

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

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE Co e Ni E DA TAXA DE RESFRIAMENTO NA  
MICROESTRUTURA DE SOLIDIFICAÇÃO, NAS PROPRIEDADES  
MECÂNICAS E NA CORROSÃO DE LIGAS Al-Si-Cu-Zn-Fe**

Marcella Gautê Cavalcante Xavier

São Carlos-SP  
2022



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

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE Co e Ni E DA TAXA DE RESFRIAMENTO NA  
MICROESTRUTURA DE SOLIDIFICAÇÃO, NAS PROPRIEDADES  
MECÂNICAS E NA CORROSÃO DE LIGAS Al-Si-Cu-Zn-Fe

Marcella Gautê Cavalcante Xavier

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

Orientador: Dr. José Eduardo Spinelli

Agências Financiadoras: CNPq - Processo: 140457/2018-6 e

CAPES/COFECUB – Processo: 88887.190655/2018-00

São Carlos-SP

2022





## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha **Força Feminina**, as minhas quatro versões que habitam e convivem em mim:

*a Mulher, a Mãe, a Jovem e a Anciã.*

Nesta jornada, tive o prazer de conviver com Grandes Pessoas que me ajudaram, cada um em sua maneira, a trilhar esta história desde a gestação até a vida adulta desse Doutorado.

Minhas sinceras Gratidão!

## VITAE

Mestra em Ciência e Engenharia de Materiais com ênfase em Metalurgia pela  
Universidade Federal de São Carlos – UFSCar (2018)  
Graduada em Engenharia Metalúrgica pela Universidade Federal  
Fluminense – UFF (2014).





---

**Folha de Aprovação**

---

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Marcella Gautê Cavalcante Xavier, realizada em 28/11/2022.

**Comissão Julgadora:**

Prof. Dr. José Eduardo Spinelli (UFSCar)

Prof. Dr. Carlos Alberto Della Rovere (UFSCar)

Prof. Dr. Francisco Gil Coury (UFSCar)

Profa. Dra. Clarissa Barros da Cruz (UFOP)

Profa. Dra. Rudimylla Septimio Azeredo (UNIFESSPA)



## AGRADECIMENTOS

Neste momento que escrevo a tese e faço o compilado de todos os dados de um trabalho extenso, foi preciso respirar e mergulhar em mim para compreender realmente as milhares transformações que este período do Doutorado proporcionou.

O agradecimento vem do coração, de um lugar de pura gratidão por viver tão intensamente ao longo desses quatro e poucos anos. Que metamorfose! Sou muito feliz e orgulhosa por ser quem sou hoje. Grata ao Universo por me colocar a dançar em meio ao caos de uma pandemia. Foi necessário aprender a confiar entre umas loucuras e outras.

Agradeço imensamente ao Prof. José Eduardo Spinelli por toda a força e dedicação durante essa jornada. Por caminhar e estar presente em todas as etapas. Muito obrigada por ser exemplo de orientador/ professor. Foram essas entregas, que me conduziram para atividades que jamais imaginei vivenciar: a combinação certa entre Educação e Pesquisa. A arte de lecionar, toca-me de uma forma muito profunda, o coração vibra e emociona a alma por estar no lugar certo, na hora certa, fazendo o que descobri que amo.

Agradeço também a orientação e suporte da Profa. Dra Nathalie Mangelinck-Noël e a todos do IN2MP por me acolherem neste primeiro salto de transformação. Marseille foi um mergulho para toda a profundidade de Marcella. Que “re-nascimento”!

Agradeço aos colegas e amigos do M2PS e PPG-CEM pela convivência e amizade. Em especial, ao Guilherme Gouveia e a Brenda Freitas, por toda contribuição e parceria nesse período.

Gostaria de agradecer aos funcionários do PPG-CEM/DEMa/UFSCar por toda assistência oferecida.

Ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo 140457/2018-6;

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 88887.190655/2018-00.

