes industriais diferentes de liga A356 fornecidos pela ALCOA ao longo de três meses.	81
Figura 81 – (a) Cacho fundido na coquilha segundo descrito na norma ASTM B108; (b) Cacho fundido na coquilha ASTM B108 modificada, que foi utilizada na produção de corpos de prova deste trabalho.	82
Figura 82 – Alterações feitas na coquilha	82
Figura 83 – A redução da seção na região central do corpo de prova induzia a quebra nessa região tanto pelo menor diâmetro quanto pela concentração de rechupes.	83
Figura 84 – Corpo de prova antes (a) e depois (b) da retificação da seção.	83
Figura 85 – Quantidade de porosidades encontradas nos corpos de prova antes (a) e depois (b) das alterações.	84
Figura 86 – Corpos-de-prova obtidos com o uso da coquilha segundo norma ASTM B108 indicando a região de onde foram retiradas as amostras para observação metalográfica.	88
Figura 87 – Cápsula descartável Carbontip para aquisição dos dados de análise térmica.	89
Figura 88 – Liga 1: microestrutura lamelar (200x).	92
Figura 89 – (MEV) Liga 1 com ataque profundo: microestrutura lamelar. Presença de placas finas, quase paralelas (750x).	92
Figura 90 – Liga 2: partículas de silício fibrosas, com arranjos de partículas angulares e alongadas. Partículas de silício com estrutura massiva próximas a contornos de células eutéticas (200x).	93
Figura 91 – (MEV) Liga 2 com ataque profundo: microestrutura fibrosa com presença de partículas alongadas, de onde saem as fibras (crescimento do tipo espinha de peixe). Mudança na morfologia de crescimento das partículas de silício na região de contornos de células eutéticas de fibroso para estruturas mais massivas (1500x).	94
Figura 92 – (MEV) Liga 2 com ataque profundo: arranjo de partículas de silício angular (no centro) próxima a partículas de silício com estrutura massiva (à direita). Região de contorno de célula eutética (1500x).	94
Figura 93 – (MEV) Liga 2 com ataque profundo: arranjo de partículas de silício angular (1500x).	95
Figura 94 – (MEV) Liga 2 com ataque profundo: crescimento do tipo espinha de peixe (1500x).	95

Figura 95 – Liga 3: partículas de silício fibrosas e bem refinadas, com presença de partículas massivas próximo a contornos de células eutéticas (200x).	96
Figura 96 – (MEV) Liga 3 com ataque profundo: partículas de silício fibrosas. Assim como na liga 2, as fibras de silício crescem no formato espinha de peixe (1500x). ...	97
Figura 97 – (MEV) Liga 3 com ataque profundo: mudança na morfologia de crescimento do silício na região do contorno de célula eutética. Aparecimento de estruturas mais massivas e em formato de placas (1000x).	97
Figura 98 – Liga 4: partículas de silício de estrutura fibrosa e presença de partículas de silício massivas nas regiões de contornos de células eutéticas (200x).	98
Figura 99 – (MEV) Liga 4 com ataque profundo: silício fibroso com mudança na morfologia de crescimento. Aparecimento de estruturas mais massivas e em formato de placas em regiões próximas a contornos de células eutéticas (750x).....	99
Figura 100– (MEV) Liga 4 com ataque profundo: silício fibroso com mudança na morfologia de crescimento. Aparecimento de estruturas mais massivas e em formato de placas em regiões próximas a contornos de células eutéticas (750x).....	99
Figura 101 – Liga 5: partículas de silício de estrutura fibrosa e presença de partículas de silício massivas nas regiões de contornos de células eutéticas (200x).	100
Figura 102 – (MEV) Liga 5 com ataque profundo: fibras de silício mais grossas (1500x).	101
Figura 103 – (MEV) Liga 5 com ataque profundo: partículas de silício em arranjos angulares (1500x).	101
Figura 104 – (MEV) Liga 5 com ataque profundo: região do contorno de célula eutética. Presença de estruturas massivas (1000x).	102
Figura 105 – Liga 6: morfologia fibrosa das partículas de silício com presença de regiões de partículas mais alongadas, próximo a contornos de células eutéticas (200x).	103
Figura 106 – (MEV) Liga 6 com ataque profundo: silício fibroso, de fibras mais grossas e presença de partículas de silício massivas e em forma de placas nas regiões próximas a contornos de células eutéticas (750x).	103
Figura 107 – (MEV) Liga 6 com ataque profundo: região do contorno de célula eutética com partículas alongadas, angulares e em forma de placas (1500x).	104
Figura 108 – Série “fósforo baixo” com teores crescentes de estrôncio (x200).....	105
Figura 109 – (MEV) Série “fósforo baixo” com ataque profundo (x1000).	106
Figura 110 – Amostras produzidas nas mesmas condições com teores variados de estrôncio (x200). Microestruturas muito parecidas para teores de estrôncio distintos. (a) supermodificação; (b) falta de agente modificador.	107
Figura 111 - Série “fósforo baixo” após tratamento térmico com teores crescentes de estrôncio (x200).....	108
Figura 112 – (MEV) Série “fósforo baixo” após tratamento térmico com ataque profundo (x1000).	109
Figura 113 – Fraturas da série “fósforo baixo” após tratamento térmico com teores crescentes de estrôncio (x500).	111

Figura 114 – Temperatura de nucleação em função do teor de estrôncio para a série de fósforo baixo.....	112
Figura 115 – Curvas de análise térmica para as ligas de fósforo baixo.	112
Figura 116 – Curva de variação do alongamento em função do teor de estrôncio para a série de fósforo baixo.....	114
Figura 117 – Liga 7: microestrutura totalmente acicular (200x).....	116
Figura 118 – (MEV) Liga 7 com ataque profundo: placas de silício com crescimento aleatório (750x).	116
Figura 119 – (MEV) Liga 7 com ataque profundo: silício em forma de placas e estrutura massiva (1000x).	117
Figura 120 – Liga 8: microestrutura fibrosa e lamelar (200x).	118
Figura 121 – (MEV) Liga 8 com ataque profundo: região de transição lamelar-fibrosa (1000x).	118
Figura 122 – (MEV) Liga 8 com ataque profundo: silício com crescimento em forma de placas em disposição lamelar (1500x).	119
Figura 123 – (MEV) Liga 8 com ataque profundo: partículas de silício alongadas, dando origem às fibras de silício (1500x).	119
Figura 124 – Liga 9: Microestrutura homogênea de partículas de silício fibrosas, com presença de estruturas massivas próximo a contornos de células eutéticas (200x).	120
Figura 125 – Liga 9 com ataque profundo: partículas de silício fibrosas e bem refinadas (1500x).	121
Figura 126 – Liga 9 com ataque profundo: partículas de silício fibrosas e bem refinadas (1500x).	121
Figura 127 – Liga 10: microestrutura fibrosa com presença de estruturas massivas nas extremidades (200x).....	122
Figura 128 – (MEV) Liga 10 com ataque profundo: microestrutura fibrosa com mudança de morfologia de crescimento de fibroso para placas e estruturas massivas nas extremidades (1000x).....	122
Figura 129 – (MEV) Liga 10 com ataque profundo: fibras de silício com mudança de morfologia de crescimento de fibroso para placas e estruturas massivas nas extremidades (1500x).....	123
Figura 130 – Liga 11: partículas de silício fibrosas e, em algumas regiões, partículas alongadas (200x).....	124
Figura 131 – Liga 11 com ataque profundo: fibras de silício com mudança de morfologia de crescimento de fibroso para placas e estruturas massivas nas extremidades (1000x).....	124
Figura 132 – Liga 11 com ataque profundo: fibras de silício mudança de morfologia de crescimento de fibroso para placas e estruturas massivas nas extremidades (1000x).	125
Figura 133 – Liga 12: microestrutura fibrosa com partículas de estrutura massiva, próximo a contornos de células eutéticas (200x).	126

Figura 134 – Liga 12 com ataque profundo: microestrutura fibrosa com engrossamento do silício nas extremidades das fibras (1500x).....	126
Figura 135 – Liga 12 com ataque profundo: microestrutura fibrosa com presença de partículas de silício massivas e em forma de placas, próximo a contornos de células eutéticas (1000x).....	127
Figura 136 – Série “fósforo médio” com teores crescentes de estrôncio (x200).	128
Figura 137 – (MEV) Série “fósforo médio” com ataque profundo (x1000).....	129
Figura 138 - Série “fósforo médio” após tratamento térmico com teores crescentes de estrôncio (x200).....	131
Figura 139 – (MEV) Série “fósforo médio” após tratamento térmico com ataque profundo (x1000).....	132
Figura 140 – Fraturas da série “fósforo baixo” após tratamento térmico com teores crescentes de estrôncio (x500).	133
Figura 141 – Temperatura de nucleação em função do teor de estrôncio para a série de fósforo médio.....	135
Figura 142 – Curvas de análise térmica para as ligas de fósforo médio.	135
Figura 143 – Curva do teor de estrôncio versus alongamento para a série de fósforo médio.	137
Figura 144 – Comparação entre a variação de alongamento das séries de fósforo baixo e fósforo médio.	138
Figura 145 – Diferença de quantidade de células eutéticas em duas ligas com mesmo teor de estrôncio (aproximadamente 75 ppm) e teores diferentes de fósforo (x200).	139
Figura 146 – Curvas de análise térmica sem adição de estrôncio e diferentes teores de fósforo.	140
Figura 147 – Curvas de análise térmica para altos teores de estrôncio e diferentes teores de fósforo.	140
Figura 148 – (a)Curva do teor de estrôncio versus o alongamento obtido por Closset e Gruzleski para 1,5 °C/s. (b) Gáfcico doa dados obtidos por Closset e Gruzleski em seu experimento, sem descarte de resultados. ⁸¹	142
Figura 149 – Interação fósforo-estrôncio em liga A356 (velocidade de resfriamento de 8°C/s).	143
Figura 150 – Microestruturas encontradas nas amostras da série industrial de baixo estrôncio (200x).....	145
Figura 151 – Microestruturas encontrads nas amostras da série industrial de alto estrôncio (200x).....	147
Figura 152 – (MEV) Ataque profundo em amostras da série industrial de baixo estrôncio (1000x).....	148
Figura 153 – (MEV) Ataque profundo em amostras da série industrial de alto estrôncio (1000x).....	150
Figura 154 – Microestruturas das amostras da série industrial de baixo estrôncio após tratamento térmico T6 (200x).	151

Figura 155 – Microestruturas das amostras da série industrial de alto estrôncio após tratamento térmico T6 (200x).	152
Figura 156 – (MEV) Ataque profundo em amostras da série industrial de baixo estrôncio após tratamento térmico (1000x).	153
Figura 157 – (MEV) Ataque profundo em amostras da série industrial de alto estrôncio após tratamento térmico (1000x).	154
Figura 158 – (MEV) Liga 3 da série industrial (A356 modificada com 50 ppm de estrôncio) com ataque profundo. Detalhe da região de contorno de célula eutética com mudança na forma de crescimento do silício de fibroso para lamelar (1000x).	158
Figura 159 – (MEV) Liga 4 da série industrial (A356 modificada com 75 ppm de estrôncio) com ataque profundo: (a) Detalhe de uma célula eutética (500x); (b) idem (a) – as setas indicam a direção de crescimento e apontam para os contornos da célula com engrossamento das partículas de silício (500x).	159
Figura 160 – (MEV) Liga 3 da série industrial (A356 modificada com 50 ppm de estrôncio) com ataque profundo. Detalhe da região de contorno de célula eutética com mudança na forma de crescimento do silício de fibroso para lamelar (2500x).	159
Figura 161 – Al-7%Si sem magnésio. (a) Microestrutura homogênea (200x); (b) Região de contorno de célula eutética, marcado apenas pela presença de partículas intermetálicas Al_5FeSi (400x).	160
Figura 162 – (MEV) Ataque profundo em Al-7%Si sem magnésio: microestrutura fibrosa e homogênea das partículas de silício (1000x).	161
Figura 163 – (MEV) Ataque profundo em liga Al-7%Si sem magnésio. (a) Partículas de Al_5FeSi em região de contorno de célula eutética (1500x); (b) Partículas de Al_5FeSi em região de contorno de célula eutética – a linha tracejada mostra o contorno de célula eutética (1000x).	161
Figura 164 – Liga Al-7%Si-0,172%Mg. (a) Microestrutura com contornos de células eutéticas bem marcados pela presença de partículas intermetálicas (200x); (b) Contorno de célula eutética bem marcado pela presença de partículas intermetálicas e mudança na morfologia das partículas de silício (400x).	162
Figura 165 – (MEV) Ataque profundo em liga Al-7%Si-0,172%Mg. (a) Região de contorno de célula eutética com mudança de morfologia de crescimento das partículas de silício (1500x); (b) Região de contorno de célula eutética com a presença de partículas de silício de estrutura mais massiva (3500x).	163
Figura 166 – Liga Al-7%Si-0,214%Mg. (a) Contornos de células eutéticas marcados pela presença de partículas intermetálicas e mudança na morfologia de crescimento das partículas de silício (200x); (b) Região de contorno de célula eutética com presença de partículas intermetálicas – destaque para uma partícula Mg_2Si (400x).	163
Figura 167 – (MEV) Ataque profundo em liga Al-7%Si-0,214%Mg. (a) Presença de partículas de silício massivas nas regiões de contornos de células eutéticas (1000x); (b) Região de contorno de célula eutética – presença de partículas de silício cada vez mais disformes (2000x).	164

Figura 168 – Liga Al-7%Si-0,256%Mg. (a) Contornos de células eutéticas com presença de partículas intermetálicas e mudança na morfologia de crescimento das partículas de silício (200x); (b) Contorno de célula eutética com a presença de algumas partículas intermetálicas e partículas de silício de estrutura mais massiva (400x).	164
Figura 169 – (MEV) Ataque profundo em liga Al-7%Si-0,256%Mg. (a) Região de contorno de célula eutética com a formação de uma “barreira” de partículas intermetálicas (1000x); (b) Região de contorno de célula eutética com mudança na morfologia de crescimento das partículas de silício – partículas massivas (1500x).	165
Figura 170 – Liga Al-7%Si-0,314%Mg. (a) Contornos de células eutéticas com presença de partículas intermetálicas (200x). (b) Região de contorno de célula eutética com presença de partículas de silício massivas e partículas intermetálicas (400x).	165
Figura 171 – (MEV) Ataque profundo em liga Al-7%Si-0,314%Mg. (a) Partículas de silício massivas e engrossamento das fibras de silício na região de contorno de célula eutética (1000x); (b) Partículas de silício massivas na região de contorno de célula eutética (2000x).	166
Figura 172 – (a) (MEV) Ataque profundo em liga Al-7%Si-0,172%Mg (1000x); (b) Espectro de dispersão de energia gerado para o ponto 1 na figura (a).	166
Figura 173 – (a) (MEV) Ataque profundo em liga Al-7%Si-0,214%Mg (1000x); (b) Espectro de dispersão de energia gerado para o ponto 1 na figura (a).	167
Figura 174 – (a) (MEV) Ataque profundo em liga Al-7%Si sem magnésio (2000x); (b) (MEV) Al-7%Si-0,214%Mg (2000x).	167

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Consumo doméstico de produtos transformados de alumínio.....	2
Tabela 2 – Especificação de Composição química da liga A356	17
Tabela 3 – Propriedades mecânicas especificadas ou típicas de ligas da família 3xx.x (Alumínio-silício contendo magnésio e/ou cobre). F – como fabricado; T5 – resfriado de um processo de conformação em temperatura elevada e envelhecido artificialmente; T6 – solubilizado e envelhecido artificialmente; T7 – solubilizado e super-envelhecido. O segundo dígito se refere a variações dos tratamentos realizados (ver referência 5). ¹⁸	18
Tabela 4 – Seqüência de solidificação de uma liga A356. ¹⁹	19
Tabela 5 – Composição média da ante-liga A356 utilizada na série de laboratório. .	79
Tabela 6– Composição média da ante-liga A356 utilizada na série industrial.....	85
Tabela 7 - Composição média da ante-liga Al-7%Si utilizada na série de adição de Mg.	86
Tabela 8 – Composição química das ligas de fósforo baixo	90
Tabela 9 - Composição química das ligas de fósforo médio	91
Tabela 10 – Resultados de análise térmica obtidos para a série de fósforo baixo. Tmin – temperatura mínima; TE – temperatura eutética.	111
Tabela 11 – Teores de estrôncio e alongamentos medidos para a série de fósforo baixo.....	113
Tabela 12 - Resultados de análise térmica obtidos para a série de fósforo médio. Tmin – temperatura mínima; TE – temperatura eutética.	134
Tabela 13 – Teores de estrôncio e alongamentos medidos para a série de fósforo médio	136
Tabela 14 – Comparação entre as diferenças de super-resfriamento para as ligas de fósforo baixo e fósforo médio	140
Tabela 15 – Propriedades mecânicas obtidas por Closset e Gruzleski. ⁸¹	142
Tabela 16 – Composição química da série industrial de baixo estrôncio	144
Tabela 17 – Composição química da série industrial de alto estrôncio.....	144
Tabela 18 – Propriedades mecânicas da série industrial de baixo estrôncio	156
Tabela 19 – Propriedades mecânicas da série industrial de alto estrôncio.....	156
Tabela 20 – Resultados de variação de alongamento dos corpos de prova de tração produzidos industrialmente para baixos teores de estrôncio.....	157
Tabela 21 – Alongamento obtido em corpos de prova de tração da série industrial de alto estrôncio submetidos a diferentes ciclos de tratamento de solubilização.....	157
Tabela 22 – Composição química da série de adição de magnésio.	160

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
2.1 O ALUMÍNIO NO BRASIL	2
2.2 LIGAS Al-Si	3
2.3 MICROESTRUTURAS EUTÉTICAS	5
2.3.1 MICROESTRUTURAS PRESENTES NAS LIGAS Al-Si	7
2.4 A LIGA A356	16
2.4.1 SOLIDIFICAÇÃO DA LIGA A356	19
2.5 LIGAS NÃO MODIFICADAS	23
2.5.1 NUCLEAÇÃO DA FASE ALFA.....	23
2.5.2 CRESCIMENTO DA FASE ALFA.....	28
2.5.3 CRESCIMENTO DO SILÍCIO DO EUTÉTICO	32
2.5.3.1 Aresta de plano de macla re-entrante (Twin Plane Re-entrant Edge – TPRE).....	33
2.5.3.2 Discordâncias em hélice.....	35
2.5.4 CRESCIMENTO DO EUTÉTICO.....	36
2.6 LIGAS MODIFICADAS	36
2.6.1 MODIFICAÇÃO	36
2.6.2 NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DO EUTÉTICO EM LIGAS MODIFICADAS	41
2.6.2.1 A importância do fósforo.....	41
2.6.3 NUCLEAÇÃO DO EUTÉTICO MODIFICADO	47
2.6.3.1 Mecanismo de nucleação reduzida proposto por McDonald ⁴⁷	49
2.6.3.2 Mecanismo de nucleação e crescimento do eutético proposto por Makhlouf et al.	52
2.6.4 CRESCIMENTO DO SILÍCIO	53
2.6.4.1 Modificação por resfriamento rápido	53
2.6.4.2 Modificação por adição de impurezas	56
2.6.5 CRESCIMENTO DO EUTÉTICO MODIFICADO	59
2.6.6 MODIFICAÇÃO COM O USO DE ESTRÔNCIO	60
2.6.6.1 Supermodificação.....	66
2.6.7 TRATAMENTO TÉRMICO	70
2.6.7.1 A importância do magnésio	75
2.6.8 MODIFICAÇÃO E POROSIDADES.....	76

3. MATERIAIS E MÉTODOS	79
3.1 SÉRIE DE LABORATÓRIO.....	79
3.2 SÉRIE INDUSTRIAL	85
3.3 SÉRIE DE ADIÇÃO DE MAGNÉSIO.....	86
3.4 TÉCNICAS DE ANÁLISE DOS RESULTADOS	87
3.4.1 ANÁLISE QUÍMICA.....	87
3.4.2 ANÁLISE MICROESTRUTURAL.....	87
3.4.2.1 Microscopia óptica.....	87
3.4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	88
3.4.3 ANÁLISE TÉRMICA	88
3.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	89
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	90
4.1 SÉRIE DE LABORATÓRIO.....	90
4.1.1 SÉRIE DE FÓSFORO BAIXO	91
4.1.1.1 Análise microestrutural	91
4.1.1.2 Análise térmica	111
4.1.1.3 Ensaios de tração.....	113
4.1.2 SÉRIE DE FÓSFORO MÉDIO	115
4.1.2.1 Análise Microestrutural	115
4.1.2.2 Análise Térmica.....	134
4.1.2.3 Ensaios de tração.....	136
4.1.3 COMPARAÇÃO ENTRE AS SÉRIES DE FÓSFORO BAIXO E FÓSFORO MÉDIO.....	138
4.2 SÉRIE INDUSTRIAL	143
4.2.1 ANÁLISE MICROESTRUTURAL	145
4.2.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	155
4.3 SÉRIE DE ADIÇÃO DE MAGNÉSIO.....	158
5. CONCLUSÕES	168
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	170
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	171
ANEXO 1	178

1. INTRODUÇÃO

Este trabalho foi motivado por uma dificuldade frequente nas indústrias que trabalham com ligas Al-Si hipoeutéticas em estabilizar o processo de modificação das partículas de silício na microestrutura de maneira satisfatória.

Variações microestruturais são comumente encontradas em ligas Al-Si hipoeutéticas modificadas por estrôncio, mesmo quando se mantém o teor deste elemento constante. Foi a necessidade de um entendimento mais aprofundado sobre a modificação das partículas de silício que levou à realização deste trabalho.

A modificação é um assunto de grande interesse porque dela resulta um aumento considerável na ductilidade das ligas Al-Si. No entanto, ainda restam muitas dúvidas a respeito do mecanismo de modificação, em especial, da supermodificação (adição de estrôncio em excesso) dessas ligas.

A princípio, foram levantadas três hipóteses para as variações microestruturais encontradas:

1 – A presença de fósforo em ligas Al-Si modificadas por estrôncio ou sódio causa interferência no potencial de modificação destes elementos. Variações do teor de fósforo presente nestas ligas poderiam estar causando as variações microestruturais encontradas.

2 – A adição de estrôncio em quantidades excessivas poderia ter efeitos adversos na forma de crescimento do silício eutético.

3 – A presença de magnésio em algumas ligas Al-Si poderia ser responsável por uma mudança na morfologia das partículas de silício eutéticas.

As três hipóteses expostas acima são estudadas ao longo deste trabalho, contribuindo para aprofundar os conhecimentos a respeito da modificação das ligas Al-Si hipoeutéticas, em particular, da liga A356.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O ALUMÍNIO NO BRASIL

O consumo de produtos de alumínio no Brasil em todos os setores cresce a cada ano (Tabela 1). Em 2005, do total de peças de alumínio produzidas por fundição, 72% destinou-se ao mercado automobilístico.¹

A grande demanda por fundidos de alumínio está associada às vantagens do processo e às características do metal. Por ser um material de baixa densidade, reduzindo consumo de combustíveis e de emissões de poluentes, e pelo fato de ser altamente reciclável, o alumínio é um importante metal para o desenvolvimento sustentável da indústria automotiva. Ainda, devido à boa combinação de propriedades mecânicas, de corrosão e de fundição, o alumínio melhora o desempenho de diversos componentes automotivos.²

Tabela 1 – Consumo doméstico de produtos transformados de alumínio.³

Consumo Doméstico de Produtos Transformados de Alumínio

Unidade: 1000 t

Composição	Ano			Variação (%) 2006 / 2005	
	2005	2006	2007 (p)	2006/2005	2007/2006
Chapas e lâminas	297,3	310,7	322,8	4,5	3,9
Folhas	70,7	72,3	77,2	2,3	6,8
Extrusão	128,4	136,8	147,8	6,5	8,0
Fios e cabos	85,1	86,8	91,3	2,0	5,2
Fundição	149,3	157,6	165,1	5,6	4,8
Pó	23,0	24,4	24,4	6,1	0,0
Destrutivos	37,7	36,9	41,6	-2,1	12,7
Outros	10,8	12,1	12,2	12,0	0,8
TOTAL	802,3	837,6	882,4	4,4	5,3

A utilização do alumínio no setor de transportes tem sido uma tendência mundial devido à necessidade de reduzir o peso dos veículos e, conseqüentemente, melhorar o desempenho, gastar menos combustível e poluir menos.⁴

De acordo com a pesquisa da Ducker Worldwide, em 2006, mais de 78% das 5,5 milhões de toneladas de alumínio estimadas para a fabricação de automóveis na Europa, Estados Unidos e Japão, foram de produtos fundidos (Figura 1).²

No Brasil, a proporção das peças fundidas corresponde a quase 95% de todo o alumínio usado nos automóveis, embora em volumes mais modestos. A Associação Brasileira do Alumínio - ABAL estima que todo o setor de transportes consumiu no ano passado cerca de 160 mil toneladas de alumínio.²

Figura 1 – Estimativa do consumo de alumínio em automóveis no ano de 2006.²

2.2 LIGAS Al-Si

Ligas Al-Si são muito usadas, principalmente pela atrativa combinação de boas propriedades físicas com sua ótima fundibilidade. Propriedades mecânicas, resistência à corrosão, usinabilidade, resistência a trincas a quente, fluidez e soldabilidade são consideradas as mais importantes.

A obtenção das melhores combinações de propriedades mecânicas depende do controle de fatores envolvidos no tratamento do metal líquido e na solidificação,

tais como teor de hidrogênio dissolvido no líquido, grau de modificação do eutético, velocidade de solidificação e refino de grãos, bem como etapas posteriores de processamentos, tal como tratamento térmico.⁵

O diagrama de fases Al-Si é um eutético simples (Figura 2). As ligas Al-Si mais importantes são principalmente hipoeutéticas, contendo de 7% a 11% Si.^{6,7}

Figura 2 – Diagrama de fases Al-Si.⁸

A microestrutura das ligas Al-Si hipoeutéticas é formada basicamente de dendritas de fase alfa (alumínio quase puro com alguma solubilidade de Si, Mg, etc) e do eutético Al-Si. O eutético Al-Si é do tipo anômalo, porque as características de crescimento do alumínio e do silício eutéticos são facetado e não-facetado, respectivamente. Além disso, na presença de determinados elementos, chamados modificadores, a morfologia do silício sofre uma transição e tem sua forma de crescimento alterada (ver item 2.6.1).⁷

2.3 MICROESTRUTURAS EUTÉTICAS

Cabe aqui abrir uma pequena discussão a respeito de microestruturas eutéticas, a fim de definir e unificar as nomenclaturas que serão utilizadas a seguir.

Chadwick⁹ dividiu as microestruturas eutéticas em três grandes grupos (Figura 3): microestruturas contínuas, microestruturas descontínuas e microestruturas espirais.

Figura 3 – Classificação de microestruturas eutéticas proposta por Chadwick. (a) microestrutura contínua; (b) microestrutura descontínua; (c) microestrutura espiral.⁹

Ao longo da história, diversas outras tentativas de classificação de eutéticos foram feitas. Uma importante contribuição foi feita por Hunt e Jackson¹⁰, na qual os autores dividiram as microestruturas eutéticas em: não-facetada/não-facetada (n.f./n.f.) quando as duas fases crescem com interfaces lisas; facetada/não-facetada (f./n.f.) quando uma das fases cresce com interface facetada e a outra com interface lisa; e facetada/facetada (f./f.) quando ambas as fases crescem com interfaces facetadas. A divisão é feita através do uso de um fator α que é um valor muito próximo à entropia de fusão do material. Quando $\alpha < 2$, a interface sólido-líquido do material é facetada e quando $\alpha > 2$, ela é lisa. A maior parte dos não-metais tem alta entropia de fusão ($\alpha > 2$) e cresce com facetas cristalinas. A maior parte dos metais tem baixa entropia de fusão ($\alpha < 2$) e cresce quase que isotropicamente, sem facetas.

Estruturas lamelares e bastonetes (Figura 4) se formam em sistemas nos quais ambas as fases têm baixa entropia de fusão. Nessas ligas, dendritas de ambas as fases podem se formar, dependendo de sua composição.¹⁰

Figura 4 – Diferenças esquemáticas entre uma estrutura lamelar e em bastonetes.⁹

Estruturas irregulares ou regulares-complexas se formam em ligas nas quais uma das fases tem alta entropia de fusão e a outra tem baixa entropia de fusão. Quando a liga é rica na fase que tem baixa entropia de fusão, formam-se dendritas. Quando a liga é rica na fase que tem alta entropia de fusão, são produzidos cristais primários facetados, também chamados de pseudo-dendritas.¹⁰

O terceiro grupo de eutéticos inclui ligas nas quais ambas as fases apresentam alta entropia de fusão. Cada fase cresce com uma interface sólido-líquida facetada.¹⁰

Croker et al.¹¹ também deram sua contribuição para ampliar o espectro de microestruturas possíveis e ajudar na sua classificação. Partindo da metodologia criada por Jackson e Hunt¹⁰, criaram o gráfico abaixo (Figura 5) que apresenta os tipos de microestruturas eutéticas em função da fração volumétrica da fase facetada e de sua entropia de fusão.

Figura 5 - Tipos de crescimento de microestruturas eutéticas em função da fração volumétrica e da entropia de fusão.¹²

Como foi dito anteriormente, a microestrutura do eutético Al-Si é do tipo f./n.f. e apresenta microestrutura irregular. Microestruturas do tipo regular-complexo podem também, muitas vezes, ser encontradas em ligas desse tipo. A seguir, serão analisadas as microestruturas possíveis de se formar em ligas Al-Si.

2.3.1 MICROESTRUTURAS PRESENTES NAS LIGAS Al-Si

Existem três variáveis que afetam a morfologia de cristais em ligas eutéticas: a composição, a taxa de resfriamento e o gradiente de temperatura.

Em 1968, Day¹³ e Hellawell^{14,15} estabeleceram, para ligas Al-Si eutéticas solidificadas direcionalmente, o seguinte gráfico (Figura 6) relacionando as microestruturas encontradas na zona acoplada das ligas Al-Si com gradiente de temperatura (G) e velocidade de crescimento (R).

Figura 6 – Microestruturas encontradas na zona acoplada do eutético Al-Si em função da velocidade de crescimento e gradiente de temperatura no líquido na interface de crescimento. Região A, partículas de silício eutético massivas e facetadas em uma matriz de alumínio. Região B, partículas de silício eutético em forma de bastonetes e bastonetes com *side plates* (placas laterais) em uma matriz de alumínio. Região B + C, partículas de silício eutético angulares e em forma de placas em uma matriz de alumínio. Região C + B, partículas de silício eutético em forma de placas com algumas partículas angulares em uma matriz de alumínio. Região G + B', partículas de silício fibroso modificadas por resfriamento rápido com algumas partículas angulares modificadas em uma matriz de alumínio. Micrografia A, silício eutético massivo facetado (100x). Micrografia B, bastonetes com *sideplates* facetados de silício eutético (100x). Micrografia C + B, placas de silício eutético com um pouco de silício angular (100x), e microscopia óptica de varredura mostrando silício angular e placas de silício eutético (1500x). Micrografia G + B', silício fibroso modificado por resfriamento rápido e silício angular modificado (100x), e microscopia eletrônica de varredura do silício fibroso, modificado por resfriamento rápido (1500x).¹⁸

Região A

A região A é delineada por elevado gradiente de temperatura (G alto) e por baixa velocidade de crescimento (R baixo). Nesta região, o silício do eutético consiste em cristais grandes e facetados, alinhados com a direção de crescimento. Pela figura abaixo (Figura 7), pode-se notar que a frente de crescimento do alumínio é plana. As direções de crescimento preferenciais do silício são $\langle 100 \rangle$ ou $\langle 211 \rangle$ e os cristais são interconectados e apresentam alta concentração de maclas $\{111\}$.

Figura 7 – Região A: cristais de silício grandes e facetados e interface plana de crescimento do alumínio (90x).¹³

Região B

Na região B, a interface do alumínio passa a ser instável e ocorre a formação de células eutéticas. O silício eutético assume o formato de bastonetes alinhados com a direção de crescimento das células. As distâncias de difusão sofreram redução em uma ordem de grandeza e assume-se que o crescimento foi cooperativo. Há uma tendência dos bastonetes de silício a formarem arranjos hexagonais, quando observados em uma seção transversal à direção de crescimento, como mostra a Figura 8.

Mantendo-se a velocidade de crescimento e reduzindo-se o gradiente de temperatura, nota-se o aparecimento de *side plates* (placas laterais). Em uma seção transversal, as partículas são angulares, enquanto em uma seção longitudinal, elas se apresentam onduladas (Figura 9). O mecanismo de crescimento desses *side plates* não envolve maclas $\{111\}$ e o silício lidera a frente de crescimento do eutético nesta região (Figura 10).

