

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

SOLIDIFICAÇÃO, DESENVOLVIMENTO MICROESTRUTURAL,  
PROPRIEDADES MECÂNICAS, ELÉTRICAS E DE CORROSÃO DE LIGAS  
Al-Si(-Ag)

Leonardo Fernandes Gomes

São Carlos-SP  
2021



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

SOLIDIFICAÇÃO, DESENVOLVIMENTO MICROESTRUTURAL,  
PROPRIEDADES MECÂNICAS, ELÉTRICAS E DE CORROSÃO DE LIGAS  
Al-Si(-Ag)

Leonardo Fernandes Gomes

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

Orientador: Dr. José Eduardo Spinelli

Agência Financiadora: CAPES - Processo: 88882.332710/2019-01

São Carlos-SP  
2021



## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, José Antônio Gomes (*in memoriam*) e Vera Lúcia, pela confiança depositada em mim! Exemplos de dedicação, honestidade, simplicidade, felicidade e amor. Agradeço por todos os momentos em que estivemos juntos e pelas palavras de conforto que sempre trouxeram segurança e tranquilidade. Nada aconteceria se eu não tivesse o apoio constante de vocês. Ao meu querido avô, Celestino Trugilio Fernandes. À minha noiva, Marcelle Danelon, minha inspiração.

## VITAE

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais com ênfase em Metalurgia pela  
Universidade Federal de São Carlos – UFSCar (2017)  
Graduado em Engenharia de Fundição pelo Instituto Superior Tupy – IST –  
Campus Joinville (2007).





# UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

---

## Folha de Aprovação

---

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Leonardo Fernandes Gomes, realizada em 27/10/2021.

### Comissão Julgadora:

Prof. Dr. José Eduardo Spinelli (UFSCar)

Prof. Dr. Carlos Alberto Della Rovere (UFSCar)

Prof. Dr. Paulo Sérgio da Silva Junior (UFSCar)

Prof. Dr. Bismarck Luiz Silva (UFRN)

Prof. Dr. Noé Cheung (UNICAMP)

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

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.



## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, José Antônio (*in memoriam*) e Vera Lúcia, pelo incentivo durante todo este período. Agradeço todos os dias a Deus por tê-los colocado em minha vida.

À Deus, pela oportunidade, saúde, ajuda e força.

À minha noiva Marcelle Danelon, pois encontrá-la foi o maior presente que Deus poderia ter me dado. Agradeço muito pelo apoio, incentivo, paciência e companheirismo.

Aos meus avós, Alayde Bertazzi e Celestino Trugilio, Maria Gomes e Antônio Gomes (*in memoriam*). Gostaria que estivessem aqui comigo neste momento importante da minha vida, mas sei que de coração estão protegendo sempre os meus passos!

À minha sogra Alzira Arruda, por ter me aceito como um filho em sua família.

À minha tia Sônia Uesugui e prima Gabriele Uesugui, pela alegria de tê-las sempre por perto!

Ao meu orientador, Prof. José Eduardo Spinelli, pela paciência, compreensão e tempo que dedicou a mim e a este trabalho. Pela oportunidade, apoio e confiança neste período. Meu muito obrigado.

Ao professor e pesquisador do Grupo de Pesquisas em Solidificação da UNICAMP (GPS), Prof. Amauri Garcia, pela parceria, idéias e incentivo.

Aos Professores Carlos Alberto Della Rovere do laboratório Munir Rachid do DEMa-UFSCar e Paulo Sérgio da Silva Júnior do Departamento de Física-UFSCar, pela parceria, pelos ensinamentos e apoio dado para a elaboração deste trabalho.

Ao técnico Edson Roberto pelo auxílio nas fusões das ligas, ao técnico Leomar Scarpa pela ajuda nos procedimentos de corte e usinagens dos metais e ao técnico José Luiz pelo apoio nos ensaios de tração.

A todos funcionários do Laboratório de Caracterização Estrutural - LCE, Ana, Vitor, Helena, Diego e Eduardo, pelos ensinamentos e apoio dado para a elaboração deste trabalho.

A todos que compõem ou compuseram a secretaria do PPG-CEM/DEMa/UFSCar, Geraldo Biason, Itame de Paula, Valéria Danieli e Marcelo Cesar pela assistência oferecida.

Aos companheiros do Laboratório de Solidificação - Grupo Microestrutura e Propriedades em Processos de Solidificação (M2PS) e colegas de pós-graduação, Bismarck Luiz, Rodrigo Reyes, Guilherme Gouveia, Sarah Albuquerque, Danusa Moura, Pâmela Bomfim, Leandro Pereira, Anderson Nunes, Marcella Gautê, David Gonzalez, Rodrigo Silva, Giordano Rocco, Cristie Kulgelmeier, Diego Santana, José Paganelli, André Vidilli, Pedro Oliveira, Diogo Braga, Vitor Pinotti, Cleiton Pereira, Carlos Santos, Ricardo Marques, pelas conversas, trocas de experiências e conhecimento.

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo nº 88882.332710/2019-01.

À FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, processo nº #2019/23673-7.

À CAPES/COFECUB - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior/Comitê Francês de Avaliação da Cooperação Universitária com o Brasil pelo apoio financeiro para realização do estágio no exterior, processo nº 88887.185338/2018-00, realizado em Marselha na França no grupo de pesquisa IM2NP - Institut Matériaux Microélectronique et Nanosciences de Provence, sob supervisão de Nathalie Mangelinck-Noël. Este estágio doutoral ocorreu no âmbito do projeto CAPES-COFECUB nº 88887.160750/2015-00 - Collaboration project: solidification of ternary Al-based and high-temperature lead-free solder alloys.

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

## RESUMO

Nos últimos anos, o desenvolvimento de novos componentes leves e eficientes em veículos elétricos (EV) abriu novas oportunidades de pesquisa. Além disso, a necessidade de componentes de motores de combustão interna com propriedades otimizadas também desperta interesse. Uma dessas frentes envolve o desenvolvimento de ligas alternativas baseadas no Al-Si. Neste contexto, a microestrutura das ligas Al-Si pode ser modificada com a adição de elementos de liga, no sentido de melhorar propriedades como, por exemplo, resistência mecânica, ductilidade, resistência à corrosão e condutividade elétrica. Este Doutorado se concentrou no entendimento dos efeitos das adições de Ag: 0,1 e 2,0% (%em peso) combinado com as variações de taxa de resfriamento no crescimento dendrítico e na formação eutética constituindo as ligas Al-5%Si e Al-10%Si. Simulações termodinâmicas (ThermoCalc) foram realizadas para dar suporte a extensa avaliação microestrutural. Um conjunto completo de caracterização incluindo experimentos monitorizados de solidificação, ensaios de tração, condutividade elétrica, polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), testes de imersão, microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi desenvolvido. As ligas Al-5%Si-0,1%Ag e Al-10%Si-0,1%Ag apresentaram os melhores resultados combinados de propriedades de tração / condutividade elétrica, resultando em 142 MPa / 22% / 29,4 %IACS e 160 MPa / 12 % / 29,6 %IACS, respectivamente. As ligas contendo 2%Ag resultaram em resistências mecânicas ligeiramente superiores e condutividade elétrica inferior. Além disso, as ligas Al-5%Si-0,1%Ag e Al-10%Si-0,1%Ag apresentaram o melhor desempenho de corrosão se comparadas com as composições ternárias com equivalente teor de Si e teor de Ag superior, resultando em menor taxa de corrosão, maior intervalo passivo e maior resistência de polarização. No caso das ligas Al-10%Si-Ag, o refino microestrutural tendeu a aumentar a taxa de corrosão e aumentar a nobreza das ligas.

**Palavras-chave:** Solidificação; Al-Si; Al-Si-Ag; Taxa de resfriamento; Propriedades de tração; Condutividade elétrica; Resistência à corrosão.



## ABSTRACT

### **SOLIDIFICATION, MICROSTRUCTURAL DEVELOPMENT, TENSILE, ELECTRICAL AND CORROSION PROPERTIES OF AL-SI-AG ALLOYS**

In the last years, the development of new light and efficient systems in electric vehicles (EV) opens up new research opportunities. Besides that, the need for internal combustion engine components with optimized properties is also attracting interest. One of these challenges involves the development of alternative Al-Si based alloys. Under such context, the microstructure of Al-Si alloys can be modified with addition of alloying elements in order to improve properties such as tensile strength, corrosion resistance and electrical conductivity. This PhD research focuses on better understanding of the effects of Ag additions: 0.1 and 2.0wt.% and cooling rate variations on dendritic growth and eutectic formation constituting Al-5wt.%Si and Al-10wt.%Si alloys. Thermodynamic simulations (ThermoCalc) were performed to support the extensive microstructural evaluation. A complete set of characterization including monitored solidification experiments, tensile tests, electrical conductivity, potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), immersion tests, optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM) was developed. The Al-5wt.%Si-0.1wt.%Ag and Al-10wt.%Si-0.1wt.%Ag alloys showed the best combined results for tensile properties / electrical conductivity, resulting in 142 MPa / 22% / 29.4 %IACS and 160 MPa / 12 % / 29.6 %IACS, respectively. Ag-containing having 2.0wt.% alloys resulted in slightly higher mechanical properties and lower electrical conductivity. Furthermore, the Al-5%Si-0.1%Ag and Al-10%Si-0.1%Ag alloys showed the best corrosion performance compared to the ternary compositions with equivalent Si and higher Ag content, resulting in lower corrosion rate, higher passive range, and greater polarization resistance. In the matter of the Al-10wt.% Si-Ag alloys, the microstructure refinement tends to increase the corrosion rate and to enhance the sample's nobility.

**Keywords:** Solidification; Al-Si; Al-Si-Ag; Tensile Properties; Cooling rate; Electrical Conductivity; Corrosion Resistance.



## PUBLICAÇÕES

- GOMES, L.F.; SILVA, B.L.; SILVA JR, P.S.; GARCIA, A.; SPINELLI, J.E. Ag-containing aluminum-silicon alloys as an alternative for as-cast components of electric vehicles. MATERIALS RESEARCH EXPRESS, v. 8, p. 1-14, 2021.
- GOMES, L.F.; DA SILVA, P.S.; GARCIA, A.; SPINELLI, J.E. Effects of Silver Content and Cooling Rate on Electrical Conductivity and Tensile Properties of Al-Si(-Ag) Alloys. JOURNAL OF MATERIALS ENGINEERING AND PERFORMANCE, v. 29, p. 6849-6860, 2020.
- GOMES, L.F.; KUGELMEIER, C.L.; DELLA ROVERE, C.A.; SPINELLI, J.E. Effects of Ag addition and dendritic scale on the corrosion behavior of the hypoeutectic Al-5wt.% Si alloy. JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY, 2022, DOI: 10.1007/s10800-021-01661-y.
- GOMES, L.F.; KUGELMEIER, C.L.; GARCIA, A.; DELLA ROVERE, C.A.; SPINELLI, J.E Influences of alloying elements and dendritic spacing on the corrosion behavior of Al-Si-Ag alloys. JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH AND TECHNOLOGY, v. 15, p. 5880-5893, 2021, DOI: 10.1016/j.jmrt.2021.11.043 .



## ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS .....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxiii
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Justificativa .....	4
1.2 Objetivos .....	8
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	9
2.1 Estruturas de Solidificação e Conexão com as Variáveis Térmicas.....	9
2.2 Ligas Hipoeutéticas Al-Si: Características e Propriedades .....	14
2.2.1 Ligas Empregadas em Veículos Elétricos .....	27
2.3 Adição de Ag em Ligas à Base de Al .....	30
2.4 Corrosão em Ligas Al-Si .....	38
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	47
3.2 Dispositivo de Solidificação.....	51
3.3 Determinação Experimental das Variáveis Térmicas de Solidificação ....	54
3.3.1 Determinação Experimental das Temperaturas de Transformação ( $T_L$ )	54
3.3.2 Tempos de Passagem da Isotherma <i>Liquidus</i> ( $t_L$ ) .....	55
3.3.3 Velocidade de Deslocamento da Isotherma <i>Liquidus</i> ( $V_L$ ) .....	56
3.3.4 Taxas de Resfriamento ( $\dot{T}_L$ ) .....	56
3.3.5 Gradiente de Temperatura ( $G_L$ ) .....	56
3.4 Revelação da Macroestrutura e da Microestrutura de Solidificação .....	57
3.4.1 Macroestruturas .....	58
3.4.2 Microestruturas .....	59
3.4.3 Determinação dos Espaçamentos Dendríticos ( $\lambda_1$ e $\lambda_2$ ) .....	60

3.5	Ensaio de Tração .....	61
3.6	Ensaio de Corrosão.....	63
3.6.1	Espectroscopia por Impedância Eletroquímica (EIS) e Polarização Potenciodinâmica .....	63
3.6.2	Ensaio de Imersão .....	65
3.7	Ensaio de Resistividade Elétrica .....	66
3.8	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	67
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	71
4.1	Simulações CALPHAD.....	71
4.2	Perfis Térmicos e Parâmetros Térmicos de Solidificação .....	75
4.3	Macroestruturas e Evoluções Microestruturais .....	79
4.4	Microscopia Eletrônica de Varredura .....	89
4.5	Influência da Microestrutura e dos Teores de Si e Ag nas Propriedades de Tração .....	95
4.6	Influência da Microestrutura e dos Teores de Si e Ag na Condutividade Elétrica .....	102
4.7	Influência da Microestrutura e dos Teores de Si e Ag na Resistência à Corrosão.....	108
4.7.1	Ensaio de Imersão (Perda de Massa) .....	113
4.7.2	Polarização Potenciodinâmica e Produtos de Corrosão .....	119
4.7.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica .....	134
5	CONCLUSÕES .....	145
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....	151
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	153

## ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 - Relações experimentais do tipo espaçamento dendrítico/celular vs. taxa de resfriamento ( $\dot{T}_L$ ) para diferentes ligas binárias de Al. ....	12
Tabela 2.2 - Relações experimentais do tipo espaçamento dendrítico vs. taxa de resfriamento para diferentes ligas ternárias de Al. ....	13
Tabela 2.3 - Condutividade térmica das ligas Al-10%Si e Al-10%Si-0,03%Sr (condição bruta de fusão) (adaptado de [54]).....	22
Tabela 2.4 - Propriedades mecânicas da liga Al-8Cu-0,5Mg com e sem adição de Ag e da liga comercial 2618 em diferentes temperaturas (adaptado de [79]). .....	37
Tabela 3.1 - Composição química (% em peso) dos metais utilizados no preparo das ligas Al-Si e Al-Si-Ag conforme certificados de qualidade fornecidos pela empresa TED Metais (nº 6.725/2 e nº 7.813/3). ....	50
Tabela 3.2 - Dados utilizados para o cálculo da taxa de corrosão usando o método de perda de massa. ....	65
Tabela 4.1 - Parâmetros de impedância adquiridos a partir do ajuste dos dados EIS experimentais para as ligas Al-5%Si-(Ag) em uma solução 0,5 M de NaCl utilizando o CEE apresentado na Figura 4.45. ....	141
Tabela 4.2 - Parâmetros de impedância adquiridos a partir do ajuste de dados experimentais EIS para as ligas Al-10%Si(-Ag) em uma solução 0,5 M de NaCl utilizando o CEE apresentado na Figura 4.45. ....	143



## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1 - Número de publicações geradas nos últimos anos utilizando as palavras-chave: (a) microestrutura, solidificação e Al-Si, (b) microestrutura, solidificação, Al-Si e propriedades de tração (c) microestrutura, solidificação, Al-Si, condutividade ou resistividade e (d) microestrutura, solidificação, Al-Si, corrosão. ....	8
Figura 2.1 - a) Representações esquemáticas da atuação das variáveis térmicas na formação das estruturas de solidificação [8] e b) Mudança de morfologia na interface sólido/líquido em função da velocidade de solidificação, para composto orgânico (composto análogo as ligas metálicas: ácido pivalico-0,076% etanol) solidificado unidirecionalmente com $G_L = 2,98 \text{ }^\circ\text{C/mm}$ [35]. ....	10
Figura 2.2 - (a) Representação dos espaçamentos dendríticos primários, secundários e terciários; (b) Esquema do desenvolvimento de uma interface celular e (c) interface celular de uma liga diluída do sistema Pb-Sn (adaptado de [8]). ....	11
Figura 2.3 - Microestruturas Al-Si: (a) Liga hipoeutética alumínio silício (7,12% Si), (b) liga eutética alumínio silício (12% Si), (c) liga hipereutética alumínio silício (19,8% Si) (adaptado de [43]). ....	15
Figura 2.4 - Diagrama de fases Al-Si (adaptado de [44]). ....	15
Figura 2.5 - Variação das microestruturas das ligas Al-Si conforme concentração de Si [38]. ....	16
Figura 2.6 - Alteração da morfologia do Si eutético conforme velocidade de solidificação [38]. ....	17
Figura 2.7 - (a) Variação da condutividade elétrica em temperatura ambiente das ligas Al-Si e Al-Si-Sr com o aumento do teor de Si e (b) condutividade elétrica em temperatura ambiente das ligas Al-Si e Al-Si-Sr resfriadas a uma taxa de $1 \text{ }^\circ\text{C/s}$ (adaptado de [53]). ....	18
Figura 2.8 - Efeito da taxa de resfriamento na microestrutura de uma liga Al-10% em peso de Si não modificada: (a) taxa de resfriamento = $0,4 \text{ }^\circ\text{C/s}$ e (b) taxa de resfriamento = $1 \text{ }^\circ\text{C/s}$ (adaptado de [53]). ....	19

Figura 2.9 - Remoção de (a) Ti, (b) Cr, (c) Zr e (d) V em função do tempo após adição de uma liga-mãe Al-8%B com diferentes teores de B, 60, 120 e 400 ppm (adaptado de [33]).	20
Figura 2.10 - Condutividade elétrica após tratamento realizado com adições de B. Como referência, a condutividade elétrica da liga AlSi7Mg0,3 com adições de 0,10%Ti e 1 kg/ton de AlTi3B1 também é mostrada (adpatado de [33]).	21
Figura 2.11 - Microestruturas tridimensionais obtidas através do MEV da liga Al-10%Si: (a) sem adição de Sr e (b) com adição de 0,03% de Sr (adaptado de [54]).	22
Figura 2.12 - Esquema mostrando o movimento dos elétrons livres das ligas Al-Si: (a) liga Al-10%Si e (b) liga Al-10%Si-0,02%Sr (adaptado de [54]).	23
Figura 2.13 - Condutividade elétrica e térmica das amostras Al-8%Si (com e sem adição de Sr) em função da taxa de resfriamento: (a) condutividade elétrica em %IACS e (b) condutividade térmica em W/m.K (adaptado de [58]).	25
Figura 2.14 - Microestruturas obtidas por MEV mostrando morfologias do Si eutético em ligas Al-8% Si sob diferentes taxas de resfriamento: (a) Sr + 234 °C/s, (b) ampliação do Sr + 234 °C/s, (c) Sr + 136 °C/s, (d) ampliação do Sr + 136 °C/s, (e) Sr + 63,2 °C/s, (f) ampliação do Sr + 63,2 °C/s, (g) Sr + 46,2 °C/s, (h) ampliação do Sr + 46,2 °C/s, (i) 234 °C/s, (j) 136 °C/s, (k) 63,2 °C/s e (l) 46,2 °C/s (adaptado de [58]).	26
Figura 2.15 - Diagrama de equilíbrio Al-Ag, obtido via Software ThermoCalc®.	31
Figura 2.16 - Microestruturas típicas reveladas para as ligas (a) Al-2,3%Ag; (b) Al-3,4%Ag e (c) Al-4,5%Ag solidificadas em condições transientes de extração de calor. Microestruturas do lado esquerdo - corte longitudinal; lado direito - corte transversal. P é a posição à partir da base refrigerada do lingote [28].	32
Figura 2.17 - Curvas de tensão vs. deformação da liga Al-10,8%Ag: a) condição solubilizada com e sem envelhecimento subsequente; e b) processada por ECA, com e sem envelhecimento subsequente (adaptado de [78]).	35
Figura 2.18 - Temperatura em função da fração sólida mostrando a precipitação de fases durante a solidificação, conforme calculado pelo software Thermo-Calc para a liga ternária Al-5%Si-2%Ag.	36

Figura 2.19 - Taxa de corrosão (mm/ano) da liga Al-Si17Cu4,5Mg0,5 em um período de 7-28 dias de imersão em uma solução 5% de NaCl (adaptado de [95]).	40
Figura 2.20 - Morfologias de superfície típicas de ligas (a,b) Al-Cu e (c,d) Al-Cu-Mg-Ag após serem imersas em uma solução 0,6 M de NaCl por 24 h e após a remoção dos produtos de corrosão. (a,c) Imagens de elétrons retroespalhados, (b,d) Imagens tridimensionais obtidas por microscopia confocal de varredura a laser (modelo Zeiss Axio LSM 700), usadas para avaliar a profundidade e extensão da corrosão localizada [101].	44
Figura 3.1 - Fluxograma simplificado do procedimento experimental.	49
Figura 3.2 - Dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente: 1. Aquisição via computador; 2. Material refratário isolante; 3. Resistências elétricas (sistema de aquecimento); 4. Lingoteira bipartida; 5. Termopares tipo K; 6. Registrador de dados térmicos; 7. Câmara de refrigeração; 8. Bomba de água; 9. Controle de potência do forno; 10. Metal líquido; 11. Chapa-molde.	52
Figura 3.3 - Fotografia do sistema experimental que foi utilizado no experimento de solidificação unidirecional vertical ascendente.	53
Figura 3.4 - Lingoteira de aço inoxidável AISI 310 com chapa de molde de aço carbono 1020.	54
Figura 3.5 - Procedimento experimental para determinação das variáveis térmicas de solidificação [106].	57
Figura 3.6 - Síntese da rota de retirada de amostras a partir dos lingotes obtidos via solidificação direcional.	58
Figura 3.7 - Esquema representativo dos métodos utilizados para quantificar os espaçamentos dendríticos: (a) método de medição de $\lambda_1$ ; (b) método de medição $\lambda_2$ (adaptado de [110]).	61
Figura 3.8 - Desenho esquemático dos corpos de prova para ensaio de tração conforme norma ASTM E8 / E8M/8M-16a (dimensões em mm) [111].	62
Figura 3.9 - Fotografia do sistema experimental utilizado para a realização dos ensaios de corrosão.	64
Figura 3.10 - Desenho esquemático do método de quatro pontas utilizado para a medição da resistividade elétrica, sendo: A = área da secção transversal da	

amostra, $D$ = Distância para medição da voltagem, $V_D$ = dispositivo de medição de voltagem, $L$ = comprimento da amostra e $I$ = corrente medida (adaptado de [114]).	67
Figura 3.11 - Microscópios Eletrônicos de Varredura: (a) Philips modelo XL-30 FEG e (b) FEI modelo INSPECT S50.	69
Figura 4.1 - Simulações de solidificação usando modelo de Scheil pelo método CALPHAD utilizando a base de dados TCAL7 para prever a sequência de solidificação da liga Al-5% Si com adição de (a) 0,1% de Ag e (b) 2,0% de Ag.	72
Figura 4.2 - Dados térmicos coletados experimentalmente para obtenção das temperaturas <i>liquidus</i> , $T_L$ , e eutética $T_E$ , para as seguintes ligas: (a) Al-5% Si-0,1% Ag e (b) Al-5% Si-2% Ag.	73
Figura 4.3 - Caminhos de solidificação Scheil calculados pelo método CALPHAD (base de dados TCAL7) para as seguintes ligas: (a) Al-10% Si-0,1% Ag-0,16% Fe, (b) Al-10% Si-0,1% Ag, (c) Al-10% Si-2,0% Ag-0,34% Fe e (d) Al-10% Si-2,0% Ag.	74
Figura 4.4 - Dados térmicos coletados experimentalmente para obtenção das temperaturas <i>liquidus</i> , $T_L$ , e eutética, $T_E$ , para as seguintes ligas: (a) Al-10% Si-0,1% Ag e (b) Al-10% Si-2,0% Ag.	75
Figura 4.5 - Perfis térmicos de solidificação relacionados às posições monitoradas ao longo do comprimento dos lingotes das ligas (a) Al-5% Si-0,1% Ag e (b) Al-5% Si-2,0% Ag.	76
Figura 4.6 - Perfis térmicos de solidificação relacionados às posições monitoradas ao longo do comprimento dos lingotes das ligas (a) Al-10% Si-0,1% Ag e (b) Al-10% Si-2,0% Ag.	77
Figura 4.7 - Tendências experimentais da taxa de resfriamento e da velocidade de solidificação ao longo do comprimento das ligas solidificadas direcionalmente Al-5%Si(-Ag).	78
Figura 4.8 - Tendências experimentais da taxa de resfriamento e da velocidade de solidificação ao longo do comprimento das ligas solidificadas direcionalmente Al-10%Si(-Ag).	79

Figura 4.9 - Macroestruturas com prevalência de grãos colunares das ligas solidificadas direcionalmente, sendo: (a) Al-5% Si-0,1% Ag, (b) Al-5% Si-2,0% Ag, (c) Al-10% Si-0,1% Ag e (d) Al-10% Si-2,0% Ag.....	80
Figura 4.10 - Micrografias ópticas mostrando a morfologia dendrítica e os espaçamentos dendríticos secundários registrados em amostras referentes às secções longitudinais das ligas Al-5% Si-0,1% Ag e Al-5% Si-2,0% Ag. ....	82
Figura 4.11 - Micrografias ópticas mostrando a morfologia dendrítica e os espaçamentos dendríticos primários registrados em amostras referentes às secções transversais das ligas Al-5% Si-0,1% Ag e Al-5% Si-2,0% Ag. ....	83
Figura 4.12 - Micrografias ópticas mostrando a morfologia dendrítica e os espaçamentos dendríticos secundários registrados em amostras referentes às secções longitudinais das ligas Al-10% Si-0,1% Ag e Al-10% Si-2,0% Ag. ....	85
Figura 4.13 - Micrografias ópticas mostrando a morfologia dendrítica e os espaçamentos dendríticos primários registrados em amostras referentes às secções transversais das ligas Al-10% Si-0,1% Ag e Al-10% Si-2,0% Ag. ....	86
Figura 4.14 - Relações experimentais para o crescimento dendrítico das ligas solidificadas direcionalmente Al-5% Si-0,1% Ag e Al-5% Si-2,0% Ag: (a) $\lambda_1$ x taxa de resfriamento e (b) $\lambda_2$ x velocidade de solidificação. ....	87
Figura 4.15 - Relações experimentais para o crescimento dendrítico das ligas solidificadas direcionalmente Al-10% Si-0,1% Ag e Al-10% Si-2,0% Ag: (a) $\lambda_1$ x taxa de resfriamento e (b) $\lambda_2$ x velocidade de solidificação.....	89
Figura 4.16 - Mapeamentos MEV/EDS mostrando a distribuição de elementos observados nas ligas (a) Al-5% Si-0,1% Ag e (b) Al-5% Si-2,0% Ag. As figuras mostram imagens de elétrons secundários das amostras solidificadas a cerca de 12 °C/s e suas imagens de mapeamentos elementares correspondentes do Al, Si e Ag.....	91
Figura 4.17 - Imagens obtidas por MEV mostrando as morfologias 3D do silício eutético resultantes da solidificação direcional das ligas Al-5% Si-0,1% Ag e Al-5% Si-2,0% Ag: (a,c) Formação de algumas fibras no plano Si combinadas com placas alongadas para as amostras solidificadas sob taxas mais elevadas e (b,d) prevalência completa de placas alongadas para as amostras solidificadas mais lentamente.....	93

Figura 4.18 - Mapeamentos MEV/EDS mostrando a distribuição de elementos observados nas ligas (a) Al-10% Si-0,1% Ag e (b) Al-10% Si-2,0% Ag. As figuras mostram imagens de elétrons secundários das amostras solidificadas a cerca de (a) 5,6 °C/s e (b) 7,2 °C/s e suas imagens de mapeamentos elementares correspondentes do Al, Si e Ag. ....	94
Figura 4.19 - Imagens obtidas por MEV evidenciando a morfologia do Si eutético tal como formada na liga Al-10% Si-0,1% Ag, considerando amostra solidificada a 0,8 °C/s. ....	95
Figura 4.20 - Curvas tensão-deformação das ligas Al-5% Si-0,1% e 2,0 % Ag para amostras solidificadas a 9,2 °C/s, 1,60 °C/s e 0,35 °C/s para a liga contendo 0,1 % em peso de Ag, e a 19,2 °C/s, 2,6 °C/s e 0,4 °C/s para a liga contendo 2,0 % em peso de Ag. ....	96
Figura 4.21 - Exemplos de curvas tensão-deformação de amostras extraídas de diferentes posições a partir da base refrigerada dos lingotes solidificados direcionalmente das ligas Al-10% Si-0,1% Ag e Al-10% Si-2,0% Ag. ....	97
Figura 4.22 - Relações experimentais Hall-Petch:(a,d) limite de resistência à tração, (b,e) limite de escoamento e (c,f) deformação à fratura para amostras ao longo de todo comprimento das ligas Al-5% Si(-Ag) solidificadas direcionalmente. Linhas da cor cinza dentro dos gráficos representam os resultados da literatura para a liga binária Al-5% Si nas mesmas condições do ensaio de tração. ....	100
Figura 4.23 - Relações experimentais Hall-Petch: (a,d) limite de resistência à tração, (b,e) limite de escoamento e (c,f) deformação à fratura para amostras ao longo de todo comprimento das ligas Al-10% Si(-Ag) solidificadas direcionalmente. ....	102
Figura 4.24 - Variações da condutividade elétrica das ligas solidificadas direcionalmente Al-5% Si(-Ag) em função de $\lambda_2$ , acompanhadas das microestruturas relativas. ....	105
Figura 4.25 - Histogramas típicos mostrando exemplos de dados de condutividade elétrica obtidos para a liga ternária Al-10% Si-0,1% Ag. ....	106
Figura 4.26 - Condutividades elétricas plotadas em %IACS das ligas (a) Al-10% Si-0,1% Ag e (b) Al-10% Si-2,0% Ag vs. espaçamento dendrítico secundário. ....	108

Figura 4.27 - Perfis Scheil de fração sólida vs. temperatura calculados pelo software Themo-Calc (base de dados TCAL7) mostrando a sequência de precipitação das fases durante a solidificação das ligas Al-5% Si, Al-5% Si-0,1% Ag e Al-5% Si-2,0% Ag. ....	109
Figura 4.28 - Microestruturas obtidas por MEV das ligas Al-5% Si(-Ag): (a,b,c) posição 05 mm (refinada, $\lambda_2$ inferior) e (d,e,f) posições 50 mm e 90 mm (grosseira, $\lambda_2$ superior) à partir da base refrigerada do lingote. Microestruturas ( $\lambda_2$ ) relacionadas às amostras submetidas aos ensaios de corrosão.....	111
Figura 4.29 - Micrografias ópticas obtidas à partir das amostras brutas de fusão em função de $\lambda_2$ associadas às amostras submetidas aos ensaios de corrosão para ambas as ligas (a) Al-10% Si-0,1% Ag e (b) Al-10% Si-2,0% Ag.....	112
Figura 4.30 - (a) Perda de massa/área em função do tempo de imersão em horas e (b) taxas de corrosão (mg por dm <sup>2</sup> por dia) das amostras Al-Si-Ag associadas a tempos de imersão entre 5 a 31 dias em uma solução 0,6 M de NaCl. ....	114
Figura 4.31 - Comparação das superfícies que sofreram processo de corrosão após 31 dias de testes de imersão: Amostras com menores valores de $\lambda_2$ das ligas (a) Al-5% Si, (b) Al-5% Si-0,1% Ag e (c) Al-5% Si-2,0% Ag e amostras com maiores valores de $\lambda_2$ referentes às ligas (d) Al-5% Si, (e) Al-5% Si-0,1% Ag e (f) Al-5% Si-2,0% Ag. ....	118
Figura 4.32 - Comparação das superfícies corroídas após 31 dias dos testes de imersão: (a,b) amostras com menores valores de $\lambda_2$ das ligas Al-10% Si-0,1% Ag e Al-10% Si-2,0% Ag, respectivamente, e (c,d) amostras com maiores valores de $\lambda_2$ das ligas Al-10% Si-0,1% Ag e Al-10% Si-2,0% Ag, respectivamente.	119
Figura 4.33 - Curvas de polarização potenciodinâmica para amostras com $\lambda_2$ inferior e superior de cada liga Al-5%Si(-Ag) solidificada direcionalmente.....	122
Figura 4.34 - (a) Curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras das ligas Al-10% Si(-Ag) com diferentes valores de $\lambda_2$ e (b) comparação entre curvas relacionadas às amostras das ligas Al-5 e 10% Si-0,1% Ag. ....	125
Figura 4.35 - Gráficos dos intervalos passivos obtidos a partir dos testes de polarização das ligas Al-5% Si, Al-5% Si-0,1% Ag e Al-5% Si-2,0% Ag. ....	126
Figura 4.36 - Intervalos passivos das ligas Al-10% Si-0,1% Ag e Al-10% Si-2,0% Ag adquiridas à partir dos experimentos de polarização. ....	127

Figura 4.37 - Variações experimentais do $i_{corr}$ médio em função da posição à partir da base refrigerada do molde para as ligas Al-5% Si, Al-5% Si-0,1% Ag e Al-5% Si-2,0% Ag. Valores de posição mais elevados significam $\lambda_2$ maiores e vice-versa. ....	128
Figura 4.38 - Micrografias típicas de MEV mostrando o ataque de corrosão localizado na superfície das amostras associadas com $\lambda_2$ mais grosseiro após ensaio de polarização ( $\lambda_2 =$ a) 46,8 $\mu\text{m}$ e b) 48,6 $\mu\text{m}$ ): ligas (a) Al-5% Si, (b) Al-5% Si-2,0% Ag. ....	129
Figura 4.39 - Imagens de mapeamentos elementares MEV-EDS mostrando a distribuição dos elementos químicos (Al, Si, Fe, Ag, O), ambos em amostras das ligas (a) Al-5% Si e (b) Al-5% Si-2,0% Ag após os testes de polarização. ....	130
Figura 4.40 - Imagens de mapeamentos elementares MEV-EDS mostrando a distribuição dos elementos químicos ambos nas amostras das ligas (a) Al-10% Si-0,1% Ag e (b) Al-10% Si-2,0% Ag após os ensaios de polarização. ....	133
Figura 4.41 - Gráficos Nyquist para as amostras das ligas Al-5%Si-(Ag): (a) Al-5% Si, (b) Al-5% Si-0,1% Ag e (c) Al-5% Si-2,0% Ag. ....	135
Figura 4.42 - Gráficos Bode e fase-Bode para as amostras das ligas Al-5%Si-(Ag): (a) Al-5% Si, (b) Al-5% Si-0,1% Ag e (c) Al-5% Si-2,0% Ag. ....	136
Figura 4.43 - Gráficos Nyquist relacionados às ligas: (a) Al-10% Si-0,1% Ag e (b) Al-10% Si-2,0% Ag. ....	138
Figura 4.44 - Gráficos Bode e fase-Bode relacionados às ligas: (a) Al-10% Si-0,1% Ag e (b) Al-10% Si-2,0% Ag. ....	139
Figura 4.45 - Circuito elétrico equivalente (CEE) utilizado para modelar os dados EIS experimentais das ligas Al-Si-(Ag) [84, 96, 154]. ....	140

**SÍMBOLOS E ABREVIATURAS**

<b>A</b>	Área
<b>A</b>	Ampère
<b>AC-DC</b>	Corrente alternada e corrente contínua
<b>ACSS</b>	Aluminum Conductor Steel Suported
<b>Ag</b>	Prata
<b>AISI</b>	American Iron and Steel Institute
<b>Al</b>	Alumínio
<b>ANSI</b>	American National Standards Institute
<b>ASTM</b>	American Standard for Testing of Materials
<b>at.%</b>	Porcentagem atômica
<b>B</b>	Boro
<b>C</b>	Carbono
<b>Ca</b>	Cálcio
<b>Ce</b>	Cério
<b>CEE</b>	Circuito elétrico equivalente
<b>C<sub>eff</sub></b>	Capacitância efetiva
<b>CET</b>	Transição colunar-equiaxial
<b>C<sub>eut</sub></b>	Composição eutética
<b>CFC</b>	Cúbica de face centrada
<b>C<sub>0</sub></b>	Composição nominal
<b>Cl</b>	Cloro
<b>cm<sup>2</sup></b>	Centímetro quadrado
<b>CPE</b>	Elemento de fase constante
<b>Cr</b>	Cromo
<b>C<sub>ss</sub></b>	Limite de solubilidade no sólido
<b>Cu</b>	Cobre
<b>d</b>	Espessura do filme passivo
<b>D</b>	Densidade
<b>DS</b>	Solidificação Direcional
<b>ECA</b>	Extrusão em canal angular
<b>E<sub>corr</sub></b>	Potencial de corrosão

<b>EDS</b>	Espectroscopia de energia dispersiva
<b>EIS</b>	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
<b>ENAC</b>	European Standard Aluminium Castings
<b>E<sub>oc</sub></b>	Potencial em circuito aberto
<b>E<sub>pit</sub></b>	Potencial de pite
<b>ETR</b>	Elemento de terras raras
<b>eV</b>	Elétron-volt
<b>F</b>	Frequência
<b>F</b>	Flúor
<b>F</b>	Constante de Faraday
<b>Fe</b>	Ferro
<b><i>f<sub>eut</sub></i></b>	Fração eutética
<b><i>f<sub>s</sub></i></b>	Fração do sólido
<b>g</b>	gramas
<b>G</b>	Gradiente térmico
<b>G<sub>L</sub></b>	Gradiente de temperatura <i>liquidus</i>
<b>GP</b>	Zonas Guinier-Preston
<b>h</b>	hora
<b>H</b>	Hidrogênio
<b>HPDC</b>	High Pressure Die Casting
<b>HV</b>	Dureza Vickers
<b>Hz</b>	Hertz
<b>i</b>	Densidade de corrente
<b>IACS</b>	International Annealed Copper Standard
<b><i>i<sub>corr</sub></i></b>	Taxa de corrosão
<b>In</b>	Índio
<b>I.S.A</b>	Instrument Society of America
<b><i>j</i></b>	Número imaginário
<b>K</b>	Kelvin
<b>kg</b>	Quilograma
<b>kHz</b>	Quilo-Hertz
<b>La</b>	Lantânio

<b>LE</b>	Limite de escoamento
<b><i>ln</i></b>	Logaritmo natural
<b>log</b>	Logaritmo
<b>LRT</b>	Limite de resistência à tração
<b>m</b>	Metro
<b>M</b>	Molar
<b>mdd</b>	Miligramas por decímetro quadrado por dia
<b>MEV</b>	Microscopia eletrônica de varredura
<b>MET</b>	Microscopia eletrônica de transmissão
<b>Mg</b>	Magnésio
<b>MHz</b>	Mega-Hertz
<b>mm</b>	Milímetros
<b>Mn</b>	Manganês
<b>MO</b>	Microscopia óptica
<b>MPa</b>	Megapascal
<b>MS</b>	Megasiemens
<b>mV</b>	Milivolt
<b>N</b>	Nitrogênio
<b>Na</b>	Sódio
<b>Ni</b>	Níquel
<b>nm</b>	Nanômetro
<b>O</b>	Oxigênio
<b>P</b>	Posição
<b>Pb</b>	Chumbo
<b>pH</b>	Potencial hidrogeniônico
<b>ppm</b>	Partes por milhão
<b>Pr</b>	Praseodímio
<b>Pt</b>	Platina
<b>Q</b>	Capacitância interfacial
<b>R<sub>p</sub></b>	Resistência à Polarização
<b>R<sub>s</sub></b>	Resistência da solução
<b>s</b>	segundos

<b>Si</b>	Silício
<b>Sm</b>	Samário
<b>Sn</b>	Estanho
<b>Sr</b>	Estrôncio
<b>SRC</b>	Super-resfriamento constitucional
<b>t</b>	Tempo
<b>T</b>	Temperatura
<b>Tb</b>	Térbio
<b>T<sub>e</sub></b>	Temperatura eutética
<b>Ti</b>	Titânio
<b>t<sub>L</sub></b>	Tempo local de solidificação
<b>T<sub>L</sub></b>	Temperatura <i>liquidus</i>
<b>Ṫ<sub>L</sub></b>	Taxa de resfriamento
<b>ton</b>	Tonelada
<b>T<sub>s</sub></b>	Temperatura <i>solidus</i>
<b>T<sub>v</sub></b>	Temperatura de vazamento
<b>TWIP</b>	Twinning-induced plasticity
<b>v</b>	Velocidade de solidificação
<b>V</b>	Vanádio
<b>V</b>	Volt
<b>V<sub>L</sub></b>	Velocidade da isoterma <i>liquidus</i>
<b>W</b>	Watts
<b>W</b>	Perda de massa
<b>Z<sub>CPE</sub></b>	Impedância do elemento de fase constante
<b>Zn</b>	Zinco
<b>Zr</b>	Zircônio
<b> Z </b>	Módulo de impedância
<b>α</b>	alfa
<b>γ</b>	Gama
<b>Δ<sub>passivo</sub></b>	Faixa de extensão passiva
<b>ΔT<sub>v</sub></b>	Superaquecimento
<b>δ</b>	Deformação à fratura

$\epsilon_r$	Constante dielétrica do filme passivo
$\epsilon_0$	Permissividade elétrica do vácuo
$\theta$	Teta
$\lambda$	Espaçamento microestrutural
$\lambda_c$	Espaçamento celular
$\lambda_1$	Espaçamento dendrítico primário
$\lambda_2$	Espaçamento dendrítico secundário
$\lambda_3$	Espaçamento dendrítico terciário
$\lambda_{Si}$	Espaçamento interfásico do Si
$\mu m$	Micrometro
$\mu m^2$	Micrometro quadrado
$\mu m^3$	Micrometro cúbico
$\mu A$	MicroAmpère
$\mu F$	MicroFaraday
$\sigma_y$	Limite de escoamento
$\sigma_u$	Limite de resistência à tração
$\chi^2$	Qui-quadrado
$\Omega$	Ohm
$\omega$	Frequência angular
%p	Porcentagem em peso
$\emptyset$	Diâmetro
3D	Três dimensões



## 1 INTRODUÇÃO

Um dos métodos mais significativos e amplamente utilizado para a fabricação de peças metálicas com programação de propriedades é o processo de fundição. A taxa de resfriamento relacionada ao processo de transferência de calor a partir da fundição no molde condiciona a alteração do tamanho e da distribuição de fases na formação da microestrutura resultante. Os tipos de fases formadas e o processo de nucleação e crescimento do arranjo dendrítico são influenciados pela taxa de resfriamento.

As ligas Al-Si são compatíveis com vários dos processos de fundição mais comuns devido à sua excelente fluidez e relativo baixo ponto de fusão. As propriedades dos fundidos são bastante afetadas pelas microestruturas e microsegregações desenvolvidas durante a solidificação. Uma das técnicas mais úteis para análise da solidificação das ligas à base de Al-Si é a solidificação direcional [1–4].

Solidificação é considerado um fenômeno complexo que afeta ou está presente em muitos processos industriais relacionados tanto com fusão quanto com tratamento de superfícies. A variação de diferentes condições de solidificação (por exemplo, super-resfriamento, velocidade de solidificação,  $V_L$  gradiente térmico,  $G_L$ , e teor de soluto) fornece a possibilidade de controlar morfologias e tamanhos das fases cristalinas formadas no processo, o que afeta fundamentalmente as propriedades das ligas metálicas. Por exemplo, diversos estudos contemplam a evolução de propriedades mecânicas e das taxas de corrosão em função de parâmetros microestruturais obtidos na etapa de solidificação [5–7].

Os produtos fundidos obtidos exibem características mecânicas que dependem dos aspectos inerentes a sua solidificação, como tamanho de grão, espaçamento dendrítico, heterogeneidades de composição química, inclusões e tamanho de porosidade, forma e distribuição. A compreensão da solidificação das ligas de alumínio tem uma importância fundamental para o planejamento do processo de fabricação, pois permite o conhecimento dos fatores que influenciam a microestrutura e, conseqüentemente, a qualidade do produto [8, 9].

As técnicas de solidificação direcional em regimes transiente e estacionário de extração de calor têm sido extensivamente utilizadas em análises de ligas de alumínio binárias e ternárias. Vários estudos de solidificação nas décadas recentes têm caracterizado aspectos de macroestrutura, microestrutura e análises de segregação de soluto e a formação de porosidade [1, 2].

Estes estudos podem ser divididos em duas categorias: aqueles que tratam da solidificação em condições estacionárias de fluxo de calor [10, 11] e os que abordam a solidificação em regime transitório [12, 13]. Na primeira situação, o gradiente de temperatura,  $G_L$ , e a velocidade de solidificação,  $V_L$ , são controlados independentemente e mantidos constantes ao longo do experimento. Em contrapartida, a solidificação transitória permite a livre variação dos parâmetros térmicos de solidificação, como a velocidade de solidificação e a taxa de resfriamento, o que aproxima tal método experimental da realidade dos diversos processos industriais envolvendo solidificação de metais, quais sejam: fundição em areia, fundição sob pressão, fundição estática, lingotamento contínuo, soldagem, refusão a laser, etc.

O uso de técnicas experimentais de solidificação pode oferecer melhorias em propriedades e características de ligas metálicas. Por exemplo, em um trabalho desenvolvido por *Kaya et al.* [14] para ligas Al-Si solidificadas em forno estacionário, foi verificado que o aumento da velocidade de solidificação diminuiu o espaçamento entre as partículas de Si ( $\lambda_{Si}$ ), resultando em propriedades mecânicas superiores.

*Çadirli* [15] investigou as influências da taxa de resfriamento e da composição química na dureza e na resistência à tração das ligas Al-Cu (3%, 6%, 15%, 24% e 33% em peso) solidificadas direcionalmente sob condições estacionárias, utilizando um forno de solidificação direcional do tipo Bridgman. De acordo com os resultados experimentais, o espaçamento entre braços primários, secundários e o espaçamento eutético diminuiu tanto com o aumento de  $G_L$  para uma  $V_L$  constante quanto com o aumento de  $V_L$  para um  $G_L$  constante. Com o aumento do teor de Cu e da taxa de resfriamento, o valor de dureza aumentou de 43 kg/mm<sup>2</sup> para 341 kg/mm<sup>2</sup>. Além disso, com o aumento do teor

de cobre e da taxa de resfriamento, o limite de resistência à tração aumentou de 107 MPa para 312 MPa, e a deformação à fratura diminuiu. O efeito do teor de Cu a uma taxa de resfriamento constante mostrou-se mais eficiente na dureza e no limite à tração das ligas estudadas do que a influência da taxa de resfriamento, considerando teor de Cu constante. Assim, tanto a taxa de resfriamento quanto a composição desempenham um papel fundamental para uma boa combinação de microestrutura e propriedades mecânicas em ligas na condição solidificada.

Para alcançar combinações de propriedades únicas, incluindo melhora na resistência ao calor e à fadiga, melhor capacidade de amortecimento, condutividade elétrica e térmica otimizadas e reduzida taxa de desgaste têm sido desenvolvidos tanto a microestrutura quanto o processamento de ligas metálicas. Oportunidades para uma variedade de novas aplicações para ligas de alumínio são viabilizadas pela busca constante e melhoria destas propriedades, as quais não são alcançadas com a utilização de ligas convencionais.

Ligas à base de Al-Si têm sido cada vez mais usadas como substitutos potenciais para algumas aplicações onde os aços ainda são usados, principalmente em vista da redução de peso e maior resistência à corrosão. Em relação às crescentes aplicações dessas ligas nas indústrias automotiva e aeronáutica, o fator peso está diretamente relacionado à eficiência energética, considerando que ligas de Al são aproximadamente três vezes menos densas que o aço [16, 17].

Embora ligas Al-Si e Al-Cu tanto binárias quanto modificadas com Mg e Zn [18–24] sejam material de estudo não somente ao longo dos últimos anos como nos dias de hoje, poucos estudos sistemáticos de solidificação em ligas à base de Al modificadas com Prata (Ag) foram realizados. Como estudo sistemático entende-se a realização de avaliação microestrutural com ampla gama de microestruturas (escalas e morfologias) e correlação dos parâmetros extraídos da microestrutura com parâmetros de processo como velocidade de solidificação e taxa de resfriamento.

O enfoque relacionado a estudos sobre ligas à base de Al com adições de Ag têm sido em tratamentos térmicos de homogeneização e precipitação [25,

26]. Também existem alguns trabalhos com abordagem em processos de deformação plástica severa, seguida de tratamento térmico, tendo em vista a busca de incremento na resistência mecânica associado ao refino de grão e formação de precipitados [27]. Os trabalhos relacionados ao sistema Al-Si e adições de Ag em ligas de Al presentes na literatura - correlatos às propriedades mecânicas e de corrosão - se referem basicamente a amostras submetidas a tratamentos térmicos. Trabalhos relativos à microestrutura e propriedades no estágio anterior ao processo de tratamento térmico, isto é, o estágio de transformação líquido/sólido, são inexistentes.

A Ag, embora seja um elemento de custo elevado, em pequenas adições em ligas de Al pode contribuir para melhoria de propriedades de interesse. Duarte *et al.* [28] inseriram Ag em ligas Al-Cu e observaram resultados positivos atribuídos principalmente à formação da fase metaestável  $Ag_3Al$  na condição solidificada, com uma distribuição homogênea das fases  $Ag_3Al + CuAl_2$  devido ao refino dendrítico provocado pela adição de Ag. Essa adição resultou em uma melhoria significativa das propriedades mecânicas de tração.

Mamala *et al.* [29], adicionaram pequenas quantidades de Ag em Al usado em cabos condutores de energia elétrica e verificaram aumento da capacidade de carga de corrente do condutor, sem redução nas demais propriedades macroscópicas.

## 1.1 Justificativa

Ligas hipoeutéticas Al-Si são conhecidas por exibir características favoráveis tais como excelente fluidez, boa resistência à corrosão, ao desgaste e mecânica, e soldabilidade. A composição química (eventual adição de terceiros elementos) e o histórico de solidificação irão determinar fortemente a microestrutura dessas ligas. Dependendo da composição, velocidade de solidificação e do histórico térmico, podem ser formadas em proporções variadas estruturas dendríticas da fase rica em Al e eutético irregular ou regular complexo. O espaçamento eutético é controlado pela velocidade de solidificação, podendo

ter um efeito significativo sobre as propriedades mecânicas e químicas da liga Al-Si [30].

Os efeitos da adição de Ag em ligas binárias Al-Si, porém, ainda não são bem compreendidos, especialmente quando são destacadas características como morfologia de crescimento da fase  $\alpha$  rica em Al, prevalência de fases eutéticas e precipitações de fases intermediárias, segregação, etc. Ainda assim, de um modo geral, acredita-se que a Ag fique em solução sólida na matriz rica em Al [31], o que pode resultar em propriedades mecânicas superiores. Contudo, a solidificação de ligas Al-Si é amplamente conhecida do ponto de vista da análise microestrutural e dos parâmetros térmicos de solidificação em condições transientes de solidificação, quais sejam evoluções experimentais da velocidade de solidificação ( $V_L$ ) e da taxa de resfriamento ( $\dot{T}_L$ ), bem como estabelecimento de leis de crescimento dendrítico correlacionando parâmetros microestruturais e parâmetros térmicos de solidificação, conforme experimentos realizados por Goulart *et al.* [32].

Considerando a importância da previsão das microestruturas de solidificação de ligas de alumínio, e sua influência no desenvolvimento de ligas metálicas com propriedades otimizadas, é necessária uma melhor compreensão dos mecanismos envolvidos no crescimento dendrítico de ligas Al-Si-Ag.

Existem poucos trabalhos experimentais relacionados aos aspectos de solidificação de ligas Al-Si-Ag na literatura, porém, não se tem conhecimento de trabalhos deste âmbito, especialmente considerando resultados associados a solidificação sob condições transitórias de extração de calor. A literatura especializada em ligas de alumínio apresenta poucos exemplos ou quase nenhum, de investigações de ligas ternárias Al-Si-Ag quanto às microestruturas brutas de fusão, suas propriedades mecânicas e outras propriedades de aplicação, especialmente no âmbito de resultados obtidos em dispositivos refrigerados de solidificação.

A variação tanto do teor de Ag quando das taxas de resfriamento na avaliação de aspectos microestruturais decorrentes da solidificação de ligas binárias diluídas Al-Si ainda é uma tarefa a ser cumprida. Isso é essencial no aspecto de caracterizar de forma compreensiva o resultado da etapa de

solidificação. A motivação aqui é compreender aspectos da micromorfologia de predomínio da fase  $\alpha$ -Al nessas ligas na condição fundida, formação do constituinte eutético, solução sólida e levantamento de propriedades de aplicação, tais como resistência mecânica, ductilidade, resistividade elétrica e resistência à corrosão. Isso pode fornecer subsídios tanto para nichos de aplicação das ligas Al-Si quanto para programação de propriedades desejáveis nas etapas subsequentes de processamento.

Um nicho de interesse para estas ligas de estudo, baseia-se no mercado de ligas Al-Si fundidas que requerem alta condutividade elétrica [33]. Um exemplo é a liga A356. A aplicação mais importante com maior demanda para incremento na condutividade é de fabricação de cabeçotes de cilindros para motores de combustão interna. Como as temperaturas de trabalho atingem 250-300°C em regiões críticas do componente, alta condutividade térmica (e elétrica) é essencial para aumentar a capacidade de transporte de calor para fora dessas regiões. Isso porque a resistência mecânica deve ser preservada ao longo do tempo em tais condições de solicitação [34]. Outro componente automotivo que sofre condições similares e também necessita de incremento de condutividade é o cubo de roda. Outras potenciais aplicações podem envolver por exemplo ligas alternativas para trocadores de calor em habitações. Assim, as ligas Al-Si-Ag merecem ser investigadas concernentes às suas microestruturas e correlações com propriedades de interesse, tendo em vista o estabelecimento de comparações com os desempenhos observados em ligas comerciais baseadas no Al-Si.

Dessa forma, por meio do levantamento de inter-relações experimentais do tipo microestrutura vs. propriedades de aplicação de ligas Al-Si-Ag será possível estabelecer comparações com os desempenhos observados em ligas comerciais.

Trabalhos relativos à microestrutura e propriedades de ligas Al-Si com baixa concentração de Ag no estágio de transformação líquido/sólido, são inexistentes. Portanto, os seguintes teores de Ag foram definidos: 0,1%Ag e 2%Ag (% em peso). O contraste entre esses teores foi estabelecido de forma proposital para se conseguir resultados comparativos entre duas adições bem

distintas. No caso dos teores de Si, foi dada preferência à análise de concentrações típicas de ligas Al-Si comerciais: 5% e 10%Si, uma vez que é esperado que a condutividade elétrica diminua com aumento da fração eutética. No entanto, maiores frações de eutético resultam em maior resistência mecânica. As adições de Ag de 0,1% e 2% configuram-se como os limites máximo e mínimo adotados para as ligas aqui investigadas. Dessa forma, foram estudadas as ligas Al-5% Si, Al-5% Si-0,1% Ag, Al-5 %Si-2,0% Ag, Al-10% Si-0,1% Ag e Al-10% Si-2,0% Ag (% em peso). Estas ligas foram solidificadas de tal forma que haja uma amostragem significativa com ampla faixa de valores de espaçamento dendrítico secundário,  $\lambda_2$ .

Em função das grandes espessuras que caracterizam a maioria das peças fundidas com emprego de ligas à base de Al-Si, a corrosão é frequentemente negligenciada. Como resultado, as características de corrosão de ligas Al-Si-x não foram estudadas tão completamente quanto aquelas de ligas de trabalhadas mecanicamente ou tratadas termicamente. Porém, considerando as demandas atuais e futuras relacionadas à redução de peso e às demandas econômicas de fabricação no setor automotivo, a redução da espessura é uma necessidade, o que torna o problema da corrosão cada vez mais priorizado.

Em uma pesquisa realizada na base de dados *Web of Science* foi possível identificar artigos publicados em periódicos, assim como analisar os registros do número de publicações nos últimos anos (contendo os termos da busca conforme indicado na legenda da Figura 1.1). Os resultados mostram um crescente interesse científico e tecnológico em ligas do sistema Al-Si e suas propriedades. Os termos utilizados na busca foram: microestrutura, solidificação, Al-Si, propriedades de tração, condutividade ou resistividade e corrosão. Vale ressaltar que a barra relacionada ao ano 2021 não corresponde a sua totalidade, uma vez que o ano ainda estava em curso quando da extração dos dados.

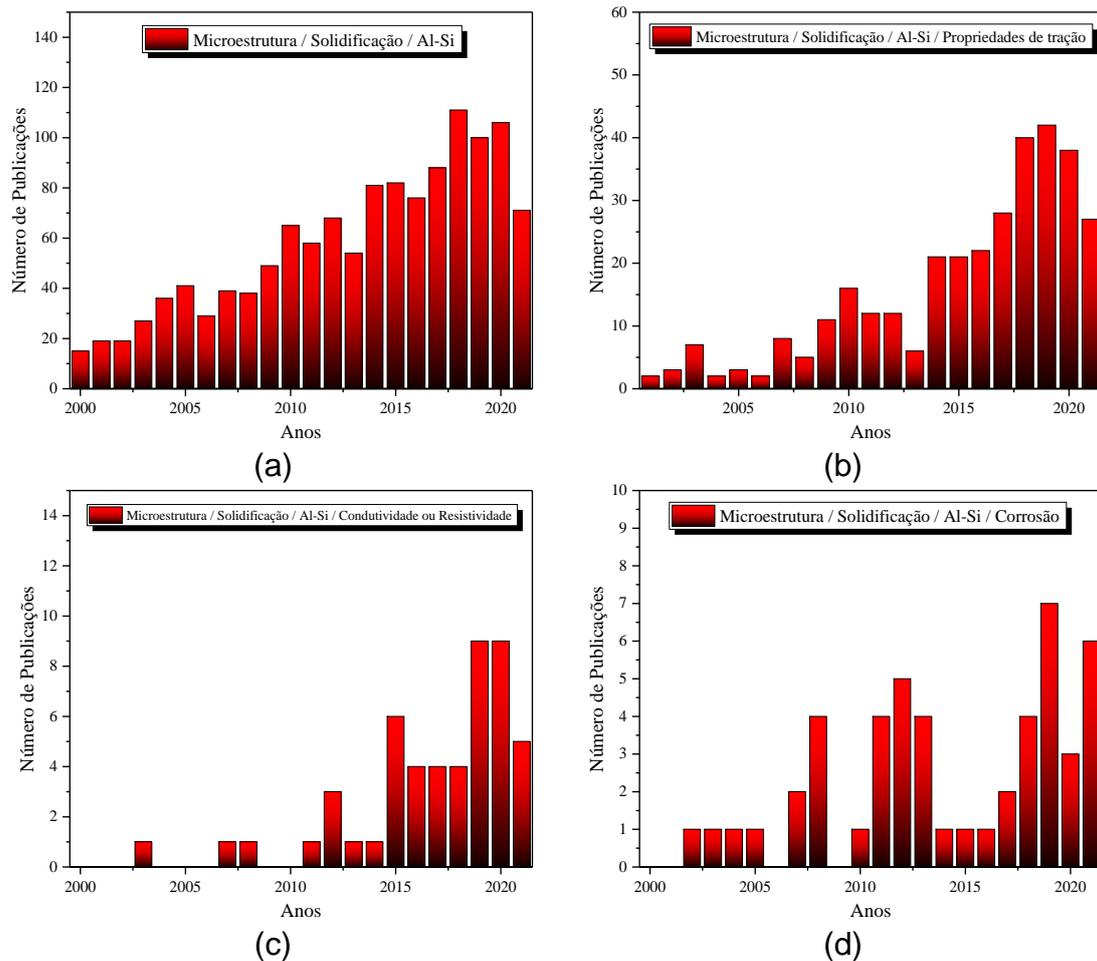


Figura 1.1 - Número de publicações geradas nos últimos anos utilizando as palavras-chave: (a) microestrutura, solidificação e Al-Si, (b) microestrutura, solidificação, Al-Si e propriedades de tração (c) microestrutura, solidificação, Al-Si, condutividade ou resistividade e (d) microestrutura, solidificação, Al-Si, corrosão.

## 1.2 Objetivos

O objetivo do presente trabalho foi avaliar os efeitos da variação de Ag, da variação de Si e da taxa de resfriamento na escala de crescimento dendrítico de ligas Al-Si-Ag, ou seja,  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ , e compreender a consequência desses fatores em propriedades de aplicação de interesse em aplicações envolvendo Al-Si, quais sejam: resistência mecânica, ductilidade, condutividade elétrica e resistência à corrosão.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Estruturas de Solidificação e Conexão com as Variáveis Térmicas

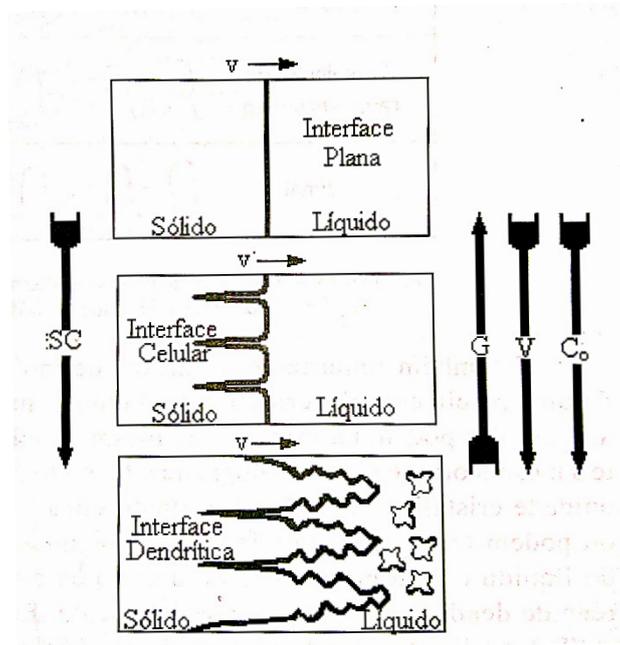
A forma da interface entre o sólido e o líquido (S/L) irá definir as microestruturas resultantes do processo de solidificação. A interface deveria permanecer plana em condições ideais, porém alterações que ocorrem durante a solidificação nos parâmetros constitucionais e térmicos do sistema metal/molde provocam a instabilidade dessa interface, afetando as morfologias microestruturais.

