

EFEITOS DA ADIÇÃO DE Ce E Zr NA MICROESTRUTURA E DUREZA DE UMA LIGA Al-Si-Cu-Mg

William Lemos Bevilaqua^{1,2}
Afonso Reguly¹
Andre Ronaldo Froehlich¹
Antônio Ricardo Stadtlander¹

¹ Laboratório de Metalurgia Física, PPGE3M-UFRGS, Av. Osvaldo Aranha 99, Sala 610, 90035-190, Porto Alegre/RS, Brasil.

² bevilaquawilliam@gmail.com - Colégio Técnico Industrial de Santa Maria, UFSM - Av. Roraima 1000, Prédio 5, 97105-900, Santa Maria/RS, Brasil.

RESUMO

Os efeitos da adição combinada de cério e zircônio (0,3%Ce-0,16%Zr; 0,3%Ce-0,27%Zr e 0,3%Ce-0,36%Zr) a liga de alumínio 354.0 foram investigadas por meio de análise microestrutural e medições de dureza nas condições bruto de fusão e tratada termicamente. Os resultados obtidos indicam um excelente refinamento da macroestrutura para todas as concentrações de Ce e Zr utilizadas. Adicionalmente, a reação Cu-Ce durante a solidificação das ligas, mudou significativamente o processo de endurecimento por precipitação das ligas modificadas.

Palavras-chave: liga de alumínio 354.0, cério, zircônio, microestrutura, dureza.

1. INTRODUÇÃO

Questões relacionadas a redução do consumo de combustíveis fósseis, e o consequente controle da emissão de poluentes em veículos automotores, tem sido o principal objetivo a ser atingido pela indústria automotiva nas últimas décadas, tendo este cenário influenciado significativamente sobre a escolha dos materiais aplicados⁽¹⁾. Neste contexto, as ligas de alumínio fundidas apresentam limitações operacionais quando utilizadas em temperaturas acima da ordem de 150 °C. Recentemente estudos conduzidos em uma liga de alumínio fundida, demonstram que a adição de Zr aumentam as propriedades mecânicas em altas temperaturas⁽²⁾. Além disso, adições de Ce também tem sido propostas para este fim, promovendo mudanças significativas no endurecimento por precipitação, e também melhorando o comportamento mecânico em altas temperaturas⁽³⁾. Contudo, nenhum estudo foi

conduzido com intuito de avaliar a adição combinada destes elementos em ligas fundidas. Sendo assim, neste trabalho será apresentado a caracterização microestrutural e mecânica da liga 354.0 modificada com pequenas concentrações combinadas de Ce e Zr, na condições bruto de fusão e tratada termicamente.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Fundição das ligas

Ligas 354.0 modificadas com 0,3%Ce (mischmetal com 70%) e com concentrações de 0,16; 0,27 e 0,36%Zr (ligas AlZr10%) foram fabricadas. As composições químicas são apresentadas na Tabela 1. A fundição foi realizada em um forno de aquecimento resistivo, sendo as ligas preparadas em um cadinho de grafite com capacidade nominal para 7 kg, sendo aquecidas a uma temperatura de 860 ± 5 °C, desgaseificadas por argônio puro e vazadas por gravidade em um molde metálico pré-aquecido.

Tabela 1. Composição química verificada para as ligas fabricadas.

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

^a Mensuradas por espectrometria de emissão óptica.

2.1 Caracterização macro e microestrutural

Para verificação da macroestrutura dos lingotes após a fundição, estes foram seccionados paralelamente ao sentido de solidificação. Logo após, foram lixados com lixas de carbeto de Silício (SiC) de granulação 120 até 1200, sendo posteriormente imersos no reagente Keller concentrado (5 mL de HF + 10 mL de HCl + 15 mL de HNO₃ + 70 mL de H₂O) por 30 segundos, seguido de limpeza em ácido nítrico concentrado. A aquisição de imagens foi realizada por meio de um scanner, com resolução de 1200 dpi.