Figura 8 – Região B: bastonets de Si em arranjo hexagonal (90x).¹³

Figura 9 – Região B: partículas onduladas na seção longitudinal (90x).¹³

Figura 10 – Região B: interface congelada com o silício liderando o crescimento do eutético (90x).¹³

Região B+C

O aumento da velocidade de crescimento do eutético causa um decréscimo no tamanho das partículas angulares de silício e a formação de placas de silício entre as partículas angulares de silício, permanecendo as primeiras interconectadas com as últimas (Figura 11).

Figura 11 – Região B+C: partículas de silício angulares e em placas (90x).¹³

Região C

Com o aumento da velocidade de crescimento do eutético (acima de 3×10^{-4} cm/s), todo o silício precipita com morfologia irregular (Figura 12).

Figura 12 – Região C: partículas de silício irregulares (190x).¹³

Região G + B'

Esta região se caracteriza por uma alta velocidade de crescimento e por um elevado gradiente de temperatura. Nela estão presentes partículas de silício fibrosas, modificadas por resfriamento rápido e partículas de silício angulares modificadas.

Além das estruturas apresentadas acima, ainda existem algumas que são encontradas nas ligas Al-Si, variando-se a composição. Outro gráfico de microestruturas encontradas em ligas Al-Si relaciona o teor de silício na liga com sua velocidade de resfriamento (Figura 13). Neste caso há o aparecimento do silício fibroso, modificado por resfriamento rápido e o silício primário poliédrico que está presente em ligas hipereutéticas.

Figura 13 – Diagrama de zona acoplada para ligas Al-Si determinado por solidificação direcional com um gradiente de temperatura no líquido de 125°C/cm. Região A, silício eutético massivo, em bastonetes e angular e silício regular complexo. Região C, zona acoplada (ver figura 4). Região D, silício eutético angular e em forma de placas e dendritas de alumínio. Região E, silício eutético fibroso e dendritas de alumínio. Região G, transformação do silício eutético em forma de placas para partículas fibrosas. Região S, silício eutético regular complexo e silício primário em forma de estrela. Região S', silício eutético regular complexo, em forma de estrela e silício primário poliédrico. Micrografia D, microestrutura típica de uma liga 413 mostrando silício eutético em placas e dendritas de alumínio (100x). Micrografia E, microestrutura típica de uma liga 413 modificada por resfriamento rápido e um número maior de dendritas de alumínio refinadas, em comparação à micrografia D (100x). Micrografia S, silício primário regular complexo e em forma de estrela com silício eutético em forma de placas (100x). Micrografia S', microscopia eletrônica de varredura mostrando uma seção (100) através de uma partícula de silício primário octaédrico, revelando quatro planos {111} (1500x).¹⁸

Até este ponto, as nomenclaturas utilizadas foram mantidas conforme a literatura. No entanto, algumas contradições já podem ser notadas.

Chadwick⁹ avaliou as microestruturas em duas dimensões, ou seja, em uma superfície polida. De acordo com a classificação de Chadwick, a microestrutura do eutético Al-Si se encaixa na classificação descontínua, enquanto, na verdade, há continuidade das partículas se forem avaliadas em profundidade.

De acordo com Croker et al.¹¹ (Figura 5), as ligas A356 apresentam morfologia eutética irregular. Sendo assim, a morfologia de bastonetes não está presente nessas ligas.

O termo “bastonetes” foi utilizado por Day e Hellawell^{13,14,15} para descrever partículas angulares (região B). Como este tipo de microestrutura é típico de eutéticos regulares e como essas partículas são, na realidade, placas, o termo “bastonetes” não será utilizado (Figura 14). O crescimento do eutético Al-Si em forma de bastonetes é possível em condições específicas de alto G/R que não refletem as condições nas quais os experimentos deste trabalho foram conduzidos.¹⁵

Figura 14 – (a) Partículas angulares em liga A356 (200x). (b) (MEV) Liga A356 com ataque profundo: nota-se que a microestrutura é formada por placas, e não bastonetes (1500x).

Um erro muito comum na classificação do eutético Al-Si é o uso do termo “lamelar” para descrever a microestrutura não modificada que cresce em forma de placas.⁹ Este erro é comum porque, em muitas regiões, as partículas de silício eutético crescem quase que paralelamente. A formação de lamelas é sim possível em ligas Al-Si, embora em condições muito específicas e de grande instabilidade.¹⁰

Apesar disso, neste trabalho será feito o uso errôneo, embora consciente, do termo “lamelar”. Isso será necessário para diferenciar dois tipos de microestrutura encontrados nas ligas Al-Si. Em ambos os casos, o silício cresce na forma de placas. No entanto, na microestrutura lamelar, há formação de grupos de partículas de silício quase paralelas em muitas regiões. Essas partículas apresentam menor espessura e são mais alongadas que as partículas encontradas na microestrutura acicular. Na microestrutura acicular, as partículas de silício são mais grosseiras e em nenhum momento há formação de grupos de placas paralelas (Figura 15, Figura 16). Day e Hellawell classificaram o silício eutético em forma de placas (região C) como silício irregular. Como, segundo a classificação de Jackson e Hunt¹⁰, todas as microestruturas presentes nas ligas A356 são irregulares, o uso deste termo por Day e Hellawell foi, de certa forma, muito impreciso. De acordo com a classificação usada neste trabalho, a Figura 12 apresenta uma microestrutura tipicamente lamelar.

(a)

(b)

Figura 15 – Microestrutura das partículas de silício. (a) silício lamelar, no qual há grupos de placas de silício quase paralelas (100x); (b) silício acicular, no qual as partículas de silício são grosseiras e não formam grupos de placas paralelas em nenhum momento (100x).

Figura 16 – (MEV) Microestrutura das partículas de silício. (a) silício lamelar, no qual há grupos de placas de silício quase paralelas (1500x); (b) silício acicular, no qual as partículas de silício são grosseiras e não formam grupos de placas paralelas em nenhum momento (750x).

Por fim, pode-se dizer então que as morfologias típicas que o silício pode assumir em ligas Al-Si hipoeutéticas são divididas em: partículas massivas, em placas (acicular e lamelar), angulares (placas em arranjos hexagonais com ou sem a presença de *sideplates*) e fibrosas.

2.4 A LIGA A356

A liga A356 é uma das mais utilizadas na indústria por apresentar uma das melhores combinações de propriedades mecânicas dentre as ligas de Al fundidas (Tabela 2). As altas propriedades dessa liga (Tabela 3), obtidas pelo tratamento térmico T6 (solubilizada e envelhecida artificialmente), são de interesse especial para aplicações automotivas, aeroespaciais e militares.¹⁸

O silício é importante nessas ligas por aumentar a fluidez, a fundibilidade, a resistência mecânica e a resistência a trincas de solidificação. O magnésio forma partículas de Mg_2Si precipitadas na matriz, que conferem ao material dureza e resistência após tratamento térmico. O cobre e o ferro são impurezas que devem ser controladas, sendo que o cobre e o ferro formam intermetálicos que fragilizam o material.¹⁸

O silício, além de oferecer excelentes características para a fundição, tem densidade de apenas $2,3 \text{ g/cm}^3$; inferior à do alumínio ($2,7 \text{ g/cm}^3$). Em consequência, as ligas Al-Si apresentam densidade de aproximadamente um terço

do aço, cobre ou bronze. Portanto, o silício é um dos poucos elementos que pode ser adicionado ao alumínio, sem diminuir sua vantagem de baixo peso.¹⁶

Além dos elementos de ligas comumente encontrados nas ligas A356, é comum adicionar pequenas quantidades de elementos modificadores para alterar a morfologia de crescimento do silício da liga, e também titânio ou titânio e boro para refinar a estrutura (ver item 2.6.1).

O controle da formação da microestrutura durante a solidificação tem se tornado cada vez mais importante para os produtores de peças fundidas de alumínio, não só porque a microestrutura determina as propriedades mecânicas do material, mas também porque é o fator limitante do *design* da peça, fundibilidade e susceptibilidade à formação de defeitos e, portanto, da qualidade da peça.¹⁷

Tabela 2 – Especificação de Composição química da liga A356¹⁸

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti
6.5-7.5	0.20 máx	0.20 máx	0.10	0.25-0.45	0.10	0.20

Tabela 3 – Propriedades mecânicas especificadas ou típicas de ligas da família 3xx.x (Alumínio-silício contendo magnésio e/ou cobre). F – como fabricado; T5 – resfriado de um processo de conformação em temperatura elevada e envelhecido artificialmente; T6 – solubilizado e envelhecido artificialmente; T7 – solubilizado e super-envelhecido. O segundo dígito se refere a variações dos tratamentos realizados (ver referência 5).¹⁸

Liga	Tratamento térmico	Limite de ruptura (MPa)	Limite de escoamento (MPa)	Alongamento (%)
308.0	F	193	110	2
319	F	185	125	2
	T5	207	180	2
	T6	248	165	2
324.0	F	207	110	4
	T5	248	179	3
	T62	310	269	3
332.0	T5	248	193	1
333.0	F	234	131	2
	T5	234	172	1
	T6	290	207	1,5
	T7	255	193	2
336.0	T551	248	193	0,5
	T65	324	296	0,5
354.0	T6	380	283	6
	T62	393	317	3
355.0	T6	290	185	4
	T62	310	275	1,5
356.0	F	179	124	5
	T51	186	138	2
	T6	262	186	5
	T7	221	165	6
A356.0	T61	283	207	10
357.0	F	193	103	6
	T51	200	145	4
	T6	360	295	5
A357.0	T61	359	290	5
358.0	T6	345	290	6
	T62	365	317	3,5
359.0	T61	325	255	7
	T62	345	290	5
A390.0	F	200	200	<1,0
	T5	200	200	<1,0
	T6	310	310	<1,0
	T7	262	262	<1,0

2.4.1 SOLIDIFICAÇÃO DA LIGA A356

A seqüência de solidificação de uma liga A356 (de composição 6,8%Si, 0,08%Fe, 0,04%Cu, 0%Mn, 0,35%Mg, 0,01%Zn e 0,15%Ti) foi determinada por Backerud et al.¹⁹ como sendo:

Tabela 4 – Seqüência de solidificação de uma liga A356.¹⁹

Número	Reações	Temperatura (°C)
1	$L \rightarrow$ dendritas de fase α	615
2a	$L \rightarrow \alpha + \text{Si}$	575
2b	$L \rightarrow \alpha + \text{Al}_5\text{FeSi}$	575
3a	$L \rightarrow \alpha + \text{Si} + \text{Al}_5\text{FeSi}$	567
3b	$L + \text{Al}_5\text{FeSi} \rightarrow \alpha + \text{Si} + \text{Al}_8\text{Mg}_3\text{FeSi}_6$	567
4	$L \rightarrow \alpha + \text{Mg}_2\text{Si} + \text{Si}$	555
5	$L \rightarrow \alpha + \text{Si} + \text{Mg}_2\text{Si} + \text{Al}_8\text{Mg}_3\text{FeSi}_6$	554

A seqüência de solidificação das ligas Al-Si hipoeutéticas (Figura 17) se dá em dois estágios: formação das dendritas de alumínio (Figura 18) e reações eutéticas (Figura 19, Figura 20, Figura 21). A reação eutética principal é a reação eutética binária Al-Si, seguida de uma quantidade relativamente pequena de reações eutéticas secundária e ternária, dependendo da quantidade de impurezas presentes na liga.²⁰

Figura 17 – Representação esquemática da seqüência de solidificação da liga A356.2 sobre um corte do diagrama simplificado Al-Si-Fe. A linha tracejada representa as reações de solidificação descritas na tabela 2.¹⁹

Figura 18 – Reação 1: formação das dendritas de alumínio (alumínio líquido em azul e dendritas de alumínio em preto).²¹

Figura 19 – Reação 2a: Crescimento das dendritas de alumínio e nucleação do eutético Al-Si (alumínio líquido em azul, dendritas de alumínio em preto e eutético Al-Si em cinza).²¹

Figura 20 – Reações 2a, 2b, 3a, 3b, 4 e 5: Crescimento do eutético Al-Si e nucleação de eutéticos secundários de ferro e magnésio no líquido remanescente nas regiões de contornos de células eutéticas (alumínio líquido em azul, dendritas de alumínio em preto e eutético Al-Si em cinza).²¹

Figura 21 – Liga Al-Si congelada durante a solidificação das células eutéticas, apresentando dendritas de alumínio e uma célula eutética em crescimento.⁴⁷

As propriedades mecânicas dessas ligas são fortemente influenciadas pela reação eutética, já que esta é responsável pelo tamanho, morfologia e quantidade

de fases eutéticas presentes na liga, além da distribuição e morfologia das partículas de silício e do nível de microporosidades na microestrutura.²⁰

Em boa parte das aplicações, as ligas A356 são tratadas termicamente. O objetivo principal é elevar a resistência mecânica através da dissolução das partículas de Mg_2Si incoerentes com a matriz precipitadas nos contornos de células eutéticas (Figura 22), para obter nova precipitação destas partículas com distribuição mais fina e coerente com o reticulado cristalino da matriz (fase alfa). Outro efeito desejável do tratamento térmico é a quebra e esferoidização das partículas de silício do eutético durante a solubilização. Em ligas que apresentam o silício na forma fibrosa no estado bruto de solidificação, o tratamento térmico garante um alto grau de esferoidização destas partículas (Figura 23).²²

Figura 22 – Precipitados de Mg_2Si (fase mais escura) em uma liga Al-Si antes do tratamento térmico.

Figura 23 – (a) Liga A356 bruta de fundição com silício na forma fibrosa (200x); (b) pós solubilização a 535°C por 4 horas (200x).

2.5 LIGAS NÃO MODIFICADAS

2.5.1 NUCLEAÇÃO DA FASE ALFA

A figura abaixo (Figura 24) mostra um diagrama obtido por Crosley e Mondolfo²³ para a nucleação em ligas Al-Si.

Em ligas hipoeutéticas, livres de sódio e de fósforo, o alumínio primário nucleia em alguma impureza na temperatura da linha 1 e a composição do líquido segue a linha *liquidus* até o ponto H, quando ocorre a nucleação do eutético. Existe um super-resfriamento para a nucleação do eutético de mais ou menos 7°C.⁶⁶

Em ligas hipoeutéticas contendo fósforo, o fósforo não influencia a nucleação da fase alfa que ocorre na linha 1, embora ele facilite a nucleação do silício que ocorre sobre as partículas de AIP em um super-resfriamento menor (ponto F, linha 2). Se grandes quantidades de AIP estão presentes, o eutético pode crescer a esta temperatura, mas se somente poucas partículas de AIP estão presentes, um super-resfriamento maior poderá ocorrer até o ponto H na linha 5.⁶⁶

Em ligas hipoeutéticas contendo sódio, Crosley e Mondolfo perceberam que o sódio neutralizava os núcleos de AIP, o que resultava na nucleação do eutético sobre o alumínio primário. Os autores descobriram experimentalmente que isso ocorria a uma temperatura mais baixa que na ausência do sódio, e um super-resfriamento até o ponto I na linha 6 era necessário.⁶⁶

Figura 24– Nucleação na região eutética do diagrama de fases Al-Si. As diversas linhas representam: (1) nucleação do Al por uma impureza desconhecida X; (2) nucleação do silício por AlP; (3) nucleação do Si por AlNaSi; (4) nucleação do Si por uma impureza desconhecida Y; (5) nucleação do Si por Al; (6) nucleação do Si por Al na presença de Na.²³

No caso do alumínio, não existem impurezas na liga que facilitem sua nucleação. Portanto, o uso de refinadores da fase alfa é uma prática comum: o refino de grãos melhora a capacidade de alimentação interdendrítica, garante propriedades mecânicas mais uniformes, diminui a tendência a trincas de solidificação e melhora a distribuição de segundas fases e de microporosidades.²⁴

Os refinadores químicos mais usados são à base de Ti com adições mínimas em torno de 0,15% Ti ou de Ti+B com adições típicas de 0,01-0,03% Ti e 0,01% B.

Acredita-se que o mecanismo de funcionamento dos refinadores à base de Ti seja a formação de partículas $TiAl_3$ que nucleiam o alumínio por meio da reação peritética: Líquido + $TiAl_3 \rightarrow Al + TiAl_3$ (Figura 25, Figura 26).⁶

Figura 25 – Região do diagrama de fases Al-Ti que mostra a reação peritética:

Figura 26 – Nucleação do alumínio pela reação peritética $\text{Líquido} + \text{TiAl}_3 \rightarrow \text{Al}^6$

Um estudo comparativo entre ante-ligas Al-Ti contendo três diferentes morfologias de partículas TiAl_3 concluiu que a eficiência do refinador depende fortemente da morfologia do TiAl_3 e que o melhor desempenho do refinador se dá na presença de partículas do tipo massiva. As três morfologias possíveis de TiAl_3 na

ante-liga Al-5%Ti-1%B são: acicular, acicular + massivo e massivo (Figura 27, Figura 28, Figura 29).²⁵

a

Figura 27 – Microestrutura acicular do Al-Ti e efeito do tempo de espera em função da eficiência do refinador.²⁵

b

Figura 28 - Microestrutura acicular + massiva do Al-Ti e efeito do tempo de espera em função da eficiência do refinador.²⁵

c

Figura 29 - Microestrutura massiva do Al-Ti e efeito do tempo de espera em função da eficiência do refinador.²⁵

O efeito de refino de grão no caso de liga Al-Ti contendo microestrutura das partículas Al_3Ti massiva é constante e permanente, sendo esta a melhor forma de adição.

No caso do refino com Ti+B, ainda há muitas discussões a respeito do mecanismo de atuação. Existem diversas teorias que tentam explicar a influência do boro na nucleação, sendo as principais: ²⁶

(a) Partículas de TiB_2 têm baixa solubilidade nas ligas Al-Si e funcionariam como núcleos para o alumínio ou pré-núcleos, nucleando TiAl_3 , que nuclearia alumínio pela reação peritética.

(b) Com adição conjunta de Ti+B, poderia haver a formação de $(\text{Al}, \text{Ti})\text{B}_2$, que é metaestável e agiria como nucleante.

(c) A solubilidade do TiAl_3 diminuiria na presença do boro e, consequentemente, diminuiria sua taxa de dissolução.

(d) Na presença de partículas dúplex (Figura 30), haveria a formação de partículas de TiAl_3 com partículas de $(\text{Al}, \text{Ti})\text{B}_2$ agregadas à sua superfície, fazendo com que o refino seja mais eficiente e mais duradouro. ²⁶

Figura 30 – Partícula dúplex encontrada em refinadores Al-Ti-B, sendo TiAl_3 a partícula maior e $(\text{Al}, \text{Ti})\text{B}_2$ as partículas menores agregadas à sua superfície (1780x) ²⁶.

Comparando-se a eficiência de refino de grãos (adições de titânio de 0,01%) e a durabilidade de três refinadores em ligas de alumínio (99,7% Al), o resultado obtido é o gráfico da Figura 31: o refinador à base de Ti (5,35% Ti e menos de 20

ppm B) é o menos eficiente; o refinador contendo 5,4% Ti e 0,034% B apresenta eficiência intermediária; o refinador mais eficiente, tanto em termos de refino de grão, quanto em termos de durabilidade, contém 5,0% Ti e 0,2% B.²⁶

Figura 31 – Influência da quantidade de boro no refino de grãos em uma liga contendo 99,7% Al (adição de 0,01% Ti a 700°C). (a) Al – 5,35% Ti (menos de 20 ppm B); (b) Al – 5,4% Ti – 0,034% B; (c) Al – 5,0% Ti – 0,2% B.

Mais recentemente, um estudo comparativo entre três refinadores de composição comercial à base de Ti+B foi realizado. A composição das ligas utilizadas foi: Al-5%Ti-1%B contendo partículas de TiB_2 de aproximadamente $1\ \mu m$; Al-1,2%Ti-0,5%B contendo partículas de TiB_2 de tamanho $2-3\ \mu m$; e Al-1,6%Ti-1,4%B contendo partículas de $(Al, Ti)B_2$ de tamanho $0,05-1\ \mu m$. Era de se esperar que partículas maiores decantassem mais rápido e portanto seu efeito seria menos duradouro. Entretanto, as partículas $(Al, Ti)B_2$ mostram uma tendência a se aglomerar e decantam mais rapidamente. Sendo assim, a liga Al-5%Ti-1%B se mostra mais eficiente por um tempo prolongado.²⁷

2.5.2 CRESCIMENTO DA FASE ALFA

A morfologia de uma fase é dependente de diversos fatores, dentre eles, a velocidade de resfriamento e a composição química. A Figura 32 apresenta

diferentes morfologias do alumínio em uma liga Al-Cu, variando-se a velocidade de resfriamento e o teor de cobre das amostras.¹⁹

Figura 32 – Morfologias presentes em um sistema Al-Cu em função da composição e da taxa de resfriamento.¹⁹

Com as taxas de resfriamento comumente encontradas em processos de fundição, o crescimento das ligas de Al-Si se dá de forma dendrítica. Este tipo de crescimento ocorre quando, devido ao fluxo de calor, o gradiente térmico é menor que o gradiente de temperatura. Haverá potencial termodinâmico para a transição estável-instável da interface, quando a inclinação da curva do ponto de fusão local (temperatura liquidus) na interface for maior que a inclinação da distribuição de temperatura real (Figura 33).²⁸

Figura 33 – Condição para o super-resfriamento constitucional na interface sólido-líquido e as estruturas resultantes.²⁸

Quando a temperatura liquidus é maior que a temperatura real da interface de crescimento (Figura 33b), cria-se uma zona chamada de “zona de super-resfriamento constitucional”. O surgimento desta zona ocorre porque, durante o crescimento do alumínio, há rejeição do silício à frente da interface de crescimento (já que o k – coeficiente de partição – dessas ligas é muito diferente de 1), aumentando o teor de silício desta região.²⁸

O coeficiente de partição de uma liga é um fator determinante para a morfologia dos cristais. As figuras abaixo (Figura 34, Figura 35, Figura 36) mostram as diferentes morfologias das ligas Al-Fe, Al-Cu e Al-Mn com coeficientes de partição 0,022, 0,017 e 0,8, respectivamente.

Figura 34 – Al-0,5%Fe: morfologia dendrítica.¹⁹

Figura 35 – Al-0,5%Cu: morfologia celular-dendrítica.¹⁹

Figura 36 – Al-0,5%Mn: morfologia celular.¹⁹

Algumas alterações morfológicas nas dendritas de fase α podem ser notadas na presença dos modificadores sódio e estrôncio: tendência ao arredondamento; diminuição do tamanho das dendritas; diminuição do espaçamento entre braços de dendritas.²⁹

2.5.3 CRESCIMENTO DO SILÍCIO DO EUTÉTICO

Em ligas resfriadas entre $5\mu\text{m/s}$ e 1mm/s , o silício cresce de forma lamelar durante a solidificação. Os espaçamentos e dimensões das lamelas maiores são sensíveis ao gradiente de temperatura da frente de crescimento; portanto, não se pode comparar amostras resfriadas em fornos e brutas de fundição com amostras resfriadas unidirecionalmente, mesmo que as taxas de resfriamento tenham sido as mesmas.³⁵

Para taxas de resfriamento menores que $5\mu\text{m/s}$, a direção de crescimento preferencial é $\langle 100 \rangle$, com algumas maclas axiais $\{210\}$, e formas que variam de bastonetes uniformes a diversas formas facetadas, conforme o gradiente de temperatura diminui. Para taxas de resfriamento mais altas (até $\sim 1\text{mm/s}$), o silício aparece como placas com um plano de hábito $\{111\}$, aproximadamente alinhado e crescendo acoplado ao metal. Para taxas de resfriamento menores que 1mm/s , aparece uma morfologia de placas muito finas, irregulares, de preferências cristalográficas não definidas, e com muitas ramificações.³⁹

Acredita-se que o crescimento do silício em forma de placas se dê na forma de degraus (Figura 37). Esses degraus se formam nas maclas e crescem através da interface sólido-líquido. Como os planos de maclas sempre cruzam a interface de solidificação, sempre há locais de crescimento nos quais a solidificação pode ocorrer.⁶

Figura 37 – Crescimento do silício na forma de degraus.⁶

2.5.3.1 Aresta de plano de macla re-entrante (Twin Plane Re-entrant Edge – TPRE)

O silício normalmente tem arranjo cúbico e sua forma perfeita seria um octaedro. Na estrutura eutética de ligas Al-Si, os cristais de silício, surpreendentemente, têm formato de placas. De acordo com alguns autores, uma explicação para este fato pode ser o mecanismo de crescimento conhecido como TPRE, no qual há uma direção de crescimento preferencial.^{30,31}

Placas de silício contêm diversas maclas $\{111\}$. Elas se formam devido a “acidentes” de crescimento, durante a extensão dos planos atômicos compactos, ou durante a nucleação de novos degraus e, para sua formação, é necessária uma certa energia de ativação ou super-resfriamento. Só há crescimento significativo nas pontas das placas, onde as maclas alinhadas na direção de crescimento promovem a existência contínua de degraus de crescimento na interface. A Figura 38 apresenta uma partícula de silício contendo um único plano de macla, circundado de planos $\{111\}$ nos primeiros estágios de crescimento. O plano de macla cria um ângulo re-entrante a 141° e um ressalto de ângulo 219° no canto da partícula, como pode ser visto na Figura 39. A energia necessária para a deposição de uma nova camada atômica, iniciada no canto re-entrante, é aproximadamente metade da energia necessária para a deposição na interface lisa. Conseqüentemente, o canto re-entrante a 141° é mais favorável, para a deposição de átomos, do que o pico de 219° e do que a interface lisa (111). A partícula continuará crescendo desta forma

até que o crescimento só se possa dar pela deposição nos planos $\{111\}$. Para que o canto re-entrante continue a existir, é necessária a existência de dois planos de maclas paralelos.³²

Figura 38 – Partícula de silício contendo um plano de macla nos primeiros estágios de crescimento.³³

Figura 39 – Partícula de silício formando um ângulo re-entrante de 141° e um ângulo ressaltado de 219° devido a maclas $\{111\}$.³³

O mecanismo TPRE se baseia na maclação do plano $\{111\}$ e no fato de que a frequência de maclas cresce com o aumento da velocidade de resfriamento. Portanto, foi proposto que o crescimento do silício de forma fibrosa (ver item 2.6.1)

ocorre devido a esta facilidade de maclação do silício e o conseqüente aparecimento de novas frentes de crescimento.³⁴

Entretanto, não há um consenso sobre quando o mecanismo TPPE atua e até mesmo se ele é relevante para o crescimento do silício em ligas Al-Si.^{30,32,35,36,39}

2.5.3.2 Discordâncias em hélice

De acordo com uma segunda investigação da atuação do ângulo re-entrante em cristais maclados, o mecanismo do ângulo re-entrante, no seu sentido original, não opera em cristais reais que contém discordâncias em hélice. A morfologia característica dos cristais maclados se deve a conjuntos de discordâncias ao longo da junção das maclas. Isso porque as discordâncias em hélice expostas na superfície são lugares mais favoráveis para a incorporação de átomos que os ângulos re-entrantes.³⁷

A Figura 40 mostra os diferentes modos possíveis de crescimento dos cristais de silício, de acordo com Kitamura *et al.*³⁷

Figura 40 – Modos possíveis de crescimento dos cristais de silício. (a) Crescimento a partir do ângulo re-entrante na ausência de discordâncias em hélice (alongamento do cristal); (b) crescimento unidirecional (alongamento do cristal) – discordância em hélice exposta somente na junção do plano de macla; (c) crescimento em todas as direções – discordâncias em hélice expostas em todos os lados do cristal; (d) caso 1 (crescimento em todas as direções) – mesma densidade de discordâncias nos lados e na junção do plano de macla; caso 2 (alongamento do cristal) – densidade de discordâncias superior na junção do plano de macla em relação aos lados do cristal.³⁷

2.5.4 CRESCIMENTO DO EUTÉTICO

Na formação do eutético de ligas não modificadas, o crescimento do silício se dá à frente da fase rica em alumínio. Pode-se notar a presença de cristais de silício interpenetrando os contornos de células eutéticas (Figura 41).²³

Figura 41 – Eutético Al-Si não modificado com o silício liderando o crescimento e cristais de silício interpenetrando os contornos de células eutéticas.²³

O silício, rejeitado à frente da interface de crescimento da célula eutética, se acumula em bolsas que retardam o crescimento do alumínio. O crescimento acoplado do silício e do alumínio no crescimento da fase eutética se dá por re-nucleação constante do alumínio próximo às pontas das placas de silício.

Devido a esta re-nucleação do alumínio, é possível observar relações de orientação consistentes entre o alumínio e o silício. Caso contrário, como o silício tem orientação variável, o alumínio não deveria apresentar relações de orientação consistentes com o silício.³⁸

2.6 LIGAS MODIFICADAS

2.6.1 MODIFICAÇÃO

Sabe-se que, em eutéticos contendo uma fase facetada e outra não-facetada, a morfologia da fase facetada durante a solidificação pode ser sensível às taxas de

resfriamento/crescimento e à adição de determinadas impurezas. Os exemplos mais comuns disto são a grafita em ferros fundidos e o silício em ligas Al-Si.³⁹

Ligas de Al-Si hipoeutéticas solidificam de forma a conter dendritas de alumínio cercadas pelo eutético Al-Si. Em ligas não modificadas, o silício assume formato de placas (Figura 42), enquanto que em ligas modificadas, o silício assume uma forma fibrosa (Figura 43). Esta morfologia parece composta de pequenas partículas individuais em uma superfície polida, mas, após ataque profundo, verifica-se que as partículas são conectadas formando uma estrutura que lembra um coral (Figura 44). A ductilidade e o alongamento aumentam substancialmente com a modificação, que não só altera a morfologia das partículas de silício, como também a sua distribuição.¹⁶

Figura 42 – Liga A356 não modificada. Partículas de silício alongadas – em forma de placas. (200x)

Figura 43 – Liga A356 modificada. Partículas de silício modificadas – morfologia fibrosa. (200x)

Figura 44 – Liga A356 com ataque profundo (NaOH 20%) – MEV: (a) Liga não modificada (2000x); (b) Liga modificada com 20 ppm Sr (4000x).

A modificação de cristais de Si em ligas Al-Si foi descoberta por Pacz em 1921. Pacz notou um considerável aumento de propriedades mecânicas de ligas Al-Si após o tratamento do banho com fluoretos alcalinos, puros ou combinados.⁴⁰

A superfície de fratura de uma liga não modificada apresenta alvéolos alongados, devido à presença de placas de silício (Figura 45). Uma liga modificada

apresenta alvéolos arredondados em sua superfície de fratura, devido ao formato do silício (Figura 46).⁴¹

Elementos das famílias IA, IIA e diversos lantanídeos em geral apresentam propriedades modificadoras.⁴² Essa similaridade de propriedades químicas sugere que os elementos modificadores devem ser capazes de se combinar com o fósforo, mas não com o alumínio. O lítio e o magnésio, apesar de pertencerem a essas famílias, formam intermetálicos com o alumínio, portanto não funcionam como modificadores.⁵

Figura 45 – (MEV) Fratura de uma liga não modificada e tratada termicamente. Alvéolos resultantes da decoesão de partículas de silício alongadas – baixo alongamento (1000x).

Figura 46 – (MEV) Fratura de uma liga modificada e tratada termicamente. Alvéolos resultantes da decoesão de partículas de silício arredondadas – alto alongamento (1000x).

Os lantanídios e o rubídio perdem seu efeito rapidamente e são caros. O cálcio e o bário tendem a formar apenas regiões modificadas e aumentam as perdas por oxidação. O fósforo, o enxofre, o zinco, o bismuto, o índio e o chumbo não promovem a modificação de ligas Al-Si hipoeutéticas. O arsênio, o antimônio, o selênio e o cádmio produzem placas finas de silício. O antimônio, assim como o fósforo, forma núcleos para o silício (AlSb) e é um importante refinador das partículas de silício. Entretanto, tende a formar hidretos nocivos à saúde.

Pelas razões citadas acima, o sódio e o estrôncio são os modificadores mais usados.⁴³

Uma alternativa para o uso de modificadores químicos é a solidificação rápida da liga, mas a uniformidade só é atingida em processos onde toda a peça é solidificada rapidamente.^{16, 35}

Durante muito tempo, assumiu-se que a modificação do silício no eutético Al-Si se dava da mesma forma, seja por adição de impurezas ou por resfriamento rápido e, portanto, qualquer teoria deveria se aplicar a ambos os casos. Tentativas de entender o fenômeno da transição do formato de placas para a estrutura fibrosa do silício não eram bem sucedidas, devido à falta de informações cristalográficas,

porque a estrutura do silício modificado é muito fina e a preparação de filmes finos para observações em microscópios de transmissão se tornava difícil.⁴⁴

Apesar das tentativas de encontrar uma teoria única para explicar o fenômeno da modificação, tanto por adição de impurezas como por resfriamento rápido, existem diversas razões para estudá-los separadamente:

(a) As análises térmicas de ligas modificadas por impurezas apresentam depressões de até 10°C nas temperaturas de nucleação e de crescimento tanto do silício primário quanto do silício eutético durante o resfriamento. Este fenômeno não é observado na modificação por resfriamento rápido.