Esta interface é resultado da relação entre  $G_L$ -gradiente térmico/ $V_L$ -velocidade de solidificação e composição química. A velocidade de solidificação ( $v$ ), para uma frente macroscopicamente plana de solidificação, é a taxa na qual a interface S/L avança, e no caso de ligas metálicas,  $v$  pode ser denominado como velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ), cuja solidificação refere-se a uma temperatura *liquidus* ( $T_L$ ). Durante a solidificação há uma diferença de temperatura entre o sólido e o líquido na interface, assim como em zonas distintas do líquido imediatamente a frente dessa interface, originando um gradiente térmico ( $G_L$ ) no líquido e possibilitando o fluxo de calor de região mais quente para a região mais fria. A taxa de resfriamento ( $\dot{T}_L$ ) é o “ritmo” em que a temperatura na interface decai ou pode ser explicada como a inclinação da curva de resfriamento, no momento da passagem da frente de solidificação pela temperatura *liquidus* [8].

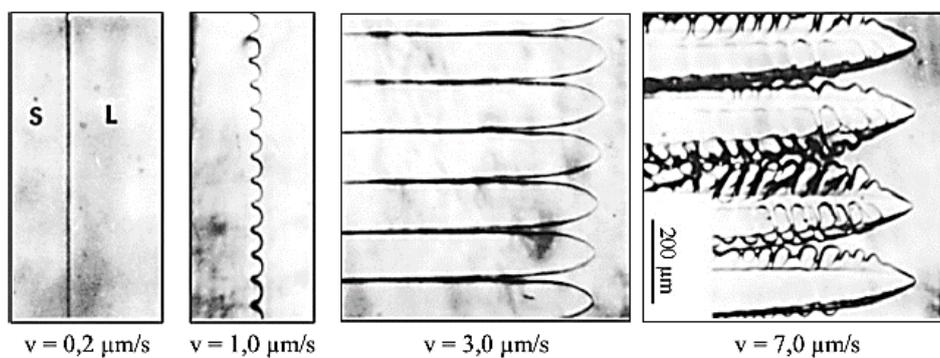
A frente de solidificação pode passar da forma planar para morfologias celular e dendríticas, com a alteração de parâmetros térmicos do sistema metal/molde. O soluto ou o solvente é segregado, o que acaba provocando uma distribuição não uniforme no líquido imediatamente a frente da interface, originando a instabilidade desta e fazendo com que haja acúmulo de solvente ou soluto à frente da interface sólido-líquido, favorecendo a nucleação, o que gera maior instabilidade, sendo tal fenômeno conhecido como super-resfriamento constitucional (SRC) [8].

Por ordem crescente de valores de SRC, são denominadas morfologias como sendo: planar, celular e dendrítica. As Figuras 2.1a e 2.1b mostram como

essas variáveis térmicas influenciam na formação das morfologias de solidificação.



(a)



(b)

Figura 2.1 - a) Representações esquemáticas da atuação das variáveis térmicas na formação das estruturas de solidificação [8] e b) Mudança de morfologia na interface sólido/líquido em função da velocidade de solidificação, para composto orgânico (composto análogo as ligas metálicas: ácido pivalico-0,076% etanol) solidificado unidirecionalmente com  $G_L = 2,98 \text{ }^\circ\text{C/mm}$  [35].

Muito importantes para a caracterização microestrutural e consequente estudo dos efeitos das condições de solidificação sobre essa estrutura

resultante, são as distâncias entre os centros de células, ramificações primárias e de ramificações de maiores ordens, definidas como espaçamentos intercelulares e interdendríticos. A Figura 2.2 exemplifica a identificação dos espaçamentos como sendo espaçamentos dendríticos primários ( $\lambda_1$ ), secundários ( $\lambda_2$ ) e terciários ( $\lambda_3$ ) [36, 37].

As propriedades mecânicas de uma determinada liga metálica podem ser influenciadas, por sua vez, pela aplicação de altas taxas de resfriamento conferindo espaçamentos microestruturais reduzidos [38].

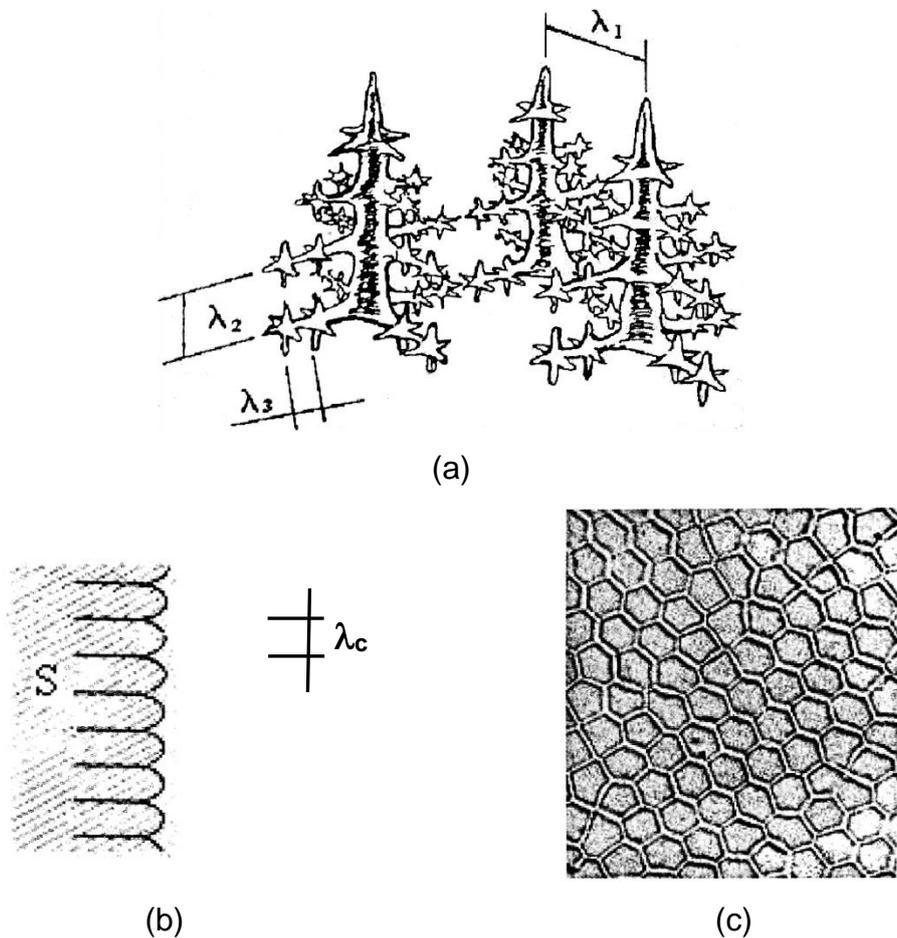


Figura 2.2 - (a) Representação dos espaçamentos dendríticos primários, secundários e terciários; (b) Esquema do desenvolvimento de uma interface celular e (c) interface celular de uma liga diluída do sistema Pb-Sn (adaptado de [8]).

O crescimento de células e dendritas em peças fundidas pode ser estudado através da análise de estruturas brutas obtidas a partir de dispositivos de solidificação unidirecional. Para examinar a influência das variáveis térmicas sobre os espaçamentos celulares e dendríticos primários e secundários, modelos teóricos, fundamentados nesses sistemas de solidificação [10, 13, 37, 39–41] foram desenvolvidos. Somente os modelos de Hunt-Lu e Bouchard-Kirkaldy foram elaborados para espaçamentos interdendríticos primários em condições de solidificação em regime transiente de extração de calor, sendo que os demais disponíveis na literatura são para regime estacionário de fluxo de calor. De forma generalizada, estes estudos demonstram relações entre parâmetros estruturais e as variáveis térmicas de solidificação, representados na Equação 2.1:

$$(\lambda_c, \lambda_1, \lambda_2) = c(G_L, v_L, \dot{T})^{-b} \quad (2.1)$$

As Tabelas 2.1 e 2.2 apresentam alguns estudos experimentais realizados em ligas binárias e ternárias de Al solidificadas em regime transiente de extração de calor. De acordo com a microestrutura formada, foram derivadas equações experimentais dos espaçamentos celular e dendríticos em função da taxa de resfriamento e da velocidade de solidificação.

Tabela 2.1 - Relações experimentais do tipo espaçamento dendrítico/celular vs. taxa de resfriamento ( $\dot{T}_L$ ) para diferentes ligas binárias de Al.

Ligas Binárias				
Sistema	Espaçamento	Composição	Equação	Referência
Al-Si	$\lambda_1$	Al-5%Si	$\lambda_1=220.\dot{T}_L^{-0,55}$	Rosa <i>et al.</i> , 2007
	$\lambda_3$	Al-7%Si	$\lambda_3=18.\dot{T}_L^{-0,55}$	
		Al-9%Si		
Al-Fe	$\lambda_c$	Al-0,5%Fe	$\lambda_c=31.\dot{T}_L^{-0,55}$	Goulart, 2010
		Al-1,0%Fe		
		Al-1,5%Fe		
Al-Cu	$\lambda_1$	Al-4%Cu	$\lambda_1=235.\dot{T}_L^{-0,55}$	Faria, 2015
	$\lambda_2$		$\lambda_2=42.\dot{T}_L^{-1/3}$	
	$\lambda_3$		$\lambda_3=39.\dot{T}_L^{-0,55}$	

Al-Ag	$\lambda_1$	Al-2,3%Ag Al-4,5%Ag	$\lambda_1=185.\dot{T}_L^{-0,55}$ $\lambda_1=105.\dot{T}_L^{-0,55}$	Duarte, 2016
	$\lambda_2$	Al-2,3%Ag Al-4,5%Ag	$\lambda_2=9,4.\dot{T}_L^{-1/3}$ $\lambda_2=17,5.\dot{T}_L^{-1/3}$	
Al-Mg	$\lambda_1$	Al-3%Mg	$\lambda_1=126.\dot{T}_L^{-0,55}$	Brito, 2016
	$\lambda_2$		$\lambda_2=28.\dot{T}_L^{-1/3}$	
	$\lambda_3$		$\lambda_3=20,5.\dot{T}_L^{-0,55}$	
Al-Si	$\lambda_1$	Al-11%Si	$\lambda_1=405.\dot{T}_L^{-0,55}$	Kakitani, 2017
	$\lambda_2$		$\lambda_2=19,2.\dot{T}_L^{-1/3}$	
	$\lambda_3$		$\lambda_3=21,8.\dot{T}_L^{-0,55}$	

Tabela 2.2 - Relações experimentais do tipo espaçamento dendrítico vs. taxa de resfriamento para diferentes ligas ternárias de Al.

Ligas ternárias				
Sistema	Espaçamento	Composição	Equação	Referência
Al-Fe-Ni	$\lambda_c$	Al-1Fe-1Ni	$\lambda_c=39.\dot{T}_L^{-0,55}$	Canté <i>et al.</i> , 2013
Al-Ag-Cu	$\lambda_1$	Al-4%Ag-4%Cu	$\lambda_1=235.\dot{T}_L^{-0,55}$	Faria, 2015
	$\lambda_2$		$\lambda_2=42.\dot{T}_L^{-1/3}$	
	$\lambda_3$		$\lambda_3=47,5.\dot{T}_L^{-0,55}$	
Al-Mg-Si	$\lambda_1$	Al-3%Mg-1%Si	$\lambda_1=126.\dot{T}_L^{-0,55}$	Brito, 2015
	$\lambda_2$		$\lambda_2=28.\dot{T}_L^{-1/3}$	
	$\lambda_3$		$\lambda_3=20,5.\dot{T}_L^{-0,55}$	
Al-Ag-Cu	$\lambda_1$	Al-4,5Ag-4,5Cu	$\lambda_1=235.\dot{T}_L^{-0,55}$	Duarte, 2016
	$\lambda_2$		$\lambda_2=42.\dot{T}_L^{-1/3}$	
	$\lambda_3$		$\lambda_3=47,5.\dot{T}_L^{-0,55}$	
Al-Mg-Fe	$\lambda_1$	7,0Mg-1,5Fe	$\lambda_1=170.\dot{T}_L^{-0,55}$	Gomes, 2017
		1,2Mg-1,5Fe	$\lambda_1=82,9.\dot{T}_L^{-0,55}$	
Al-Si-Ni	$\lambda_1$	11Si-5Ni	$\lambda_1=405.\dot{T}_L^{-0,55}$	Kakitani, 2017
	$\lambda_2$		$\lambda_2=10,8.\dot{T}_L^{-1/3}$	
	$\lambda_3$		$\lambda_3=9,9.\dot{T}_L^{-0,25}$	
Al-Si-Cu	$\lambda_1$	Al-11Si-3Cu	$\lambda_1=265.\dot{T}_L^{-0,55}$	Donadoni, 2018
		Al-11Si-4,5Cu	$\lambda_1=500.\dot{T}_L^{-0,55}$	
	$\lambda_3$	Al-11Si-3Cu	$\lambda_3=12.\dot{T}_L^{-1/4}$	
		Al-11Si-4,5Cu	$\lambda_3=17.\dot{T}_L^{-1/4}$	

As equações experimentais propostas são funções do tipo potência, conforme as Equações 2.2 e 2.3:

$$\lambda = A. \dot{T}_L^x \quad (2.2)$$

e,

$$\lambda = B. V_L^y \quad (2.3)$$

cujos valores  $A$  e  $B$  são obtidos pela curva de ajuste gráfico dos pontos experimentais, e  $x$  e  $y$  são expoentes previamente estabelecidos. No caso dos espaçamentos celular, dendrítico primário e terciário,  $x$  e  $y$  são tipicamente estipulados como sendo -0,55 e -1,1, respectivamente, e para o espaçamento dendrítico secundário, os valores de  $x$  e  $y$  são -1/3 e -2/3, respectivamente.

## 2.2 Ligas Hipoeutéticas Al-Si: Características e Propriedades

Ligas fundidas em alumínio-silício constituem 85% a 90% da produção total de peças baseadas em alumínio. Ligas contendo adições de silício como elemento de liga principal apresentam características tais como excelente fluidez, boa resistência à corrosão e boa usinabilidade [42].

Um eutético formado entre o alumínio e o silício é a principal característica, e o teor de silício do eutético está em torno de 11,5-12% em peso de Si conforme mostrado nas Figuras 2.3 e 2.4. As ligas Al-Si são divididas em três grupos: ligas hipoeutéticas com o teor entre 5 e 10% em peso de Si, ligas eutéticas com o teor de 11-13% em peso de Si, e ligas hipereutéticas, com teores de silício entre 14 e 20% em peso [35, 43, 44].

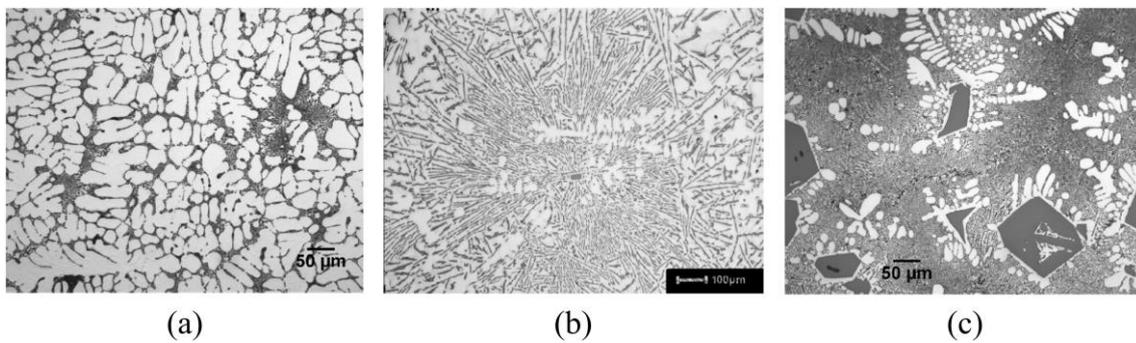


Figura 2.3 - Microestruturas Al-Si: (a) Liga hipoeutética alumínio silício (7,12% Si), (b) liga eutética alumínio silício (12% Si), (c) liga hipereutética alumínio silício (19,8% Si) (adaptado de [43]).

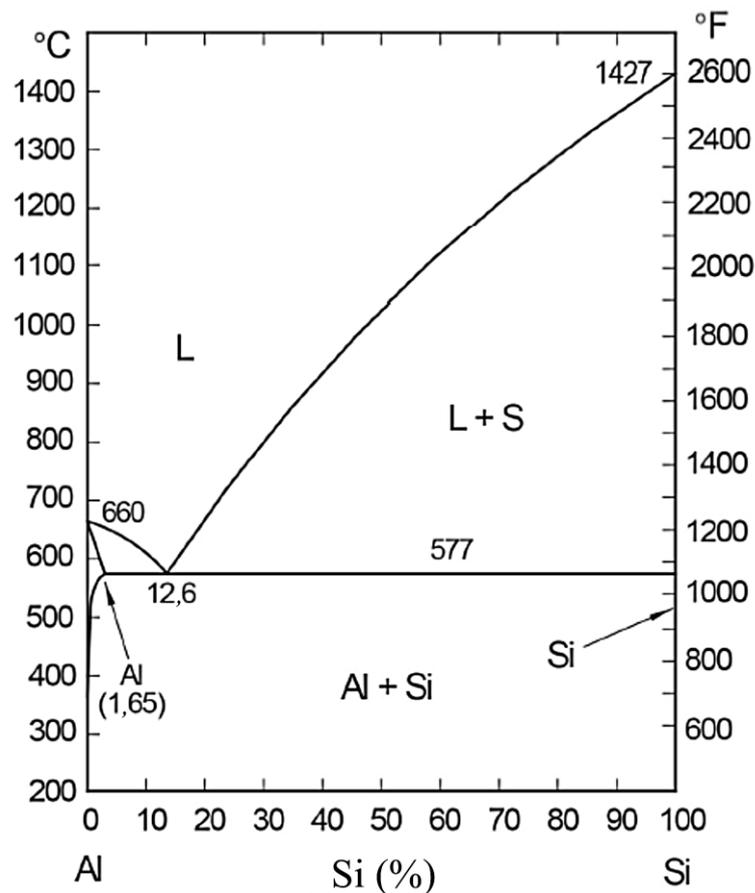


Figura 2.4 - Diagrama de fases Al-Si (adaptado de [44]).

A microestrutura do sistema Al-Si é conhecida pelo formato acicular do silício compondo a estrutura eutética e pelo arranjo dendrítico presente nas ligas hipoeutéticas. Nas ligas hipereutéticas, o cristal primário de silício contribui para

melhorar a resistência ao desgaste, porém, grandes frações de Si primário acarretam na redução da ductilidade, tenacidade e resistência à fadiga em alta temperatura. Isto deve-se à fragilidade do Si [38]. A diferença microestrutural ocasionada pela adição de Si em ligas solidificadas unidirecionalmente em regime transiente de extração de calor pode ser observada na Figura 2.5. É possível observar que com o aumento de teor de Si, a fração do eutético aumenta e as dendritas tornam-se mais refinadas e ramificadas. Além disso, observa-se que os cristais primários de Si se precipitam na composição hipereutética [38].

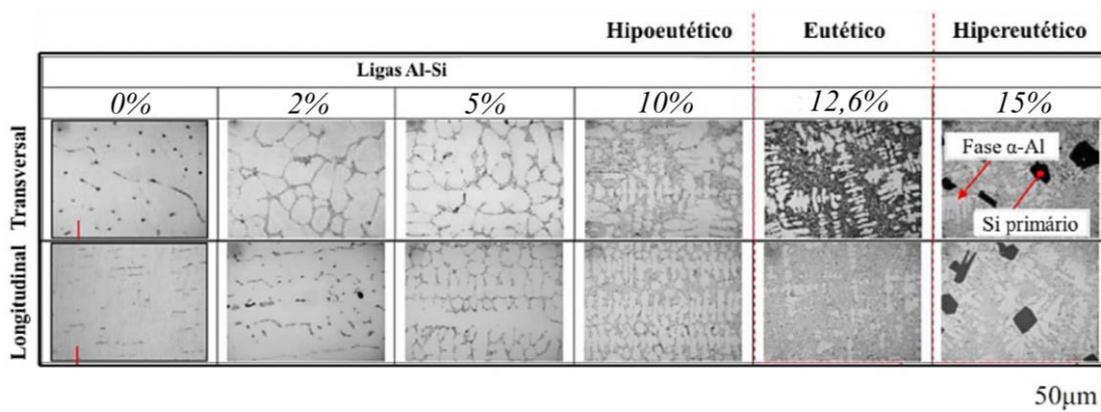


Figura 2.5 - Variação das microestruturas das ligas Al-Si conforme concentração de Si [38].

Segundo Tiedje *et al.* [45] e Liao *et al.* [46], cristais primários de silício podem ser encontrados em ligas hipoeutéticas e eutéticas. Durante a solidificação, a taxa de resfriamento aplicada influencia a quantidade e o tamanho dos cristais primários de Si, enquanto que a redistribuição de soluto é um importante mecanismo para explicar a formação. Quando a concentração de Si rejeitado pelo Al excede a concentração eutética e, devido ao átomo de Si possuir facilidade em segregar e formar aglomerados, a fase primária de Si tende a precipitar em conjunto com a fase  $\alpha$ -Al [47].

A velocidade de solidificação, dentre os parâmetros térmicos de solidificação  $G_L$ ,  $V_L$  e  $\dot{T}_L$ , pode controlar a morfologia da fase Si eutética. Conforme pode ser observado na Figura 2.6, para baixos valores de  $V_L$ , o silício tem o formato de placas irregulares, *flakes*, passando por uma transição

placas/fibras com o aumento de  $V_L$ , até ser totalmente fibroso em altas velocidades [38].

Hosch *et al.* [48], utilizando solidificação em forno tipo Bridgman, estimaram que a transição morfológica ocorre gradativamente para velocidades entre 100 a 950  $\mu\text{m/s}$ . Foram observados melhores resultados em propriedades mecânicas, com o aumento de  $V_L$  e conseqüente diminuição do espaçamento entre as partículas de Si ( $\lambda_{\text{Si}}$ ) [14]. O espaçamento entre as placas é maior quando comparado com as fibras, portanto, maior dureza e resistência à tração são obtidas para o material com morfologia fibrosa [49, 50].

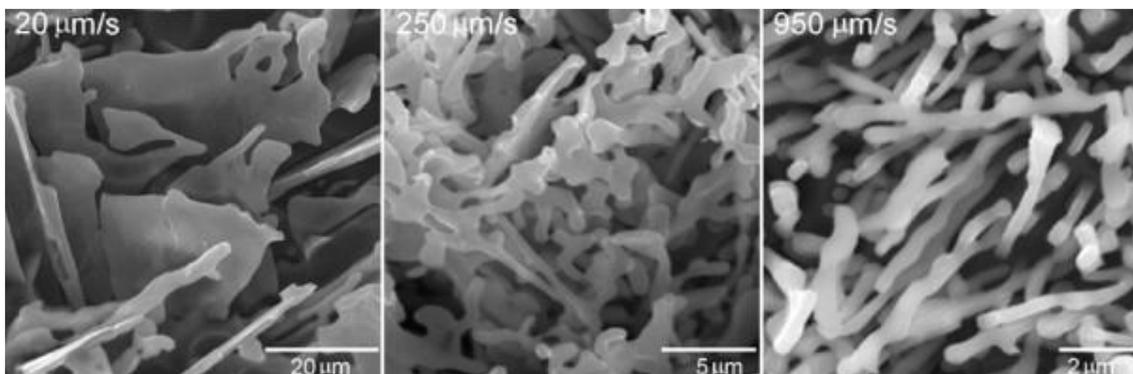


Figura 2.6 - Alteração da morfologia do Si eutético conforme velocidade de solidificação [38].

O espaçamento entre os braços dendríticos nas ligas hipoeutéticas pode ser o principal fator a exercer influência nas propriedades mecânicas quando relacionado ao  $\lambda_{\text{Si}}$ . De acordo com Cruz *et al.* [51], estes autores investigaram que o limite de resistência à tração (LRT), limite de escoamento e deformação à fratura aumentaram com a diminuição do espaçamento dendrítico primário para ligas com composição de 3 a 5% em peso de Si.

Goulart *et al.* [32] encontraram resultados semelhantes para composições de 5 e 9% em peso de Si, justificando o aumento do LRT em função da redução no espaçamento dendrítico secundário. Como o aumento da taxa de resfriamento ou da velocidade de solidificação reduz o espaçamento entre os braços dendríticos, propriedades otimizadas podem ser alcançadas mediante ajuste dos parâmetros térmicos de solidificação [14, 52].

Portanto, as propriedades mecânicas das ligas Al-Si são dependentes da morfologia, tamanho e distribuição do silício, e para composições hipoeutéticas, o espaçamento dendrítico também exerce influência.

Além da influência nas propriedades mecânicas, existem trabalhos na literatura que mostram como a morfologia do silício pode também afetar outras propriedades das ligas de Al-Si, tais como, a condutividade elétrica e térmica do metal. Mulazimoglu *et al.* [53] investigaram e explicaram em termos das variações de microestrutura as alterações na condutividade elétrica em %IACS (“International Annealed Copper Standard”) de ligas fundidas Al-Si, considerando teores na faixa de 2 a 12,6% em peso de Si além de adições de Sr (0,03% em peso). As ligas contendo Sr exibiram uma maior condutividade elétrica do que as ligas sem adição de Sr, e esta diferença na condutividade aumentou com o aumento dos teores de Si e Mg e com a diminuição da taxa de resfriamento. Foi demonstrado que esta diferença é devido às alterações das características microestruturais do silício eutético após a modificação. As Figuras 2.7a e 2.7b mostram a influência da taxa de resfriamento, do teor de Si e da adição de Sr na condutividade das ligas examinadas. Já as Figuras 2.8a e 2.8b exibem o efeito da taxa de resfriamento na microestrutura de uma liga Al-10%Si não modificada.

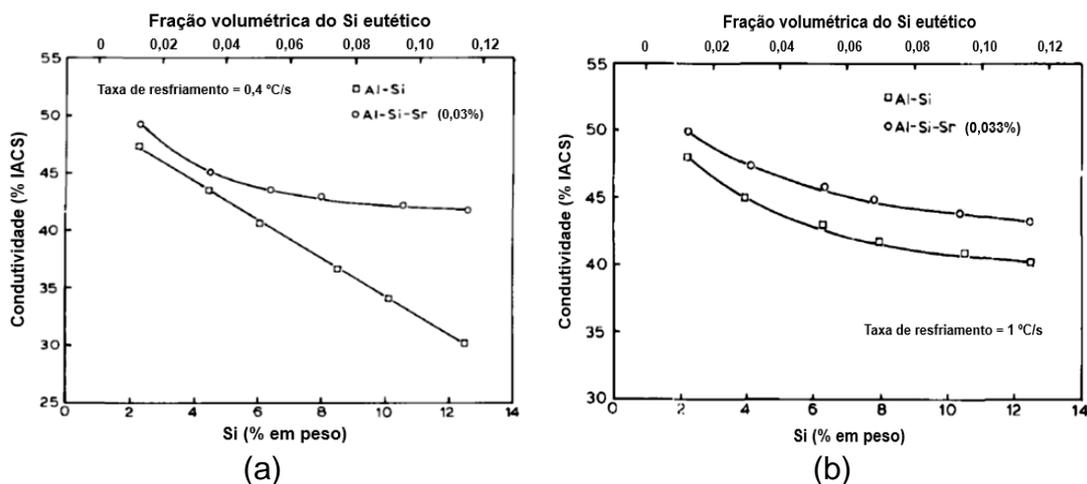


Figura 2.7 - (a) Variação da condutividade elétrica em temperatura ambiente das ligas Al-Si e Al-Si-Sr com o aumento do teor de Si e (b) condutividade elétrica em temperatura ambiente das ligas Al-Si e Al-Si-Sr resfriadas a uma taxa de 1 °C/s (adaptado de [53]).

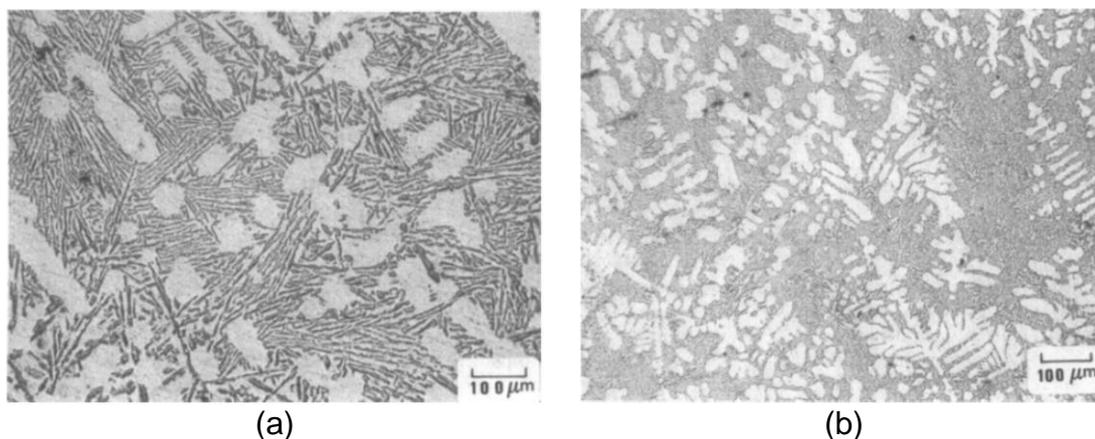
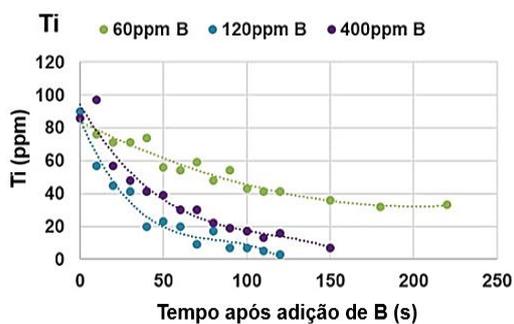
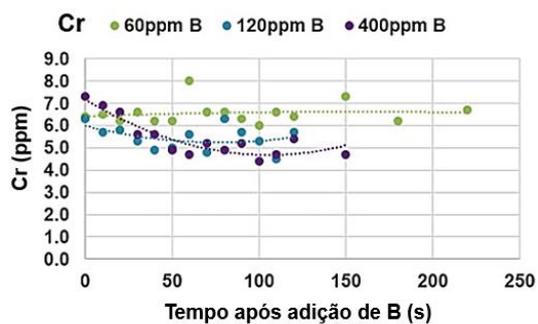


Figura 2.8 - Efeito da taxa de resfriamento na microestrutura de uma liga Al-10% em peso de Si não modificada: (a) taxa de resfriamento =  $0,4 \text{ }^{\circ}\text{C/s}$  e (b) taxa de resfriamento =  $1 \text{ }^{\circ}\text{C/s}$  (adaptado de [53]).

Outro importante trabalho foi desenvolvido por Saito *et al.* [33], onde estes autores investigaram a condutividade elétrica em ligas comerciais AlSi7Mg (A356). Para maximizar a condutividade destas ligas, foram considerados aspectos metalúrgicos, tais como: evitar adições de Ti, remover elementos como Ti, V, Zr e Cr, modificar e esferoidizar a microestrutura do Si eutético; e facilitar a formação dos precipitados Mg-Si. A adição de uma liga mestre contendo B (Al-8%B) foi realizada para formação de diboretos  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{CrB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$  e  $\text{VB}_2$ . Três diferentes teores de B, 60, 120 e 400 ppm foram adicionados ao banho. Amostras foram retiradas dos lingotes e a análise química foi realizada por espectroscopia por emissão óptica. A Figura 2.9 mostra os resultados obtidos referentes a remoção do Ti, Cr, Zr e V em função do tempo após as adições de B.



(a)



(b)

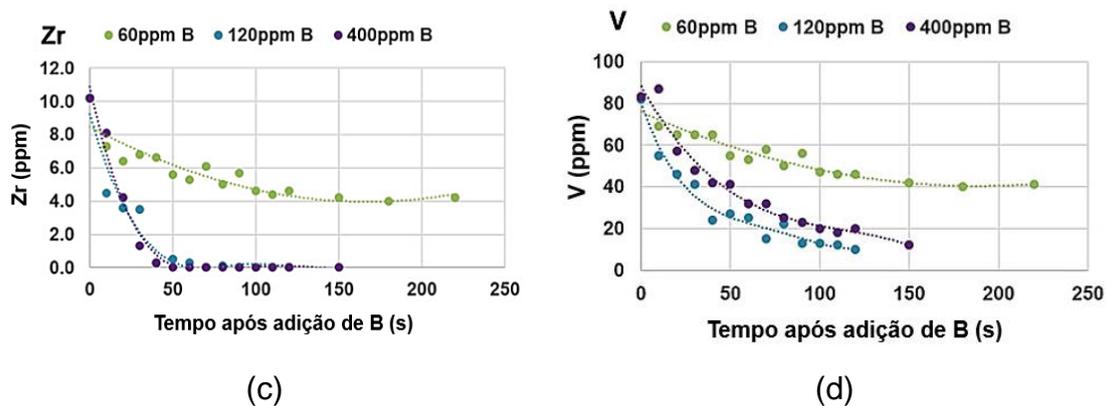


Figura 2.9 - Remoção de (a) Ti, (b) Cr, (c) Zr e (d) V em função do tempo após adição de uma liga-mãe Al-8%B com diferentes teores de B, 60, 120 e 400 ppm (adaptado de [33]).

De acordo com os resultados mostrados na Figura 2.9, foi possível observar que a eficiência da remoção dependeu dos elementos a serem removidos e da quantidade adicionada de B. Os elementos Ti, Zr e V foram significativamente reduzidos após as adições de B. Adições de 60 ppm foram menos efetivas que adições de 120 e 400 ppm para a remoção dos elementos, mostrando que esta quantidade não foi suficiente para a remoção. A condutividade elétrica após as adições de 120 e 400 ppm de B foram maiores quando comparadas com aquelas após 60 ppm de adição. A Figura 2.10 ainda mostra uma comparação com uma liga comum de referência (AlSi7M0,3 com adições de 0,10% Ti e 1 kg/ton de AlTi3B1). As adições de B realizadas neste trabalho mostraram uma melhora significativa na condutividade elétrica. Foi possível observar que a liga de referência não tratada com adição de B e os resultados obtidos por espectroscopia por emissão óptica mostraram níveis similares de elementos como das ligas investigadas [33].

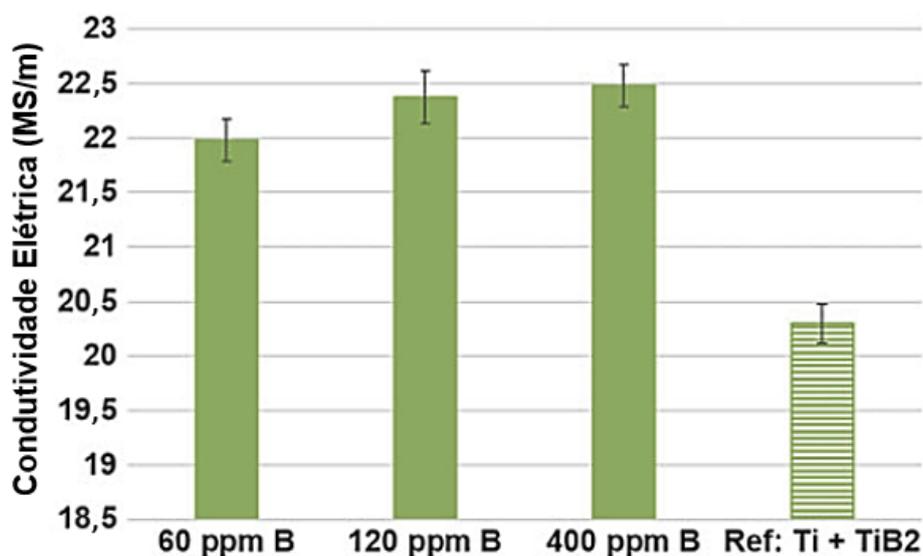


Figura 2.10 - Condutividade elétrica após tratamento realizado com adições de B. Como referência, a condutividade elétrica da liga AlSi7Mg0,3 com adições de 0,10%Ti e 1 kg/ton de AlTi3B1 também é mostrada (adpatado de [33]).

Muita atenção tem sido dada ao desenvolvimento de ligas Al-Si com boa condutividade térmica e alta resistência assegurando que componentes eletrônicos possam suportar cargas e dissipar o calor. Com este intuito, Weng *et al.* [54] relataram uma liga de Al-Si de alto desempenho com condutividade térmica de 169,3 W/m.K. Duas ligas Al-10% em peso de Si foram preparadas, sendo uma destas sem nenhuma adição de Sr e outra contendo 0,03% de Sr. As morfologias tridimensionais do Si eutético nas ligas foram observadas por microscopia eletrônica de varredura usando microscópio Phenon XL, conforme mostra a Figura 2.11.

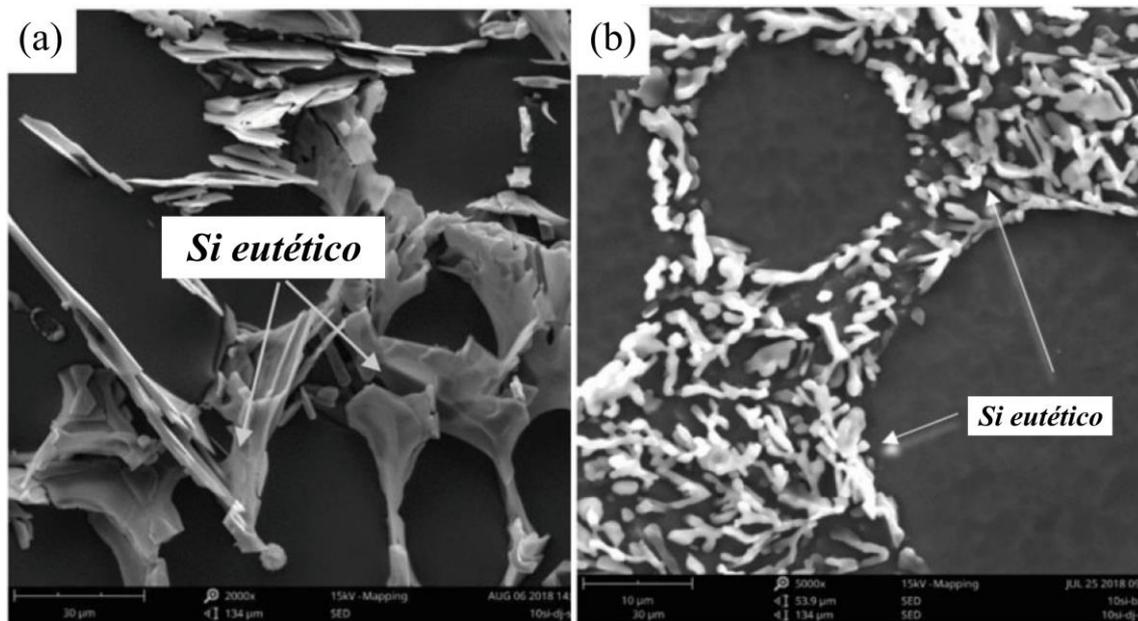


Figura 2.11 - Microestruturas tridimensionais obtidas através do MEV da liga Al-10%Si: (a) sem adição de Sr e (b) com adição de 0,03% de Sr (adaptado de [54]).

Para a medição da condutividade térmica das amostras retiradas de ambas as ligas, o equipamento NETZSCH LFA 467 foi utilizado. Os resultados são mostrados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Condutividade térmica das ligas Al-10%Si e Al-10%Si-0,03%Sr (condição bruta de fusão) (adaptado de [54]).

<b>Ligas experimentais</b>	<b>Condutividade térmica (W/m.k)</b>					
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Média
Al-10%Si	160,2	161,1	161,5	165,3	159,8	161,6
Al-10%Si-0,03%Sr	170,1	169,0	170,7	168,2	169,5	169,3

Em metais, elétrons são espalhados por dois processos principais, sendo: por imperfeições estáticas tais como defeitos de ponto, discordâncias e impurezas ou partículas de segunda fase; e espalhados por vibrações na rede (por exemplo, vibração térmica). Os elétrons livres na liga Al-10%Si movem-se livremente nos canais formados entre o alumínio primário e o silício eutético.

Assim sendo, o silício eutético lamelar mais grosseiro aumenta a probabilidade de espalhamento dos elétrons livres e então reduz o comprimento livre médio do elétron como pode ser visto na Figura 2.12a. A fase do silício eutético na liga contendo adição de Sr, conforme visto na Figura 2.12b (imagens obtidas por MEV), está notavelmente refinada pela modificação feita pelo Sr, e foi transformada da forma lamelar para fibrosa. Desta maneira, como pôde ser observado na Tabela 2.3, a condutividade térmica da liga Al-10%Si em condição fundida obteve um aumento de 161,6 para 169,3 W/m.k beneficiada pelo controle da morfologia do Si [54].

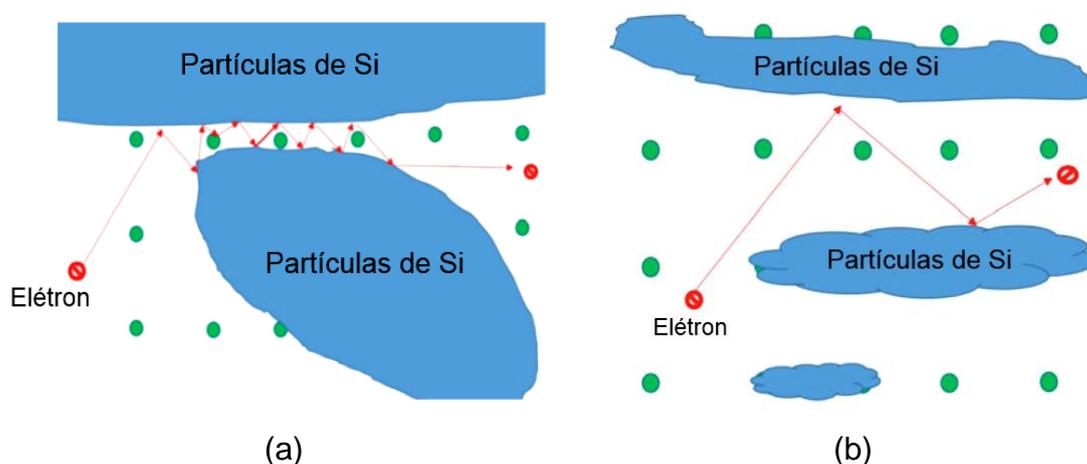


Figura 2.12 - Esquema mostrando o movimento dos elétrons livres das ligas Al-Si: (a) liga Al-10%Si e (b) liga Al-10%Si-0,02%Sr (adaptado de [54]).

As condutividades térmica e elétrica de ligas metálicas são consideravelmente afetadas não somente pelo aumento da concentração de elementos dissolvidos na matriz da liga, como também pela fração volumétrica de fases secundárias na microestrutura. De acordo com a literatura, a influência de fases secundárias irá depender de sua morfologia, tamanho e distribuição, ou seja, o controle microestrutural precisa ser fornecido com o objetivo de melhorar a condutividade [55, 56].

Silbernagel *et al.* [57] determinaram a resistividade elétrica da liga AlSi10Mg obtida pelo processo de manufatura aditiva e correlacionaram com os efeitos relacionados à direção de geração destas amostras. A resistividade média das amostras testadas foi de  $0,9 \times 10^{-7} \Omega.m$ . Também foi notado que a

natureza anisotrópica das amostras permitiu, em alguns casos, que a eletricidade se movesse mais facilmente nas regiões alongadas  $\alpha$ -Al, sendo que o número de vezes que ela passa pelas estruturas do Si é reduzida. Como o Si é um pobre condutor de eletricidade quando comparado com o Al, a eletricidade passando através de menos estruturas de Si estaria sujeita a menor resistência.

Um estudo desenvolvido por Wang *et al.* [58] investigou as microestruturas da liga Al-8%Si (com e sem modificação por Sr) produzidas com taxas de resfriamento da ordem de 46,2 °C/s a 234 °C/s. Os autores relataram que o efeito da taxa de resfriamento na condutividade térmica e elétrica das amostras modificadas e não modificadas foi oposto uma da outra. A Figura 2.13 mostra a condutividade elétrica em %IACS e a condutividade térmica em W/m.K calculada para as amostras modificadas e não modificadas sob diferentes taxas de resfriamento. Como resultado, enquanto a taxa de resfriamento aumentou de 46,2 °C/s para 234 °C/s, a condutividade térmica aumentou de 145,3 MS/m para 151,5 MS/m para a liga Al-8% Si sem modificação, ao passo que diminuiu de 187,5 MS/m para 176,7 MS/m para a caso da liga Al-8% Si modificada com Sr (ver Figura 2.13b). No caso da liga modificada isso foi explicado como sendo consequência do refinamento dos grãos, da diminuição do  $\lambda_2$  e do aumento da densidade de contornos de grãos, o que aumentou o efeito de dispersão dos elétrons, resultando em uma diminuição das condutividades térmica e elétrica.

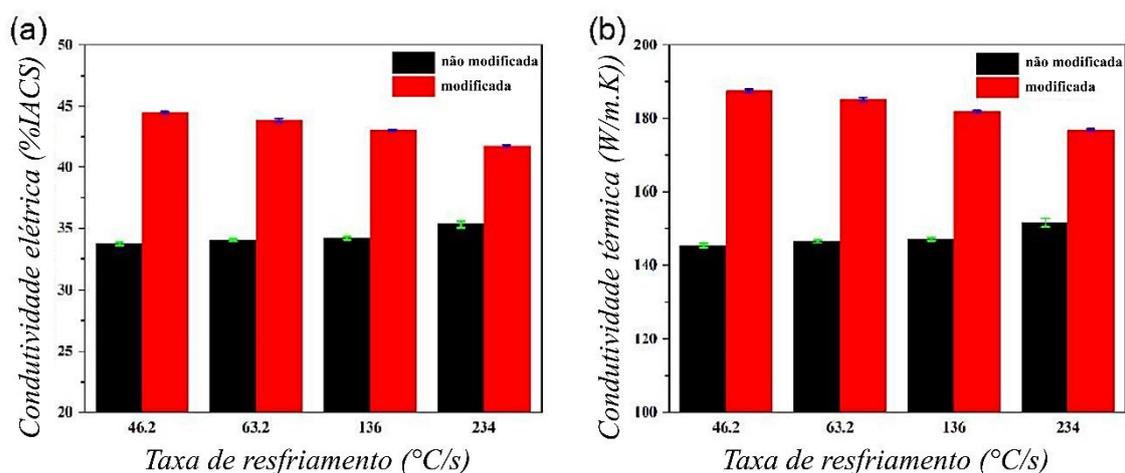


Figura 2.13 - Condutividade elétrica e térmica das amostras Al-8%Si (com e sem adição de Sr) em função da taxa de resfriamento: (a) condutividade elétrica em %IACS e (b) condutividade térmica em W/m.K (adaptado de [58]).

Embora a mesma situação ocorra em ligas não modificadas, já que o aumento da taxa de resfriamento tem um impacto significativo na morfologia e tamanho das partículas de Si, a mudança na condutividade térmica e elétrica parece depender principalmente da alteração morfológica das partículas de Si neste caso. Esta pesquisa pode fornecer referências de como a taxa de resfriamento afeta a microestrutura das ligas Al-Si (ver Figura 2.14) e como melhorar a condutividade térmica e elétrica das ligas hipoeutéticas Al-Si [58].

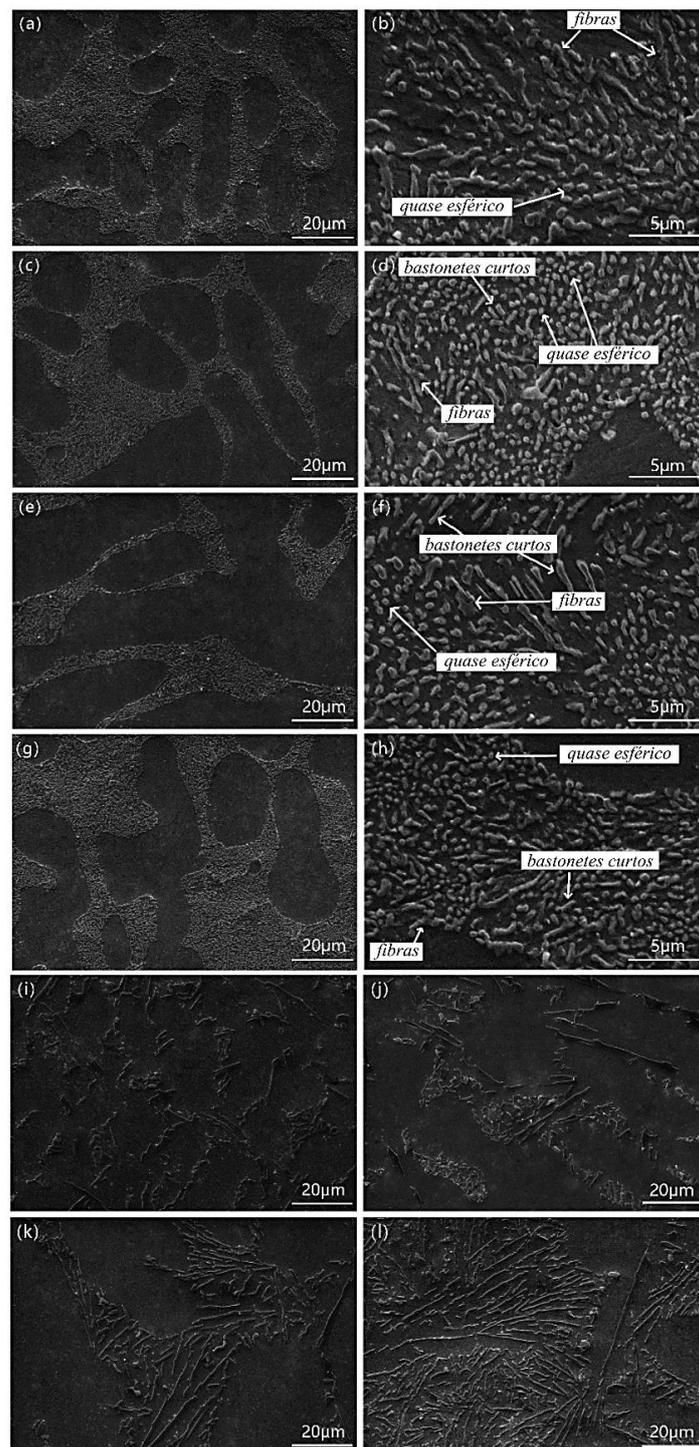


Figura 2.14 - Microestruturas obtidas por MEV mostrando morfologias do Si eutético em ligas Al-8% Si sob diferentes taxas de resfriamento: (a) Sr + 234 °C/s, (b) ampliação do Sr + 234 °C/s, (c) Sr + 136 °C/s, (d) ampliação do Sr + 136 °C/s, (e) Sr + 63,2 °C/s, (f) ampliação do Sr + 63,2 °C/s, (g) Sr + 46,2 °C/s, (h) ampliação do Sr + 46,2 °C/s, (i) 234 °C/s, (j) 136 °C/s, (k) 63,2 °C/s e (l) 46,2 °C/s (adaptado de [58]).

### 2.2.1 Ligas Empregadas em Veículos Elétricos

Durante as últimas décadas, as pessoas têm prestado grande atenção no aquecimento global e seu impacto ambiental devido a uma tendência crescente na mudança climática, que é reconhecida por causa do efeito estufa da combustão de gases de combustíveis fósseis. Uma das maiores fontes de poluição ambiental que pode causar graves problemas de saúde e aquecimento global são as emissões de gases dos automóveis [59]. Devido a este cenário, preocupações políticas e econômicas levaram a uma importante renovação no transporte elétrico [60–62]. Focado no desenvolvimento de diferentes abordagens devido à relação direta entre o consumo de combustível e a quantidade emitida de CO<sub>2</sub>, a aplicação de transmissões alternativas assume um papel especial pela indústria automotiva [63]. Combinado com fontes de energia sustentáveis no campo do transporte individual, veículos elétricos oferecem um grande potencial para a redução da emissão de CO<sub>2</sub>. Estão sendo realizadas extensas pesquisas conduzidas nestas áreas para melhorar o projeto e para combinar os diferentes componentes para trabalhar em conjunto [61, 64]. Além disso, para diminuir a quantidade de CO<sub>2</sub> emitido, a redução de peso e a devida construção de componentes mais leves são de grande importância. Como resultado da crescente demanda contínua por dinâmicas de condução e conforto, a pesquisa e o desenvolvimento de construções leves são empregados para o maior número possível de componentes [63]. Com base nestas exigências, as ligas Al-Si surgem como materiais fundamentais que podem atender aos requisitos necessários.

Ligas de Al que melhoram a dissipação de calor com o aumento da densidade de potência são necessárias nos sistemas de energia dos veículos elétricos modernos. A baixa dissipação de calor pode reduzir a eficiência operacional e diminuir a vida útil dos motores [65]. Por exemplo, ligas leves de Al, possuem características de alta resistência, condutividade adequada, boa plasticidade e excelente resistência à corrosão, e são principalmente utilizadas para a fabricação de carcaças de bateria que protegem os módulos da bateria, que normalmente estão localizados na parte inferior dos veículos elétricos [66].

Entretanto, desde a crescente demanda de melhoria da autonomia dos veículos elétricos, estes módulos de bateria estão aumentando e, como consequência, a dissipação de calor surgiu como um problema. Devido a isso, o desenvolvimento de novos materiais com características de condutância de calor e propriedades desejáveis são necessários. Alguns dos componentes dos veículos elétricos fabricados utilizando ligas de Al incluem a carcaça da bateria, carcaça da transmissão, carregador de bateria, controlador AC-DC, carcaça do controlador do motor, carcaça do motor de acionamento, carcaça do motor do limpador, entre outros.

Muitos componentes do motor de propulsão são fabricados pelo processo de fundição sob pressão (HPDC) em veículos modernos de transporte, tais como os blocos de motores ou as carcaças de câmbio. Uma das ligas de interesse em veículos elétricos é a liga A380, que pode ser aplicada no processo HPDC. No entanto, Chen *et al.* [65] demonstraram que a liga A380 utilizada no processo HPDC possui uma condutividade térmica de  $96 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , que é menos da metade da condutividade térmica do Al puro ( $\sim 230 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ). Assim sendo, esforços estão sendo feitos para desenvolver novas ligas de Al para componentes de veículos elétricos modernos a fim de melhorar sua dissipação de calor. Neste contexto, a possibilidade de incorporar Ag junto com a obtenção de microestruturas fundidas variadas permanecem indeterminadas em um esforço para equilibrar a condutividade e as propriedades mecânicas das ligas Al-Si com alto teor de silício (Si) para aplicações em veículos elétricos. Lumley *et al.* [67] demonstraram uma relação direta entre as condutividades térmica e elétrica para ligas Al-Si-Cu. A lei Wiedemann-Franz foi usada como base para apoiar esta relação.

Kim *et al.* [68] propuseram uma liga de Al alternativa para ser usada em componentes que requerem características de dissipação de calor para veículos elétricos. A composição da liga proposta varia entre 10 a 12% em peso de silício (Si), 0,5 a 0,8% em peso de ferro (Fe) e em torno de 0,3% em peso ou menos de impurezas. Os resultados demonstrados da liga fundida pelo processo de fundição sob pressão especificaram valores de condutividade térmica de 170

$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  ou superiores, o que corresponde cerca de 75% da condutividade térmica do Al puro.

Os resultados desta patente de Kim *et al.* [68] abrem um caminho interessante em perspectiva de novas ligas para veículos elétricos. Ligas alternativas com alta condutividade e resistência mecânica otimizada merecem maior foco de investigação. Como já é conhecido, os componentes de Al para veículos elétricos são principalmente fabricados com alto teor de Si, como por exemplo, as ligas AlSi10MgFe (9,0 a 11,0% em peso de Si), ENAC 43400 (9,0 a 11,0% em peso de Si) e A380 (7,5 a 9,5% em peso de Si). Mesmo assim, a possibilidade de novas ligas com propriedades superiores àquelas relacionadas com as ligas mencionadas deve ser destacada. O estudo de novas ligas envolve o conhecimento da microestrutura formada. Neste sentido, compreender o desenvolvimento de estruturas dendríticas com a redistribuição simultânea do soluto é de interesse significativo durante a solidificação da liga, porque estas características de solidificação são usualmente encontradas em muitos materiais de engenharia e possuem também um efeito significativo em ambos comportamentos mecânico, de corrosão e propriedades elétricas. Pesquisas com enfoque em solidificação [4, 11, 15, 39, 69–71] têm sido realizadas para prever as condições de crescimento dendrítico e descrever as características da microestrutura.

Também vale a pena mencionar a importância de estudos avaliando as ligas baseadas em Al-Si com relação à sua resistividade/condutividade elétrica. Ligas Al-Si solidificadas sob altas taxas de resfriamento, na faixa de solidificação rápida de processamento, podem ser usadas para pistões em motores. Isto é explicado devido à possibilidade de redução de peso da ordem de 10 a 20% quando comparados aos pistões tradicionais existentes, devido ao aumento de resistência destes [72, 73].

Ainda neste mesmo tipo de análise enfatizando as fases  $\alpha$ -Al e Si em ligas Al-Si, Prabhu *et al.* [74] descobriram que a liga não modificada Al-13% Si tem uma condutividade elétrica menor devido a presença de Si grosseiro dificultando o fluxo de elétrons. A modificação do Si para a morfologia de fibras, por sua vez, proporcionou um aumento na condutividade elétrica. Além disso, com o aumento

do nível da modificação do Si e a redução do espaçamento do braço dendrítico, a condutividade elétrica mostrou um aumento, variando na faixa de 24% IACS a 36% IACS.

Como pode ser observado, a maioria dos estudos relacionados à condutividade de ligas de interesse de Al podem ser dedicados ao controle da composição. Embora a composição química desempenhe um papel fundamental no desenvolvimento de ligas, o estudo do comportamento de solidificação de ligas multicomponentes é uma questão importante para a compreensão de diversas propriedades destes materiais, incluindo a condutividade. A microestrutura de solidificação resultante é a ligação crítica entre desempenho e processamento das ligas. Assim, o controle da microestrutura é fundamental para a rota de fabricação do fundido. As microestruturas e propriedades finais das ligas de alumínio fundidas são amplamente afetadas pelo processo de solidificação [75].

### **2.3 Adição de Ag em Ligas à Base de Al**

Após a discussão da importância das ligas Al-Si na seção anterior, esta seção irá destacar os efeitos da adição de Ag em ligas de Al, uma vez que um número limitado de trabalhos foi encontrado sobre o desenvolvimento deste tema. De acordo com Mondolfo [31], as ligas Al-Zn-Mg com adições de Ag da ordem de 0,1 a 0,5% em peso apresentam melhora na resistência mecânica e à corrosão sob tensão; e teores de 0,5 a 2,0% em peso quando adicionados em ligas Al-Cu, aumentam as propriedades mecânicas. O diagrama de equilíbrio de fases do sistema binário Al-Ag é apresentado na Figura 2.15. Segundo o diagrama binário, o ponto eutético está em aproximadamente 70% em peso de Ag a uma temperatura de 565 °C. A estrutura eutética formada pode ser lamelar ou fibrosa.

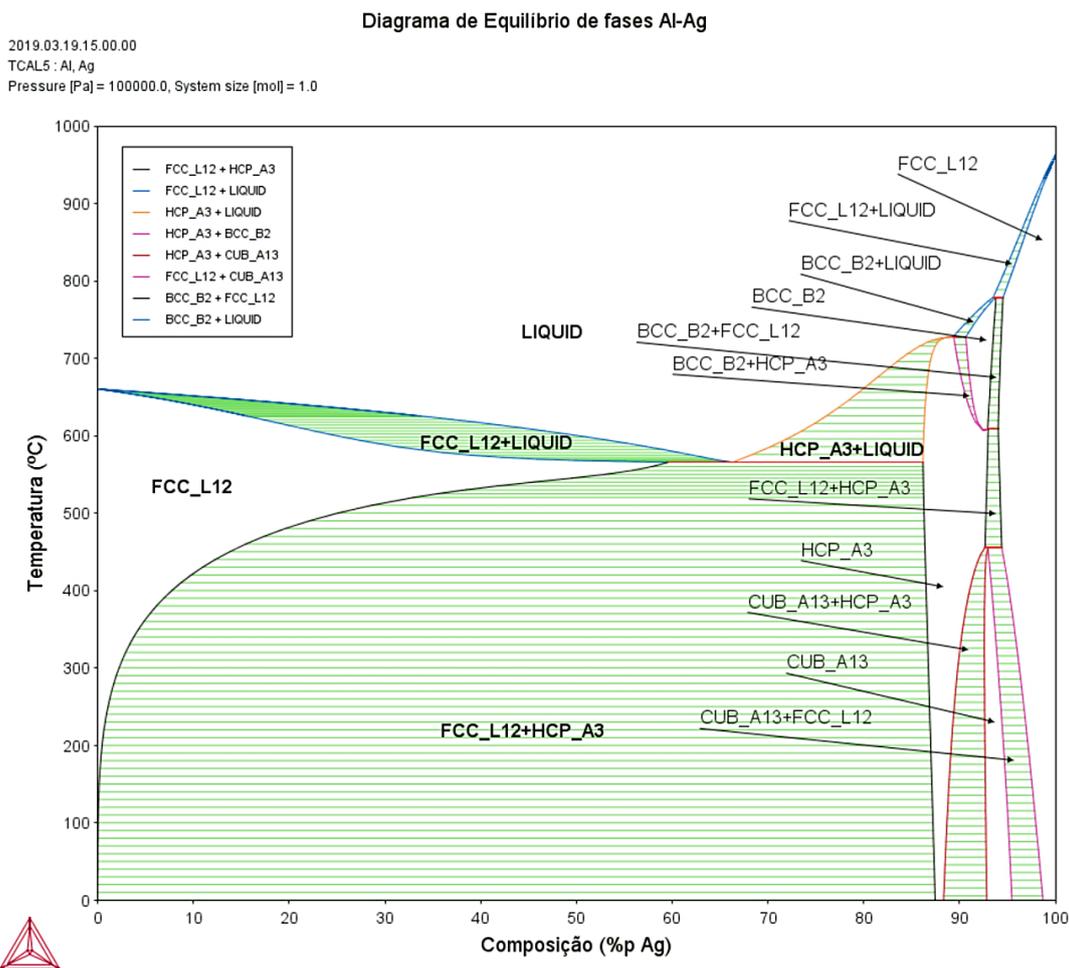


Figura 2.15 - Diagrama de equilíbrio Al-Ag, obtido via Software ThermoCalc®.