Para verificação da microestrutura, amostras foram embutidas em baquelite e lixadas com lixas de granulação 120 até 4000. O polimento final foi realizado com

pastas de diamante com granulometrias de 1 e 0,25 μm respectivamente. Após isso foram limpas em banho ultrassônico e atacadas por imersão durante 10 segundos no reagente Keller (2,5% de HNO_3 , 1,5% de HCl ; 1% de HF ; e 95% de H_2O), mergulhadas em água a 60 °C e secadas com ar frio. Para a aquisição das micrografias, foi empregado um microscópio óptico da marca Olympus modelo BX 51M e também um microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu modelo SSX-550 Superscan. A análise qualitativa e quantitativa das partículas de segunda presentes da matriz, foram realizadas via Energia Dispersiva de Raio-X (EDS).

2.2 Caracterização mecânica

Ensaio de dureza Brinell⁽⁴⁾ foram realizados utilizando um durômetro da marca ENCOTEST modelo DURAVISION com um penetrador esférico de WC com 2,5 mm e carga de 62,5 kg, sendo as indentações realizadas em corpos de prova lixados até a granulometria 600. A microdureza⁽⁵⁾ da fase α (matriz de alumínio), foi aferida por meio de um microdurômetro da marca Struers modelo Duramin, utilizando um penetrador do tipo Vickers. Foram realizadas dez medições utilizando uma carga de 25 g e tempo de aplicação de 10 segundos, em corpos de prova polidos metalograficamente.

2.3 Tratamentos térmicos

As ligas foram solubilizadas em um forno de aquecimento resistivo a uma temperatura de 525 °C por 12 horas, sendo posteriormente resfriadas em água a 65 °C. As temperaturas e tempos utilizados para o tratamento térmico de precipitação são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Condições de temperatura e tempo aplicados nos tratamentos térmicos de envelhecimento artificial (T6).

Temperatura de precipitação (°C)	Tempo (h)
165	
180	
200	4 – 6 – 8 – 10 – 12
220	

3. RESULTADOS DE DISCUSSÃO

3.1 Caracterização na condição bruto de fusão

Na Figura 1 são apresentadas macrografias das seções transversais dos lingotes na condição bruto de fusão. É evidente que o incremento de Zr nas ligas promove um significativo refino da macroestrutura, atingindo um tamanho de grão aproximadamente constante para adições de 0,31%Ce e 0,27%Zr. A concentração de aproximadamente 0,3%Zr, também foi considerada ideal em trabalhos abordando a adição de Zr ligas fundidas^{(6),(7)}. O refino de grão resultante da adição combinada de Ce e Zr pode ser explicado considerando os diagramas binários AlZr e AlCe, os quais demonstram que durante a solidificação ocorre a formação de partículas que obedecem as seguintes reações: $L + Al_3Zr = \alpha(Al)$ ⁽⁸⁾, e para o cério $L \rightarrow (\alpha - Al) + Al_4(La, Ce)$ ⁽⁹⁾, que atuam como potenciais sítios de nucleação para crescimento de grãos na matriz (Al α), suprimindo a formação de grãos colunares.