(b) O silício fibroso modificado por impurezas apresenta alta concentração de maclas e superfície microfacetada, enquanto o silício modificado por resfriamento rápido não é maclado e não tem superfície microfacetada.

(c) Ensaios de espectroscopia Auger indicam que tanto o sódio quanto o estrôncio, em uma liga modificada, definitivamente se associam ao silício e não ao alumínio, o que indica que eles são os prováveis responsáveis pela mudança na morfologia de crescimento do silício nas ligas contendo modificadores químicos através do envenenamento da interface.^{35,45}

Para entender o processo de modificação, é necessário entender os mecanismos de crescimento do silício.

2.6.2 NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DO EUTÉTICO EM LIGAS MODIFICADAS

2.6.2.1 A importância do fósforo

O fósforo, como impureza, tem efeitos negativos em ligas Al-Si, tanto eutéticas quanto hipoeutéticas. Em ligas eutéticas, a presença de 9 ppm de fósforo induz a nucleação de silício primário, resultando em uma microestrutura similar a de ligas hipereutéticas.

Em ligas hipoeutéticas, a contaminação com fósforo resulta em uma microestrutura acicular grosseira, enquanto ligas não modificadas com baixos teores de fósforo apresentam microestrutura lamelar.^{46,22}

Isso mostra que além de ser responsável pela nucleação do silício primário, o fósforo também atua no crescimento do eutético Al-Si. A presença de magnésio nas

ligas A356 reforça o efeito do fósforo, já que uma liga contendo 2 ppm de fósforo apresenta estrutura lamelar, enquanto uma liga A356 também contendo 2ppm de fósforo é acicular.²²

Enquanto o fósforo engrossa a estrutura das ligas Al-Si, os modificadores a refinam. A descoberta da relação entre os modificadores e o fósforo foi feita por Crosley e Mondolfo²³ em 1966. O diagrama da figura 17 mostra que a nucleação do silício eutético se dá pelas partículas de AlP, sem grandes super-resfriamentos (ponto F). Na presença de elementos modificadores, há um aumento no super-resfriamento (ponto G para o sódio), o que nos leva a crer que os modificadores agem sobre as partículas de AlP, neutralizando-as.

Uma comparação feita usando-se uma liga comercial e uma liga de alta pureza mostrou que os altos níveis de impurezas presentes na liga comercial encorajam a nucleação. Considerando-se a diferença de teores de fósforo presentes (<1ppm para a liga de alta pureza e <10ppm para a liga comercial), o fósforo é um provável nucleante do silício eutético.

Outro fato que apóia a teoria de que o estrôncio interage com as partículas nucleantes presentes na liga é o de que a presença do estrôncio diminui a taxa de nucleação da liga comercial (verificado pelo aumento do tamanho das células eutéticas) e, por outro lado, não promove alterações significativas na quantidade de células eutéticas presentes na liga de alta pureza modificada com estrôncio, ou seja, já não havia núcleos nesta liga.⁵⁹

Por diminuir o número de células eutéticas devido à diminuição na taxa de nucleação, o tamanho das células eutéticas aumenta na presença dos modificadores. Esta diminuição da quantidade de células eutéticas em ligas modificadas foi mostrada por McDonald⁴⁷ e, posteriormente, com o uso de interrupção da solidificação através de resfriamentos rápidos, Dinnis *et al.*⁴⁸ realizaram a reconstituição tridimensional do crescimento do eutético, com e sem modificação, mostrando o aumento do tamanho das células eutéticas com o uso de sódio e estrôncio (Figura 47).

Figura 47 – Reconstrução tridimensional de regiões contendo células eutéticas em amostras de solidificação interrompida após o início do crescimento eutético em ligas Al-10%Si. (a) Solidificação interrompida 45 segundos após o início do crescimento eutético. Crescimento do Al-Si eutético não modificado – presença de diversas células eutéticas pequenas (85 μ m de profundidade – dendritas de alumínio em cinza, alumínio eutético em azul e silício eutético em vermelho); (b) Solidificação interrompida 12 segundos após o início do crescimento eutético. Crescimento do Al-Si eutético modificado – presença de apenas uma célula eutética grande (117 μ m de profundidade – dendritas de alumínio em cinza e célula eutética em vermelho, representando tanto o silício eutético quanto o alumínio eutético).⁴⁸

Acreditava-se que o antimônio não agia sobre as partículas de AIP e refinava o eutético por um mecanismo alternativo, mas um estudo recente mostrou que o tamanho das células eutéticas do alumínio modificado com antimônio também aumenta e sua quantidade diminui, assim como em ligas modificadas por estrôncio, embora estes efeitos não sejam tão significativos no caso do antimônio.⁴⁹

Uma pesquisa feita com duas ligas A356 contendo uma 1,3 ppm de fósforo e outra 17,5 ppm de fósforo e teores crescentes de adição de estrôncio, concluiu que 50 ppm de estrôncio são suficientes para modificar a liga contendo 1,3 ppm de fósforo, enquanto são necessários 200 ppm de estrôncio para modificar a liga contendo 17,5 ppm de fósforo. Os resultados dos ensaios mecânicos mostram o efeito deletério do fósforo na modificação do silício (Figura 48).⁵⁰ Apesar de este estudo nos apresentar resultados relevantes a respeito da influência do fósforo na modificação de ligas Al-Si hipoeutéticas por estrôncio, é importante notar que o efeito deletério do uso excessivo de estrôncio na liga não foi considerado (ver item 2.5.6.1). Era esperado que houvesse uma diminuição do limite de resistência desta liga quando a adição de estrôncio se aproximasse de 200 ppm.

Figura 48 – (a) Efeito do estrôncio no limite de resistência (LR) de uma liga Al-7%Si-0,3%Mg. (b) Efeito do estrôncio no alongamento (A%) de uma liga Al-7%Si-0,3%Mg.⁵⁰

Resultados parecidos já haviam sido obtidos não só para o estrôncio, mas também para o sódio e o antimônio (Figura 49, Figura 50, Figura 51).^{22, 51}

Figura 49 – Interação fósforo-estrôncio em liga A356; tempo de solidificação = 60 segundos.²²

(a) em liga A356, tempo de solidificação = 13 seg.

(b) em liga A356, tempo de solidificação = 60 seg

Figura 50 – Interação sódio-fósforo.²² (a) em liga A356
tempo de solidificação = 13 seg. (b) em liga A356
tempo de solidificação = 60 seg.**Figura 51 – Interação antimônio-fósforo.⁵¹**

Um mapeamento mais recente da influência do fósforo na microestrutura de ligas Al-11%Si modificadas com estrôncio foi feito para diferentes taxas de resfriamento (Figura 52, Figura 53). De acordo com este estudo, para uma amostra resfriada a uma taxa de 2,5 K/s, 150 ppm de estrôncio são necessários para modificar a liga Al-11%Si na ausência de fósforo. Para uma amostra resfriada a uma taxa de 12 K/s, somente 90 ppm de estrôncio são necessários para modificar a mesma liga na ausência de fósforo. Já na presença de 40 ppm de fósforo, o teor de estrôncio necessário para garantir uma boa modificação sobe para 250 ppm. Aparentemente, a deterioração da microestrutura causada por altos teores de fósforo pode ser facilmente compensada pela adição complementar de estrôncio.⁵²

Assim como no estudo de Kim *et al.*⁵⁰, é importante notar que a pesquisa de Schneider *et al.*⁵² tampouco considera o efeito deletério do uso excessivo de estrôncio (ver item 2.5.6.1).

Figura 52 – Mapeamento microestrutural da influência do fósforo na modificação por estrôncio em uma liga AlSi11Mg (taxa de resfriamento de 2,5 K/s).⁵²

Figura 53 - Mapeamento microestrutural da influência do fósforo na modificação por estrôncio em uma liga AlSi11Mg (taxa de resfriamento de 12 K/s).⁵²

O uso de ligas com baixos teores de fósforo (<5ppm) é desejável. Quantidades pequenas de fósforo não têm grande efeito sobre a ação dos modificadores e os níveis de fósforo devem ser controlados durante seu processo de fabricação. Entretanto, muitas vezes pode haver contaminação pelo refratário utilizado ou por adições contendo fósforo.⁴²

Além de interagir com os modificadores, o fósforo diminui a durabilidade do efeito dos modificadores. Em uma liga A356 contendo 3 ppm de fósforo modificada com sódio, a modificação foi mantida por 140 minutos, enquanto uma liga contendo 8 ppm de fósforo manteve a modificação por apenas 100 minutos. O mesmo efeito foi observado na modificação por estrôncio onde o efeito foi reduzido de 270 minutos para 180 minutos.²²

2.6.3 NUCLEAÇÃO DO EUTÉTICO MODIFICADO

Como a formação do eutético Al-Si é o estágio final do processo de solidificação, é esperado que ele tenha um impacto significativo na formação de eventuais defeitos de fundição.⁵³

Estudos recentes indicam que há três modos de nucleação e crescimento do eutético (Figura 54). O efeito desses três modos de solidificação na formação de defeitos é fundamental.^{54,53} O modo que operar será responsável pela distribuição do líquido remanescente quando a solidificação alcançar estágios críticos de fração de sólido, ocasião em que a alimentação passa a ser mais difícil. A distribuição do líquido remanescente determinará o tamanho, a forma e a conectividade dos canais de alimentação.⁵⁴

Figura 54 – Formas possíveis de solidificação no sistema Al-Si. (a) Frente de crescimento oposta ao gradiente térmico; (b) nucleação e crescimento nas dendritas primárias de alumínio; (c) nucleação heterogênea independente dos grãos eutéticos nos espaços interdendríticos. O eutético contendo alumínio e silício está em preto.⁵³

Quando o eutético nucleia no alumínio primário (mecanismo (b)), é esperado que haja uma relação cristalográfica entre o alumínio primário e o alumínio eutético. Quando o eutético nucleia separadamente no banho interdendrítico (mecanismo (c)), é provável que o alumínio e o silício do eutético componham a mesma frente de solidificação durante o crescimento e, portanto, o alumínio forme uma interface de baixa energia com o silício, que lidera o crescimento.

Análises em EBSD (*Electron Backscattering Diffraction* - Difração de Elétrons Retroespalhados) mostram que, em amostras não modificadas, o alumínio primário e o eutético têm a mesma orientação cristalográfica (mecanismo (b)). Em amostras modificadas com estrôncio, há diferenças de orientação entre o alumínio primário e eutético (mecanismo (c)). Ainda não há análises que comprovem que há relação de orientação entre silício e alumínio do eutético; portanto não se sabe se a nucleação do silício eutético se dá de forma independente do alumínio, diretamente no alumínio ou logo à frente de sua interface.^{53, 55, 56}

Em amostras modificadas com altos teores de estrôncio (ou super-modificadas), análises em EBSD mostraram que a orientação das dendritas de alumínio primário e do alumínio do eutético voltam a ter a mesma orientação, assim como em ligas não modificadas. Apesar de não terem sido observadas alterações microestruturais, o mecanismo de nucleação mudou.⁵⁵

A frente de crescimento do eutético foi estudada por solidificação direcional e observou-se que, em liga de alta pureza, a frente de crescimento do eutético é plana, independentemente da quantidade de estrôncio adicionada. Irregularidades

encontradas se devem ao fato de o silício liderar o crescimento e sua morfologia ser facetada.⁵⁶

Em ligas de pureza comercial, há a formação de uma zona pastosa, provavelmente causada pela segregação de impurezas à frente da interface de crescimento.⁵⁶ Sabe-se que para o crescimento de uma fase primária, a segregação de soluto à frente da interface sólido-líquido e a diminuição da temperatura *liquidus* com o aumento da concentração de soluto é necessária para se obter o super-resfriamento constitucional à frente da interface. Um dos efeitos do super-resfriamento constitucional é a transição da frente de crescimento plana para o crescimento celular e dendrítico.²⁸

Para que haja a transição colunar-equiaxial, é necessário que haja núcleos potenciais para a nucleação do eutético, como as partículas contendo fósforo, citadas por Crosley e Mondolfo.^{23, 56}

2.6.3.1 Mecanismo de nucleação reduzida proposto por McDonald⁴⁷

Em ligas não-modificadas:

Durante o crescimento dendrítico, o fósforo segrega para a interface dendrita-líquido, devido à baixa solubilidade do fósforo no alumínio. Se há fósforo suficiente, partículas de AIP ou outro composto rico em fósforo se forma, muito provavelmente na interface dendrita-líquido, devido à alta concentração de soluto. Outra alternativa menos provável é a presença de partículas ricas em fósforo que são empurradas à frente da interface de solidificação do alumínio (Figura 55).

Cada uma dessas partículas serve como nucleante para os cristais poliédricos de silício, a partir do qual as células eutéticas passam a crescer (Figura 56). Como o silício não é um bom nucleante para o alumínio, a nucleação do alumínio eutético deve ocorrer próxima às dendritas. A iso-orientação do alumínio primário e eutético em ligas não-modificadas apóia esta teoria.

Figura 55 – Sequência de nucleação proposta para ligas Al-Si hipoeutéticas não modificadas. (a) partículas ricas em fósforo, possivelmente AlP, segregam para a interface dendrita-líquido durante ao crescimento das dendritas de alumínio. (b) essas partículas funcionam como locais de nucleação dos cristais de silício poliédrico a partir dos quais as células eutéticas crescem. Na figura, as dendritas de alumínio e o alumínio eutético estão pintados de branco, as partículas ricas em fósforo de vermelho e o silício de azul.⁴⁷

Figura 56 – Silício poliédrico com uma partícula central.⁴⁷

Em ligas modificadas:

Em ligas A356 modificadas com 240 ppm de estrôncio, um grande número de intermetálicos, contendo estrôncio, formam-se após a nucleação do alumínio

primário e antes da formação do eutético. Estes intermetálicos são facetados, de composição complexa e comumente se encontra, em seu interior, uma partícula central, rica em fósforo (Figura 57).

Se esses intermetálicos ricos em estrôncio saturarem as partículas de AlP disponíveis, a seqüência de solidificação se altera. As partículas ricas em fósforo deixam de nuclear o silício eutético e as células eutéticas passam a nuclear em partículas desconhecidas e com um super-resfriamento maior (Figura 58).

Figura 57 – Partículas desconhecidas em uma amostra na qual a solidificação foi interrompida após o início da solidificação do alumínio e antes da solidificação do eutético. (a) as partículas são compactas e facetadas e freqüentemente contém outra partícula no centro. (b) as partículas são encontradas em grande número e freqüentemente estão na superfície das dendritas.⁴⁷

Figura 58 – Seqüência de solidificação de uma liga Al-Si hipoeutética proposta. (a) partículas ricas em fósforo na interface líquido-dendrita atuam como núcleo para os intermetálicos ricos com estrôncio. (b) os intermetálicos contendo estrôncio não nucleiam as células eutéticas e isolam as partículas ricas em fósforo do banho. Os núcleos das células eutéticas são desconhecidos. Na figura, as dendritas de alumínio e o alumínio eutético estão pintados de branco, as partículas ricas em fósforo de vermelho, o silício de azul e os intermetálicos contendo estrôncio de cinza.⁴⁷

2.6.3.2 Mecanismo de nucleação e crescimento do eutético proposto por Makhoul et al.⁵⁷

Em ligas não modificadas:

O ferro, em quantidades acima de 0,0015% (em peso) forma a fase β - (Al_5FeSi). Durante a solidificação das ligas Al-Si hipoeutéticas, as dendritas de alumínio primário nucleiam na temperatura *liquidus* e as partículas β nucleiam no campo de soluto à frente das dendritas a uma temperatura um pouco acima da temperatura eutética. O silício eutético nucleia nas partículas de fase β e o alumínio eutético nucleia no silício eutético.

Em ligas modificadas:

Na presença de elementos modificadores, próximo ao final da solidificação da zona pastosa, a concentração de modificadores no líquido eutético nas regiões interdendríticas atinge níveis altos. O modificador em solução muda as características reológicas; em especial, aumenta a viscosidade do líquido eutético à frente das dendritas de alumínio primário. As características da interface entre os sólidos e o líquido eutético são tão alteradas pela presença do modificador que o

ângulo de molhamento entre o líquido eutético e os substratos sólidos, nos quais as fases eutéticas nucleiam, aumenta. Sendo assim, as fases eutéticas não nucleiam nos substratos sólidos na temperatura eutética, havendo, portanto, um super-resfriamento.

Como há um super-resfriamento, as dendritas continuam crescendo, supersaturando o líquido à frente em silício. O super-resfriamento e a supersaturação do líquido causam a precipitação de blocos de silício primário à frente das dendritas, formando uma barreira entre as dendritas de alumínio primário e o líquido. O líquido não consegue penetrar por essa barreira de cristais de silício, impedindo o crescimento das dendritas de alumínio. Então, diversos grãos de alumínio nucleiam no líquido super-resfriado. O silício eutético passa a crescer entre os arranjos de grãos de alumínio eutético, ajudados pela facilidade de maclação do silício, obrigando o silício a crescer de forma fibrosa.

2.6.4 CRESCIMENTO DO SILÍCIO

2.6.4.1 Modificação por resfriamento rápido

A modificação por resfriamento rápido ocorre quando uma liga é resfriada de modo que a velocidade de crescimento da interface seja maior que 400-500 $\mu\text{m/s}$. Usando um microscópio óptico, percebe-se que a microestrutura de uma liga modificada por resfriamento rápido é aparentemente igual à de uma liga modificada pela adição de elementos modificadores.⁴⁴

A microestrutura obtida é formada pelo crescimento acoplado do eutético. As duas fases eutéticas crescem com uma interface isotérmica plana e a morfologia do crescimento da interface parece ser controlada por difusão. A Figura 59 mostra o super-resfriamento a partir do qual há modificação por resfriamento rápido.⁸⁰

Figura 59 – Microestruturas formadas abaixo da temperatura eutética e estimativas das temperaturas de transição. UM – eutético não modificado; M – eutético modificado; D – dedritas de fase α ; Si – silício primário.⁸⁰

O crescimento do silício modificado por resfriamento rápido ocorre da mesma forma que o crescimento do silício não modificado.⁴⁴

(a) As placas de silício crescem pelo mecanismo TPPE, com superfícies planas paralelas às maclas internas {111}.

(b) A ramificação ocorre por maclação, sendo que as maclas envolvidas são cozonais, ou seja, todos os planos das maclas originários de uma determinada placa são paralelos a uma única direção $\langle 110 \rangle$.

(c) Ramificações de alto ângulo ocorrem ocasionalmente, mas ramificações de baixo ângulo são mais comuns. As ramificações de baixo ângulo ocorrem por um mecanismo no qual uma ramificação inicia pela nucleação de uma macla de orientação C na superfície D da placa principal. A nucleação de maclas desta mesma natureza, resultando em orientações D e C, estabelece um canto re-entrante de forma que o crescimento da ramificação ocorra na mesma direção $\langle 112 \rangle$ da placa principal, mecanismo conhecido como *displacement twinning* (Figura 60).

Figura 60 – Relações de orientação e representação esquemática de ramificação a 25° por *displacement twinning*.⁴⁴

(d) Existem relações de orientação consistentes entre o silício e o alumínio eutéticos, o que indica que o alumínio cresce por repetidas re-nucleações na superfície do silício.

Todas essas características estão presentes no eutético modificado por resfriamento rápido, mas, neste caso, a densidade de maclas é consideravelmente mais alta e todos os tipos de ramificações ocorrem com maior frequência.

Uma explicação possível para o aumento da flexibilidade do silício modificado por resfriamento rápido é a redução da tendência a formar superfícies facetadas, permitindo um crescimento fibroso semi-isotrópico com restrições cristalográficas de ângulos de ramificação.^{34, 58}

Nas estruturas modificadas por adição de impurezas, os mesmos mecanismos de ramificação são observados, mas há importantes diferenças no crescimento.⁴⁴

(a) A densidade de maclas aumenta sensivelmente em relação tanto ao silício não-modificado quanto ao silício modificado por resfriamento rápido. A densidade de maclas é alta em baixas velocidades de crescimento e aumenta com o aumento dessas velocidades;

(b) As maclas são não-cozonais, ou seja, dois ou mais dos quatro planos de macla $\{111\}$ podem operar durante o crescimento de uma fibra de silício;

(c) As fibras de silício crescem pelo mecanismo TPPE, mas maclação de diversos planos $\{111\}$ disponíveis ocorrem na ponta de uma fibra em crescimento, dando flexibilidade de direção de crescimento em uma faixa que vai de $\langle 110 \rangle$ a $\langle 112 \rangle$ até $\langle 100 \rangle$;

(d) Não existem relações de orientação consistentes entre o alumínio e o silício do eutético em uma estrutura modificada;

(e) O silício e o alumínio crescem de forma cooperativa em uma interface sólido-líquido comum, ou seja, o crescimento do silício não se dá à frente do alumínio, como ocorre em estruturas não-modificadas.

A modificação por resfriamento rápido é, portanto, um simples refinamento da estrutura.⁴⁴

2.6.4.2 Modificação por adição de impurezas

A adição de elementos modificadores no banho de Al-Si, além de influenciar a forma de crescimento do silício, também tem influência sobre a frequência de nucleação das células eutéticas, devido à associação dos elementos modificadores com núcleos AIP presentes no banho (ver item 2.6.2.1). Uma das teorias existentes para explicar o refino da estrutura eutética na presença dos elementos modificadores é a de que a diminuição na quantidade de núcleos aumenta a velocidade de crescimento das partículas de silício pelo aumento da área interfacial sólido/líquido de cada uma das células eutéticas nucleadas.⁵⁸ Entretanto, em ligas Al-Si de alta pureza não-modificadas, a incidência de núcleos é pequena, portanto, as células eutéticas têm área interfacial sólido/líquido grande e mesmo assim não há modificação do silício. Sendo assim, o aumento da velocidade da interface causado pela nucleação reduzida não é suficiente para provocar a transição do formato de placas para a estrutura fibrosa.⁵⁹

Recentemente, uma nova teoria para explicar a modificação foi proposta, baseada na diminuição do calor latente de fusão com a velocidade de resfriamento durante a solidificação das ligas Al-Si. Segundo esta teoria, a diminuição do calor latente de fusão é maior em ligas modificadas do que em ligas não modificadas em

baixas velocidades de resfriamento. Em altas velocidades de resfriamento, o calor latente de fusão é o mesmo. A diminuição do calor latente de fusão e o aumento na quantidade de silício presente na liga podem ser explicados pelo aumento na energia livre do estado sólido durante a solidificação. O aumento da energia livre é resultado da formação de defeitos cristalinos no sólido e, portanto, atribui-se à modificação do silício o aumento da tendência à formação de lacunas em ligas solidificadas.⁶⁰

Há também um grupo de teorias conhecido por “modificação por restrição do crescimento” e elas se dividem em três grupos:³⁰

(a) O primeiro grupo se baseia no antigo conceito de que o silício tem formato globular na estrutura modificada e que, portanto, seu crescimento se dá pela contínua re-nucleação do silício. Segundo esta teoria, o formato globular é devido a uma diminuição da energia interfacial entre o silício e o alumínio, favorecendo a redução do tamanho das partículas, como mostra a Figura 61. A diminuição da energia interfacial entre o alumínio e o silício facilita o molhamento das partículas de silício pelo alumínio, englobando-as e impedindo seu crescimento.

Esta teoria surgiu pela associação com sistemas Fe-C, nos quais, em alguns casos, a grafita cresce de forma nodular ou esferoidal.^{61,62,63} Uma variação desta teoria, após a descoberta de que o silício cresce de maneira contínua, foi a maclação do silício devido à oclusão de sua frente de crescimento pelo alumínio, obrigando-o a crescer em direções alternativas.¹⁴

Figura 61 – Oclusão do crescimento do silício pelo alumínio.⁶¹

(b) O segundo grupo se baseia no fato de que o sódio tem solubilidade tão baixa tanto no alumínio quanto no silício no estado sólido e que haveria segregação de sódio para as frentes de crescimento do eutético e, por alterações no coeficiente

de difusão do silício ou alterações termodinâmicas do sistema, o crescimento do silício seria inibido.

(c) O terceiro grupo é o mais recente e mais bem aceito e se baseia no “envenenamento” dos degraus de crescimento dos cristais de silício. Este mecanismo é conhecido como maclação induzida por impurezas (*impurity induced twinning*).

Um exame detalhado das fibras de silício modificadas com sódio mostra que essas fibras são externamente irregulares e microfacetadas e contêm uma alta densidade de maclas em até quatro sistemas $\{111\}$. O eixo de crescimento preferencial é na direção $\langle 100 \rangle$ com ramificação simétrica na direção $\langle 211 \rangle$. O espaçamento entre maclas, em alguns casos, é de 5nm, resultando em uma estrutura cristalograficamente imperfeita. A densidade e espaçamento entre maclas presentes no silício modificado dependem das condições de crescimento do silício.³⁵

Foi possível estabelecer, por espectroscopia Auger, que o sódio se associa ao silício. Entretanto, este método não oferece resolução suficiente para saber qual é a distribuição do sódio nas fibras de silício. A conclusão que se chega a partir destas observações é a de que o sódio adsorve na frente de crescimento do silício e promove sua maclação. A maclação múltipla permite o crescimento anisotrópico do silício em tantas direções simultaneamente que a morfologia parece ser isotrópica em baixas resoluções.³⁵

Esta teoria é reforçada pelo fato de que o estrôncio é muito pouco solúvel no alumínio e virtualmente insolúvel no silício. Portanto, durante a solidificação, átomos de estrôncio são rejeitados na interface de crescimento, concentrando-se à frente do silício em crescimento.⁶⁴

A teoria da maclação induzida por impurezas parte do pressuposto de que há adsorção do elemento modificador na frente de crescimento do silício. A modificação é eficiente em taxas de crescimento em que o silício normalmente cresce anisotropicamente e, predominantemente, por crescimento de degraus através dos planos compactos $\{111\}$. O modificador age como envenenador desses degraus, através do acúmulo de átomos adsorvidos na direção de crescimento dos degraus, dificultando sua locomoção.

O problema passa a ser: quando esses degraus são reativados, por que sua propagação passa a ser na forma de uma macla? Uma possível explicação é considerar que uma impureza do tamanho apropriado forçaria um degrau a “pular”

uma posição na seqüência de empilhamento, criando uma falha. Cálculos para que este evento aconteça levam à relação $R(\text{modificador}): R(\text{silício}) = 1,646$. Pela tabela periódica, o átomo ideal está entre o lantânio e o itérbio. Apesar de o raio atômico ser considerado o fator determinante para uma boa modificação, outros fatores, como o ponto de fusão, a pressão de vapor e a energia livre para formação de óxidos, também são importantes.

Esta explicação é, no entanto, um pouco controversa. Algumas publicações ilustram fibras de silício bem modificadas que não apresentam uma alta densidade de maclas, sugerindo que outros mecanismos também são importantes, como a alteração da frequência de nucleação de grãos eutéticos ou a tensão superficial.

2.6.5 CRESCIMENTO DO EUTÉTICO MODIFICADO

Na fase eutética modificada, o alumínio e o silício crescem juntos em uma interface plana. Pode-se notar cristais de silício formados nos contornos de células eutéticas devido ao excesso de silício no líquido residual (Figura 62).

Figura 62 –Al-Si modificado com crescimento cooperativo entre alumínio e silício e cristais de silício formados nos contornos de células eutéticas.²³

Em ligas modificadas, o alumínio eutético não é mais policristalino, já que o crescimento do alumínio e do silício é conjunto. Neste caso, não é possível que haja relações de orientação consistentes entre as duas fases, porque o silício muda de orientação constantemente, enquanto o alumínio cresce continuamente com uma única orientação cristalográfica.³⁸

2.6.6 MODIFICAÇÃO COM O USO DE ESTRÔNCIO

O estrôncio é o elemento modificador mais utilizado pelo seu efeito mais prolongado, facilidade de controle de adição (devido à baixa reatividade com o ambiente – oxigênio e refratários), facilidade de estocagem, menor reatividade com refratários e não produção de fumos.⁶⁵

Ligas contendo mais que 63% Sr reagem quimicamente com o ar formando espessas camadas de óxidos.⁶⁷ Devido a essa alta reatividade do estrôncio com o ar, a adição de estrôncio nas ligas Al-Si pode ser feita na forma de ante-liga Al-Sr, com as composições mais comuns de Al-5%Sr, Al-10%Sr e Al-15%Sr. Outra opção é o uso de ligas pré-modificadas que, pela alta estabilidade do estrôncio, podem ser refundidas.⁶⁶

Figura 63 – Diagrama de fases Al-Sr.

Pelo diagrama de fases Al-Sr apresentado na Figura 63, todas as composições de ante-liga estão no campo Al+Al₄Sr. Essas ligas são, portanto,

formadas por partículas de Al_4Sr em uma matriz de eutético $\text{Al}+\text{Al}_4\text{Sr}$ como mostra a Figura 64.

Figura 64 – Microestrutura de uma ante-liga Al-10%Sr. Matriz de alumínio e partículas de intermetálico Al_4Sr (200x).

A dissolução das ante-ligas Al-Sr se dá de forma simples. Não há produtos de reação quando são imersas no banho.⁶⁷ Entretanto, há um tempo de incubação que varia de acordo com duas reações (Figura 65):^{42, 68}

A reação (a) depende do tamanho das partículas Al_4Sr (Figura 65) e a reação (b) depende da quantidade de fósforo presente no banho.

A quantidade ideal de estrôncio a ser adicionada pode ser determinada pela relação entre a quantidade de estrôncio e as propriedades mecânicas da liga, como mostra a Figura 66.

É comum utilizar um fator chamado Índice de Qualidade (Q) para avaliar as propriedades mecânicas de ligas de alumínio. Este índice relaciona a tensão de ruptura com o alongamento. A princípio, é possível manipular a composição química, microestrutura e tratamento térmico para aumentar a tensão de ruptura e o alongamento, a fim de melhorar o índice de qualidade das ligas.⁶⁹ A relação abaixo é usada para ligas A356:

$Q = \text{Tensão de ruptura} + 150 \log (\% \text{alongamento})$

Figura 65 – Taxa de modificação de uma liga A356 contendo 0,022%Sr e 0,0025%P em função do tempo de incubação e do tamanho das partículas Al_4Sr .⁴²

Figura 66- Variação do índice Q com a porcentagem de Sr para diferentes taxas de resfriamento. (1) 1,5°C/s; (2) 0,5°C/s; (3) 0,08°C/s.⁷⁰

Pela Figura 66, a quantidade ideal de estrôncio a ser adicionada está em torno de 0,010% a 0,012% em peso.

Apesar do gráfico da Figura 66 nos mostrar que as propriedades mecânicas ideais são atingidas com teores de estrôncio em torno de 0,012% em peso, existem outros estudos que defendem o uso de estrôncio entre 0,005% e 0,010% em peso.⁷¹

Ligas com teores de estrôncio menores que o necessário para atingirem uma modificação ideal, tendem a apresentar uma microestrutura parcialmente modificada (Figura 67, Figura 68). Neste tipo de microestrutura, partículas de silício em forma de placas coexistem com partículas de silício fibrosas. Ligas parcialmente modificadas são obtidas a partir de uma combinação de dois fatores: adição de estrôncio insuficiente e baixa velocidade de resfriamento. A transição entre uma região bem modificada e uma região de modificação insuficiente não ocorre de forma gradual, mas de forma discreta.^{72, 73}

Figura 67 – Liga A356 parcialmente modificada. Partículas de silício em forma de placas à esquerda e à direita, silício refinado e com morfologia fibrosa (200x).

Figura 68 – (MEV) Liga A356 parcialmente modificada. Partículas de silício em forma de placas e partículas fibrosas com transição discreta entre as regiões (500x).

Ligas com teores de estrôncio superiores ao necessário para uma modificação ideal são chamadas de supermodificadas.