Duarte [28] examinou as microestruturas e estabeleceu as correlações microestrutura-taxas de resfriamento para as ligas Al-2,3%Ag, Al-3,4%Ag e Al-4,5%Ag solidificadas direcionalmente em regime transiente (Tabela 2.1). A caracterização metalográfica revelou em todos os casos para estas ligas binárias a matriz rica em Al com morfologia dendrítica ao longo de todo o comprimento dos lingotes solidificados unidirecionalmente, conforme Figura 2.16. Para as ligas Al-3,4%Ag e Al-4,5%Ag, a evolução de  $\lambda_1$  seguiu uma mesma lei experimental:  $\lambda_1=105 \cdot \dot{T}_L^{-0,55}$ . Já a liga com adição de 2,3% em peso de Ag, a evolução de  $\lambda_1$  seguiu a lei experimental:  $\lambda_1=185 \cdot \dot{T}_L^{-0,55}$ .

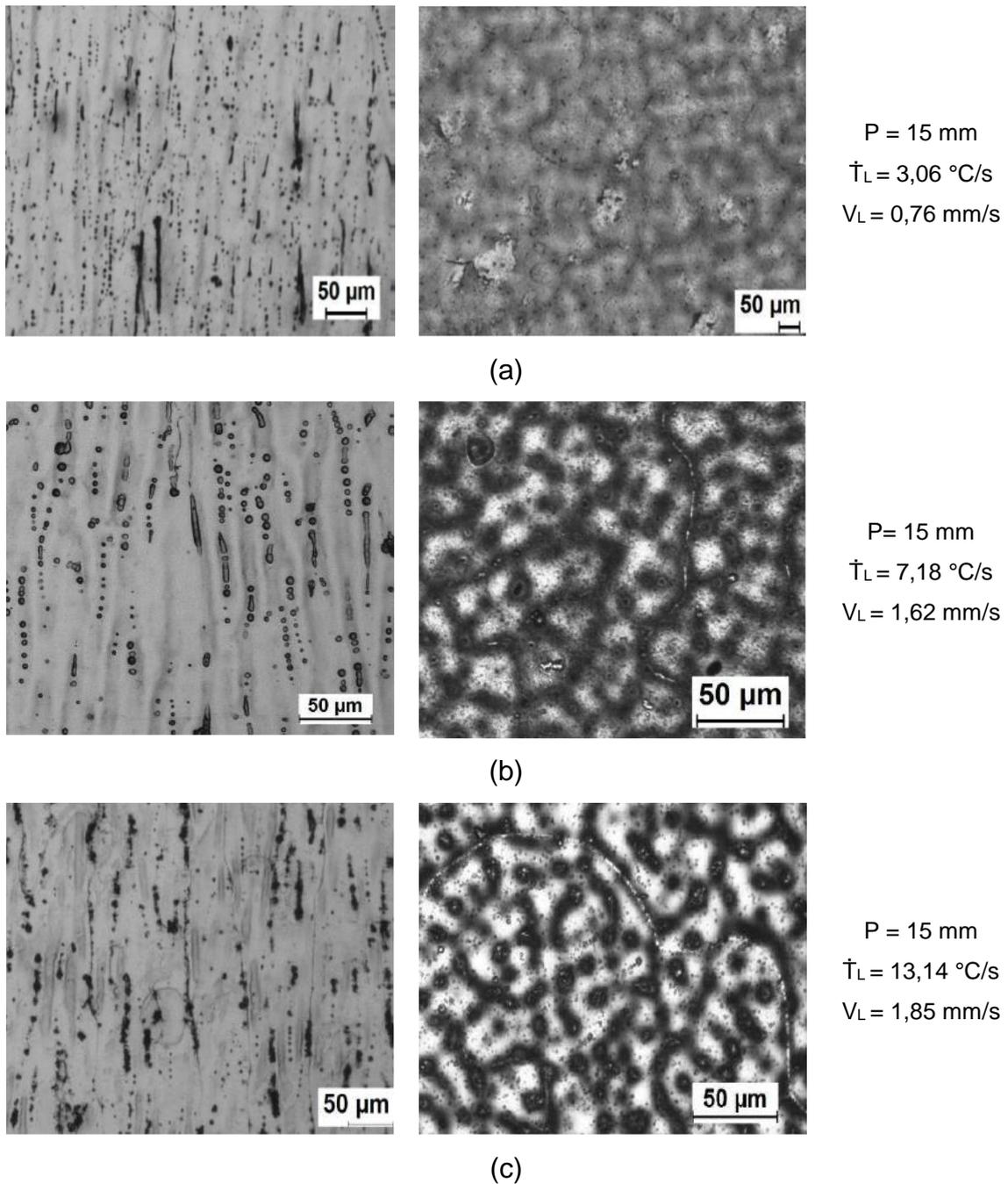


Figura 2.16 - Microestruturas típicas reveladas para as ligas (a) Al-2,3%Ag; (b) Al-3,4%Ag e (c) Al-4,5%Ag solidificadas em condições transientes de extração de calor. Microestruturas do lado esquerdo - corte longitudinal; lado direito - corte transversal. P é a posição à partir da base refrigerada do lingote [28].

As ligas do sistema alumínio-prata são objetos bem conhecidos de anos de estudos científicos devido à formação de zonas GP (*Guinier-Prestons zones*). De acordo com os autores, a migração dos átomos do soluto para os vértices da

rede cristalina cria distorções/defeitos nesta rede promovendo o endurecimento da liga. Quanto maior a diferença entre o tamanho atômico do soluto e do solvente, mais evidente e acentuado é o processo [28, 29].

Acredita-se que em ligas Al-Ag ricas em Al, a sequência de precipitação consiste em solução sólida, *clusters* de átomos de Ag, zonas GP, fase  $\gamma'$  e a fase de equilíbrio  $\gamma$  ( $\text{Ag}_2\text{Al}$ ). Zonas GP e *clusters* possuem um formato esférico, as fases  $\gamma'$  e  $\gamma$  são hexagonais com diferentes constantes de rede. O tipo de estrutura chamada "*Widmanstätten*" é frequentemente observada em ligas de Al-Ag após envelhecimento. Além das análises fundamentais, alguns trabalhos existentes na literatura descrevem algumas propriedades macroscópicas das ligas Al-Ag tais como condutividade elétrica, módulo de Young, etc. Alguns trabalhos foram realizados fornecendo a análise de baixos teores de Ag em ligas Al-Ag utilizadas em aplicações elétricas, principalmente para condutores elétricos, o que pode se tornar economicamente viável de acordo com a referência citada [29].

Uma destas pesquisas foi desenvolvida por Mamala *et al.* [29], onde ligas Al-Ag com baixo teor de Ag (0,025%, 0,05% e 0,1% em peso) demonstraram possibilidades muito atraentes no aumento da capacidade de carga de corrente do condutor especialmente no caso de condutores ACSS (*aluminium conductor steel supported*) com fios leves que operam numa temperatura de 150°C a -240°C. Este efeito útil é uma superposição da boa condutividade elétrica em temperatura ambiente e o coeficiente de resistência à baixa temperatura. As propriedades macroscópicas fundamentais das ligas Al-Ag são semelhantes ao alumínio puro e não afetam as condições de exploração do condutor.

Lourdjane e Raho [76] estudaram a correlação existente, para a liga Al-10at.%Ag, entre a matriz da zona GP com o seu endurecimento via têmpera e a variação da resistividade, estabelecendo uma correlação linear entre o endurecimento da zona GP e a resistividade elétrica da liga.

Alguns exemplos de trabalhos podem ser encontrados na literatura fora do campo de solidificação para ligas de Al-Ag. De acordo com Yang *et al.* [77], nos últimos anos os filmes finos de Al-Ag estão sendo estudados em maior volume em função do desenvolvimento da plasmônica, área da fotônica e

estudos de como o campo magnético pode ser confinado em dimensões de mesmo tamanho de comprimento de onda ou menores. Um filme fino de Al-Ag contendo quantidades de 10% e 20% de Ag foi avaliado na variação da resposta da frequência óptica do substrato após recozimento, e demonstraram que a transição interbanda (1,5 eV), pode ser transferida através de uma temperatura de recozimento variável em conjunto com a variação de teores de Ag na liga.

Outros exemplos de trabalhos podem ser encontrados na literatura dentro do campo de processamento de metais. Por exemplo, o processo de extrusão em canal angular (ECA) na liga Al-17%Ag foi aplicado em um trabalho desenvolvido por Sordi *et al.* [27]. Grãos ultrafinos em materiais metálicos podem ser obtidos através do processo ECA, pois trata-se de um método de deformação mecânica severa. Após processamento, as amostras foram submetidas ao envelhecimento a uma temperatura de 400 °C em diferentes períodos de tempo. Segundo estes autores, o objetivo principal foi quantificar a cinética de precipitação e o crescimento competitivo da fase Al<sub>2</sub>Ag.

Ohashi *et al.* [78], empregando a mesma técnica ECA na liga Al-10,8%Ag, submeteu as amostras trabalhadas em ECA ao processo de envelhecimento a 100 °C a períodos de 3, 100 e 300 h. Os resultados de tensão vs. deformação foram utilizados para comparação com o caso de amostras solubilizadas e envelhecidas nas mesmas condições de tratamento térmico porém sem aplicação do processo ECA. A Figura 2.17 apresenta o ganho em resistência mecânica proporcionado pelo processo ECA mas com certa perda em ductilidade.

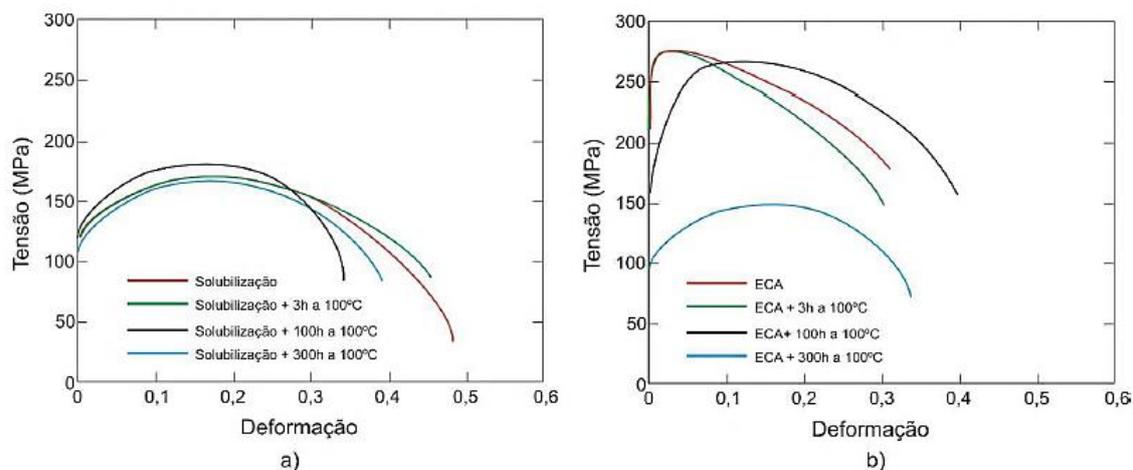


Figura 2.17 - Curvas de tensão vs. deformação da liga Al-10,8%Ag: a) condição solubilizada com e sem envelhecimento subsequente; e b) processada por ECA, com e sem envelhecimento subsequente (adaptado de [78]).

Pouco se conhece na literatura especializada acerca dos efeitos da adição de Ag em ligas Al-Si. Segundo Mondolfo [31], nenhum composto ternário é formado no sistema Al-Si-Ag como pode ser visto na Figura 2.18, que evidencia a formação de um eutético ternário,  $liq. \rightarrow Al + Ag_2Al + Si$ , que é provavelmente muito próximo do binário Al- $Ag_2Al$ . O refinamento do grão dos cristais de Si primário é uma tendência com a adição de Ag em ligas Al-Si. Não muito diferente das ligas binárias, o endurecimento por envelhecimento destas ligas ternárias apresenta as mesmas fases formadas e sua sequência, porém, o tempo de formação pode ser ligeiramente diferente.

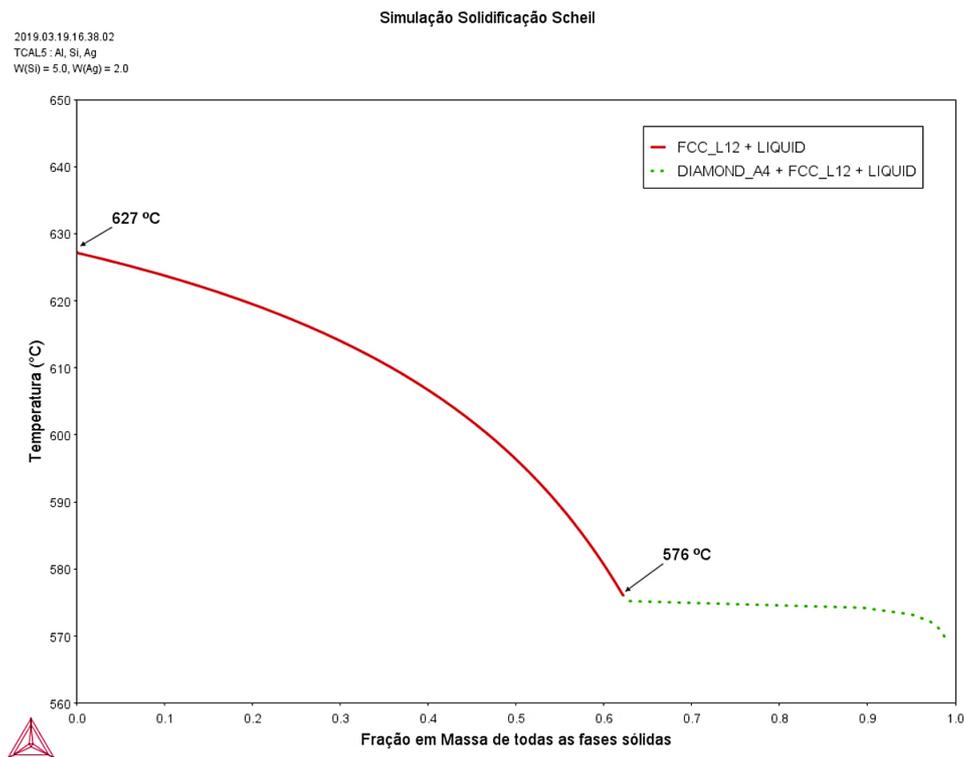


Figura 2.18 - Temperatura em função da fração sólida mostrando a precipitação de fases durante a solidificação, conforme calculado pelo software Thermo-Calc para a liga ternária Al-5%Si-2%Ag.

Este tipo de adição pode ser interessante tendo em vista a formação de fases contendo Ag, como por exemplo, intermetálicos  $Ag_2Al$ , as quais podem ser benéficas para incremento de propriedades de aplicação. A literatura apresenta alguns exemplos de ligas de Al desenvolvidas com adição de Ag, aspectos microestruturais e suas propriedades finais, contudo estudos sistemáticos de solidificação a partir de composições binárias Al-Si-(Ag) são escassos. Estudos envolvendo ligas Al-Cu e adições de Ag e/ou quarto elementos são encontrados em maior número tendo enfoque em tratamentos mecânicos e térmicos destas ligas.

Min *et al.* [79], por exemplo, estudou os efeitos da adição de 0,6% em peso de Ag nas propriedades mecânicas e microestruturais da liga Al-8Cu-0,5Mg. Duas ligas foram utilizadas neste estudo. Estas ligas foram fundidas, homogeneizadas, extrudadas a quente, e por fim solubilizadas e envelhecidas artificialmente. As propriedades mecânicas e microestruturais com e sem adição

de Ag foram estudadas, ambas em temperatura ambiente e em elevadas temperaturas. Os resultados conforme podem ser vistos na Tabela 2.4, mostraram que a liga com adição de Ag apresentou maior resistência devido a distribuição homogênea de precipitados coexistentes  $\theta'$  e  $\Omega$  nos planos da matriz (001) e (111), respectivamente, enquanto que a liga sem adição de Ag por precipitados  $\theta'$  somente. O pequeno tamanho e a alta fração volumétrica dos precipitados  $\theta'$  e  $\Omega$  na liga contendo Ag melhoraram a resistência à tração e de escoamento, especialmente em temperaturas elevadas. Entretanto, foi observado um decréscimo na ductilidade, comparado com a liga sem adição de Ag. Segundo estes autores, isto se deve ao fato de microtrincas terem sido iniciadas a partir da incompatibilidade inerente entre as partículas e a matriz de Al durante a deformação plástica.

Tabela 2.4 - Propriedades mecânicas da liga Al-8Cu-0,5Mg com e sem adição de Ag e da liga comercial 2618 em diferentes temperaturas (adaptado de [79]).

Amostras	Temperatura de teste (°C)	Resistência ao escoamento (MPa)	Resistência à tração (MPa)	Deformação à fratura (%)
<i>Liga 1 (sem adição de Ag)</i>	20	279	398	18,7
	150	310	354	16,6
	200	302	317	20,8
	250	265	281	29,9
	300	170	178	37,9
<i>Liga 2 (com adição de Ag)</i>	20	433	478	14,5
	150	418	426	13,9
	200	364	371	15,3
	250	301	306	15,3
	300	225	228	15,1
<i>Liga 2618</i>	20	372	441	10
	150	303	345	14
	200	179	221	24
	250	62	90	50
	300	31	52	80

Böyük *et al.* [80] estudaram a solidificação direcional de uma liga eutética Al-Cu-Ag utilizando o dispositivo de solidificação tipo Bridgman com diferentes velocidades de crescimento ( $V_L$ ) em gradientes de temperaturas ( $G_L$ ) constantes e com diferentes valores de  $G_L$  para  $V_L$  constantes. Foi encontrado que os

valores de dureza (HV) aumentaram com o aumento dos valores de  $V_L$  e  $G_L$ , enquanto que os valores de HV diminuíram com o aumento de  $\lambda$ . A resistividade elétrica da liga eutética Al-Cu-Ag aumentou com o aumento da temperatura. A resistividade elétrica analisada contra temperatura para a liga eutética Al-Cu-Ag é ligeiramente maior do que para as ligas à base de Al, mas bastante altas quando comparadas com Al puro. É visto que estes resultados experimentais demonstraram que a liga ternária Al-Cu-Ag pode se tornar um importante componente de ligas industriais por apresentar alta dureza, condutividade elétrica e temperaturas de fusão ideais.

Duarte *et al.* [81] examinaram experimentalmente a dependência das propriedades de tração com a escala de comprimento da morfologia dendrítica de ligas Al-Cu, Al-Ag e Al-Cu-Ag. Estas ligas foram solidificadas direcionalmente (DS) sob uma ampla variedade de taxas de resfriamento ( $\dot{T}_L$ ). Os resultados demonstraram que o efeito mais significativo da variação de  $\lambda_1$  nas propriedades de tração foi notado para a liga ternária, que está atribuído a distribuição mais homogênea da mistura eutética para menores valores de  $\lambda_1$  e pelas funções combinadas dos intermetálicos de reforço presentes no eutético ternário, sendo estes o  $Al_2Cu$  e a fase de não-equilíbrio  $Ag_3Al$ . Além disso, a adição de 4,5% em peso de Ag na liga Al-4,5%Cu promoveu um efeito mais significativo do  $\lambda_1$  nas propriedades de tração, com os valores de  $\delta$  e  $\sigma_u$  aumentando cerca de 150% e 36%, respectivamente.

## 2.4 Corrosão em Ligas Al-Si

No caso de aplicações como motores de combustão interna, turbinas, etc.; a resistência à corrosão torna-se importante quando componentes são expostos a meios muito agressivos em operação. Por exemplo, de acordo com a literatura, a dissolução da liga Al-4%Cu-0,5%Mg com adições de Ag em teores de 1,5 e 2,5% em peso e o mecanismo de corrosão estão relacionados com a precipitação de partículas intermetálicas nobres no contorno de grão, onde são estabelecidas células micro galvânicas [82]. Além disso, trabalhos reportados na literatura mostram que o comportamento da corrosão é influenciado diretamente

pelas morfologias macroestruturais e microestruturais advindas da solidificação. A melhora ou não na resistência à corrosão eletroquímica é dependente da taxa de resfriamento imposta durante o processo de solidificação [83]. Ou seja, a microestrutura de solidificação pode influenciar não somente as propriedades mecânicas e condutividade, mas também a corrosão em ligas Al-Si.

Durante a solidificação, a dimensão da rede dendrítica é, basicamente, definida pela taxa de resfriamento. Três fatores principais são considerados influentes na resistência à corrosão de peças fundidas, quais sejam: a redistribuição do soluto, o comportamento eletroquímico do anodo e cátodo e os espaçamentos dendríticos [84].

Considerando a resistência à corrosão de ligas Al-Si, estudos mostraram que o aumento do tamanho da estrutura dendrítica tende a produzir uma maior resistência à corrosão do que as estruturas mais refinadas, e que isto está associado com a mais ampla distribuição da mistura eutética que ocorre para espaçamentos dendríticos mais finos e com o crescimento das morfologias de fases que constituem o eutético interdendrítico [84–88].

Dada a importância das ligas Al-Si e a possibilidade de mudanças na composição química, alguns estudos têm mostrado os efeitos do espaçamento dendrítico secundário,  $\lambda_2$ , na resistência à corrosão, conforme a seguir.

Kuchariková *et al.* [89] demonstraram que, além da importância da condição de fundição (traduzido pelo  $\lambda_2$ ), as propriedades obtidas para ligas baseadas em Al-Si podem ser fortemente influenciadas pelo tipo e teor do soluto adicionado. De acordo com estes e outros autores, modificações no soluto podem resultar em mudanças nos parâmetros microestruturais fundamentais tais como: espaçamento dendrítico,  $\lambda_2$ , tamanho de grão, características do Si eutético (tamanho, morfologia e fração), fases intermetálicas (tamanho, morfologia e fração) e porosidade [90–92].

Alguns estudos ainda demonstraram a importância do teor de Si em ligas de Al sob diferentes condições de processamento. Tahamtan e Boostani [93], por exemplo, investigaram o efeito do tamanho/distribuição do Si em função das demais áreas ricas em Al na resistência à corrosão da liga comercialmente processada A356. O diâmetro equivalente da área ocupada por partículas de Si

(como cátodo) em amostras tixoconformadas foi considerado menor do que aquele relacionado às amostras da liga A356 geradas pelos processos de reofundição e fundição por gravidade. Isto resultou no aumento da resistência à corrosão por pites de amostras tixoconformadas devido à relação inferior entre área das partículas nobres de Si e área ocupada pela fase eutética rica em Al em torno das partículas de Si.

Embora o Si seja um elemento de liga de grande importância em peças fundidas, seu impacto na condição em solução sólida na matriz  $\alpha$ -Al nas características de corrosão é reconhecido como mínimo quando comparado com Cu, Mn e Zn [94]. Olohunde *et al.* [95] examinaram a formação de pites em uma liga hipereutética Al-Si exposta a uma solução 5% de NaCl. O Si foi encontrado bem distribuído na liga. Com relação aos testes de corrosão por imersão (ver Figura 2.20), foi demonstrado que a taxa de corrosão diminuiu à medida que o período de exposição aumentava. Este comportamento foi atribuído à formação de um produto de corrosão fino e protetor na superfície do metal, que serviu como uma barreira entre o metal e a solução.

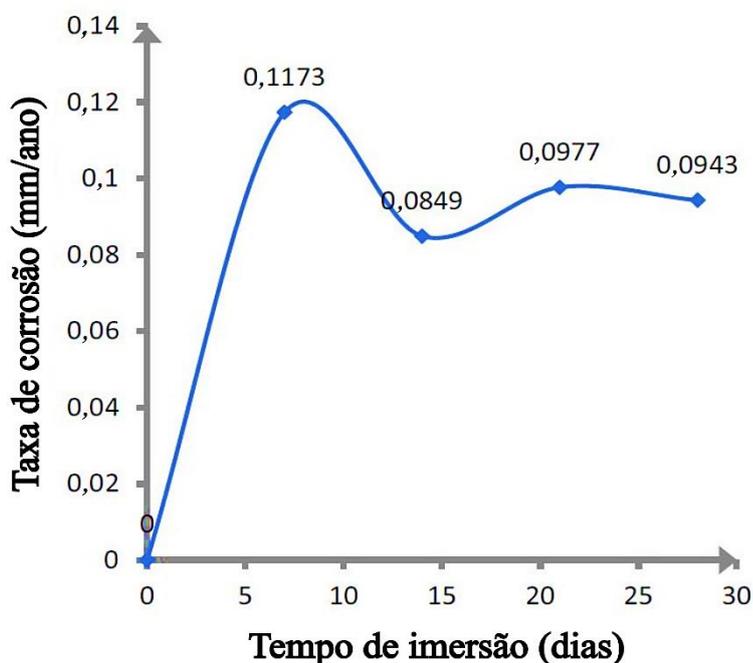


Figura 2.19 - Taxa de corrosão (mm/ano) da liga Al-Si17Cu4,5Mg0,5 em um período de 7-28 dias de imersão em uma solução 5% de NaCl (adaptado de [95]).

Um efeito deletério na resistência à corrosão resultante devido ao aumento do teor de Si das ligas hipoeutéticas Al-5% Si e Al-9%Si, e consequente aumento na fração volumétrica do eutético pôde ser observado pela investigação realizada por Osório *et al.* [84].

Osório *et al.* [84, 96] demonstraram que estruturas dendríticas mais grosseiras em ligas Al-5%Si e Al-9%Si têm melhor resistência à corrosão do que estruturas dendríticas mais finas, as quais são conectadas a espaçamentos dendríticos finos, com melhor distribuição da mistura eutética ( $\alpha$ -Al+Si). A fração eutética ( $\alpha$ -Al+Si) que está contida na microestrutura da liga, aumenta à medida que o teor de Si aumenta, tendo uma influência negativa na resistência à corrosão eletroquímica. Isto se deve à maior densidade de células galvânicas em função da maior fração de segunda fase eutética.

Em termos de aplicação, um dos mais problemáticos aspectos das ligas à base de Al é que estas são susceptíveis a severas formas de ataque localizado de corrosão. A presença de partículas intermetálicas é a característica dominante da microestrutura de uma liga metálica. Estas partículas podem exibir diferentes características do filme superficial quando comparado com a rede cristalina da matriz, podendo ser tanto anódica quanto catódica em relação ao seu entorno microestrutural [97].

De acordo com Dobkowska *et al.* [98], o pite é a forma mais frequente de corrosão do alumínio (Al), que ocorre quando íons de cloreto estão presentes e as camadas passivas são rompidas. O silício em ligas Al-Si é catódico em contraste com a matriz  $\alpha$ -Al quando considerados os processos de corrosão.

Davis [94] afirmou que frações e distribuições de fases secundárias, bem como composições de soluções sólidas podem afetar tanto o tipo quanto a extensão da corrosão. Embora o teor de Si seja bastante alto em ligas comerciais Al-Si, a influência deste elemento em solução sólida dentro da matriz  $\alpha$ -Al nas propriedades de corrosão pode ser considerada insignificante se comparada, por exemplo, com a do cobre, manganês e zinco. Entretanto, a presença de partículas de segunda fase pode promover a formação de células galvânicas localizadas entre estas partículas e a matriz  $\alpha$ -Al. Neste caso, é necessário considerar que estas partículas de segunda fase frequentemente têm potenciais

de corrosão que diferem daqueles da matriz rica em Al com a qual interagem [94].

Investigações e estudos sobre corrosão em ligas Al-Si-Ag são limitados. Através da compreensão da necessidade de melhoria contínua das ligas Al-Si, faz-se essencial o exame da influência da adição de terceiros elementos no comportamento de corrosão destes materiais. Um dos poucos trabalhos relacionados às ligas Al-Si, foi aquele realizado por Al-Uqaily *et al.* [99]. Esta pesquisa revelou que a adição de Ag aumentou a dureza e diminuiu a resistência à corrosão, enquanto que a adição de cério (Ce) diminuiu a dureza e aumentou a resistência à corrosão. Ambos elementos adicionados simultaneamente aumentaram a dureza e diminuíram a resistência à corrosão da liga Al-Si. As ligas examinadas foram Al-6,5%Si, Al-6,3%Si-2%Ce, Al-6,3% Si-2,5%Ag e Al-6,3%Si-2,5%Ag-2%Ce. Foi declarado pelos autores a Ag parece precipitar nos contornos de grão, sendo que estas áreas enriquecidas com Ag são mais nobres/catódicas do que a matriz  $\alpha$ -Al circundante e serviriam como sítios preferenciais para corrosão por acoplamento galvânico, diminuindo a resistência à corrosão da liga Al-Si. Contudo, nenhuma evidência da presença de fases ricas em Ag nos contornos de grão foi demonstrada. Além disso, isto é improvável, uma vez que a solubilidade da Ag no Al é alta mesmo em temperaturas baixas. Além disso, a rede cristalina e o raio atômico do Al e da Ag são considerados similares. Portanto, a Ag dissolve facilmente na matriz  $\alpha$ -Al [31, 100].

Outra pesquisa interessante associada à adição de Ag em uma liga à base de Al demonstrou que uma liga Al-Cu-Mg-Ag é mais resistente à corrosão do que uma liga Al-Cu [101]. A diferença de potencial eletroquímico entre partículas de segunda fase  $Al_2Cu$  e a matriz  $\alpha$ -Al é a principal responsável pela diferença na susceptibilidade à corrosão por pite. Foi observado que a aplicação de uma quantidade limitada de Ag e Mg em uma liga Al-Cu pode diminuir a ação de corrosão micro-galvânica e essencialmente enfraquecer o ataque de corrosão da liga em condições agressivas de cloreto, aumentando a resistência à corrosão por pite. A Figura 2.21 mostra as morfologias de superfície das amostras após serem expostas a uma solução 0,6 M de NaCl por 24 h e após remoção dos produtos de corrosão. Pode ser observado nas Figuras 2.21(a,c) uma corrosão

localizada considerável com muitas cavidades isoladas hemisféricas. Para a liga Al-Cu, há muitas cavidades grandes e algumas partículas residuais de  $\text{Al}_2\text{Cu}$  sobre a superfície das amostras corroídas. Em contraste, muitas das partículas do constituinte  $\text{Al}_2\text{Cu}$  ainda permanecem integradas na matriz, e apenas algumas cavidades são visíveis na liga Al-Cu-Mg-Ag. A causa primária foi demonstrada como sendo a pobre relação de corrosão galvânica entre as partículas grosseiras de  $\text{Al}_2\text{Cu}$  e a fase circundante  $\alpha\text{-Al}$  tendo Ag e Mg em solução sólida [101].

As Figuras 2.21(b,d) mostram o número e o tamanho das cavidades estimados em uma área de  $650 \times 650 \mu\text{m}^2$ . Os resultados estatísticos mostraram que a média da profundidade das cavidades na superfície da liga Al-Cu-Mg-Ag é somente  $4,2 \pm 0,4 \mu\text{m}$ , o número total de cavidades foi de 131 e o volume total de cavidades igual a  $27.497 \pm 419 \mu\text{m}^3$ . Entretanto, para a liga Al-Cu, a média da profundidade das cavidades foi de  $5,7 \pm 0,5 \mu\text{m}$  e um volume total de cavidades de  $124.214 \pm 636 \mu\text{m}^3$ , mas o número total de cavidades foi de 144, o que é aproximadamente igual ao resultado da liga Al-Cu-Mg-Ag. Obviamente, os resultados mostram que a liga Al-Cu-Mg-Ag produz cavidades mais rasas e menores do que a liga Al-Cu após 24 h de imersão. Estes resultados confirmam ainda que ambas as ligas são sensíveis ao ataque localizado de corrosão relacionado com as partículas constituintes  $\text{Al}_2\text{Cu}$ , porém, foi possível observar nestas imagens que o ataque na liga Al-Cu-Mg-Ag foi de menor intensidade do que aquele na liga Al-Cu [101].

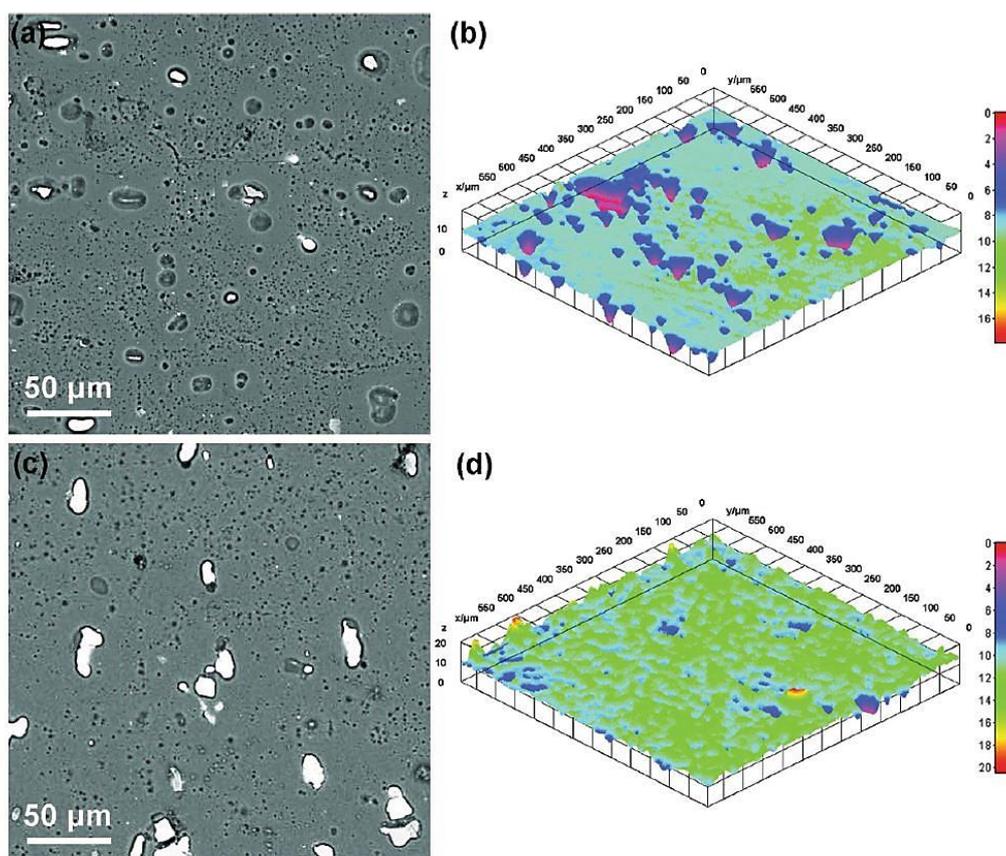


Figura 2.20 - Morfologias de superfície típicas de ligas (a,b) Al-Cu e (c,d) Al-Cu-Mg-Ag após serem imersas em uma solução 0,6 M de NaCl por 24 h e após a remoção dos produtos de corrosão. (a,c) Imagens de elétrons retroespalhados, (b,d) Imagens tridimensionais obtidas por microscopia confocal de varredura a laser (modelo Zeiss Axio LSM 700), usadas para avaliar a profundidade e extensão da corrosão localizada [101].

Outros elementos de liga, em baixas concentrações, têm sido documentados na literatura para melhora de algumas propriedades das ligas Al-Si [102, 103]. Neste contexto, vale a pena destacar as pesquisas com adição de terras raras (ETR), especialmente aquelas dedicadas à análise de corrosão. Cardinale *et al.* [104], por exemplo, relataram a existência de camadas inibidoras de óxido-hidróxido de ETR em ligas Al-Si-ETR em função do aumento da duração de exposição (> 2 horas) em uma solução 3,5% em peso de NaCl. Estas camadas mostraram propriedades protetoras, destacando o potencial protetivo de muitos elementos, tais como La, Pr, Sm e Tb.

Devido às grandes espessuras que caracterizam a maioria das peças fundidas em ligas Al-Si, a corrosão é frequentemente negligenciada. Como resultado, as características de corrosão dos fundidos à base de Al-Si não foram estudadas tão profundamente quanto as das ligas de Al forjadas. Entretanto, considerando as exigências atuais e futuras relacionadas às demandas de redução de peso e economia de fabricação no setor automotivo, a redução da espessura é uma necessidade, o que torna o problema de corrosão cada vez mais priorizado.

Sobre o conceito de desenvolvimento de novas ligas, uma preocupação no caso de ligas à base de Al-Si é a exigência de melhoria contínua das propriedades de interesse. Os materiais resistentes à corrosão e condutores estão se tornando altamente importantes na fabricação de componentes para indústria automotiva. Em tal situação, a adição de pequenas quantidades de Ag tende a ser uma solução promissora. Além disso, um estudo exposto anteriormente mostrou que a aplicação de elementos de liga selecionados às ligas Al-Si poderia aumentar a resistência à corrosão [104].



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização desta Tese de Doutorado foi utilizada uma metodologia onde as seguintes etapas experimentais (representadas no fluxograma da Figura 3.1) foram desenvolvidas:

1. Solidificação unidirecional vertical ascendente da liga binária Al-5%Si e das ligas ternárias Al-5%Si-0,1%Ag, Al-5%Si-2,0%Ag, Al-10%Si-0,1%Ag e Al-10%Si-2,0%Ag, em regime transiente de extração de calor, com a utilização de superaquecimento ( $\Delta T_v$ ) com valor 3% acima da temperatura *liquidus* ( $T_L$ ) de cada liga;
2. Determinação dos parâmetros térmicos da solidificação, tais como: velocidades de crescimento ( $V_L$ ) e taxas de resfriamento ( $\dot{T}_L$ ), considerando a influência tanto da variação do teor de Ag quanto do teor de Si;
3. Aplicação do software de termodinâmica computacional (ThermoCalc) para gerar diagramas de equilíbrio; caminhos de solidificação e propriedades termofísicas das ligas supracitadas;
4. Mapeamento da morfologia microestrutural ao longo do comprimento dos lingotes solidificados unidirecionalmente, assim como a medição dos respectivos espaçamentos dendríticos primário e secundário ( $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ );
5. Caracterização aprofundada das evoluções macro e microestrutural das ligas Al-Si-Ag, identificando fases, dimensões e morfologias tanto da matriz rica em Al quanto de outras fases formadas, tais como Si e intermetálicos baseados no AlFe, com o auxílio de técnicas como Microscopia óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
6. Determinação das correlações dos espaçamentos dendríticos com os parâmetros térmicos de solidificação para as ligas analisadas, estabelecendo leis experimentais de crescimento dendrítico;
7. Realização de ensaios de tração, ensaios de resistividade elétrica e corrosão em amostras retiradas ao longo dos lingotes produzidos, ou seja, associadas com taxas de resfriamento distintas; analisando amostras representativas dentro da faixa de variação microestrutural encontrada em cada uma das ligas estudadas;

8. Correlação das variáveis térmicas de solidificação ( $V_L$  e  $\dot{T}_L$ ) com os parâmetros estruturais ( $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ ), propriedades mecânicas ( $\sigma_u$ ,  $\sigma_e$ ,  $\delta$ ), propriedades elétricas (%IACS) e propriedades de corrosão (Perda de massa,  $E_{corr}$  (potencial de corrosão),  $i_{corr}$  (taxa de corrosão),  $E_{pit}$  (potencial de pite) e  $\Delta_{passivo}$  (faixa de extensão passiva ( $\Delta_{passivo} = E_{pit} - E_{corr}$ )) das ligas analisadas;
9. Comparar os resultados obtidos no presente estudo com resultados disponíveis na literatura especializada, desde que, seja possível, relevante e coerente fazê-lo.

O fluxograma da Figura 3.1 mostra não somente as composições que foram estudadas como também todo encadeamento de análises que foram cumpridas. Isso tanto na parte de fundamentos com ligas binárias Al-Si, quanto para as ligas ternárias.

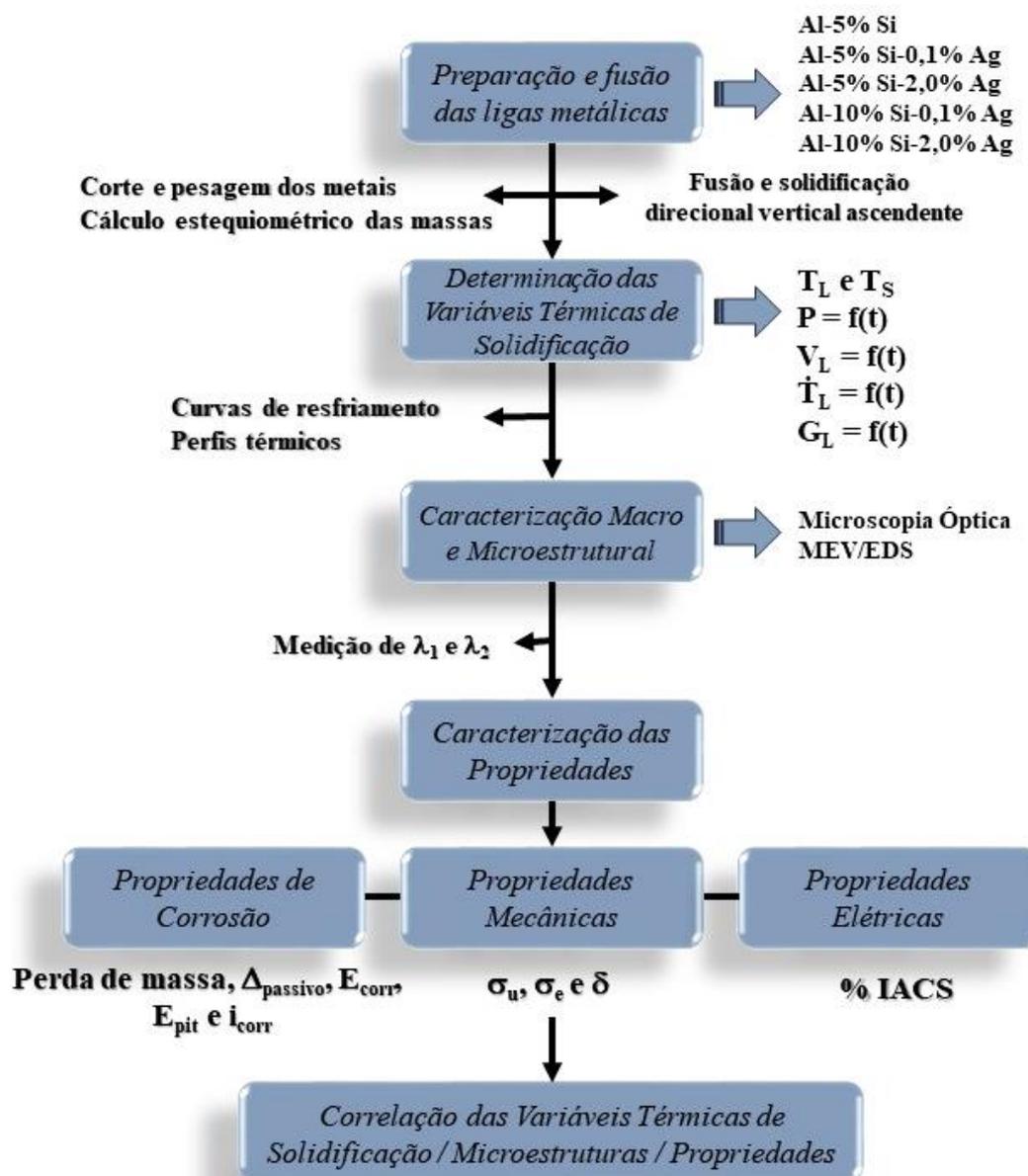


Figura 3.1 - Fluxograma simplificado do procedimento experimental.

### 3.1 Fusão das Ligas, Produção dos Lingotes e Materiais Utilizados

Para os cortes dos metais puros, uma serra de fita fabricação Franho, modelo FM-50 com refrigeração foi utilizada. Na preparação das ligas, uma balança eletrônica de precisão, modelo AB-204 METTLER fabricada pela TOLEDO, com carga máxima 210 g e carga mínima 0,10 g, foi necessária para o balanço de massas (estequiometria). Os componentes comercialmente puros

utilizados no preparo das ligas, assim como, seus respectivos teores de impurezas presentes, estão apresentados na Tabela 3.1. Foi utilizada Ag de alta pureza (99,999%).

Tabela 3.1 - Composição química (% em peso) dos metais utilizados no preparo das ligas Al-Si e Al-Si-Ag conforme certificados de qualidade fornecidos pela empresa TED Metais (nº 6.725/2 e nº 7.813/3).

<b>Metal</b>	<b>Composição química (% em peso)</b>									
	Al	Si	Mn	Fe	Cu	Mg	Ti	Zn	Ni	Ca
<i>Al</i>	99,86	-	-	0,07	-	-	-	0,001	-	-
<i>Si</i>	0,25	99,01	-	0,49	-	-	-	-	-	0,31

As ligas ternárias Al-Si-Ag e binária Al-Si foram preparadas fundindo as quantidades dos elementos alumínio e silício de pureza comercial, e Ag de alta pureza (99,999%) em um cadinho de carbetto de silício fabricado pela Carbosil modelo AS 6, inserido dentro do forno de indução, fabricação da Inductotherm VIP, modelo power-trak 50-30 R. Antes de verter o metal líquido no molde, a liga fundida foi desgaseificada com gás argônio por 2 minutos usando um tubo de quartzo perfurado, escorificada com o fluxo apropriado, e em seguida fundida em lingotes cilíndricos com dimensões Ø 60 mm x 157 mm.

A liga foi vazada no molde do dispositivo de solidificação direcional e a solidificação natural foi observada. Após a total solidificação do metal, o aquecimento no dispositivo de solidificação foi realizado até alcance de uma temperatura superior à  $T_{liquidus}$  (3%), e assim, as resistências elétricas foram desligadas para que a solidificação direcional pudesse ser iniciada, e ao mesmo tempo, o controle do fluxo de água foi aberto. Durante a solidificação, as temperaturas foram registradas a partir da interface metal/molde, com o auxílio de termopares tipo K, com bainha em aço inox 304 de 1 m de comprimento e diâmetro de 1,6 mm, estrategicamente posicionados ao longo da lingoteira. Os termopares foram inseridos nas posições (P) 5 mm, 10 mm, 15 mm, 20 mm, 25 mm, 45 mm, 70 mm e 90 mm a partir da base refrigerada do lingote. Todos os termopares utilizados nos experimentos são da marca ECIL, constituídos de

termoelementos Chromel/Alumel, com faixa de utilização de 0°C a 1260°C e limite de erro de  $\pm 2,2^\circ\text{C}$ . Todos os termopares foram conectados ao sistema de aquisição de dados e este a um computador. Estes termopares foram identificados por letras segundo a I.S.A. (*Instrument Society of America*) e adotados como padrão americano na ANSI C96-1963.

Para o registro dos perfis térmicos, o sistema de aquisição de dados marca Lynx, modelo ADS 1800 apresenta uma configuração que permite a aquisição de dados térmicos em até oito canais de entrada, e possui resolução de leitura de 5 Hz por segundo. As medições foram realizadas em tempo real pelo software do fabricante e as transforma em dados digitais.

### **3.2 Dispositivo de Solidificação**

Para permitir que uma condição de fluxo de calor transiente seja alcançada, um sistema de solidificação direcional foi utilizado neste experimento como detalhado na Figura 3.2. O calor é direcionalmente extraído somente através da chapa de aço baixo carbono refrigerado à água, promovendo a solidificação direcional vertical ascendente [105].

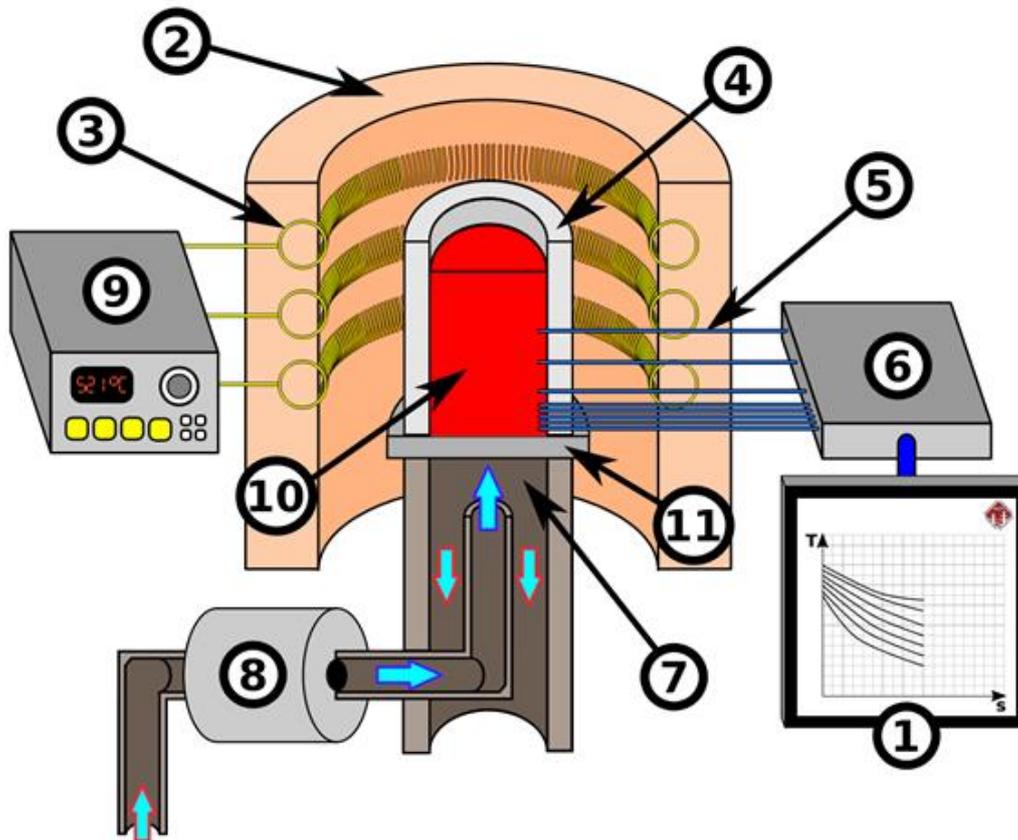


Figura 3.2 - Dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente: 1. Aquisição via computador; 2. Material refratário isolante; 3. Resistências elétricas (sistema de aquecimento); 4. Lingoteira bipartida; 5. Termopares tipo K; 6. Registrador de dados térmicos; 7. Câmara de refrigeração; 8. Bomba de água; 9. Controle de potência do forno; 10. Metal líquido; 11. Chapa-molde.

O dispositivo de solidificação vertical ascendente (Fabricante: Fortelab Indústria de Fornos Elétricos Ltda-ME, São Carlos, Brasil) que foi utilizado neste experimento, conforme pode ser visto na imagem da Figura 3.3, foi projetado com o intuito de permitir a solidificação unidirecional de metais no sentido ascendente, o que possibilita atingir uma ampla faixa de taxas de resfriamento e espaçamentos microestruturais em um mesmo lingote e torna possível a obtenção das relações funcionais que descrevem a correlação entre espaçamentos dendríticos e variáveis térmicas de solidificação. Este forno, no dispositivo de solidificação é constituído de resistências elétricas, montadas em uma peça refratária cilíndrica, com potência controlada, permitindo a obtenção

de diferentes níveis de superaquecimento para o metal líquido. Para assegurar o isolamento térmico uma camada de cimento refratário separa a peça refratária que suporta as resistências elétricas do contato com o meio ambiente, dificultando a nucleação de cristais principalmente nas paredes internas da lingoteira durante o processo de solidificação.



Figura 3.3 - Fotografia do sistema experimental que foi utilizado no experimento de solidificação unidirecional vertical ascendente.

Um molde bipartido de aço inoxidável AISI 310 (lingoteira) com diâmetro interno de 60 mm, altura de 157 mm e espessura de parede de 5 mm foi utilizado. Para minimizar a perda radial de calor, vedar a lingoteira e facilitar a desmoldagem, a superfície lateral interna do molde foi coberta com uma pintura cerâmica isolante constituída de cimento sílico-aluminoso QF-180. Uma chapa molde fina (3 mm) de aço carbono 1020 foi utilizada para o fechamento da parte inferior do molde. A lingoteira possui 8 furos de 1,5 mm de diâmetro em suas laterais para a passagem de termopares que monitoram a evolução das temperaturas do metal. A Figura 3.4 mostra a lingoteira devidamente revestida

pela pintura cerâmica e a chapa molde que foram utilizadas nos experimentos de solidificação direcional.



Figura 3.4 - Lingoteira de aço inoxidável AISI 310 com chapa de molde de aço carbono 1020.

### 3.3 Determinação Experimental das Variáveis Térmicas de Solidificação

As variáveis térmicas de solidificação foram determinadas através dos dados gerados pelas curvas de resfriamento, a partir das temperaturas medidas pelos termopares registrados durante o processo de solidificação, de acordo com os seguintes procedimentos:

#### 3.3.1 Determinação Experimental das Temperaturas de Transformação

( $T_L$ )

A aquisição das temperaturas de transformação ( $T_L$ ) e ( $T_S$ ) foi o ponto de partida para cada experimento de solidificação direcional das ligas (a depender das ligas), sendo possível, o cálculo da temperatura exata de superaquecimento

em cada liga (3% acima da  $T_L$ ). Estas temperaturas de transformação foram obtidas de forma experimental, através da análise das curvas de resfriamento obtidas durante o resfriamento lento ( $\dot{T}_L < 1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ) do metal líquido e por simulação por motivo de comparação. Para obter de forma prática a confirmação das temperaturas *liquidus* e *solidus* de cada liga ternária, foi realizado o vazamento de uma pequena quantidade de metal em um cadinho de Carbetto de Silício, com um termopar tipo K fixado em seu interior para monitoramento e aquisição dos dados térmicos, inserido no forno de indução (desligado). Uma manta térmica foi colocada ao redor do cadinho para favorecer uma extração de calor mais lenta, sendo possível evidenciar as transformações físicas (líquido/sólido) durante a solidificação.

As temperaturas  $T_L$  e  $T_s$  foram observadas nas curvas de resfriamento, identificadas na região onde ocorre a primeira recalescência da curva ou estabelecimento de um patamar. Os resultados obtidos experimentalmente foram comparados com os valores das temperaturas de transformação de fases verificados nos caminhos de solidificação (Scheil) obtidos via simulação termodinâmica pelo método CALPHAD, utilizando a base TCAL7, para ligas de alumínio.

### 3.3.2 Tempos de Passagem da Isotherma *Liquidus* ( $t_L$ )

Os resultados de posição e tempo ( $P$ ,  $t$ ), alcançados a partir do procedimento experimental, permitiu o desenvolvimento de gráficos experimentais da posição da isoterma *liquidus* com o tempo. As funções  $P = f(t)$  foram obtidas a partir da intersecção da reta de cada temperatura *liquidus* ( $T_L$ ) com as curvas de resfriamento de cada posição dos termopares ( $P$ ), ou seja, a partir da  $T_L$  da liga analisada uma reta paralela ao eixo dos tempos foi traçada, conforme mostrado na Figura 3.5. Pelas intersecções dessa reta com os perfis térmicos foram obtidos os tempos correspondentes. Esses tempos são definidos como sendo os tempos de passagem da isoterma *liquidus* em cada posição monitorada pelo termopar.

### 3.3.3 Velocidade de Deslocamento da Isoterma *Liquidus* ( $V_L$ )

As velocidades experimentais de deslocamento da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ), para todas as ligas, foram determinadas através da derivada da função  $P = f(t_L)$ ,

isto é,  $V_L = \frac{dP}{dt}$ , onde:

$V_L$  é a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* ou velocidade de solidificação conforme adotado neste trabalho;

$P$  é a posição a partir da interface metal/molde;

$t_L$  é o tempo de passagem da isoterma *liquidus*.

### 3.3.4 Taxas de Resfriamento ( $\dot{T}_L$ )

As taxas de resfriamento ( $\dot{T}_L$ ), para cada posição dos termopares, foram obtidas experimentalmente a partir da intersecção da reta de cada temperatura *liquidus* ( $T_L$ ) com as curvas de resfriamento para cada posição dos termopares, e pelo resultado da derivada de equação alcançada através da leitura direta do quociente das temperaturas imediatamente antes e depois da  $T_L$  e dos tempos

correspondentes, isto é,  $\dot{T}_L = \frac{dT}{dt}$ .

### 3.3.5 Gradiente de Temperatura ( $G_L$ )

Os gradientes térmicos ( $G_L$ ), para as ligas analisadas, foram obtidos a partir do quociente da taxa de resfriamento ( $\dot{T}_L$ ) e as velocidades experimentais

da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ), isto é,  $G_L = \frac{\dot{T}_L}{V_L}$ , onde:

$G_L$  é o gradiente térmico;

$\dot{T}_L$  é a taxa de resfriamento;

$V_L$  é a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*.

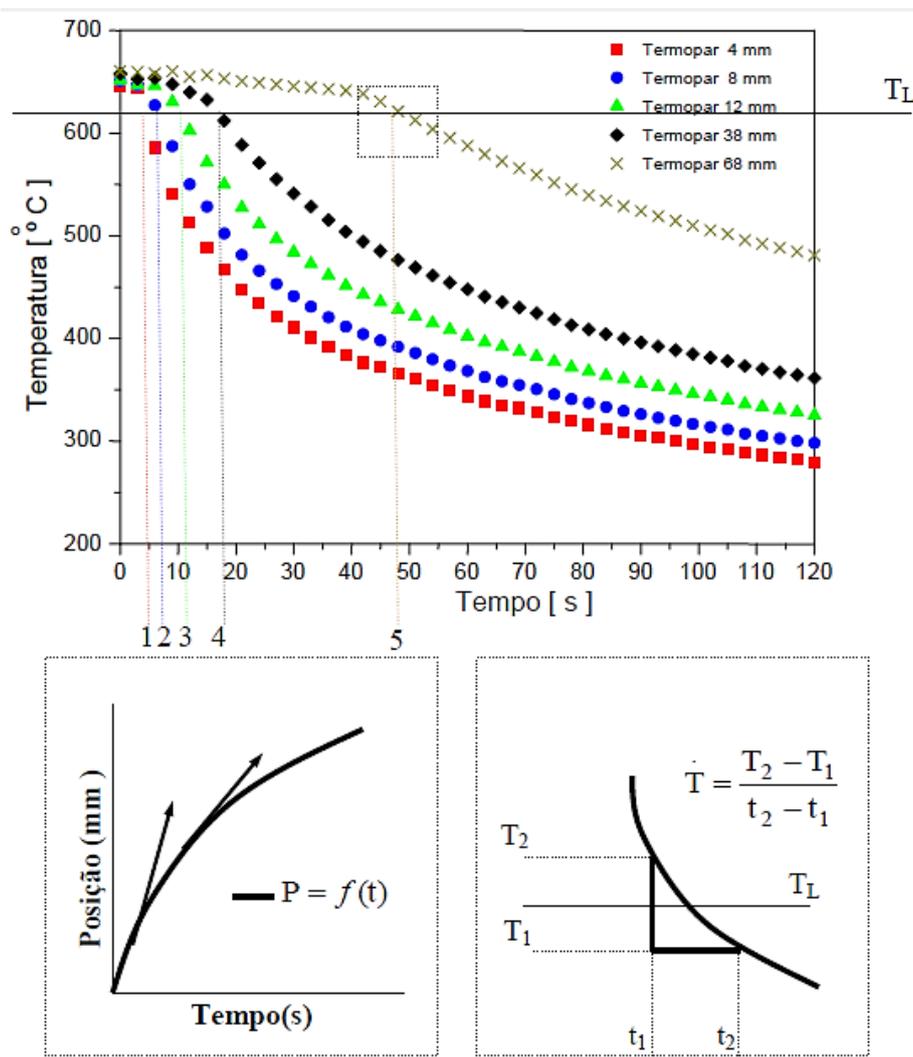


Figura 3.5 - Procedimento experimental para determinação das variáveis térmicas de solidificação [106].

### 3.4 Revelação da Macroestrutura e da Microestrutura de Solidificação

As análises macro e microestrutural foram realizadas em todos os lingotes produzidos nos experimentos de solidificação direcional passando por uma sequência de cortes e devidos preparos, assim como a produção de corpos de prova para os ensaios de tração, ensaios de corrosão e de condutividade elétrica. Um resumo da forma em que foram obtidas as amostras a partir do corte dos lingotes cilíndricos é apresentado na Figura 3.6. Os primeiros cortes foram realizados utilizando uma serra fita modelo FM-500 e os cortes para análise

microestrutural foram feitos usando uma cortadeira de precisão da marca Buehler, modelo IsoMet 1000. As amostras para análise macro e microestrutural foram obtidas obedecendo as recomendações das normas ASTM E340 - 15 [107] e ASTM E3 - 11 (2017) [108], respectivamente.