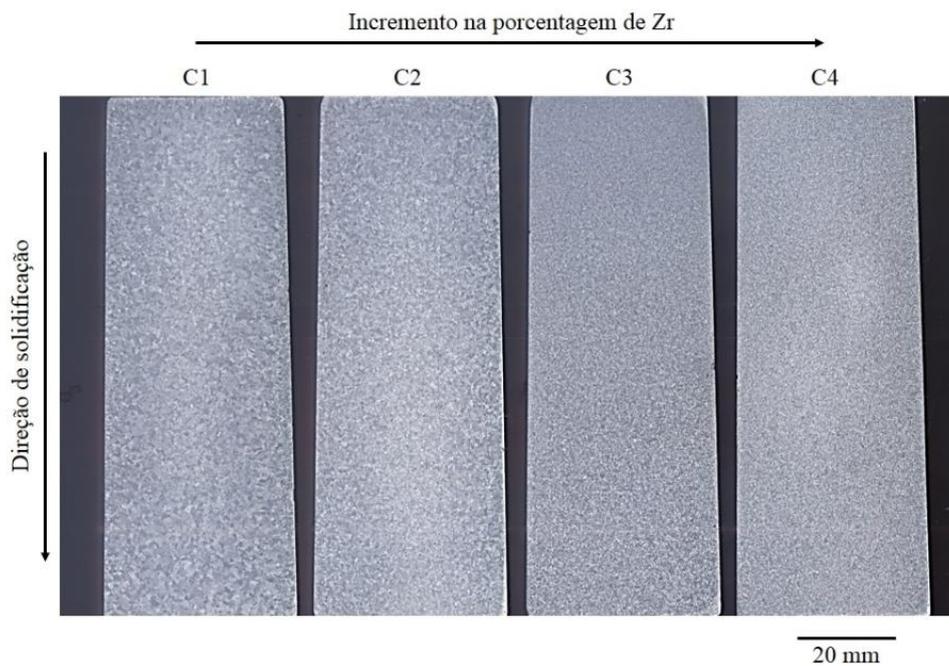


Figura 1. Macroestrutura da seção transversal dos lingotes na condição bruto de fusão: C1 (0%Ce - 0%Zr); C2 (0,3%Ce - 0,16%Zr); C3 (0,3%Ce - 0,27%Zr) e C4 (0,3%Ce - 0,36%Zr).

Na Figura 2 são apresentadas as microestruturas das ligas C1, C2, C3 e C4 na condição bruto de fusão, as quais são constituídas basicamente por dendritas da fase Al α (fase clara), envolvidas por partículas eutéticas de AlSi (fase cinza), que devido as relativas altas taxas de resfriamento do molde metálico, apresentam-se de

forma fina e fragmentada. A adição combinada de Ce e Zr parece influenciar principalmente o espaçamento dendrítico secundário e a rede de partícula de Si, sendo observado que estes eutéticos assumem distribuições mais concentradas a medida que a concentração de zircônio vai aumentando nas ligas. Uma possível explicação para esta tendência, é apoiada pela Figura 3, que apresenta uma micrografia eletrônica de varredura identificando os principais intermetálicos na matriz. Basicamente a adição combinada de Ce e Zr, leva a formação de novos intermetálicos, sendo que todos possuem Si em sua composição química. Possivelmente a baixa solubilidade intrínseca do Ce e Zr e sua interação com o Si, explicaria orientação aglomerada da rede de partículas, que de certa forma seriam forçados para as regiões interdendríticas durante a solidificação das ligas. Além disso, estudos⁽¹⁰⁾ demonstram que elementos de terras raras como La, Sm, Pr, e Ce são agentes efetivos para modificação da morfologia dos eutéticos de Si em ligas fundidas, sendo o Ce o mais efetivo de todos. Ainda considerando a Figura 3, é interessante observar que os intermetálicos de cério possuem cobre em sua composição química, o que possivelmente subtrai uma quantidade considerável de soluto da matriz, sendo que as análises via EDS confirmam um concentração média em peso de 22% de Cu nestes intermetálicos, que possivelmente foram formados durante a solidificação devido à forte afinidade entre estes dois elementos⁽¹¹⁾.