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

Por fim, mas não menos importante, agradeço a toda minha família pelo incentivo, carinho e suporte durante este trabalho. A vida fica mais completa e colorida com vocês ao meu lado. Como sou feliz!!

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), processo no 140457/2018-6.

*“Eu sou o Início, o Fim e o Meio”.*  
(Seixas, Raul, 1974).





## RESUMO

Uma estratégia importante até 2050 será transformar a produção de ligas recicladas de Al-Si em uma fonte viável e sustentável a fim de atender a demanda mundial por Al. O desafio estará em mitigar os efeitos deletérios causados principalmente pela presença do elemento Fe nessas ligas. Uma alternativa trata-se em modificar a composição da liga pela adição de um agente modificador e assim, obter mudanças em suas propriedades. Desta forma, este Doutorado examinou dois diferentes grupos de composições das sucatas industriais típicas: um representando ligas de Al-Si com baixos teores de solutos, Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn e outro com altos teores de solutos, Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn. Estas ligas foram modificadas utilizando Co e Ni e avaliadas quanto as suas estruturas de solidificação. Foi observada a presença de ambas as fases  $\alpha$  e  $\beta$  contendo Fe em amostras solidificadas sob taxas de resfriamento da ordem de  $10^{-1}$  a  $10^2$  °C/s por meio de solidificação direcional (SD) e da centrifugação em molde de cobre (C). Altos teores de solutos alteraram a morfologia das dendritas ricas em Al formadas, percebendo-se um refinamento microestrutural substancial. Mapeamentos microestruturais com amplos intervalos foram alcançados de  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  (35  $\mu\text{m}$  – 502  $\mu\text{m}$ ; e 4,3  $\mu\text{m}$  – 31  $\mu\text{m}$ , para baixos teores) e (37,5  $\mu\text{m}$  – 331  $\mu\text{m}$ ; e 9,9  $\mu\text{m}$  – 32  $\mu\text{m}$ , para altos teores), sendo associados às variáveis térmicas de solidificação. Adições de Co em teores de 0,5% e 0,7%, em peso, garantiram valores superiores de resistência mecânica (201 MPa), sem maiores prejuízos na ductilidade (~10%). A resistência à corrosão da liga Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%-Ni foi superior às demais ligas nas condições de longos períodos de exposição por meio de ensaios de imersão.

**Palavras-chave:** Ligas recicladas de Al; Solidificação; Intermetálicos de AlFeSi; Propriedades mecânicas de tração e Resistência à corrosão.



**ABSTRACT**

**INFLUENCE OF Co AND Ni ADDITION AND COOLING RATE ON THE  
SOLIDIFICATION MICROSTRUCTURE, MECHANICAL PROPERTIES  
AND CORROSION OF Al-Si-Cu-Zn-Fe ALLOYS**

An important strategy by 2050 will be to transform the production of recycled Al-Si alloys as a viable and sustainable source to reach the global demand for Al. The challenge will be to mitigate the deleterious effects caused mainly by the presence of the Fe element in these alloys. An alternative is to modify the composition of the alloy by adding a modifying agent and thus obtaining changes in its properties. Thus, this work examined two different alloy groups of typical industrial scraps: one representing low solute Al-Si alloys, Al-7%Si-0.6%Fe-0.35%Cu-0.25% Zn and another with a high solute content, Al-8%Si-0.8%Fe-2.5%Cu-1.0%Zn, (in wt.%). These alloys were independently modified using Co and Ni and evaluated regarding their as-cast structures. The presence of both Fe-containing  $\alpha$  and  $\beta$  phases was observed in samples solidified under cooling rates of about  $10^{-1}$  a  $10^2$  °C/s by directional solidification (DS) and copper mold centrifugal casting, (C). High solute contents turned the Al-rich dendrites morphologies and, therefore, a substantial microstructural refinement was attained. Large range microstructure maps were obtained with  $\lambda_1$  and  $\lambda_2$  (35  $\mu\text{m}$  – 502  $\mu\text{m}$ ; 4.3  $\mu\text{m}$  – 31  $\mu\text{m}$ , for low contents) and (37.5  $\mu\text{m}$  – 331  $\mu\text{m}$ ; 10  $\mu\text{m}$  – 32  $\mu\text{m}$ , for high contents) associated with solidification thermal variables. The Co additions of 0.5 wt% and 0.7 wt%, reached higher values of tensile strength (201 MPa) without major losses in ductility (~10%). The corrosion resistance of the Al-7%Si-0.6%Fe-0.35%Cu-0.25%Zn-0.5%-Ni alloy was superior to the other tested alloys in conditions of long periods of exposure through immersion tests.