Aguns estudos mostram também que a modificação das ligas Al-Si pela adição de estrôncio é responsável pela aceleração do processo de dissolução de partículas intermetálicas contendo ferro (β -Al₅FeSi). Estas partículas são extremamente prejudiciais às propriedades mecânicas de alongamento dessas ligas por crescerem de forma alongada. Esses estudos, no entanto, se restringem a ligas contendo teores relativamente altos de ferro (>0,4%), supermodificação da liga pela adição de 300 ppm de estrôncio, e ausência de refinadores de grão, já que na presença de refinadores, o efeito do estrôncio na dissolução das partículas intermetálicas contendo ferro é anulado^{74,75,76}

Interação entre os elementos modificadores

O antimônio é o elemento modificador menos usado na maior parte dos países. Isso porque, apesar de ter boas propriedades modificadoras e de haver pouca perda de efeito com o tempo (*fading*), ele é incompatível com o estrôncio e o sódio, já que leva à formação de intermetálicos, reduzindo o efeito modificador destes elementos. Além disto, a presença do antimônio sendo “permanente” no

banho dificulta a reciclagem das ligas. Pela Figura 69, pode-se notar que, para obter o mesmo grau de modificação com sódio e estrôncio na presença de antimônio, deve-se adicionar mais modificador.

Figura 69 – (a) Interação sódio-antimônio; (b) interação estrôncio-antimônio.³⁷

O mecanismo de modificação do antimônio é diferente do mecanismo de modificação do sódio e do estrôncio, porque a única função do antimônio é neutralizar os núcleos de fósforo, resultando no crescimento lamelar “natural” das ligas Al-Si de alta pureza.²²

Até pouco tempo atrás, acreditava-se que o estrôncio e o sódio eram modificadores perfeitamente compatíveis, sendo que seus efeitos poderiam ser complementares.

Entretanto, um estudo recente mostrou que o uso combinado de sódio e estrôncio não causa melhoras nem na estrutura do Al-Si, nem nos defeitos de fundição dessas ligas. Além disso, acreditava-se que, devido à fácil vaporização/oxidação do sódio e ao tempo de encubação e efeito prolongado do estrôncio, o uso combinado desses dois modificadores deveria provocar uma boa modificação a curto e longo prazo, mas o que este estudo mostra é que a rápida vaporização/oxidação do sódio causa também perda rápida de eficiência do estrôncio.⁷⁷

Uso da análise térmica como forma de avaliação da modificação

A análise térmica foi um desenvolvimento dos anos 80, que atingiu grande sucesso na indústria de fundição de alumínio. As curvas de resfriamento de ligas Al-Si hipoeutéticas e eutéticas apresentam diversas características importantes:⁷⁸

(a) Conforme o estrôncio é adicionado, há um aumento da depressão da temperatura de nucleação e da temperatura de crescimento eutético (Figura 70);

(b) A reação eutética se estende por mais tempo na presença de estrôncio (figura 54) e;

(c) A diferença entre a temperatura mínima e a temperatura de crescimento eutético aumenta quando a liga é modificada.

Figura 70 – Curva esquemática do resfriamento da região eutética de uma liga Al-Si modificada e uma não modificada.⁷⁸

2.6.6.1 Supermodificação

A literatura existente sobre supermodificação se concentra basicamente no efeito causado pelo sódio, já que as evidências de supermodificação são mais claras devido à ocorrência de bandas de alumínio primário. Essas bandas de segregação se formam muito provavelmente pela rejeição do excesso de sódio para as frentes de crescimento do eutético, causando a interrupção do seu crescimento e, posteriormente, a re-nucleação do silício em partículas AlSiNa , que se formam

devido à alta concentração de sódio. A Figura 71 mostra bandas de supermodificação em ligas Al-Si modificadas com sódio.^{6, 63}

Figura 71 – Bandas de supermodificação em ligas Al-Si super-modificadas com sódio (75x). (a) Velocidade de resfriamento de 12mm/h. (b) Velocidade de resfriamento de 120mm/h.³⁰

No caso do estrôncio, a literatura é muito escassa, e, em geral, nas poucas publicações sobre o assunto, a quantidade de estrôncio adicionada é exagerada.

Na Figura 72, pode-se perceber um decréscimo das propriedades mecânicas com o aumento do uso do estrôncio. Pode-se dizer que, a partir de 0,01-0,012% Sr, passa a haver supermodificação.⁸¹ Essa supermodificação é caracterizada pelo engrossamento das partículas de silício, o que acaba sendo responsável por propriedades mecânicas mais baixas que em uma amostra com modificação ideal.⁷¹

Figura 72 – Variação do alongamento com o teor de estrôncio para três taxas de resfriamento diferentes. (1) taxa de resfriamento de 1,5°C/s; (2) taxa de resfriamento de 0,5°C/s; (3) taxa de resfriamento de 0,08°C/s.⁸¹

Além disso, as análises térmicas desses materiais mostram que o super-resfriamento para nucleação é máximo para teores entre 0,005% e 0,01%Sr. A partir disso, o super-resfriamento volta a diminuir, o que também caracteriza a supermodificação.⁷¹ O estrôncio, quando presente em quantidades superiores às necessárias para promover a modificação, não se encontra associado a partículas de silício, podendo reagir e formar partículas $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ que diminuem a eficiência da ante-liga e diminuem o super-resfriamento para a nucleação.⁷⁹

A Figura 73 apresenta a relação entre a temperatura eutética e o teor de estrôncio, sendo que a menor temperatura eutética (portanto máximo super-resfriamento), se dá entre 0,005% e 0,01%Sr.⁷¹

Figura 73 – Relação entre a temperatura eutética e o teor de estrôncio.⁷¹

Entretanto, autores que estudaram a supermodificação por estrôncio, em geral, usaram quantidades muito superiores a 0,010% - 0,012%Sr. Isso poderia ser explicado porque, nesses teores, apesar de haver perdas nas propriedades mecânicas do material, não há uma mudança microestrutural tão radical como no caso do sódio.

Há estudos que mostram que com o uso de 3%Sr há formação de uma nova fase facetada (Figura 74), de composição, 30,4%Al, 32,5%Si e 36%Sr⁸⁰ e mesmo para ligas contendo 0,03%Sr ou mais, há formação de intermetálicos facetados de composição 40%Al, 25%Si e 35%Sr.⁸¹

Figura 74 – Amostra contendo 0,05%Sr. As setas apontam para partículas do tipo $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ (560x).¹⁹

2.6.7 TRATAMENTO TÉRMICO

Além do grau de modificação e da velocidade de resfriamento, outro fator que influencia as propriedades mecânicas das ligas de alumínio é o tratamento térmico. Ligas de alumínio de alta resistência e peças de segurança passam pelo tratamento térmico T6 que inclui solubilização a temperaturas em torno de 535°C por tempos de 4 a 12 horas seguida de resfriamento brusco, e envelhecimento a temperaturas em torno de 165°C por tempos de 3 a 6 horas.¹⁸

O processo de solubilização tem como resultados: a dissolução das partículas de Mg_2Si na matriz de fase α , a homogeneização da liga e mudanças na morfologia do silício do eutético.⁸²

Dissolução das partículas de Mg_2Si

Nas ligas Al-Si-Mg, a solubilidade do magnésio e do silício na fase α diminui com a temperatura e, para obter a maior concentração de magnésio e silício em solução, a temperatura de solubilização deve ser o mais próximo possível da temperatura eutética (Figura 75). O controle da temperatura de solubilização é extremamente crítico porque, se a temperatura exceder a temperatura de fusão, ocorre a liquefação dos eutéticos secundários nos contornos de células eutéticas e as propriedades mecânicas diminuem drasticamente.

Como a presença de alguns elementos de liga leva à formação de eutéticos secundários que fundem a uma temperatura mais baixa que o eutético Al-Si, ligas A356 são solubilizadas a uma temperatura de $540^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$. Nesta temperatura até 0,6%Mg pode ser dissolvido na matriz de fase alfa, como mostra a Figura 75.⁸³

Figura 75 – Quantidade de magnésio e silício passíveis de serem dissolvidos na fase α em diferentes temperaturas.⁸³

Homogeneização

O tratamento térmico promove a homogeneização da estrutura e minimiza a segregação de elementos de liga. A segregação de elementos resultante da solidificação dendrítica pode ter efeito adverso nas propriedades mecânicas. O tempo necessário para a homogeneização é determinado pela temperatura de solubilização e pelo espaçamento entre braços de dendritas (DAS).⁸³ De acordo com Closset et al., a homogeneização de uma liga A356 fundida em molde de grafite se completa após 30 minutos de tratamento a 550°C e nenhuma diferença é encontrada entre uma liga não modificada e uma liga modificada.⁸⁴

Mudança na morfologia do silício eutético

A morfologia do silício eutético tem importância vital para as propriedades mecânicas de ligas Al-Si. Durante o tratamento de solubilização, as partículas de

silício passam por um processo de esferoidização e de engrossamento simultâneos. O processo de esferoidização se divide em duas etapas: inicialmente as partículas de silício se fragmentam em partes menores e, gradualmente, essas partes menores passam por um processo de esferoidização individual.⁸⁵ Tanto a esferoidização como o engrossamento das partículas de silício ocorrem por consequência de uma tentativa do sistema de diminuir a energia de superfície das partículas de silício (“Ostwald ripening”).⁸²

A modificação exerce grande influência na cinética de fragmentação e esferoidização das partículas de silício. Em ligas bem modificadas, com morfologia em bastonetes, o tempo necessário para a esferoidização do silício é muito menor do que para ligas não modificadas, com morfologia lamelar ou acicular (Figura 76, Figura 77).⁸² Amostras bem modificadas são esferoidizadas em apenas 30 minutos, enquanto após uma solubilização de 8 horas, ainda há sinais de partículas interconectadas em amostras não modificadas.⁸⁴

(a) A356 não modificada, bruta de fundição.

(b) A356 modificada, bruta de fundição.

(c) A356 não modificada, solubilizada por 30 min.

(d) A356 modificada, solubilizada por 30 min.

(e) A356 não modificada, solubilizada por 90 min.

(f) A356 modificada, solubilizada por 90 min.

(g) A356 não modificada, solubilizada por 4 horas.

(h) A356 modificada, solubilizada por 4 horas.

(i) A356 não modificada, solubilizada por 10 horas.

(j) A356 modificada, solubilizada por 10 horas.

Figura 76 – Morfologias do silício eutético após solubilização a 540°C por diferentes tempos, todos com mesmo aumento (escala na figura (j)).⁸⁶

(a) A356 não modificada, bruta de fundição.

(b) A356 modificada, bruta de fundição.

(c) A356 não modificada, solubilizada por 30 min.

(d) A356 modificada, solubilizada por 30 min.

(e) A356 não modificada, solubilizada por 90 min.

(f) A356 modificada, solubilizada por 90 min.

(g) A356 não modificada, solubilizada por 4 horas.

(h) A356 modificada, solubilizada por 4 horas.

Figura 77 – (MEV) Morfologias do silício eutético com ataque profundo, após solubilização a 540°C por diferentes tempos, todos com mesmo aumento (escala na figura (j)).⁸⁶

2.6.7.1 A importância do magnésio

A adição de magnésio em ligas não modificadas resulta em alterações na morfologia das partículas de Si da estrutura. A morfologia do silício passa de acicular para lamelar na presença de aproximadamente 0,98% de magnésio.⁸⁷

O silício eutético em uma liga modificada é fibroso e a forma das partículas em uma superfície polida se aproxima de uma circunferência (fator de forma próximo a 1). Em ligas Al-Si modificadas e sem magnésio, o fator de forma apresenta um desvio padrão pequeno. A introdução de pequenas quantidades de magnésio causa o aumento tanto do tamanho quanto do fator de forma das partículas de silício quanto de seus respectivos desvios padrão. O aumento do desvio padrão dos parâmetros estudados revela uma microestrutura mais heterogênea com o aumento do teor de magnésio. A adição de magnésio causa o aumento, não só do fator de forma, quanto do tamanho médio das partículas de silício.^{87, 88}

Com teores elevados de Mg, de 1,2% , o tamanho e a forma das partículas de silício se aproximam aos de uma estrutura não modificada. A microestrutura final é uma mistura de regiões de partículas de silício fibrosas, lamelares e aciculares.⁸⁷

O estudo de Joenoes e Gruzleski⁸⁷ comparou a adição de estrôncio em ligas A356 e A357 que diferem somente na quantidade de magnésio. Como era esperado, a liga A357, que contém um teor de magnésio mais elevado, teve resultados de grau de modificação piores. De acordo com os autores, há duas hipóteses de mecanismos que podem estar atuando na mudança da morfologia do silício eutético: a primeira é pela influência no mecanismo de crescimento do silício, fazendo-o

crescer em direções variadas, e não só nas direções preferenciais; a segunda é baseada no acúmulo de átomos de magnésio à frente do silício eutético. A mudança de composição química à frente da interface de crescimento causa uma mudança na temperatura liquidus em extensões da superfície de solidificação resultando na diminuição da taxa de resfriamento, e levando ao engrossamento da estrutura.

A influência do magnésio na modificação da estrutura é explicada por uma reação do estrôncio com o magnésio que leva à formação de um intermetálico complexo ($\text{Mg}_2\text{Sr}(\text{Si}_3\text{Al}_4)$), identificado por DRX (difração de raios-X).⁸⁸

Outro efeito da adição de magnésio em ligas A356 é a redução da temperatura eutética. Isto se deve a um simples efeito termodinâmico deste elemento sobre o diagrama de fases. A adição de 0,1% de magnésio leva a uma queda de 0,9°C na temperatura eutética de uma liga 413.

Além disso, de acordo com Moustafa *et al.*⁸⁸, a adição de magnésio em ligas Al-Si modificadas resulta na diminuição da temperatura eutética com aumento do tempo de solidificação, o que causa o engrossamento das partículas de silício, pois este é um efeito cinético.

2.6.8 MODIFICAÇÃO E POROSIDADES

As mudanças morfológicas, resultantes da adição de modificadores, consistem na transição de uma estrutura em forma de placas para uma estrutura fina e fibrosa, levando a uma melhoria das propriedades mecânicas das ligas Al-Si. Resultam também em um aumento do tamanho das células eutéticas, redistribuição de fases de baixo ponto de fusão, aumento da quantidade de microporosidades e alterações do acabamento superficial, levando a variações de qualidade dos produtos fundidos.⁴⁹

Segundo McDonald⁴⁷, a formação de microporosidades se deve a um conjunto de fatores interligados: a quantidade de hidrogênio, a falta de alimentação interdendrítica, o intervalo de solidificação e as energias de superfície sólido-líquido. Todos esses fatores levam a um aumento na quantidade de microporosidades e diminuição da tendência à formação de rechupes (porosidades) (Figura 78).

(a)

(b) 30 ppm Sr

(c) 60 ppm Sr

Figura 78 – Macrografia de ligas Al-10%Si mostrando a distribuição de células eutéticas em função de teores crescentes de estrôncio. (a) formação de uma porosidade central; (b) e (c) distribuição homogênea de microporosidades.⁴⁷

Diversas teorias surgiram na tentativa de explicar o motivo do aumento/redistribuição das microporosidades nas ligas Al-Si modificadas. Algumas dessas teorias são:

(a) há uma alteração na composição do óxido formado na camada protetora superficial do banho e, portanto, na presença de modificadores, a absorção do hidrogênio do ambiente seria facilitada;⁸⁹

(b) como os óxidos funcionam como núcleos para a formação de microporosidades, o novo óxido formado na superfície do banho pode facilitar a nucleação de microporosidades;⁹⁰

(c) o estrôncio diminui a tensão superficial do alumínio líquido e, com isso, as microporosidades passam a nuclear mais cedo durante a solidificação, aumentando a quantidade de poros;⁹⁰

(d) os modificadores são responsáveis por uma pior alimentação interdendrítica da liga;⁹⁰

(e) os modificadores facilitam o crescimento das microporosidades, por facilitarem o acesso dos átomos de hidrogênio às poças de gás formadas durante a solidificação;⁹¹

(f) alterações de nucleação e crescimento da fase eutética (em ligas não modificadas, os grãos eutéticos são pequenos, crescem a partir das dendritas de alumínio primário e têm interface irregular, liderada pelo silício, enquanto em ligas modificadas os grãos eutéticos são poucos e crescem em formato globular, com interface menos irregular do que em ligas não modificadas) são responsáveis pela alteração na distribuição das microporosidades;⁴⁸

(g) a dispersão das microporosidades está relacionada com mudanças na permeabilidade da zona pastosa, para os diferentes modos de solidificação;⁵⁴

(h) em ligas modificadas com sódio e estrôncio, ocorrem alterações morfológicas nas dendritas de fase α . Essas alterações reduzem a capacidade de alimentação interdendrítica das ligas modificadas em relação à de ligas não-modificadas, explicando os maiores níveis de microporosidades observados;²⁹

(i) em ligas não modificadas, as células eutéticas nucleiam na superfície das dendritas, ou muito próximo delas, e crescem para o interior do líquido. Os poros têm, portanto, maior probabilidade de se formar em contornos de células eutéticas, exibindo formato irregular e alto grau de interconectividade. Em ligas modificadas, as células eutéticas nucleiam independentemente das dendritas de alumínio primário e têm uma frente de solidificação lisa, levando a um decréscimo na permeabilidade e eficiência de alimentação, pois o crescimento dos grãos eutéticos pode obstruir os caminhos de alimentação preferenciais;⁶⁷

(j) em ligas modificadas de Al-Si, há uma diminuição na temperatura eutética e, conseqüentemente, um aumento no intervalo de solidificação. A probabilidade de formação de microporosidades está relacionada com o intervalo de solidificação em ligas de solidificação pastosa, por conta da dificuldade de alimentação de todas as regiões da peça.⁹²

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 SÉRIE DE LABORATÓRIO

Foram preparados corpos de prova de tração contendo dois níveis de fósforo residual e seis níveis de estrôncio. O efeito desses elementos foi estudado por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, análise térmica e ensaios de tração.

Preparação do metal líquido

A preparação do metal líquido foi feita através da fusão de uma ante-liga A356 em forno de indução com cadinho de grafita de 5 kg de capacidade.

A liga utilizada foi uma liga A356 fabricada pela ALCOA com a seguinte composição química (média de três pontos de análise por espectroscopia de emissão óptica – Tabela 5):

Tabela 5 – Composição média da ante-liga A356 utilizada na série de laboratório.

Cu	Si	Mg	Fe	Zn	Mn	Ni	Sn	Ti
0,000%	6,926%	0,279%	0,080%	0,002%	0,001%	0,002%	0,000%	0,062%
Cr	V	B	Pb	Ca	Zr	Sr	P	Al%
0,000%	0,012%	0,001%	0,001%	0,0006%	0,001%	0,000%	0,0004%	92,630%

As adições do elemento modificador, do fósforo e dos refinadores de grãos foram feitas no forno de indução a uma temperatura de aproximadamente 780°C. O banho metálico foi mantido nesta temperatura por 10 minutos até a transferência do metal para um cadinho de carbetto do silício e mantido aquecido em um forno a resistência elétrica no qual foi realizado o tratamento de desgaseificação. O nível de hidrogênio remanescente na liga foi avaliado visualmente por teste de pressão reduzida, no qual uma amostra da liga é solidificada em uma câmara de pressão reduzida (100 mmHg).

Para o tratamento de modificação do eutético foi utilizada uma adição de liga Al-10%Sr e para o tratamento de refino de grão uma adição de liga Al-5%Ti-1%B, ambas com pureza comercial. A adição de fósforo, quando utilizada, foi feita por meio de uma ante-liga Cu-7,2%P.

Para o tratamento de desgaseificação, foi construído um rotor desgaseificador (Figura 79) composto por: uma hélice, uma haste (ambos em aço inoxidável protegido com tinta Dycote 32 – de fabricação da Foseco), um rolamento com entrada de gás e um motor. A rotação do motor foi de 900 rpm. O nitrogênio utilizado na desgaseificação tem pureza de 99,999% .

Figura 79 – Rotor construído para o tratamento de desgaseificação do banho

Inicialmente, foram analisadas as composições químicas de diversos lotes industriais de liga A356 recebidos num período de três meses. As ligas recebidas apresentaram variações de teor de fósforo de 0 até 18 ppm, sendo que predominantemente, o teor de fósforo variou entre 0 e 10 como mostra a Figura 80. A fim de estudar o efeito dessas variações nas propriedades mecânicas das peças produzidas com esta liga, foram produzidas duas séries de corpos de prova de tração contendo diferentes teores de fósforo e estrôncio.

Figura 80 – Variação do teor de fósforo em lotes industriais diferentes de liga A356 fornecidos pela ALCOA ao longo de três meses.

As duas séries foram divididas em: “fósforo baixo” e “fósforo médio”. A série de “fósforo baixo” contém teores entre 0 e 6 ppm de fósforo. A série de “fósforo médio” contém teores entre 8 e 10 ppm de fósforo. Em ambas as séries, variou-se os teores de estrôncio entre 0 e 250 ppm de estrôncio.

Preparação dos corpos de prova

Após a desgaseificação, o cadinho de carbetto de silício com o metal era retirado do forno de espera e o metal, vazado em uma coquilha metálica, segundo desenho descrito na norma ASTM B108, com alterações no sistema de canais para colocação de um filtro cerâmico (Figura 81). O filtro cerâmico utilizado é de 20 ppi, a base de carbetto de silício (Sivex, fornecido pela Foseco).

A norma ASTM B108 (anexo 1) especifica o desenho de uma coquilha para a fundição de corpos de prova de tração em ligas de alumínio. Na Figura 82, são apresentados: o aspecto do cacho fundido contendo dois corpos de prova conforme o desenho original, e as modificações feitas para este trabalho que incluem um recipiente para colocação de filtro cerâmico na base do canal de descida e diminuição da altura de queda do metal após a passagem pelo filtro.

Figura 81 – (a) Cacho fundido na coquilha segundo descrito na norma ASTM B108; (b) Cacho fundido na coquilha ASTM B108 modificada, que foi utilizada na produção de corpos de prova deste trabalho.

Figura 82 – Alterações feitas na coquilha

Inicialmente, a coquilha apresentou problema de diminuição da seção útil do corpo de prova na metade de seu comprimento. Foi necessário corrigir este problema, pois houve formação de rechupes logo abaixo da seção reduzida. Esta concentração de rechupes levou à quebra dos primeiros corpos de prova nessa seção (Figura 83, Figura 84, Figura 85). Com a correção deste problema que tornou o diâmetro da região útil homogêneo, eliminou-se o problema da variação de seção ao longo de seu comprimento.

Figura 83 – A redução da seção na região central do corpo de prova induzia a quebra nessa região tanto pelo menor diâmetro quanto pela concentração de rechupes.

Figura 84 – Corpo de prova antes (a) e depois (b) da retificação da seção.

Figura 85 – Quantidade de porosidades encontradas nos corpos de prova antes (a) e depois (b) das alterações.

A coquilha foi pintada com tinta Dycote 32 (fornecida pela Foseco e utilizada conforme as especificações da tinta) e pré-aquecida a cerca de 400°C antes do vazamento. O controle da temperatura da coquilha foi feito através do uso de termopares inseridos no verso da coquilha na região útil dos corpos de prova.

De cada corrida de quatro quilos, foram vazados quatro corpos de prova de tração.

Após resfriamento, os corpos de prova foram separados do sistema de canais por corte com serra de fita. Em seguida, os corpos de prova receberam tratamento térmico completo com solubilização a 535°C por 6 horas em um forno tipo mufla e envelhecimento a 165°C por 4 horas em um forno tipo mufla com circulação de ar (tratamento T6). Foi fabricado um suporte para os corpos de prova a fim de garantir um espaçamento mínimo para permitir a adequada circulação de ar e de calor.

O mesmo metal utilizado para a produção dos corpos de prova de tração foi vazado em recipientes para análise térmica.

A análise térmica foi utilizada como ferramenta complementar à análise microestrutural para a verificação do grau de modificação.

Em sua forma mais simples, a análise térmica da modificação se baseia na observação do super-resfriamento para a nucleação do eutético, em ligas modificadas. É possível atingir depressões de até 10°C, em comparação com a mesma liga não modificada. Com isso é possível determinar o grau de modificação de uma liga.⁷⁸

A análise térmica faz somente uma estimativa do potencial da liga em solidificar com uma determinada microestrutura. Fatores como o gradiente térmico, também devem ser controlados.⁹³

3.2 SÉRIE INDUSTRIAL

A fim de confirmar os resultados obtidos na análise dos corpos de prova de tração produzidos em laboratório, foram produzidos corpos de prova de tração (coquilha ASTM B108 modificada) em condições industriais. A produção de corpos de prova em condições industriais apresenta como vantagem uma maior disponibilidade de metal e com maior estabilidade do processo, facilitando a produção de corpos de prova em grandes quantidades.

A série industrial foi dividida em duas etapas: alto estrôncio e baixo estrôncio. O metal utilizado tem a composição química especificada na Tabela 6. Os corpos de prova foram produzidos com dois teores de estrôncio diferentes: aproximadamente 130 ppm de estrôncio e 60 ppm de estrôncio. Estes valores foram escolhidos com base nos melhores resultados de modificação obtidos na série de laboratório e no pico de propriedades mecânicas obtido por Gruzleski et al.⁷⁰

Tabela 6– Composição média da ante-liga A356 utilizada na série industrial.

Cu	Si	Mg	Fe	Zn	Mn	Ni	Sn	Ti
0,000%	7,362%	0,270%	0,085%	0,002%	0,001%	0,001%	0,000%	0,067%
Cr	V	B	Pb	Ca	Zr	Sr	P	Al%
0,000%	0,014%	0,000%	0,001%	0,0007%	0,001%	0,000%	0,0000%	92,630%

Na série industrial de baixo estrôncio, este elemento foi adicionado ao banho em um forno de espera e, posteriormente, vazado em uma panela onde foi feita a adição de Al-5%Ti-1%B como refinador de grãos. Nesta mesma panela, foi feita a desgaseificação do metal líquido através do borbulhamento de nitrogênio com auxílio de um rotor desgaseificador durante dez minutos e, após a limpeza superficial do banho, foi feito o vazamento do metal na coquilha.

Para a série de alto estrôncio, o metal para os testes foi retirado de diversas panelas, que receberam a adição de estrôncio durante a transferência do metal do forno de espera para a panela. Em consequência, há uma pequena variação do teor de estrôncio entre as panelas. O restante dos procedimentos foi igual ao da série industrial de baixo estrôncio.

Como o metal utilizado industrialmente se encontra em temperaturas mais baixas (710°C) que o metal utilizado na série de laboratório (780°C), a coquilha foi aquecida a uma temperatura mais elevada (450°C) a fim de compensar essa variação na temperatura do metal e evitar a formação de rechupes.

A série industrial apresentou outra diferença: a utilização de um ciclo de tratamento térmico de curta duração. A solubilização foi feita a 535°C por 3 horas e o envelhecimento a 175°C por 3 horas.

3.3 SÉRIE DE ADIÇÃO DE MAGNÉSIO

A preparação do metal líquido foi feita através da fusão de uma ante-liga Al-7%Si em forno de indução com cadinho de grafita de 5 kg de capacidade.

A liga utilizada tem a composição média apresentada na Tabela 7.

Tabela 7 - Composição média da ante-liga Al-7%Si utilizada na série de adição de Mg.

Cu	Si	Mg	Fe	Zn	Mn	Ni	Sn	Ti
0,0100%	6,5500%	0,0200%	0,1050%	0,0010%	0,0030%	0,0030%	0,0000%	0,0670%
Cr	V	B	Pb	Ca	Zr	Sr	P	
0,0000%	0,0110%	0,0000%	0,0010%	0,0005%	0,0030%	0,0000%	0,0001%	

As adições do elemento modificador, do fósforo e dos refinadores de grãos foram feitas no forno de indução, a uma temperatura de aproximadamente 750°C. O banho metálico foi mantido nessa temperatura por 10 minutos até a transferência do

metal para um cadinho de carvão do silício e mantido aquecido em um forno a resistência elétrica. Não foi feito tratamento de degaseificação.

Para o tratamento de modificação do eutético foi utilizada uma adição de liga Al-10%Sr e para o tratamento de refino de grão uma adição de liga Al-5%Ti-1%B, ambas com pureza comercial.

A adição da ante-liga Mg-10%Al foi feita no forno elétrico de forma progressiva e as amostras foram retiradas após 5 minutos de cada adição. A agitação foi feita de forma mecânica com um bastão de grafite.

As amostras foram vazadas em uma coquilha metálica cônica (diâmetro da base de 6,5 cm e altura de 6 cm) A análise metalográfica foi feita da região da base do cone, onde a velocidade de resfriamento foi menor.

3.4 TÉCNICAS DE ANÁLISE DOS RESULTADOS

3.4.1 ANÁLISE QUÍMICA

Todas as análises químicas foram realizadas por espectrometria de emissão óptica (Shimadzu - 5500). Antes das análises, o equipamento foi aferido com padrões internacionais contendo diversos teores de fósforo e estrôncio.

3.4.2 ANÁLISE MICROESTRUTURAL

3.4.2.1 Microscopia óptica

A região do canal de descida foi selecionada (Figura 86) para a retirada dos corpos de prova metalográficos. A escolha dessa região se deve à sua menor velocidade de resfriamento, ressaltando eventuais diferenças nos graus de modificação do eutético das várias corridas experimentais. A região observada foi a mesma, tanto na série de laboratório, quanto na série industrial.

Figura 86 – Corpos-de-prova obtidos com o uso da coquilha segundo norma ASTM B108 indicando a região de onde foram retiradas as amostras para observação metalográfica.

3.4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Amostras da mesma região descrita na Figura 86 foram observadas em MEV após ataque profundo (realizado em solução fresca de NaOH 20% por tempos que variaram entre 1 minuto para amostras tratadas termicamente, até 3 minutos para amostras sem tratamento térmico). Este ataque corrói a matriz de alumínio e permite a observação das partículas de silício em relevo, revelando sua morfologia em três dimensões.

Foram também realizadas observações das superfícies de fratura dos corpos de prova de tração.

O microscópio eletrônico utilizado é da marca JEOL, modelo JSM6300.

3.4.3 ANÁLISE TÉRMICA

A análise térmica foi realizada em cápsulas descartáveis do tipo Carbontip da marca Ecil (Figura 87) nas quais há um termopar inserido para a captação dos dados de temperatura.

Figura 87 – Cápsula descartável Carbontip para aquisição dos dados de análise térmica.⁹⁴

3.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Para avaliar as propriedades mecânicas do material, foram realizados ensaios de tração em máquina de tração hidráulica VEB com o uso de extensômetro. O alongamento foi medido com o uso de paquímetro.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 SÉRIE DE LABORATÓRIO

As tabelas abaixo (Tabela 8, Tabela 9) contêm as composições químicas das duas séries de corpos de prova de tração produzidas com teores de estrôncio variados. As ligas da série de fósforo baixo contêm até 6 ppm de fósforo e as ligas da série de fósforo médio contêm entre 8 e 10 ppm de fósforo. A série de teor de fósforo mais elevado foi chamada de “fósforo médio” porque os teores de 8 a 10 ppm de fósforo não podem ser considerados teores altos de fósforo.

Tabela 8 – Composição química das ligas de fósforo baixo

Elementos	Liga 1 3 ppm Sr	Liga 2 26 ppm Sr	Liga 3 50 ppm Sr	Liga 4 75 ppm Sr	Liga 5 130 ppm Sr	Liga 6 253 ppm Sr
Si	7,2185	7,0290	6,9600	7,2500	7,4410	7,0480
Fe	0,1264	0,2296	0,1240	0,1240	0,1080	0,2056
Cu	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Mn	0,0018	0,0052	0,0020	0,0025	0,0020	0,0025
Mg	0,2596	0,2622	0,2660	0,2795	0,2920	0,2439
Cr	0,0031	0,0374	0,0010	0,0050	0,0020	0,0105
Ni	0,0035	0,0200	0,0040	0,0055	0,0030	0,0066
Zn	0,0085	0,0044	0,0010	0,0020	0,0030	0,0083
Ti	0,0950	0,0921	0,0940	0,0980	0,1020	0,1023
V	0,0045	0,0107	0,0160	0,0140	0,0120	0,0047
Pb	0,0037	0,0006	0,0000	0,0000	0,0010	0,0016
Sn	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ca	0,0010	0,0007	0,0005	0,0005	0,0006	0,0009
Sr	0,0003	0,0026	0,0050	0,0075	0,0130	0,0253
B	0,0057	0,0029	0,0020	0,0020	0,0010	0,0060
Zr	0,0057	0,0033	0,0010	0,0010	0,0010	0,0057
P	0,0006	0,0002	0,0000	0,0000	0,0000	0,0004

Tabela 9 - Composição química das ligas de fósforo médio

Elementos	Liga 7 0 ppm Sr	Liga 8 40 ppm Sr	Liga 9 61 ppm Sr	Liga 10 103 ppm Sr	Liga 11 203 ppm Sr	Liga 12 256 ppm Sr
Si	7,4000	7,4570	7,2810	7,4700	7,2020	7,1180
Fe	0,1508	0,1006	0,1746	0,13375	0,2565	0,1867
Cu	0,0108	0,0058	0,0057	0,0047	0,0073	0,0024
Mn	0,0027	0,0018	0,0020	0,0019	0,0029	0,0022
Mg	0,2746	0,2693	0,2478	0,2685	0,2500	0,2550
Cr	0,0104	0,0048	0,0048	0,0014	0,0086	0,0033
Ni	0,0095	0,0045	0,0054	0,0037	0,0062	0,0032
Zn	0,0049	0,0088	0,0089	0,0066	0,0088	0,0090
Ti	0,1191	0,0936	0,0845	0,0999	0,9740	0,0946
V	0,0124	0,0047	0,0044	0,0084	0,0046	0,0046
Pb	0,0010	0,0020	0,0006	0,0050	0,0114	0,0080
Sn	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ca	0,0003	0,0013	0,0008	0,0006	0,0008	0,0009
Sr	0,0000	0,0040	0,0061	0,0103	0,0203	0,0256
B	0,0010	0,0041	0,0020	0,0014	0,0040	0,0046
Zr	0,0009	0,0058	0,0058	0,0032	0,0057	0,0058
P	0,0010	0,0009	0,0010	0,0009	0,0008	0,0008

Como o rotor e a haste de sustentação utilizados no tratamento de degaseificação são de material ferroso, foi impossível evitar uma certa contaminação das ligas por ferro e, portanto, apesar da especificação da liga A356 limitar o teor de ferro em 0,2% máximo, teores de até 0,3%Fe foram considerados aceitáveis.