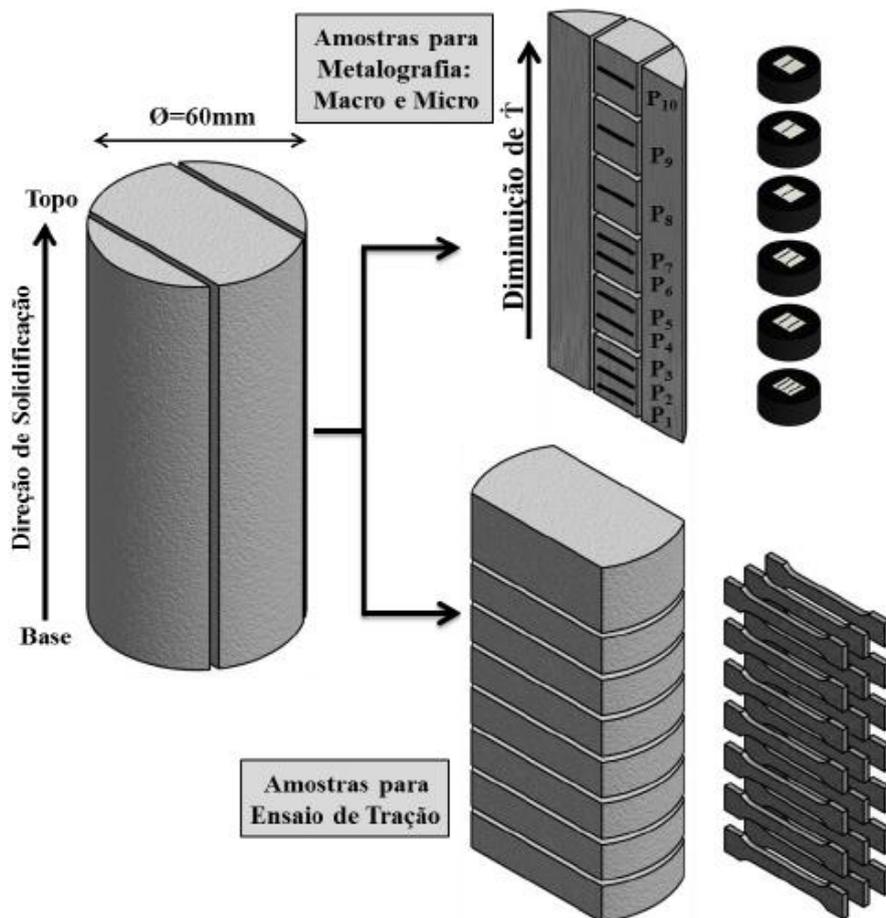


Figura 3.6 - Síntese da rota de retirada de amostras a partir dos lingotes obtidos via solidificação direcional.

### 3.4.1 Macroestruturas

O grau de direcionalidade que ocorre na solidificação por meio das morfologias estruturais é revelado pela análise da macroestrutura, assim como as morfologias associadas com a presença de grãos equiaxiais e/ou colunares e os eventuais locais de transição entre uma macromorfologia e outra.

O lingote cilíndrico de cada liga foi seccionado ao longo do seu eixo longitudinal (conforme mostra a Figura 3.6), sendo a superfície lixada sucessivamente com lixas de granulometrias 120, 150, 180, 240, 320 e 400 mesh. Após isso, o ataque químico foi realizado pelo tempo de aproximadamente 1 minuto com o uso do reagente Poulton, que é composto de uma solução contendo 12 ml de HCl (37%), 6 ml de HNO<sub>3</sub> (70%), 1 ml de HF (48%) e 1 ml de H<sub>2</sub>O [109]. Os ataques foram realizados com a face da amostra sendo imersa no reagente e, após o tempo de contato da solução, foram imediatamente lavadas em água corrente. Após secagem foram registradas as imagens das macrografias.

#### **3.4.2 Microestruturas**

Um perfil com diferentes taxas de resfriamento ao longo do lingote pode ser obtido através da técnica de solidificação unidirecional em regime transiente de extração de calor, onde a posição 0 mm representa a região de interface metal/molde.

As amostras longitudinais e transversais para metalografia foram mapeadas, devidamente identificadas conforme as posições dentro do lingote a partir da interface metal/molde, sendo em seguida separadas, conforme mostra a Figura 3.6, embutidas a frio, lixadas sucessivamente com lixas de granulação 100 a 1500 mesh, e polidas manualmente com auxílio de politriz rotativa Aropol 2V - Arotec e de suspensão metalográfica de alumina (granulometria de 0,3  $\mu\text{m}$ ). As posições monitoradas para revelação microestrutural foram 5mm, 10mm, 15mm, 20mm, 25mm, 45mm, 70mm e 90mm em relação à base do lingote. Nenhum ataque químico precisou ser utilizado para revelar as microestruturas das ligas Al-Si e Al-Si-Ag.

### 3.4.3 Determinação dos Espaçamentos Dendríticos ( $\lambda_1$ e $\lambda_2$ )

As medidas dos espaçamentos dendríticos primários ( $\lambda_1$ ) e secundários ( $\lambda_2$ ), e a obtenção de micrografias representativas foram feitas utilizando um microscópio óptico com sistema de inspeção e aquisição de imagens. O registro das microestruturas foi realizado com auxílio do microscópio óptico Olympus BX41M-LED, com câmera Infinity 1 e do sistema de processamento de imagens Infinity V6.3.0 acoplado ao microscópio. Para a etapa de medição dos espaçamentos microestruturais o software ImageJ versão 1.52a foi utilizado.

O “método do triângulo” foi utilizado na análise das amostras transversais dos lingotes para quantificar os valores dos espaçamentos primários ( $\lambda_1$ ), segundo o qual o triângulo é formado pela união de três centros de dendritas vizinhas, sendo que cada lado do triângulo formado corresponde a  $\lambda_1$ . Para a medição de  $\lambda_2$  foi usado o método do intercepto sobre as amostras longitudinais dos lingotes, segundo o qual a média da distância entre os ramos secundários adjacentes de uma dendrita primária corresponde a  $\lambda_2$ , isto é,  $\lambda_2 = N/(n-1)$ , onde “N” representa o comprimento medido em uma dendrita primária e “n” refere-se ao número de ramos secundários adjacentes no comprimento medido em uma dendrita primária [69].

Levando em consideração cada espaçamento dendrítico, no total foram executadas em média 40 medidas para cada posição selecionada de cada lingote, sendo ao final, obtida uma média e desvio padrão dos valores em uma dada posição de interesse. A Figura 3.7 mostra as representações dos métodos que foram usados nas medições dos espaçamentos.

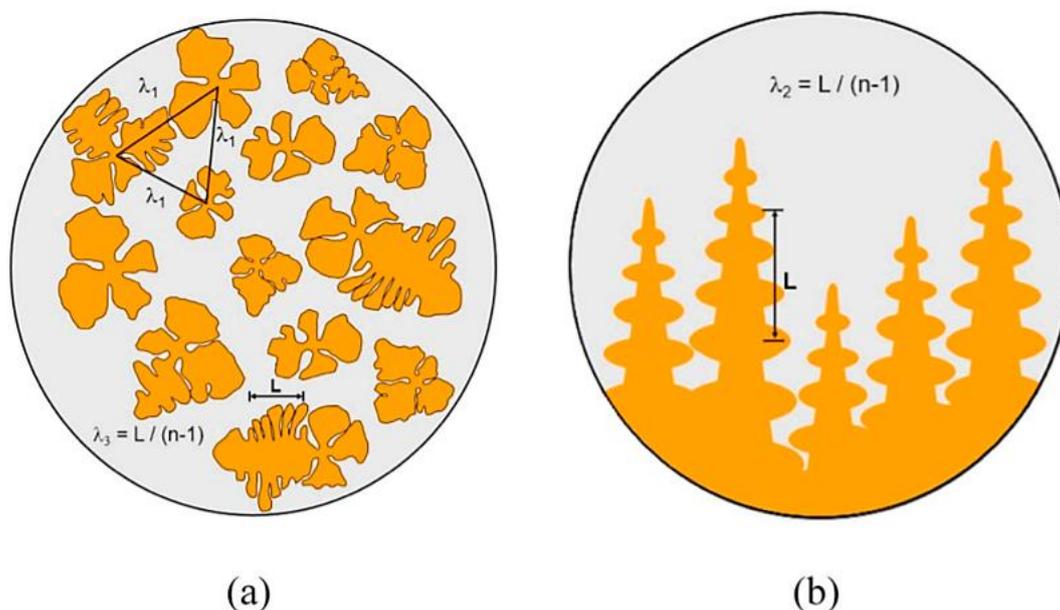


Figura 3.7 - Esquema representativo dos métodos utilizados para quantificar os espaçamentos dendríticos: (a) método de medição de  $\lambda_1$ ; (b) método de medição  $\lambda_2$  (adaptado de [110]).

### 3.5 Ensaios de Tração

As amostras para produção dos corpos de prova para o ensaio de tração foram retiradas dos lingotes obtidos experimentalmente no plano perpendicular ao avanço da frente de solidificação, ou seja, na direção transversal ao fluxo de calor. O plano perpendicular ao fluxo é o único sobre o qual se pode obter uma certa uniformidade dos espaçamentos dendríticos, tornando possível a correlação entre os espaçamentos dendríticos ( $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ ) e as propriedades de resistência à tração ( $\sigma_u$ ,  $\sigma_y$  e  $\delta$ ). Além disso, um dos principais objetivos para a escolha do sentido perpendicular de retirada das amostras para usinagem foi estudar a influência dos espaçamentos e das partículas intermetálicas nas propriedades mecânicas. Os ensaios de tração foram executados à temperatura ambiente e seguindo recomendações da norma ASTM E8 / E8M/8M-16a [111].

O equipamento utilizado para os ensaios de tração foi uma máquina universal de ensaios mecânicos Instron modelo 5500R, aplicando uma taxa de

deformação de  $3 \times 10^{-3} \cdot s^{-1}$ . As dimensões dos corpos-de-prova que foram utilizados neste trabalho são apresentadas na Figura 3.8.

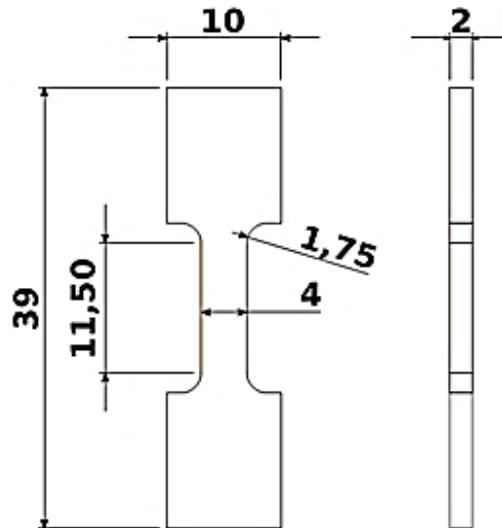


Figura 3.8 - Desenho esquemático dos corpos de prova para ensaio de tração conforme norma ASTM E8 / E8M/8M-16a (dimensões em mm) [111].

A partir de cada lingote gerado, foram usinados no mínimo 24 corpos de prova provenientes de cortes transversais, realizados a cada 12 mm a partir da base refrigerada, representando todo o espectro microestrutural resultante das taxas de resfriamento obtidas durante os experimentos. As posições de retirada de corpos de prova foram 0-12 mm, 14-26 mm, 28-40 mm, 42-54 mm, 56-68 mm, 70-82 mm e 84-96 mm a partir da interface metal-molde. Os corpos de prova associados com cada faixa de posição representam um determinado valor médio de espaçamento microestrutural, experimentalmente determinado para cada posição de avaliação. A linha central, de cada corpo de prova ensaiado, corresponde à sua posição no lingote. Dessa forma é possível correlacionar um valor médio do parâmetro microestrutural de solidificação com as propriedades de resistência à tração em cada posição.

## 3.6 Ensaios de Corrosão

### 3.6.1 Espectroscopia por Impedância Eletroquímica (EIS) e Polarização

#### Potenciodinâmica

No presente estudo, espectroscopia por impedância eletroquímica (EIS) e curvas de polarização potenciodinâmica foram obtidas utilizando uma solução naturalmente aerada 0,5 M de NaCl à temperatura ambiente usando um potenciostato GAMRY REFERENCE 3000 (Gamry Instruments, PA, USA) com uma célula eletroquímica padrão de três eletrodos contendo um contra-eletródo de platina e um eletrodo de referência Ag/AgCl com uma solução saturada de KCl. A preparação das amostras para estes testes consistiu no lixamento da superfície até #600 mesh, limpeza em água destilada, e depois introdução na célula eletroquímica. A área exposta da amostra foi de 0,196 cm<sup>2</sup>. As análises de corrosão foram realizadas no laboratório de corrosão Munir Rachid do DEMa-UFSCar.

Em um primeiro momento, as amostras foram submetidas às condições de circuito aberto até que um potencial em estado estável fosse alcançado, realizado no período de 1 h, e o valor de potencial obtido foi considerado o potencial em circuito aberto ( $E_{oc}$ ). Em um segundo momento, foram realizados testes EIS em  $E_{oc}$ , aplicando uma frequência que variou de 100 kHz a 100 mHz e um sinal de amplitude de 10 mV. Após os ensaios de EIS, as amostras foram submetidas novamente à condição de circuito aberto durante 5 minutos para garantir que o sistema corrosivo permanecesse em estado estável. Na etapa final, medidas de polarização potenciodinâmica foram realizadas à taxa de varredura de potencial de 1 mV/s, começando a partir de um potencial de -300 mV abaixo da  $E_{oc}$  e terminando quando o potencial atingiu +300 mV acima da  $E_{oc}$ .

Para garantir uma boa reprodutibilidade, os valores médios e de desvio padrão foram obtidos com base em um mínimo de três medições para cada amostra relacionada a uma determinada posição ao longo do comprimento do lingote fundido de cada liga (amostras longitudinais ao longo dos lingotes, selecionadas com base no  $\lambda_2$  mais refinado e grosseiro). As análises dos espectros de EIS e das curvas de polarização foram realizadas utilizando o

software Echem Analyst™ da Gamry Instruments. Os dados experimentais de EIS foram ajustados com base no circuito elétrico equivalente (CEE) conforme mostra a Figura 4.43 na Seção 4.7.3.

A adequação dos dados de EIS foi realizada utilizando o CEE proposto e avaliado pelo qui-quadrado ( $\chi^2$ ), que representa a soma do quadrado das diferenças entre os pontos teóricos e experimentais. A densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ) foi estimada por meio da extrapolação das inclinações catódicas e anódicas de Tafel de volta ao potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ). O potencial de pite ( $E_{pit}$ ) foi considerado como o potencial em que ocorreu um aumento repentino e agudo na densidade de corrente e o valor de  $10 \mu A/cm^2$  foi excedido. O aparato para realização dos ensaios de corrosão está representado na Figura 3.9.

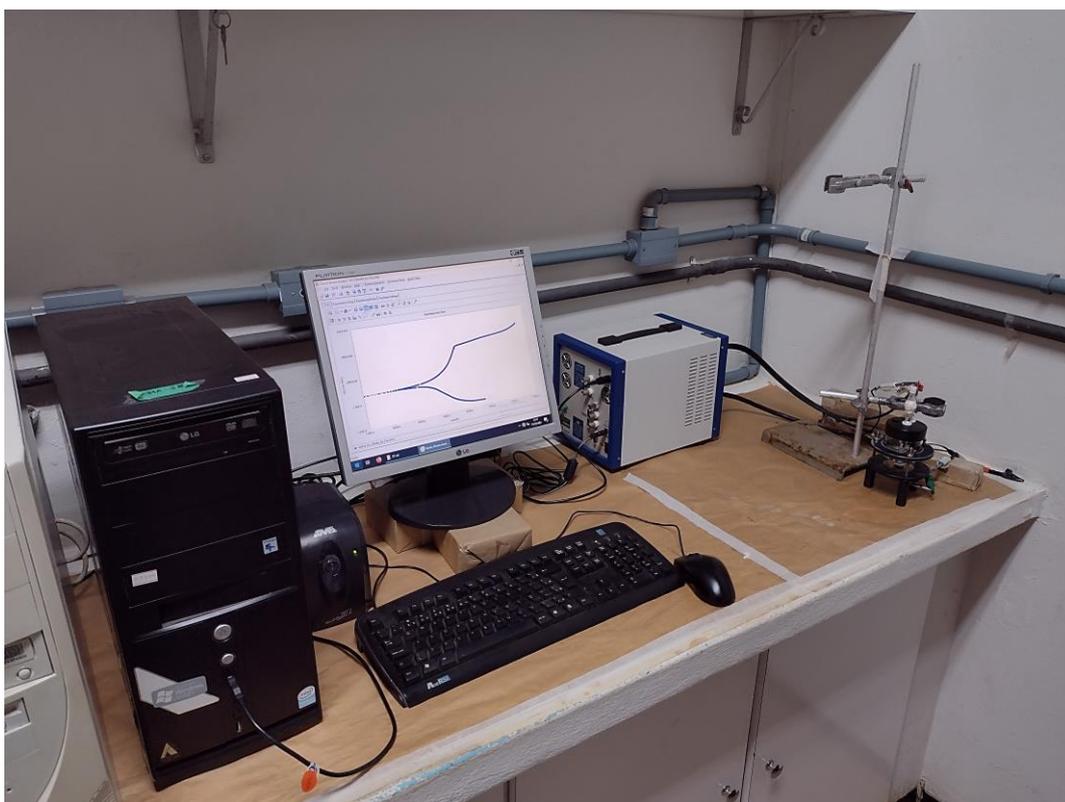


Figura 3.9 - Fotografia do sistema experimental utilizado para a realização dos ensaios de corrosão.

### 3.6.2 Ensaios de Imersão

Testes de imersão de amostras com peso inicial conhecido foram realizados à temperatura ambiente para que as taxas de corrosão usando o método de perda de peso, pudessem ser determinadas para todas as cinco ligas, conforme descrito em [112]. As áreas de superfície das amostras foram expostas a um ambiente corrosivo contendo uma solução 0,6 M de NaCl dentro de um recipiente por 5, 8, 12, 15, 19, 23, 27 e 31 dias. Para evitar partículas estranhas, o recipiente foi mantido fechado. As amostras utilizadas para os ensaios de imersão abrangeram todo o espectro de  $\lambda_2$  de cada lingote solidificado direcionalmente, sendo as seguintes dimensões da chapa: 60 mm x 157 mm x 3 mm.

A área de superfície total da amostra e a massa perdida durante os testes foram determinadas. As superfícies foram preparadas com lixamento sucessivo a partir de lixas de granulometrias 120 mesh até 5.000 mesh. Em seguida, foram lavadas com água destilada, acetona e secas para evitar contaminação da solução 0,6 M de NaCl. Considerando os procedimentos previstos pelo método de perda de massa [112], cada amostra de cada liga foi pesada antes e depois de serem imersas em períodos variados, perfazendo um total de 31 dias. A Tabela 3.2 mostra as massas iniciais, áreas de superfície e espectro de espaçamentos ( $\lambda_2$ ) de cada uma delas.

Tabela 3.2 - Dados utilizados para o cálculo da taxa de corrosão usando o método de perda de massa.

Liga	Área Superficial (cm <sup>2</sup> )	Massa inicial (g)	Espectro $\lambda_2$ ( $\mu\text{m}$ )
<i>Al-5% Si</i>	25,60	9,2028	24,8 / 46,8
<i>Al-5% Si-0,1% Ag</i>	131,65	51,5588	20,0 / 52,4
<i>Al-5% Si-2,0% Ag</i>	41,08	11,8117	16,2 / 48,6
<i>Al-10% Si-0,1% Ag</i>	137,76	55,7670	18,1 / 47,1
<i>Al-10% Si-2,0% Ag</i>	95,951	33,0907	21,7 / 43,6

A média da taxa de corrosão pôde então ser obtida através da equação (3.1), sendo que diferentes unidades podem ser usadas para expressar a taxa de corrosão seguindo apropriados valores de  $K$  (constante conforme a unidade de taxa de corrosão desejada, neste caso mdd), como descrito abaixo:

$$\text{Taxa de corrosão} = \frac{(K \times W)}{(A \times T \times D)} \quad (3.1)$$

Onde:  $K$  é uma constante conforme a unidade de taxa de corrosão apropriada, neste caso, miligramas por decímetro quadrado por dia (mdd) igual a  $2,40 \times 10^6$  x  $D$ ;  $T$  é o tempo de exposição em horas;  $A$  é a área superficial em  $\text{cm}^2$ ;  $W$  é a perda de massa em gramas e  $D$  é a densidade da liga em  $\text{g/cm}^3$  [113].

### 3.7 Ensaios de Resistividade Elétrica

Condutividades elétricas foram determinadas para as ligas fundidas conforme demonstrado no Fluxograma deste projeto. Para a realização dos ensaios de resistividade elétrica, amostras foram usinadas a partir de cada lingote com dimensões de 10 x 10 x 2 mm e testadas em temperatura ambiente. Essas chapas foram retiradas de diferentes posições dos lingotes para o estudo da influência da microestrutura, do teor de Ag e do teor de Si na resistividade do material.

O método das quatro pontas foi utilizado para determinar a resistência elétrica das amostras. Este método pode eliminar os efeitos da resistência de contato entre a amostra e os contatos elétricos e, portanto, é mais adequada para medições de resistência baixas e precisas. Aqui, a corrente passa pelos contatos externos que estão próximos às extremidades da amostra. A diferença de potencial é medida através dos contatos internos [114]. Neste caso, a queda de potencial é medida através de dois fios e a distância  $D$  entre estes dois fios substitui o comprimento da amostra  $L$ , e  $\rho$  é dado pela equação 3.2.

$$\rho = \frac{V_D \cdot A}{D \cdot I} \quad (3.2)$$

Para a aplicação da corrente uma fonte de corrente contínua marca MINIPA (FONTE DE ALIMENTAÇÃO MINIPA MPS-303D) e dois multímetros Agilent 34401A para as medições de tensão e corrente, localizados no Departamento de Física - UFSCAR. Estes multímetros foram interfaceados ao computador de aquisição de dados via protocolo GP-IB, e um software dedicado em linguagem LabView foi empregado para a obtenção das medições realizadas. Foram realizadas 500 medições por amostra (posições 5, 10, 15, 20, 25, 45, 70 e 90 mm à partir da base refrigerada) e frequências de 10Hz a 1MHz. A Figura 3.10 mostra a disposição esquemática para este método.

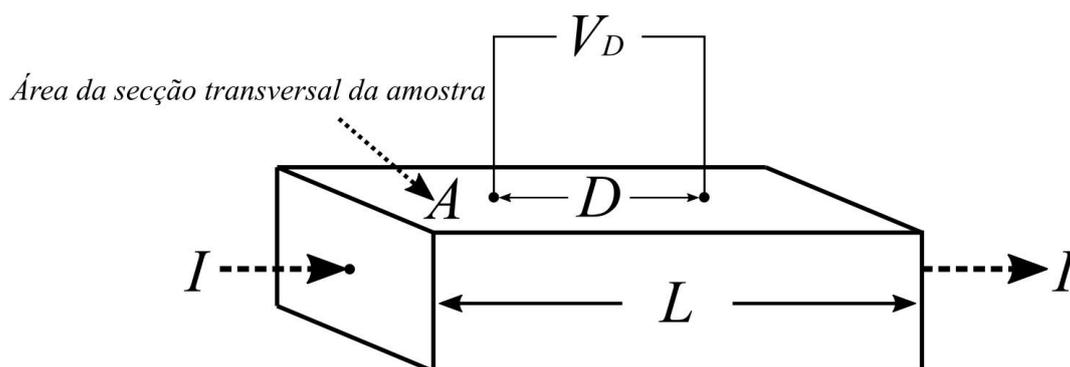


Figura 3.10 - Desenho esquemático do método de quatro pontas utilizado para a medição da resistividade elétrica, sendo:  $A$  = área da secção transversal da amostra,  $D$  = Distância para medição da voltagem,  $V_D$  = dispositivo de medição de voltagem,  $L$  = comprimento da amostra e  $I$  = corrente medida (adaptado de [114]).

### 3.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a investigação da microestrutura de ligas metálicas, o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um dos equipamentos mais versáteis que existem. Sob o bombardeio de elétrons, uma variedade de sinais são gerados

que podem ser utilizados para a caracterização do material. Utilizando os elétrons secundários, o MEV amplia sua faixa de resolução para alguns nanômetros, fazendo uma ponte entre a microscopia óptica e a microscopia eletrônica de transmissão (MET). Em adição da maior resolução lateral, o MEV possui uma maior profundidade de campo comparado ao microscópio óptico, devido ao pequeno tamanho de abertura da lente final e a pequena distância de trabalho. Este equipamento oferece muitas possibilidades para a formação da imagem que são usualmente fáceis de interpretação e irão revelar imagens claras de superfícies polidas e atacadas, bem como superfícies rugosas e partículas. A microsonda EDS (energy dispersive spectroscopy) anexada ao MEV apresenta análise qualitativa e quantitativa da composição química com uma típica resolução lateral de um micrometro e uma resolução de profundidade típica de alguns décimos de micrômetro. Devido ao seu relativo fácil manuseio, o MEV é utilizado para uma grande variedade de aplicações na pesquisa de materiais, desenvolvimentos de materiais, análises de falha e controle de qualidade [109].

O MEV foi utilizado para obtenção de imagens mais detalhadas das microestruturas brutas de fusão das ligas Al-Si e Al-Si-Ag, objetivando uma avaliação geral das fases presentes levando em consideração cada posição ao longo dos lingotes solidificados unidirecionalmente. Além das estruturas brutas de fusão, a morfologia da superfície das amostras corroídas, a forma das camadas de corrosão e a morfologia do ataque de corrosão por pite que foi desenvolvida durante os ensaios de polarização potenciodinâmica e imersão foram analisadas. Os microscópios eletrônicos de varredura que foram utilizados são: Philips modelo XL-30 FEG (Figura 3.11a) e FEI modelo INSPECT S50 (Figura 3.11b), ambos localizados no Laboratório de Caracterização Estrutural - LCE - UFSCar/DEMa. As análises químicas locais e os mapeamentos químicos foram realizados por meio da técnica de EDS acoplada aos microscópios eletrônicos de varredura.



(a)



(b)

Figura 3.11 - Microscópios Eletrônicos de Varredura: (a) Philips modelo XL-30 FEG e (b) FEI modelo INSPECT S50.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Simulações CALPHAD

O software Thermo-Calc permite gerar dados necessários para desenvolver diagramas de solidificação. É considerado essencial seguir o percurso de solidificação das ligas de interesse, sendo também muito eficaz para fornecer temperaturas de transformação de fases e constituintes formados.

Os resultados das simulações de solidificação Scheil apresentados na Figura 4.1 mostram que a formação eutética (Al+Si) se iniciou após a formação da fase primária  $\alpha$ -Al tanto na liga Al-5% Si-0,1% Ag quanto na liga Al-5% Si-2,0% Ag. As temperaturas *liquidus* foram 629,6 °C e 627,2 °C para as ligas Al-5% Si-0,1% Ag e Al-5% Si-2,0% Ag, respectivamente. O modelo de Scheil refere-se ao resultado de constituição das fases de não-equilíbrio em que a mobilidade dos solutos na fase sólida é restringida durante a solidificação [8]. Analisando os diagramas da Figura 4.1, pode ser notado que uma fração eutética ligeiramente maior corresponde à liga Al-5% Si-2,0% Ag. Ainda que ligas Al-Ag sejam caracterizadas por um coeficiente de distribuição inferior a um [31], os baixos teores de Ag adicionados são insuficientes para promover a segregação deste elemento. Como resultado, as previsões de Scheil não resultaram em formação de fases contendo Ag.

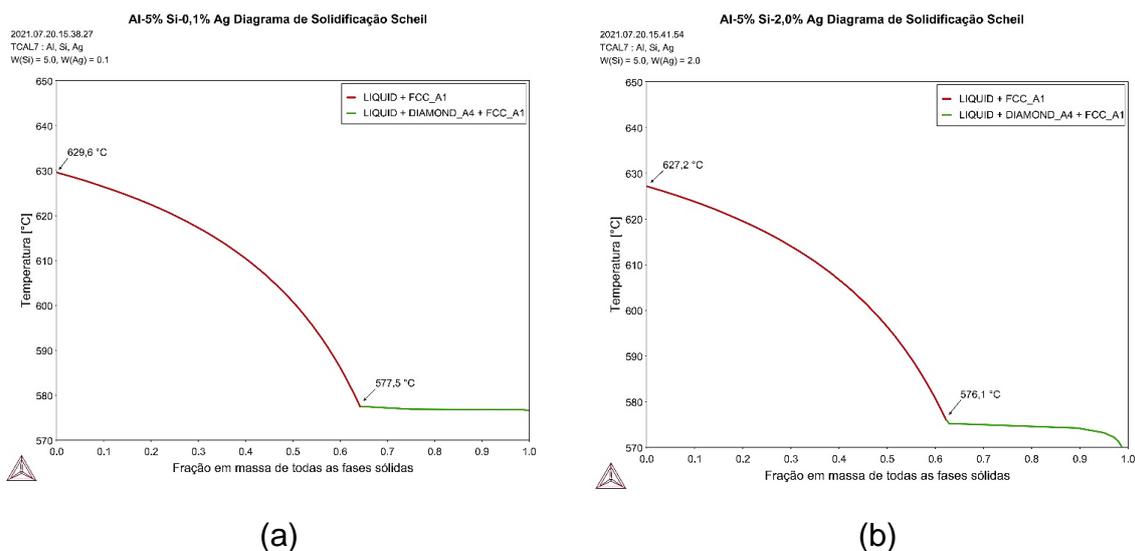


Figura 4.1 - Simulações de solidificação usando modelo de Scheil pelo método CALPHAD utilizando a base de dados TCAL7 para prever a sequência de solidificação da liga Al-5% Si com adição de (a) 0,1% de Ag e (b) 2,0% de Ag.

Através das simulações de Scheil (Figura 4.1) foi possível estipular as temperaturas *liquidus* para as ligas Al-5% Si-0,1% Ag e Al-5% Si-2,0% Ag, assim como a formação das fases presentes nestas ligas. Entretanto, para verificação das temperaturas de transformação, uma parte do banho de metal líquido foi vazado em um cadinho para determinação de curvas de resfriamento, conforme Figura 4.2. Este cadinho foi recoberto com tinta refratária e uma manta térmica foi utilizada para proporcionar um resfriamento lento. Sendo assim, um termopar do tipo K foi inserido no banho para o monitoramento e registro dos dados térmicos. A partir deste procedimento, com taxas de resfriamento inferiores a 0,085 °C/s, foi possível obter as temperaturas *liquidus* e eutética de ambas as ligas. Uma diferença menor que 1% pôde ser observada quando comparados os dados obtidos experimentalmente com aqueles simulados pelo software ThermoCalc (base de dados TCAL7). Deste modo, as temperaturas *liquidus* foram definidas como sendo 626,5 °C para a liga Al-5% Si-0,1% Ag e 626,9 °C para a liga Al-5% Si-2,0% Ag.

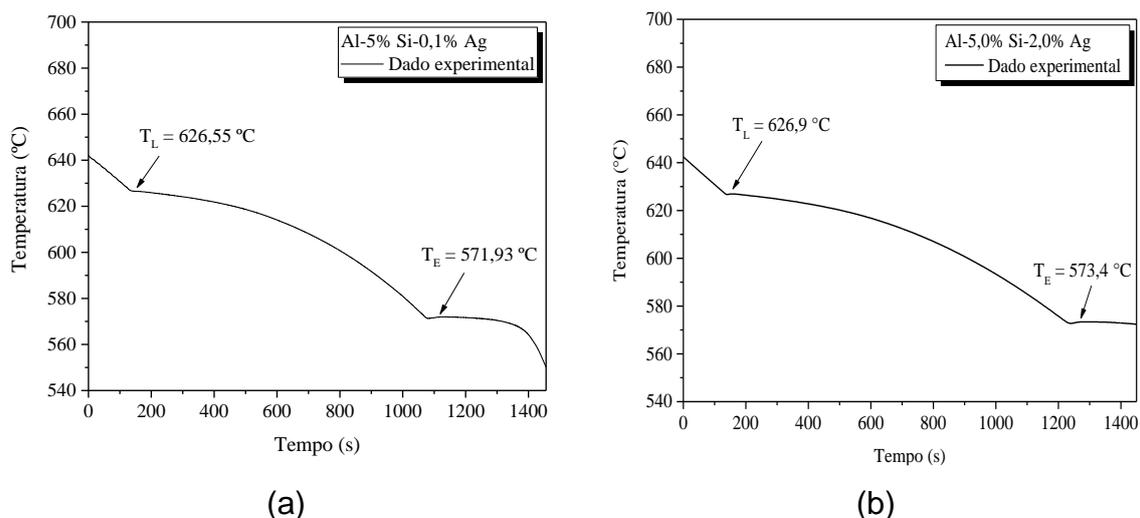


Figura 4.2 - Dados térmicos coletados experimentalmente para obtenção das temperaturas *liquidus*,  $T_L$ , e eutética  $T_E$ , para as seguintes ligas: (a) Al-5% Si-0,1% Ag e (b) Al-5% Si-2% Ag.

No caso das ligas ternárias Al-10% Si-0,1% Ag e Al-10% Si-2,0% Ag, alterações mínimas foram observadas em relação às temperaturas de transformação na comparação de quatro perfis de solidificação Scheil contidos na Figura 4.3 para condições com e sem a presença de Fe. É importante simular a inclusão do Fe nessas ligas, uma vez que este elemento está contido como impureza do lingote de Al primário utilizado como matéria-prima para preparação das ligas. Níveis mais elevados de Ag e Fe na liga Al-10% Si-2,0% Ag proporcionaram um pequeno aumento na fração de fases tais como Si e AlFeSi. Conforme resultados da Figura 4.3, pode ser deduzido que a Ag permaneceu em solução sólida na fase  $\alpha$ -Al.

Os teores de Fe usados nas simulações foram baseados na média de valores obtidos nas análises de MEV-EDS em uma pequena área determinada ao longo do comprimento de cada amostra fundida das ligas Al-Si-Ag. Em média, os teores de Fe encontrados foram 0,16 e 0,34% em peso para as ligas Al-10% Si-0,1% Ag e Al-10% Si-2,0% Ag, respectivamente.

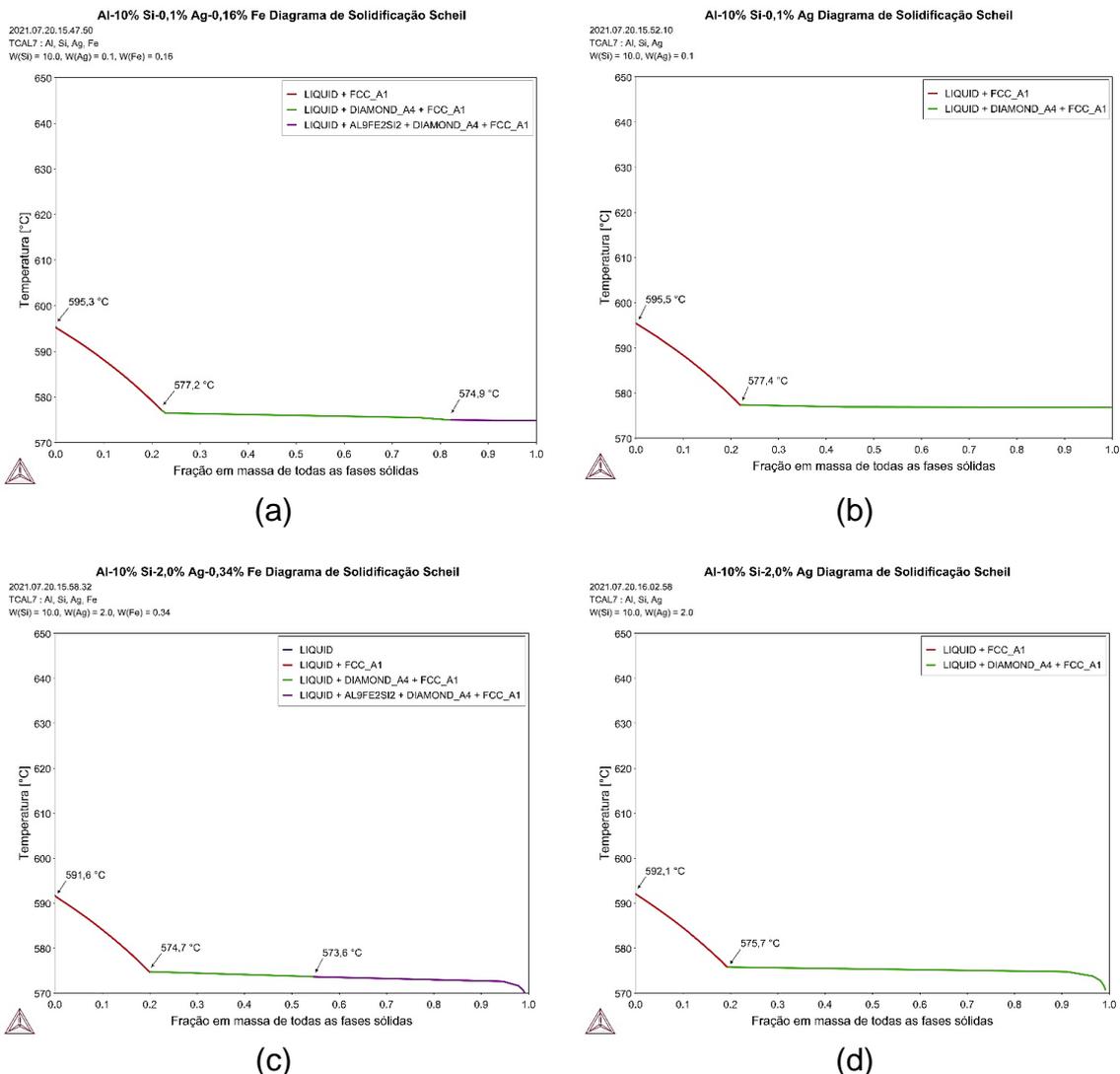


Figura 4.3 - Caminhos de solidificação Scheil calculados pelo método CALPHAD (base de dados TCAL7) para as seguintes ligas: (a) Al-10% Si-0,1% Ag-0,16% Fe, (b) Al-10% Si-0,1% Ag, (c) Al-10% Si-2,0% Ag-0,34% Fe e (d) Al-10% Si-2,0% Ag.

A Figura 4.4 apresenta as curvas de resfriamento registradas para obtenção das temperaturas de transformação *liquidus* e eutética das ligas Al-10% Si-X% Ag. O mesmo procedimento descrito anteriormente foi utilizado com o objetivo de comparar estes dados com aqueles simulados pelo software ThermoCalc. Uma diferença menor que 0,6% foi observada quando os dados são comparados. Desta forma, as temperaturas *liquidus* foram definidas como sendo 593,5 °C para a liga Al-10% Si-0,1% Ag e 588,5 °C para a liga Al-10% Si-2,0% Ag.

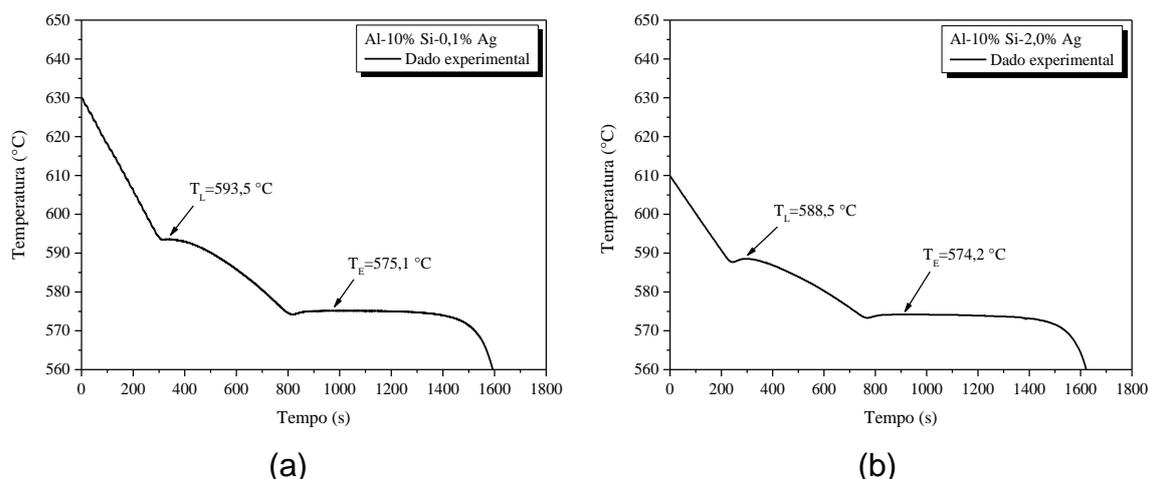


Figura 4.4 - Dados térmicos coletados experimentalmente para obtenção das temperaturas *liquidus*,  $T_L$ , e eutética,  $T_E$ , para as seguintes ligas: (a) Al-10% Si-0,1% Ag e (b) Al-10% Si-2,0% Ag.

#### 4.2 Perfis Térmicos e Parâmetros Térmicos de Solidificação

Os perfis térmicos das ligas fundidas Al-Si(-Ag) foram registrados usando termopares durante o crescimento direcional sob condições transientes de solidificação. A Figura 4.5 apresenta dados quantitativos de Temperatura ( $T$ ) x tempo ( $t$ ) para as posições  $P=5$  mm, 10 mm, 15 mm, 20 mm, 25 mm, 45 mm, 70 mm e 90 mm a partir da base refrigerada dos lingotes. Considerando as 3 primeiras posições mais próximas à base do lingote, perfis mais verticais estão associados ao histórico térmico da liga Al-5%Si-2%Ag, resultando num resfriamento mais rápido e em temperaturas mais baixas do que as que podem ser observadas a partir das curvas equivalentes da liga Al-5% Si-0,1% Ag. O comportamento observado nos registros térmicos dos termopares posicionados nas posições iniciais 5, 10 e 15 mm da Figura 4.5b, chamado de *recalescência*, pode estar relacionado ao desprendimento da interface da liga à chapa molde durante o processo de solidificação.

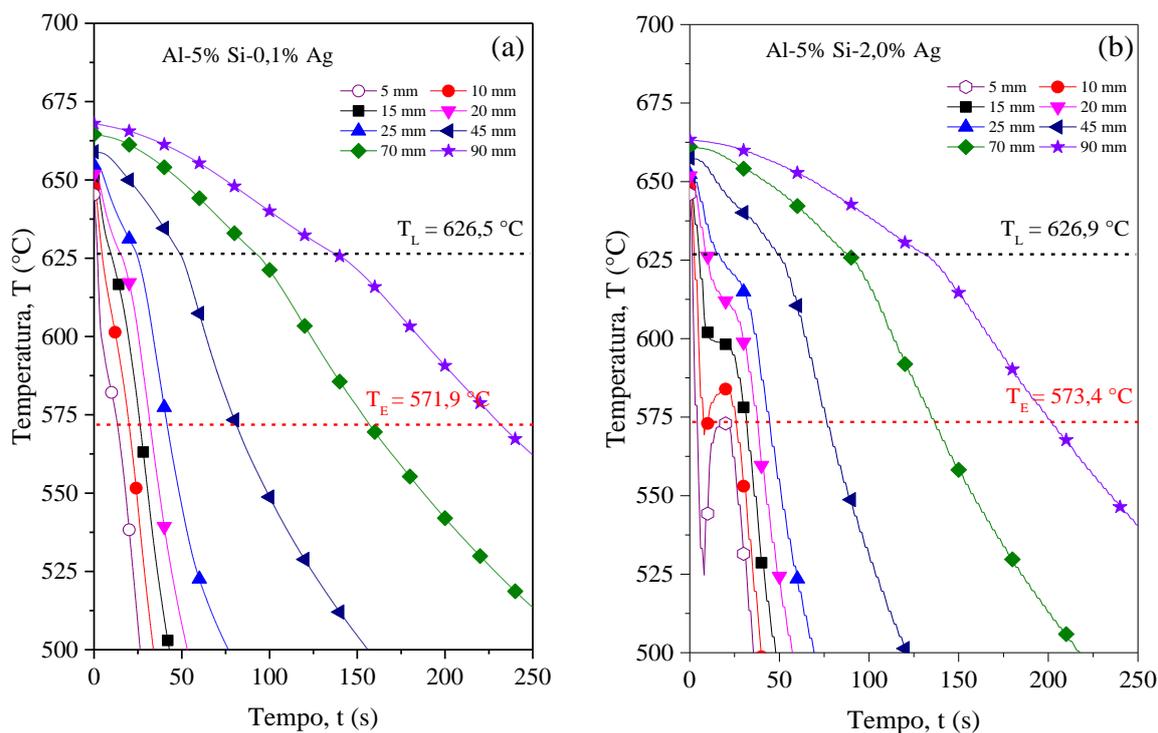


Figura 4.5 - Perfis térmicos de solidificação relacionados às posições monitoradas ao longo do comprimento dos lingotes das ligas (a) Al-5% Si-0,1% Ag e (b) Al-5% Si-2,0% Ag.

Os perfis térmicos associados aos experimentos de solidificação das ligas Al-10% Si-0,1% Ag e Al-10% Si-2% Ag em regime de fluxo de calor transiente também foram registrados através de termopares localizados longitudinalmente em diferentes posições, a partir da base refrigerada, ao longo de todo comprimento de cada lingote fundido, conforme ilustrado na Figura 4.6(a) e Figura 4.6(b). Estes perfis térmicos foram utilizados para determinação dos parâmetros térmicos de solidificação, isto é, a velocidade de solidificação ( $V_L$ ) e a taxa de resfriamento ( $\dot{T}_L$ ).

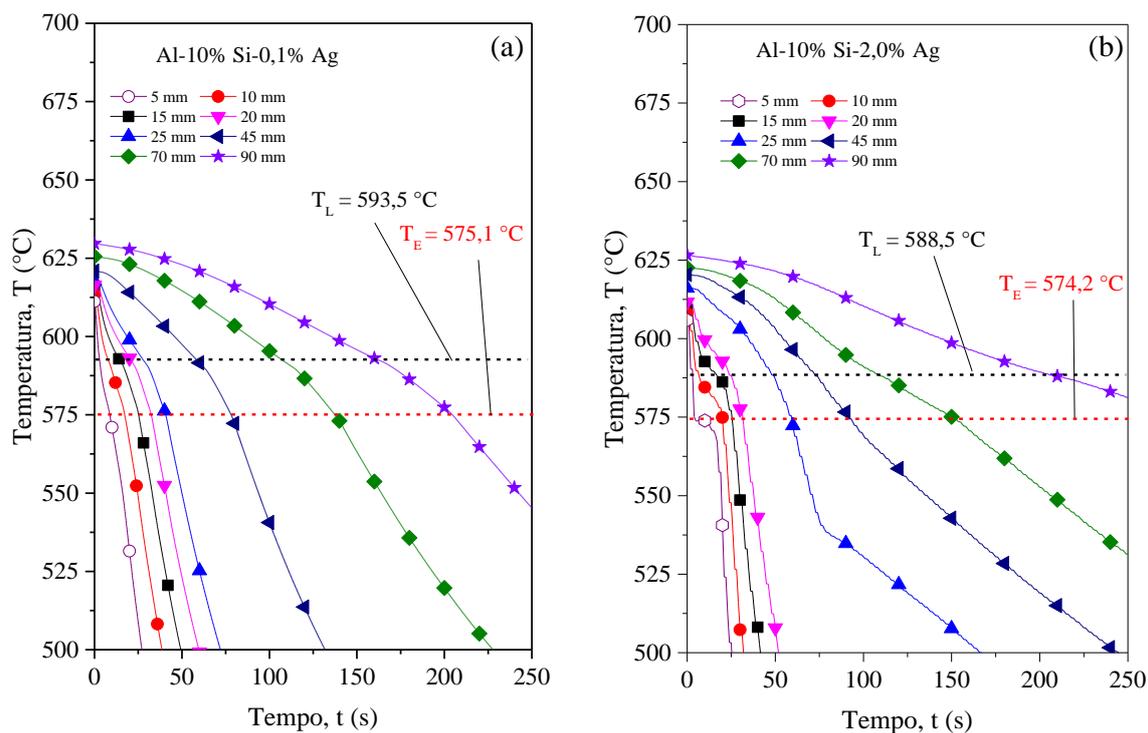


Figura 4.6 - Perfis térmicos de solidificação relacionados às posições monitoradas ao longo do comprimento dos lingotes das ligas (a) Al-10% Si-0,1% Ag e (b) Al-10% Si-2,0% Ag.

Para cada liga foi possível seguir o caminho de deslocamento da isoterma *liquidus* desde a base até o topo do lingote. Isto foi executado em relação aos tempos relacionados ( $t_L$ ) desta isoterma passando por cada um dos termopares (posição = P). Conseqüentemente, uma função  $P = f(t_L)$  foi gerada. Uma derivação temporal desta função permitiu determinar as velocidades de solidificação ( $V_L$ ). As taxas de resfriamento ( $\dot{T}_L$ ) foram determinadas através da derivada T-t de cada curva de resfriamento ao nível da passagem da frente *liquidus*.

A Figura 4.7 mostra variações importantes tanto na taxa de resfriamento como na velocidade de solidificação ao longo do comprimento dos lingotes solidificados direcionalmente das ligas Al-5% Si-0,1% Ag e Al-5% Si-2,0% Ag.

O aumento das resistências térmicas com o progresso da solidificação determinou uma redução dos parâmetros térmicos de solidificação para posições mais afastadas da interface metal/molde. Enquanto uma única evolução da

velocidade de solidificação (linha tracejada) abrangeu ambas as ligas para  $V_L$ , duas diferentes tendências foram observadas para a taxa de resfriamento. Como demonstrado em estudos prévios [115], a Ag em ligas de Al não somente afeta o endurecimento da liga positivamente mas também melhora a fluidez. Parece ser este o caso aqui. A liga que contém maior teor de Ag está associada a uma maior fluidez do que a que contém menor teor de Ag. Este é possivelmente um fator que justifica as maiores taxas de resfriamento relacionadas à liga Al-5% Si-2,0% Ag.

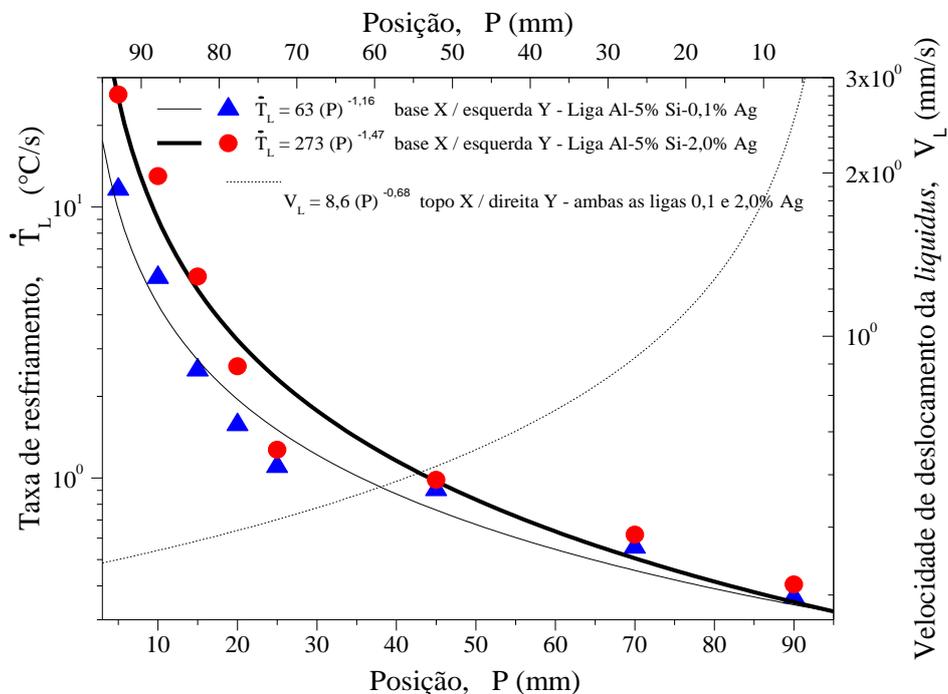


Figura 4.7 - Tendências experimentais da taxa de resfriamento e da velocidade de solidificação ao longo do comprimento das ligas solidificadas direcionalmente Al-5%Si(-Ag).

A Figura 4.8 mostra as curvas experimentais obtidas ao longo do comprimento do lingote para as ligas Al-10% Si-0,1% Ag e Al-10% Si-2,0% Ag. Se examinadas estas ligas ternárias, o menor teor de Ag aumenta ligeiramente a velocidade de solidificação como pode ser visto na Figura 4.8. O estabelecimento de correlação experimentais tais como aquelas da Figura 4.8 foi essencial, uma vez que estes parâmetros foram pontualmente relacionados

com os parâmetros correspondentes da microestrutura, como poderá ser visto nos próximos resultados.

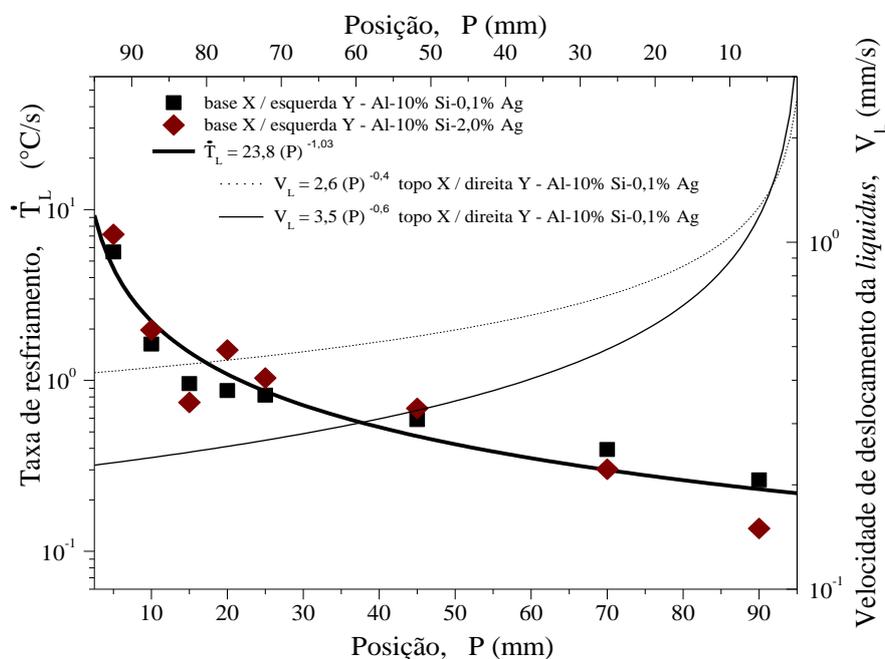


Figura 4.8 - Tendências experimentais da taxa de resfriamento e da velocidade de solidificação ao longo do comprimento das ligas solidificadas direcionalmente Al-10%Si(-Ag).

### 4.3 Macroestruturas e Evoluções Microestruturais

A Figura 4.9 mostra as macroestruturas das ligas Al-5% e 10% Si(-x) Ag, cujos grãos cresceram na direção oposta à de extração de calor. Houve basicamente crescimento de grãos colunares em ambas as peças fundidas, e a presença de poucos grãos equiaxiais foi observada na parte final dos lingotes, sem, no entanto, caracterizar uma clara transição colunar-equiaxial (CET) [116–118]. Desta forma, a morfologia dos grãos foi considerada como sendo tipicamente colunar em todas as ligas solidificadas direcionalmente. As amostras avaliadas quanto à microestrutura, condutividade elétrica, propriedades de tração e corrosão foram, portanto, retiradas somente das regiões que apresentaram grãos colunares.

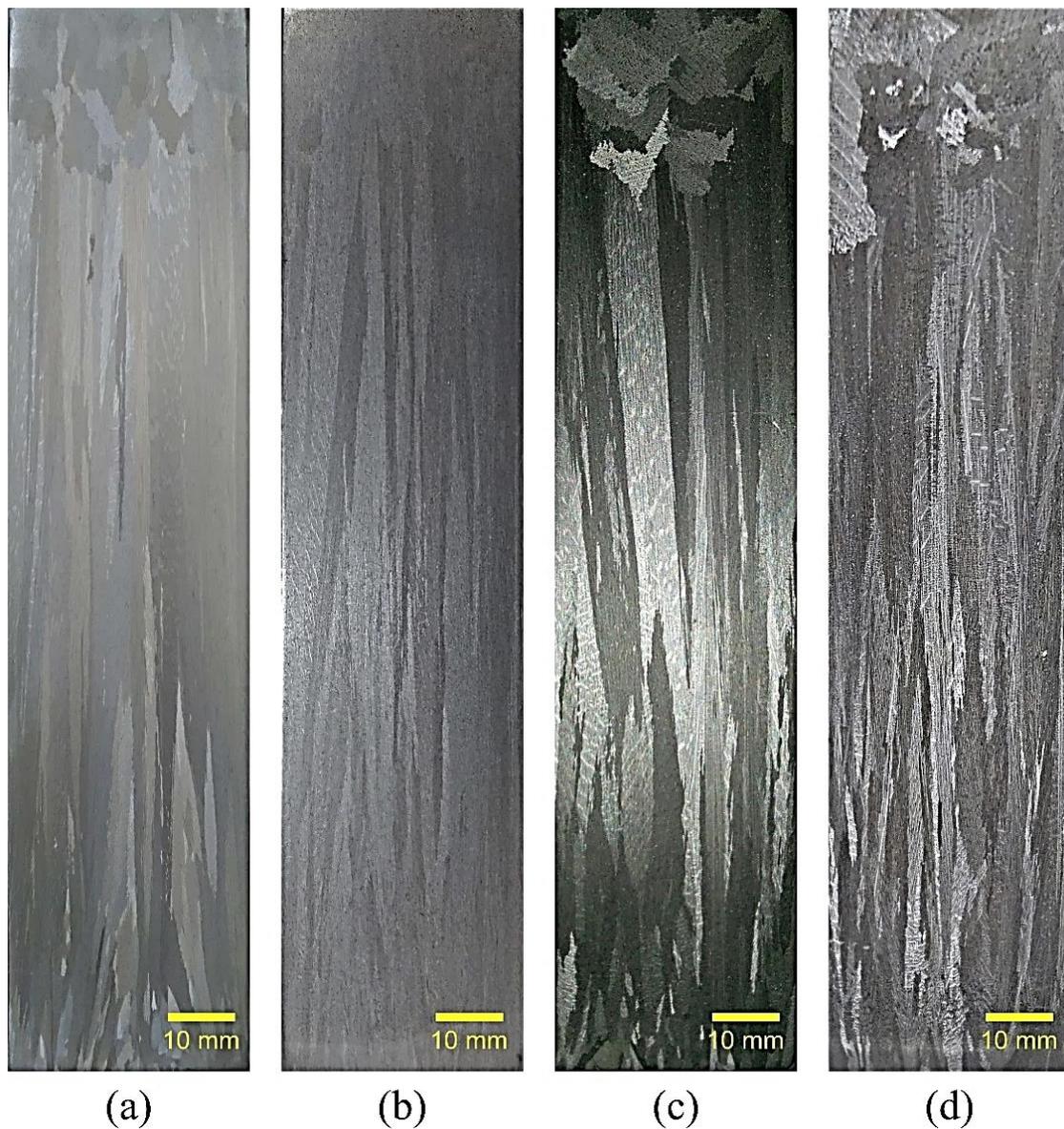


Figura 4.9 - Macroestruturas com prevalência de grãos colunares das ligas solidificadas direcionalmente, sendo: (a) Al-5% Si-0,1% Ag, (b) Al-5% Si-2,0% Ag, (c) Al-10% Si-0,1% Ag e (d) Al-10% Si-2,0% Ag.

As microestruturas de solidificação das ligas Al-5% Si-0,1% Ag e Al-5% Si-2,0% Ag foram totalmente dendríticas, com braços primários e secundários bem evidenciados como exemplificado nas Figuras 4.10 e 4.11 para amostras solidificadas com taxas de resfriamento da ordem de 0,4 °C/s a 11,6 °C/s para a liga contendo 0,1% de Ag e 0,4 °C/s a 24,0 °C/s para a liga contendo 2,0% de Ag. É importante observar que os arranjos dendríticos exibem em secções transversais a fase rica em Al na forma de “cruz de malta” envolvidas numa

mistura eutética (Al+Si). Os valores médios do espaçamento dendrítico primário foram de 70  $\mu\text{m}$  para a amostra retirada próxima à interface metal/molde e 366  $\mu\text{m}$  para a amostra mais distante da base refrigerada da liga Al-5% Si-0,1% Ag. Já com relação aos valores médios do espaçamento dendrítico primário da liga contendo 2% em peso de Ag, estes foram de 34,4  $\mu\text{m}$  para a amostra retirada próxima a interface metal/molde e 380,7  $\mu\text{m}$  para a amostra mais distante da base refrigerada. Os valores médios de  $\lambda_2$  determinados para as amostras resfriadas mais rapidamente foram de 20  $\mu\text{m}$  e 16,2  $\mu\text{m}$ ; sendo 52,4  $\mu\text{m}$  e 48,6  $\mu\text{m}$  para aquelas associadas a taxas de resfriamento inferiores.