**Keywords:** Recycling aluminum alloys; solidification; AlFeSi intermetallics; tensile properties and corrosion properties.



## PUBLICAÇÕES

- XAVIER, M.G.C.; SOUZA, T.M.G.; CHEUNG, N.; GARCIA, A.; SPINELLI, J.E. Effects of cobalt and solidification cooling rate on intermetallic phases and tensile properties of a -Cu, -Zn, -Fe containing Al-Si alloy. THE INTERNATIONAL JOURNAL OF ADVANCED MANUFACTURING TECHNOLOGY, v. 107, p. 717-730, 2020. (<http://dx.doi.org/10.1007/s00170-020-05077-4>).
- XAVIER, M.G.C.; FREITAS, B.J.M.; GOUVEIA, G.L.; GARCIA, A.; SPINELLI, J.E. The Roles of Ni and Co in Dendritic Growth and Tensile Properties of Fe-Containing Al-Si-Cu-Zn Scraps under Slow and Fast Solidification Cooling. ADVANCED ENGINEERING MATERIALS, v. 21, p. 2100822, 2021. (<https://doi.org/10.1002/adem.202100822>).
- Prêmio: Capa da revista da “ADVANCED ENGINEERING MATERIALS” (Wiley), Edição de Março de 2022, Wiley Online Library (<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adem.202270013>).
- XAVIER, M.G.C.; FREITAS, B.J.M.; KOGA, G.Y.; SPINELLI, J.E. Effects of Ni and Co on the Corrosion Resistance of Al-Si-Cu-Zn-Fe Alloys in NaCl Solution. METALS, v. 12, p. 645, 2022. (<https://doi.org/10.3390/met12040645>)



## ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	ix
PUBLICAÇÕES.....	xi
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	xiii
ÍNDICE DE TABELAS.....	xvii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xix
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxxi
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Justificativa.....	4
1.2 Objetivos.....	5
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	7
2.1 Correlações entre Microestruturas e Variáveis Térmicas de Solidificação.....	7
2.2 Principais Intermetálicos Formados nos Sistemas Al-Fe e Al-Si-Fe.....	13
2.3 Sucatas Industriais de Al.....	18
2.3.1. Processos de Fusão em operações de reciclagem.....	23
2.4 Uso de Elementos Corretores e Efeitos Decorrentes.....	25
2.5 Efeitos de Cu e Zn nas ligas de Al-Si.....	28
2.6 Corrosão de ligas Al-Si.....	33
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
3.1 Planejamento Experimental.....	37
3.2 Fabricação e Processamento das Ligas.....	40
3.2.1 Dispositivo de Solidificação Rápida.....	42
3.2.2 Dispositivo de Solidificação Direcional Transiente.....	44
3.3 Determinação dos Parâmetros Térmicos de Solidificação.....	45
3.4 Caracterização das Estruturas de Solidificação.....	46
3.4.1 Análise das Macroestruturas.....	47
3.4.2 Caracterização Microestrutural das amostras por Microscopia Óptica.....	47