4.1.1 SÉRIE DE FÓSFORO BAIXO

4.1.1.1 Análise microestrutural

Análise das amostras brutas de fundição

A liga 1 (sem estrôncio) apresenta uma microestrutura totalmente lamelar, formada de placas finas, alongadas e quase paralelas em muitas regiões (Figura 88, Figura 89).

Figura 88 – Liga 1: microestrutura lamelar (200x).

Figura 89 – (MEV) Liga 1 com ataque profundo: microestrutura lamelar. Presença de placas finas, quase paralelas (750x).

As partículas de silício presentes na liga 2 (26 ppm Sr) são, em sua maioria, fibrosas. Há também partículas alongadas, placas em arranjos angulares e algumas

regiões com presença de partículas de silício lamelares. Nos contornos de células eutéticas, podemos ainda encontrar partículas de silício de estrutura massiva (Figura 90, Figura 91, Figura 92, Figura 93).

Figura 90 – Liga 2: partículas de silício fibrosas, com arranjos de partículas angulares e alongadas. Partículas de silício com estrutura massiva próximas a contornos de células eutéticas (200x).

Figura 91 – (MEV) Liga 2 com ataque profundo: microestrutura fibrosa com presença de partículas alongadas, de onde saem as fibras (crescimento do tipo espinha de peixe). Mudança na morfologia de crescimento das partículas de silício na região de contornos de células eutéticas de fibroso para estruturas mais massivas (1500x).

Figura 92 – (MEV) Liga 2 com ataque profundo: arranjo de partículas de silício angular (no centro) próxima a partículas de silício com estrutura massiva (à direita). Região de contorno de célula eutética (1500x).

Figura 93 – (MEV) Liga 2 com ataque profundo: arranjo de partículas de silício angular (1500x).

Ainda observando a liga 2, podemos notar que o crescimento do silício em forma de fibras se dá a partir de uma única partícula de silício fina e alongada – crescimento do tipo espinha de peixe (Figura 94).

Figura 94 – (MEV) Liga 2 com ataque profundo: crescimento do tipo espinha de peixe (1500x).

A liga 3 (50 ppm Sr) apresenta uma microestrutura muito parecida com a liga 2, com partículas de silício fibrosas e arranjos angulares e, próximo a contornos de células eutéticas, partículas de silício massivas. A principal diferença entre as duas ligas é o refinamento das partículas de silício, que parece ser maior na liga 3 (Figura 95, Figura 96, Figura 97).

Figura 95 – Liga 3: partículas de silício fibrosas e bem refinadas, com presença de partículas massivas próximo a contornos de células eutéticas (200x).

Figura 96 – (MEV) Liga 3 com ataque profundo: partículas de silício fibrosas. Assim como na liga 2, as fibras de silício crescem no formato espinha de peixe (1500x).

Figura 97 – (MEV) Liga 3 com ataque profundo: mudança na morfologia de crescimento do silício na região do contorno de célula eutética. Aparecimento de estruturas mais massivas e em formato de placas (1000x).

Na liga 4 (75 ppm Sr), a morfologia do silício continua fibrosa. A quantidade de partículas de silício de morfologia massiva nas regiões de contornos de células eutéticas aumenta, provavelmente pelo aumento na quantidade de impurezas segregadas, já que o estrôncio em excesso pode estar sendo segregado (Figura 98, Figura 99, Figura 100).

Figura 98 – Liga 4: partículas de silício de estrutura fibrosa e presença de partículas de silício massivas nas regiões de contornos de células eutéticas (200x).

Figura 99 – (MEV) Liga 4 com ataque profundo: silício fibroso com mudança na morfologia de crescimento. Aparecimento de estruturas mais massivas e em formato de placas em regiões próximas a contornos de células eutéticas (750x).

Figura 100– (MEV) Liga 4 com ataque profundo: silício fibroso com mudança na morfologia de crescimento. Aparecimento de estruturas mais massivas e em formato de placas em regiões próximas a contornos de células eutéticas (750x).

A liga 5 (130 ppm Sr) é muito parecida com a liga 4. O silício continua crescendo de forma fibrosa, embora seja possível notar em MEV que as fibras do silício estão, aparentemente, mais espessas. Há também o crescimento de silício em arranjos angulares e de morfologia massiva próximo a contornos de células eutéticas (Figura 101, Figura 102, Figura 103, Figura 104).

Figura 101 – Liga 5: partículas de silício de estrutura fibrosa e presença de partículas de silício massivas nas regiões de contornos de células eutéticas (200x).

Figura 102 – (MEV) Liga 5 com ataque profundo: fibras de silício mais grossas (1500x).

Figura 103 – (MEV) Liga 5 com ataque profundo: partículas de silício em arranjos angulares (1500x).

Figura 104 – (MEV) Liga 5 com ataque profundo: região do contorno de célula eutética. Presença de estruturas massivas (1000x).

A liga 6 também tem morfologia fibrosa, de fibras mais grossas, embora seja possível notar, também, a presença de partículas mais alongadas e menos refinadas que na liga 5, especialmente, próximo a contornos de células eutéticas. As partículas de morfologia massiva continuam presentes nessas ligas (Figura 105, Figura 106, Figura 107).

Figura 105 – Liga 6: morfologia fibrosa das partículas de silício com presença de regiões de partículas mais alongadas, próximo a contornos de células eutéticas (200x).

Figura 106 – (MEV) Liga 6 com ataque profundo: silício fibroso, de fibras mais grossas e presença de partículas de silício massivas e em forma de placas nas regiões próximas a contornos de células eutéticas (750x).

Figura 107 – (MEV) Liga 6 com ataque profundo: região do contorno de célula eutética com partículas alongadas, angulares e em forma de placas (1500x).

A Figura 108 e Figura 109 mostram as seqüências de micrografias ópticas e MEV das ligas de fósforo baixo com teores crescentes de estrôncio para fins comparativos.

(a) Liga 1 (3 ppm Sr) – Partículas de silício lamelares (não modificado).

(b) Liga 2 (26 ppm Sr) – Silício fibroso na maior parte da estrutura, embora com regiões de partículas alongadas, arranjos angulares e estruturas massivas.

(c) Liga 3 (50 ppm Sr) – Microestrutura homogênea com partículas de silício fibroso.

(d) Liga 4 (75 ppm Sr) – Silício fibroso com algumas regiões próximas a contornos de células eutéticas com engrossamento das partículas de silício.

(e) Liga 5 (130 ppm Sr) – Silício fibroso com algumas regiões próximas a contornos de células eutéticas com engrossamento das partículas de silício.

(f) Liga 6 (253 ppm Sr) – Silício fibroso com algumas regiões próximas a contornos de células eutéticas com partículas alongadas e mais grosseiras.

Figura 108 – Série “fósforo baixo” com teores crescentes de estrôncio (x200).

(a) Liga 1 (3 ppm Sr) – Partículas de silício lamelar (não modificado).

(b) Liga 2 (26 ppm Sr) – Silício fibroso na maior parte da estrutura, embora com regiões de partículas alongadas, arranjos angulares e estruturas massivas.

(c) Liga 3 (50 ppm Sr) – Silício fibroso e bem refinado.

(d) Liga 4 (75 ppm Sr) – Silício fibroso, embora já apresentado um certo engrossamento das partículas, em relação à liga 3.

(e) Liga 5 (130 ppm Sr) – Silício fibroso, com crescimento do silício na forma de placas nas extremidades das fibras.

(f) Liga 6 (253 ppm Sr) – Microestrutura fibrosa com partículas de silício alongadas e crescimento do silício na forma de placas nas extremidades das fibras.

Figura 109 – (MEV) Série “fósforo baixo” com ataque profundo (x1000).

De acordo com as figuras acima, na liga 1 (sem estrôncio), o silício apresenta-se com morfologia lamelar. Com o aumento do teor de estrôncio, há uma mudança na morfologia de crescimento do silício de lamelar para fibroso, com o aparecimento de partículas fibrosas, alongadas e de arranjos angulares. A liga 3 apresenta uma morfologia bastante homogênea, com partículas de silício fibrosas e bem refinadas. A partir da liga 4 (com 75 ppm de estrôncio), a morfologia do silício continua fibrosa, embora com aumento na incidência de partículas de morfologia massiva, próximas a contornos de células eutéticas. Na liga 5, a morfologia do silício continua fibrosa e há o aparecimento de placas de silício nas extremidades dessas fibras. A mudança na morfologia de crescimento do silício nas extremidades das fibras também é uma

característica marcante na liga 6, onde podemos notar também a formação de arranjos angulares de algumas partículas.

O efeito da adição crescente de estrôncio nas ligas A356 é, a princípio, o refinamento das partículas de silício eutético (crescimento fibroso) e, posteriormente, o engrossamento das mesmas (crescimento em formato de placas e estruturas massivas).

É interessante notar também que o efeito de um tratamento de modificação parcial ou incompleto por falta de estrôncio se assemelha muito ao efeito do excesso de estrôncio nas microestruturas (Figura 110). Esta semelhança, muitas vezes leva ao uso excessivo de estrôncio pela interpretação errônea de que falta estrôncio em uma liga já supermodificada.

Figura 110 – Amostras produzidas nas mesmas condições com teores variados de estrôncio (x200). Microestruturas muito parecidas para teores de estrôncio distintos. (a) supermodificação; (b) falta de agente modificador.

Análise das amostras após o tratamento térmico

A Figura 111 mostra a microestrutura das amostras da série 1 após o tratamento térmico.

(a) Liga 1 (3 ppm Sr) – Mesmo após o tratamento térmico, as partículas de silício continuam em formato alongado.

(b) Liga 2 (26 ppm Sr) – Apesar de a maioria das partículas de silício apresentar formato esférico, ainda há partículas alongadas.

(c) Liga 3 (50 ppm Sr) – Partículas de silício quase que totalmente esféricas

(d) Liga 4 (75 ppm Sr) – Partículas de silício esféricas, embora com presença de engrossamento em algumas regiões.

(e) Liga 5 (130 ppm Sr) – Partículas de silício esféricas, embora com presença de engrossamento em algumas regiões.

(f) Liga 6 (253 ppm Sr) – Presença de partículas de silício mais alongadas

Figura 111 - Série “fósforo baixo” após tratamento térmico com teores crescentes de estrôncio (x200).

A fim de observar melhor as diferenças entre as ligas após o tratamento térmico, escolheu-se as ligas 1, 3, 5 e 6 para realizar ataque profundo e observar em MEV (Figura 112).

(a) Liga 1 (3 ppm Sr) – Houve quebra das partículas e arredondamento das pontas, embora as partículas não estejam completamente esferoidizadas.

(b) Liga 3 (50 ppm Sr) – Partículas de silício quase que totalmente esféricas.

(c) Liga 5 (130 ppm Sr) – Partículas de silício esféricas, embora com presença de engrossamento em algumas regiões.

(d) Liga 6 (253 ppm Sr) – Presença de partículas de silício mais alongadas

Figura 112 – (MEV) Série “fósforo baixo” após tratamento térmico com ataque profundo (x1000).

Pelas figuras acima, podemos notar que na liga 1, houve quebra das lamelas e um pequeno arredondamento das pontas, embora as partículas de silício não estejam totalmente esferoidizadas. Na liga 2 é possível perceber a presença tanto de partículas de silício bem arredondadas, quanto partículas mais alongadas. Já na liga 3, houve completa esferoidização das partículas, resultado da ação do tratamento de solubilização sobre uma microestrutura com boa modificação. Nas ligas 5 e 6 é possível notar a presença de algumas partículas mais grosseiras, massivas.

Análise das fraturas em MEV

A figura Figura 113 apresenta o aspecto das superfícies de fratura dos corpos de prova de tração.

(a) Liga 1 (3 ppm Sr) – Toda a superfície de fratura apresenta alvéolos alongados.

(b) Liga 2 (26 ppm Sr) – Presença regiões de alvéolos arredondados e regiões de alvéolos alongados .

(c) Liga 3 (50 ppm Sr) – A superfície de fratura apresenta predominantemente alvéolos arredondados.

(d) Liga 4 (75 ppm Sr) – Presença regiões de alvéolos arredondados e regiões de alvéolos alongados .

(e) Liga 5 (130 ppm Sr) – Presença regiões de alvéolos arredondados e regiões de alvéolos alongados .

(f) Liga 6 (253 ppm Sr) – Presença regiões de alvéolos arredondados e regiões de alvéolos alongados .

Figura 113 – Fraturas da série “fósforo baixo” após tratamento térmico com teores crescentes de estrôncio (x500).

A análise das fraturas confirma os resultados das micrografias das amostras após o tratamento térmico. Na liga 1, podemos notar a presença de alvéolos alongados em toda a superfície da fratura. Na liga 2, apesar de mais arredondados, os alvéolos ainda são alongados. A liga 3 apresenta o relevo predominantemente formado por alvéolos homogêneos e arredondados. Nas ligas 4 e 5, apesar da fratura apresentar regiões de alvéolos arredondados, há o aparecimento de regiões nas quais os alvéolos são mais alongados. A fração de área ocupada por alvéolos alongados aumenta na liga 6.

4.1.1.2 Análise térmica

A Tabela 10 e a Figura 115 mostram os resultados obtidos por análise térmica das ligas 1 a 6. A faixa de temperatura da figura 89 foi selecionada de forma a destacar somente a nucleação e o crescimento da fase eutética.

Tabela 10 – Resultados de análise térmica obtidos para a série de fósforo baixo. Tmin – temperatura mínima; TE – temperatura eutética.

Liga	%Sr	Tmin	TE	TE - Tmin
1	0,0003	576,5	577,5	1,0
2	0,0026	572,5	575,5	3,0
3	0,0050	569,0	574,0	5,0
4	0,0075	569,5	573,0	3,5
5	0,0130	569,5	573,0	3,5
6	0,0253	571,5	574,0	2,5

De acordo com a tabela acima, a maior diferença entre a temperatura mínima e a temperatura eutética é a da liga 3 (50 ppm de estrôncio).

O gráfico da Figura 114 mostra que a menor temperatura atingida durante o processo de solidificação é a da liga 3 (50 ppm de estrôncio).

Figura 114 – Temperatura mínima em função do teor de estrôncio para a série de fósforo baixo.

Figura 115 – Curvas de análise térmica para as ligas de fósforo baixo.

Na Figura 115 observa-se que o teor de estrôncio de 50 ppm (curva azul) foi o que resultou em maior grau de modificação. Acima deste teor ocorre a

supermodificação com redução do super-resfriamento para nucleação da fase eutética.

4.1.1.3 Ensaio de tração

Os ensaios de tração realizados nas ligas 1 a 6 estudadas forneceram valores de alongamento total (A%), limite de resistência (LR) e limite de escoamento (LE) constantes da Tabela 11.

Tabela 11 – Teores de estrôncio e alongamentos medidos para a série de fósforo baixo

Sr (ppm)	A(%)	LR (MPa)	LE (MPa)	Nº de amostras
3 (Liga 1)	5,2 ± 1,3	248,6 ± 6,9	198,3 ± 33,3	8
26 (Liga 2)	10,9 ± 3,0	244,2 ± 7,8	176,0 ± 32,6	6
50 (Liga 3)	11,6 ± 1,9	250,5 ± 7,3	183,2 ± 21,5	4
75 (Liga 4)	11,2 ± 2,0	248,0 ± 10,3	171,1 ± 25,7	7
130 (Liga 5)	10,1 ± 2,0	256,6 ± 8,9	189,5 ± 30,1	4
253 (Liga 6)	6,8 ± 0,6	239,0 ± 3,7	182,8 ± 16,1	4

Os limites de resistência das seis ligas avaliadas são razoavelmente constantes, o que mostra equivalência de tratamento térmico para todas as amostras.

A Figura 116 mostra a variação do alongamento em função do teor de estrôncio.

Figura 116 – Curva de variação do alongamento em função do teor de estrôncio para a série de fósforo baixo.

Os resultados obtidos pelos ensaios de tração dos corpos de prova de fósforo baixo são apresentados na forma de uma curva de alongamento (A%) versus teor de estrôncio de formato muito parecido com a Figura 72, anteriormente obtido por Gruzleski e Closset⁸¹, embora com o pico deslocado para a esquerda. Os máximos valores de propriedades mecânicas são atingidos em torno de 50 ppm de estrôncio (Figura 116).

Apesar do formato da curva de variação do alongamento em função do teor de estrôncio representar bem os resultados avaliados pela microestrutura e análise térmica das ligas, essa curva revela apenas uma tendência. Comparando-se estatisticamente as médias dos alongamentos dos corpos de prova de tração analisados, chega-se à conclusão de que:

- Liga 1 (3 ppm Sr) e Liga 2 (26 ppm Sr): as médias dos alongamentos são estatisticamente diferentes;
- Liga 2 (26 ppm Sr) e Liga 3 (50 ppm Sr): as médias dos alongamentos são estatisticamente iguais;
- Liga 3 (50 ppm Sr) e liga 4 (75 ppm Sr): as médias dos alongamentos são estatisticamente iguais;

- Liga 4 (75 ppm Sr) e Liga 5 (130 ppm Sr): as médias dos alongamentos são estatisticamente iguais;
- Liga 5 (130 ppm Sr) e Liga 6 (253 ppm Sr): as médias dos alongamentos são estatisticamente iguais.

Estes resultados levam à necessidade de novas comparações de resultados com maior número de corpos de prova em cada condição, o que foi obtido com a série industrial.

4.1.2 SÉRIE DE FÓSFORO MÉDIO

4.1.2.1 Análise Microestrutural

Análise das amostras brutas de fundição

Confirmando resultados anteriores⁴⁶, a liga 7 apresenta microestrutura totalmente acicular. Aparentemente, a presença do fósforo altera a morfologia de crescimento do silício não modificado, de lamelar para acicular. A diferença entre a liga 7 e a liga 1 é o crescimento das partículas de silício que, na liga 1, seguem um certo alinhamento, formando uma estrutura de placas quase paralelas. Na liga 7, o crescimento das placas é aleatório e a morfologia das placas é mais irregular (Figura 117, Figura 118, Figura 119).

Figura 117 – Liga 7: microestrutura totalmente acicular (200x).

Figura 118 – (MEV) Liga 7 com ataque profundo: placas de silício com crescimento aleatório (750x).

Figura 119 – (MEV) Liga 7 com ataque profundo: silício em forma de placas e estrutura massiva (1000x).

Na liga 8, o que se nota é uma microestrutura heterogênea, com regiões lamelares e regiões fibrosas, passando por uma transição lamelar-fibrosa discreta, assim como haviam previsto Clapham e Smith.^{72,73} As partículas alongadas que dão origem às fibras de silício descritas para a série de fósforo baixo, continuam presentes nas ligas de fósforo médio (Figura 120, Figura 121, Figura 122, Figura 123).

Figura 120 – Liga 8: microestrutura fibrosa e lamelar (200x).

Figura 121 – (MEV) Liga 8 com ataque profundo: região de transição lamelar-fibrosa (1000x).

Figura 122 – (MEV) Liga 8 com ataque profundo: silício com crescimento em forma de placas em disposição lamelar (1500x).

Figura 123 – (MEV) Liga 8 com ataque profundo: partículas de silício alongadas, dando origem às fibras de silício (1500x).

A liga 9 apresenta microestrutura bem homogênea, com partículas de silício fibrosas e bem refinadas, com presença de estruturas massivas próximo a contornos de células eutéticas (Figura 124, Figura 125, Figura 126).

Figura 124 – Liga 9: Microestrutura homogênea de partículas de silício fibrosas, com presença de estruturas massivas próximo a contornos de células eutéticas (200x).

Figura 125 – Liga 9 com ataque profundo: partículas de silício fibrosas e bem refinadas (1500x).

Figura 126 – Liga 9 com ataque profundo: partículas de silício fibrosas e bem refinadas (1500x).

A liga 10 apresenta microestrutura muito parecida com a liga 9. Entretanto, ela parece ser mais heterogênea porque as extremidades das partículas de silício

parecem sofrer uma mudança mais acentuada na morfologia de crescimento, com o aparecimento de partículas em forma de placas (Figura 127, Figura 128, Figura 129).

Figura 127 – Liga 10: microestrutura fibrosa com presença de estruturas massivas nas extremidades (200x).

Figura 128 – (MEV) Liga 10 com ataque profundo: microestrutura fibrosa com mudança de morfologia de crescimento de fibroso para placas e estruturas massivas nas extremidades (1000x).

Figura 129 – (MEV) Liga 10 com ataque profundo: fibras de silício com mudança de morfologia de crescimento de fibroso para placas e estruturas massivas nas extremidades (1500x).

A microestrutura das partículas de silício da liga 11 continua fibrosa, mas há o aparecimento de partículas alongadas e, assim como aconteceu com a liga 5, há mudança de morfologia de crescimento de fibroso para placas e estruturas massivas nas extremidades (Figura 130, Figura 131, Figura 132).

Figura 130 – Liga 11: partículas de silício fibrosas e, em algumas regiões, partículas alongadas (200x).

Figura 131 – Liga 11 com ataque profundo: fibras de silício com mudança de morfologia de crescimento de fibroso para placas e estruturas massivas nas extremidades (1000x).

Figura 132 – Liga 11 com ataque profundo: fibras de silício mudança de morfologia de crescimento de fibroso para placas e estruturas massivas nas extremidades (1000x).

A liga 12 apresenta uma aparente melhora em relação à liga 11, resultando em um maior refinamento das partículas de silício. Há ainda a mudança de morfologia de crescimento de fibroso para placas e estruturas massivas nas extremidades, principalmente próximo a contornos de células eutéticas (Figura 133, Figura 134, Figura 135).

Figura 133 – Liga 12: microestrutura fibrosa com partículas de estrutura massiva, próximo a contornos de células eutéticas (200x).

Figura 134 – Liga 12 com ataque profundo: microestrutura fibrosa com engrossamento do silício nas extremidades das fibras (1500x).

Figura 135 – Liga 12 com ataque profundo: microestrutura fibrosa com presença de partículas de silício massivas e em forma de placas, próximo a contornos de células eutéticas (1000x).

A Figura 136 e Figura 137 apresentam as micrografias ópticas e MEV das ligas de fósforo médio com teores crescentes de estrôncio em seqüência para fins comparativos.

(a) Liga 7 (0 ppm Sr) – Partículas de silício acicular (não modificado).

(b) Liga 8 (40 ppm Sr) – Silício fibroso na maior parte da estrutura, embora com regiões lamelares e partículas alongadas.

(c) Liga 9 (61 ppm Sr) – Silício fibroso em presença de estruturas massivas próximo a contornos de células eutéticas.

(d) Liga 10 (102 ppm Sr) – Silício fibroso em presença de estruturas massivas próximo a contornos de células eutéticas.

(e) Liga 11 (203 ppm Sr) – Silício fibroso com presença de estruturas massivas e partículas alongadas.

(f) Liga 12 (256 ppm Sr) – Silício fibroso bem presença de estruturas massivas próximo a contornos de células eutéticas.

Figura 136 – Série “fósforo médio” com teores crescentes de estrôncio (x200).

(a) Liga 7 (0 ppm Sr) – Partículas de silício acicular (não modificado).

(b) Liga 8 (40 ppm Sr) – Silício fibroso na maior parte da estrutura, embora com regiões lamelares e partículas alongadas.

(c) Liga 9 (61 ppm Sr) – Silício fibroso um presença de estruturas massivas próximo a contornos de células eutéticas.

(d) Liga 10 (102 ppm Sr) – Silício fibroso um presença de estruturas massivas próximo a contornos de células eutéticas.

(e) Liga 11 (203 ppm Sr) – Silício fibroso com presença de estruturas massivas e partículas alongadas.

(f) Liga 12 (256 ppm Sr) – Silício fibroso bem presença de estruturas massivas próximo a contornos de células eutéticas.

Figura 137 – (MEV) Série “fósforo médio” com ataque profundo (x1000).

Diferentemente da série de fósforo baixo, a primeira liga da série de fósforo médio (liga 7) apresenta uma microestrutura tipicamente acicular, ao invés de lamelar. Este comportamento já havia sido observado anteriormente por Loper Jr. *et al.*⁴⁶ A liga 8, apresenta partículas de silício mais refinadas e um pouco fibrosas, embora ainda haja partículas alongadas, lamelares e de formato angular. O aumento do teor de estrôncio provoca uma mudança na morfologia de crescimento do silício de acicular para fibroso. A liga 9 apresenta partículas de silício de morfologia fibrosa bem refinadas. As partículas de silício da liga 10 são fibrosas, embora haja mudança na morfologia de crescimento na região de contornos de células eutéticas, de fibroso para o formato de placas. Na liga 11, há o aparecimento de placas e partículas angulares em algumas regiões da amostra, especialmente próximo a contornos de células eutéticas. A liga 12, entretanto, apresenta uma melhora em relação à liga 11,

apresentando microestrutura fibrosa melhor refinada, com algum engrossamento nas extremidades das células eutéticas.

Análise das amostras após o tratamento térmico

A Figura 138 mostra a microestrutura das amostras da série 2 após o tratamento térmico.

(a) Liga 7 (0 ppm Sr) – Mesmo após o tratamento térmico, as partículas de silício continuam em formato acicular.

(b) Liga 8 (40 ppm Sr) – Apesar de a maioria das partículas de silício apresentar formato esférico, ainda há partículas alongadas.

(c) Liga 9 (61 ppm Sr) – Partículas de silício quase que totalmente esféricas.

(d) Liga 10 (102 ppm Sr) – Partículas de silício esféricas, embora com presença de engrossamento em algumas regiões.

(e) Liga 11 (203 ppm Sr) – Partículas de silício esféricas, embora com presença de engrossamento em algumas regiões.

(f) Liga 12 (256 ppm Sr) – Presença de partículas de silício mais alongadas

Figura 138 - Série “fósforo médio” após tratamento térmico com teores crescentes de estrôncio (x200).

A fim de observar melhor as diferenças entre as ligas após o tratamento térmico, as ligas 7, 9, 10 e 12 foram escolhidas para realizar ataque profundo e observar em MEV (Figura 139).

(a) Liga 7 (0 ppm Sr) – Mesmo após o tratamento térmico, as partículas de silício continuam em formato acicular.

(b) Liga 9 (61 ppm Sr) – Partículas de silício quase que totalmente esféricas.

(c) Liga 10 (102 ppm Sr) – Partículas de silício esféricas, embora com presença de engrossamento em algumas regiões.

(d) Liga 12 (256 ppm Sr) – Presença de partículas de silício mais alongadas

Figura 139 – (MEV) Série “fósforo médio” após tratamento térmico com ataque profundo (x1000).

Como é possível notar pelas figuras acima, na liga 7 as partículas de silício permanecem alongadas, embora, devido ao tratamento térmico, suas pontas estejam um pouco arredondadas. Na liga 8 é possível perceber a presença tanto de partículas de silício bem arredondadas, quanto partículas mais alongadas. A liga 9 apresenta somente partículas de silício bem arredondadas, resultado da ação do tratamento de solubilização sobre uma microestrutura com boa modificação. A liga 10 se parece muito com a liga 9, embora com algumas partículas um pouco mais grosseiras. Na liga 11, já é possível notar a presença de partículas mais grosseiras, massivas. Já na liga 12, a presença de partículas massivas se torna mais freqüente.

Análise das fraturas em MEV

A Figura 140 apresenta o aspecto típico das superfícies de fratura dos corpos de prova de tração.

(a) Liga 7 (0 ppm Sr) – Toda a superfície de fratura apresenta alvéolos alongados

(b) Liga 8 (40 ppm Sr) – Presença regiões de alvéolos arredondados e regiões de alvéolos alongados .

(c) Liga 9 (61 ppm Sr) – A superfície de fratura apresenta predominantemente alvéolos arredondados.

(d) Liga 10 (102 ppm Sr) – Presença regiões de alvéolos arredondados e regiões de alvéolos alongados .

(e) Liga 11 (203 ppm Sr) – Presença regiões de alvéolos arredondados e regiões de alvéolos alongados .

(f) Liga 12 (256 ppm Sr) – Presença regiões de alvéolos arredondados e regiões de alvéolos alongados .

Figura 140 – Fraturas da série “fósforo baixo” após tratamento térmico com teores crescentes de estrôncio (x500).

A análise das fraturas confirma os resultados das micrografias das amostras após o tratamento térmico. Na liga 7, podemos notar a presença de alvéolos alongados em toda a superfície de fratura. Na liga 8, alvéolos alongados e arredondados coexistem. A liga 9 e a 10 apresentam predominantemente alvéolos homogêneos e arredondados na superfície de fratura. Na liga 11 e na liga 12, apesar da fratura apresentar regiões de alvéolos arredondados, há o aparecimento de diversas regiões nas quais os alvéolos são mais alongados.

4.1.2.2 Análise Térmica

A Tabela 12 e a Figura 142 mostram os resultados obtidos por análise térmica das ligas 7 a 12. Da mesma forma que a série de fósforo baixo, a faixa de temperaturas da Figura 142 foi selecionada de forma a destacar somente a nucleação e o crescimento da fase eutética.

Tabela 12 - Resultados de análise térmica obtidos para a série de fósforo médio. T_{min} – temperatura mínima; TE – temperatura eutética.

Liga	%Sr	T _{min}	TE	TE - T _{min}
7	0,0000	577,3	577,8	0,5
8	0,0040	570,8	575,0	4,2
9	0,0061	569,0	574,0	5,0
10	0,0102	571,0	574,5	3,5
11	0,0203	571,5	574,5	3,5
12	0,0256	571,5	574,5	3,5

O gráfico da Figura 141 abaixo mostra que a menor temperatura atingida durante o processo de solidificação é a da liga 9 (61 ppm de estrôncio).

Figura 141 – Temperatura mínima em função do teor de estrôncio para a série de fósforo médio.

De acordo com a Tabela 12, a maior diferença entre a temperatura mínima e a temperatura eutética é a da liga 9 (61 ppm de estrôncio).

Figura 142 – Curvas de análise térmica para as ligas de fósforo médio.

Assim como mostra a Tabela 12, as curvas da Figura 142 mostram que o maior super-resfriamento para a nucleação se encontra na liga 9 (61 ppm de estrôncio).

Da mesma forma que a série de fósforo baixo, a série de fósforo médio revelam uma tendência à modificação ideal na faixa de 40-60 ppm de estrôncio.

4.1.2.3 Ensaios de tração

Os ensaios de tração realizados nas ligas 7 a 12 estudadas forneceram valores de alongamento total (A%), limite de resistência (LR) e limite de escoamento (LE) constantes da Tabela 13.

Tabela 13 – Teores de estrôncio e alongamentos medidos para a série de fósforo médio

Sr (ppm)	A(%)	LR (MPa)	LE (MPa)	N° de amostras
0 (Liga 7)	4,0 ± 0,7	257,8 ± 2,8	228,0 ± 11,6	4
40 (Liga 8)	8,4 ± 1,3	238,8 ± 1,7	178,9 ± 12,6	4
61 (Liga 9)	8,1 ± 0,9	251,3 ± 1,3	215,6 ± 9,5	4
102 (Liga 10)	7,3 ± 2,1	255,9 ± 9,2	205,8 ± 23,0	8
203 (Liga 11)	6,3 ± 0,6	254,4 ± 8,4	205,2 ± 29,0	5
256 (Liga 12)	6,0 ± 1,3	251,0 ± 5,8	190,3 ± 27,0	4

Os limites de resistência das seis ligas avaliadas são razoavelmente constantes, o que mostra equivalência de tratamento térmico para todas as amostras.