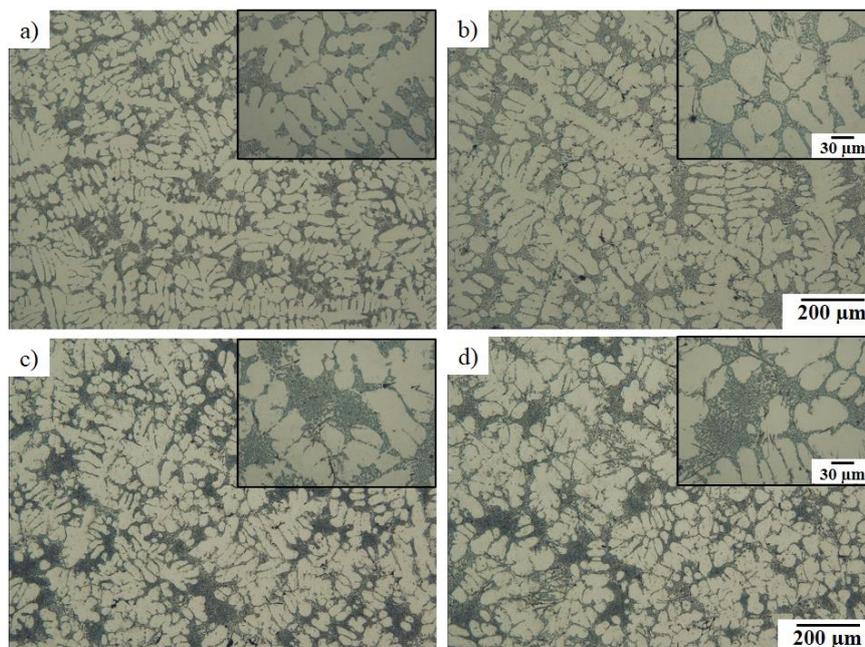


Figura 2. Microestruturas das ligas na condição bruto de fusão: (a) C1, (b) C2, (c) C3 e (d) C4. Reagente: Keller.

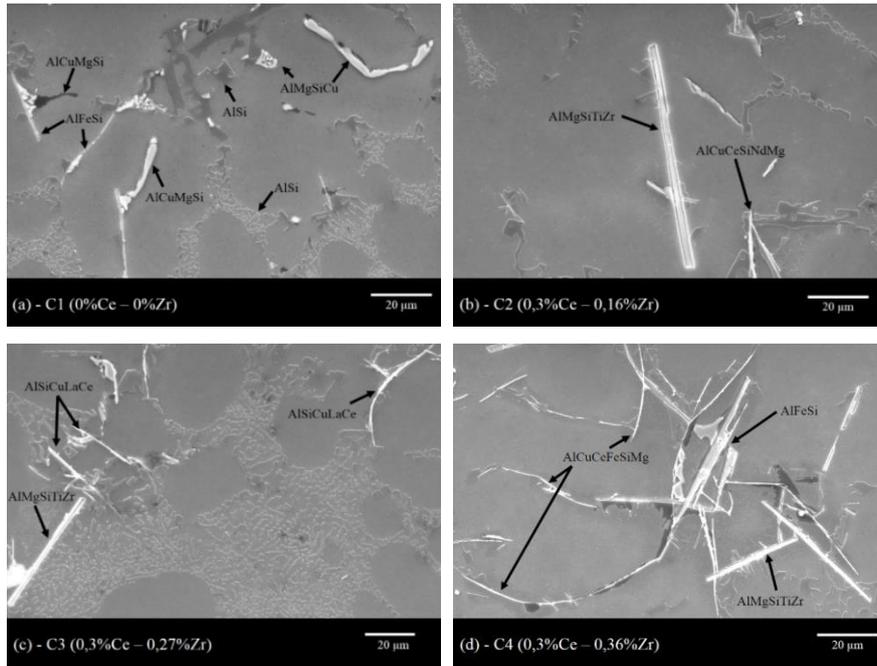


Figura 3. Microestruturas em MEV das ligas: (a) C1; (b) C2; (c) C3; (d) C4 na condição bruto de fusão, indicando os principais intermetálicos presentes na matriz: Reagente Keller.

O aumento de dureza Brinell verificado para as ligas modificadas com Ce e Zr apresentadas na Figura 4, é atribuído as novas partículas intermetálicas já mostradas na Figura 3. Adicionalmente, o aumento da microdureza da fase $Al\alpha$, possivelmente pode estar relacionado a presença de partículas de Al_3Zr , devido as regiões interdendríticas serem enriquecidas de Zr⁽¹²⁾ (6).