3.5	Caracterização do Si e dos Intermetálicos por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS).....	50
3.6	Técnicas de Difração de Raios x.....	51
3.7	Ensaio de Tração .....	52
3.8	Ensaio de Corrosão.....	53
3.8.1	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) e Polarização Potenciodinâmica .....	53
3.8.2	Testes de Imersão.....	55
4	Resultados e discussões.....	59
4.1	Simulações CALPHAD.....	59
4.1.1	Ligas de baixo teor de soluto.....	59
4.1.2	Ligas de alto teor de soluto .....	62
4.2	Perfis Térmicos e Parâmetros Térmicos de Solidificação .....	65
4.2.1	Ligas de baixo teor de soluto (SD).....	65
4.2.2	Ligas de alto teor de soluto (SD).....	68
4.3	Macroestruturas e Evoluções Microestruturais.....	71
4.3.1	Ligas de baixo teor de soluto (SD).....	71
4.3.2	Ligas de baixo teor de soluto (C).....	76
4.3.3	Ligas de alto teor de soluto (SD).....	79
4.4	Leis de crescimento dendrítico.....	84
4.4.1	Ligas de baixo teor de soluto (SD).....	84
4.4.2	Ligas de alto teor de soluto (SD).....	87
4.5	Avaliação e quantificação das fases formadas .....	90
4.5.1	MEV e DRX das ligas de baixo teor de soluto (SD) .....	90
4.5.2	MEV das ligas de baixo teor de soluto (C) .....	108
4.5.3	MEV e DRX das ligas de alto teor de soluto (SD).....	115
4.6	Influência da Microestrutura e das adições de Ni e Co nas Propriedades de Tração .....	125
4.6.1	Ligas de baixo teor de soluto (SD).....	125
4.6.2	Ligas de baixo teor de soluto (C).....	136
4.6.3	Ligas de alto teor de soluto (SD).....	140
4.7	Influência da Microestrutura e do Ni, Co na Resistência à Corrosão .....	143



4.7.1	Ligas de baixo teor de soluto (SD).....	144
4.7.2	Ligas de baixo teor de soluto (C) .....	157
5	CONCLUSÕES.....	169
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....	173
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	175



## ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 – Relações experimentais (microestrutura-parâmetro de solidificação) para as ligas com e sem adições de elementos corretores. Os parâmetros microestruturais $\lambda_1$ , $\lambda_2$ e $\lambda_C$ representam os espaçamentos dendríticos primário, secundário e celular, respectivamente. Taxas de resfriamento $\dot{T}$ e velocidades de solidificação $V$ correspondem aos parâmetros térmicos de solidificação....	13
Tabela 2.2 – Resumo de diversas ligas e intermetálicos formados que mitigaram os efeitos deletérios do Fe. ....	18
Tabela 2.3 - Mapeamento da disponibilidade global de sucatas à base de Al pós-consumo por setores em 1.000 toneladas [1]. ....	21
Tabela 2.4 – Influência dos elementos de liga nas ligas fundidas de alumínio [68]. ....	30
Tabela 2.5 – Propriedades mecânicas de ligas Al-Si sem e com a presença de Cu [88]. ....	32
Tabela 3.1 - Ligas avaliadas no Doutorado (% em peso). ....	40
Tabela 3.2 - Composição química, em porcentagem mássica, dos elementos utilizados na obtenção das ligas Al-Si (Método de análise: XRF e Omnian este último aplicado as amostras contendo Zn e Co. Fornecedor: TED São Caetano do Sul).....	42
Tabela 3.3 – Seleção das amostras que foram analisadas por MEV/ EDS e DRX. As diferentes amostras retiradas das cabeças dos corpos-de-prova de tração (nomenclaturas em A, B, C) foram submetidas aos testes de corrosão e posteriormente, analisadas via MEV e DRX. (SD – solidificação direcional, C – centrifugação em coquilha de cobre). ....	50
Tabela 3.4 – Seleção das amostras a partir das avaliações dos parâmetros térmicos de solidificação e microestruturais para os ensaios de corrosão. Taxa de resfriamento em $^{\circ}\text{C/s}$ e $\lambda_2$ em $\mu\text{m}$ . ....	54
Tabela 3.5 - Dados utilizados para o cálculo da taxa de corrosão usando o método de perda de massa. (SD – solidificação direcional, C – centrifugação em moldes de cobre) .....	57