A curva de alongamento em função do teor de estrôncio da série de fósforo médio (Figura 143) segue o mesmo formato da curva de alongamento da série de fósforo baixo (Figura 116). O pico desta curva se encontra na faixa de 40-60 ppm de estrôncio, embora, em relação à série de baixo fósforo, haja uma sensível diminuição das propriedades mecânicas.

Figura 143 – Curva do teor de estrôncio versus alongamento para a série de fósforo médio.

Assim como os resultados de propriedades mecânicas da série de fósforo baixo, o formato da curva de variação do alongamento em função do teor de estrôncio representa bem os resultados avaliados pela microestrutura e análise térmica das ligas. Mais uma vez, essa curva revela apenas uma tendência de comportamento, já que, comparando-se estatisticamente as médias dos alongamentos, chega-se à conclusão de que:

- Liga 7 (0 ppm Sr) e Liga 8 (40 ppm Sr): as médias dos alongamentos são estatisticamente diferentes;
- Liga 8 (40 ppm Sr) e Liga 9 (61 ppm Sr): as médias dos alongamentos são estatisticamente iguais;
- Liga 9 (61 ppm Sr) e Liga 10 (102 ppm Sr): as médias dos alongamentos são estatisticamente iguais;
- Liga 10 (102 ppm Sr) e Liga 11 (203 ppm Sr): as médias dos alongamentos são estatisticamente iguais;
- Liga 11 (203 ppm Sr) e Liga 12 (256 ppm Sr): as médias dos alongamentos são estatisticamente iguais.

Novamente, os resultados obtidos levam à necessidade de novas comparações de resultados com maior número de corpos de prova em cada condição, o que foi obtido com a série industrial.

4.1.3 COMPARAÇÃO ENTRE AS SÉRIES DE FÓSFORO BAIXO E FÓSFORO MÉDIO

A diferença encontrada entre as duas séries é observada, principalmente, em relação ao alongamento sensivelmente menor na série de fósforo médio (Figura 144). O pico de ambas as curvas está localizado aproximadamente em 50 ppm de estrôncio. Isso significa que a variação de 10 ppm de fósforo não é suficiente para interferir no tratamento de modificação da liga pelo estrôncio devido à associação desses dois elementos.

Entretanto, o maior teor de fósforo parece ter conduzido a uma redução na atuação do estrôncio e um menor refinamento da estrutura, causando uma redução no super-resfriamento do eutético. Estas alterações poderiam explicar a redução dos valores de alongamento da série de médio fósforo em relação à de baixo fósforo.

Figura 144 – Comparação entre a variação de alongamento das séries de fósforo baixo e fósforo médio.

De acordo com as curvas apresentadas acima, a falta de modificação é mais prejudicial às propriedades mecânicas da liga que o excesso de modificação, já que a inclinação da curva é maior antes do pico de alongamento que após o mesmo.

Outro resultado interessante encontrado revela-se em uma análise detalhada das micrografias que nos leva a crer que haja um aumento no número de células eutéticas com o aumento do teor de fósforo. Os contornos de células eutéticas são facilmente identificados pela concentração de eutéticos secundários e pela presença de partículas de silício mais grosseiras. Nas micrografias abaixo (Figura 145), os contornos de células foram demarcados para facilitar sua visualização.

(a) Amostra de fósforo baixo

(b) Igual à figura (a) com contornos de células eutéticas demarcados.

(c) Amostra de fósforo médio

(d) Igual à figura (c) com contornos de células eutéticas demarcados.

Figura 145 – Diferença de quantidade de células eutéticas em duas ligas com mesmo teor de estrôncio (aproximadamente 75 ppm) e teores diferentes de fósforo (x200).

Este resultado é confirmado pelas curvas de análise térmica. Como o fósforo funciona como nucleante para células eutéticas, é esperada uma diminuição do super-resfriamento para a nucleação do eutético nas amostras de fósforo médio em relação às de fósforo baixo, o que de fato acontece (Tabela 13 e Figura 146 e Figura 147).

Tabela 14 – Comparação entre as diferenças de super-resfriamento para as ligas de fósforo baixo e fósforo médio

Liga	%Sr	Tmin	TE	TE - Tmin
1	0,0003	576,5	577,5	1,0
7	0,0000	577,3	577,8	0,5
6	0,0253	571,5	574,0	2,5
12	0,0256	571,5	574,5	3,5

Figura 146 – Curvas de análise térmica sem adição de estrôncio e diferentes teores de fósforo.

Figura 147 – Curvas de análise térmica para altos teores de estrôncio e diferentes teores de fósforo.

O formato das curvas de alongamento obtidas neste experimento (Figura 144) é muito semelhante ao formato das curvas obtidas por Closset e Gruzleski⁸¹ (Figura 72), embora com o pico de alongamento deslocado de aproximadamente 120 ppm de estrôncio no experimento de Closset e Gruzleski⁸¹ para aproximadamente 50 ppm de estrôncio nos experimentos realizados neste trabalho. Algumas diferenças nos parâmetros dos dois experimentos poderiam explicar essas diferenças:

1. Tratamentos térmicos diferentes. Neste trabalho, a solubilização e o envelhecimento foram mais curtos e não houve pré-envelhecimento. O trabalho de Closset e Gruzleski⁸¹ aplica um tratamento de solubilização extremamente longo (72 horas) que não é praticável industrialmente. Além disto, longos tempos de solubilização tendem promover a quebra e a esferoidização das partículas de silício, mesmo com um grau de modificação inadequado, homogeneizando os resultados de modificação e não evidenciando possíveis diferenças microestruturais devido a este tratamento;

2. Velocidades de solidificação diferentes. Neste trabalho, os corpos de prova de tração foram produzidos em molde metálico com velocidades de resfriamento da ordem de 8°C/s, velocidade de resfriamento típica de corpos de prova fundidos em moldes metálicos (coquilha). O trabalho de Closset e Gruzleski⁸¹ apresenta curvas com velocidades de resfriamento que variam de 0,08°C/s até 1,5°C/s, típicas de corpos de prova produzidos em moldes de areia;

3. No trabalho de Closset e Gruzleski⁸¹, a construção da curva da Figura 116 foi obtida com o uso de somente um corpo de prova de cada composição química, não sendo possível uma análise estatística dos resultados;

4. Os padrões utilizados para a traçagem das curvas foram diferentes nos dois trabalhos. Além disto, no trabalho de Closset e Gruzleski⁸¹ houve descarte de dois pontos sem qualquer justificativa, o que resultou em melhoria na precisão da curva e desconsidera a dispersão dos resultados obtidos (Tabela 15, Figura 148).

Tabela 15 – Propriedades mecânicas obtidas por Closset e Gruzleski.⁸¹

Sr (ppm)	A (%)	LR (MPa)	LE (MPa)
3	8,6	297	206
11	9,8	297	214
23	8,9	283	209
35	12,5	264	173
48	12,3	284	202
52	9,3	288	213
67	11,1	279	206
128	12,7	290	210
129	7,8	275	202
274	9,3	278	203
323	8,3	297	234
426	4,5	295	239

(a)

(b)

Figura 148 – (a) Curva do teor de estrôncio versus o alongamento obtido por Closset e Gruzleski para 1,5 °C/s. (b) Gráfico dos dados obtidos por Closset e Gruzleski em seu experimento, sem descarte de resultados.⁸¹

Vale a pena ressaltar também que no experimento de Closset e Gruzleski⁸¹ há resultados muito discrepantes como o caso das amostras contendo 128 ppm de estrôncio e 129 ppm de estrôncio que apresentam alongamentos de 12,7% e 7,8%, respectivamente.

Comparando-se os resultados deste trabalho com os resultados obtidos por Garat e Scalliet²², encontramos também algumas divergências. A Figura 49 define regiões microestruturais em função dos teores de fósforo e estrôncio. Classificando-se as microestruturas obtidas nas séries de baixo e médio fósforo, podemos traçar o gráfico da Figura 149 que apresenta uma região acicular reduzida e inclui uma região de supermodificação.

Figura 149 – Interação fósforo-estrôncio em liga A356 (velocidade de resfriamento de 8°C/s).

4.2 SÉRIE INDUSTRIAL

Para confirmar os resultados obtidos com corpos de prova de tração produzidos em laboratório, foi produzida uma série industrial. Nesta série, foram fundidos corpos de prova de tração com alto e baixo teores de estrôncio, selecionados por serem os melhores resultados de alongamento alcançados Gruzleski *et al.*⁷⁰ e pelos resultados deste trabalho (série de laboratório).

A Tabela 16 apresenta a composição química dos corpos de prova de baixo estrôncio da série industrial. Não houve variação de composição química já que os corpos de prova foram vazados com metal de um mesmo forno de espera que já continha o estrôncio.

Tabela 16 – Composição química da série industrial de baixo estrôncio

Elementos	Baixo estrôncio (%)
Cu	0,0000
Si	7,4320
Mg	0,2600
Fe	0,1140
Zn	0,0020
Mn	0,0020
Ni	0,0020
Sn	0,0000
Ti	0,1230
Cr	0,0010
V	0,0080
B	0,0000
Pb	0,0000
Ca	0,0004
Zr	0,0020
Sr	0,0060
P	0,0008

A Tabela 17 apresenta a composição química da série de alto teor de estrôncio. Os corpos de prova foram vazados com metal do mesmo forno de espera, mas que foi sendo retirado ao longo de um dia inteiro de produção, justificando as pequenas variações entre as composições das diferentes painéis. Nesta série, a adição de estrôncio foi feita diretamente na panela, também apresentando pequenas variações em relação à série anterior.

Tabela 17 – Composição química da série industrial de alto estrôncio.

Elementos	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6
Cu	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Si	6,8720	7,0560	6,9250	6,9410	6,8650	6,8760
Mg	0,2820	0,2890	0,2810	0,2740	0,2660	0,2580
Fe	0,0890	0,0880	0,0900	0,0930	0,0900	0,0890
Zn	0,0070	0,0090	0,0080	0,0090	0,0080	0,0080
Mn	0,0030	0,0030	0,0030	0,0030	0,0020	0,0020
Ni	0,0020	0,0020	0,0020	0,0020	0,0020	0,0020
Sn	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ti	0,1410	0,1260	0,1430	0,1190	0,1310	0,1320
Cr	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
V	0,0050	0,0050	0,0050	0,0050	0,0050	0,0050
B	0,0110	0,0080	0,0130	0,0080	0,0100	0,0090
Pb	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ca	0,0003	0,0003	0,0003	0,0005	0,0005	0,0005
Zr	0,0060	0,0070	0,0070	0,0060	0,0060	0,0060
Sr	0,0150	0,0140	0,0150	0,0120	0,0110	0,0130
P	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008

4.2.1 ANÁLISE MICROESTRUTURAL

Análise das amostras brutas de fundição

A Figura 150 mostra a microestrutura das amostras da série industrial de baixo estrôncio. Como todos os corpos de prova foram produzidos com o mesmo metal, sem variações de composição, assumiu-se que todas as microestruturas são equivalentes e, portanto, não há diferenças entre as amostras.

Figura 150 – Microestruturas encontradas nas amostras da série industrial de baixo estrôncio (200x).

A Figura 151 mostra a microestrutura das amostras da série industrial de alto estrôncio.

(a) C1 **(b) C1** **(c) C2** **(d) C2** **(e) C3** **(f) C3**

Figura 151 – Microestruturas encontradas nas amostras da série industrial de alto estrôncio (200x).

Nota-se que as amostras contendo menor teor de estrôncio apresentam uma microestrutura mais homogênea, contendo partículas de silício mais refinadas. Para visualizar melhor a diferença da morfologia das partículas de silício com diferentes

teores de estrôncio, as amostras mais representativas foram submetidas a ataque profundo e observadas em MEV (Figura 152 e Figura 153).

Figura 152 – (MEV) Ataque profundo em amostras da série industrial de baixo estrôncio (1000x).

Pela Figura 152 é possível perceber que a morfologia das partículas de silício na série industrial de baixo estrôncio é predominantemente fibrosa, com a presença de algumas partículas engrossadas na região de contorno de célula eutética (Figura 152d).

(a) C1 **(b) C1** **(c) C2** **(d) C2** **(e) C3** **(f) C3**

Figura 153 – (MEV) Ataque profundo em amostras da série industrial de alto estrôncio (1000x).

A Figura 153 revela microestruturas muito mais heterogêneas. Nota-se o aparecimento de morfologias de silício muito mais grosseiras, na forma de placas e partículas alongadas.

Análise das amostras após tratamento térmico

A Figura 154 mostra a microestrutura das amostras da série industrial de baixo estrôncio após tratamento térmico de solubilização e envelhecimento.

Figura 154 – Microestruturas das amostras da série industrial de baixo estrôncio após tratamento térmico T6 (200x).

A Figura 155 mostra a microestrutura das amostras da série industrial de alto estrôncio após tratamento térmico de solubilização e envelhecimento.

Figura 155 – Microestruturas das amostras da série industrial de alto estrôncio após tratamento térmico T6 (200x).

De acordo com as figuras acima, pode-se observar que a microestrutura das amostras contendo baixo teor de estrôncio é muito mais homogênea e o grau de esferoidização das partículas de silício é muito maior. Nas amostras contendo alto

teor de estrôncio, é comum observar a presença de partículas de silício mais grosseiras e alongadas.

A observação das amostras em MEV com ataque profundo confirmam os resultados observados em microscopia óptica. A Figura 156 apresenta os resultados obtidos para a série industrial de baixo estrôncio.

Figura 156 – (MEV) Ataque profundo em amostras da série industrial de baixo estrôncio após tratamento térmico (1000x).

A Figura 157 apresenta os resultados obtidos para a série industrial de alto estrôncio.

Figura 157 – (MEV) Ataque profundo em amostras da série industrial de alto estrôncio após tratamento térmico (1000x).

Comparando-se as séries, é possível notar a diferença no grau de esferoidização das partículas. A série industrial de baixo estrôncio apresenta partículas menores e mais arredondadas, enquanto na série industrial de alto

estrôncio, ainda é possível perceber a presença de partículas alongadas e mais grosseiras.

Pequenas diferenças na esferoidização das partículas de silício, como a presença de partículas mais grosseiras e alongadas, comumente encontradas em amostras em que o tratamento de modificação foi inadequado (seja por falta ou excesso de estrôncio), podem ser minimizadas e até mesmo eliminadas com um tratamento de solubilização mais longo. Longos tratamentos de solubilização são normalmente evitados por gerarem um custo mais alto e diminuir a produtividade industrial.

4.2.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS

A fim de confirmar as curvas de tendência da variação do alongamento em função do teor de estrôncio obtidas para as séries de fósforo baixo e médio, foram fundidos corpos de prova de tração contendo cerca de 130 e 60 ppm de estrôncio para avaliação das propriedades mecânicas.

No total, foram produzidos 16 corpos de prova de tração da série de alto estrôncio e 16 corpos de prova de tração da série de baixo estrôncio. Dois resultados de cada série foram descartados devido à presença de óxidos na superfície de fratura.

A Tabela 18 apresenta os resultados de propriedades mecânicas obtidos para a série industrial de baixo estrôncio. Os resultados marcados em cinza são os resultados que foram descartados pela presença de óxidos na superfície de fratura.

Tabela 18 – Propriedades mecânicas da série industrial de baixo estrôncio

Amostra	LR	LE	A%
1	261	250	4,08
2	262	181	5,12
3	269	243	6,20
4	267	250	5,46
5	240	235	1,96
6	250	182	3,48
7	265	231	4,52
8	252	235	3,92
9	259	169	3,06
10	258	218	4,88
11	249	216	4,40
12	248	156	3,92
13	262	251	5,60
14	251	212	5,18
15	251	249	4,30
16	244	146	4,32

A Tabela 19 apresenta os resultados de propriedades mecânicas obtidos para a série industrial de alto estrôncio. Os resultados marcados em cinza são os resultados que foram descartados pela presença de óxidos na superfície de fratura.

Tabela 19 – Propriedades mecânicas da série industrial de alto estrôncio.

Amostra	LR	LE	A%
C1 I	265	245	4,74
C2 I	264	241	3,42
C2 II	265	249	4,30
C2 III	261	260	3,56
C3 I	267	259	4,98
C3 II	263	225	3,98
C4 I	267	252	5,60
C4 II	259	256	4,70
C4 III	245	232	2,86
C5 I	246	236	2,80
C5 II	263	258	4,14
C5 III	257	253	3,06
C5 IV	256	166	3,20
C6 I	253	238	2,32
C6 II	265	164	4,18
C6 III	265	254	3,56

A Tabela 20 apresenta as médias e desvios dos resultados de propriedades mecânicas das séries de alto e baixo estrôncio, descartando-se os resultados dos corpos de prova que apresentaram presença de óxidos na superfície de fratura.

Tabela 20 – Resultados de variação de alongamento dos corpos de prova de tração produzidos industrialmente para baixos teores de estrôncio.

Sr (ppm)	A(%)	LR (MPa)	LE (MPa)	Nº de amostras
Baixo estrôncio	4,7 ± 0,8	256,4 ± 8,0	215,7 ± 36,0	14
Alto estrôncio	3,9 ± 0,9	261,3 ± 6,0	235,9 ± 31,7	14

As médias de alongamento das duas séries são estatisticamente diferentes, o que confirma que as melhores propriedades mecânicas da liga A356 em função do teor de estrôncio estão, de fato, em torno de 60 ppm de estrôncio, e não em torno de 130 ppm de estrôncio, como consta na literatura.^{70, 81}

Por outro lado, os valores de alongamento obtidos na série industrial chamam um pouco a atenção por serem bem mais baixos que os valores de alongamento obtidos nos corpos de prova produzidos em laboratório.

Esta redução de valores de alongamento provavelmente se deve a dois fatores principais: a diferença nas velocidades de solidificação dos corpos de prova de tração produzidos em laboratório (DAS de aproximadamente 23 µm) em relação aos produzidos industrialmente (DAS de aproximadamente 28 µm) devido a diferentes temperaturas de metal e coquilha, bem como pela aplicação de tratamento térmico de solubilização de curta duração.

Para verificar se realmente há uma redução de propriedades mecânicas significativa com a redução do ciclo de tratamento térmico de solubilização, alguns pares de corpos de prova de alto estrôncio foram separados e submetidos a um ciclo de tratamento térmico de solubilização equivalente ao ciclo utilizado na série de laboratório.

A Tabela 21 apresenta os resultados de alongamento obtidos.

Tabela 21 – Alongamento obtido em corpos de prova de tração da série industrial de alto estrôncio submetidos a diferentes ciclos de tratamento de solubilização.

Ciclo curto	Ciclo longo
3,42	5,76
3,98	4,38
5,60	6,04
3,56	4,66

De acordo com os resultados acima, pode-se concluir que a redução do ciclo de tratamento térmico de solubilização é responsável por uma redução de ductilidade dos corpos de prova.

4.3 SÉRIE DE ADIÇÃO DE MAGNÉSIO

Os testes de adição de estrôncio em ligas A356 das séries de laboratório e da série industrial revelaram que, mesmo em ligas bem modificadas, há presença de partículas de silício massivas e em placas, principalmente nas regiões de contornos de células eutéticas. A Figura 158 apresenta a microestrutura da liga 3 (50 ppm de estrôncio e 0,266% de magnésio) em uma região de contorno de célula eutética. Nota-se uma mudança na morfologia de crescimento das partículas de silício nesta região, de fibroso para o formato de placas.

Figura 158 – (MEV) Liga 3 da série industrial (A356 modificada com 50 ppm de estrôncio) com ataque profundo. Detalhe da região de contorno de célula eutética com mudança na forma de crescimento do silício de fibroso para lamelar (1000x).

Alguns estudos mostram que a presença de magnésio em ligas Al-Si provoca o aumento do tamanho médio das partículas de silício (ver item 2.5.7.1).^{87,88} No entanto, a literatura não menciona o fato de que este engrossamento se dá nas regiões de contornos de células eutéticas.

Aparentemente, o silício de uma célula eutética é contínuo, sofrendo alterações em sua morfologia de crescimento, sem haver re-nucleação da partícula. A Figura 159a mostra uma célula eutética de contornos marcados pelo engrossamento do silício eutético. A Figura 159b aponta a direção de crescimento

desta célula eutética e as regiões de silício engrossado. A Figura 160 revela a continuidade do silício fibroso e lamelar em uma mesma célula eutética, quando próximo ao contorno de célula eutética.

Figura 159 – (MEV) Liga 4 da série industrial (A356 modificada com 75 ppm de estrôncio) com ataque profundo: (a) Detalhe de uma célula eutética (500x); (b) idem (a) – as setas indicam a direção de crescimento e apontam para os contornos da célula com engrossamento das partículas de silício (500x).

Figura 160 – (MEV) Liga 3 da série industrial (A356 modificada com 50 ppm de estrôncio) com ataque profundo. Detalhe da região de contorno de célula eutética com mudança na forma de crescimento do silício de fibroso para lamelar (2500x).

A composição química das amostras produzidas para verificação dos efeitos da adição de magnésio está apresentada na Tabela 22.

Tabela 22 – Composição química da série de adição de magnésio.

Elementos	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5
Cu	0,0010	0,0020	0,0030	0,0040	0,0050
Si	6,5210	6,5540	6,4950	6,5270	6,7410
Mg	0,0210	0,1720	0,2140	0,2560	0,3140
Fe	0,1090	0,1110	0,1060	0,1080	0,1170
Zn	0,0010	0,0020	0,0030	0,0040	0,0040
Mn	0,0030	0,0040	0,0040	0,0040	0,0050
Ni	0,0030	0,0030	0,0040	0,0030	0,0050
Sn	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ti	0,1070	0,1010	0,1040	0,1030	0,0980
Cr	0,0000	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010
V	0,0110	0,0110	0,0110	0,0110	0,0110
B	0,0000	0,0060	0,0060	0,0060	0,0060
Pb	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010
Ca	0,0005	0,0040	0,0004	0,0003	0,0006
B	0,0060	0,0060	0,0060	0,0060	0,0060
Zr	0,0000	0,0020	0,0020	0,0030	0,0030
Sr	0,0080	0,0080	0,0080	0,0080	0,0080
P	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002

Nota-se pela composição química que o teor de estrôncio foi mantido constante em todas as ligas para que a modificação não fosse uma variável na análise do efeito do magnésio nessas ligas.

A amostra 1, contendo baixo teor de magnésio (0,0210%) apresenta uma microestrutura bem modificada e homogênea (Figura 161a). Os contornos de células eutéticas passam a ser marcados apenas pela presença de partículas intermetálicas do tipo Al_5FeSi (Figura 161b).

Figura 161 – Al-7%Si sem magnésio. (a) Microestrutura homogênea (200x); (b) Região de contorno de célula eutética, marcado apenas pela presença de partículas intermetálicas Al_5FeSi (400x).

A análise microestrutural da amostra 1 em MEV com ataque profundo nos revela uma microestrutura fibrosa homogênea (Figura 162), com a presença de partículas intermetálicas do tipo Al_5FeSi nas regiões dos contornos de células eutéticas (Figura 163).

Figura 162 – (MEV) Ataque profundo em Al-7%Si sem magnésio: microestrutura fibrosa e homogênea das partículas de silício (1000x).

(a)

(b)

Figura 163 – (MEV) Ataque profundo em liga Al-7%Si sem magnésio. (a) Partículas de Al_5FeSi em região de contorno de célula eutética (1500x); (b) Partículas de Al_5FeSi em região de contorno de célula eutética – a linha tracejada mostra o contorno de célula eutética (1000x).

Nota-se pelas figuras acima, que não há mudança de morfologia das partículas de silício próximo aos contornos de células eutéticas.

A amostra 2, contendo 0,1720%Mg, apresenta uma mudança microestrutural notável em relação à amostra 1. A microestrutura do silício nas regiões dos contornos de células eutéticas sofre alterações, crescendo de forma mais grossa e alongada. A quantidade de partículas intermetálicas segregadas em contornos de células eutéticas aparentemente aumenta, seja devido à presença de partículas intermetálicas contendo magnésio ou pela formação de partículas contendo ferro e magnésio (Figura 164).

Figura 164 – Liga Al-7%Si-0,172%Mg. (a) Microestrutura com contornos de células eutéticas bem marcados pela presença de partículas intermetálicas (200x); (b) Contorno de célula eutética bem marcado pela presença de partículas intermetálicas e mudança na morfologia das partículas de silício (400x).

Análise em MEV com ataque profundo permite observar a mudança de morfologia de crescimento das partículas de silício na região de contornos de células eutéticas. A transição de fibroso para uma estrutura mais massiva ocorre da mesma forma que foi observada na liga A356 das séries de adição de estrôncio (Figura 165).

Figura 165 – (MEV) Ataque profundo em liga Al-7%Si-0,172%Mg. (a) Região de contorno de célula eutética com mudança de morfologia de crescimento das partículas de silício (1500x); (b) Região de contorno de célula eutética com a presença de partículas de silício de estrutura mais massiva (3500x).

A amostra 3 não apresenta nenhuma mudança microestrutural importante em relação à amostra 2, com exceção ao aparecimento de partículas intermetálicas Mg_2Si nas regiões de contornos de células eutéticas (Figura 166).

Figura 166 – Liga Al-7%Si-0,214%Mg. (a) Contornos de células eutéticas marcados pela presença de partículas intermetálicas e mudança na morfologia de crescimento das partículas de silício (200x); (b) Região de contorno de célula eutética com presença de partículas intermetálicas – destaque para uma partícula Mg_2Si (400x).

A análise em MEV com ataque profundo da amostra 3 revela a presença de partículas de silício massivas e cada vez mais disformes nas regiões de contornos de células eutéticas (Figura 167).

Figura 167 – (MEV) Ataque profundo em liga Al-7%Si-0,214%Mg. (a) Presença de partículas de silício massivas nas regiões de contornos de células eutéticas (1000x); (b) Região de contorno de célula eutética – presença de partículas de silício cada vez mais disformes (2000x).

A amostra 4 apresenta um constante aumento na quantidade de partículas intermetálicas presentes nas regiões de contornos de células eutéticas. Nota-se também que a presença de maiores teores de magnésio influencia a morfologia das partículas de silício nas regiões de contornos de células eutéticas, que ficam cada vez mais grosseiras e disformes (Figura 168).

Figura 168 – Liga Al-7%Si-0,256%Mg. (a) Contornos de células eutéticas com presença de partículas intermetálicas e mudança na morfologia de crescimento das partículas de silício (200x); (b) Contorno de célula eutética com a presença de algumas partículas intermetálicas e partículas de silício de estrutura mais massiva (400x).

Análises em MEV com ataque profundo da amostra 4 confirmam a tendência ao crescimento de partículas de silício massivas e disformes nas regiões de

contornos de células eutéticas (Figura 169). Nota-se a formação de uma “barreira” de partículas intermetálicas nessas regiões (Figura 169a).

Figura 169 – (MEV) Ataque profundo em liga Al-7%Si-0,256%Mg. (a) Região de contorno de célula eutética com a formação de uma “barreira” de partículas intermetálicas (1000x); (b) Região de contorno de célula eutética com mudança na morfologia de crescimento das partículas de silício – partículas massivas (1500x).

Assim como a amostra 4, a amostra 5 apresenta uma quantidade crescente de intermetálicos segregados para as regiões de contornos de células eutéticas (Figura 170).

Figura 170 – Liga Al-7%Si-0,314%Mg. (a) Contornos de células eutéticas com presença de partículas intermetálicas (200x). (b) Região de contorno de célula eutética com presença de partículas de silício massivas e partículas intermetálicas (400x).

Análises em MEV com ataque profundo revelam partículas de silício massivas e engrossamento das fibras de silício nas regiões de contornos de células eutéticas (Figura 171).

Figura 171 – (MEV) Ataque profundo em liga Al-7%Si-0,314%Mg. (a) Partículas de silício massivas e engrossamento das fibras de silício na região de contorno de célula eutética (1000x); (b) Partículas de silício massivas na região de contorno de célula eutética (2000x).

Análises em EDS revelam que as partículas de microestrutura mais massiva encontradas na região de contorno de célula eutética são, de fato, partículas de silício, contendo pequenas quantidades de magnésio (Figura 172, Figura 173).

Figura 172 – (a) (MEV) Ataque profundo em liga Al-7%Si-0,172%Mg (1000x); (b) Espectro de dispersão de energia gerado para o ponto 1 na figura (a).

Figura 173 – (a) (MEV) Ataque profundo em liga Al-7%Si-0,214%Mg (1000x); (b) Espectro de dispersão de energia gerado para o ponto 1 na figura (a).

Nota-se que, apesar do que consta na literatura ^{87,88}, as fibras de silício aparentemente não sofrem engrossamento generalizado. O engrossamento dessas partículas se dá somente nas regiões de contornos de células eutéticas. Sendo assim, confirma-se o resultado de que a adição de magnésio aumenta a heterogeneidade das partículas, embora não haja aumento no tamanho médio das mesmas.

Figura 174 – (a) (MEV) Ataque profundo em liga Al-7%Si sem magnésio (2000x); (b) (MEV) Al-7%Si-0,214%Mg (2000x).

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados deste trabalho, pode-se concluir que:

- 1 – O valor máximo de alongamento para uma liga A356 resfriada a uma velocidade de 8°C/s, solubilizada a 535°C por 6 horas e envelhecida a 165°C por 4 horas é obtido com adições de estrôncio entre 50 e 60 ppm. Nestas condições, a morfologia das partículas de silício é predominantemente fibrosa.
- 2 – Adições de estrôncio de 20 a 40 ppm produzem uma microestrutura heterogênea.
- 3 – A morfologia do silício na ausência de fósforo e estrôncio é lamelar. Na presença de fósforo e ausência de estrôncio, a morfologia do silício é acicular.
- 4 – Adições de estrôncio acima de 70 ppm produzem uma microestrutura heterogênea, mista de regiões onde o silício cresce com morfologia fibrosa e regiões onde o silício cresce na forma de placas alongadas. Há também o crescimento de partículas de silício de morfologia massiva, principalmente em regiões próximas a contornos de células eutéticas.
- 5 – As microestruturas ligas insuficientemente modificadas (cerca de 40 ppm Sr) e supermodificadas (acima de 70 ppm Sr) são semelhantes, podendo levar a interpretações erradas.
- 6 – A presença de pequenas quantidades de fósforo (aproximadamente 10 ppm) é responsável por uma sensível redução na ductilidade da liga A356 quando comparado à liga A356 com até 6 ppm de fósforo.
- 7 – O valor máximo de alongamento para uma liga A356 contendo aproximadamente 10 ppm de fósforo, resfriada a uma velocidade de 8°C/s, solubilizada a 535°C por 6 horas e envelhecida a 165°C por 4 horas é obtido com adições de estrôncio entre 50 e 60 ppm.

8 – A presença de magnésio na liga A356 é responsável por uma mudança na morfologia de crescimento das partículas de silício. Há o aparecimento de partículas de morfologia mais massiva, principalmente em regiões próximas a contornos de células eutéticas.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1 – Utilização de micro análise por fluorescência de raios-X para a verificação da distribuição do estrôncio em amostras supermodificadas (técnica utilizada por Nogita *et al.* para determinação da distribuição do estrôncio em ligas Al-Si hipotéticas modificadas por estrôncio⁹⁵).

2 – Estudo do tipo de interação existente entre o fósforo e o estrôncio de modo a determinar quanto estrôncio é realmente necessário para neutralizar as partículas de fósforo e se essas partículas continuam em suspensão no banho após a interação.

3 – Estudo da distribuição do magnésio em ligas A356 para compreender seu efeito sobre a morfologia de crescimento das partículas de silício.

4 – Repetir o estudo de adições crescentes de estrôncio e determinação do pico de propriedades mecânicas para ligas contendo outros teores de silício.