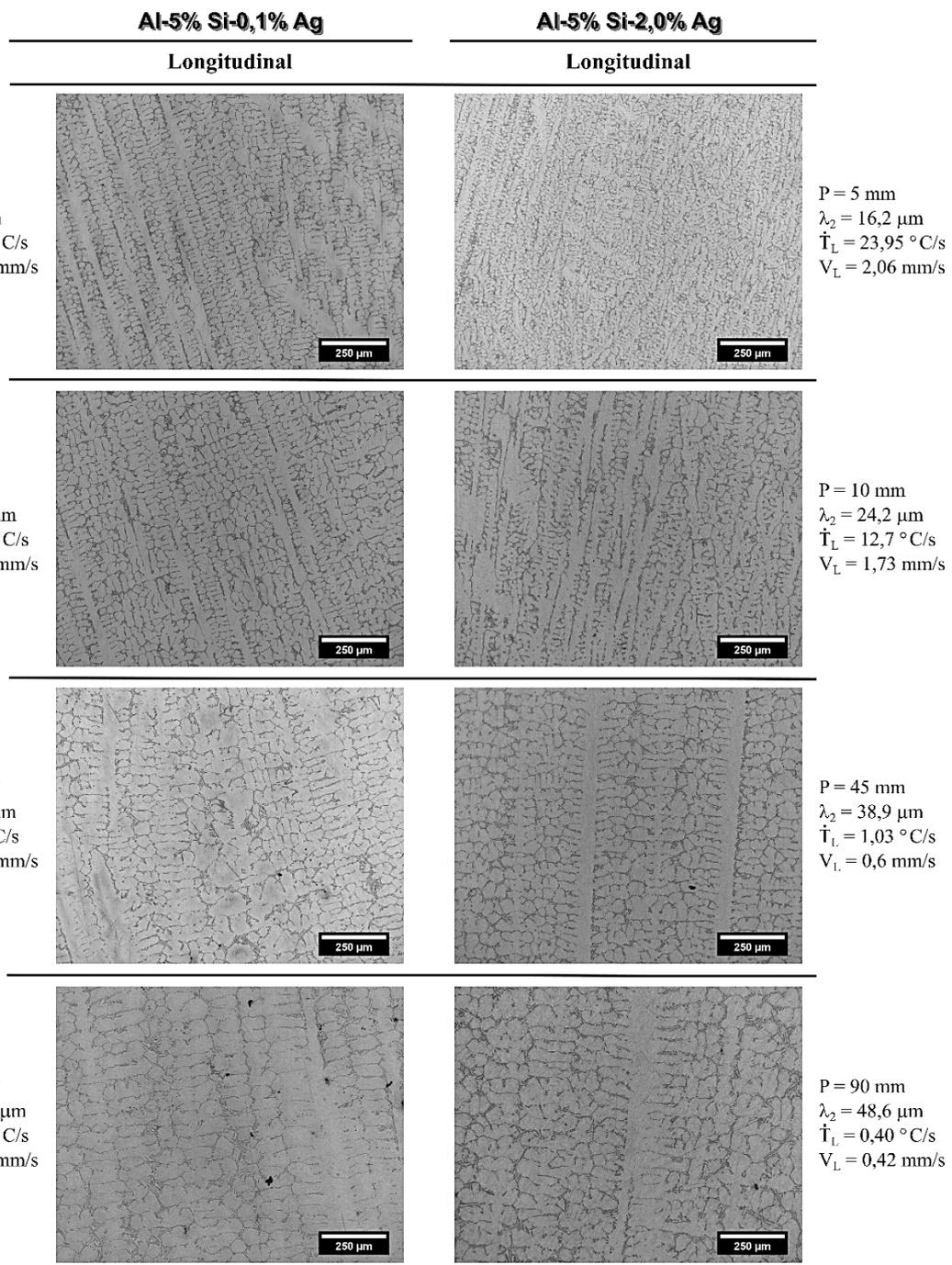


Figura 4.10 - Micrografias ópticas mostrando a morfologia dendrítica e os espaçamentos dendríticos secundários registrados em amostras referentes às secções longitudinais das ligas Al-5% Si-0,1% Ag e Al-5% Si-2,0% Ag.

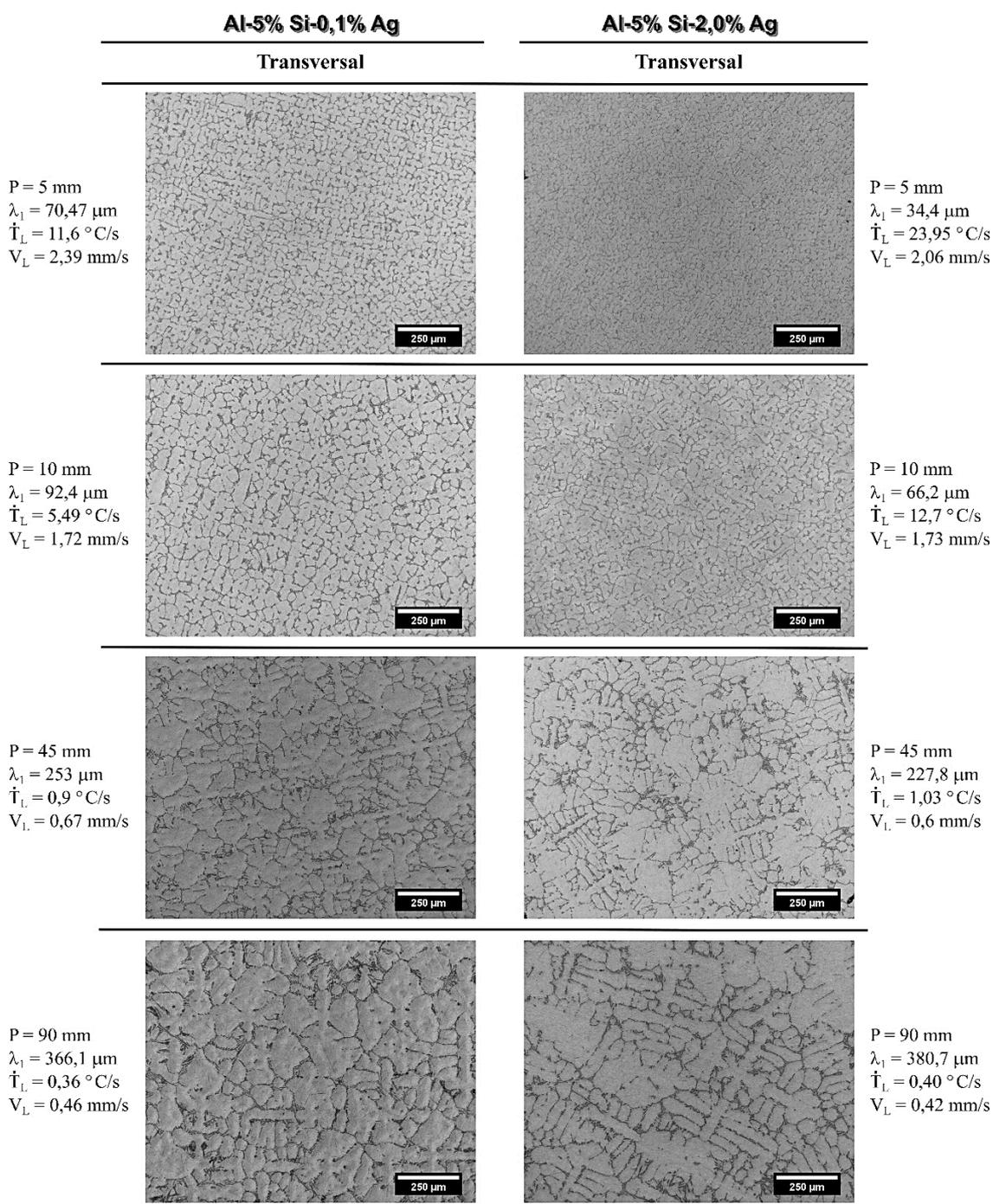


Figura 4.11 - Micrografias ópticas mostrando a morfologia dendrítica e os espaçamentos dendríticos primários registrados em amostras referentes às secções transversais das ligas Al-5% Si-0,1% Ag e Al-5% Si-2,0% Ag.

Da mesma forma que para as ligas contendo 5% Si, a morfologia microestrutural tipicamente dendrítica foi desenvolvida nas amostras contendo 10% Si sendo mostradas nas Figuras 4.12 e 4.13 através de imagens obtidas

por microscopia óptica. Microestruturas formadas por uma matriz dendrítica  $\alpha$ -Al caracterizaram a totalidade dos dois lingotes das ligas Al-10% Si-0,1% Ag e Al-10% Si-2,0% Ag. Confirmando a projeção dos caminhos de solidificação Scheil mostrados na Figura 4.3, podem ser observadas frações bastante elevadas de mistura eutética nas regiões interdendríticas de ambas as ligas, relacionadas com as áreas cinza mais escuro nas microestruturas. Os valores de  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $V_L$  e  $\dot{T}_L$  foram inseridos nas Figuras 4.12 e 4.13 para facilitar as correlações destas microestruturas com os parâmetros térmicos de solidificação determinados.

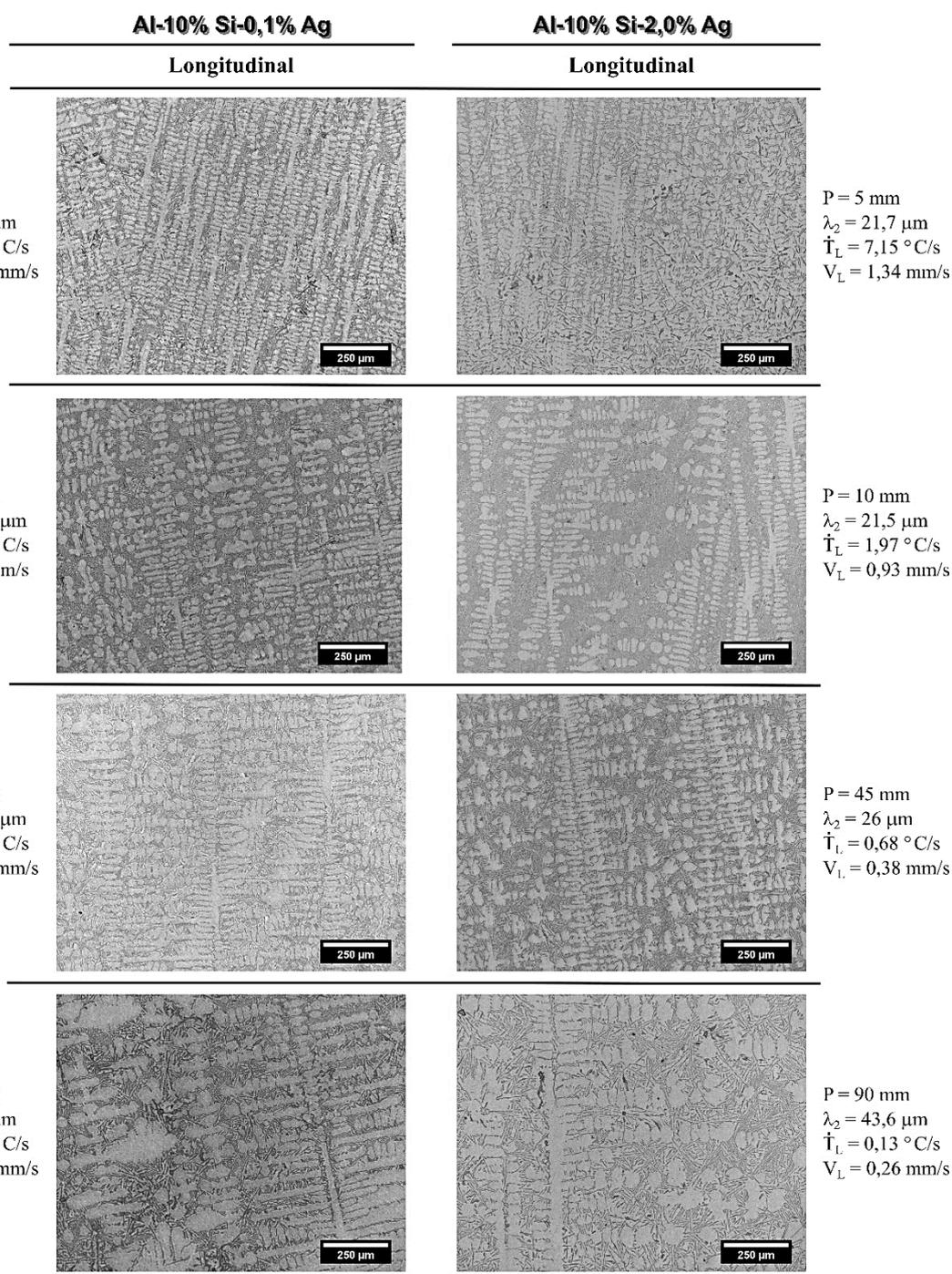


Figura 4.12 - Micrografias ópticas mostrando a morfologia dendrítica e os espaçamentos dendríticos secundários registrados em amostras referentes às secções longitudinais das ligas Al-10% Si-0,1% Ag e Al-10% Si-2,0% Ag.

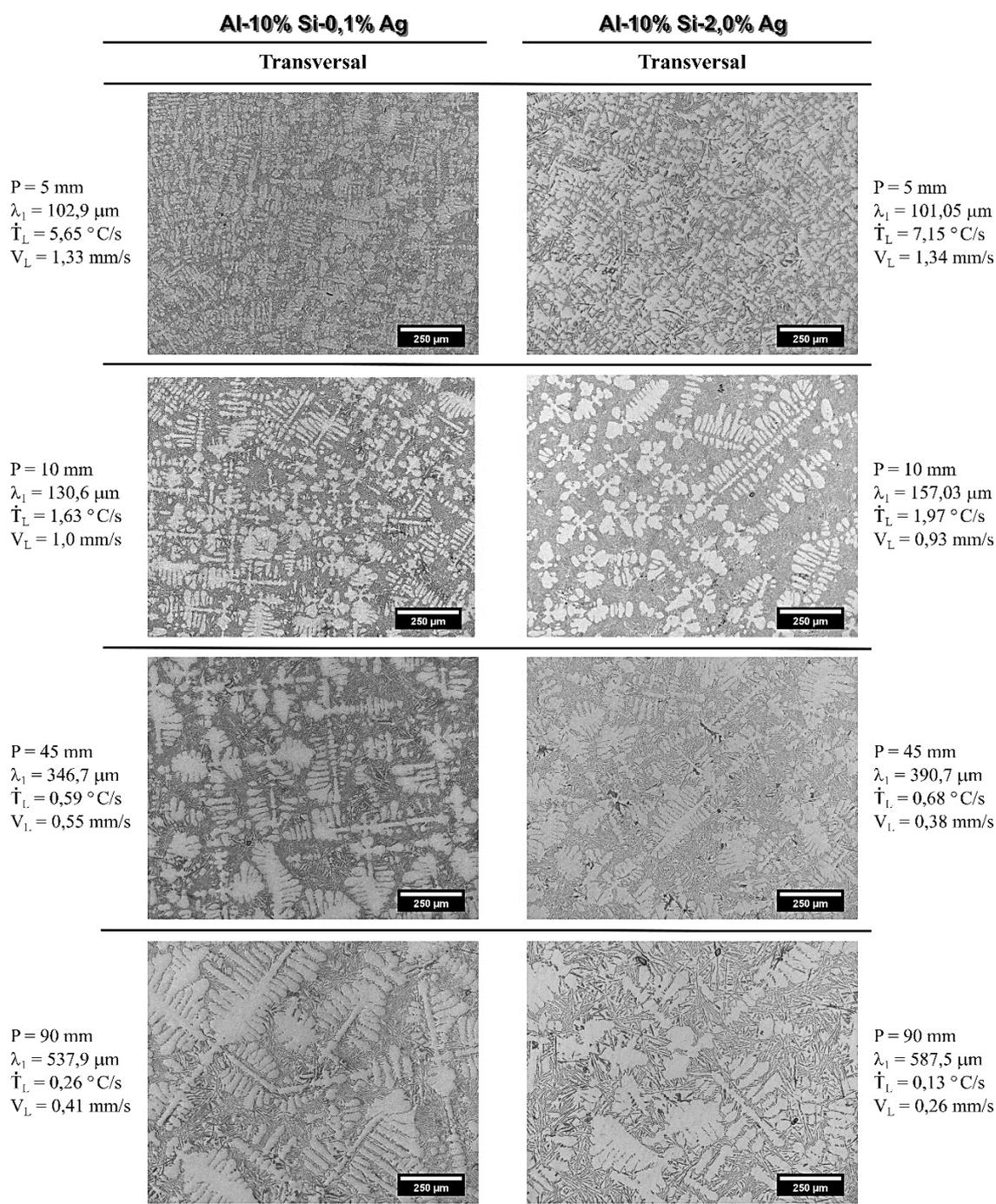


Figura 4.13 - Micrografias ópticas mostrando a morfologia dendrítica e os espaçamentos dendríticos primários registrados em amostras referentes às secções transversais das ligas Al-10% Si-0,1% Ag e Al-10% Si-2,0% Ag.

A cinética de solidificação no presente trabalho de Tese pode ser definida pelas variações tanto da taxa de resfriamento quanto da velocidade de solidificação. Ambos os parâmetros podem influenciar a escala final de tamanho

do arranjo dendrítico. Depois de quantificar as microestruturas de todas as oito (08) diferentes amostras ao longo do comprimento de cada lingote solidificado direcionalmente,  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  caracterizando as ligas Al-Si(-Ag) foram plotados em função de  $\dot{T}_L$  e  $V_L$ , tal como representado na Figura 4.14. As equações experimentais determinadas relacionando  $\lambda_1$  com  $\dot{T}_L$  e  $\lambda_2$  com  $V_L$  foram funções de potência caracterizadas pelos expoentes -0,55 e -2/3, respectivamente. As funções de potência com estes expoentes também foram demonstradas como aplicáveis leis de escala representando o crescimento dendrítico em várias outras ligas multicomponentes à base de Al, também solidificadas sob regime de fluxo de calor transitório [81, 119]. Uma relação experimental representa a variação de  $\lambda_1$  enquanto que a outra representa a variação de  $\lambda_2$ . Parece que a variação do teor de Ag na liga Al-5% Si não alterou a escala de comprimento dendrítico em ambas as ordens de representatividade da microestrutura, ou seja,  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ .

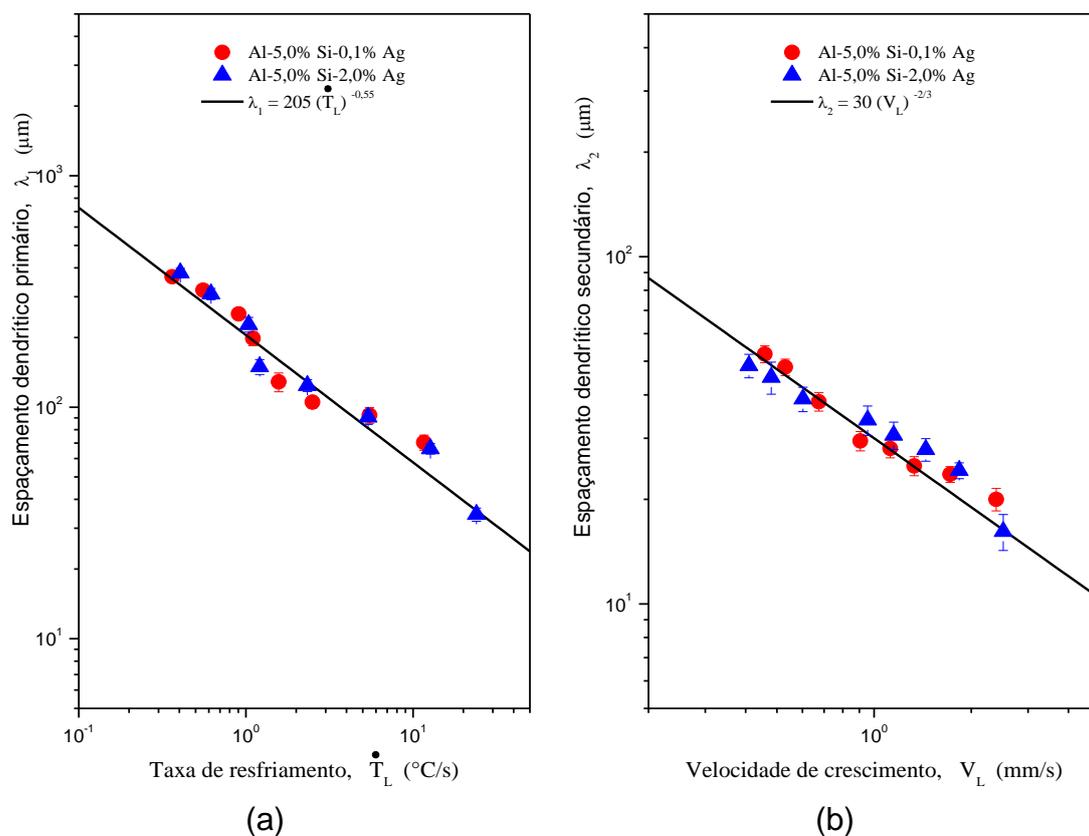


Figura 4.14 - Relações experimentais para o crescimento dendrítico das ligas solidificadas direcionalmente Al-5% Si-0,1% Ag e Al-5% Si-2,0% Ag: (a)  $\lambda_1$  x taxa de resfriamento e (b)  $\lambda_2$  x velocidade de solidificação.

A Figura 4.15 mostra as evoluções dos espaçamentos primário ( $\lambda_1$ ) e secundário ( $\lambda_2$ ) dependendo dos valores de  $\dot{T}_L$  e  $V_L$  para as ligas Al-10% Si-0,1% Ag e Al-10% Si-2,0% Ag. Foi observado um aumento em  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  para as posições mais afastadas da interface metal/molde devido à redução dos parâmetros térmicos de solidificação a partir da base refrigerada.

Uma única lei experimental correlacionando  $\lambda_1$  com a taxa de resfriamento foi encontrada como pode ser observado na Figura 4.15(a). A comparação dos dados experimentais da liga Al-Si-Ag com valores experimentais da literatura para ligas binárias Al-Si alto silício [52, 120] mostra uma excelente adesão com a liga Al-9% Si e uma certa aproximação dos pontos da liga contendo 2,0% em peso de Ag com a linha superior referente à liga binária Al-11% Si. No geral, a adição de Ag não foi eficaz para alterar o espaçamento dendrítico primário se for considerada uma certa taxa de resfriamento.

O expoente  $-2/3$  foi considerado adequado para representar as funções de potência associadas aos dados de  $\lambda_2$ . No entanto, o aumento do teor de Ag resultou em  $\lambda_2$  menores se um mesmo valor de  $V_L$  for considerado. Os resultados da literatura para a liga Al-11% Si [120] não estão de acordo novamente, caracterizados por uma linha inferior tangente aos pontos experimentais da liga Al-10% Si-2,0% Ag.

Vale a pena notar que estes gráficos são fundamentais porque servem como mapas microestruturais para controlar os processos envolvendo solidificação, a fim de personalizar as propriedades desejadas para uma aplicação específica.

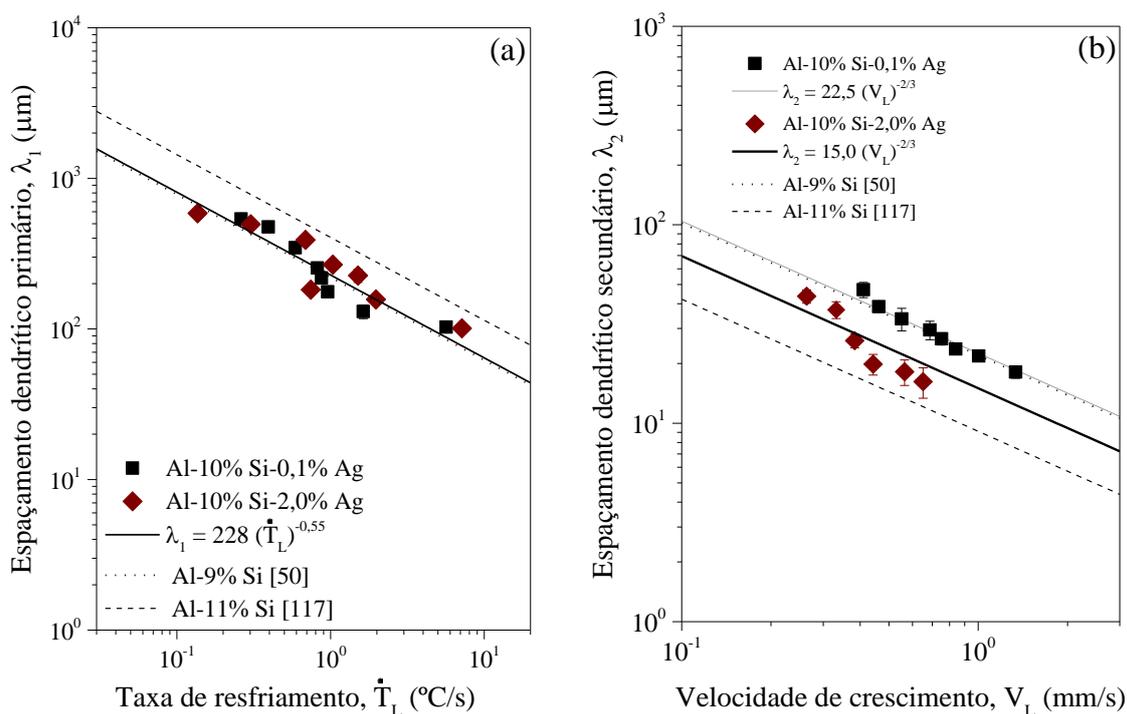
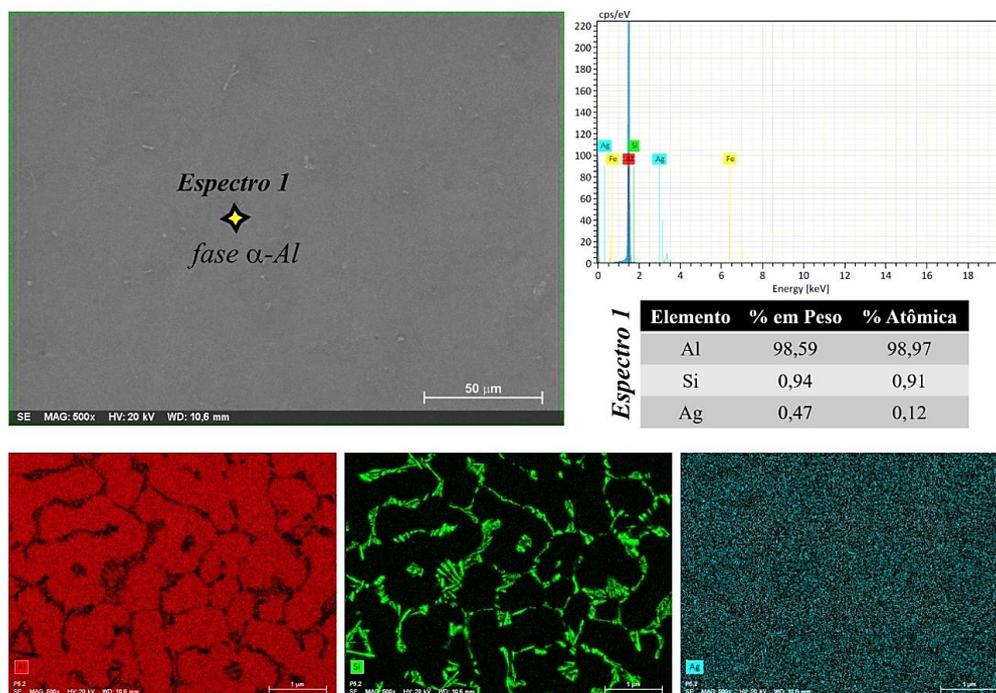


Figura 4.15 - Relações experimentais para o crescimento dendrítico das ligas solidificadas direcionalmente Al-10% Si-0,1% Ag e Al-10% Si-2,0% Ag: (a)  $\lambda_1$  x taxa de resfriamento e (b)  $\lambda_2$  x velocidade de solidificação.

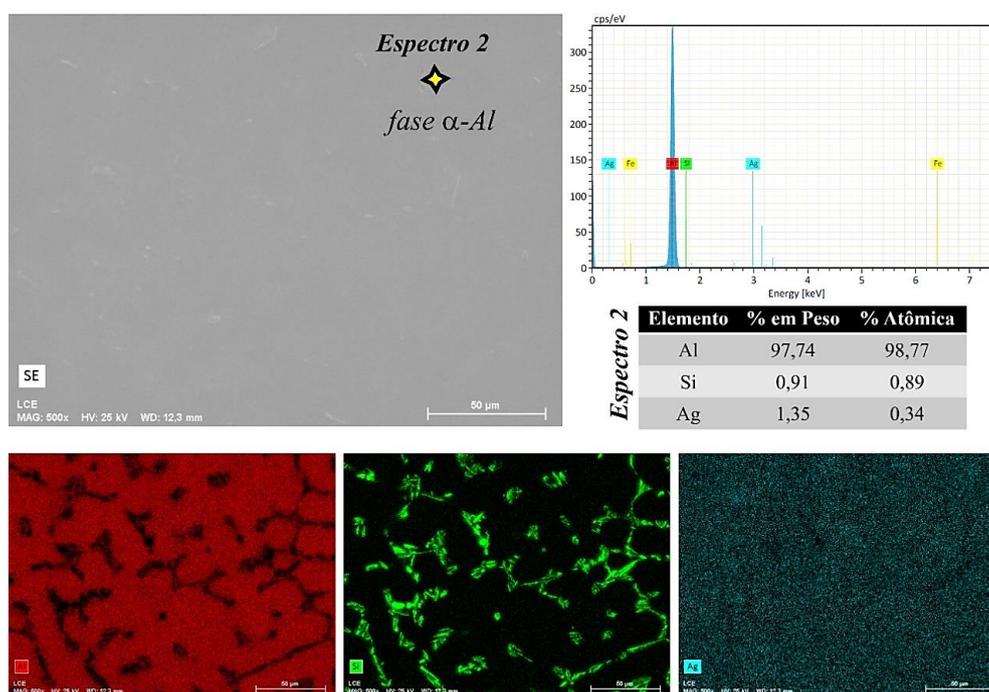
#### 4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises MEV-EDS das ligas Al-5% Si-0,1% Ag e Al-5% Si-2,0% Ag na Figura 4.16 mostram uma estrutura dendrítica  $\alpha$ -Al (contraste vermelho), bem como a fase Si em verde, enquanto que a Ag está principalmente interagindo com a matriz  $\alpha$ -Al (em solução sólida), a qual se encontra com baixa presença de Si em solução sólida. Além disso, a Figura 4.16 exibe as imagens MEV-EDS com pontos destacados nas imagens. Estes pontos e suas tabelas correspondentes mostram as composições que caracterizam a fase  $\alpha$ -Al das ligas Al-5% Si-0,1% Ag e Al-5% Si-2,0% Ag. Os resultados obtidos por análises de EDS pontuais indicaram que o teor de Si encontrado em solução na matriz  $\alpha$ -Al foi de 0,94% em peso para a liga Al-5% Si-0,1% Ag e 0,91% em peso para a liga Al-5% Si-2,0% Ag. Já os teores de Ag encontrados nas análises pontuais realizadas na matriz  $\alpha$ -Al apresentaram valores da ordem de 0,47% e 1,35% em

peso de Ag para as ligas Al-5% Si-0,1% Ag e Al-5% Si-2,0% Ag, respectivamente. De acordo com a literatura, a solubilidade máxima sólida do Si no Al é de 1,65% em peso a 577 °C e a solubilidade máxima da Ag é 55,6% em peso a 566 °C. É importante destacar que o alumínio pode ser ligado com a maioria dos elementos metálicos, porém, somente alguns metais têm solubilidade sólida suficiente para serem utilizados como elementos de ligas principais exibindo um efeito pronunciado na melhora das propriedades das ligas de alumínio. Para as ligas de Al, a máxima solubilidade sólida normalmente ocorre nas temperaturas eutética, peritética ou monotética [100].



(a)



(b)

Figura 4.16 - Mapeamentos MEV/EDS mostrando a distribuição de elementos observados nas ligas (a) Al-5% Si-0,1% Ag e (b) Al-5% Si-2,0% Ag. As figuras mostram imagens de elétrons secundários das amostras solidificadas a cerca de 12 °C/s e suas imagens de mapeamentos elementares correspondentes do Al, Si e Ag.

Para avaliar a morfologia 3D do Si eutético, foi realizado ataque profundo (amostras imersas em uma solução de HCl (37%) durante 30 s) para que o Al circundante a esta fase pudesse ser dissolvido. As imagens de MEV resultantes deste procedimento podem ser observadas na Figura 4.17. A microestrutura das ligas Al-5% Si-0,1% Ag e Al-5% Si-2,0% Ag é formada principalmente por grandes placas de Si, o que é esperado para taxas de resfriamento da ordem de 0,35 °C/s (Figura 4.17(b)) e 0,40 °C/s (Figura 4.17(d)) para as ligas Al-5% Si-0,1% Ag e Al-5% Si-2,0% Ag, respectivamente [121].

Entretanto, relativamente as amostras com taxas de resfriamento mais altas (Figura 4.17(a) - amostra solidificada a 12 °C/s e Figura 4.17(c) - amostra solidificada a 26 °C/s), pode-se notar uma certa 'quebra' destas placas (circulado em amarelo). De acordo com Hosch *et al.* [48], este é o início da transição entre

placas irregulares e fibras. Parece ser o caso aqui mostrando que a estrutura das placas na Figura 4.17(b) e Figura 4.17(d) se decompôs com o aumento da taxa de resfriamento. Como resultado, nota-se a presença de placas e algumas fibras de Si no plano dessas placas. Segundo Li *et al.* [122], as baixas velocidades de crescimento permitem o desenvolvimento microscópico de facetas com uma morfologia preferencial de Si em forma de placas irregulares, ou seja, “*flakes*”. Em contraste, velocidades e taxas de resfriamento mais elevadas ativam um maior crescimento do Si em outras direções do plano, resultando na formação de algumas fibras ramificadas na microestrutura.

Em seu estudo experimental, Hosch *et al.* [48] demonstraram que o início da degradação do Si em forma de placa deve ocorrer para taxas de resfriamento da ordem de 3,5 °C/s ou superiores. Isto está de acordo com as observações dos resultados apresentados. Além disso, é possível observar que as partículas duras de Si são de fato mais finas e mais homoganeamente distribuídas no caso das amostras solidificadas com taxas mais elevadas conforme pode ser observado na Figura 4.17. Esta microestrutura refinada tende a ser mais resistente ao movimento das discordâncias [123].

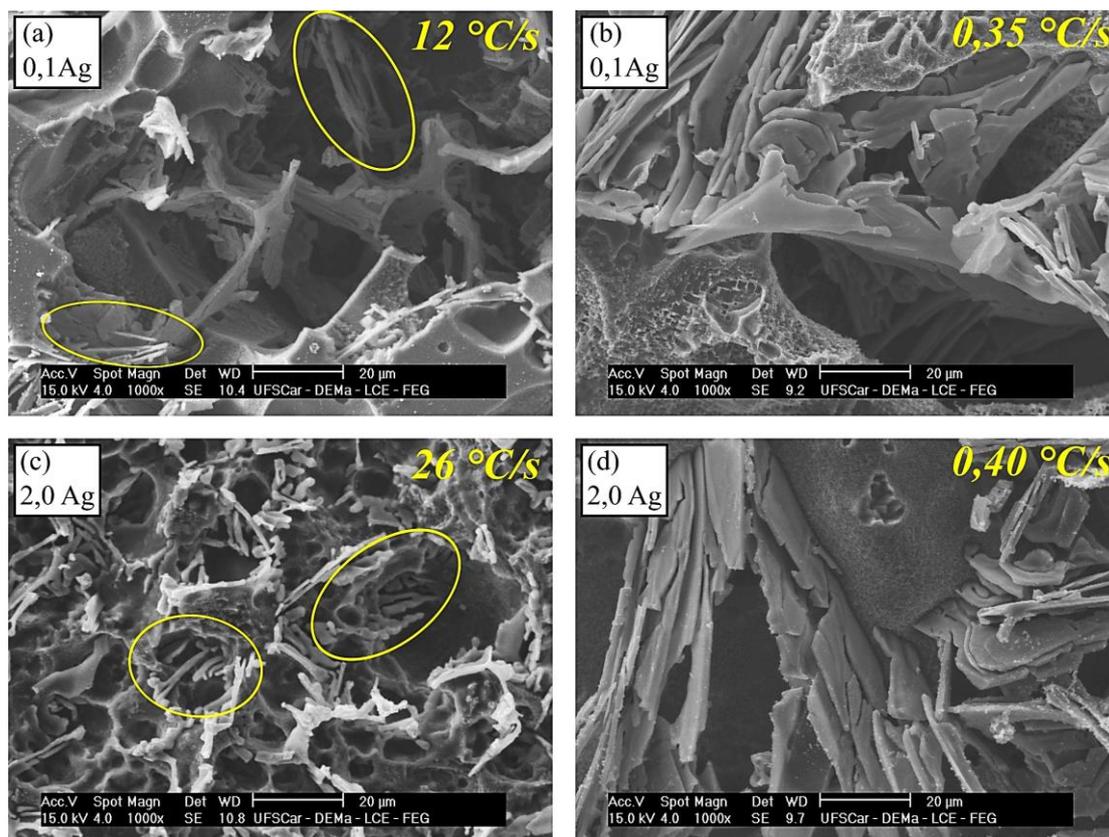


Figura 4.17 - Imagens obtidas por MEV mostrando as morfologias 3D do silício eutético resultantes da solidificação direcional das ligas Al-5% Si-0,1% Ag e Al-5% Si-2,0% Ag: (a,c) Formação de algumas fibras no plano Si combinadas com placas alongadas para as amostras solidificadas sob taxas mais elevadas e (b,d) prevalência completa de placas alongadas para as amostras solidificadas mais lentamente.

Os resultados de MEV-EDS das ligas Al-10Si-XAg na Figura 4.18 apresentam a estrutura dendrítica  $\alpha$ -Al (destacada em vermelho), bem como a fase Si em verde, enquanto a Ag interage principalmente com a matriz dendrítica, que se apresenta com baixa presença relativa de Si. Além disso, a Figura 4.18 mostra áreas marcadas como Espectro 1 e Espectro 2 cujas análises composicionais confirmaram razoavelmente bem as composições nominais das ligas de interesse. No geral, a Ag permaneceu em solução sólida na matriz  $\alpha$ -Al, como esperado ao examinar os resultados da simulação Scheil mostrados na Figura 4.3.

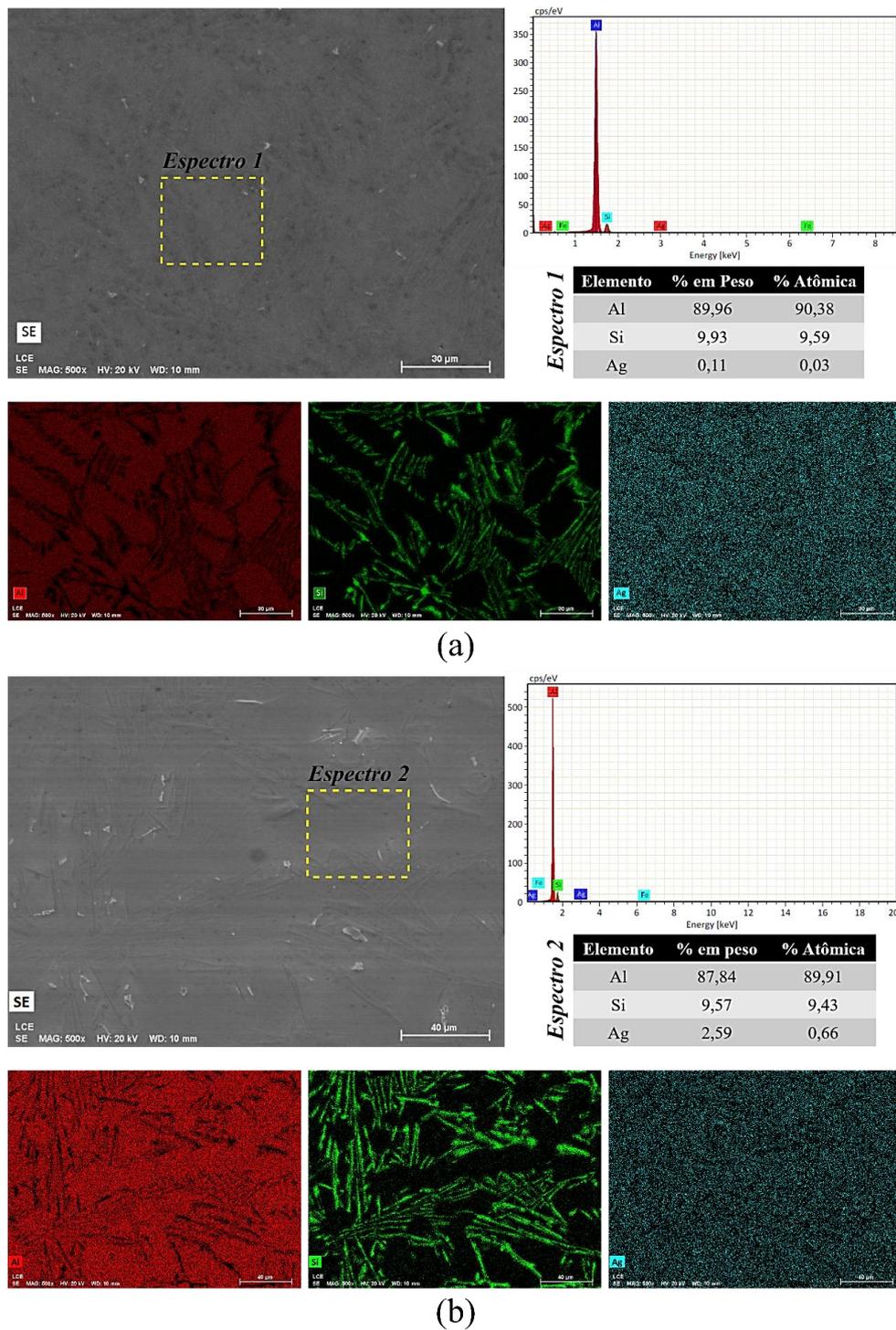


Figura 4.18 - Mapeamentos MEV/EDS mostrando a distribuição de elementos observados nas ligas (a) Al-10% Si-0,1% Ag e (b) Al-10% Si-2,0% Ag. As figuras mostram imagens de elétrons secundários das amostras solidificadas a cerca de (a) 5,6 °C/s e (b) 7,2 °C/s e suas imagens de mapeamentos elementares correspondentes do Al, Si e Ag.

Também foi realizado o ataque profundo para examinar a morfologia 3D do Si eutético da ligas Al-10% Si-0,1% Ag, de modo que o Al subjacente a esta fase pudesse ser dissolvido. É possível observar as imagens resultantes da análise realizada no MEV na Figura 4.19. Uma prevalência de placas de Si grosseiras localizadas nas regiões interdendríticas pode ser notada.

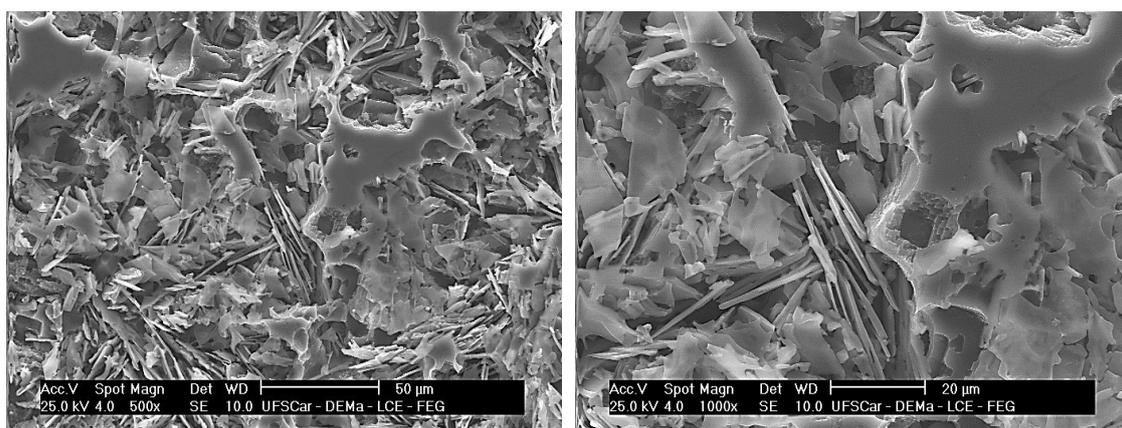


Figura 4.19 - Imagens obtidas por MEV evidenciando a morfologia do Si eutético tal como formada na liga Al-10% Si-0,1% Ag, considerando amostra solidificada a 0,8 °C/s.

#### **4.5 Influência da Microestrutura e dos Teores de Si e Ag nas Propriedades de Tração**

A Figura 4.20 mostra exemplos de algumas curvas tensão-deformação das ligas Al-5%Si(-Ag) para diferentes amostras solidificadas sob taxas de resfriamento distintas, cujos valores foram extraídos das curvas experimentais das evoluções das taxas de resfriamento em função da posição a partir da interface metal/molde.

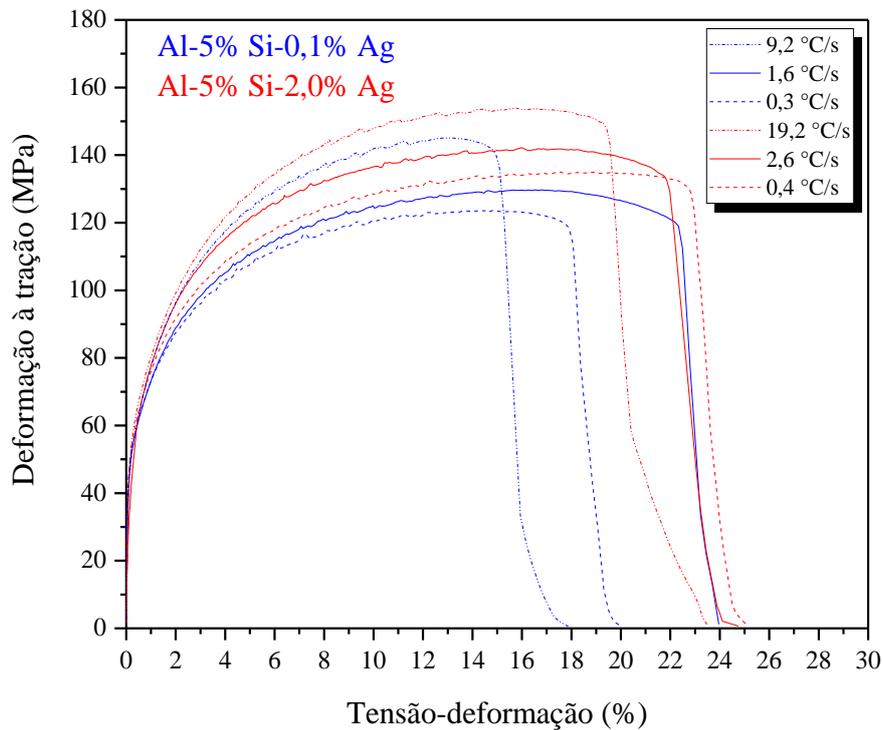


Figura 4.20 - Curvas tensão-deformação das ligas Al-5% Si-0,1% e 2,0 % Ag para amostras solidificadas a 9,2 °C/s, 1,60 °C/s e 0,35 °C/s para a liga contendo 0,1 % em peso de Ag, e a 19,2 °C/s, 2,6 °C/s e 0,4 °C/s para a liga contendo 2,0 % em peso de Ag.

A Figura 4.21 mostra algumas curvas tensão-deformação representativas para as ligas Al-10%Si(-xAg). Enquanto a liga Al-10% Si-0,1% Ag apresenta maior plasticidade do que a liga Al-10% Si-2,0% Ag, o limite de resistência à tração permanece um pouco superior para a liga Al-10% Si-2,0% Ag. A maior resistência desta liga, valores da ordem de 174 MPa, pode ser atribuída ao maior teor de Ag em solução sólida. Um maior teor de Ag em solução sólida resulta numa maior não uniformidade da rede cristalina do Al, o que torna a deformação plástica mais difícil graças ao maior impedimento do movimento de discordâncias através dos campos de tensão.

Para valores comparáveis de  $\lambda_2$  de 15  $\mu\text{m}$  e 30  $\mu\text{m}$  para uma liga Al-10% Si manufaturada pelo processo de fundição sob pressão e tratada com modificador de eutético Sr e refinador à base de Ti, Riestra *et al.* [124] relataram que valores de  $\sigma_u$  de 140 MPa e 180 MPa foram alcançados, com deformação à

fratura,  $\delta$ , de 19% e 17%. Considerando que, neste caso, o Si eutético foi modificado resultando na morfologia de fibras finas e que os grãos cresceram em morfologia equiaxial, os resultados são equivalentes aos obtidos na presente investigação, por exemplo, se comparados com a liga contendo 0,1% Ag e amostras com  $\lambda_2$  de 18,1  $\mu\text{m}$  e 33,6  $\mu\text{m}$  (Figura 4.21), com exceção de que nenhum tratamento do banho de metal líquido foi usado no presente trabalho.

Alguma diferença na ductilidade é esperada quando comparado a modificação para a morfologia fibras fina de Si devido a adição de Sr, com o Si eutético grosseiro na forma de placas das amostras geradas no presente trabalho (ver Figura 4.19). No caso da liga de Al mais utilizada em componentes de veículos elétricos, ou seja, a liga A380, a ductilidade média é de cerca de 3,3% [125]. A baixa ductilidade deve-se à presença de 3 a 4% em peso de cobre em sua composição.

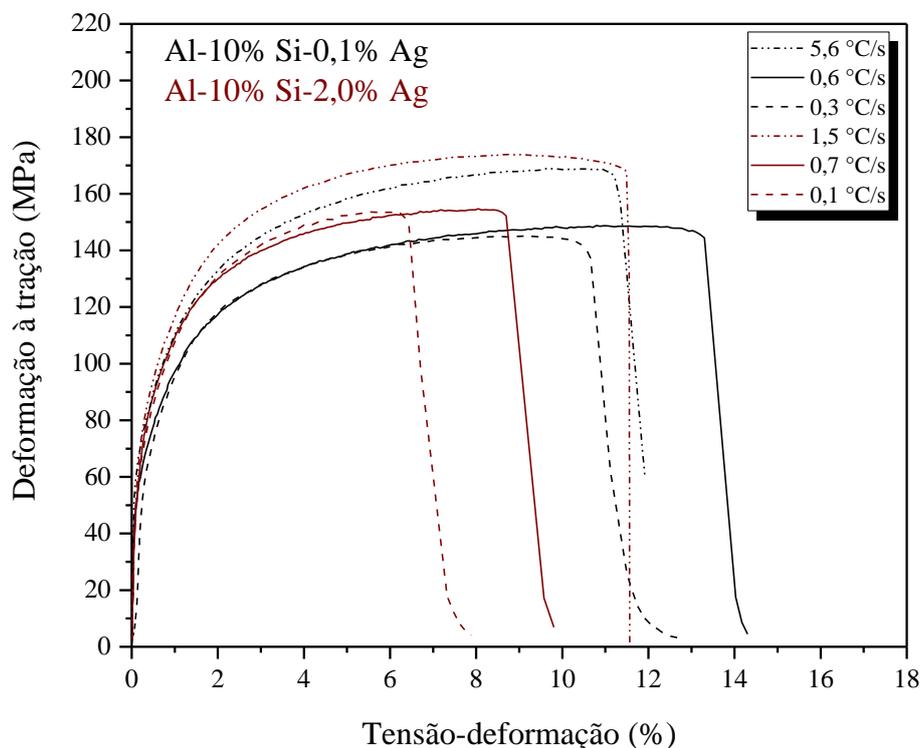


Figura 4.21 - Exemplos de curvas tensão-deformação de amostras extraídas de diferentes posições a partir da base refrigerada dos lingotes solidificados direcionalmente das ligas Al-10% Si-0,1% Ag e Al-10% Si-2,0% Ag.

Curvas Hall-Petch para o limite de resistência à tração -  $\sigma_u$ , limite de escoamento -  $\sigma_y$  e deformação à fratura -  $\delta$  estão plotadas na Figura 4.22, para as ligas Al-5% Si-0,1% Ag e Al-5% Si-2,0% Ag. Uma comparação dos resultados dos ensaios de tração foi realizada usando a literatura como base, com dados da liga Al-5% Si [51] sendo confrontados com as propriedades determinadas para as ligas Al-Si(-Ag).

As propriedades de tração da Figura 4.22 estão plotadas contra o inverso da raiz quadrada de  $\lambda_1$  de  $\lambda_2$ .  $\sigma_u$  e  $\sigma_y$  aumentam com a diminuição de  $\lambda_1$  para as ligas Al-5%Si(-Ag) pesquisadas. Isto deve-se a uma melhor distribuição das fases que formam o eutético (Al+Si) com a diminuição de  $\lambda_1$ , que podem atuar como fases de reforço durante a deformação plástica. Os refinamentos dendríticos e eutéticos melhoram a eficiência do bloqueio do deslocamento de discordâncias dentro da matriz  $\alpha$ -Al [32, 51], o que melhora a resistência mecânica das ligas. Além disso, a resistência mecânica aumenta com o aumento do teor de Ag para toda o espectro de valores de  $\lambda_1$  das amostras testadas.

As maiores inclinações das tendências experimentais caracterizam os gráficos de  $\sigma_u$  e  $\sigma_y$  associados com a liga Al-5% Si-0,1% Ag. Isto pode ser explicado pelos efeitos de reforço fornecidos pelos refinamentos dendrítico e eutético com  $\lambda_1$  inferior a 70  $\mu\text{m}$ , que podem ultrapassar ou tornar-se comparáveis ao endurecimento por solução sólida de Ag. Ao contrário, para amostras associadas a  $\lambda_1 > 70 \mu\text{m}$  ( $1/(\lambda_1)^{1/2} = 0,1195 \mu\text{m}^{-1/2}$ ), os resultados das amostras da liga Al-5% Si-2,0% Ag demonstraram uma maior resistência mecânica. Um teor mais elevado de Ag como impureza substitucional na rede cristalina do Al pode resultar num melhoramento do endurecimento por solução sólida [126, 127]. Para uma faixa comparável de amostras associadas a  $\lambda_1$ , os resultados da literatura para a liga Al-5% Si demonstraram que as adições de Ag aumentam consideravelmente a resistência mecânica e ductilidade.

Considerando que o ponto de escoamento de um diagrama tensão-deformação é o ponto onde se inicia o campo de deformação não linear (fronteira entre campo elástico e campo plástico) e as tensões no regime aplicadas ainda são consideravelmente baixas,  $\sigma_y$  é apenas levemente alterado com a variação de  $\lambda_1$  na Figura 4.22. Parece que nesta transição do elástico para plástico o

endurecimento por solução sólida de Ag não é tão eficaz devido às tensões inferiores.

As adições de Ag aumentam significativamente a ductilidade quando comparadas com as amostras Al-Si não modificadas (linha cinza) na Figura 4.22. Os valores de deformação à fratura (ductilidade) saturam em níveis aproximadamente constantes, independentemente do teor de Ag, como mostrado na Figura 4.22. Isto indica que a solução sólida através da adição de Ag é igualmente efetiva não obstante o espectro de valores de  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  nas amostras de cada liga examinada. O teor de Ag em solução sólida foi determinado através do MEV-EDS para amostras com diferentes espaçamentos dendríticos de cada liga. Teores de Ag para a liga Al-5% Si-2,0% Ag variaram de 0,34-0,47 at.% ao longo do comprimento do lingote sem mostrar uma tendência para aumento ou diminuição. A mesma regularidade na tendência é observada para a liga Al-5% Si-0,1% Ag, que mostrou valores médios em torno de 0,05-0,10 at.% da Ag sem grandes variações ao longo do comprimento do lingote. Da mesma forma, o melhoramento da ductilidade (se comparada a liga sem adição) é mantido independentemente do nível da taxa de resfriamento das amostras solidificadas direcionalmente, que variaram entre 0,3 °C/s e 25 °C/s.

Conforme demonstrado por Huo *et al.* [128] para soluções sólidas Ag-Al com rede cristalina cúbica de face centrada (CFC), a melhora na ductilidade aqui observada pode estar relacionada ao mecanismo “twinning-induced plasticity” (TWIP), que é basicamente explicado como uma competição entre o deslizamento de discordâncias e a deformação por maclação [129], resultando num equilíbrio favorável de alta resistência mecânica e adequada ductilidade. A alta ductilidade é considerada uma propriedade favorável da liga, a fim de melhorar tanto a formabilidade em processos de conformação como a tenacidade. Nos resultados atuais, a ductilidade é melhorada de forma independente ao teor de Ag em solução sólida na matriz  $\alpha$ -Al. O teor de Ag na fase  $\alpha$ -Al da liga Al-5% Si-0,1% Ag é cerca de três vezes inferior ao encontrado na liga Al-5% Si-2,0% Ag (ver Figura 4.16). O aumento do teor de Ag de 0,1 a 2,0 % em peso não traz ganhos adicionais em ductilidade. Por consequência, não há necessidade de exceder o teor de Ag se o foco for o nível de ductilidade.

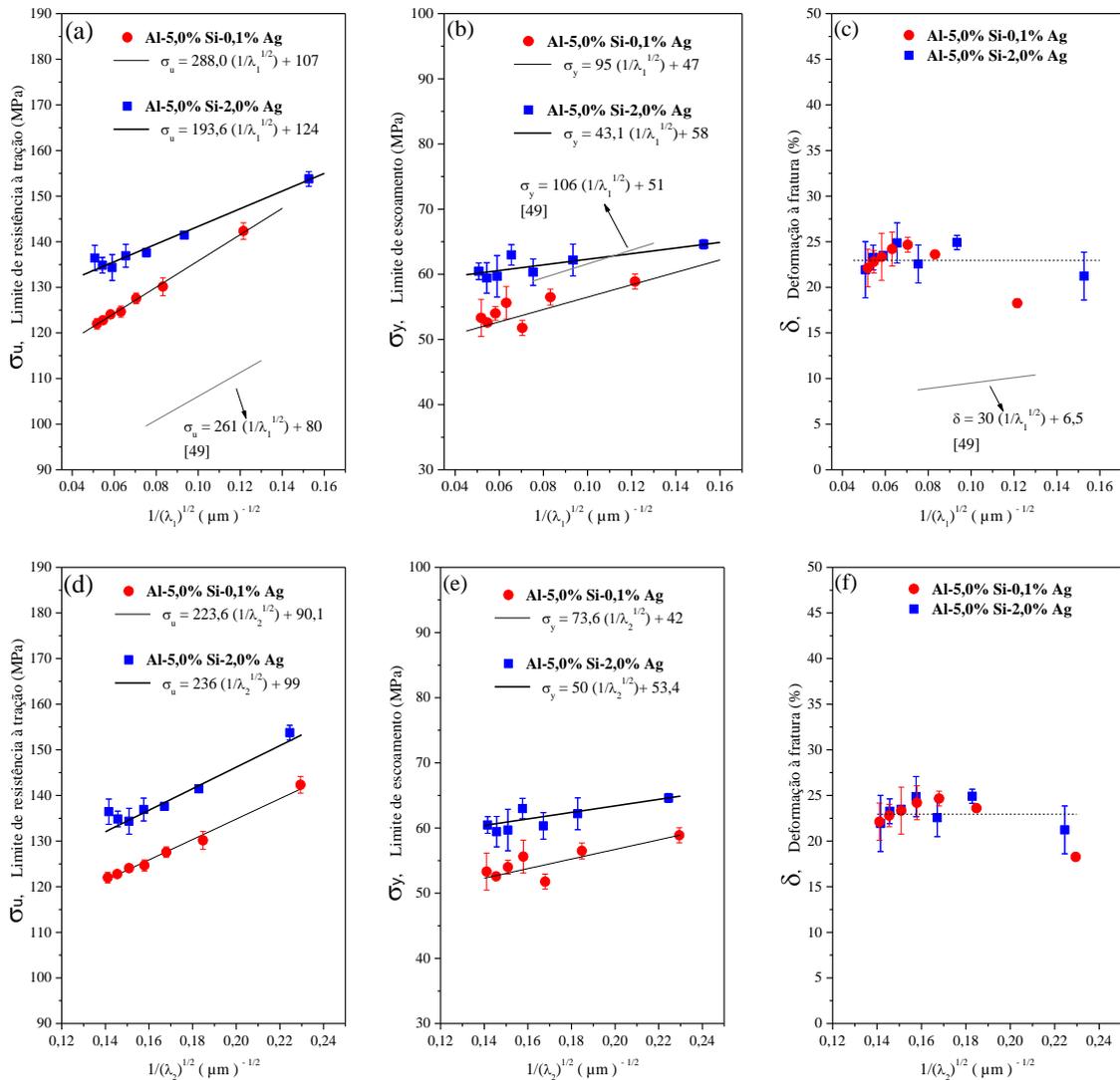


Figura 4.22 - Relações experimentais Hall-Petch:(a,d) limite de resistência à tração, (b,e) limite de escoamento e (c,f) deformação à fratura para amostras ao longo de todo comprimento das ligas Al-5% Si(-Ag) solidificadas direcionalmente. Linhas da cor cinza dentro dos gráficos representam os resultados da literatura para a liga binária Al-5% Si nas mesmas condições do ensaio de tração.

O aumento da taxa de resfriamento ( $\dot{T}_L$ ) diminui o espaçamento dendrítico, ou seja, a escala microestrutural dendrítica. Como amplamente estabelecido na literatura, a variação do espaçamento dendrítico afeta a resistência à tração [130, 131]. É também importante notar que o espaçamento dendrítico influencia predominantemente a resistência mecânica de ligas na condição fundida se

comparado com o fator tamanho de grão. Isto é explicado pela observação da microestrutura das ligas fundidas, a qual pode ser bastante complexa, contendo arranjos dendríticos e eutéticos complexos, como é o caso desta pesquisa para ligas baseadas em Al-Si.

A deformação à fratura, por sua vez, não é afetada de forma decisiva pelo espaçamento dendrítico, conforme mostra a Figura 4.22. Isto é consistente com os resultados demonstrados por Polich e Flemings [132] em peças fundidas de aço. Estes autores verificaram que o espaçamento dendrítico primário não teve qualquer efeito na deformação à fratura em peças fundidas de aço solidificadas direcionalmente.

Relações experimentais Hall-Petch também foram inseridas nos gráficos da Figura 4.23 com o propósito de comparação entre evoluções microestruturais das ligas ternárias Al-10% Si-X% Ag e sua influência nas propriedades de tração. Cada propriedade de tração de interesse foi correlacionada com  $\lambda_1^{-1/2}$  e  $\lambda_2^{-1/2}$  para as ligas Al-10% Si-0,1% Ag e Al-10% Si-2,0% Ag.  $\sigma_u$  e  $\sigma_y$  aumentam com a diminuição de  $\lambda_2$ . Isto deve-se a uma melhor distribuição das fases que formam a mistura eutética (Al+Si) com a diminuição de  $\lambda_2$ , que durante a deformação plástica podem atuar como fases de reforço [50, 133]. Devido à elevada fração da fase eutética de Si em ambas as ligas analisadas e à elevada dureza desta fase, parece que o efeito do teor de Ag tanto na resistência à tração como na ductilidade não foi tão pronunciado, apesar da presença de Ag em solução sólida.