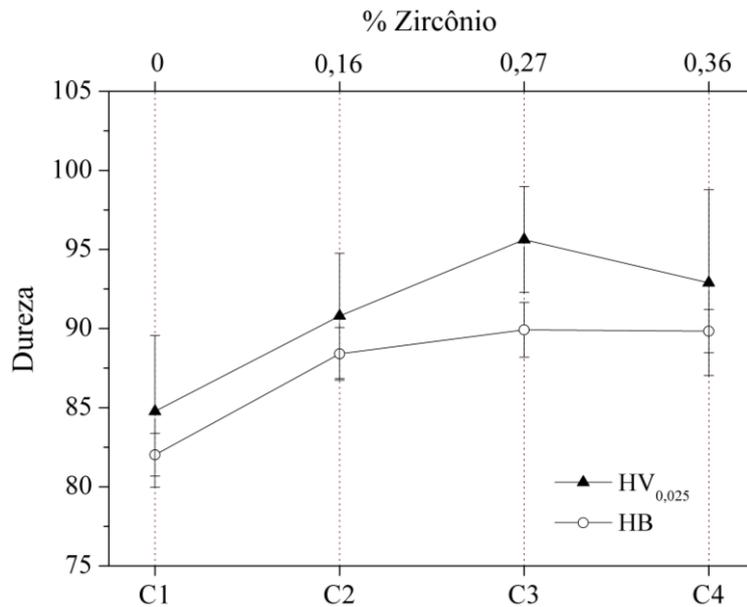


Figura 4. Dureza HV e HB em função da concentração de Zr nas ligas C1, C2, C3 e C4.

3.2 Tratamento térmico de precipitação

Na Figura 5 são apresentados os resultados obtidos em termos de dureza nos tratamentos de envelhecimento artificial das ligas solubilizadas a 525 °C por 12 horas e resfriadas em água a 65 °C. De forma geral, o endurecimento da fase Al α é promovido pela precipitação cooperativa de Al₂Cu e Mg₂Si⁽¹³⁾. Atentando para a temperatura de 165 °C, pode ser observado picos duplos de dureza, sendo o primeiro dependente das altas densidades de zonas GP, enquanto o segundo é atingido em termos de partículas metaestáveis ⁽¹⁴⁾. O aumento da temperatura de precipitação afeta os níveis de dureza e também a localização dos picos atingidos, sendo que a temperatura de 220 °C, como era de se esperar, caracterizou-se pelos menores índices de dureza obtidos, sendo este comportamento relacionado com o crescimento e perda de coerência dos precipitados com a matriz de alumínio, caracterizando o fenômeno do superenvelhecimento. Em relação ao efeito do zircônio no processo de precipitação, torna-se claro que o incremento deste elemento na liga, não afeta a cinética de precipitação da liga^(15,16), o que leva a concluir que as diferenças obtidas na localização dos picos de dureza no tratamento T6 são relacionadas a presença de Ce. Como já foi descrito anteriormente, foi detectado uma porcentagem significativa de Cu presente nos intermetálicos de Ce, relacionada a reação Cu-Ce durante a solidificação das ligas. Esta reação certamente reduziu a quantidade de soluto disponível na matriz, afetando assim os processos de solubilização, resfriamento e principalmente o envelhecimento. Contudo, é interessante observar que a liga C3 (0,3%Ce-0,27%Zr) mesmo apresentando uma redução na quantidade de soluto disponível para precipitação, atingiu níveis de dureza superiores a liga de referência para algumas condições de tratamento. Esse fato pode ser explicado pela formação de discordâncias na interface matriz-intermetálico, promovido pelas diferenças nos coeficientes de expansão térmica⁽¹⁷⁾. Considerando isto, e que também a adição de Ce e Zr resultou na formação de novas fases intermetálicas nas ligas C2, C3 e C4, como já discutido anteriormente, certamente estes novos intermetálicos possuem diferenças apreciáveis em seus coeficientes de expansão térmica com a matriz Al α . Estas diferenças poderiam gerar um aumento considerável na formação de defeitos cristalinos após o processo de resfriamento, sendo que estes defeitos poderiam acelerar o processo de precipitação servindo como potenciais sítios para nucleação

de fases, aumentando a densidade de precipitação nas ligas modificadas. Finalizando, alguns autores ⁽¹¹⁾ também explicam que a adição de Ce poderia suprimir a formação das zonas GP diminuindo a energia para ativação e formação de precipitados do tipo θ' (Al_2Cu) promovendo uma densa e refinada precipitação destas partículas.