5 – Sabe-se que o melhor grau de esferoidização das partículas de silício é obtido por uma combinação de modificação e tratamento de solubilização. Neste trabalho, estudou-se somente a modificação das ligas A356. Sugere-se variar modificação e tratamento térmico, a fim de obter o máximo de propriedades mecânicas da liga.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Disponível em : <<http://www.abal.org.br/>> Acesso em: 02/08/2007.
- 2 Disponível em : <<http://www.abal.org.br/aluauto/ed12/mundoautomotivo2.asp>> Acesso em: 02/08/2007.
- 3 Disponível em: <<http://www.abal.org.br/index.asp>>. Acesso em: 26/04/2007
- 4 Disponível em: <<http://www.autoaluminum.org/>>. Acesso em: 02/08/2007.
- 5 SIGWORTH, G.K.; Theoretical and practical aspects of the modification of Al-Si alloys; Transactions AFS; v.82; pp.7-15; 1984.
- 6 GRUZLESKI, J.E.; CLOSSET, B.M.; The treatment of liquid aluminum-silicon alloys; American Foundrymen's Society, Inc.; 1990.
- 7 GUTHY, E.V.; Evolution of the eutectic microstructure in chemically modified and unmodified aluminum silicon alloys; 2002; 109p.; Dissertação (mestrado); WORCESTER POLYTECHNIC INSTITUTE, Worcester, 2002.
- 8 METALS HANDBOOK; American Society for Metals; v.3; Alloy Phase Diagrams; 10a ed.; 1993.
- 9 CHADWICK, G.A.; Eutectic alloy solidification; Progress in Materials Science; v.12; pp.99-182; 1963-65.
- 10 JACKSON, K.A.; HUNT, J.D.; Lamellar and rod eutectic growth; Transactions of the Metallurgical Society of AIME, v.236; pp.843-852; 1966.
- 11 CROKER, M.N.; FIDLER, R.S.; SMITH, R.W.; The characterization of eutectics structures; Proceedings of the Royal Society of London; v.335; pp.15-37; 1973.
- 12 BOCCALINI Jr., M.; Um estudo da solidificação do aço rápido AISI M2 – Efeitos da composição química e da velocidade de resfriamento sobre a microestrutura bruta de fundição; 1996; 200p.; Tese (doutorado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.
- 13 DAY, M.G.; Growth forms of eutectic silicon and metal-non-metal eutectic systems; The solidification of metals; Iron and Steel Institute; Publ.101; pp.178-183; 1968.
- 14 DAY, M.G.; HELLAWELL, A.; The microstructure and crystallography of aluminum-silicon eutectic alloys; Proceedings of the Royal Society A; v.305; pp.473-491; 1968.
- 15 HELLAWELL, A.; The Growth and Structure of Eutectics with Silicon and Germanium; Progress in Materials Science; v.15; pp.3-78; 1970.
- 16 PARAY, F.; GRUZLESKI, J.E.; Factors to consider in modification, in: Transactions AFS; v.102; pp. 883-842; 1994.

-
- 17 DAHLE, A.K.; NOGITA, K.; ZINDEL, J.W.; McDONALD, S.D.; HOGAN, L.M.; Eutectic nucleation and growth in hypoeutectic Al-Si alloys at different strontium levels; Metallurgical and materials transactions A; v.32A; pp.949-960; 2001.
- 18 ROOY, E.L.; Aluminum and aluminum alloys; in: Metals Handbook, 10a. Ed.; v.5; ASM International; Ohio; pp.743-770; 1990.
- 19 BACKERUD, L.; CHAI, G.; TAMMINEN, J.; Solidification characteristics of aluminum alloys; v.2; Foundry Alloys; AFS/Skaluminum; p.256; 1991.
- 20 WAN, Q.G.; APELIAN, D.; ARNBERG, L.; GULDBRANDSEN-DAHL, S.; HJELEN, J.; Solidification of eutectic in hypoeutectic Al-Si alloys; Transactions AFS; v.107; p.249-256; 1999.
- 21 FUOCO, Ricardo. Curso de fundição de ligas de alumínio (desenvolvido *in company*). Trabalho não publicado; 2000.
- 22 GARAT, M.; SCALLIET, R.; A review of recent French casting alloy developments; Transactions AFS; v.87; pp.549-562; 1978.
- 23 CROSLEY, P.E.; MONDOLFO, L.F.; The modification of aluminum-silicon alloys; in: Transactions AFS; v.74; pp.53-64; 1966.
- 24 MOHANTY, P.S.; GRUZLESKI, J.E.; Mechanism of grain refinement in aluminum; Acta Metallurgica et Materialia; v.43; n.5; pp.2001-2012; 1995.
- 25 LI, P.; KANDALOVA, E.G.; NIKITIN, V.I.; Grain refining performance of Al-Ti master alloys with different microstructures; Materials Letters; vol.59; pp.723-727; 2005.
- 26 GUZOWSKI, M.M.; SIGWORTH, G.K.; SENTNER, D.A.; The role of boron in the grain refinement of aluminum with titanium; Metallurgical Transactions A; v.18A; pp.603-619; 1987.
- 27 SCHAFFER, P.L.; DAHLE, A.K.; Settling behaviour of different grain refiners in aluminum; Materials Science Engineering A; vol.413-414; pp.373-378; 2005.
- 28 FISHER, D.J.; KURZ, W.; Fundamentals of solidification; 4^a ed.; Trans Tech Publications; Uetikon-Zuerich; 1998; 309p.
- 29 FUOCO, R.; Efeito dos tratamentos de modificação sobre a formação de microporosidades em liga de alumínio A356; 1996; 300p. Tese (doutorado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.
- 30 FREDRIKSSON, H.; HILLERT, M.; LANGE, N.; The modification of aluminum-silicon alloys by sodium; Journal of the Institute of Metals, v. 101; pp. 285-299; 1973.
- 31 WAGNER, R.S.; On the growth of germanium dendrites; Acta Metallurgica; v.8; pp.57-60; 1960.
- 32 ELLIOT, R.; Eutectic solidification processing; Butterworths & Co Ltd.; 1983.

-
- 33 HAMILTON, D.R.; SEIDENSTICKER, R.G.; Propagation Mechanism of germanium dendrites; *Journal of Applied Physics*; v.31; n.7; pp. 1165-1168; 1960.
- 34 SHAMSUZZOHA, M.; HOGAN, L.M.; Twinning in fibrous eutectic silicon modified Al-Si alloys; *Journal of Crystal Growth*; v.72; pp.735-737; 1985.
- 35 LU, S.; HELLAWELL, A.; The mechanism of silicon modification in aluminum-silicon alloys: impurity induced twinning; *Metallurgical Transactions A*; v.18A; pp.1721-1733; 1987.
- 36 MAJOR, J.F.; RUTTER, J.W.; Effect of strontium and phosphorous on solid/liquid interface of Al-Si eutectic; *Materials Science and Technology*; v.5; pp.645-656; 1989.
- 37 KITAMURA, M.; HOSOYA, S.; SUNAGAWA, I.; Re-investigation of the re-entrant corner effect in twinned crystals; *Journal of Crystal Growth*; v.47; pp.93-99; 1979.
- 38 HOGAN, L.M.; SONG, H.; Aluminum grain structures in Al-Si eutectic alloys; *Acta Metallurgica*; v.35; n.3; pp.677-680; 1987.
- 39 LU, S.; HELLAWELL, A.; Growth mechanisms of silicon in Al-Si alloys; *Journal of Crystal Growth*, v.73; pp.316-328; 1985.
- 40 PACZ, A.; Alloy; U.S. Patent; No. 1387900; Serial Number – 358555; Agosto, 1921.
- 41 APELIAN, D.; SIGWORTH, G.K.; WHALER, K.R.; Assessment of grain refinement modification of Al-Si foundry alloys by thermal analysis; in: *Transactions AFS*; v.92; pp.297-307; 1984.
- 42 VADER, M.; GUDDE, P.; Grain refinement and modification of Al-Si foundry alloys; in: *Second Australian-Pacific rim course and workshop on aluminum melt treatment and casting; Theory and practice*; 1991.
- 43 KIM, C.B.; HEINE, R.W.; Fundamentals of modification in the aluminum-silicon system; *Journal of the Institute of Metals*; v.92; pp.367-376; 1964.
- 44 SHAMSUZZOHA, M.; HOGAN, L.M.; The twinned growth of silicon in chill-modified Al-Si eutectic; *Journal of crystal growth*; v.82; pp.598-610; 1987.
- 45 CLAPHAM, L.; SMITH, R.W.; Partitioning of strontium modifier to individual phases in Al-Si eutectic; *Solidification processing*, 1987; Sheffield; ed. J. Beech H. Jones; The Institute of Metals; pp.479-481, 1987.
- 46 LOPER Jr.; C.R.; CHO, J.-I.; Influence of trace amounts of phosphorous in Al casting alloys – A review of the literature; *Transactions AFS*; v.108; pp.667-672; 2000.
- 47 MCDONALD, S.; Eutectic solidification and porosity formation in unmodified and modified hypoeutectic aluminium-silicon alloys; 2002; Tese (doutorado); Division of Materials Engineering; University of Queensland, Brisbane, Austrália, 2002.
- 48 DINNIS, C.M.; DAHLE, A.K.; TAYLOR, J.A.; Eutectic morphology and porosity in unmodified and strontium-modified Al-Si alloys; in: *Transactions AFS*; v.113; pp.1-8; 2005.

-
- 49 DAHLE, A.K.; NOGITA, K.; McDONALD, S.D.; DINNIS, C.; LU, L.; Eutectic modifications and microstructure development in Al-Si alloys; *Materials Science Engineering A*; vol. 414; pp.243-248; 2005.
- 50 KIM, J.H.; KWON, I.S.; KIM, K.M.; LEE, C.H.; YOON, E.P.; Effect of phosphorous on modification of eutectic silicon in Al-7Si-0.3Mg alloy; *Materials Science and Technology*; v.16; pp.243-248; 2000.
- 51 NAGEL, G.; PORTALIER, R.; Structural modification of aluminum silicon alloys by antimony treatment; *AFS International Cast Metals Journal*; v.5; pp.2-6; 1980.
- 52 HEUSLER, L.; SCHNEIDER, W.; Recent investigations of influence of P on Na and Sr modification of Al-Si alloys; *Transactions AFS*; v.105; p.915-921; 1997.
- 53 NOGITA, K. DAHLE, A.K.; Eutectic solidification in hypoeutectic Al-Si alloys: electron backscatter diffraction analysis; *Materials characterization*, v.46; pp.305-310; 2001.
- 54 McDONALD; S.D.; NOGITA, K.; DAHLE, A.K.; TAYLOR, J.A.; StJOHN, D.H.; Eutectic solidification and porosity formation in Al-Si alloys: the role of strontium; *Transactions AFS*; v.108; pp. 463-470; 2000.
- 55 NOGITA, K.; DAHLE, A.K.; Determination of the eutectic solidification mode in Sr-modified hypoeutectic Al-Si alloys by EBSD; *Materials Transactions, JIM*; v.42; n.2; pp.207-214; 2001.
- 56 HEIBERG, G.; NOGITA, K.; DAHLE, A.K.; ARNBERG, L.; Columnar to equiaxed transition of eutectic in hypoeutectic aluminum-silicon alloys; *Acta Materialia*; v.50; pp.2537-2546; 2002.
- 57 MAKHLOUF, M.M.; SHANKAR, S.; RIDDLE, Y.W.; Mechanisms of formation and chemical modification of the morphology of the eutectic phases in hypoeutectic aluminum-silicon alloys; *Transactions AFS*; artigo 05-088; 2005.
- 58 FLOOD, S.C.; HUNT, J.D.; Modification of Al-Si eutectic alloys with Na; *Metal Science*; v.15; pp.287-294; 1981.
- 59 McDONALD, S.D.; NOGITA, K.; DAHLE, A.; Eutectic nucleation in Al-Si alloys; *Acta Materialia*; v.52; pp.4273-4280; 2004.
- 60 TALAAT, E.; HASSE, F.; Solidification mechanism of unmodified and strontium modified Al-Si alloys; *Materials Transactions JIM*; v.41; pp.507-515; 2000.
- 61 THALL, B.M.; CHALMERS, B.; Modification in aluminum-silicon alloys; *The Journal of the Institute of Metals*; v.77; pp. 79-97; 1950.
- 62 GOSH, S.; KONDIC, V.; Some aspects of solidification and structure of aluminum-silicon eutectic alloys; *Transactions AFS*; v.71; pp.17-25; 1963.
- 63 DAVIES, V.L.; WEST, J.M.; Factors affecting the modification of the aluminum-silicon eutectic; *Journal of the Institute of Metals*; v.92; pp.175-180; 1963-64.

-
- 64 SHAMSUZZOHA, M.; HOGAN, L.M.; BERRY, J.T.; Effects of modifying agents on crystallography and growth of silicon phase in Al-Si alloys; Transactions AFS; v.101; pp.999-1005; 1993.
- 65 Kawecki-Billiton Master Alloys; Strontium for AlSi modification. Catálogo de produtos.
- 66 GRUZLESKI, J.E.; The art and science of modification: 25 years of progress; Transactions AFS; v.100; pp. 673-683; 1992.
- 67 PEKGULERYUZ, M.O.; GRUZLESKI, J.E.; Dissolution of non-reactive strontium containing master alloys in liquid aluminum and 356 melts; Canadian Metallurgical Quarterly, vol.28, No.1, pp.55-65, 1989.
- 68 HESS, P.D.; strontium as a modifying agent for hypoeutectic aluminum-silicon alloys; Transactions AFS; v.83; pp. 87-90; 1975.
- 69 CARCERES, C.H.; Material properties and quality index in Al-Si-Mg casting alloys; Transactions AFS; v.106; pp.601-604; 1998
- 70 CLOSSET, B.; GRUZLESKI, J.E.; Mechanical properties of A356.0 alloys modified with pure strontium; Transactions AFS; v.90; pp.453-464; 1982.
- 71 DasGUPTA; R.; BROWN, S.G.; MAREK, S.; analysis of overmodified 356 aluminum alloy; in: Transactions AFS; vol.96; pp.297-310; 1988.
- 72 CLAPHAM, L.; SMITH, R.W.; The mechanism of the partial modification of Al-Si eutectic alloys; Journal of Crystal Growth; v.79; pp.866-873; 1986.
- 73 CLAPHAM, L.; SMITH, R.W.; Partial modification in unidirectionally solidified Al-Si eutectic alloys; Acta Metallurgica; v.37; No.1; pp.303-311; 1989.
- 74 ELHADAD, S.; Effect of trace elements on the microstructure and porosity formation in 319 type Al-Si-Cu alloys; 2003; 150p. Dissertação (mestrado). L'Université Du Québec à Chicoutimi, Saguenay, 2003.
- 75 SAMUEL, A.M.; SAMUEL, F.H.; DOTY, H.W.; Observations on the formation of b-Al₅FeSi phase in 319 type Al-Si alloys; Journal of Materials Science, v.31; pp.5529-5539; 1996.
- 76 SAMUEL, F.H.; OUELLET, P.; SAMUEL, A.M.; DOTY, H.W.; Effect of Mg and Sr additions on the formation of intermetallics in Al-6 Wt Pct Si-3,5 Wt Pct Cu-(0,45) to (0,8) Wt Pct Fe 319-Type alloys; Metallurgical and Materials Transactions A; vol.29A; pp.2871-2884; 1998.
- 77 LU, L.; NOGITA, K.; DAHLE, A. K.; Combining Sr and Na additions in hypoeutectic Al-Si foundry alloys; Materials Science and Engineering A; v.399; pp.244-253; 2005.
- 78 TENEKEDJIEV, N.; GRUZLESKI, J.E.; Thermal analysis of strontium treated hypoeutectic and eutectic aluminum-silicon casting alloys; Transactions AFS; v.99; pp.1-6; 1991.

-
- 79 CHAI, G.; BÄCKERUD, L.; Factors affecting modification of Al-Si alloys by adding Sr-containing master alloys; AFS Transactions; v.100; pp.847-854; 1992.
- 80 JENKINSON, D.C.; HOGAN, L.M.; The modification of aluminum-silicon alloys with strontium; Journal of Crystal Growth; v.28; pp.171-187; 1975.
- 81 CLOSSET, B.; GRUZLESKI, J.E.; Structure and properties of hypoeutectic Al-Si-Mg alloys modified with pure strontium; Metallurgical Transactions A; v.13A; pp.945-808; 1982.
- 82 SHIVKUMAR, S.; RICCI Jr., S.; APELIAN, D.; Influence of solution parameters and simplified supersaturation treatment on tensile properties of A356 alloy. Transactions AFS; v.98; pp.913-922; 1990.
- 83 APELIAN, D.; SHIVKUMAR, S.; SIGWORTH, G.; Fundamental aspects of heat treatment of cast Al-SiMg alloys; Transactions AFS; v.97; pp.727-742; 1989.
- 84 CLOSSET, B.; DREW, R.A.L.; GRUZLESKI, J.E.; Eutectic silicon shape control by *in situ* measurement of resistivity; Transactions AFS; v.94; pp.9-16; 1986.
- 85 ZHU, P.Y.; LIU, Q.Y.; HOU, T.X.; Spheroidization of eutectic silicon in Al-Si alloys; Transactions AFS; v.93; pp.609-614; 1985.
- 86 MAJOR, F.; APELIAN, D.; A microstructural atlas of common commercial Al-Si-X structural castings; Transactions AFS; v.111; 2003. CD-ROM.
- 87 JOENOS, A.T.; GRUZLESKI, J.E.; Magnesium effects on the microstructure of unmodified and modified Al-Si alloys; Cast Metals; v.4; No.2; pp.61-73; 1991.
- 88 MOUSTAFA, M.A.; SAMUEL, F.H.; DOTY, H.W.; VALTIERRA, S.; Effect of Mg and Cu additions on the microstructural characteristics and tensile properties of Sr-modified Al-Si eutectic alloys; International Journal of Cast Metals Research; v.14; pp.235-253; 2002.
- 89 HONER, K.E.; YOULING, Z.; effect of Ca and Sr on hydrogen gas pickup in aluminum melts; Giessereiforschung; v.39; pp.34-48; 1987.
- 90 SIGWORTH, G.K.; WANG, C.; HUANG, H.; BERRY, J.T.; Porosity formation in modified and unmodified Al-Si alloy castings, in: Transactions AFS; v.102; pp.245-261; 1994.
- 91 FANG, Q.T.; GRANGER, D.A.; Porosity formation in modified and unmodified A356 alloys castings; Transactions AFS; v.97; pp.989-1000; 1989.
- 92 COBLE, R.L.; FLEMINGS, M.C.; On the removal of pores from casting by sintering; Metallurgical Transactions; v.2; pp. 409-415; 1971.
- 93 TUTTLE, B.L.; Principles of Thermal Analysis for molten metal process control; in: Proceedings of the AFS conference on thermal analysis of molten aluminum; pp.1-36; 1984.

94 ECIL S. A.; Disponível em:
http://www.ecil.com.br/pt/sd/produtos/analise_termica/carbontip.pdf; Acesso em: 26/04/2007.

95 NOGITA, K.; YASUDA, H.; YOSHIDA, K.; UESUGI, K.; TAKEUCHI, A.; SUZUKI, Y.; DAHLE, A.K.; Determination of strontium segregation in modified hypoeutectic Al-Si alloy by micro X-ray fluorescence analysis; Scripta Materialia; v.55; pp.787-790; 2006.

ANEXO 1

Designation: B 108 – 03a

Standard Specification for Aluminum-Alloy Permanent Mold Castings¹

This standard is issued under the fixed designation B 108; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ε) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

This standard has been approved for use by agencies of the Department of Defense.

1. Scope*

1.1 This specification² covers aluminum-alloy permanent mold castings designated as shown in Table 1.

1.2 This specification is not intended for aluminum-alloy permanent mold castings used in aerospace applications.

1.3 Alloy and temper designations are in accordance with ANSI H35.1. The equivalent unified numbering system alloy designations are in accordance with Practice E 527.

1.4 For acceptance criteria for inclusion of new aluminum and aluminum alloys and their properties in this specification, see Annex A1 and Annex A2.

1.5 The values stated in inch-pound units are to be regarded as the standard. The SI values given in parentheses are for information only.

2. Referenced Documents

2.1 The following documents of the issue in effect on the date of casting purchase form a part of this specification to the extent referenced herein:

2.2 ASTM Standards:

B 179 Specification for Aluminum Alloys in Ingot Form for Castings from all Casting Processes³

B 275 Practice for Codification of Certain Nonferrous Metals and Alloys, Cast and Wrought³

B 557 Test Methods for Tension Testing Wrought and Cast Aluminum- and Magnesium-Alloy Products³

B 660 Practices for Packaging/Packing of Aluminum and Magnesium Products³

B 881 Terminology Relating to Aluminum- and Magnesium-Alloy Products³

B 917/B 917M Practice for Heat Treatment of Aluminum-Alloy Castings from All Processes³

E 29 Practice for Using Significant Digits in Test Data to

Determine Conformance with Specifications⁴

E 34 Test Methods for Chemical Analysis of Aluminum and Aluminum-Base Alloys⁵

E 88 Practice for Sampling Nonferrous Metals and Alloys in Cast Form for Determination of Chemical Composition⁵

E 94 Guide for Radiographic Testing⁶

E 155 Reference Radiographs for Examination of Aluminum and Magnesium Castings⁶

E 165 Test Method for Liquid Penetrant Examination⁶

E 527 Practice for Numbering Metals and Alloys (UNS)⁷

E 607 Test Method for Optical Emission Spectrometric Analysis of Aluminum and Aluminum Alloys by the Point-to-Plane Technique, Nitrogen Atmosphere⁸

E 716 Practices for Sampling Aluminum and Aluminum Alloys for Spectrochemical Analysis⁸

E 1251 Test Method for Optical Emission Spectrometric Analysis of Aluminum and Aluminum Alloys by the Argon Atmosphere, Point-to-Plane, Unipolar Self-Initiating Capacitor Discharge⁸

2.3 ANSI Standard:

H35.1 Alloy and Temper Designation Systems for Aluminum⁹

2.4 Military Standards:⁹

MIL-STD-129 Marking for Shipment and Storage

MIL-STD-276 Impregnation of Porous Nonferrous Metal Castings

NAVSEA Technical Publication S9074-AR-GIB-010/278¹⁰

2.5 AMS Specification:

AMS 2771 Heat Treatment of Aluminum Alloy Castings¹¹

¹ This specification is under the jurisdiction of ASTM Committee B07 on Light Metals and Alloys and is the direct responsibility of Subcommittee B07.01 on Aluminum Alloy Ingots and Castings.

Current edition approved September 10, 2003. Published September 2003. Originally approved in 1936. Last previous edition approved in 2003 as B 108 – 03.

² For ASME Boiler and Pressure Code application see related SB-108.

³ Annual Book of ASTM Standards, Vol 02.02.

⁴ Annual Book of ASTM Standards, Vol 14.02.

⁵ Annual Book of ASTM Standards, Vol 03.05.

⁶ Annual Book of ASTM Standards, Vol 03.03.

⁷ Annual Book of ASTM Standards, Vol 01.01.

⁸ Annual Book of ASTM Standards, Vol 03.06.

⁹ Available from American National Standards Institute (ANSI), 25 W. 43rd St., 4th Floor, New York, NY 10036.

¹⁰ Available from Standardization Documents Order Desk, DODSSP, Bldg. 4, Section D, 700 Robbins Ave., Philadelphia, PA 19111-5094. Attn: NPODS.

¹¹ Available from Society of Automotive Engineers (SAE), 400 Commonwealth Dr., Warrendale, PA 15096-0001.

*A Summary of Changes section appears at the end of this standard.

TABLE 1 Chemical Composition Limits^{A,B,C}

Alloy		Composition, %												Other Elements ^E	
ANSI ^D	UNS	Aluminum	Silicon	Iron	Copper	Manga- nese	Magne- sium	Chromium	Nickel	Zinc	Tin	Titanium		Each	Total ^F
204.0	A02040	remainder	0.20	0.35	4.2–5.0	0.10	0.15–0.35	...	0.05	0.10	0.05	0.15–0.30		0.05	0.15
242.0	A02420	remainder	0.7	1.0	3.5–4.5	0.35	1.2–1.8	0.25	1.7–2.3	0.35	...	0.25		0.05	0.15
296.0		remainder	2.0–3.0	1.2	4.0–5.0	0.35	0.05	...	0.35	0.50	...	0.25		...	0.35
308.0		remainder	5.0–6.0	1.0	4.0–5.0	0.50	0.10	...	...	1.0	...	0.25		...	0.50
319.0	A03190	remainder	5.5–6.5	1.0	3.0–4.0	0.50	0.10	...	0.35	1.0	...	0.25		...	0.50
332.0 ^G	A03320	remainder	8.5–10.5	1.2	2.0–4.0	0.50	0.50–1.5	...	0.50	1.0	...	0.25		...	0.50
333.0	A03330	remainder	8.0–10.0	1.0	3.0–4.0	0.50	0.05–0.50	...	0.50	1.0	...	0.25		...	0.50
336.0 ^G	A03360	remainder	11.0–13.0	1.2	0.50–1.5	0.35	0.7–1.3	...	2.0–3.0	0.35	...	0.25		0.05	...
354.0	A03540	remainder	8.6–9.4	0.20	1.6–2.0	0.10	0.40–0.6	...	...	0.10	...	0.20		0.05	0.15
355.0	A03550	remainder	4.5–5.5	0.6 ^H	1.0–1.5	0.50 ^H	0.40–0.6	0.25	...	0.35	...	0.25		0.05	0.15
C355.0	A33550	remainder	4.5–5.5	0.20	1.0–1.5	0.10	0.40–0.6	...	...	0.10	...	0.20		0.05	0.15
356.0	A03560	remainder	6.5–7.5	0.6 ^H	0.25	0.35 ^H	0.20–0.45	...	...	0.35	...	0.25		0.05	0.15
A356.0	A13560	remainder	6.5–7.5	0.20	0.20	0.10	0.25–0.45	...	...	0.10	...	0.20		0.05	0.15
357.0		remainder	6.5–7.5	0.15	0.05	0.03	0.45–0.6	...	...	0.05	...	0.20		0.05	0.15
A357.0	A13570	remainder	6.5–7.5	0.20	0.20	0.10	0.40–0.7	...	...	0.10	...	0.04–0.20		0.05 ^I	0.15
359.0	A03590	remainder	8.5–9.5	0.20	0.20	0.10	0.50–0.7	...	...	0.10	...	0.20		0.05	0.15
443.0	A04430	remainder	4.5–6.0	0.8	0.6	0.50	0.05	0.25	...	0.50	...	0.25		...	0.35
B443.0	A24430	remainder	4.5–6.0	0.8	0.15	0.35	0.05	...	...	0.35	...	0.25		0.05	0.15
A444.0	A14440	remainder	6.5–7.5	0.20	0.10	0.10	0.05	...	...	0.10	...	0.20		0.05	0.15
513.0 ^G	A05130	remainder	0.30	0.40	0.10	0.30	3.5–4.5	...	...	1.4–2.2	...	0.20		0.05	0.15
535.0	A05350	remainder	0.15	0.15	0.05	0.10–0.25	6.2–7.5	...	...	...	...	0.10–0.25		0.05 ^J	0.15
705.0	A07050	remainder	0.20	0.8	0.20	0.40–0.6	1.4–1.8	0.20–0.40	...	2.7–3.3	...	0.25		0.05	0.15
707.0	A07070	remainder	0.20	0.8	0.20	0.40–0.6	1.8–2.4	0.20–0.40	...	4.0–4.5	...	0.25		0.05	0.15
711.0 ^G	A07110	remainder	0.30	0.7–1.4	0.35–0.65	0.05	0.25–0.45	...	...	6.0–7.0	...	0.20		0.05	0.15
713.0	A07130	remainder	0.25	1.1	0.40–1.0	0.6	0.20–0.50	0.35	0.15	7.0–8.0	...	0.25		0.10	0.25
850.0	A08500	remainder	0.7	0.7	0.7–1.3	0.10	0.10	...	0.7–1.3	...	5.5–7.0	0.20		...	0.30
851.0 ^G	A08510	remainder	2.0–3.0	0.7	0.7–1.3	0.10	0.10	...	0.3–0.7	...	5.5–7.0	0.20		...	0.30
852.0 ^G	A08520	remainder	0.40	0.7	1.7–2.3	0.10	0.6–0.9	...	0.9–1.5	...	5.5–7.0	0.20		...	0.30

^A When single units are shown, these indicate the maximum amounts permitted.

^B Analysis shall be made for the elements for which limits are shown in this table.

^C The following applies to all specified limits in this table: For purposes of determining conformance to these limits, an observed value or a calculated value obtained from analysis shall be rounded to the nearest unit in the last right-hand place of figures used in expressing the specified limit in accordance with the rounding method of Practice E 29.

^D ASTM alloy designations are recorded in Practice B 275.

^E *Others* includes listed elements for which no specific limit is shown as well as unlisted metallic elements. The producer may analyze samples for trace elements not specified in the specification. However, such analysis is not required and may not cover all metallic *Others* elements. Should any analysis by the producer or the purchaser establish that an *Others* element exceeds the limit of *Each* or that the aggregate of several *Others* elements exceeds the limit of *Total*, the material shall be considered nonconforming.

^F *Other Elements*—Total shall be the sum of unspecified metallic elements 0.010 % or more, rounded to the second decimal before determining the sum.

^G 336.0 formerly A332.0, 332.0 formerly F332.0, 513.0 formerly A514.0, 711.0 formerly C712.0, 851.0 formerly A850.0, 852.0 formerly B850.0.

^H If the iron content exceeds 0.45 %, manganese content shall not be less than one half of the iron.

^I Beryllium 0.04–0.07.

^J Beryllium 0.003–0.007, boron 0.005 max.

2.6 Federal Standard:¹²

Fed Std. No. 123 Marking for Shipment (Civil Agencies)

3. Terminology

3.1 *Definitions*—Refer to Terminology B 881 for definitions of product terms used in this specification.

4. Ordering Information

4.1 Orders for material under this specification shall include the following information:

- 4.1.1 This specification designation (which includes the number, the year, and the revision letter, if applicable),
- 4.1.2 Alloy (see Section 7 and Table 1),
- 4.1.3 Temper (see Section 11 and Table 2),
- 4.1.4 Applicable drawing or part number,
- 4.1.5 The quantity in either pieces or pounds.

4.2 Additionally, orders for material to this specification shall include the following information when required by the purchaser.

4.2.1 Whether yield strength tests are required (see 11.1 and Table 2, Footnote F),

4.2.2 Whether castings or test bars, or both, are to be artificially aged for Alloys 705.0-T5, 707.0-T5, and 713.0-T5 (see 11.3),

4.2.3 Whether test specimens cut from castings are required in addition to or instead of separately cast specimens (see Sections 11, 12.2, 13.2, and 15),

4.2.4 Whether repairs are permissible (see Section 18),

4.2.5 Whether inspection is required at the producer's works (see Section 19),

4.2.6 Whether certification is required (see Section 23),

4.2.7 Whether surface requirements will be checked visually or by observational standards where such standards are established (see 20.1),

¹² Available from Standardization Documents Order Desk, Bldg. 4, Section D, 700 Robbins Ave., Philadelphia, PA 19111-5094, Attn: NPODS.

- 4.2.8 Whether liquid penetrant inspection is required (see 20.2),
- 4.2.9 Whether radiographic inspection is required (see 20.3), and
- 4.2.10 Whether foundry control is required (see 10.2).
- 4.2.11 Whether Practices B 660 applies and, if so, the levels of preservation, packaging and packing required (see 24.4).

5. Responsibility for Quality Assurance

5.1 Unless otherwise specified in the contract or purchase order, the producer shall be responsible for the performance of all inspections and test requirements specified herein. Unless otherwise agreed upon, the producer may use his own or any other suitable facilities for the performance of the inspection and test requirements specified herein. The purchaser shall have the right to perform any of the inspections and tests set forth in the specification where such inspections are deemed necessary to confirm that the material conforms to prescribed requirements.

6. Materials and Manufacture

6.1 The responsibility of furnishing castings that can be laid out and machined to the finished dimensions within the permissible variations specified, as shown on the blueprints or drawings, shall rest with the producer, except where mold equipment is furnished by the purchaser.

7. Chemical Composition

7.1 The castings shall conform to the chemical composition limits prescribed in Table 1. Conformance shall be determined by the producer by analyzing samples at the time the castings are poured, or samples taken from castings or tension test specimens representative of the castings. If the producer has determined the chemical composition of the material during the course of manufacture, he shall not be required to sample and analyze the finished product.