A ductilidade, independentemente da adição de Ag, satura-se em quantidades aproximadamente próximas, variando de 8,0 a 13%.

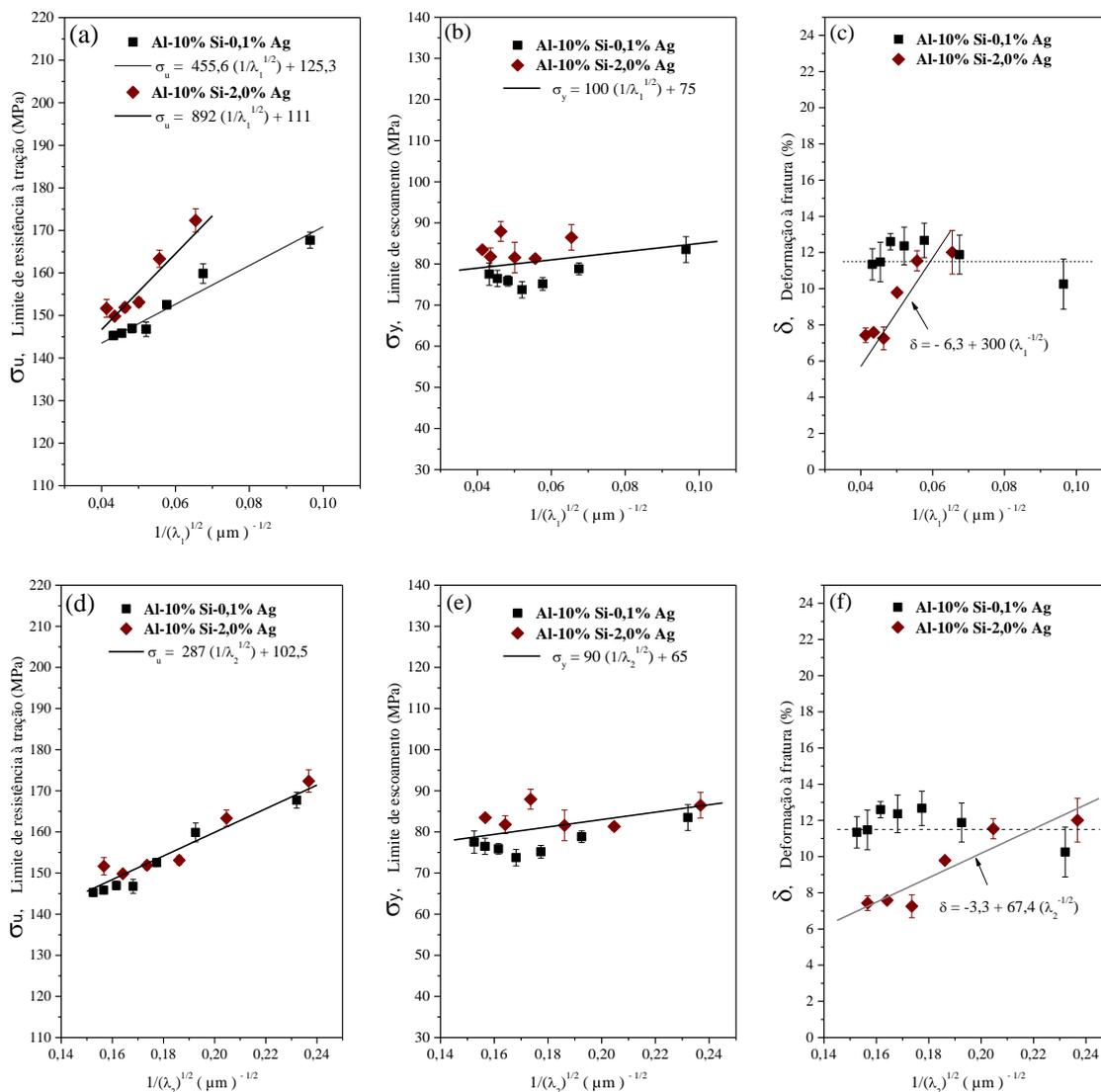


Figura 4.23 - Relações experimentais Hall-Petch: (a,d) limite de resistência à tração, (b,e) limite de escoamento e (c,f) deformação à fratura para amostras ao longo de todo comprimento das ligas Al-10% Si(-Ag) solidificadas direcionalmente.

#### 4.6 Influência da Microestrutura e dos Teores de Si e Ag na Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica das ligas examinadas Al-5% Si e Al-5% Si(-Ag) diminuiu com o aumento do teor de Ag na liga, como representado na Figura 4.24. Um novo lingote da liga Al-5% Si solidificado direcionalmente foi gerado e

caracterizado em termos de  $\lambda_2$  e taxas de resfriamento para obtenção de medidas de referência de condutividade elétrica.

De acordo com a regra de Nordheim [134], quando uma solução sólida substitucional é formada, ocorre a dispersão dos átomos de soluto. Sob estas condições, os solutos em solução sólida contribuem como centros de espalhamento para os elétrons de condução, resultando no aumento da resistividade elétrica. Este efeito parece ocorrer para o caso da Ag, que restou completamente solúvel na matriz rica em Al.

Não foram encontradas alterações significativas no espaçamento dendrítico, na fração eutética e na natureza/morfologia do Si por meio da alteração do teor de Ag das ligas Al-5% Si, conforme demonstrado nas seções anteriores deste Doutorado. Portanto, a influência do teor de Ag na condutividade elétrica deve-se majoritariamente à dispersão dos átomos de Ag. Uma fração mais elevada de átomos em solução sólida parece promover mais defeitos de rede no caso da liga Al-5% Si-2,0% Ag, decrementando a condutividade elétrica. Portanto, pode ser verificada uma diferença significativa de 4% IACS médio quando comparadas as ligas contendo Ag. Os valores de condutividade se aproximam dos dados da literatura considerando as ligas fundidas Al-Si de alto e médio teores de Si, sendo, por exemplo, 31% IACS para uma liga comercial Al-13% em peso de Si e 27% IACS para uma liga não modificada 319 [56, 74].

Graças às medições efetuadas para a liga sem adição de Ag, a seguinte classificação foi obtida da menor para a maior média da condutividade elétrica: Al-5% Si-2,0% Ag  $\rightarrow$  Al-5% Si  $\rightarrow$  Al-5% Si-0,1% Ag. É demonstrado, portanto, que uma pequena adição de Ag (0,1% em peso) pode melhorar em conjunto a condutividade elétrica e as propriedades mecânicas, conforme observado anteriormente.

Ao aumentar a taxa de resfriamento, o refinamento microestrutural traduzido nos parâmetros  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  foi demonstrado para as ligas Al-Si(-Ag) (Figura 4.14). Contudo, como observado na Figura 4.24, a influência da variação de  $\lambda_2$  na condutividade elétrica pode ser considerada desprezível para as três ligas Al-5% Si, Al-5% Si-0,1% Ag e Al-5% Si-2% Ag, apesar de um aumento da variação de  $\lambda_2$  da ordem de 100% ao longo do comprimento do lingote solidificado

direcionalmente. Isto confirma que as propriedades elétrica e mecânica exibem um comportamento antagônico em relação às características microestruturais. Embora a melhoria da resistência à tração dependa da restrição ao deslocamento de discordâncias, que é obtido pelo refinamento do arranjo dendrítico e consequente aumento do número de obstáculos; a melhoria da condutividade elétrica exige basicamente que seja permitido o deslocamento livre dos portadores de energia elétrica, independentemente de  $\lambda_2$ .

Como demonstrado por Vandersluis *et al.* [135] para o comportamento da condutividade térmica de uma liga não modificada A319, as independências observadas da condutividade elétrica em função de  $\lambda_2$  e da taxa de resfriamento podem ser o resultado de uma compensação causada pelas alterações microestruturais. Enquanto que o refinamento do constituinte eutético aumenta o número de vias de mobilidade, a redução dos espaçamentos dos bolsões interdendríticos contrabalancearia este ganho na condutividade elétrica.

A condutividade elétrica das ligas Al-5% Si, Al-5% Si-0,1% Ag e Al-5% Si-2,0% Ag não é afetada pelo espaçamento dendrítico. Vale ressaltar que os teores de Si e Ag em solução sólida permaneceram essencialmente constantes ao longo do comprimento de cada lingote de cada liga examinada. A única diferença foi o maior teor de Ag em solução na matriz  $\alpha$ -Al para o caso da liga Al-5% Si-2,0% Ag.

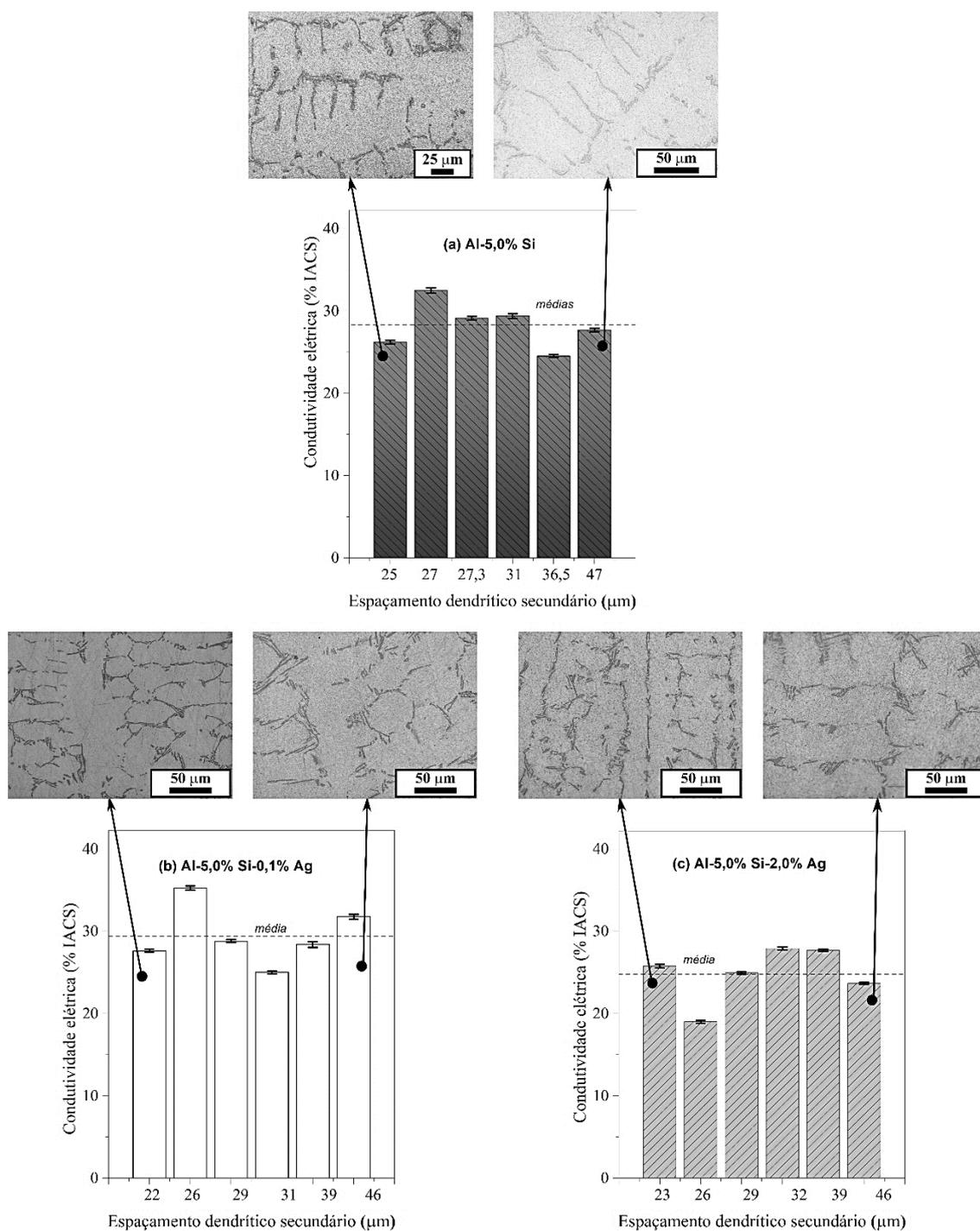


Figura 4.24 - Variações da condutividade elétrica das ligas solidificadas direcionalmente Al-5% Si(-Ag) em função de  $\lambda_2$ , acompanhadas das microestruturas relativas.

Para exemplificar a forma de aquisição de dados de condutividade elétrica, histogramas dos dados de ensaio da liga Al-10% Si-0,1% Ag para amostras caracterizadas por  $\lambda_2$  bem distintos são mostrados na Figura 4.25. O número de contagens por cada amostra foi de 500 e resultou neste tipo de distribuição Gaussiana. Os dados são consistentes com as distribuições Gaussianas apresentando valores médios de 14,1 MS.m<sup>-1</sup> e 19,9 MS.m<sup>-1</sup>; e desvios padrões de 0,2 MS.m<sup>-1</sup> e 0,5 MS.m<sup>-1</sup>. A largura da curva gerada no gráfico é muito pequena, o que prova a reprodutibilidade de cada contagem para cada amostra examinada. Perfis similares foram obtidos para todas as amostras examinadas.

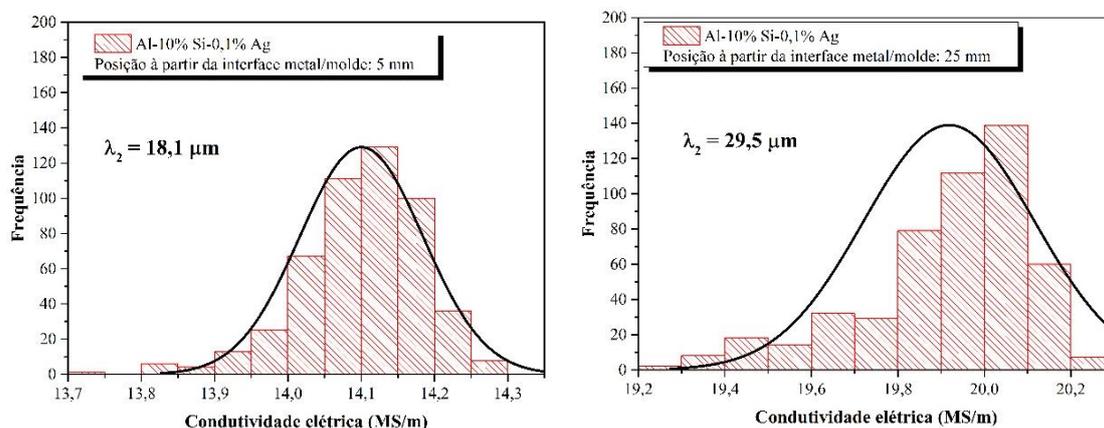


Figura 4.25 - Histogramas típicos mostrando exemplos de dados de condutividade elétrica obtidos para a liga ternária Al-10% Si-0,1% Ag.

Na avaliação da variação da condutividade elétrica (%IACS) das ligas Al-10% Si-0,1% Ag e Al-10% Si-2,0% Ag na Figura 4.26, é possível observar que a adição de 2% em peso de Ag reduziu a condutividade. Dois fatores que favorecem isto são os valores mais baixos de  $\lambda_2$  associados com a liga Al-10% Si-2,0% Ag e níveis mais altos de Ag em solução sólida na fase  $\alpha$ -Al. Diferentemente do que acontece com as ligas Al-5% Si com frações de eutético bem inferiores compondo as microestruturas, os espaçamentos menores aqui parecem aumentar o número de vezes que a eletricidade passa através das placas de Si (em maior proporção para ligas contendo 10% Si), reduzindo assim

a variação da condutividade elétrica. Isso pode ser observado principalmente para a liga Al-10% Si-0,1% Ag.

É bem conhecido que a dispersão de átomos de soluto ocorre quando uma solução sólida é formada. Um teor mais elevado de solutos dissolvidos leva a um maior espalhamento dos elétrons de condução, resultando num aumento da resistividade elétrica.

Espaçamentos menores permitem uma maior interação do fluxo de elétrons com partículas de Si e, portanto, redução da condutividade [57]. No entanto, para  $\lambda_2$  maiores, a condutividade parece estabilizar-se em valores mais elevados. A diferença no caso da liga Al-10% Si-0,1% Ag é que uma menor quantidade de defeitos na rede devido a Ag em solução sólida foi incorporada, em comparação com a liga contendo Al-10% Si-2% Ag, o que faz prevalecer a escala dendrítica na eficácia do fluxo de elétrons.

O processo de solidificação e o controle da microestrutura podem ser focados no espaçamento do braço dendrítico secundário [8]. Assim,  $\lambda_2$  da ordem de 30  $\mu\text{m}$  podem resultar em 34%IACS. Este valor corresponde a cerca de 87% da condutividade elétrica do Al puro. O valor de 34%IACS é também 26% mais elevado que a condutividade da liga comercial de alumínio A380 [136].

Na avaliação do efeito do teor de Si fica claro que o aumento deste provoca redução no %IACS obtido. Isso ocorre porque a presença de uma maior fração eutética na liga impede e dificulta o livre fluxo de elétrons [55, 56].

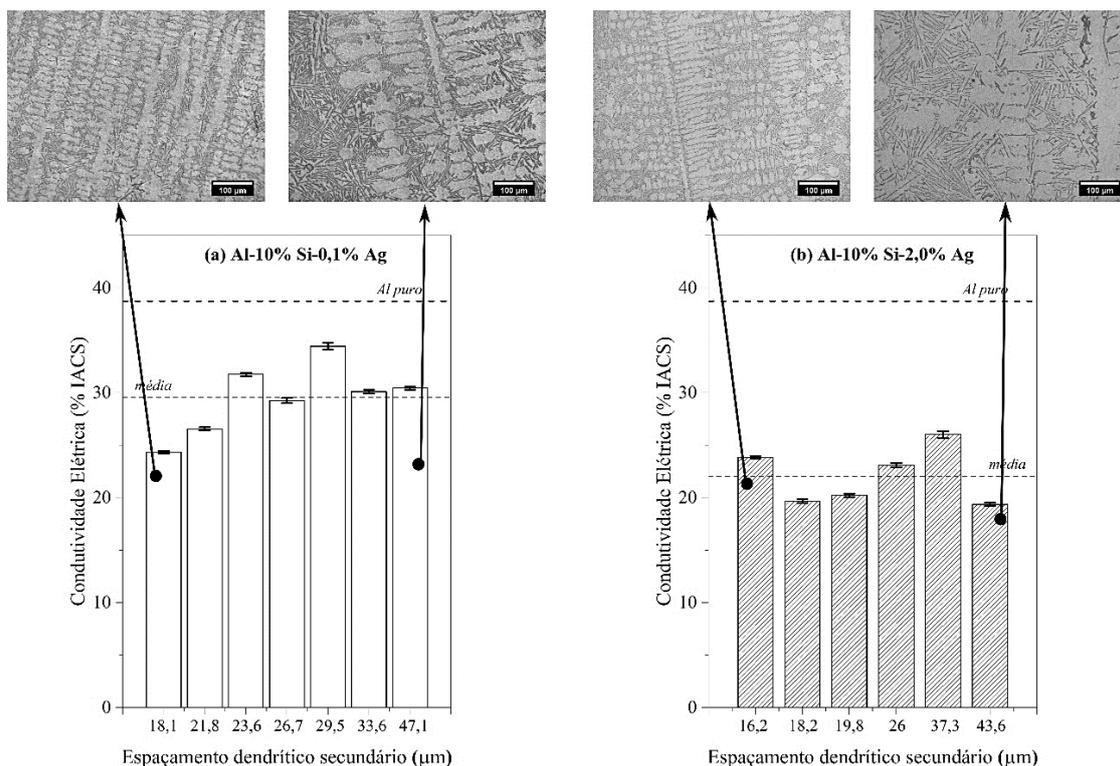


Figura 4.26 - Condutividades elétricas plotadas em %IACS das ligas (a) Al-10% Si-0,1% Ag e (b) Al-10% Si-2,0% Ag vs. espaçamento dendrítico secundário.

#### 4.7 Influência da Microestrutura e dos Teores de Si e Ag na Resistência à Corrosão

Após a avaliação das propriedades mecânicas e elétricas, também foi realizado um estudo voltado para o comportamento eletroquímico das ligas de interesse. Para facilitar a análise das ligas Al-5% Si(-Ag), perfis de solidificação Scheil foram reexaminados conforme Figura 4.27.

Podem ser observadas alterações mínimas em relação às transformações durante o resfriamento das ligas Al-5% Si, Al-5% Si-0,1% Ag e Al-5% Si-2,0% Ag, se comparados os três perfis Scheil. Além disso, a primeira fase formada é  $\alpha$ -Al seguida pela mistura eutética ( $\alpha$ -Al+Si) em todos os casos. Um nível mais elevado de Ag de 2,0% em peso na liga Al-Si promoveu uma diminuição das temperaturas de transformação. Observa-se também que a fração do

constituente eutético ( $\alpha$ -Al+Si) é praticamente inalterada independente do teor de Ag adicionado na liga.

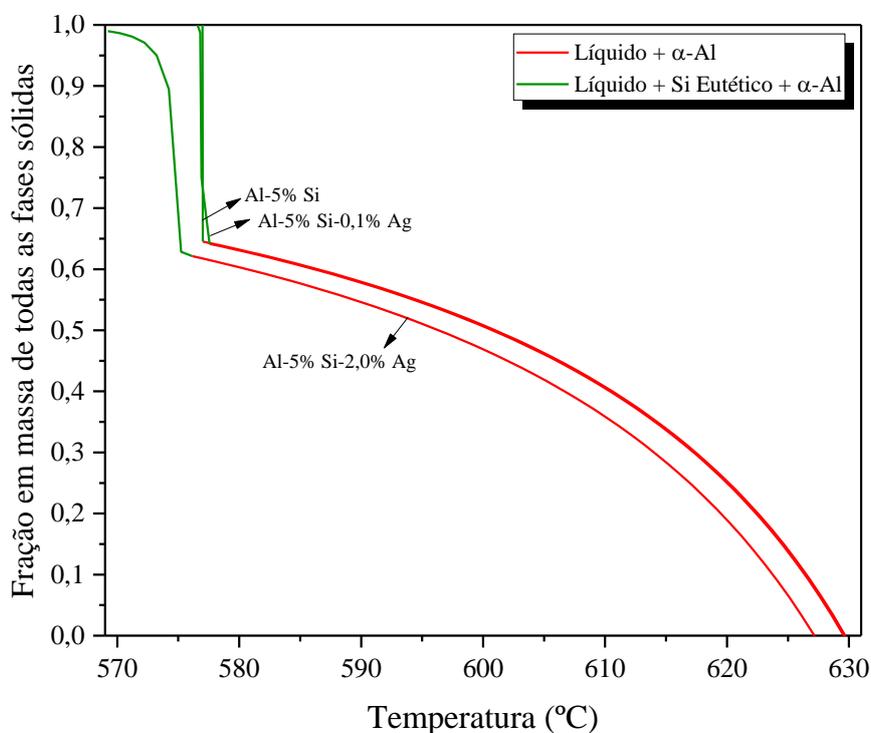


Figura 4.27 - Perfis Scheil de fração sólida vs. temperatura calculados pelo software Thermo-Calc (base de dados TCAL7) mostrando a sequência de precipitação das fases durante a solidificação das ligas Al-5% Si, Al-5% Si-0,1% Ag e Al-5% Si-2,0% Ag.

Apesar dos resultados obtidos por MEV na seção 4.4, nesta seção foram incluídas algumas imagens adicionais para ajudar no entendimento do processo corrosivo destas ligas.

O espaçamento dendrítico secundário ( $\lambda_2$ ) é a característica microestrutural mais importante a ser considerada ao avaliar ligas Al-Si e suas propriedades. Isto porque o  $\lambda_2$  pode indicar a distribuição de fases secundárias, mistura eutética e porosidade. Além disso, é bem conhecido que um valor mais baixo de  $\lambda_2$  é pretendido para promover melhor resistência à fadiga e resistência à tração superiores de componentes fundidos, que podem ser alcançados através do ajuste de inúmeros parâmetros de processo. Assim sendo, o  $\lambda_2$

depende de muitos fatores, tais como a composição química, taxa de resfriamento de solidificação e o tratamento do banho fundido [137–139]. Vários estudos também demonstraram a influência do  $\lambda_2$  sobre o comportamento de corrosão das ligas de alumínio [84, 96, 140]. Com base neste conhecimento, a avaliação do  $\lambda_2$  foi realizada para correlação com o comportamento das ligas quando submetidas à corrosão.

Imagens obtidas por MEV (Figura 4.28) mostram as microestruturas das ligas Al-5% Si(-XAg) constituídas por uma matriz dendrítica  $\alpha$ -Al com partículas do Si eutético dentro das áreas interdendríticas. As partículas do Si eutético estão distribuídas ao longo da fase eutética  $\alpha$ -Al, gerando uma morfologia eutética irregular [141, 142]. As diferenças nas escalas devem-se às taxas de resfriamento e das velocidades de solidificação superiores relacionadas as amostras mais próximas da base refrigerada do lingote solidificado direcionalmente, conforme já abordado em secções anteriores. Além do refinamento da escala dendrítica  $\lambda_2$ , o comprimento da escala eutética também sofreu um refino devido às altas taxas de resfriamento. A produção de amostras das três ligas com evidentes diferenças microestruturais permitiu, portanto, a realização de ensaios de corrosão em amostras com diferentes arranjos microestruturais para verificar sua influência na corrosão destas ligas.

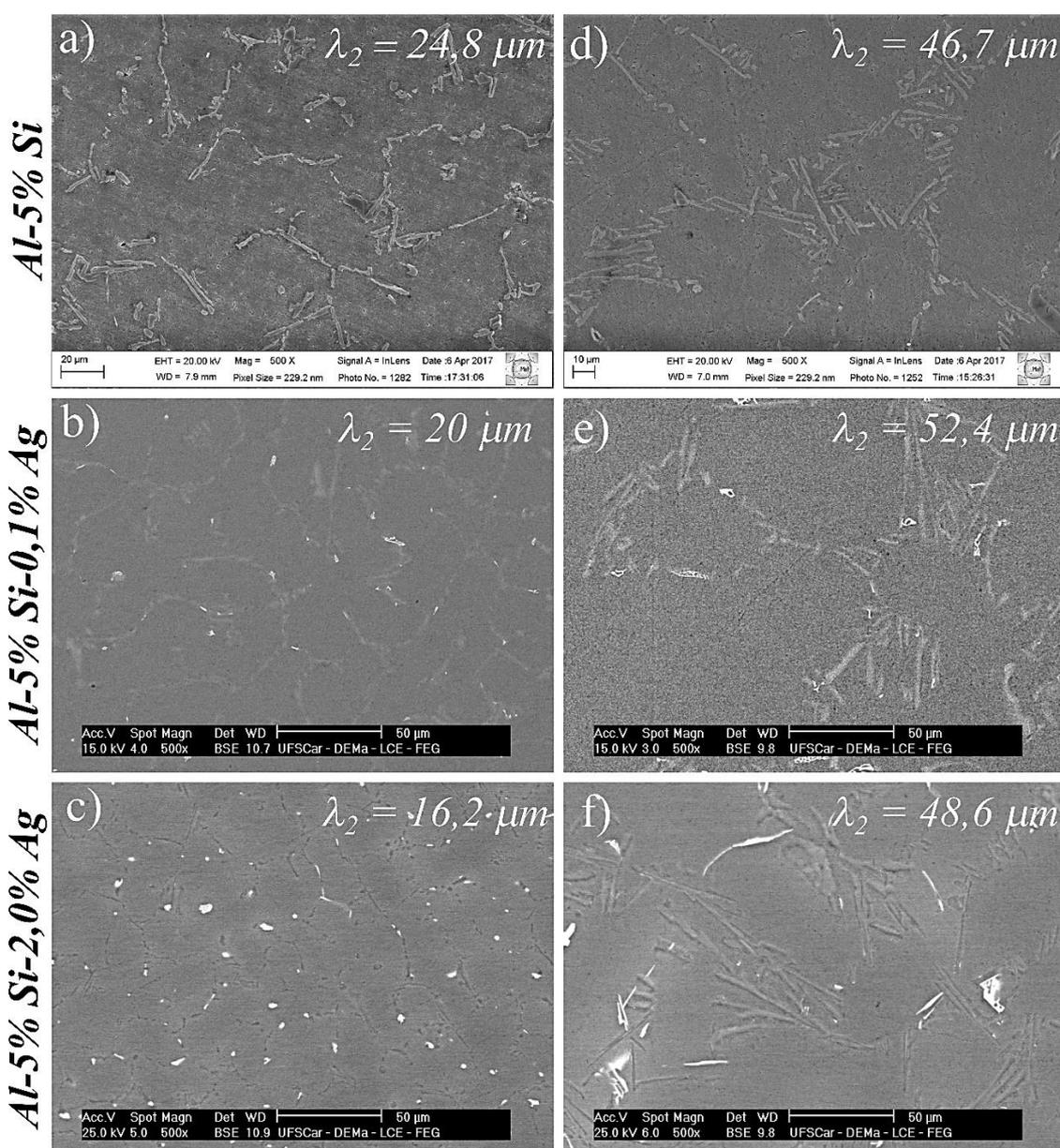


Figura 4.28 - Microestruturas obtidas por MEV das ligas Al-5% Si(-Ag): (a,b,c) posição 05 mm (refinada,  $\lambda_2$  inferior) e (d,e,f) posições 50 mm e 90 mm (grosseira,  $\lambda_2$  superior) à partir da base refrigerada do lingote. Microestruturas ( $\lambda_2$ ) relacionadas às amostras submetidas aos ensaios de corrosão.

As microestruturas dendríticas especificamente relacionadas às amostras das ligas Al-10% Si-0,1% Ag e Al-10% Si-2,0% Ag examinadas quanto ao comportamento de corrosão são mostradas na Figura 4.29. Pode ser observado que a microestrutura é constituída por dendritas  $\alpha$ -Al (claro) envolta pelo eutético Al+Si (escuro).

Observando a formação dendrítica na Figura 4.29, é possível ver uma presença massiva de braços dendríticos secundários e um arranjo mais refinado da ordem de  $18\ \mu\text{m}$  a  $22\ \mu\text{m}$  para ambas as ligas solidificadas, no caso de amostras associadas sob altas taxas de resfriamento. Já para o caso de amostras associadas ao resfriamento mais lento, espaçamentos mais grosseiros da ordem de  $44\ \mu\text{m}$  a  $47\ \mu\text{m}$  foram encontrados para ambas as ligas. Parece que as partículas de Si eutético da liga Al-10% Si-2,0% Ag são mais grosseiras e alongadas do que aquelas contidas na liga Al-10% Si-0,1% Ag. Também deve ser observado que quanto maior o valor de  $\lambda_2$ , mais grosseiro se torna o Si eutético.

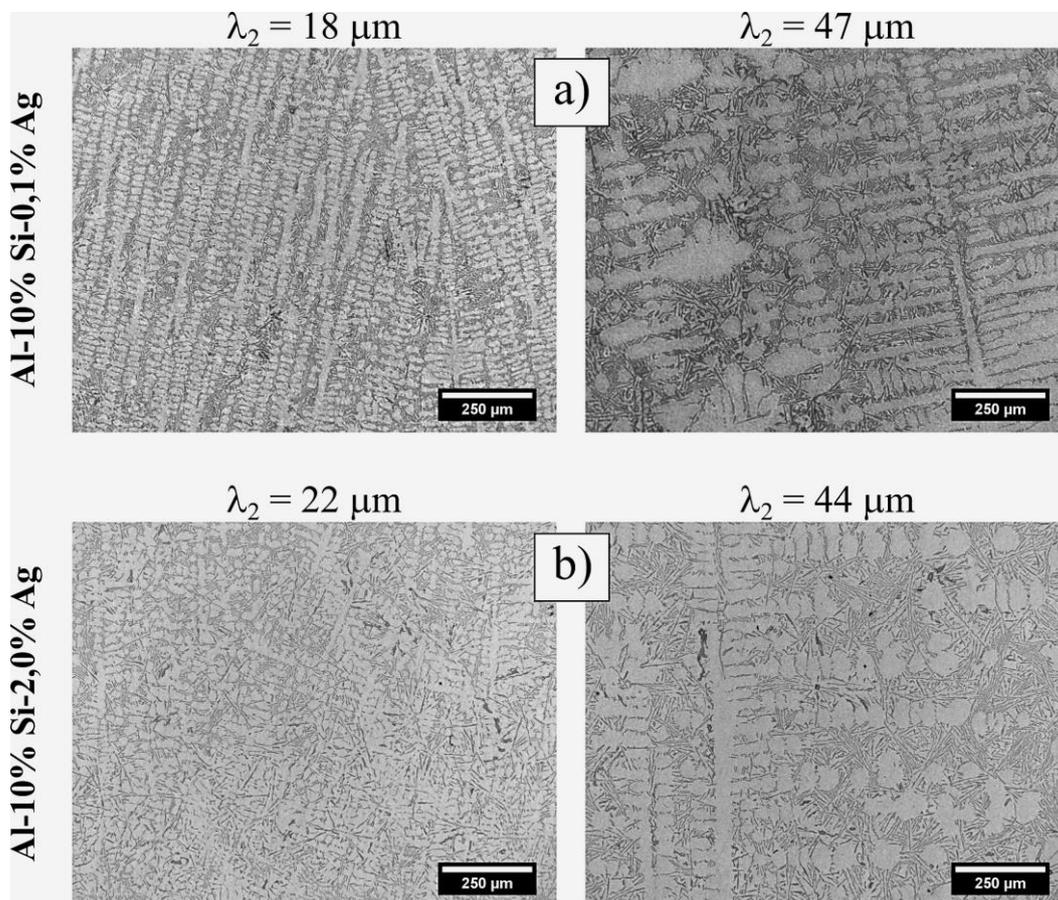


Figura 4.29 - Micrografias ópticas obtidas à partir das amostras brutas de fusão em função de  $\lambda_2$  associadas às amostras submetidas aos ensaios de corrosão para ambas as ligas (a) Al-10% Si-0,1% Ag e (b) Al-10% Si-2,0% Ag.

O mesmo lingote da liga Al-5% Si solidificado direcionalmente já empregado para obtenção de medidas de referência de condutividade elétrica,

foi também avaliado por meio de ensaios de imersão e eletroquímicos conforme será discutido nas próximas seções.

#### **4.7.1 Ensaios de Imersão (Perda de Massa)**

O método de perda de massa descrito em [112] permitiu o cálculo de perda de massa de cada liga de interesse pela exposição ao ambiente corrosivo. Considerando os procedimentos previstos pelo método de perda de massa, cada amostra de cada liga foi pesada antes e depois de serem imersas em períodos variados, perfazendo um total de 31 dias.

A alteração do peso de cada amostra referente a uma liga pode ser considerado como um indicador para monitorar o comportamento de corrosão, sendo calculado subtraindo o peso inicial antes da imersão do peso real de uma amostra após a imersão em solução de NaCl. Os dados de perda de massa foram computados e inseridos no gráfico conforme mostra a Figura 4.30. Todas as ligas apresentaram uma intensidade de perda de massa linear ao longo do tempo, indicando uma taxa de corrosão aproximadamente constante em todos os casos investigados. Ao comparar os resultados das 5 (cinco) ligas submetidas à imersão, a liga Al-10% Si-2,0% Ag apresentou a maior perda de massa, enquanto que a liga binária Al-5% Si teve a menor perda de massa. Estas diferenças são atribuídas às diferenças nos teores dos elementos de ligas adicionados, bem como aspectos microestruturais, considerando as composições avaliadas.

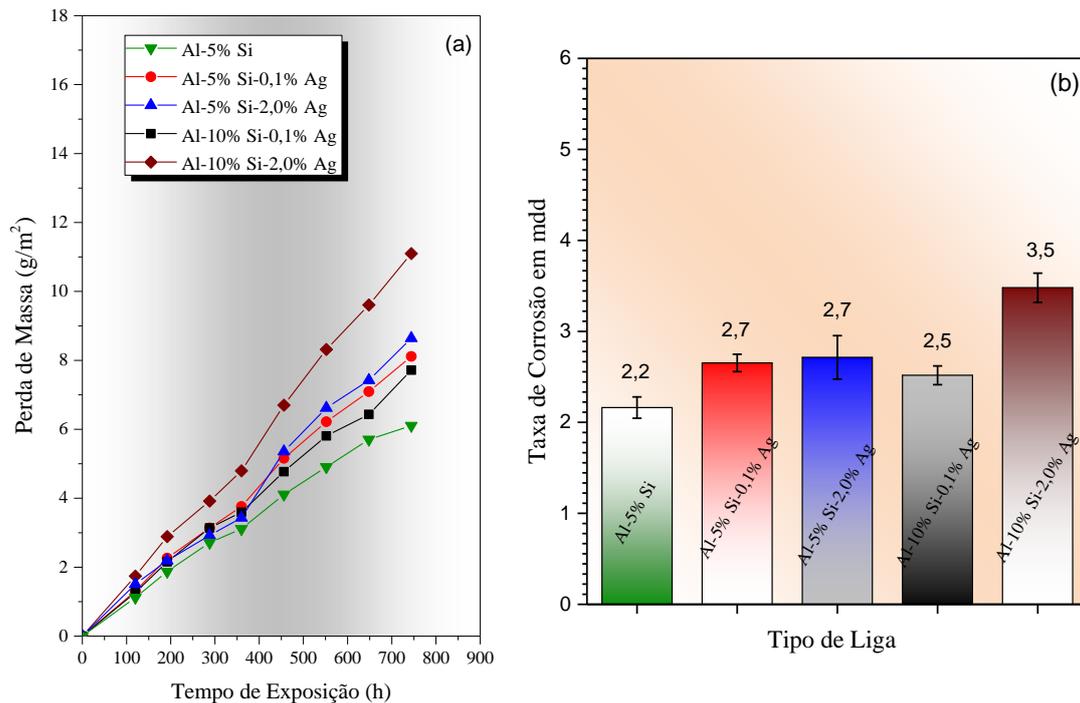


Figura 4.30 - (a) Perda de massa/área em função do tempo de imersão em horas e (b) taxas de corrosão (mg por dm<sup>2</sup> por dia) das amostras Al-Si-Ag associadas a tempos de imersão entre 5 a 31 dias em uma solução 0,6 M de NaCl.

Todas as ligas foram solidificadas em condições fora do equilíbrio de solidificação. Sob tal regime de extração de calor, um método para calcular a fração eutética para composições binárias é encontrado na equação de Scheil [37], como descrita abaixo:

$$C_s = kC_0(1 - f_s)^{k-1} \quad (4.1)$$

Os perfis para as ligas hipoeutéticas Al-Si (composições nominais: C<sub>0</sub>: 5% em peso de Si e 10% em peso de Si) foram calculados na temperatura eutética (577 °C) com um coeficiente de partição em equilíbrio:  $k = C_{ssl} / C_{eut} = 1,65 / 12,6 = 0,13$ ; onde C<sub>ssl</sub> e C<sub>eut</sub> são as composições de referência (C<sub>ssl</sub>: limite de solubilidade no sólido e C<sub>eut</sub>: composição eutética, respectivamente de acordo com o diagrama de fases apropriado) [52]. A fração do sólido é designada como f<sub>s</sub>.

Quando o limite de solubilidade do sólido é atingido, a fração líquida restante deve se transformar em uma mistura eutética, como descrito abaixo:

$$C_{ssl} = k \cdot C_o (f_{eut})^{k-1}, \quad (4.2)$$

Onde  $f_{eut}$  é a fração eutética.

Ao desenvolver esta solução, por exemplo, no caso da liga Al-10% Si:

$$1.65 = 0.13 \times 10 (f_{eut})^{0.13-1} \quad (4.3)$$

Aplicando o logaritmo natural ( $\ln$ ) em ambos os lados da equação (4.2), as frações eutéticas resultaram em 34,3% e 76% para as ligas Al-5% Si e Al-10% Si, respectivamente. Vale ressaltar que a adição de Ag nos níveis praticados neste estudo causam uma mudança insignificante na fração eutética [143, 144], conforme pode ser visto na Figura 4.28(b,e), na forma tipificada para a liga Al-5% Si-0,1% Ag.

A explicação acima mencionada sobre a formação da microestrutura e a importância do teor de Si é fundamental para o entendimento dos resultados de imersão. Com base na Figura 4.30(b), é mostrado que teores mais elevados de Si contribuem para maiores taxas de corrosão, tais como 2,5 mdd e 3,5 mdd para as ligas Al-10% Si-0,1% Ag e Al-10% Si-2,0% Ag, respectivamente. Isto se deve à mais alta fração eutética aumentar a susceptibilidade da ação de corrosão. Quanto maior a fração eutética, maior a área de contato entre as fases de Si eutético e Al, o que resulta em uma maior taxa de corrosão [84].

Embora nenhum dos ensaios de imersão tenha sido realizado com amostras específicas associadas a um valor de  $\lambda_2$  médio, as áreas afetadas pela corrosão puderam ser mapeadas por MEV em função do  $\lambda_2$  refinado e grosseiro, seguindo o período total de imersão (isto é, após 31 dias). As Figuras 4.31 e 4.32 mostram as características típicas de pites encontrados na superfície de ambos os conjuntos de ligas contendo baixo teor de Si e alto teor de Si. As imagens de MEV com alta magnificação revelam detalhes das áreas contendo a formação de pites, sendo que a corrosão por pite ocorreu como resultado da solução de

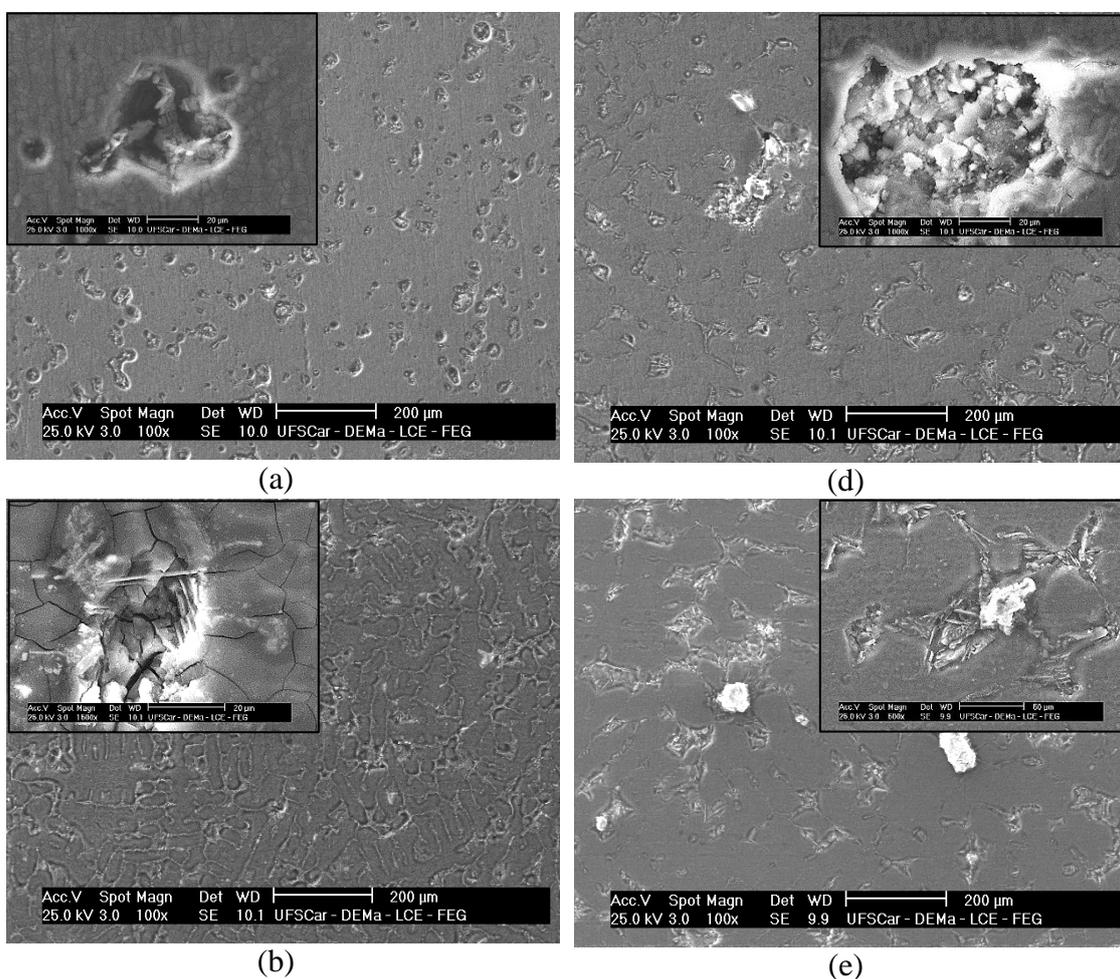
NaCl atuando na quebra localizada do filme passivo permitindo o início e a propagação do processo de corrosão nesta região [95]. Este processo contribuiu na “quebra” da camada passiva de óxido e na continuação da ação corrosiva. Além disso, as regiões eutéticas foram os sítios preferidos para formação de pite e, como demonstrado na Figura 4.30, a corrosão causou uma perda de massa significativa em todos os casos. A perda de massa foi causada tanto pela corrosão da matriz  $\alpha$ -Al quanto pela perda de partículas como consequência da dissolução preferencial das interfaces Al/Si dentro das regiões interdendríticas.

Em termos da morfologia, os pites na superfície da liga Al-5% Si possuem a forma mais arredondada e regular como pode ser visto na Figura 4.31(a). A morfologia hemisférica também têm sido caracterizada pela matriz  $\alpha$ -Al próxima ao Si eutético sendo uniforme e alveolar em imagens de alta magnificações, como pode ser visto no detalhe inserido na imagem da Figura 4.31(a).

É interessante enfatizar que tais características da superfície corroída estão principalmente ligadas à amostra sem adição de Ag e solidificada a taxas de resfriamento mais altas. Estas amostras apresentam uma morfologia diferente do Si eutético em relação às outras ligas nas regiões interdendríticas. As amostras da liga Al-5% Si com maiores taxas de resfriamento foram constituídas por uma microestrutura do Si semelhante a forma de coral de fibras, enquanto as outras amostras foram caracterizadas pela morfologia do Si em forma de placas. É bem conhecido que a alteração da morfologia do Si na forma de placa para coral pode ser realizada através da adição de modificadores nas ligas Al-Si ou o uso de solidificação rápida [145, 146]. De acordo com Nunes e Ramanathan [147] a presença de um grande número de partículas de segunda fase mais nobres na liga pode resultar, em geral, na formação de extensas áreas contendo a formação de pites na matriz. A presença da morfologia em forma de coral contendo Si na forma de fibras pode ter aumentado as áreas de contato Al/Si, o que resultou num aumento da nucleação de pites.

Para todas as outras superfícies das outras ligas e condições aqui estudadas (aquelas contendo Ag) não foi observado a regularidade da morfologia dos pites. Parece que a presença de Ag em solução sólida dentro da matriz, bem como a morfologia do Si em placas alterou o comportamento da

interface Si/matriz, resultando na formação de fendas (“crevices”) no lugar de pites regulares [148]. Em geral, parece que a densidade de pites nas amostras contendo Ag foi menor do que nas amostras sem adição de Ag. Entretanto, como o processo de corrosão geral da matriz  $\alpha$ -Al foi intensificado, as perdas de massa para as ligas contendo Ag foram maiores. De fato, um ataque mais severo ocorreu de forma generalizada pela aparência fraturada dos óxidos produzidos na matriz  $\alpha$ -Al das amostras contendo Ag, como pode ser visto em algumas das imagens de alta magnificação das Figuras 4.31 e 4.32.



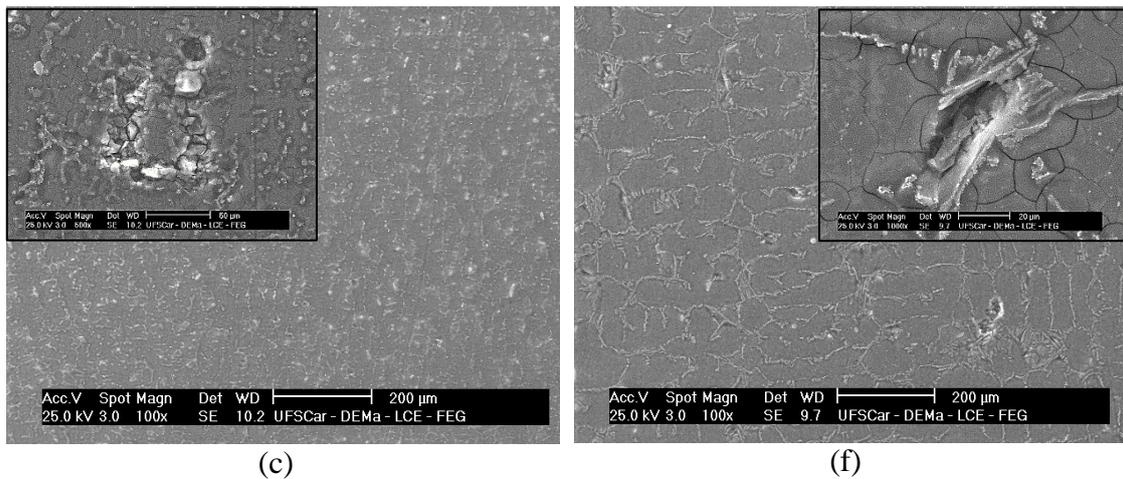
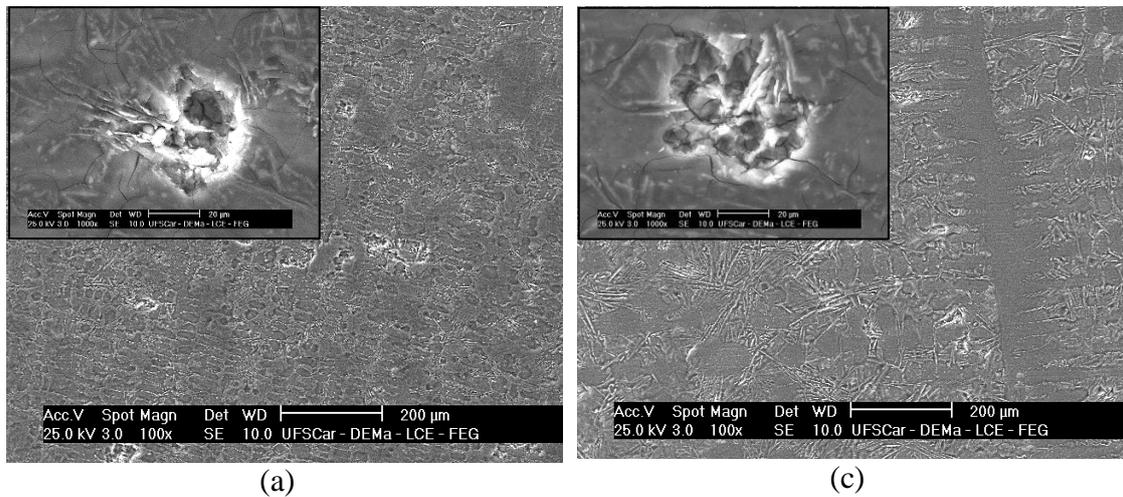


Figura 4.31 - Comparação das superfícies que sofreram processo de corrosão após 31 dias de testes de imersão: Amostras com menores valores de  $\lambda_2$  das ligas (a) Al-5% Si, (b) Al-5% Si-0,1% Ag e (c) Al-5% Si-2,0% Ag e amostras com maiores valores de  $\lambda_2$  referentes às ligas (d) Al-5% Si, (e) Al-5% Si-0,1% Ag e (f) Al-5% Si-2,0% Ag.



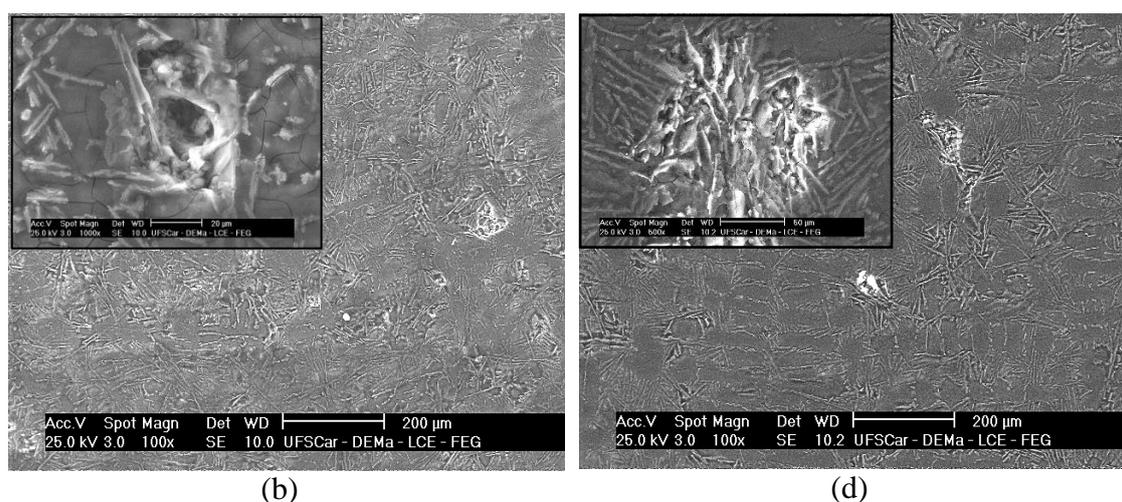


Figura 4.32 - Comparação das superfícies corroídas após 31 dias dos testes de imersão: (a,b) amostras com menores valores de  $\lambda_2$  das ligas Al-10% Si-0,1% Ag e Al-10% Si-2,0% Ag, respectivamente, e (c,d) amostras com maiores valores de  $\lambda_2$  das ligas Al-10% Si-0,1% Ag e Al-10% Si-2,0% Ag, respectivamente.

#### 4.7.2 Polarização Potenciodinâmica e Produtos de Corrosão

A Figura 4.33 mostra algumas curvas representativas obtidas pelo ensaio de polarização potenciodinâmica das ligas Al-5%Si(-Ag) em uma solução 0,5 M de NaCl. Pode-se notar que todas as amostras exibiram um comportamento de polarização semelhante, apresentando uma região passiva bem definida com baixos valores de densidade de corrente (ou seja, não excedendo  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), seguido de um aumento acentuado da densidade de corrente devido à quebra do filme passivo localizado. As amostras avaliadas demonstraram parâmetros eletroquímicos diferentes entre si ( $E_{\text{corr}}$ ,  $i_{\text{corr}}$  e  $E_{\text{pit}}$ ).

O potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) é medido pela determinação da diferença de voltagem entre a amostra imersa da liga no ambiente eletrólito e o eletrodo de referência Ag/AgCl.  $i_{\text{corr}}$  indica a taxa de corrosão. Um indicativo de aumento da corrosão geral refere-se a diminuição de  $i_{\text{corr}}$  e  $E_{\text{corr}}$  se tornando menos negativo, ou seja, mais nobre. Ambos  $E_{\text{corr}}$  e  $i_{\text{corr}}$  são estimados pela extrapolação por Tafel, usando ambos ramos anódico e catódico das curvas de polarização. O potencial de pite ( $E_{\text{pit}}$ ) é estimado pela varredura do ramo anódico da curva de

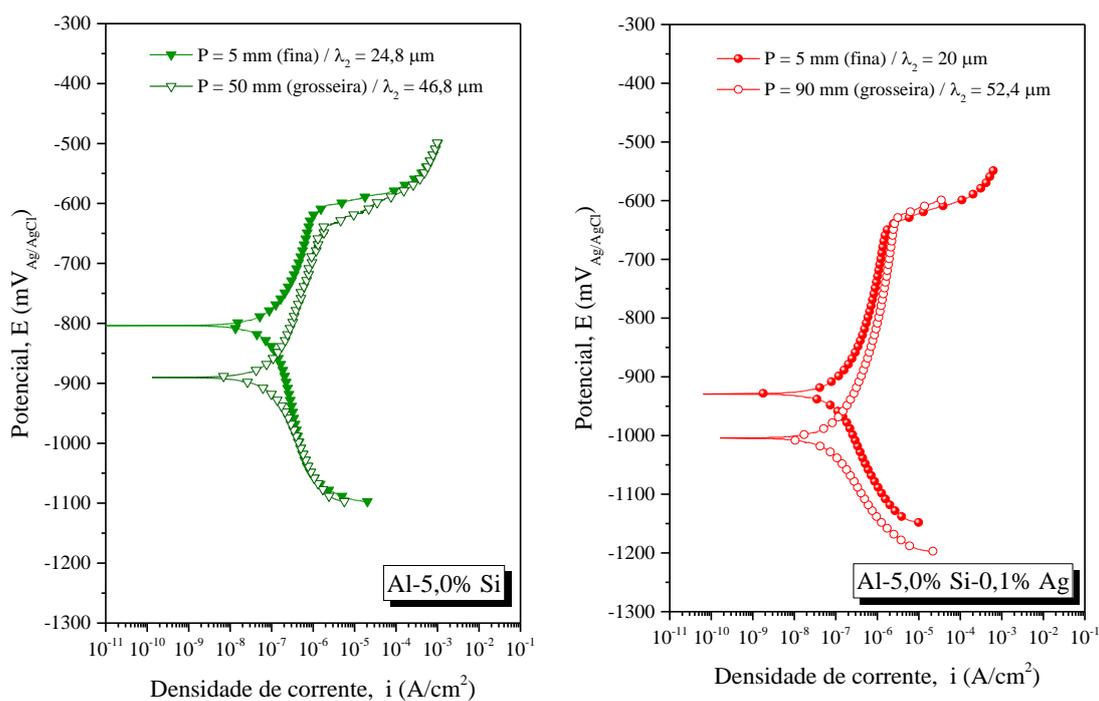
polarização até que um aumento brusco e repentino na densidade de corrente seja observado. Portanto, se o  $E_{pit}$  também for considerado, a análise se torna mais completa [149].

Para a liga Al-5% Si-2,0% Ag, embora os valores de  $E_{corr}$  (ou seja, -885,3 mV<sub>Ag/AgCl</sub> e -749 mV<sub>Ag/AgCl</sub> para amostras de microestruturas mais finas e mais grosseiras) sejam diferentes, os valores de  $i_{corr}$  permaneceram próximos uns dos outros: 1,57  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  e 1,29  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  para as amostras mais finas e mais grosseiras, respectivamente.

Se considerarmos a liga Al-5% Si-0,1% Ag, nota-se que os seus valores de  $E_{corr}$  diminuíram em comparação com a outra liga examinada, tornando-as mais ativas. Flores *et al.* [148] esperavam que o metal nobre Ag fosse favorável às propriedades de corrosão da liga Zn-Al; entretanto, a evolução temporal do potencial de circuito aberto medido por estes autores mostrou que, após 60 minutos, o potencial era menos nobre para as amostras com maiores teores de Ag. Isto é semelhante ao observado neste presente trabalho. Parece que este comportamento se deve ao aumento da energia elástica associada às deformações de rede induzidas pela Ag em solução. Outro mecanismo potencial é a formação de pares galvânicos causados pela presença diferencial de Ag na fase  $\alpha$ -Al relacionada para o caso das ligas Al-5% Si-0,1% Ag e Al-5% Si-2% Ag.

Foram observados diferentes comportamentos de polarização das ligas examinadas em termos de  $E_{corr}$ . O  $E_{corr}$  da liga Al-5% Si foi de -794 mV<sub>Ag/AgCl</sub> para a amostra com morfologia dendrítica mais refinada e -913 mV<sub>Ag/AgCl</sub> para a amostra com morfologia mais grosseira. Uma diminuição no  $E_{corr}$  devido a alterações na microestrutura foi também observada para a liga Al-5% Si-0,1% Ag, cujos valores variaram de -934 mV<sub>Ag/AgCl</sub> a -982 mV<sub>Ag/AgCl</sub>. Os valores de  $\lambda_2$  associados às amostras mais finas e grosseiras foram 24,8  $\mu\text{m}$  e 46,8  $\mu\text{m}$  para a liga Al-5% Si, 20,0  $\mu\text{m}$  e 52,4  $\mu\text{m}$  para a liga Al-5% Si-0,1% Ag, 16,2  $\mu\text{m}$  e 48,6  $\mu\text{m}$  para a liga Al-5% Si-2,0% Ag. Estes valores podem ser considerados muito próximos quando comparados os extremos, significando, por exemplo, similares arranjos dendríticos das amostras mais grosseiras, se comparadas as três ligas Al-5%Si, Al-5% Si-0,1% Ag e Al-5% Si-2% Ag.

Considerando que a adição de Ag não altera significativamente a fração de Si da liga conforme observado nos cálculos termodinâmicos realizados através do método CALPHAD (Figura 4.27), a principal diferença pode estar no teor de Ag em solução na matriz  $\alpha$ -Al. A análise microquímica MEV-EDS (ver Figura 4.16) determinou a quantidade de Ag em solução sólida nas amostras de cada liga. O teor de Ag em solução sólida nas ligas Al-5Si-(Ag) variou de forma insignificante com perfis quase constantes ao longo do comprimento de cada lingote solidificado. Portanto, nenhuma tendência foi demonstrada para aumentar ou reduzir o teor de Ag ao longo do comprimento do lingote. Foi observado que a Ag em solução pode permitir um ligeiro aumento na atividade de corrosão, especialmente no caso de menores adições de Ag.