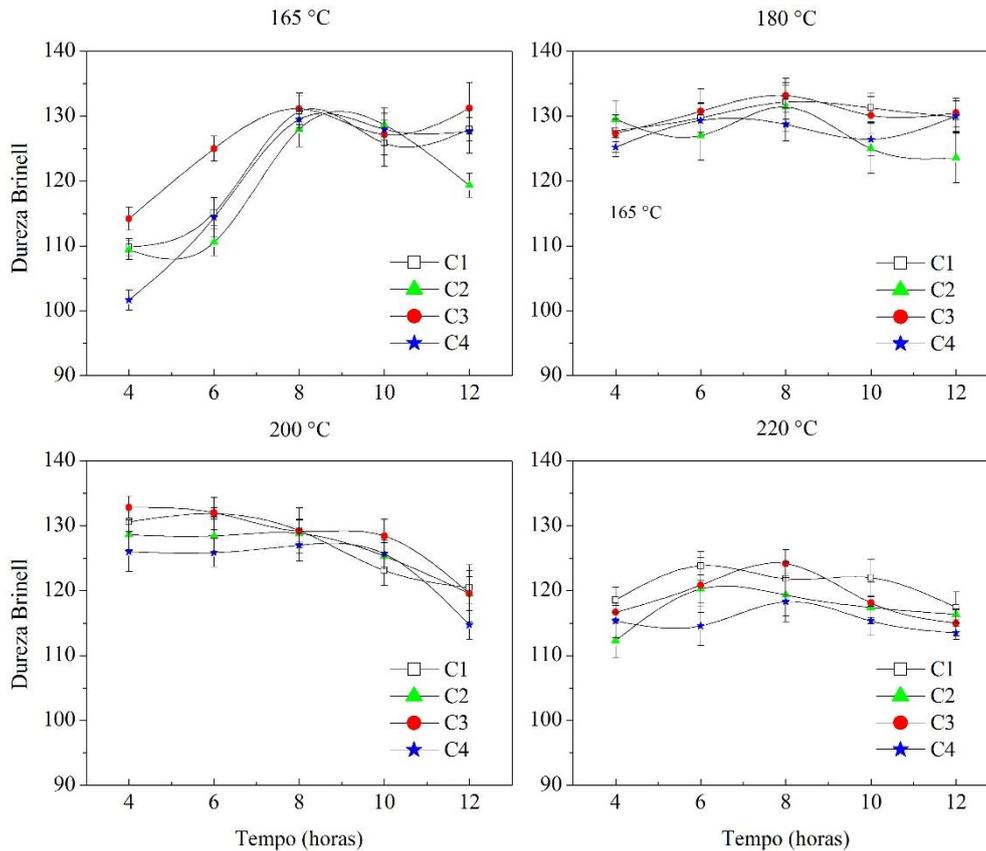


Figura 5. Evolução dos perfis de dureza Brinell em função do tempo e temperatura na condição T6 para as ligas C1, C2, C3 e C4.

4. CONCLUSÕES

- Todas as adições combinadas de Ce e Zr (0,3%Ce-0,16%Zr; 0,3%Ce-0,27%Zr; 0,3%Ce-0,36%Zr) utilizadas neste trabalho promovem um excelente refinamento da macroestrutura, havendo uma condição ideal para concentrações de 0,3%Ce e 0,27%Zr, de modo que o aumento da porcentagem de Zr acima deste patamar, não influencia de forma significativa a redução do tamanho de grão;
- A adição combinada de Ce e Zr muda a orientação da rede de partículas de silício de forma a mantê-las mais aglomeradas na condição bruto de fusão;

- A adição combinada de Ce e Zr muda significativamente o processo de endurecimento por precipitação, principalmente pela adição de cério, tendo a liga C3 (0,3%Ce e 0,27%Zr) atingindo os maiores índices de dureza entre as ligas modificadas.