TABLE 2 Tensile Requirements^{A,B}

Alloy		Temper ^C	Tensile Strength, min, ksi (MPa) ^D	Yield Strength ^E (0.2 % offset), min, ksi (MPa) ^D	Elongation in 2 in. or 4 × Diameter, min, %	Typical Brinell Hardness ^F 500-kgf load, 10-mm ball
ANSI ^G	UNS					
204.0	A02040	T4 separately cast specimens	48.0 (331)	29.0 (200)	8.0	...
242.0	A02420	T571	34.0 (234)	...	H	105
		T61	40.0 (276)	...	H	110
296.0	A02960	T4	33.0 (230)	15.0 (105)	4.5	75
		T6	35.0 (240)	...	2.0	90
		T7	33.0 (230)	16.0 (110)	3.0	...
308.0	A03080	F	24.0 (165)	...	...	70
319.0	A03190	F	27.0 (186)	14.0 (97)	2.5	95
332.0 ^I	A03320	T5	31.0 (214)	...	H	105
333.0	A03330	F	28.0 (193)	...	H	90
		T5	30.0 (207)	...	H	100
		T6	35.0 (241)	...	H	105
		T7	31.0 (214)	...	H	90
336.0 ^I	A03360	T551	31.0 (214)	...	H	105
		T65	40.0 (276)	...	H	125
354.0	A03540	T61				
		separately cast specimens	48.0 (331)	37.0 (255)	3.0	
		casting, designated area ^J	47.0 (324)	36.0 (248)	3.0	
		castings, no location designated ^J	43.0 (297)	33.0 (228)	2.0	
		T62				
		separately cast specimens	52.0 (359)	42.0 (290)	2.0	
		castings, designated area ^J	50.0 (344)	42.0 (290)	2.0	
		castings, no location designated ^J	43.0 (297)	33.0 (228)	2.0	
355.0	A03550	T51	27.0 (186)	...	H	75
		T62	42.0 (290)	...	H	105
		T7	36.0 (248)	...	H	90
		T71	34.0 (234)	27.0 (186)	H	80
C355.0	A33550	T61				
		separately cast specimens	40.0 (276)	30.0 (207)	3.0	85–90
		castings, designated area ^J	40.0 (276)	30.0 (207)	3.0	
		castings, no location designated ^J	37.0 (255)	30.0 (207)	1.0	85
356.0	A03560	F	21.0 (145)	10.0 (69)	3.0	
		T6	33.0 (228)	22.0 (152)	3.0	85
		T71	25.0 (172)	...	3.0	70
A356.0	A13560	T61				
		separately cast specimens	38.0 (262)	26.0 (179)	5.0	80–90
		castings, designated area ^J	33.0 (228)	26.0 (179)	5.0	
		castings, no location designated ^J	28.0 (193)	26.0 (179)	3.0	
357.0		T6	45.0 (310)	...	3.0	...
A357.0	A13570	T61				
		separately cast specimens	45.0 (310)	36.0 (248)	3.0	100
		castings, designated area ^J	46.0 (317)	36.0 (248)	3.0	...
		castings, no location designated ^J	41.0 (283)	31.0 (214)	3.0	...
359.0	A03590	T61				

TABLE 2 *Continued*

Alloy		Temper ^C	Tensile Strength, min, ksi (MPa) ^D	Yield Strength ^E (0.2 % offset), min, ksi (MPa) ^D	Elongation in 2 in. or 4 × Diameter, min, %	Typical Brinell Hardness ^F 500-kgf load, 10-mm ball
ANSI ^G	UNS					
		separately cast specimens	45.0 (310)	34.0 (234)	4.0	90
		castings, designated area ^J	45.0 (310)	34.0 (234)	4.0	
		castings, no location designated ^J	40.0 (276)	30.0 (207)	3.0	
		T62				
		separately cast specimens	47.0 (324)	38.0 (262)	3.0	100
		castings, designated area ^J	47.0 (324)	38.0 (262)	3.0	
		castings, no location designated ^J	40.0 (276)	30.0 (207)	3.0	
443.0	A04430	F	21.0 (145)	7.0 (49)	2.0	45
B443.0	A24430	F	21.0 (145)	6.0 (41)	2.5	45
A444.0	A14440	T4				
		separately cast specimens	20.0 (138)	...	20	...
		castings, designated area ^J	20.0 (138)	...	20	...
513.0 ^I	A05130	F	22.0 (152)	12.0 (83)	2.5	60
535.0	A05350	F	35.0 (241)	18.0 (124)	8.0	...
705.0	A07050	T1 or T5	37.0 (255)	17.0 (117)	10.0	
707.0	A07070	T1	42.0 (290)	25.0 (173)	4.0	
		T7	45.0 (310)	35.0 (241)	3.0	
711.0 ^I	A07110	T1	28.0 (193)	18.0 (124)	7.0	70
713.0	A07130	T1 or T5	32.0 (221)	22.0 (152)	4.0	
850.0	A08500	T5	18.0 (124)	...	8.0	
851.0 ^I	A08510	T5	17.0 (117)	...	3.0	
		T6	18.0 (124)	...	8.0	
852.0 ^I	A08520	T5	27.0 (186)	...	3.0	

^A If agreed upon by manufacturer and the purchaser, other mechanical properties may be obtained by other heat treatments such as annealing, aging, or stress relieving.

^B For purposes of determining conformance with this specification, each value for tensile strength and yield strength shall be rounded off to the nearest 0.1 ksi, and each value for elongation shall be rounded to the nearest 0.5 %, both in accordance with the rounding method of Practice E 29.

^C Refer to ANSI H 35.1 for description of tempers.

^D SI units for information only. For explanation of the SI Unit “MPa” see Appendix X2.

^E Yield strength to be evaluated only when specified in contract or purchase order.

^F Hardness values given for information only, not required for acceptance.

^G ASTM alloy designations are recorded in Practice B 275.

^H Not required.

^I 336.0 formerly A332.0, 332.0 formerly F332.0, 513.0 formerly A514.0, 711.0 formerly C712.0, 851.0 formerly A850.0, 852.0 formerly B850.0.

^J These properties apply only to castings having section thicknesses not greater than 2 in. except that section thicknesses of ¾ in., max, shall apply to Alloy A444.0.

8. Sampling for Determination of Chemical Composition

8.1 A sample for determination of chemical composition shall be taken to represent one of the following:

8.1.1 Not more than 4000 lb (1814 kg) of clean castings (gates and risers removed) or a single casting poured from one furnace.

8.1.2 The casting’s poured continuously from one furnace in not more than eight consecutive hours.

8.2 Samples for determination of chemical composition shall be taken in accordance with one of the following methods:

8.2.1 *Samples for Chemical Analysis*—Samples for chemical analysis shall be taken by sawing, drilling, or milling the casting or test specimens in such a manner as to be representative of the material (Practice E 88). The weight of a prepared sample shall not be less than 75 g.

8.2.2 *Samples for Spectrochemical and Other Methods of Analysis*—Samples for spectrochemical analysis shall be taken in accordance with Practices E 716. Samples for other methods of analysis shall be suitable for the form of material being analyzed and the type of analytical methods used.

9. Methods for Determination of Chemical Composition

9.1 The determination of chemical composition shall be made in accordance with suitable chemical (Test Methods E 34), or spectrochemical (Test Methods E 607 and E 1251), methods. Other methods may be used only when no published

ASTM method is available. In case of dispute, the method of analysis shall be agreed upon by the producer and the purchaser.

10. Requirements for Castings Produced for Governmental and Military Agencies

10.1 Material Requirements:

10.1.1 Unless otherwise specified, only aluminum alloy conforming to the requirements of Specification B 179 or producers foundry scrap, identified as being made from alloy conforming to Specification B 179, shall be used in the remelting furnace from which molten metal is taken for pouring directly into castings. Additions of small amounts of modifying and grain refining elements or alloys are permitted.

10.1.2 Pure materials, recycled materials, and master alloys may be used to make alloys conforming to this specification, provided chemical analysis can be taken and adjusted to conform to Table 1 prior to pouring any castings.

10.2 *Foundry Control*—When specified, castings shall be produced under foundry control approved by the purchaser. Foundry control shall consist of examination of castings by radiographic or other approved methods for determining internal discontinuities until the gating, pouring, and other foundry practices have been established to produce castings meeting the quality standards furnished by the purchaser or agreed upon by the purchaser and the producer. When foundry practices have been so established, the production method shall not be

significantly changed without demonstrating to the satisfaction of the purchaser that the change does not adversely affect the quality of the castings. Minor changes of $\pm 50^{\circ}\text{F}$ ($\pm 28^{\circ}\text{C}$) from the established nominal temperature are permissible.

11. Tensile Requirements

11.1 The separately cast tension test specimens representing the castings shall meet the mechanical properties prescribed in Table 2.

11.2 When specified, the tensile strength and elongation of test specimens cut from castings shall be in accordance with Table 2 for Alloys 354.0, C355.0, A356.0, A357.0, and A444.0. For other alloys a minimum of 75 % of the tensile and yield strength values and not less than 25 % of the elongation values specified in Table 2 are required. The measurement of elongation is not required for test specimens cut from castings if 25% of the specified minimum elongation value published in Table 2 is 0.5 % or less. If grade D quality castings as described in Table 3 are specified, no tensile tests shall be specified nor tensile requirements be met on specimens cut from castings.

11.3 Although Alloys 705.0, 707.0, and 713.0 are most frequently used in the naturally aged condition, by agreement of the producer and the purchaser, the castings may be artificially aged. The producer and the purchaser may also agree to base the acceptance of castings on artificially aged test bars. The conditions of artificial aging shown in Practice B 917/B 917M or AMS 2771 shall be employed unless other conditions are accepted by mutual consent.

12. Test Specimens

12.1 Separately cast test specimens shall be cast in iron molds. A recommended gating method is shown in Fig. 1. The test section of the tension test specimen shall be cast to size in accordance with the dimensions shown in Fig. 1 and not machined prior to test. Grip ends may be machined to adapt them in such a manner as to ensure axial loading.

12.2 When properties of castings are to be determined, tension test specimens shall be cut from the locations designated on the drawings, unless otherwise negotiated. If no

locations are designated, one or more specimens shall be taken to include locations having significant variation in casting thickness, except that specimens shall not be taken from areas directly under risers. The tension test specimens shall be the standard 0.500-in. diameter specimens shown in Fig. 9 of Test Methods B 557 or a round specimen of smaller size proportional to the standard specimens. In no case shall the dimensions of the smallest specimen be less than the following:

Diameter of reduced section, 0.250 in.
Length of reduced section, 1¼ in.
Radius of fillet, ⅜ in.
Diameter of end section, ⅝ in.
Overall length:
With shouldered ends, 2⅝ in.
With threaded ends, 3 in.
With plain cylindrical ends, 4 in.

12.3 When necessary, a rectangular specimen may be used proportional to that shown for the 0.500 in. wide specimen in Fig. 6 of Test Methods B 557, but in no case shall its dimensions be less than the following:

Width of reduced section, ¼ in.
Length of reduced section, 1¼ in.
Radius of fillet, ¼ in.
Overall length, 4 in.

The specified elongation values shall not apply to tests of rectangular specimens.

12.4 If the castings are to be heat treated and separately cast specimens are to be used, the specimens representing such castings shall be heat treated with the castings they represent. If castings are to be heat treated and tests are to be obtained on the castings, the test specimens shall be taken from the castings after heat treatment.

13. Number of Tests

13.1 Unless otherwise agreed upon by the purchaser and producer, two tension test specimens shall be separately cast and tested to represent the following:

13.1.1 Not more than 4000 lb (1814 kg) of clean castings (gates and risers removed) or a single casting poured from one furnace.

TABLE 3 Discontinuity—Level Requirements for Aluminum Castings in Accordance with Reference Radiographs E 155

Discontinuity	Grade A ^A	Grade B		Grade C		Grade D	
	Section Thickness, in. (mm)						
	1/4 to 3/4 (6.4 to 19.0)	1/4 (6.4)	3/4 (19.0)	1/4 (6.4)	3/4 (19.0)	1/4 (6.4)	3/4 (19.0)
Gas holes	none	1	1	2	2	5	5
Gas porosity (round)	none	1	1	3	3	7	7
Gas porosity (elongated)	none	1	1	3	4	5	5
Shrinkage cavity	none	1	^B	2	^B	3	^B
Shrinkage porosity or sponge	none	1	1	2	2	4	3
Foreign material (less dense material)	none	1	1	2	2	4	4
Foreign material (more dense material)	none	1	1	2	1	4	3
Segregation	none		none		none		none
Cracks	none		none		none		none
Cold shuts	none		none		none		none
Surface irregularity			not to exceed drawing tolerance				
Core shaft			not to exceed drawing tolerance				

^A Caution should be exercised in requesting grade A because of the difficulty in obtaining this level.

^B No radiographs available.

NOTE—Test section of test bar: this section to be gradually tapered from the ends towards the center.

FIG. 1 Tension Test Specimen Casting

13.3 If any test specimen shows defective machining or flaws, it may be discarded, in which case the purchaser and the producer shall agree upon the selection of a replacement specimen.

14.1 The tensile properties shall be determined in accordance with Test Methods B 557.

15.1 If the results of the tension test do not conform to the requirements prescribed in Table 2, test bars representative of the castings may be retested in accordance with the replacement tests and retest provisions of Test Methods B 557 and the results of retests shall conform to the requirements as to mechanical properties specified in Table 2.

16.1 The finished castings shall be uniform in composition and free of blowholes, cracks, shrinks, and other discontinuities in accordance with standards designated and agreed upon as acceptable by the purchaser.

FIG. 2 Tension Test Specimen Casting (Cross Section)

17. Heat Treatment

17.1 Heat treatment of castings shall be performed in accordance with Practice B 917/B 917M or AMS 2771.

18. Repair of Castings

18.1 Castings may be repaired only by processes approved and agreed upon by the producer and purchaser, such as, welding, impregnation, peening, blending, soldering, and so forth. Limitations on the extent and frequency of such repairs, and methods of inspection of repaired areas should also be agreed upon.

18.2 *Repairing of Castings Produced for Governmental and Military Agencies:*

18.2.1 *Welding:*

18.2.1.1 When welding is permitted, it shall be done by methods suitable for the particular alloy. Welding methods

shall be in accordance with such specifications as are referenced on the applicable drawings, or as are required by the contract or order.

18.2.1.2 All welding shall be done by qualified welders and by methods approved by the purchaser.

18.2.1.3 When castings are to be supplied in the heat treated condition, they shall be heat treated to the required temper after welding, except that small arc welds may be performed without subsequent heat treatment upon approval of the purchaser.

18.2.1.4 Unless otherwise specified, castings that have been repaired by welding shall have the welded areas examined radiographically after all reworking and heat treatment have been completed.

18.2.1.5 All welds shall be free from cracks, lack of fusion, and meet the same quality requirements as the parent material.

18.2.1.6 Welded castings shall be marked with a symbol of three concentric circles with a letter or number designating the welder adjacent to the symbol. The outer circle of the symbol shall be no larger than ¼ in. (6 mm) in outside diameter. All welded areas shall be encircled with a ring or white paint prior to submission for final inspection.

18.2.1.7 Repair welding of castings used in naval shipboard pressure vessels, piping systems, and machinery shall be performed in accordance with requirements for repair of castings specified in NAVSEA Technical Publication S9074-AR-GIB-010/278.

18.3 *Impregnation*—When impregnation is permitted, it shall be to correct general seepage leaks only and shall not be used to correct poor foundry technique or porosity in excess of accepted standards. It shall be accomplished in accordance with MIL-STD-276. Unless otherwise authorized by the purchaser, castings which have been impregnated shall be marked “IMP”.

18.4 *Peening*—When peening is permitted, it shall be to correct localized minor seepage leaks and small surface imperfections only, or to disclose subsurface voids for the purpose of inspection. Peening will not be permitted to repair cracks, cold shuts, shrinks, misruns, defects due to careless handling, or other similar major defects. Peening may be accomplished either hot or cold and shall be performed by methods which are acceptable to the purchaser. Peened castings shall be marked with a Maltese cross approximately ¼ in. (6 mm) high.

18.5 *Blending*—Blending with suitable grinders or other tools will be permitted for the removal of surface imperfections only, and shall not result in dimensions outside the tolerances shown on the applicable drawings.

19. Source Inspection

19.1 If the purchaser elects to make an inspection of the castings at the producer's works, it shall be so stated in the contract or order.

19.2 If the purchaser elects to have an inspection made at the producer's works, the producer shall afford the inspector all reasonable facilities to satisfy him that the material is being furnished in accordance with this specification. All tests and inspections shall be so conducted as not to interfere unnecessarily with the operation of the works.

20. Foundry Inspection

20.1 Requirements such as surface finish, parting line projections, snagging projections where gates and risers were removed, and so forth, may be checked visually. It is advisable to have agreed upon observational standards representing both acceptable and unacceptable material.

20.2 *Liquid Penetrant Inspection:*

20.2.1 When specified, liquid penetrant inspection shall be in accordance with Test Method E 165, and the required sensitivity shall be specified.

20.2.2 Acceptance standards for discontinuities shall be agreed upon, including size and frequency per unit area and location.

20.3 *Radiographic Inspection:*

20.3.1 When specified, radiographic inspection shall be in accordance with Guide E 94 and Reference Radiographs E 155.

20.3.2 Radiographic acceptance shall be in accordance with the requirements selected from Table 3. Any modifications of the table and the frequency per unit area and location of discontinuities should also be agreed upon.

20.3.3 The number, film size and orientation of radiographs, and the number of castings radiographically inspected shall be agreed upon by the producer and purchaser.

21. Identification and Repair Marking for Castings Produced for Government and Military Agencies

21.1 *Identification*—Unless otherwise specified, each casting shall be marked with the applicable drawing or part number. The marking shall consist of raised Arabic numbers, and when applicable upper-case letters, cast integral. The location of the identification marking shall be as specified on the applicable drawing. When the location is not specified on the drawing, the drawing or part number, or both, shall be placed in a location mutually agreeable to the purchaser and producer.

21.2 *Lot Identification*—When practical, each casting shall also be marked with the melt or inspection lot number.

21.3 *Lot*—A lot shall consist of all of the cleaned castings poured from the same heat or melt when subsequent heat treatment is not required.

21.3.1 When the castings consist of alloys that require heat treatment, the lot shall consist of all castings from the same melt or heat that have been heat treated in the same furnace charge, or if heat treated in a continuous furnace, all castings from the same melt or heat that are discharged from the furnace during a 4-h period.

21.4 *Repair Marking*—All identification markings indicating repairs as specified in 20.1, 20.2, and 20.3 shall be made with a waterproof marking fluid.

22. Rejection and Rehearing

22.1 Material that fails to conform to the requirements of this specification may be rejected. Rejection should be reported to the producer promptly and in writing. In case of dissatisfaction with the results of the test, the producer may make claim for a rehearing.

23. Certification

23.1 The producer shall, upon request, furnish to the purchaser a certificate stating that each lot has been sampled, tested, and inspected in accordance with this specification, and has met the requirements.

24. Packaging, Marking, and Shipping

24.1 The material shall be packaged in such a manner as to prevent damage in ordinary handling and transportation. The type of packaging and gross weight of individual containers shall be left to the discretion of the producer unless otherwise agreed upon. Packaging methods and containers shall be so selected as to permit maximum utility of mechanical equipment in unloading and subsequent handling. Each package or

container shall contain only one part number, alloy, and temper of material when packaged for shipment unless otherwise agreed upon.

24.2 Each package or container shall be marked with the purchase order number, part number, quantity, specification number, alloy and temper, gross and net weights, and the name of the producer.

24.3 Packages or containers shall be such as to ensure acceptance by common or other carriers for safe transportation at the lowest rate to the point of delivery.

24.4 When specified in the contract or purchase order, material shall be preserved, packaged, and packed in accordance with the requirement of Practices B 660. The applicable levels shall be as specified in the contract or order. Marking for shipment of such material shall be in accordance with Fed. Std. No. 123 for civil agencies and MIL-STD-129 for military agencies.

25. Keywords

25.1 aluminum; permanent mold castings

ANNEXES

(Mandatory Information)

A1. BASIS FOR INCLUSION OF PROPERTY LIMITS

A1.1 Limits are established at a level at which a statistical evaluation of the data indicates that 99 % of the population obtained from all standard material meets the limit with 95 % confidence. For the products described, mechanical property limits for the respective size ranges are based on the analyses of at least 100 data from standard production material with no

more than ten data from a given lot. All tests are performed in accordance with the appropriate ASTM test methods. For informational purposes, refer to “Statistical Aspects of Mechanical Property Assurance” in the Related Material section of the *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 02.02.

A2. ACCEPTANCE CRITERIA FOR INCLUSION OF NEW ALUMINUM AND ALUMINUM ALLOYS IN THIS SPECIFICATION

A2.1 Prior to acceptance for inclusion in this specification, the composition of wrought or cast aluminum or aluminum alloy shall be registered in accordance with ANSI H35.1. The Aluminum Association¹³ holds the Secretariat of ANSI H35 Committee and administers the criteria and procedures for registration.

A2.2 If it is documented that the Aluminum Association could not or would not register a given composition, an alternative procedure and the criteria for acceptance shall be as follows:

A2.2.1 The designation submitted for inclusion does not utilize the same designation system as described in ANSI H35.1. A designation not in conflict with other designation systems or a trade name is acceptable.

A2.2.2 The aluminum or aluminum alloy has been offered for sale in commercial quantities within the prior twelve months to at least three identifiable users.

A2.2.3 The complete chemical composition limits are submitted.

A2.2.4 The composition is, in the judgement of the responsible subcommittee, significantly different from that of any other aluminum or aluminum alloy already in this specification.

A2.2.5 For codification purposes, an alloying element is any element intentionally added for any purpose other than grain refinement and for which minimum and maximum limits are specified. Unalloyed aluminum contains a minimum of 99.00 % aluminum.

A2.2.6 Standard limits for alloying elements and impurities are expressed to the following decimal places:

Less than 0.001 %	0.000X
0.001 to but less than 0.01 %	0.00X
0.01 to but less than 0.10 %	
Unalloyed aluminum made by a refining process	0.0XX
Alloys and unalloyed aluminum not made by a refining process	0.0X
0.10 through 0.55 %	0.XX
(It is customary to express limits of 0.30 through 0.55 % as 0.X0 or 0.X5)	
Over 0.55 %	0.X, X.X, etc.
(Except that combined Si + Fe limits for 99.00 % minimum aluminum must be expressed as 0.XX or 1.XX)	

A2.2.7 Standard limits for alloying elements and impurities are expressed in the following sequence: Silicon; Iron; Copper; Manganese; Magnesium; Chromium; Nickel; Zinc (Note A2.1); Titanium; Other Elements, Each; Other Elements, Total; Aluminum (Note A2.2).

NOTE A2.1—Additional specified elements having limits are inserted in alphabetical order of their chemical symbols between zinc and titanium, or are specified in footnotes.

NOTE A2.2—Aluminum is specified as *minimum* for unalloyed aluminum and as a *remainder* for aluminum alloys.

¹³ The Aluminum Association, 900 19th Street, NW, Washington, DC 20006.

APPENDIXES**(Nonmandatory Information)****X1. PROPERTIES AND CHARACTERISTICS**

X1.1 Data in Table X1.1 are approximate and are supplied for general information only.

X2. METRIC EQUIVALENTS

X2.1 The SI unit for strength properties now shown is in accordance with the International System of Units (SI). The derived SI unit for force is the newton (N), which is defined as that force which when applied to a body having a mass of one kilogram gives it an acceleration of one metre per second squared ($N = \text{kg} \cdot \text{m}/\text{s}^2$). The derived SI unit for pressure or

stress is the newton per square metre (N/m^2), which has been named the pascal (Pa) by the General Conference on Weights and Measures. Since $1 \text{ ksi} = 6\,894\,757 \text{ Pa}$, the metric equivalents are expressed as megapascal (MPa), which is the same as MN/m^2 and N/mm^2 .

TABLE X1.1 Properties and Characteristics

NOTE—indicates best of group; 5 indicates poorest of group.

Alloy		Approximate Melting Range °F ^B [°C]	Foundry Characteristics						Other Characteristics							
ANSI ^A	UNS		Resistance to Hot Cracking ^C	Pressure Tightness	Fluidity ^D	Solidification Shrinkage Tendency ^E	Normally Heat-Treated	Resistance to Corrosion ^F	Machining ^G	Polishing ^H	Electroplating ^I	Anodizing (Appearance) ^J	Chemical Oxide Coating (Protection) ^K	Strength at Elevated Temp ^L	Suitability for Welding ^M	Suitable for Brazing ^N
204.0	A02040	985 to 1200 [529-649]	4	3	3	4	yes	4	1	2	1	3	4	1	4	no
242.0	A02420	990 to 1175 [532-635]	4	4	3	4	yes	4	2	2	1	2	3	1	4	no
296.0	A02960	970 to 1170 [521-632]	4	3	3	4	yes	4	1	2	1	3	4	1	4	no
308.0	A03080	970 to 1135 [521-613]	2	2	2	3	yes	4	3	3	2	4	3	3	2	no
319.0	A03190	950 to 1125 [510-607]	2	2	2	3	yes	3	3	3	2	4	3	3	2	no
336.0 ^O	A03360	1080 to 1050 [538-566]	1	2	1	3	yes	3	4	5	4	5	2	2	2	no
332.0 ^O	A03320	970 to 1080 [521-582]	1	2	1	2	aged only	3	3	4	3	5	3	3	2	no
333.0	A03330	960 to 1085 [516-585]	2	2	2	3	no	3	3	3	3	5	3	3	2	no
354.0	A03540	1015 to 1150 [546-621]	1	1	2	2	yes	3	3	3	2	4	2	2	2	no
355.0	A03550	1015 to 1150 [546-621]	1	1	2	2	yes	3	3	3	2	4	2	2	2	no
C355.0	A33550	1015 to 1150 [546-621]	1	1	2	2	yes	3	3	3	2	4	2	2	2	no
356.0	A03560	1035 to 1135 [557-613]	1	1	2	1	yes	2	3	3	1	4	2	3	2	no
A356.0	A13560	1035 to 1135 [557-613]	1	1	2	1	yes	2	3	3	1	4	2	3	2	no
A357.0	A13570	1035 to 1135 [557-613]	1	1	2	1	yes	2	3	3	1	4	2	3	2	no
359.0	A03590	1035 to 1135 [557-613]	1	1	2	1	yes	2	3	3	1	4	2	3	2	no
443.0	A04430	1065 to 1170 [574-632]	1	1	1	2	no	3	5	4	2	4	2	4	1	ltd
B443.0	A24430	1065 to 1170 [574-632]	1	1	1	2	no	2	5	4	2	4	2	4	1	ltd
A444.0	A14440	1065 to 1145 [574-618]	1	1	1	1	yes	2	5	4	2	4	2	4	1	ltd
513.0 ^O	A05130	1075 to 1180 [579-638]	4	5	5	4	no	1	1	1	4	1	1	3	5	no
535.0	A05350	1020 to 1165 [549-629]	4	5	5	5	no	1	1	1	5	1	1	3	4	no
705.0	A07050	1105 to 1180 [596-638]	5	4	4	5	aged only	2	1	1	3	1	2	5	4	yes
707.0	A07070	1085 to 1165 [585-629]	5	4	4	5	yes	2	1	1	3	1	2	5	5	yes
711.0 ^O	A07110	1120 to 1190 [604-643]	5	4	4	5	aged only	2	1	1	2	1	2	5	4	yes
713.0	A07130	1100 to 1185 [593-641]	5	4	4	5	aged only	2	1	1	2	1	2	5	4	yes
850.0	A08500	435 to 1200 [224-649]	5	5	5	5	aged only	3	1	1	5	4	5	^P	5	no

TABLE X1.1 Continued

Alloy		Foundry Characteristics							Other Characteristics							
		Approximate Melting Range °F ^B [°C]	Resistance to Hot Cracking ^C	Pressure Tight- ness	Fluidity ^D	Solidifi- cation Shrinkage Tendency ^E	Normally Heat- Treated	Resistance to Corrosion ^F	Machin- ing ^G	Polish- ing ^H	Electro- plating ^I	Anodizing (Appear- ance) ^J	Chemical Oxide Coating (Protection) ^K	Strength at Elevated Temp ^L	Suitability for Welding ^M	Suitable for Brazing ^N
851.0 ^O	A08510	440 to 1165 [227-629]	4	4	5	4	yes	3	1	1	5	4	5	P	5	no
852.0 ^O	A08520	400 to 1175 [204-635]	5	5	5	5	aged	3	1	1	5	4	5	P	5	no

^A ASTM alloy designations are recorded in Practice B 275.^B Temperatures of solidus and liquidus are indicated, pouring temperatures will be higher.^C Ability of alloy to withstand stresses from contraction while cooling through hot-short or brittle temperature range.^D Ability of liquid alloy to flow readily in mold and fill thin sections.^E Decrease in volume accompanying freezing of alloy and measure of amount of compensating feed metal required in form of risers.^F Based on resistance of alloy in standard type salt-spray test.^G Composite rating based on ease of cutting, chip characteristics, quality of finish, and tool life. Ratings, in the case of heat-treatable alloys, based on T6 temper. Other tempers, particularly the annealed temper, may have lower rating.^H Composite rating based on ease and speed of polishing and quality of finish provided by typical polishing procedure.^I Ability of casting to take and hold an electroplate applied by present standard methods.^J Rates of lightness of color, brightness, and uniformity of clear anodized coating applied in sulfuric acid electrolyte.^K Rated on combined resistance of coating and base alloy to corrosion.^L Rating based on tensile and yield strengths at temperatures up to 500°F, after prolonged heating at testing temperature.^M Based on ability of material to be fusion-welded with filler rod or same alloy.^N Refers to suitability of alloy to withstand brazing temperatures without excessive distortion or melting.^O 336.0 formerly A332.0, 332.0 formerly F332.0, 513.0 formerly A514.0, 711.0 formerly C712.0, 851.0 formerly A850.0, 852.0 formerly B850.0.^P Not recommended for service at elevated temperatures.

X3. INACTIVE ALLOYS

X3.1 Alloys listed as inactive by the Aluminum Association—208.0 and 222.0. Listing the composition limits, mechanical properties, and characteristics of the alloys is a

method of preserving this data should it be needed at some future date.

TABLE X3.1 Chemical Composition Limits—Inactive Alloys

NOTE 1—All applicable notes and footnotes can be found in Table 1

Alloy		Aluminum	Composition, %										Other Elements	
ANSI	UNS		Silicon	Iron	Copper	Man- ganese	Magne- sium	Chromium	Nickel	Zinc	Tin	Titanium	Each	Total
208.0	A02080	remainder	2.5-3.5	1.2	3.5-4.5	0.50	0.10	...	0.35	1.0	...	0.25	...	0.50
222.0	A02220	remainder	2.0	1.5	9.2-10.7	0.50	0.15-0.35	...	0.50	0.8	...	0.25	...	0.35

TABLE X3.2 Tensile Requirements (Inch-Pound Units)—Inactive Alloys

NOTE 1—All applicable notes and footnotes can be found in Table 2.

Alloy		Temper	Tensile Strength, min, ksi	Yield Strength (0.2 % offset), min, ksi (MPa)	Elongation in 2 in. or 4 x diameter, min, %	Typical Brinell Hard- ness, 500 kgf, 10 mm
ANSI	UNS					
208.0	A02080	F	19.0 (131)	120 (83)	1.5	55
222.0	A02220	O	23.0 (159)			80
		T6	30.0 (207)			115

TABLE X3.3 Properties and Characteristics—Inactive Alloys

NOTE 1—1 indicates best of group, 5 indicates poorest of group.

NOTE 2—All applicable notes and footnotes can be found in Table X1.1.

Alloy		Pattern Shrinkage Allowance, ^A in./ft [mm/m]	Approximate Melting Range, ^B °F [°C]	Resistance to Hot Cracking ^G	Pressure Tightness	Fluidity ^C	Solidification Shrinkage Tendency ^D	Normally Heat Treated	Resistance to Corrosion ^E	Machining ^F	Polishing ^H	Electroplating ^I	Anodizing (Appearance) ^J	Chemical Oxide Coating (Protection) ^A	Strength at Elevated Temperature ^B	Suitability for Welding ^C	Suitability for Brazing ^D
ANSI ^F	UNS																
208.0	A02080	5/32 [13]	970-1160 [521-627]	2	2	2	2	yes	4	3	3	2	3	3	3	2	no
222.0	A02220	5/32 [13]	965-1155 [518-624]	3	3	3	3	yes	4	1	2	1	3	4	1	4	no

SUMMARY OF CHANGES

Committee B07 has identified the location of selected changes to this standard since the last issue (B 108 – 01a) that may impact the use of this standard. (Approved June 10, 2003.)

(1) Replaced reference to Practice B 597 with reference to Practice B 917/B 917M.(2) Added new paragraph 1.2.(3) Revised paragraphs 11.3 and 17.1.(4) Updated the Referenced Documents section.(5) Added Terminology B 881 to Referenced Documents and to paragraph 3.1.(6) Removed alloys 208.0, 213.0, and 222.0 from Table 1,	Table 2, and Table X1.1 and placed them in “Inactive Alloys” tables in X3.1.(7) Removed MIL-STD-278 from 18.2.1.7 and replaced with NAVSEA Technical Publication S9074-AR-GIB-010/278.(8) Removed MIL-I-13857 from 2.5 and 18.3.(9) Added SI units to Table X1.1 for “Approximate Melting Range.”

ASTM International takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM International Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.

This standard is copyrighted by ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org).