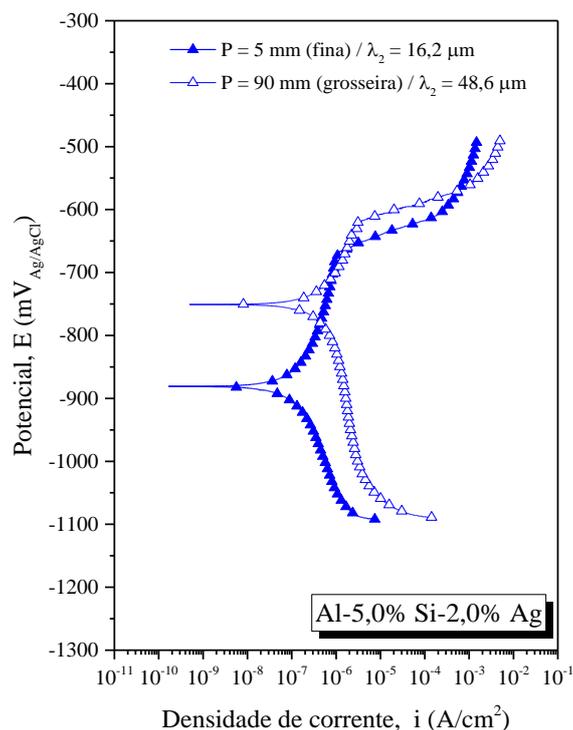


Figura 4.33 - Curvas de polarização potenciodinâmica para amostras com  $\lambda_2$  inferior e superior de cada liga Al-5%Si(-Ag) solidificada direcionalmente.

Os valores de  $E_{\text{pit}}$  mostraram variações muito pequenas entre as amostras (ou seja, diferentes valores de  $\lambda_2$ ) de uma mesma liga. Além disso, se as três ligas forem comparadas, diferenças menores do que 6% entre seus valores de  $E_{\text{pit}}$  são observadas. Como resultado, os valores de  $E_{\text{pit}}$  permanecem bastante estáveis dentro dos conjuntos de dados analisados. Os valores de  $E_{\text{pit}}$  em solução 0,5 M de NaCl foram neste caso  $-636,6 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ ,  $-682,3 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  e  $-607,8 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  para as amostras grosseiras das ligas Al-5% Si, Al-5% Si-0,1% Ag e Al-5% Si-2,0% Ag, respectivamente.

Afim de comparar também a influência do teor de Si nas ligas examinadas, a Figura 4.34(a) retrata algumas curvas representativas de polarização potenciodinâmica das ligas Al-10% Si(-Ag) em uma solução 0,5 M de NaCl, com diferentes valores de  $\lambda_2$  para cada amostra examinada. É possível observar que, apesar de uma mudança de inclinação nos ramos anódicos em aproximadamente  $-650 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , todas as amostras mostraram diferentes parâmetros eletroquímicos ( $E_{\text{corr}}$ ,  $i_{\text{corr}}$  e  $E_{\text{pit}}$ ), os quais serão comentados a seguir.

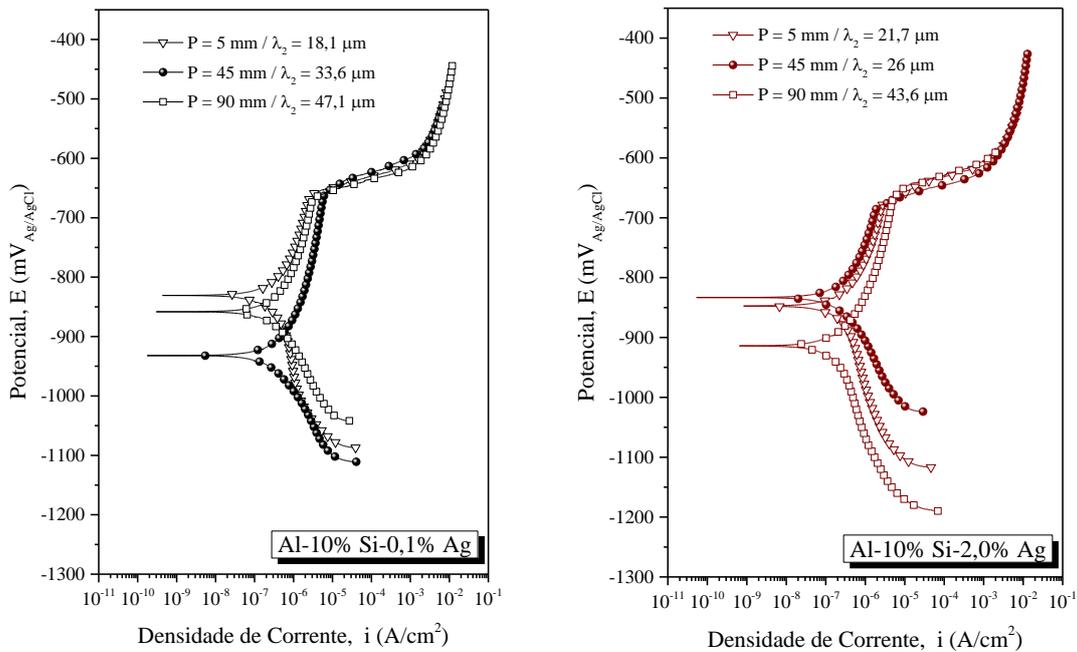
Os valores de  $E_{\text{corr}}$  discernem mais acentuadamente para as amostras da liga Al-10% Si-0,1% Ag em função do  $\lambda_2$ , com os seguintes valores: -839 mV<sub>Ag/AgCl</sub> correspondente a  $\lambda_2$  de 18  $\mu\text{m}$ , -925 mV<sub>Ag/AgCl</sub> para  $\lambda_2$  de 34  $\mu\text{m}$  e -861 mV<sub>Ag/AgCl</sub> para  $\lambda_2$  de 47  $\mu\text{m}$ . Os valores de  $E_{\text{corr}}$  ficaram mais próximos em função do menor, intermediário e superior  $\lambda_2$  no caso das amostras da liga Al-10% Si-2,0% Ag, resultando em: -820, -827 e -885 mV<sub>Ag/AgCl</sub>. Em contraste, os valores de  $i_{\text{corr}}$  diminuíram com o aumento de  $\lambda_2$ , passando de 2,0  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  para 0,7  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , quando as amostras com morfologia mais refinada e grosseiras da liga Al-10% Si-2,0% Ag foram consideradas. Também foi observada uma variação da mesma ordem de 3x na liga com 0,1% Ag.

No geral, amostras com  $\lambda_2$  mais finos resultaram em um  $E_{\text{corr}}$  mais nobre (ou seja, menos negativo) e maiores valores de  $i_{\text{corr}}$ , o que indica que o refinamento microestrutural têm uma tendência de aumentar a nobreza das amostras, bem como suas taxas de corrosão, ou seja, o refinamento permite uma distribuição mais extensa do Si incorporado dentro das regiões interdendríticas (ver Figuras 4.29 e 4.32). Mais áreas de contato entre Al/Si parecem favorecer a ação catódica do Si, pois este é considerado mais nobre quando comparado com a matriz  $\alpha\text{-Al}$ .

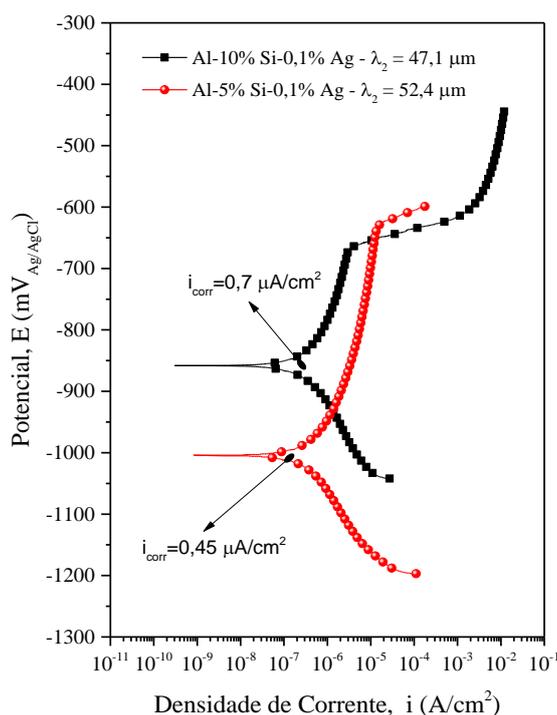
Os ensaios de polarização potenciodinâmica para as ligas Al-10% Si(-Ag) mostraram que (ver Figura 4.34), ao considerar aproximadamente o mesmo  $\lambda_2$  e a mesma fração do Si eutético, o único ponto de diferença para as amostras padronizadas destas ligas é a presença de Ag em solução sólida, que permanece em maior teor para a liga com mais Ag. Nestas comparações, o  $i_{\text{corr}}$  é bastante similar ao comparar amostras com escalas grosseiras e finas, sendo o  $E_{\text{corr}}$  da liga contendo 0,1% em peso de Ag (-839 mV<sub>Ag/AgCl</sub>) menor do que o da liga contendo 2,0% em peso de Ag (-820 mV<sub>Ag/AgCl</sub>) para amostras com  $\lambda_2$  menor. Para as amostras com maiores valores de  $\lambda_2$ , foi observado um resultado contrário, com  $E_{\text{corr}}$  relacionado à liga Al-10% Si-0,1% Ag (-861 mV<sub>Ag/AgCl</sub>) sendo maior que o da liga Al-10% Si-2,0% Ag (-885 mV<sub>Ag/AgCl</sub>). Isto merece uma investigação mais aprofundada em relação ao tamanho e morfologia das partículas de Si de cada uma destas amostras. O que pode ser comentado é que a Ag em solução sólida pode interferir na intensidade dos pares galvânicos

formados devido à absorção diferencial de Ag na fase  $\alpha$ -Al [148]. Este mecanismo potencial junto com evidências aqui de que as placas de Si eutético são mais longas e maiores para a liga contendo mais Ag em sua composição pode ajudar a explicar tais variações em relação ao  $E_{\text{corr}}$ .

A Figura 4.34(b) mostra curvas para as ligas com o mesmo teor de Ag e  $\lambda_2$ , mas com foco na variação do teor de Si. Está claro nos resultados apresentados que a liga com menor teor de Si pode ser indicada como ligeiramente mais resistente à corrosão nesta condição microestrutural mais grosseira, além de mais ativa eletroquimicamente devido à maior extensão do ramo anódico.



(a)



(b)

Figura 4.34 - (a) Curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras das ligas Al-10% Si(-Ag) com diferentes valores de  $\lambda_2$  e (b) comparação entre curvas relacionadas às amostras das ligas Al-5 e 10% Si-0,1% Ag.

A resistência à corrosão localizada também pode ser definida pela faixa de extensão passiva ( $\Delta_{\text{passivo}} = E_{\text{pit}} - E_{\text{corr}}$ ), como pode ser observado na Figura 4.35. A passividade é uma característica altamente técnica que impede que certas ligas se deteriorem rapidamente. A passividade é baseada na formação espontânea de uma camada fina de óxido (filme passivo) num determinado ambiente para a maioria dos metais. Intervalos passivos inferiores são atribuídos a um maior número de defeitos na camada de óxido [150]. A liga Al-5% Si-0,1% Ag é a mais preservada, enquanto as outras duas (Al-5% Si e Al-5%Si-2%Ag) são as menos preservadas considerando a solução salina empregada.

Ao contrário dos resultados do  $E_{\text{corr}}$ , é evidente que a liga Al-5%Si-0,1%Ag mostrou uma melhora na sua estabilidade do filme passivo, como demonstrado pela faixa de extensão passiva na Figura 4.35. Por causa desta análise, esta liga mostrou a melhor resistência à corrosão localizada. Domínios de passividade da ordem de 250 mV a 300 mV observados aqui são da mesma ordem de

magnitude daqueles reportados, por exemplo, para ligas eutécticas Al-Si otimizadas com adições das terras raras Praseodímio e Térbio [104].

Gudić *et al.* [151] realizaram medições de polarização em ligas diluídas Al-In, Al-Sn e Al-Sn-In em solução 2 M de NaCl. Foi revelado que estes elementos de liga têm um impacto significativo na atividade eletroquímica do Al. As alterações são mais visíveis no ramo anódico das curvas de polarização, onde se manifestaram em uma grande alteração nos potenciais de corrosão e pite no sentido negativo. Um comportamento semelhante pode ser visto nas atuais curvas de polarização mostrados na Figura 4.33, em função da adição de Ag.

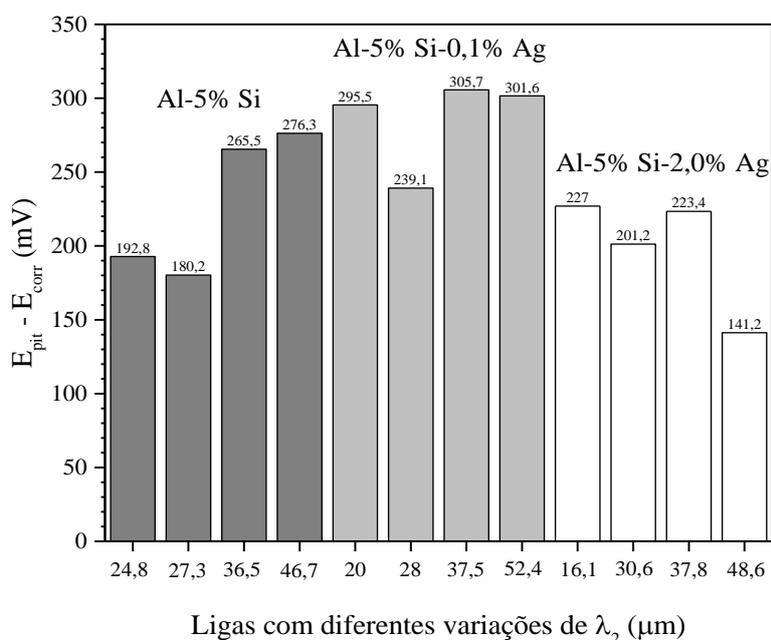


Figura 4.35 - Gráficos dos intervalos passivos obtidos a partir dos testes de polarização das ligas Al-5% Si, Al-5% Si-0,1% Ag e Al-5% Si-2,0% Ag.

Com as evidências fornecidas pelas extensões do intervalo passivo na Figura 4.36, o exame da estabilidade do filme passivo pode ser mais preciso, indicando que a liga Al-10% Si-0,1% Ag possui a melhor resistência à corrosão localizada se comparada com a liga Al-10% Si-2% Ag. Quando comparados os dados das ligas Al-10%Si(-Ag), as amostras da liga Al-10% Si-0,1% Ag têm menor  $E_{corr}$  e maior  $E_{pit}$ . Isto significa que o trecho passivo ( $\Delta_{passivo}$ ) sobre estas amostras é maior. Os domínios de passividade observados aqui também são

bastante próximos aos relatados para ligas eutéticas Al-Si otimizadas com adições de Praseodímio e Térbio [104].

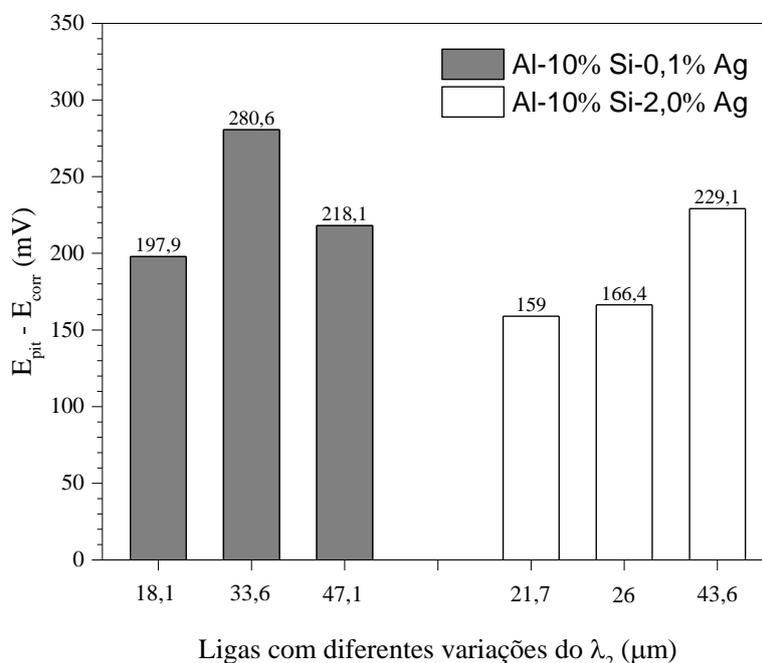


Figura 4.36 - Intervalos passivos das ligas Al-10% Si-0,1% Ag e Al-10% Si-2,0% Ag adquiridas à partir dos experimentos de polarização.

A Figura 4.37 mostra as evoluções experimentais do  $i_{corr}$  para as diferentes posições ao longo do comprimento do lingote examinadas nas três ligas de interesse (Al-5% Si, Al-5% Si-0,1%Ag e Al-5% Si-2,0% Ag). Os valores de  $i_{corr}$  para as ligas contendo Ag recaem próximo ou abaixo de  $10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>. No caso da liga sem Ag, a maioria dos pontos experimentais também caem nesta faixa, com exceção da amostra com morfologia mais refinada relacionada à posição 5 mm à partir da interface metal/molde, cujo  $i_{corr}$  médio é de  $3 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> (realçado com um asterisco no gráfico). Em geral, o  $i_{corr}$  das ligas contendo Ag é mostrado como sendo independente de  $\lambda_2$  e os valores para a liga Al-5% Si-0,1% Ag são inferiores aos demais. Considerando  $\Delta_{passivo}$  e  $i_{corr}$ , pode-se deduzir que esta liga tem a mais baixa susceptibilidade à corrosão.

Osório *et al.* [84] demonstraram que o alto  $i_{corr}$  na liga binária Al-Si pode estar associado a uma deformação local mais intensa oriunda das características da interface de crescimento entre as fases  $\alpha$ -Al e Si durante a formação da

mistura eutética refinada. Este parece ser o caso aqui para a amostra binária Al-Si solidificada em maiores taxas de resfriamento. Também é importante mencionar que estes valores de  $i_{\text{corr}}$  são uma indicação de que as ligas estão no estado passivo nesta solução de cloreto, sendo, portanto, muito baixos.

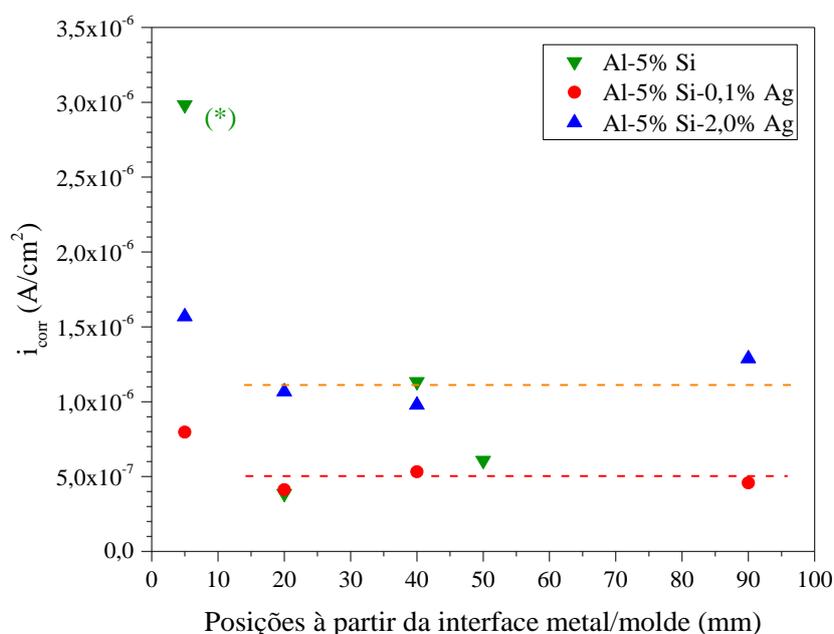


Figura 4.37 - Variações experimentais do  $i_{\text{corr}}$  médio em função da posição à partir da base refrigerada do molde para as ligas Al-5% Si, Al-5% Si-0,1% Ag e Al-5% Si-2,0% Ag. Valores de posição mais elevados significam  $\lambda_2$  maiores e vice-versa.

Micrografias típicas de MEV das ligas Al-5% Si e Al-5% Si-2,0% Ag obtidas após os testes de polarização são mostradas na Figura 4.38. No que diz respeito à amostra contendo Ag (Figura 4.38b), o processo de degradação superficial é mais avançado, o que se nota pelos pites maiores e também pela formação de uma grande quantidade de produto de corrosão sobre a superfície. Isto está relacionado à menor faixa de intervalo passivo associada com a amostra com  $\lambda_2$  mais grosseiro da liga Al-5% Si-2,0% Ag quando comparada com o equivalente da liga Al-5% Si (ver Figura 4.35). Em ambos os casos, células galvânicas localizadas foram formadas entre o Si eutético e a matriz  $\alpha$ -Al, como normalmente esperado para ligas à base de Al [152].

Conforme relatado por Mazhar *et al.* [153], que estudaram o comportamento de corrosão por pite de ligas Al-Si em função da concentração de íons cloreto e do pH, o próprio Si quase não é atacado pelo meio corrosivo. A liga contendo Ag parece ter exibido algumas áreas preservadas de  $\alpha$ -Al se as imagens forem comparadas na Figura 4.38.

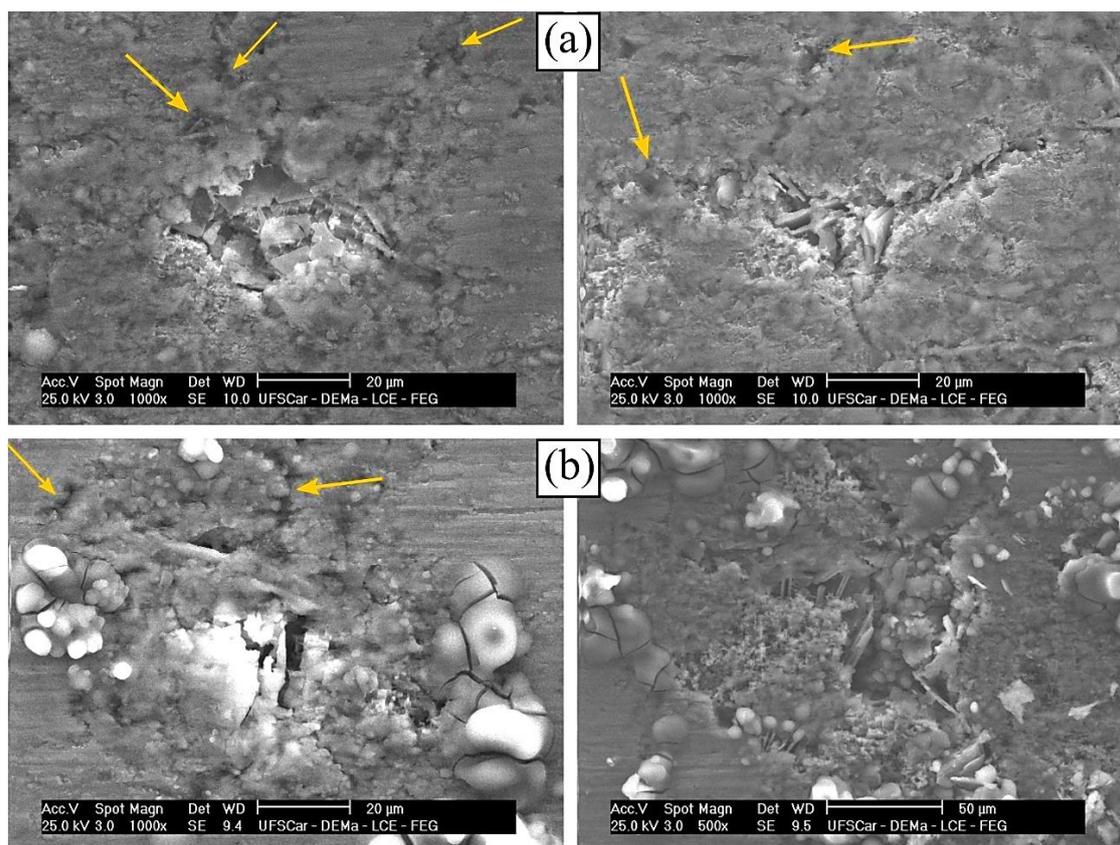


Figura 4.38 - Micrografias típicas de MEV mostrando o ataque de corrosão localizado na superfície das amostras associadas com  $\lambda_2$  mais grosseiro após ensaio de polarização ( $\lambda_2 =$  a) 46,8  $\mu\text{m}$  e b) 48,6  $\mu\text{m}$ ): ligas (a) Al-5% Si, (b) Al-5% Si-2,0% Ag.

Os mapeamentos elementares coloridos obtidos por MEV-EDS e mostrados na Figura 4.39 auxiliam na avaliação da distribuição dos elementos na superfície danificada pela corrosão. Partículas de Si aparecem em alto relevo, indicando maior dano à fase rica em Al. Além disso, os óxidos em azul são revelados predominantemente nas regiões de interface Al/Si. De acordo com Mazhar *et al.* [153], estas regiões preservam altas tensões residuais oriundas da

solidificação, o que poderia induzir o crescimento de camadas de óxidos mais espessas, aquelas que permanecem menos afetadas pela ação da corrosão.

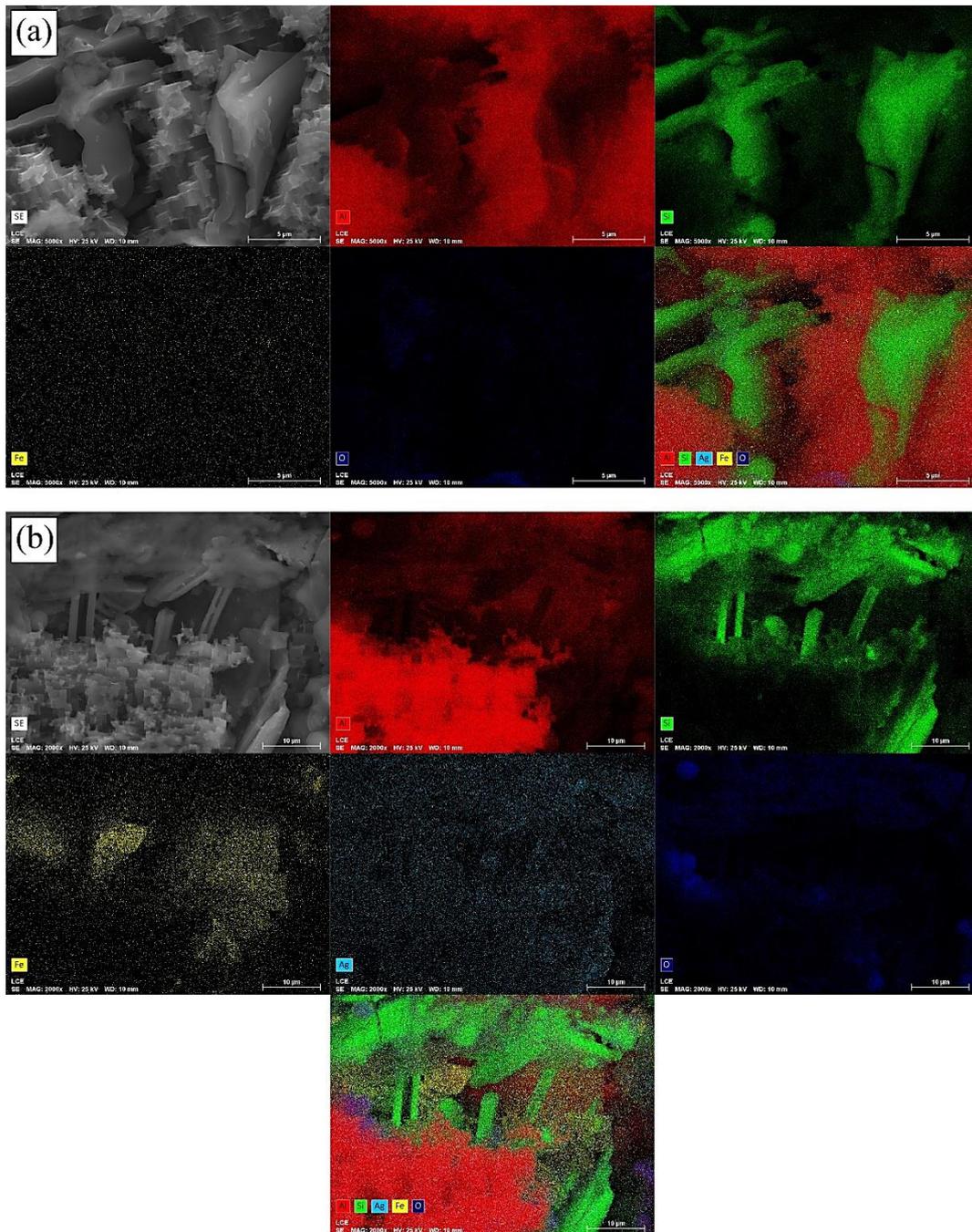
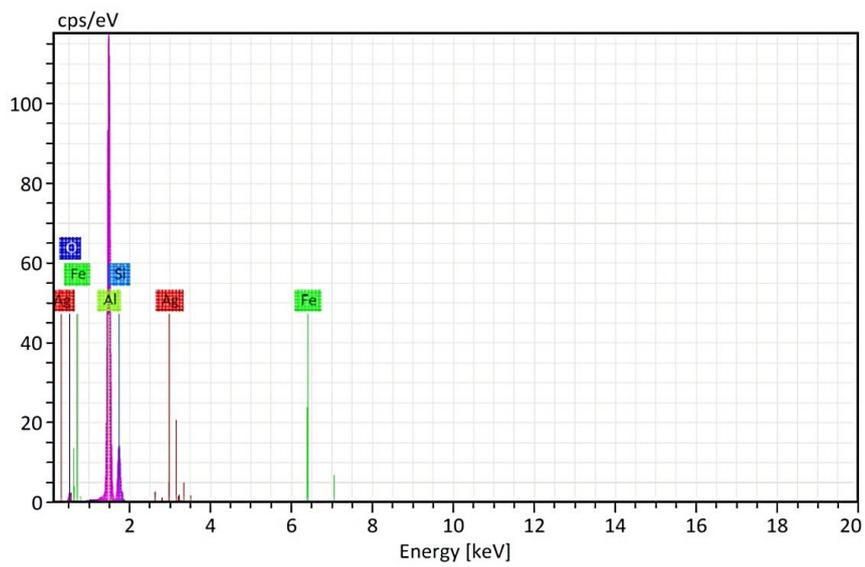
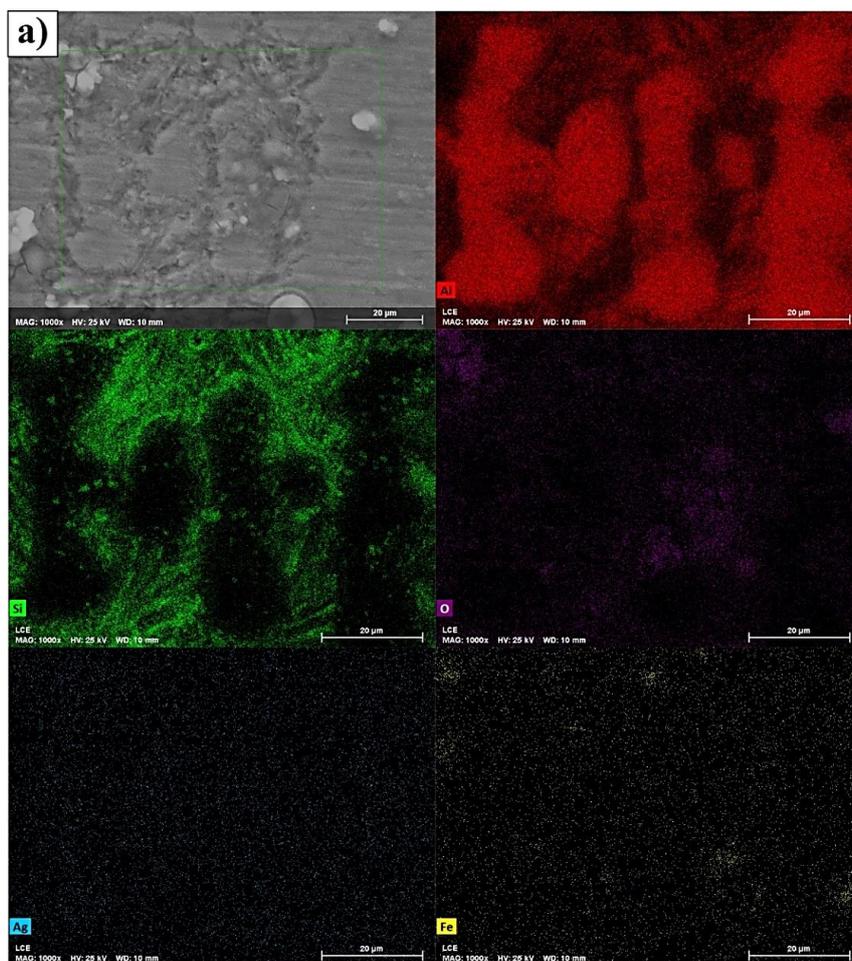


Figura 4.39 - Imagens de mapeamentos elementares MEV-EDS mostrando a distribuição dos elementos químicos (Al, Si, Fe, Ag, O), ambos em amostras das ligas (a) Al-5% Si e (b) Al-5% Si-2,0% Ag após os testes de polarização.

Para o caso das ligas com maiores teores de Si, também foram obtidos mapeamentos elementares coloridos por MEV-EDS, os quais são mostrados na Figura 4.40. Estes resultados podem ajudar na avaliação da distribuição dos elementos na superfície danificada pela corrosão após os testes de polarização. As placas de Si aparecem em alto relevo indicando que a fase rica em Al sofreu mais danos. Isto é explicado pela ação do Si como um sítio catódico e consumindo o Al em suas proximidades [93, 98]. Além disso, os óxidos (cor roxa) predominam nas regiões interdendríticas. Como dito anteriormente, considerando que a mistura eutética é a última região a ser formada durante a solidificação acumulando o mais alto nível de tensões em função da contração, estas regiões podem ser propensas a promover a formação de camadas de óxidos.



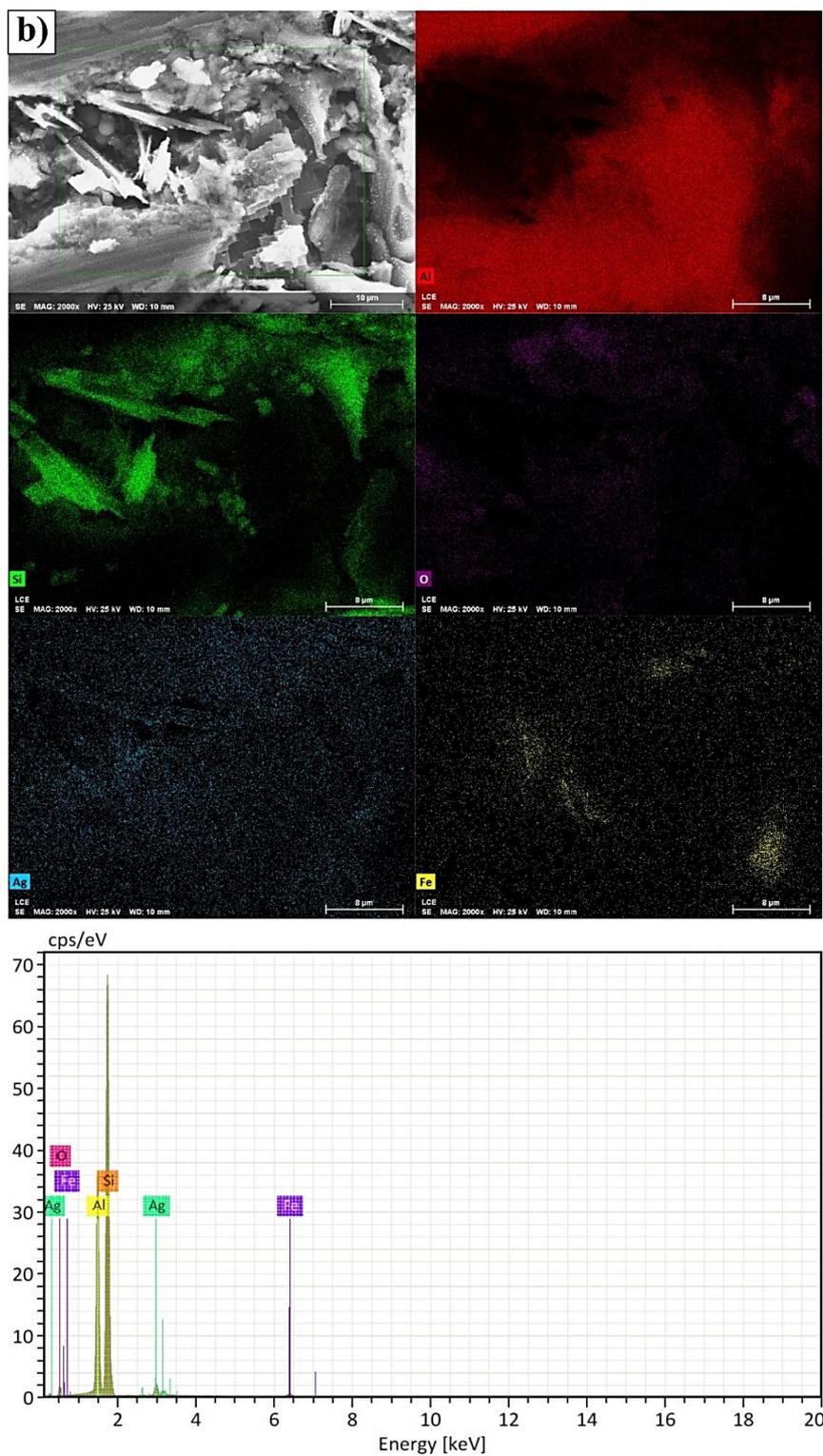
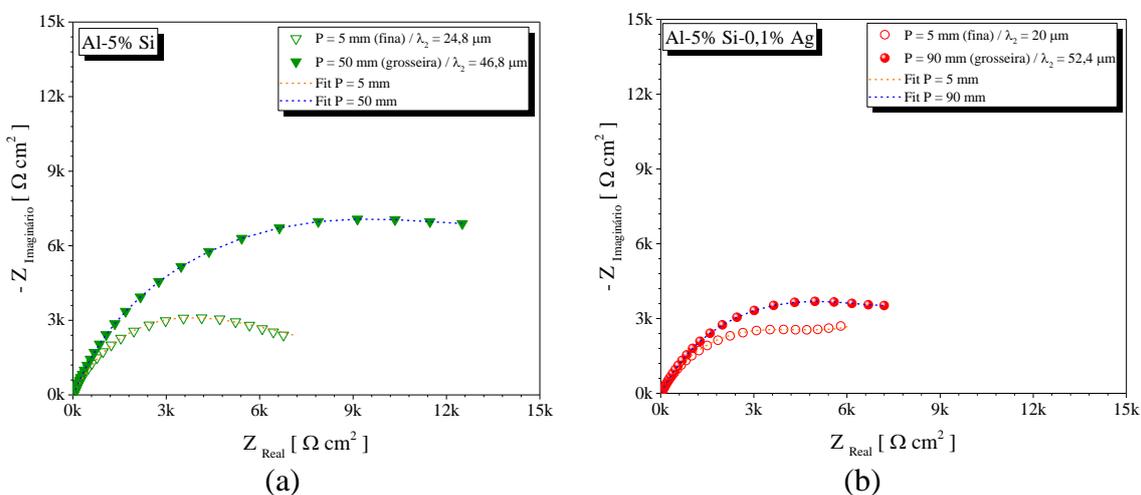


Figura 4.40 - Imagens de mapeamentos elementares MEV-EDS mostrando a distribuição dos elementos químicos ambos nas amostras das ligas (a) Al-10% Si-0,1% Ag e (b) Al-10% Si-2,0% Ag após os ensaios de polarização.

### 4.7.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os diagramas Nyquist e Bode foram plotados comparativamente para ligas Al-5% Si, Al-5% Si-0,1% Ag e Al-5% Si-2,0% Ag como pode ser visto nas Figuras 4.41 e 4.42.

É possível notar que todos os diagramas Nyquist apresentam semi-círculos capacitivos imperfeitos, sugerindo um mecanismo de corrosão semelhante relacionado às amostras ensaiadas, que pode ser interpretado como a presença de uma camada passiva na superfície das ligas Al-Si [154]. Por outro lado, os diâmetros dos semi-círculos para cada liga são diferentes, fato diretamente associado à resistência de transferência de carga na interface metal-eletrólito e aos diferentes níveis de proteção proporcionados pelas camadas passivas. Além disso, nota-se que, para as ligas Al-5% Si e Al-5% Si-0,1% Ag, os diâmetros dos semi-círculos aumentam com o engrossamento da microestrutura, indicando um ligeiro aumento na resistência à corrosão. Entretanto, para a liga Al-5% Si-2,0% Ag este comportamento não é tão evidente.



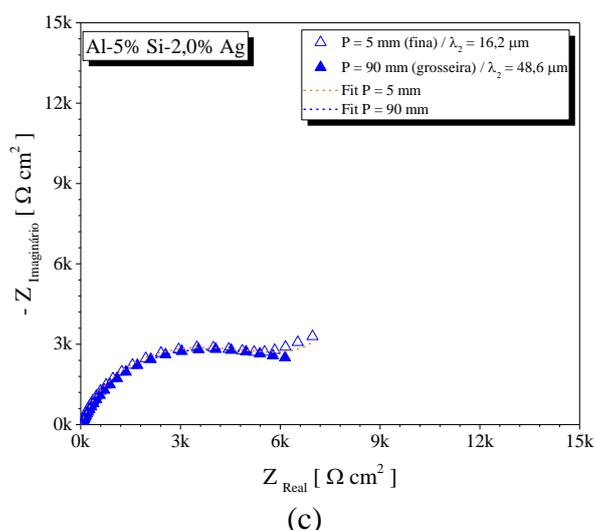


Figura 4.41 - Gráficos Nyquist para as amostras das ligas Al-5%Si-(Ag): (a) Al-5% Si, (b) Al-5% Si-0,1% Ag e (c) Al-5% Si-2,0% Ag.

Os gráficos de Bode apresentados na Figura 4.42 são típicos dos metais passivos em solução de NaCl e exibem: (i) uma região de frequências altas (entre 1 kHz e 100 kHz), onde a impedância é baixa e é dominada pela resistência da solução de NaCl; (ii) uma região de frequências intermediárias, onde a magnitude Bode exibe uma inclinação linear próxima de 1 e os valores dos ângulos de fase atingem seus valores máximos, que são respostas típicas do comportamento capacitivo; (iii) uma região de frequências baixas (em torno de 0,1 Hz), onde a impedância é alta e os valores de resistência de polarização das ligas são normalmente determinados [84, 96]. No entanto, os perfis das curvas nos gráficos de Bode são diferentes entre si. Há uma inversão do comportamento do módulo de impedância para a liga Al-5% Si-2,0% Ag, uma vez que a amostra mais grosseira começa a representar valores de módulo menores, de forma diferente das outras duas ligas. Segundo a literatura, o aumento no módulo de impedância pode estar associado ao aumento adicional da espessura da camada passiva construída sobre a superfície do eletrodo [155]. Os valores de módulo mais elevados estão relacionados com a liga Al-5%Si. Isto demonstra que esta liga pode formar filmes de óxido mais espessos, apesar de observar um intervalo de passividade inferior ( $\Delta_{\text{passivo}}$ ), como previamente argumentado.

O ângulo de fase final na fase Bode é inferior a  $90^\circ$ , o que sugere uma clara divergência da capacitância ideal do filme passivo [156]. Vale a pena notar, entretanto, que o valor máximo não muda drasticamente nem com a composição da liga e nem com o espaçamento microestrutural, permanecendo em cerca de  $65^\circ$ - $70^\circ$ .

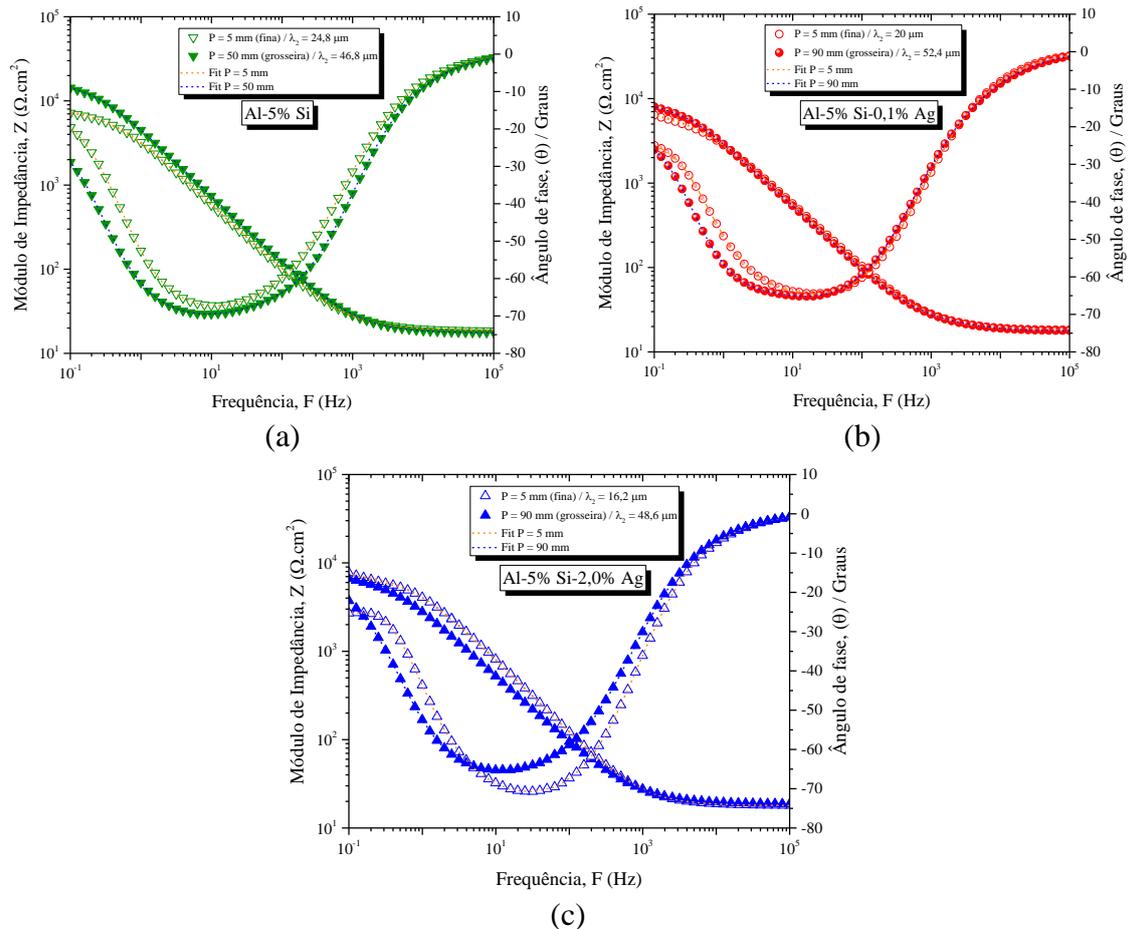


Figura 4.42 - Gráficos Bode e fase-Bode para as amostras das ligas Al-5%Si-(Ag): (a) Al-5% Si, (b) Al-5% Si-0,1% Ag e (c) Al-5% Si-2,0% Ag.

As Figuras 4.43 e 4.44 mostram espectros típicos de EIS medidos para as amostras das ligas Al-10% Si-0,1% Ag e Al-10% Si-2,0% Ag, em solução 0,5 M de NaCl considerando seu respectivo valor de  $E_{oc}$  após 1 h de tempo de imersão. Como pode ser visto, para ambas as ligas e todas as amostras com variação do  $\lambda_2$ , os gráficos Nyquist são caracterizados por um único ciclo capacitivo reduzido em toda faixa de frequência estudada. Novamente, esta

similaridade sugere que o mesmo mecanismo de corrosão opera na superfície de amostras com  $\lambda_2$  distintos e pode ser associado à formação de um filme de óxido passivo nas ligas de alumínio [154]. Também pode ser observado que, para as amostras da liga Al-10% Si-0,1% Ag, os diâmetros dos ciclos capacitivos aumentam (ligeiramente) com o engrossamento da microestrutura. Como o diâmetro do ciclo capacitivo está diretamente relacionado à resistência de transferência de carga na interface metal-solução, assim como o nível de proteção fornecido pelos filmes de óxido passivo, pode ser deduzido que a resistência à corrosão da liga Al-10% Si-0,1% Ag aumenta com o aumento do  $\lambda_2$ . Ao contrário, esta melhoria como consequência do aumento de  $\lambda_2$  não é visível nas amostras da liga Al-10% Si-2,0% Ag. Neste caso, o diâmetro do ciclo capacitivo aumenta com o aumento de  $\lambda_2$  (de 21,7  $\mu\text{m}$  para 26  $\mu\text{m}$ ) e então diminui novamente com um maior aumento (de 26  $\mu\text{m}$  para 43,6  $\mu\text{m}$ ).

Por outro lado, uma análise dos gráficos Bode indica que, para todas as amostras, na faixa de alta frequência, o  $\log |Z|$  é baixo e permanece praticamente constante, e os valores de ângulo de fase  $\theta$  estão em torno de  $0^\circ$ , o que é uma resposta de comportamento resistivo típico e corresponde a resistência da solução,  $R_s$ . Na faixa de média frequência ( $5 \leq F \leq 10^3$  Hz), uma relação linear entre  $\log |Z|$  e o  $\log (F)$  é notada, mas com declives sempre superiores a -1 e valores mínimos de  $\theta$  muito superiores a  $-90^\circ$ , sugerindo que os filmes de óxido passivo não são totalmente capacitivos. Na região de baixa frequência ( $F < 5$  Hz), os valores de  $\theta$  rapidamente mudam de  $-70^\circ$  para valores menos negativos com frequência decrescente e um comportamento resistivo, normalmente associado à resistência de polarização dos filmes passivos, começa a ser exibido. Entretanto, a região onde  $\log |Z|$  é independente de  $\log (F)$  (ou seja, o limite de corrente contínua) não é atingido até  $10^{-1}$  Hz. Além disso, vale notar que, para ambas as ligas, os valores de  $|Z|$  à uma frequência fixa de 0,1 Hz não variam muito em função do  $\lambda_2$  permanecendo em torno de  $1 \times 10^4$  a  $2 \times 10^4$   $\Omega \cdot \text{cm}^2$ . Estes representam grandes valores de resistividade e comprovam uma boa estabilidade das ligas na solução 0,5 M de NaCl.

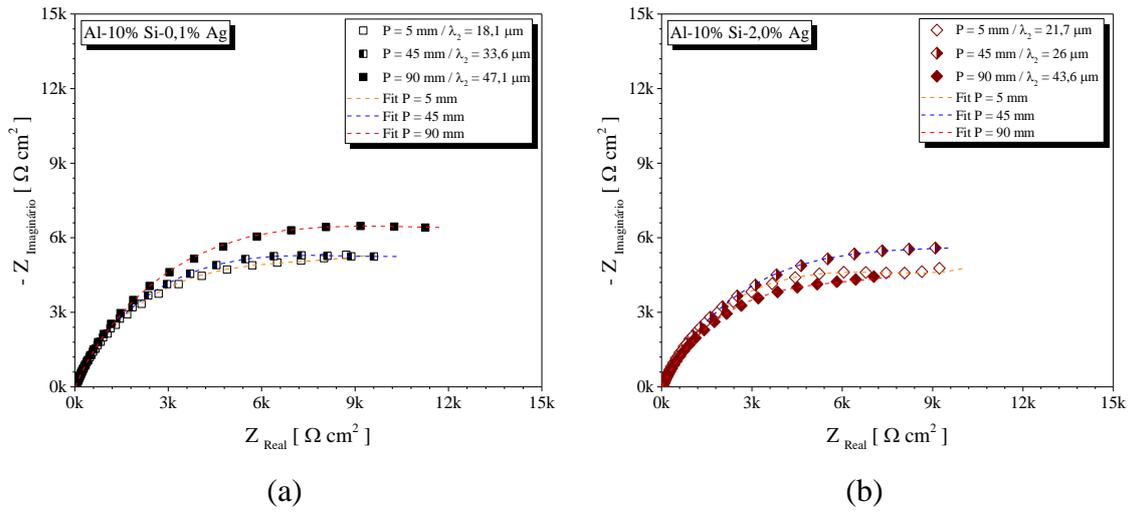
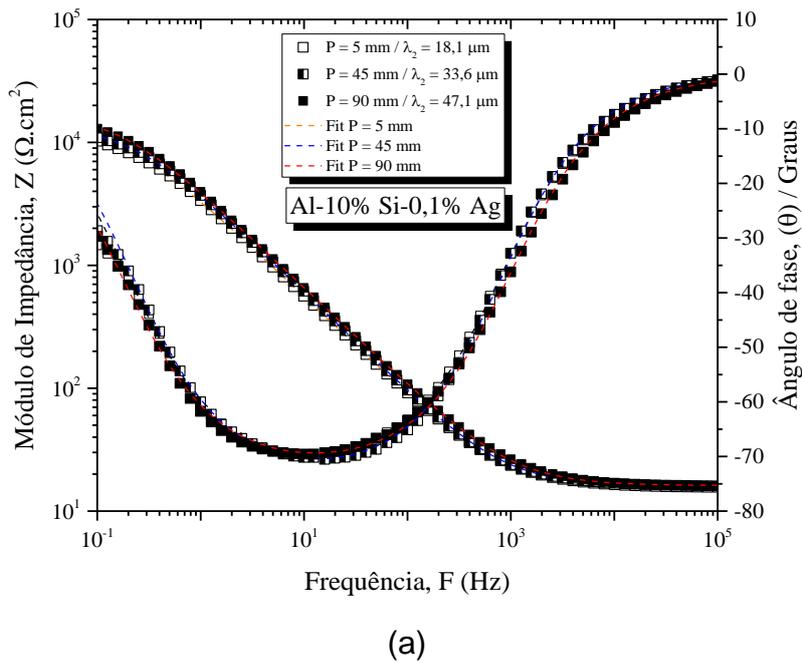
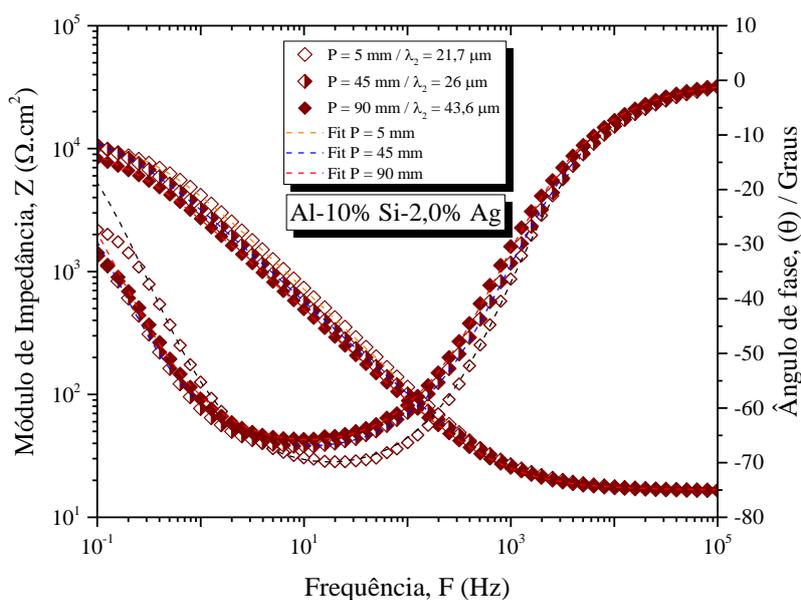


Figura 4.43 - Gráficos Nyquist relacionados às ligas: (a) Al-10% Si-0,1% Ag e (b) Al-10% Si-2,0% Ag.





(b)

Figura 4.44 - Gráficos Bode e fase-Bode relacionados às ligas: (a) Al-10% Si-0,1% Ag e (b) Al-10% Si-2,0% Ag.

A fim de melhorar a análise de impedância e fornecer apoio quantitativo aos dados experimentais de EIS, foi realizado um procedimento de ajuste utilizando o CEE (circuito elétrico equivalente) apresentado na Figura 4.45. Este modelo de CEE foi usado para as cinco ligas e forneceu um bom ajuste das curvas de EIS (ou seja,  $\chi^2$  da ordem de  $10^{-3}$  ou menos). A seleção do CEE mais adequado para descrever os dados experimentais foi realizada com base em uma pesquisa bibliográfica e levando em consideração as seguintes diretrizes: (i) deve ser empregado um número mínimo de elementos de circuito; (ii) os elementos de circuito devem ter significado físico no sistema em estudo; e (iii) o ajuste dos resultados deve ser bom (ou seja,  $\chi^2 \leq 10^{-3}$ ) e os erros associados a cada elemento de circuito devem ser adequadamente baixos (ou seja,  $\leq 5\%$ ). O CEE apresentado na Figura 4.45 também atende a todos os critérios acima e foi utilizado para o ajuste dos dados experimentais EIS [84, 96]. Isto consiste na associação de um resistor ( $R_p$ ) e um elemento de fase constante (CPE), em série com um resistor ( $R_s$ ), que caracteriza a resistência da solução 0,5 M de NaCl.

Devido a resposta capacitiva medida de uma interface metal-solução geralmente exibir uma dispersão de frequência que é frequentemente atribuída

a heterogeneidades da superfície (por exemplo, rugosidade, impurezas, porosidade, etc.) ou outras fontes de distribuição de corrente não uniformes, foi utilizado um CPE (no CEE conforme Figura 4.45) para melhor adequar os espectros experimentais de EIS, ao invés de um elemento de capacitância ideal.

Como as ligas de Al-Si estão no estado passivo na solução de NaCl, o significado físico dos elementos do CEE podem ser descritos da seguinte forma:  $R_p$  é a resistência de polarização associada à resistência de transferência de carga da camada passiva e CPE denota o elemento capacitivo associado à dupla camada elétrica, como previamente reportado na literatura [84, 96, 154, 157]. A impedância de um CPE ( $Z_{CPE}$ ) é definida como:

$$Z_{(CPE)} = [Q(j \cdot \omega)^n]^{-1} \quad (4.4)$$

onde  $Q$  é o parâmetro relacionado com a capacitância interfacial com dimensões de  $\Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^n$ ;  $j$  é o número imaginário ( $j^2 = -1$ );  $\omega$  é a frequência angular e  $n$  é um parâmetro ajustável que representa o desvio do comportamento puramente capacitivo e o seu valor situa-se normalmente entre -1 e 1. De acordo com a literatura [84, 96, 154, 157, 158], o CPE descreve um capacitor ideal para  $n = 1$ , uma impedância Warburg com caráter difusional para  $n = 0,5$ , um resistor ideal para  $n = 0$  e  $n = -1$  para um indutor puro.

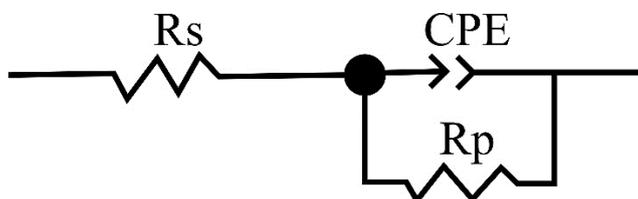


Figura 4.45 - Circuito elétrico equivalente (CEE) utilizado para modelar os dados EIS experimentais das ligas Al-Si-(Ag) [84, 96, 154].

A tabela 4.1 mostra os valores numéricos obtidos para as ligas Al-5% Si, Al-5% Si-0,1% Ag e Al-5% Si-2,0% Ag (para todos os parâmetros do CEE) a partir do ajuste dos dados EIS experimentais em uma solução de 0,5 M de NaCl. Considerando que a proteção corrosiva proporcionada por uma camada está

diretamente relacionada a sua resistividade, os valores ajustados de  $R_p$  dos gráficos EIS sugerem que a qualidade do filme passivo das ligas diminui até certo ponto para amostras da liga Al-Si mais grosseiras contendo Ag. Neste caso, um valor de  $R_p$  mais elevado está associado à liga Al-5%Si com  $\lambda_2$  de 46,8  $\mu\text{m}$ . Isto deve-se provavelmente ao valor relativamente baixo de  $i_{\text{corr}}$  ( $6 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>) da amostra com morfologia grosseira associada com a liga Al-5%Si, que foi solidificada em condições de resfriamento lento. Além disso, quando as outras 5 amostras (refinadas e grosseiras) são comparadas entre si, relativo aos valores da Tabela 4.1, os valores de  $R_p$  permanecem relativamente na mesma ordem de grandeza.

Tabela 4.1 - Parâmetros de impedância adquiridos a partir do ajuste dos dados EIS experimentais para as ligas Al-5%Si-(Ag) em uma solução 0,5 M de NaCl utilizando o CEE apresentado na Figura 4.45.

Liga	$\lambda_2$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_s$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$R_p$ ( $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ )	CPE		
				$Q$ ( $10^{-6}\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^n$ )	$n$	$\chi^2$
Al-5% Si	24,8	18,6	8,6	$6,67 \times 10^{-5}$	$7,96 \times 10^{-1}$	$4,16 \times 10^{-4}$
	46,8	18,0	16,1	$5,56 \times 10^{-5}$	$7,91 \times 10^{-1}$	$8,13 \times 10^{-4}$
Al-5% Si- 0,1% Ag	20,0	17,7	9,1	$6,51 \times 10^{-5}$	$7,64 \times 10^{-1}$	$7,23 \times 10^{-4}$
	52,4	18,0	10,5	$8,54 \times 10^{-5}$	$7,61 \times 10^{-1}$	$6,21 \times 10^{-4}$
Al-5% Si- 2,0% Ag	16,2	17,9	6,4	$4,81 \times 10^{-5}$	$8,28 \times 10^{-1}$	$2,39 \times 10^{-3}$
	48,6	18,0	7,6	$6,81 \times 10^{-5}$	$8,02 \times 10^{-1}$	$4,09 \times 10^{-4}$

Com base na formação dos arcos capacitivos na Figura 4.41, a qualidade do filme passivo da liga pode ser reduzida até certo grau para as amostras das ligas Al-5% Si contendo Ag. É ainda observado um arco com uma maior abertura associado à amostra da liga Al-5%Si com microestrutura grosseira.