5. REFERÊNCIAS

1. Miller W., Zhuang L, Bottema J, Wittebrood A., De Smet P, Haszler A, et al. Recent development in aluminium alloys for the automotive industry. *Mater Sci Eng A.*, v.280, p.37–49, 2000.
2. Hernandez-Sandoval J, Garza-Elizondo GH, Samuel a. M, Valtierra S, Samuel FH. The ambient and high temperature deformation behavior of Al-Si-Cu-Mg alloy with minor Ti, Zr, Ni additions. *Mater Des.*, v.58, p.89–101, 2014.
3. Ye L, Gu G, Liu J, Jiang H, Zhang X. Influence of Ce addition on impact properties and microstructures of 2519A aluminum alloy. *Mater Sci Eng A.*, v.582, p.84–90, 2013.
4. ASTM INTERNATIONAL. ASTM E10-12: Standard Test Method for Brinell Hardness of Metallic Materials. West Conshohocken; 2012.
5. ASTM INTERNATIONAL. ASTM E 384-99: Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials. West Conshohocken; 2000.
6. Wang F, Qiu D, Liu ZL, Taylor J a., Easton M a., Zhang MX. The grain refinement mechanism of cast aluminium by zirconium. *Acta Mater.*, v.15, p.5636–45, 2013
7. Baradarani B, Raiszadeh R. Precipitation hardening of cast Zr-containing A356 aluminium alloy. *Mater Des.*, v.32, p.935–40, 2011.
8. Dang JZ, Huang YF, Cheng J. Effect of Sc and Zr on microstructures and mechanical properties of as-cast Al-Mg-Si-Mn alloys. *Trans Nonferrous Met Soc China. The Nonferrous Metals Society of China.*, v.19, p.540–4, 2009.
9. Jiang W, Fan Z, Dai Y, Li C. Effects of rare earth elements addition on microstructures, tensile properties and fractography of A357 alloy. *Mater Sci Eng A.*, v.597, p.237–244, 2014.
10. Chen ZW, Ma CY, Chen P. Modifying agent selection for Al-7Si alloy by Miedema model. *Int J Miner Metall Mater.*; v.19, p.131–135, 2012.
11. Wang WT, Zhang XM, Gao ZG, Jia YZ, Ye LY, Zheng DW, et al. Influences of Ce addition on the microstructures and mechanical properties of 2519A aluminum alloy plate. *J Alloys Compd.*; v.491, p.366–371, 2010.
12. Knipling KE, Karnesky R a., Lee CP, Dunand DC, Seidman DN. Precipitation evolution in Al-0.1Sc, Al-0.1Zr and Al-0.1Sc-0.1Zr (at.%) alloys during isochronal aging. *Acta Materialia.*, v.58, p.5184–5195, 2010.
13. Ouellet P, Samuel FH. Effect of Mg on the ageing behaviour of Al-Si-Cu 319

- type aluminium casting alloys. *J Mater Sci.*, v.34, p.4671–4697, 1999.
14. Li RX, Li RD, Zhao YH, He LZ, Li CX, Guan HR, et al. Age-hardening behavior of cast Al-Si base alloy. *Mater Lett.*, v.58, p.2096–2101, 2004.
 15. Sepehrband P, Mahmudi R, Khomamizadeh F. Effect of Zr addition on the aging behavior of A319 aluminum cast alloy. *Scr Mater.*, v.52, p.253–257, 2005.
 16. Mahmudi R, Sepehrband P, Ghasemi HM. Improved properties of A319 aluminum casting alloy modified with Zr. *Mater Lett.*, v.60, p.2606–2610, 2006.
 17. Tavitas-Medrano FJ, Mohamed a. M a, Gruzleski JE, Samuel FH, Doty HW. Precipitation-hardening in cast Al-Si-Cu-Mg alloys. *J Mater Sci.*, v.45, p.641–651, 2010.

EFFECTS OF Ce AND Zr ADDITION ON MICROSTRUCTURE AND HARDNESS OF Al-Si-Cu-Mg ALLOY

ABSTRACT

The effects of cerium and zirconium contents (0.3%-0.16%Zr; 0.3%-0.27%Zr e 0.3%-0.36%Zr) to aluminum alloy 354.0 was investigated by microstructural analysis and hardness measurements in as-cast and heat-treated conditions. The macrostructure show an excellent grain refinement for all Ce and Zr contents used. Additionally, the Cu-Ce reaction during solidification changes significantly the age hardening process of modified alloys.

Key-words: aluminum alloy 354.0, cerium, zirconium, microstructure, hardness.