É bem conhecido que qualquer interface metal-solução, que sustenta uma reação eletroquímica, é tipicamente semelhante a um circuito elétrico que consiste de uma combinação específica de resistores e capacitores. Dessa forma, para avançar na análise de impedância e obter suporte quantitativo aos dados experimentais de EIS das ligas em estudo, foi realizado também nos resultados obtidos para as ligas Al-10% Si-0,1% Ag e Al-10% Si-2% Ag um procedimento de ajuste utilizando o mesmo CEE mostrado na Figura 4.45.

Os valores numéricos obtidos para todos os parâmetros do CEE estão listados na Tabela 4.2 em função do  $\lambda_2$  para ambas as ligas Al-10% Si-0,1% Ag e Al-10% Si-2% Ag. Como o expoente CPE (ou seja, a magnitude de  $n$ ) é próxima de 1, os valores de capacitância efetiva ( $C_{eff}$ ) do filme passivo listados na Tabela 4.2 foram estimados usando a seguinte expressão proposta por Brug *et al.* [157] e Hirschorn *et al.* [159]:

$$C_{eff} = Q^{1/n} (R_s^{-1} + R_p^{-1})^{(1-n)/n} \quad (4.5)$$

Como pode ser visto, os valores de  $R_s$  observados para todas as amostras foi quase o mesmo e está em torno de  $16 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , que é bastante similar aos valores reportados por Osório *et al.* [84, 96] enquanto estudavam a resistência à corrosão de ligas Al-Si em uma solução 0,5 M de NaCl. Além disso, os valores numéricos de  $C_{eff}$  são da ordem de 2 a  $3 \mu\text{Fcm}^{-2}$ , que são respostas capacitivas típicas dos filmes passivos formados em ligas metálicas [160, 161]. Também pode ser observado que, para ambas as ligas Al-10% Si-0,1% Ag e Al-10% Si-2% Ag, o  $R_p$  (isto é, a resistência de transferência de carga) aumenta com o aumento do  $\lambda_2$ , indicando uma melhora nas propriedades protetoras do filme de óxido passivo formado para esta condição. Finalmente, os valores de  $R_p$  das amostras da liga Al-10% Si-0,1% Ag indicam que esta liga apresenta melhor resistência à corrosão e maior estabilidade do que a liga Al-10% Si-2,0% Ag, quando expostas à solução 0,5 M de NaCl, o que corrobora bem com os resultados dos testes de imersão e as indicações a partir das curvas de polarização.

Tabela 4.2 - Parâmetros de impedância adquiridos a partir do ajuste de dados experimentais EIS para as ligas Al-10%Si(-Ag) em uma solução 0,5 M de NaCl utilizando o CEE apresentado na Figura 4.45.

Liga	$\lambda_2$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_s$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$R_p$ ( $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ )	CPE			$C_{eff}$ ( $\mu\text{Fcm}^{-2}$ )	$d$ (nm)
				$Q$ ( $10^{-6}\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^n$ )	$n$	$\chi^2$		
Al-10% Si- 0,1% Ag	18,1	17,0	15,9	57,6	0,819	3,37	3,56	9,94
	47,1	16,2	18,5	50,1	0,818	3,95	2,98	11,9
Al-10% Si- 2,0% Ag	21,7	15,0	13,8	53,9	0,806	6,32	2,64	13,4
	43,6	17,0	14,3	76,8	0,777	2,88	2,25	15,8

Considerando que a resposta capacitiva de uma camada é inversamente proporcional à sua espessura, os valores de  $C_{eff}$  obtidos a partir dos gráficos EIS medidos em  $E_{oc}$  após 1 h de imersão podem ser aplicados para estimar a espessura do filme passivo das ligas Al-Si(-Ag). Isto foi alcançado utilizando a Equação 4.6, que é válida para o modelo capacitor de placa paralela de uma camada homogênea de óxido [159–161], conforme descrito abaixo:

$$d = \left[ \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{C_{eff}} \right] \cdot \left[ \frac{10^7 \text{nm}}{1 \text{cm}} \right] \quad (4.6)$$

onde  $d$  é a espessura do filme passivo,  $\varepsilon_r$  é a constante dielétrica do filme passivo,  $\varepsilon_0$  é a permissividade no vácuo ( $8,854 \times 10^{14} \text{ F.cm}^{-1}$ ) e  $C_{eff}$  é a capacitância (em  $\text{F.cm}^{-2}$ ). Entretanto, é importante ter em mente que é difícil determinar com precisão o valor exato da espessura do filme passivo quando a constante dielétrica não está bem estabelecida, embora um valor de '40' tenha sido utilizado para o óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [154, 161]. Portanto, este foi o valor considerado no presente estudo e os valores de  $d$  também são apresentados na Tabela 4.2. Como pode ser visto, os valores de  $d$  indicam que os filmes passivos formados nas ligas Al-10%Si(-Ag) têm espessuras da ordem de 10 nm, os quais correlacionam muito bem com os valores prévios publicados para ligas de alumínio encontrados na literatura [154, 161, 162]. Além disso, é importante notar que os valores de  $d$  sugerem que o filme de óxido passivo parece engrossar com a adição de Ag. Levando em conta este fato e

considerando os resultados obtidos nos testes de imersão e polarização, que indicam que a adição de 2,0% em peso de Ag prejudica o comportamento de corrosão das ligas Al-Si, é possível especular que a Ag engrossa o filme passivo, mas uma vez que é menos protetor, este deve ser mais defeituoso e/ou poroso.

## 5 CONCLUSÕES

Após a realização dos experimentos de solidificação direcional vertical ascendente, em regime transitório de extração de calor, das ligas Al-5% Si, Al-5% Si-0,1% Ag, Al-5% Si-2,0% Ag, Al-10% Si-0,1% Ag e Al-10% Si-2,0% Ag seguidos de sistemática avaliação microestrutural, das condições de solidificação e análises decorrentes de ensaios de tração uniaxial, ensaios de condutividade elétrica e ensaios de corrosão, as seguintes conclusões foram inferidas:

### ***Macroestruturas e Microestruturas***

- As macroestruturas das ligas Al-5% Si, Al-5% Si-0,1% Ag, Al-5% Si-2,0% Ag, Al-10% Si-0,1% Ag e Al-10% Si-2,0% Ag solidificadas direcionalmente foram tipicamente colunares, sem evidência de uma transição colunar/equiaxial. A microestrutura composta por uma matriz dendrítica  $\alpha$ -Al (com Ag em solução para as ligas com adições de Ag), mais fração da mistura eutética ( $\alpha$ -Al+Si) preenchendo as regiões interdendríticas, caracterizou todas as amostras das ligas estudadas.
- As evoluções dos espaçamentos dendríticos, ou seja, o espaçamento dendrítico primário ( $\lambda_1$ ) e o espaçamento dendrítico secundário ( $\lambda_2$ ) foram experimentalmente correlacionadas com a taxa de resfriamento ( $\dot{T}_L$ ) e a velocidade de solidificação ( $V_L$ ) por meio de expressões do tipo potência. Estes gráficos são fundamentais porque servem como mapas microestruturais para controlar os processos de fundição, a fim de adequar as propriedades desejadas a uma aplicação específica.

- As seguintes leis experimentais de crescimento foram determinadas:

Sistema	Espaçamento dendrítico ( $\mu\text{m}$ )	Composição (%p)	Equação experimental
Al-Si-Ag	$\lambda_1$	Al-5%Si-0,1%Ag	$\lambda_1=205.\dot{T}_L^{-0,55}$
	$\lambda_2$		$\lambda_2=30.V_L^{-2/3}$
	$\lambda_1$	Al-5%Ag-2,0%Ag	$\lambda_1=205.\dot{T}_L^{-0,55}$
	$\lambda_2$		$\lambda_2=30.V_L^{-2/3}$
	$\lambda_1$	Al-10%Si-0,1%Ag	$\lambda_1=228.\dot{T}_L^{-0,55}$
	$\lambda_2$		$\lambda_2=22,5.V_L^{-2/3}$
	$\lambda_1$	Al-10Si-2,0Ag	$\lambda_1=228.\dot{T}_L^{-0,55}$
	$\lambda_2$		$\lambda_2=15.V_L^{-2/3}$

Obs.: unidades =  $\lambda_{1;2}$  ( $\mu\text{m}$ ),  $\dot{T}_L$  ( $^\circ\text{C/s}$ ) e  $V_L$  (mm/s).

- O exame das ligas Al-5% Si, Al-5% Si-0,1% Ag e Al-5% Si-2,0% Ag resultou em evoluções dendríticas similares, o que significa que as amostras com morfologias grosseiras e refinadas analisadas mostraram um espaçamento dendrítico semelhante dentro de cada uma destas categorias. Além disso, a fração do Si eutético permaneceu inalterada ao comparar estas ligas. Por último, os resultados obtidos por MEV-EDS mostraram que a Ag foi encontrada em solução sólida na fase  $\alpha$ -Al das ligas contendo Ag em sua composição.
- O padrão dendrítico resultante para as ligas Al-10% Si-0,1% Ag e Al-10% Si-2,0% Ag mostrou ser caracterizado por um arranjo de espaçamento secundário ( $\lambda_2$ ) da ordem de 18-22  $\mu\text{m}$  para ambas as ligas solidificadas com altas taxas de resfriamento ( $\dot{T}_L$ ) de 5,65  $^\circ\text{C/s}$  e 7,15  $^\circ\text{C/s}$ , respectivamente, e um arranjo mais grosseiro da ordem de 44-47  $\mu\text{m}$  para as amostras com resfriamento lento ( $\dot{T}_L$ ) de 0,26  $^\circ\text{C/s}$  e 0,13  $^\circ\text{C/s}$ , respectivamente.
- Os resultados obtidos para as ligas Al-5% Si-0,1%Ag e Al-5% Si-2,0% Ag, mostraram uma morfologia do Si formada principalmente por placas grosseiras para  $\dot{T}_L$  de 0,35  $^\circ\text{C/s}$ . Entretanto, para amostras com  $\dot{T}_L$  mais

altas de 11,6 °C/s e 23,95 °C/s, respectivamente; foi possível observar o início de transição de placas irregulares para fibras de Si. Já para as ligas contendo maior teor de Si (Al-10% Si-0,1% Ag e Al-10% Si-2,0% Ag) uma prevalência de placas de Si grosseiras localizadas nas regiões interdendríticas foi notada. As partículas de Si eutético na liga Al-10%Si-2,0%Ag foram mais grosseiras e demonstraram um formato mais alongado do que aquelas relativas à liga com menor teor de Ag.

### **Propriedades de tração**

- As propriedades de tração: Limite de resistência à tração ( $\sigma_u$ ), limite de escoamento ( $\sigma_y$ ) e deformação à fratura ( $\delta$ ) foram experimentalmente relacionadas a  $\lambda_1$  por equações Hall-Petch, considerando valores de  $\lambda_1$  associados às taxas de resfriamento ( $\dot{T}_L$ ) na faixa de 0,3 °C/s a 25 °C/s. Os valores mais altos de  $\sigma_u$  foram associados com os menores valores de  $\lambda_1$  para ambas as ligas Al-5% Si-0,1% Ag e Al-5% Si-2,0% Ag, com  $\sigma_u$  aumentando de 142 MPa para 154 MPa com aumento do teor de Ag. Esta diferença não foi observada para  $\delta$ , que teve valor essencialmente preservado inalterado em um valor de aproximadamente de 22%. Foi demonstrado que adições de Ag aumentaram significativamente  $\sigma_u$ ,  $\sigma_y$  e  $\delta$  em comparação com os resultados correspondentes de uma liga Al-5% Si sem adição de Ag.
- No caso das ligas com maior teor de Si, embora a liga Al-10% Si-0,1% Ag tenha maior plasticidade do que a liga Al-10% Si-2,0% Ag,  $\sigma_u$  permaneceu ligeiramente maior para a liga Al-10% Si-2,0% Ag. A maior resistência mecânica desta liga foi atribuída ao maior teor de Ag em solução sólida na matriz  $\alpha$ -Al. Foi demonstrado que as amostras da liga Al-10% Si-0,1% Ag correspondentes a valores de  $\lambda_2$  da ordem de 30  $\mu\text{m}$  permitem propriedades de tração de:  $\sigma_u = 160$  MPa e  $\delta = 12\%$ .

### **Condutividade elétrica**

- Foi demonstrado um aumento de 4%IACS para as amostras da liga Al-5% Si-0,1% Ag em comparação com a condutividade elétrica da liga Al-5% Si-2,0% Ag. A condutividade elétrica da liga Al-5% Si-0,1% Ag foi também ligeiramente maior do que a determinada para a liga binária Al-5% Si. A influência das variações de  $\lambda_2$  na condutividade elétrica se mostrou insignificante, apesar de um aumento de  $\lambda_2$  da ordem de 100% ao longo do comprimento dos lingotes solidificados direcionalmente.
- Na avaliação da variação da condutividade elétrica (%IACS) das ligas Al-10% Si-0,1% Ag e Al-10% Si-2,0% Ag, foi possível observar que a adição de 2% em peso de Ag reduziu a condutividade. Assim, amostras associadas a  $\lambda_2$  da ordem de 30  $\mu\text{m}$  resultaram em 34%IACS para a liga contendo 0,1% em peso de Ag, maior valor mensurado. Este valor corresponde a cerca de 87% da condutividade elétrica do Al puro. O valor de 34%IACS foi também 26% mais elevado que a condutividade da liga comercial de alumínio A380. Na avaliação do efeito do teor de Si ficou evidente que o aumento deste provocou redução no IACS obtido. Isso ocorreu porque a presença de uma maior fração eutética na liga dificulta o livre fluxo de elétrons

### **Corrosão**

- Todas as ligas apresentaram uma intensidade linear de perda de massa ao longo do tempo de imersão, indicando uma taxa de corrosão aproximadamente constante. Ao comparar os resultados das cinco ligas submetidas aos ensaios de imersão, a liga Al-10% Si-2,0% Ag apresentou a maior perda de massa, enquanto que a liga binária Al-5% Si apresentou a menor perda de massa.
- Em geral, amostras com  $\lambda_2$  mais fino resultaram em valores de  $E_{\text{corr}}$  mais nobres e valores de  $i_{\text{corr}}$  mais altos, indicando que o refinamento

microestrutural tende a aumentar a nobreza das amostras, bem como suas taxas de corrosão, ou seja, o refinamento permitiu uma distribuição mais extensa de Si incorporado dentro das regiões interdendríticas.

- Considerando que a proteção corrosiva proporcionada por uma camada está diretamente relacionada a sua resistividade, os resultados da resistência à polarização (ou seja, os valores de  $R_p$ ) para as amostras da liga Al-10% Si-0,1% Ag indicaram que esta liga exibe melhor resistência à corrosão e maior estabilidade do que a liga Al-10% Si-2,0% Ag quando expostas à solução 0,5 M de NaCl, o que corroborou apropriadamente com os resultados dos ensaios de imersão e curvas de polarização destas mesmas ligas.
- Os valores ajustados de  $R_p$  sugeriram que a qualidade do filme passivo das ligas diminuiu até certo ponto para amostras correspondentes a  $\lambda_2$  maiores das ligas Al-5% Si-XAg quando comparada com a liga binária. Neste caso, um valor de  $R_p$  mais elevado está associado à liga Al-5%Si com  $\lambda_2$  grosseiro. De modo geral, quando as outras 4 amostras das ligas Al-5%Si e Al-5%Si-Ag (refinadas e grosseiras) foram comparadas entre si, os valores de  $R_p$  permaneceram relativamente na mesma ordem de grandeza.
- Os valores mais baixos de  $E_{corr}$  correspondentes a liga Al-5% Si-0,1% Ag, indicaram uma tendência maior na atividade eletroquímica, comprovada pelo domínio de passividade relativamente alto em torno de 300 mV. Já os valores de  $E_{corr}$  da liga Al-10% Si-0,1% Ag (-839 mV<sub>Ag/AgCl</sub>) foram menores quando comparados aos da liga contendo 2,0% em peso de Ag, para amostras com  $\lambda_2$  menor. Estes resultados sugerem que a Ag em solução sólida pode interferir na intensidade dos pares galvânicos formados.

- Se  $i_{corr}$ ,  $E_{corr}$ ,  $\Delta_{passivo}$  e  $R_p$  forem considerados para as ligas contendo menor teor de Si, a liga Al-5%Si contendo 0,1% Ag mostrou alguma estabilidade destes parâmetros mesmo com variações significativas de  $\lambda_2$ , o que não foi observado para a liga Al-5%Si e Al-5%Si-2,0%Ag. Já no caso das ligas Al-10% Si-x Ag, o engrossamento microestrutural (aumento de  $\lambda_2$ ) tendeu a reduzir a taxa de corrosão (diminuiu  $i_{corr}$ ), aumentar  $R_p$  e reduzir a nobreza das ligas (diminuiu  $E_{corr}$ ).

## 6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Com base nos resultados obtidos, são sugeridas as seguintes linhas de pesquisa para a realização de trabalhos futuros:

1. Analisar as alterações de propriedades das ligas Al-5%Si-0,1%Ag e Al-10%Si-0,1%Ag após submetidas a tratamentos térmicos com diferentes temperaturas e tempos de envelhecimento, e utilizando microscopia eletrônica de transmissão (MET), a fim de realizar microanálises elementares buscando identificar fases formadas contendo Ag;
2. Realizar experimentos de solidificação propiciando taxas de resfriamento relativamente altas (simular processo de fundição sob pressão, HPDC), utilizando uma liga comercial A380 com adição de 0,1% em peso de Ag, cujo objetivo é verificar a influência da Ag nos parâmetros estruturais, propriedades mecânicas e propriedades elétricas a fim de comparar com os resultados encontrados na literatura para composições comerciais;
3. Analisar a composição química, o estado químico e eletrônico dos elementos presentes na superfície das amostras Al-Si-Ag (elementos Al, Si, Ag, O e Fe) e espessura dos filmes passivos formados durante o processo corrosivo em solução 0,5 M de NaCl pela técnica de espectrometria de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). Os objetivos principais são: investigar a possível presença do cátion  $\text{Ag}^+$  no filme passivo, examinar a Ag durante a dissolução da fase  $\alpha$ -Al e comparar a espessura do filme com os dados obtidos pelo método teórico.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S.-W. Chen and C.-C. Huang, *Solidification curves of AlCu, AlMg and AlCuMg alloys*, **Acta Mater.**, vol. 44, no. 5, pp. 1955–1965, May 1996.
- [2] A. P. Boeira, I. L. Ferreira, and A. Garcia, *Alloy composition and metal/mold heat transfer efficiency affecting inverse segregation and porosity of as-cast Al–Cu alloys*, **Mater. Des.**, vol. 30, pp. 2090–2098, 2009.
- [3] I. L. Ferreira, C. A. Siqueira, C. A. Santos, and A. Garcia, *Influence of Metal/Mold Heat Transfer Coefficient on the Inverse Macrosegregation Profile of an Al - 6.2wt% Cu Alloy Unidirectionally Solidified*, **Mater. Sci. Forum**, vol. 455–456, pp. 728–731, 2009.
- [4] B. Donadoni, L. Gomes, A. Garcia, and J. Spinelli, *Tailoring of Microstructures and Tensile Properties in the Solidification of Al-11Si(-xCu) Brazing Alloys*, **Metals (Basel)**, vol. 8, no. 10, p. 784, Sep. 2018.
- [5] P. Donelan, *Modelling microstructural and mechanical properties of ferritic ductile cast iron*, **Mater. Sci. Technol.**, vol. 16, no. 3, pp. 261–269, Mar. 2000.
- [6] M. Chemingui, M. Khitouni, K. Jozwiak, G. Mesmacque, and A. Kolsi, *Characterization of the mechanical properties changes in an Al-Zn-Mg alloy after a two-step ageing treatment at 70° and 135 °C*, **Mater. Des.**, vol. 31, no. 6, pp. 3134–3139, 2010.
- [7] L. Wang, B. P. Zhang, and T. Shinohara, *Corrosion behavior of AZ91 magnesium alloy in dilute NaCl solutions*, **Mater. Des.**, vol. 31, no. 2, pp. 857–863, 2010.
- [8] A. Garcia, *Solidificação: Fundamentos e Aplicações. 2ª ed. Campinas: Editora da Unicamp. 2007.*
- [9] L. ABOU-KHALIL, *Study of the influence of external fields on solidification microstructures formation by X-ray radiography*, UNIVERSITE D'AIX-MARSEILLE, 2017.
- [10] J. D. Hunt and S. Z. Lu, *Numerical modeling of cellular/dendritic array growth: Spacing and structure predictions*, **Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.**, vol. 27, no. 3, pp. 611–623, 1996.
- [11] W. Kurz and D. J. Fisher, *Dendrite growth at the limit of stability: tip radius*

- and spacing*, **Acta Metall.**, vol. 29, no. 1, pp. 11–20, Jan. 1981.
- [12] D. Bouchard and J. S. Kirkaldy, *Prediction of dendrite arm spacings in unsteady-and steady-state heat flow of unidirectionally solidified binary alloys*, **Metall. Mater. Trans. B**, vol. 28, no. 4, pp. 651–663, Aug. 1997.
- [13] D. Bouchard and J. S. Kirkaldy, *Scaling of intragranular dendritic microstructure in ingot solidification*, **Metall. Mater. Trans. B**, vol. 27, no. 1, pp. 101–113, Feb. 1996.
- [14] H. Kaya, E. Çadrlı, M. Gündüz, and A. Ulgen, *Effect of the Temperature Gradient, Growth Rate, and the Interflake Spacing on the Microhardness in the Directionally Solidified Al-Si Eutectic Alloy*, **J. Mater. Eng. Perform.**, vol. 12, no. 5, pp. 544–551, Oct. 2003.
- [15] E. Çadırlı, *Effect of solidification parameters on mechanical properties of directionally solidified Al-Rich Al-Cu alloys*, **Met. Mater. Int.**, vol. 19, no. 3, pp. 411–422, May 2013.
- [16] M. KAMBEROVIC, Z., ROMHANJI, E., FILIPOVIC, M., KORAC, *THE RECYCLING OF HIGH MAGNESIUM ALUMINIUM ALLOYS- ESTIMATION OF THE MOST RELIABLE PROCEDURE*, **J. Metall.**, vol. 15, pp. 189–200, 2009.
- [17] W. . Miller, L. Zhuang, J. Bottema, A. . Wittebrood, P. De Smet, A. Haszler, and A. Vieregge, *Recent development in aluminium alloys for the automotive industry*, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 280, no. 1, pp. 37–49, Mar. 2000.
- [18] D. M. Rosa, J. E. Spinelli, and A. Garcia, *Tertiary dendrite arm spacing during downward transient solidification of Al-Cu and Al-Si alloys*, **Mater. Lett.**, vol. 60, no. 15, pp. 1871–1874, Jul. 2006.
- [19] D. B. Carvalho, A. L. Moreira, D. J. Moutinho, J. M. Filho, O. L. Rocha, and J. E. Spinelli, *The columnar to equiaxed transition of horizontal unsteady-state directionally solidified Al-Si alloys*, **Mater. Res.**, vol. 17, no. 2, pp. 498–510, Feb. 2014.
- [20] W. R. Osório, J. E. Spinelli, A. P. Boeira, C. M. Freire, and A. Garcia, *The influences of macrosegregation, intermetallic particles, and dendritic spacing on the electrochemical behavior of hypoeutectic Al-Cu alloys*,

- Microsc. Res. Tech.**, vol. 70, no. 11, pp. 928–937, Nov. 2007.
- [21] İ. Şimşek and D. Özyürek, *Investigation of the effects of Mg amount on microstructure and wear behavior of Al-Si-Mg alloys*, **Eng. Sci. Technol. an Int. J.**, vol. 22, no. 1, pp. 370–375, Feb. 2019.
- [22] J. O. LIMA, C. R. BARBOSA, I. A. B. MAGNO, J. M. NASCIMENTO, A. S. BARROS, M. C. OLIVEIRA, F. A. SOUZA, and O. L. ROCHA, *Microstructural evolution during unsteady-state horizontal solidification of Al-Si-Mg (356) alloy*, **Trans. Nonferrous Met. Soc. China**, vol. 28, no. 6, pp. 1073–1083, Jun. 2018.
- [23] J. D. Villegas-Cárdenas, M. L. Saucedo-Muñoz, V. M. López Hirata, and H. J. Dorantes Rosales, *Predicción de la dureza de aleaciones Al-Cu-Zn en estado de colada y templado*, **Rev. Metal.**, vol. 50, no. 2, p. e015, Jun. 2014.
- [24] W. . CHEN, F.Y., LIE, *Solute trapping during the primary solidification of Al-Cu-Zn alloy*, **Acta Metall. Sin.**, vol. 39, pp. 943–947, 2003.
- [25] Y. Weng, Z. Jia, L. Ding, Y. Pan, Y. Liu, and Q. Liu, *Effect of Ag and Cu additions on natural aging and precipitation hardening behavior in Al-Mg-Si alloys*, **J. Alloys Compd.**, vol. 695, pp. 2444–2452, Feb. 2017.
- [26] A. M. Samuel, F. H. Samuel, M. H. Abdelaziz, and H. W. Doty, *Hardening of Al-Si-Cu-Mg Cast Alloys: Role of Ag and Zn addition*, **Int. J. Met.**, no. January, Mar. 2021.
- [27] V. L. Sordi, C. A. Feliciano, and M. Ferrante, *The influence of deformation by equal-channel angular pressing on the ageing response and precipitate fracturing: case of the Al-Ag alloy*, **J. Mater. Sci.**, vol. 50, no. 1, pp. 138–143, Jan. 2015.
- [28] R. N. Duarte, *SOLIDIFICAÇÃO UNIDIRECIONAL TRANSITÓRIA, MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS E MECÂNICAS DE LIGAS Al-Ag-(Cu)*, UNICAMP, 2016.
- [29] A. Mamala, T. Knych, P. Kwaśniewski, A. Kawecki, G. Kiesiewicz, E. Sieja-Smaga, W. Ścieżor, M. Gnielczyk, and R. Kowal, *New Al-Ag Alloys for Electrical Conductors with Increased Current Carrying Capacity*, **Arch. Metall. Mater.**, vol. 61, no. 4, pp. 1875–1880, Dec. 2016.

- [30] J. D. Roehling, D. R. Coughlin, J. W. Gibbs, J. K. Baldwin, J. C. E. Mertens, G. H. Campbell, A. J. Clarke, and J. T. McKeown, *Rapid solidification growth mode transitions in Al-Si alloys by dynamic transmission electron microscopy*, **Acta Mater.**, vol. 131, pp. 22–30, Jun. 2017.
- [31] L. F. Mondolfo, *Aluminium alloys: structure and properties*. **London: Butterworths**, 1979.
- [32] P. R. Goulart, J. E. Spinelli, W. R. Osório, and A. Garcia, *Mechanical properties as a function of microstructure and solidification thermal variables of Al–Si castings*, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 421, no. 1–2, pp. 245–253, Apr. 2006.
- [33] T. Saito, P. Åsholt, L. Heusler, T. Balkenhol, and K. R. Steen, *High Conductivity Al-Si-Mg Foundry Alloys—Market, Production, Optimization and Development*, 2019, pp. 259–269.
- [34] A. Kleine, M. Rosefort, A. Pithan, C. Matthies, and H. Koch, *Structure Optimization of Al-Si-Type Alloys for Thermal and Mechanical High Loaded Components*, 2016, pp. 265–268.
- [35] *Metals Handbook - Casting volume 15*, 9th ed. **Metals Park. OH: ASM International**, 1992.
- [36] M. V. Canté, *Solidificação transitória, microestrutura e propriedades de ligas Al-Ni*, UNICAMP, 2009.
- [37] D. Kurz, W and Fisher, *Fundamentals of Solidification*, 4th ed. **Trans. Tech. Publications Ltd**, 1998.
- [38] R. Kakitani, *Solidificação Transitória das Ligas Al-11%Si e Eutética Al-11%Si-5%Ni: parâmetros Térmicos, Microestrutura e Propriedades Mecânicas*, UNICAMP, 2017.
- [39] T. Okamoto and K. Kishitake, *Dendritic structure in unidirectionally solidified aluminum, tin, and zinc base binary alloys*, **J. Cryst. Growth**, vol. 29, no. 2, pp. 137–146, Jun. 1975.
- [40] J. D. Hunt, *Cellular and primary dendrite spacings*, in *International Conference on Solidification and Casting of Metals*, 1979, pp. 3–9.
- [41] R. Trivedi, *Interdendritic Spacing: Part II. A Comparison of Theory and Experiment*, **Metall. Mater. Trans. A**, vol. 15, no. 6, pp. 977–982, Jun.

- 1984.
- [42] G. J. E. E. C. B. M., *The Treatment of Liquid Aluminum-Silicon Alloys*. Illinois: American Foundrymen's Society, 1990.
- [43] G. Vander Voort and J. Asensio-Lozano, *The Al-Si Phase Diagram*, **Microsc. Microanal.**, vol. 15, no. S2, pp. 60–61, Jul. 2009.
- [44] G. K. Sigworth, *Fundamentals of Solidification in Aluminum Castings*, **Int. J. Met.**, vol. 8, no. 1, pp. 7–20, Jan. 2014.
- [45] N. S. Tiedje, J. A. Taylor, and M. A. Easton, *Feeding and distribution of porosity in cast Al-Si alloys as function of alloy composition and modification*, **Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.**, vol. 43, no. 12, pp. 4846–4858, 2012.
- [46] H. C. Liao, M. Zhang, J. J. Bi, K. Ding, X. Xi, and S. Q. Wu, *Eutectic Solidification in Near-eutectic Al-Si Casting Alloys*, **J. Mater. Sci. Technol.**, vol. 26, no. 12, pp. 1089–1097, 2010.
- [47] S. R. Wang, R. Ma, Y. Z. Wang, Y. Wang, and L. Y. Yang, *Growth mechanism of primary silicon in cast hypoeutectic Al-Si alloys*, **Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)**, vol. 22, no. 6, pp. 1264–1269, 2012.
- [48] T. Hosch, L. G. England, and R. E. Napolitano, *Analysis of the high growth-rate transition in Al-Si eutectic solidification*, **J. Mater. Sci.**, vol. 44, no. 18, pp. 4892–4899, Sep. 2009.
- [49] T. Hosch and R. E. Napolitano, *The effect of the flake to fiber transition in silicon morphology on the tensile properties of Al-Si eutectic alloys*, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 528, no. 1, pp. 226–232, 2010.
- [50] S. Khan, A. Ourdjini, Q. S. Nared, M. A. Alam Najafabadi, and R. Elliott, *Hardness and mechanical property relationships in directionally solidified aluminium-silicon eutectic alloys with different silicon morphologies*, **J. Mater. Sci.**, vol. 28, no. 21, pp. 5957–5962, Nov. 1993.
- [51] K. S. Cruz, E. S. Meza, F. A. P. Fernandes, J. M. V. Quaresma, L. C. Casteletti, and A. Garcia, *Dendritic Arm Spacing Affecting Mechanical Properties and Wear Behavior of Al-Sn and Al-Si Alloys Directionally Solidified under Unsteady-State Conditions*, **Metall. Mater. Trans. A**, vol.

- 41, no. 4, pp. 972–984, Apr. 2010.
- [52] M. D. Peres, C. A. Siqueira, and A. Garcia, *Macrostructural and microstructural development in Al–Si alloys directionally solidified under unsteady-state conditions*, **J. Alloys Compd.**, vol. 381, no. 1–2, pp. 168–181, Nov. 2004.
- [53] J. E. Gruzleski, M. H. Mulazimoglu, and R. A. L. Drew, *The Electrical Conductivity of Cast Al-Si Alloys in the Range 2 to 12.6 Wt Pct Silicon*, **Metall. Trans. A**, vol. 20A, no. March, pp. 383–389, 1989.
- [54] W. Weng, H. Nagaumi, X. Sheng, W. Fan, X. Chen, and X. Wang, *Influence of Silicon Phase Particles on the Thermal Conductivity of Al-Si Alloys*, 2019, pp. 193–198.
- [55] W. C. and G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 9th ed. **Wiley, New York**, 2013.
- [56] E. Vandersluis, P. Emadi, B. Andilab, and C. Ravindran, *The Role of Silicon Morphology in the Electrical Conductivity and Mechanical Properties of As-Cast B319 Aluminum Alloy*, **Metall. Mater. Trans. A**, vol. 51, no. 4, pp. 1874–1886, Apr. 2020.
- [57] C. Silbernagel, I. Ashcroft, P. Dickens, and M. Galea, *Electrical resistivity of additively manufactured AlSi10Mg for use in electric motors*, **Addit. Manuf.**, vol. 21, no. 2010, pp. 395–403, May 2018.
- [58] G. Wang, Z. Guan, J. Wang, M. Ren, R. Yan, and J. Song, *Effect of Cooling Rate and Modification by Strontium on the Thermal Conductivity of Al-8Si Alloy*, **Metals (Basel)**, vol. 11, no. 9, p. 1334, Aug. 2021.
- [59] J.-K. Lee, J.-S. Yeo, M.-C. Jang, J.-M. Yoon, and D. M. Kang, *Mechanical durability and electrical durability of an aluminium-laminated lithium-ion polymer battery pack for a hybrid electric vehicle*, **Proc. Inst. Mech. Eng. Part D J. Automob. Eng.**, vol. 224, no. 6, pp. 765–773, Jun. 2010.
- [60] S. Jawad and J. Liu, *Electrical Vehicle Charging Services Planning and Operation with Interdependent Power Networks and Transportation Networks: A Review of the Current Scenario and Future Trends*, **Energies**, vol. 13, no. 13, p. 3371, Jul. 2020.
- [61] P. Gananchelvi, Jiao Yu, and M. S. Pukish, *Current trends in in-vehicle*

- electrical engineering applications*, in *IECON 2012 - 38th Annual Conference on IEEE Industrial Electronics Society*, 2012, pp. 6268–6273.
- [62] H.-Y. Hwang, Y.-S. Chen, and J.-S. Chen, *Optimizing the Heat Dissipation of an Electric Vehicle Battery Pack*, **Adv. Mech. Eng.**, vol. 7, no. 1, p. 204131, Jan. 2015.
- [63] O. Seffer, A. Springer, and S. Kaielerle, *Investigations on remote laser beam welding of dissimilar joints of austenitic chromium-nickel steel (X5CrNi18-10) and aluminum alloy (AA6082-T6) for battery housings*, **J. Laser Appl.**, vol. 30, no. 3, p. 032404, Aug. 2018.
- [64] J. Baumeister, J. Weise, E. Hirtz, K. Höhne, and J. Hohe, *Applications of aluminium hybrid foam sandwiches in battery housings for electric vehicles*, **Materwiss. Werksttech.**, vol. 45, no. 12, pp. 1099–1107, Dec. 2014.
- [65] J. K. Chen, H. Y. Hung, C. F. Wang, and N. K. Tang, *Thermal and electrical conductivity in Al–Si/Cu/Fe/Mg binary and ternary Al alloys*, **J. Mater. Sci.**, vol. 50, no. 16, pp. 5630–5639, Aug. 2015.
- [66] S. Kang, J. Kim, Y. Jang, and K. Lee, *Welding Deformation Analysis, Using an Inherent Strain Method for Friction Stir Welded Electric Vehicle Aluminum Battery Housing, Considering Productivity*, **Appl. Sci.**, vol. 9, no. 18, p. 3848, Sep. 2019.
- [67] R. N. Lumley, N. Deeva, R. Larsen, J. Gembarovic, and J. Freeman, *The Role of Alloy Composition and T7 Heat Treatment in Enhancing Thermal Conductivity of Aluminum High Pressure Diecastings*, **Metall. Mater. Trans. A**, vol. 44, no. 2, pp. 1074–1086, Feb. 2013.
- [68] B.-S. K. ; K.-M. Y. ; T.-H. Jeong, *ALUMINUM ALLOY FOR DIECASTING HAVING IMPROVED THERMAL CONDUCTIVITY AND CASTABILITY , HEAT SINK FOR BATTERY USING ALUMINUM ALLOY FOR DIECASTING AND MANUFACTURING METHOD THEREOF*, US 2017 / 0346145 A1, 2017.
- [69] M. Gündüz and E. Çadırılı, *Directional solidification of aluminium–copper alloys*, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 327, no. 2, pp. 167–185, Apr. 2002.
- [70] L. F. Gomes, B. L. Silva, A. Garcia, and J. E. Spinelli, *Dendritic Growth, Solidification Thermal Parameters, and Mg Content Affecting the Tensile*

- Properties of Al-Mg-1.5 Wt Pct Fe Alloys*, **Metall. Mater. Trans. A**, vol. 48, no. 4, pp. 1841–1855, Apr. 2017.
- [71] C. Brito, H. Nguyen-Thi, N. Mangelinck-Noël, N. Cheung, J. E. Spinelli, and A. Garcia, *Cellular-to-Dendritic and Dendritic-to-Cellular Morphological Transitions in a Ternary Al-Mg-Si Alloy*, **IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.**, vol. 529, p. 012018, May 2019.
- [72] L. Katgerman and F. Dom, *Rapidly solidified aluminium alloys by meltspinning*, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 375–377, no. 1-2 SPEC. ISS., pp. 1212–1216, Jul. 2004.
- [73] E. Karaköse, M. Yildiz, and M. Keskin, *Response of Mg Addition on the Dendritic Structures and Mechanical Properties of Hypoeutectic Al-10Si (Wt Pct) Alloys*, **Metall. Mater. Trans. B**, vol. 47, no. 4, pp. 2468–2478, Aug. 2016.
- [74] K. Narayan Prabhu and B. N. Ravishankar, *Effect of modification melt treatment on casting/chill interfacial heat transfer and electrical conductivity of Al-13% Si alloy*, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 360, no. 1–2, pp. 293–298, Nov. 2003.
- [75] R. Ashiri, F. Karimzadeh, and B. Niroumand, *On effect of squeezing pressure on microstructural characteristics, heat treatment response and electrical conductivity of an Al-Si-Mg-Ni-Cu alloy*, **Mater. Sci. Technol. (United Kingdom)**, vol. 30, no. 10, pp. 1162–1169, 2014.
- [76] F. Lourdjane and A. Abderrahmane Raho, *Contribution of the GP Zones to the Hardening and to the Electrical Resistivity in Al10at.%Ag Alloy*, **Am. J. Mater. Sci. Eng.**, vol. 3, no. 1, pp. 7–10, Apr. 2015.
- [77] G. Yang, J. Sun, and J. Zhou, *Dielectric properties of aluminum silver alloy thin films in optical frequency range*, **J. Appl. Phys.**, vol. 109, no. 12, p. 123105, Jun. 2011.
- [78] K. Ohashi, T. Fujita, K. Kaneko, Z. Horita, and T. G. Langdon, *The aging characteristics of an Al-Ag alloy processed by equal-channel angular pressing*, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 437, no. 2, pp. 240–247, Nov. 2006.
- [79] M. Song, K. H. Chen, and L. P. Huang, *Effects of Ag addition on mechanical properties and microstructures of Al-8Cu-0.5Mg alloy*, **Trans. Nonferrous**

- Met. Soc. China (English Ed.)**, vol. 16, no. 4, pp. 766–771, 2006.
- [80] U. Büyük, N. Maral, E. Çadiril, H. Kaya, and K. Keşlioğlu, *Variations of microhardness with solidification parameters and electrical resistivity with temperature for Al-Cu-Ag eutectic alloy*, **Curr. Appl. Phys.**, vol. 12, no. 1, pp. 7–10, 2012.
- [81] R. N. Duarte, J. D. Faria, C. Brito, N. C. Veríssimo, N. Cheung, and A. Garcia, *Length scale of the dendritic microstructure affecting tensile properties of Al-(Ag)-(Cu) alloys*, **Int. J. Mod. Phys. B**, vol. 30, no. 03, p. 1550261, 2015.
- [82] R. Correa, *Improvement of micro-hardness and electrochemical properties of Al-4 % Cu-0 . 5 % Mg alloy by Ag addition* *Mejoramiento de la microdureza y de las propiedades electroquímicas de la aleación Al-4 % Cu-0 . 5 % Mg mediante la adición de Ag*, pp. 19–28, 2011.
- [83] W. R. Osório, C. M. Freire, R. Caram, and A. Garcia, *The role of Cu-based intermetallics on the pitting corrosion behavior of Sn-Cu, Ti-Cu and Al-Cu alloys*, **Electrochim. Acta**, vol. 77, pp. 189–197, 2012.
- [84] W. R. Osório, P. R. Goulart, and A. Garcia, *Effect of silicon content on microstructure and electrochemical behavior of hypoeutectic Al-Si alloys*, **Mater. Lett.**, vol. 62, no. 3, pp. 365–369, Feb. 2008.
- [85] P. R. Goulart, W. R. Osório, J. E. Spinelli, and A. Garcia, *Dendritic microstructure affecting mechanical properties and corrosion resistance of an Al-9 wt% Si alloy*, **Mater. Manuf. Process.**, vol. 22, no. 3, pp. 328–332, 2007.
- [86] W. R. Osório, P. R. Goulart, G. A. Santos, C. M. Neto, and A. Garcia, *Effect of dendritic arm spacing on mechanical properties and corrosion resistance of Al 9 wt pct Si and Zn 27 wt pct Al alloys*, **Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.**, vol. 37, no. 8, pp. 2525–2538, 2006.
- [87] W. R. Osório, N. Cheung, L. C. Peixoto, and A. Garcia, *Corrosion resistance and mechanical properties of an Al 9wt%Si alloy treated by laser surface remelting*, **Int. J. Electrochem. Sci.**, vol. 4, no. 6, pp. 820–831, 2009.
- [88] A. Osorio, W.R.; Cheung, N.; Spinelli, J.E.; Cruz, K.S.; Goulart, P.R.;

- Garcia, *Thermally and chemically induced microstructural modifications affecting the electrochemical corrosion behavior of an Al-9wt%Si casting alloy*, **J. New Mater. Electrochemical Syst.**, vol. 11, no. 3, pp. 205–212, 2008.
- [89] L. Kuchariková, T. Liptáková, E. Tillová, D. Kajánek, and E. Schmidová, *Role of Chemical Composition in Corrosion of Aluminum Alloys*, **Metals (Basel)**, vol. 8, no. 8, p. 581, Jul. 2018.
- [90] İ. Öztürk, G. Hapçı Ağaoğlu, E. Erzi, D. Dispınar, and G. Orhan, *Effects of strontium addition on the microstructure and corrosion behavior of A356 aluminum alloy*, **J. Alloys Compd.**, vol. 763, pp. 384–391, Sep. 2018.
- [91] R. Arrabal, B. Mingo, A. Pardo, M. Mohedano, E. Matykina, and I. Rodríguez, *Pitting corrosion of rheocast A356 aluminium alloy in 3.5wt.% NaCl solution*, **Corros. Sci.**, vol. 73, pp. 342–355, Aug. 2013.
- [92] S. Cecchel, G. Cornacchia, and M. Gelfi, *Corrosion behavior of primary and secondary AlSi high pressure die casting alloys*, **Mater. Corros.**, vol. 68, no. 9, pp. 961–969, Sep. 2017.
- [93] S. TAHAMTAN and A. FADAVI BOOSTANI, *Evaluation of pitting corrosion of thixoformed A356 alloy using a simulation model*, **Trans. Nonferrous Met. Soc. China**, vol. 20, no. 9, pp. 1702–1706, Sep. 2010.
- [94] J. R. Davis, *Corrosion of aluminum and aluminum alloys*. **Materials Park, OH: ASM International**, 1999.
- [95] S. T. Olohunde, A. M. Hafizi, I. Jamaliah, A. A. Al-Bakoosh, O. O. Segun, and I. O. Sadiq, *Corrosion Resistance of Aluminium–Silicon Hypereutectic Alloy from Scrap Metal*, **J. Bio-Tribo-Corrosion**, vol. 5, no. 2, p. 41, Jun. 2019.
- [96] W. R. Osório, N. Cheung, J. E. Spinelli, K. S. Cruz, and A. Garcia, *Microstructural modification by laser surface remelting and its effect on the corrosion resistance of an Al–9wt%Si casting alloy*, **Appl. Surf. Sci.**, vol. 254, no. 9, pp. 2763–2770, Feb. 2008.
- [97] W. R. Osório, L. C. Peixoto, P. R. Goulart, and A. Garcia, *Electrochemical corrosion parameters of as-cast Al-Fe alloys in a NaCl solution*, **Corros. Sci.**, vol. 52, no. 9, pp. 2979–2993, 2010.

- [98] A. Dobkowska, B. Adamczyk – Cieślak, J. Mizera, K. J. Kurzydłowski, and A. Kielbus, *The Comparison of the Microstructure and Corrosion Resistance of Sand Cast Aluminum Alloys*, **Arch. Metall. Mater.**, vol. 61, no. 1, pp. 209–212, Mar. 2016.
- [99] A. O. M. Al-uqaily and J. M. S. Al-murshdy, *The Effect of ( Ag , Ce ) Addition on Corrosion Resistance of ( Al-Si ) Alloy*, no. 2, pp. 400–408, 2016.
- [100] George E. Totten; Murat Tiryakioglu; Olaf Kessler, *Encyclopedia of Aluminum and Its Alloys*, 1st ed. **Boca Raton: CRC Press**, 2017.
- [101] J. Wang, Z. Liu, S. Bai, J. Cao, J. Zhao, and D. Zeng, *Combined Effect of Ag and Mg Additions on Localized Corrosion Behavior of Al-Cu Alloys with High Cu Content*, **J. Mater. Eng. Perform.**, vol. 29, no. 9, pp. 6108–6117, Sep. 2020.
- [102] M. Zhu, Z. Jian, L. Yao, C. Liu, G. Yang, and Y. Zhou, *Effect of mischmetal modification treatment on the microstructure, tensile properties, and fracture behavior of Al-7.0%Si-0.3%Mg foundry aluminum alloys*, **J. Mater. Sci.**, vol. 46, no. 8, pp. 2685–2694, Apr. 2011.
- [103] A. Mazahery and M. O. Shabani, *Modification Mechanism and Microstructural Characteristics of Eutectic Si in Casting Al-Si Alloys: A Review on Experimental and Numerical Studies*, **JOM**, vol. 66, no. 5, pp. 726–738, May 2014.
- [104] A. M. Cardinale, D. Macciò, G. Luciano, E. Canepa, and P. Traverso, *Thermal and corrosion behavior of as cast Al Si alloys with rare earth elements*, **J. Alloys Compd.**, vol. 695, pp. 2180–2189, Feb. 2017.
- [105] B. L. Silva, A. Garcia, and J. E. Spinelli, *The effects of microstructure and intermetallic phases of directionally solidified Al-Fe alloys on microhardness*, **Mater. Lett.**, vol. 89, pp. 291–295, 2012.
- [106] P. R. Goulart, *Caracterização da Microestrutura de Solidificação de Ligas Al-Fe e Correlação com Propriedades Mecânicas*, UNICAMP, 2010.
- [107] *ASTM Standard, E340 - 15 Standard Practice for Macroetching Metals and Alloys*, West Conshohocken, PA, 2015.
- [108] *ASTM Standard, E3 - 11(2017) Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens*, West Conshohocken, PA, 2017.

- [109] George Vander Voort, *ASM Handbook Volume 9: Metallography and Microstructures*. Ohio: **ASM International (OH)**, 2004.
- [110] J. L. Paixão, L. F. Gomes, R. V. Reyes, A. Garcia, J. E. Spinelli, and B. L. Silva, *Microstructure characterization and tensile properties of directionally solidified Sn-52 wt% Bi-1wt% Sb and Sn-52wt% Bi-2wt% Sb alloys*, **Mater. Charact.**, vol. 166, no. April, p. 110445, Aug. 2020.
- [111] A. Standard, *Standard test methods for tension testing of metallic materials metric*, **Annu. B. ASTM Stand.**, vol. 3, pp. 57–72, 2004.
- [112] *ASTM G1-03 Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens*. ASTM International, West Conshohocken, 2004.
- [113] T. Magnusson and L. Arnberg, *Density and solidification shrinkage of hypoeutectic aluminum-silicon alloys*, **Metall. Mater. Trans. A**, vol. 32, no. 10, pp. 2605–2613, Oct. 2001.
- [114] Y. SINGH, *ELECTRICAL RESISTIVITY MEASUREMENTS: A REVIEW*, **Int. J. Mod. Phys. Conf. Ser.**, vol. 22, pp. 745–756, Jan. 2013.
- [115] K. Yildirim, M. Helvaci, Gürsoy, E. Erzi, C. Kahruman, and D. Dispinar, *Fluidity characteristics of A201 and A206 Al-Cu alloy*, **Arch. Foundry Eng.**, vol. 18, no. 1, pp. 135–138, 2018.
- [116] H. Jung, N. Mangelinck-Noël, H. Nguyen-Thi, and B. Billia, *Columnar to equiaxed transition during directional solidification in refined Al-based alloys*, **J. Alloys Compd.**, vol. 484, no. 1–2, pp. 739–746, Sep. 2009.
- [117] M. H. Burden and J. D. Hunt, *A mechanism for the columnar to equiaxed transition in castings or ingots*, **Metall. Trans. A**, vol. 6, no. 1, pp. 240–241, Jan. 1975.
- [118] C. A. Siqueira, N. Cheung, and A. Garcia, *Solidification thermal parameters affecting the columnar-to-equiaxed transition*, **Metall. Mater. Trans. A**, vol. 33, no. 7, pp. 2107–2118, Jul. 2002.
- [119] T. A. Costa, A. L. Moreira, D. J. Moutinho, M. Dias, I. L. Ferreira, J. E. Spinelli, O. L. Rocha, and A. Garcia, *Growth direction and Si alloying affecting directionally solidified structures of Al–Cu–Si alloys*, **Mater. Sci. Technol.**, vol. 31, no. 9, pp. 1103–1112, Jul. 2015.
- [120] R. Kakitani, A. Garcia, and N. Cheung, *Morphology of Intermetallics*

- Tailoring Tensile Properties and Quality Index of a Eutectic Al–Si–Ni Alloy*, **Adv. Eng. Mater.**, p. 2000503, Jul. 2020.
- [121] R. V. Reyes, R. Kakitani, T. A. Costa, J. E. Spinelli, N. Cheung, and A. Garcia, *Cooling thermal parameters, microstructural spacing and mechanical properties in a directionally solidified hypereutectic Al–Si alloy*, **Philos. Mag. Lett.**, vol. 96, no. 6, pp. 228–237, Jun. 2016.
- [122] L. Li, Y. Zhang, C. Esling, Z. Zhao, Y. Zuo, H. Zhang, and J. Cui, *Formation of feathery grains with the application of a static magnetic field during direct chill casting of Al-9.8wt%Zn alloy*, **J. Mater. Sci.**, vol. 44, no. 4, pp. 1063–1068, Feb. 2009.
- [123] M. Zamani, H. Dini, A. Svoboda, L.-E. Lindgren, S. Seifeddine, N.-E. Andersson, and A. E. W. Jarfors, *A dislocation density based constitutive model for as-cast Al-Si alloys: Effect of temperature and microstructure*, **Int. J. Mech. Sci.**, vol. 121, no. October 2016, pp. 164–170, Feb. 2017.
- [124] M. Riestra, E. Ghassemali, T. Bogdanoff, and S. Seifeddine, *Interactive effects of grain refinement, eutectic modification and solidification rate on tensile properties of Al-10Si alloy*, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 703, no. April, pp. 270–279, Aug. 2017.
- [125] S. G. Shabestari and H. Moemeni, *Effect of copper and solidification conditions on the microstructure and mechanical properties of Al-Si-Mg alloys*, **J. Mater. Process. Technol.**, vol. 153–154, no. 1–3, pp. 193–198, 2004.
- [126] P. K. Mandal and P. S. Robi, *Influence of micro-alloying with silver on microstructure and mechanical properties of Al-Cu alloy*, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 722, no. February, pp. 99–111, Apr. 2018.
- [127] S. Lee and Z. Horita, *Enhancement of Strength and Ductility of Al-Ag Alloys Processed by High-Pressure Torsion and Aging*, **Metall. Mater. Trans. A**, vol. 44, no. 7, pp. 3221–3231, Jul. 2013.
- [128] Y. Huo, J. Wu, and C. C. Lee, *Solid solution softening and enhanced ductility in concentrated FCC silver solid solution alloys*, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 729, pp. 208–218, Jun. 2018.
- [129] Y. Y. Wang, X. Sun, Y. D. Wang, X. H. Hu, and H. M. Zbib, *A mechanism-*

- based model for deformation twinning in polycrystalline FCC steel*, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 607, pp. 206–218, Jun. 2014.
- [130] A. Niklas, A. Bakedano, S. Orden, M. da Silva, E. Nogués, and A. I. Fernández-Calvo, *Effect of Microstructure and Casting Defects on the Mechanical Properties of Secondary AlSi10MnMg(Fe) Test Parts Manufactured by Vacuum Assisted high Pressure Die Casting Technology*, **Mater. Today Proc.**, vol. 2, no. 10, pp. 4931–4938, 2015.
- [131] E. Ghassemali, M. Riestra, T. Bogdanoff, B. S. Kumar, and S. Seifeddine, *Hall-Petch equation in a hypoeutectic Al-Si cast alloy: grain size vs. secondary dendrite arm spacing*, **Procedia Eng.**, vol. 207, pp. 19–24, 2017.
- [132] R. Polich and M. Flemings, *Mechanical Properties of Unidirectional Steel Castings*, **AFS Trans.**, vol. 73, pp. 28–33, 1965.
- [133] W. Hearn, A.-A. Bogno, J. Spinelli, J. Valloton, and H. Henein, *Microstructure Solidification Maps for Al-10 Wt Pct Si Alloys*, **Metall. Mater. Trans. A**, vol. 50, no. 3, pp. 1333–1345, Mar. 2019.
- [134] S. Kasap and P. Capper, Eds., *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. **Boston, MA: Springer US**, 2007.
- [135] E. Vandersluis and C. Ravindran, *Influence of solidification rate on the microstructure, mechanical properties, and thermal conductivity of cast A319 Al alloy*, **J. Mater. Sci.**, vol. 54, no. 5, pp. 4325–4339, Mar. 2019.
- [136] NDT Resource Center; NSF-ATE (Advanced Technological Education), *Material Properties Tables: Electrical Conductivity and Resistivity*, **NDT Education**. [Online]. Available: [https://www.nde-ed.org/GeneralResources/MaterialProperties/ET/ET\\_matlprop\\_Aluminum.htm](https://www.nde-ed.org/GeneralResources/MaterialProperties/ET/ET_matlprop_Aluminum.htm). [Accessed: 01-Dec-2020].
- [137] N. Karmakar, P. Jha, S. Ray, N. Carpenter, A. A., V. Lakkonavar, and M. Nienhuis, *Prediction of Secondary Dendrite Arm Spacing in Directional Solidification of Aluminum Alloy by Casting Simulation and Micro-Structural Inspection*, in *SAE Technical Papers*, 2019, vol. 2019-Janua, no. January, pp. 1–7.
- [138] E. Vandersluis, A. Lombardi, C. Ravindran, A. Bois-Brochu, F. Chiesa, and

- R. MacKay, *Factors influencing thermal conductivity and mechanical properties in 319 Al alloy cylinder heads*, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 648, pp. 401–411, Nov. 2015.
- [139] C. He, W. Yu, Y. Li, Z. Wang, D. Wu, and G. Xu, *Relationship between cooling rate, microstructure evolution, and performance improvement of an Al–Cu alloy prepared using different methods*, **Mater. Res. Express**, vol. 7, no. 11, p. 116501, Nov. 2020.
- [140] B.-L. Yu and J.-Y. Uan, *Correlating the microstructure of the die-chill skin and the corrosion properties for a hot-chamber die-cast AZ91D magnesium alloy*, **Metall. Mater. Trans. A**, vol. 36, no. 8, pp. 2245–2252, Aug. 2005.
- [141] R. MAGNIN, P. MASON, JT and TRIVEDI, *GROWTH OF IRREGULAR EUTECTICS AND THE Al-Si SYSTEM*, **Acta Metall.**, vol. 39, no. 4, 1991.
- [142] M. Gündüz, H. Kaya, E. Çadırlı, and A. Özmen, *Interflake spacings and undercoolings in Al–Si irregular eutectic alloy*, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 369, no. 1–2, pp. 215–229, Mar. 2004.
- [143] J. E. S. Leonardo Fernandes Gomes, Cristie Luis Kugelmeier, Carlos Alberto Della Rovere, *Effects of Ag addition and dendritic scale on the corrosion behavior of the hypoeutectic Al-5wt.% Si alloy*, **Submitt. to J. Appl. Electrochem.**, 2021.
- [144] L. F. Gomes, B. L. Silva, P. S. da Silva Jr, A. Garcia, and J. E. Spinelli, *Ag-containing aluminum-silicon alloys as an alternative for as-cast components of electric vehicles*, **Mater. Res. Express**, vol. 8, no. 1, p. 016527, Jan. 2021.
- [145] D. C. Jenkinson and L. M. Hogan, *The modification of aluminium-silicon alloys with strontium*, **J. Cryst. Growth**, vol. 28, no. 2, pp. 171–187, Mar. 1975.
- [146] M. Shamsuzzoha and L. M. Hogan, *The crystal morphology of fibrous silicon in strontium-modified Al-Si eutectic*, **Philos. Mag. A**, vol. 54, no. 4, pp. 459–477, Oct. 1986.
- [147] L. . NUNES, P.C.R.; RAMANATHAN, *Effect of liquid metal processing parameters on microstructure and corrosion behavior of Al base metal matrix composites*, in *1st INTERNATIONAL CONFERENCE ON*

*PROCESSING MATERIALS FOR PROPERTIES.*

- [148] F. M., H. L., C. S. R., M. S., T.-V. G., and L. J.A., *The Effect of Ag Addition on the Corrosion of Zn-22wt%Al Alloys*, **MRS Proc.**, vol. 781, p. Z3.4, Feb. 2003.
- [149] C. Brito, T. Vida, E. Freitas, N. Cheung, J. E. Spinelli, and A. Garcia, *Cellular/dendritic arrays and intermetallic phases affecting corrosion and mechanical resistances of an Al–Mg–Si alloy*, **J. Alloys Compd.**, vol. 673, pp. 220–230, Jul. 2016.
- [150] C. M. A. Brett, *The application of electrochemical impedance techniques to aluminium corrosion in acidic chloride solution*, **J. Appl. Electrochem.**, vol. 20, no. 6, pp. 1000–1003, Nov. 1990.
- [151] S. Gudić, I. Smoljko, and M. Kliškić, *The effect of small addition of tin and indium on the corrosion behavior of aluminium in chloride solution*, **J. Alloys Compd.**, vol. 505, no. 1, pp. 54–63, Aug. 2010.
- [152] A. J. Griffin, F. R. Brotzen, and C. F. Dunn, *Impedance-Spectroscopy Response and Breakdown Potential of Aluminum-Copper Alloys*, **J. Electrochem. Soc.**, vol. 139, no. 3, pp. 699–706, Mar. 1992.
- [153] A. A. Mazhar, S. T. Arab, and E. A. Noor, *The role of chloride ions and pH in the corrosion and pitting of Al-Si alloys*, **J. Appl. Electrochem.**, vol. 31, no. 10, pp. 1131–1140, 2001.
- [154] F. J. Martin, G. T. Cheek, W. E. O’Grady, and P. M. Natishan, *Impedance studies of the passive film on aluminium*, **Corros. Sci.**, vol. 47, no. 12, pp. 3187–3201, Dec. 2005.
- [155] J. Shi, D. Wang, J. Ming, and W. Sun, *Passivation and Pitting Corrosion Behavior of a Novel Alloy Steel (00Cr10MoV) in Simulated Concrete Pore Solution*, **J. Mater. Civ. Eng.**, vol. 30, no. 10, p. 04018232, Oct. 2018.
- [156] J.-C. Liu, G. Zhang, Z.-H. Wang, J.-Y. Xie, J.-S. Ma, and K. Suganuma, *Electrochemical behavior of Sn-xZn lead-free solders in aerated NaCl solution*, in *2015 16th International Conference on Electronic Packaging Technology (ICEPT)*, 2015, pp. 68–73.
- [157] G. J. Brug, A. L. G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, and J. H. Sluyters, *The analysis of electrode impedances complicated by the*

- presence of a constant phase element*, **J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.**, vol. 176, no. 1–2, pp. 275–295, Sep. 1984.
- [158] N. Das, P. Sengupta, G. Abraham, A. Arya, V. Kain, and G. K. Dey, *Development in corrosion resistance by microstructural refinement in Zr-16 SS 304 alloy using suction casting technique*, **Mater. Res. Bull.**, vol. 80, pp. 295–302, Aug. 2016.
- [159] B. Hirschorn, M. E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, and M. Musiani, *Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters*, **Electrochim. Acta**, vol. 55, no. 21, pp. 6218–6227, Aug. 2010.
- [160] C. A. Della Rovere, J. H. Alano, R. Silva, P. A. P. Nascente, J. Otubo, and S. E. Kuri, *Characterization of passive films on shape memory stainless steels*, **Corros. Sci.**, vol. 57, pp. 154–161, Apr. 2012.
- [161] G. S. Vacchi, R. Silva, A. H. Plaine, U. F. H. Suhuddin, N. G. Alcântara, V. L. Sordi, and C. A. D. Rovere, *Refill friction stir spot welded AA5754-H22/Ti-6Al-4V joints: Microstructural characterization and electrochemical corrosion behavior of aluminum surfaces*, **Mater. Today Commun.**, vol. 22, no. November, p. 100759, Mar. 2020.
- [162] J. B. Bessone, D. R. Salinas, C. E. Mayer, M. Ebert, and W. J. Lorenz, *An EIS study of aluminium barrier-type oxide films formed in different media*, **Electrochim. Acta**, vol. 37, no. 12, pp. 2283–2290, Sep. 1992.