Tabela 4.1 - Comparação entre as temperaturas de transformação calculadas pelo Thermo-Calc e as obtidas pelas curvas de resfriamento lento. ....	62
Tabela 4.2 – Comparação entre as temperaturas de transformação calculadas pelo Thermo-Calc e as obtidas pela curva de resfriamento lento.....	65
Tabela 4.3 – Valores médios de $\lambda_2$ para as amostras caracterizadas das ligas Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn- (0,5%Co, 0,5%Ni) solidificadas por centrifugação em molde de cobre. ....	76
Tabela 4.4 – Síntese dos resultados de caracterização: teóricos (thermo-calc) e experimentais (DRX e MEV/ EDS), obtidos para as ligas SD (a) Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn, (b) Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co e (c) Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni. ....	108
Tabela 4.5 – Síntese dos resultados de caracterização: teóricos (thermo-calc) e experimentais (DRX e MEV/ EDS), obtidos para as ligas SD (a) Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn, (b) Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-0,7%Co e (c) Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-0,7%Co.....	125
Tabela 4.6 – Características das amostras de baixo teor de soluto selecionadas para os ensaios de corrosão a partir das avaliações dos parâmetros térmicos de solidificação e microestruturais. Taxa de resfriamento em °C/s e $\lambda_2$ em $\mu\text{m}$ . SD – solidificação direcional e C – centrifugação.....	144
Tabela 4.7 - Parâmetros de impedância obtidos a partir do ajuste dos dados EIS para as ligas SD Al-Si-Fe-Cu-Zn (-Co,-Ni) em solução de 0,6 M de NaCl. ....	152
Tabela 4.8 - Parâmetros de impedância obtidos a partir do ajuste dos dados EIS para as ligas centrifugadas Al-Si-Fe-Cu-Zn (-Co,-Ni) em solução de 0,6 M de NaCl. ....	162

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 - Evolução morfológica da interface S/L em função da velocidade de crescimento $V$ [30] com gradiente térmico, $G$ , fixo. Nível de refinamento microestrutural representado pela curvatura $R$ e espaçamento dendrítico primário $\lambda_1$ . $V_c$ é a velocidade crítica de baixa velocidade e $V_a$ é a velocidade absoluta de alta velocidade.....	8
Figura 2.2 - Microestrutura óptica de uma liga Al-9%Si, em peso, com regiões dendrítica $\alpha$ -Al circundadas pelo eutético Al+Si [32]......	10
Figura 2.3 - Morfologias do eutético de silício (A) sem e (B) com tratamento de modificação em uma liga hipoeutética de Al-Si [41]......	11
Figura 2.4 - Micrografias das ligas comerciais (A) 380 e (B) 319 conformadas por spray [40]. .....	12
Figura 2.5 - (A) Diagrama de equilíbrio parcial do sistema Al-Fe [32] e (B) precipitados $Al_3Fe$ formados nas regiões interdendríticas [52]. .....	15
Figura 2.6 - Diagrama de fases em equilíbrio do sistema Al-Si [32]......	15
Figura 2.7 - Detalhes das morfologias das fases AlSiFe: (A) $\alpha$ - $Al_3SiFe_2$ em escrita chinesa [60] e (B) placas da fase $\beta$ - $Al_5SiFe$ [52]. .....	17
Figura 2.8 - Consumo de produtos semi-acabados de Al por setor, 2020 vs. 2030 [2]. .....	20
Figura 2.9 - Previsão do uso de alumínio e emissão de GEE ( $CO_2$ ) em concordância com diretrizes da Agencia Internacional de Energia [1]. .....	22
Figura 2.10 - Fluxo de operações industriais do alumínio secundário [70]. .....	23
Figura 2.11.- Evolução do efeito do Cr no (A) limite de resistência à tração e no (B) alongamento específico da liga Al-7%Si-0,3%Mg [83]. .....	26
Figura 2.12 - Adições de (A) 0,5%, (B) 1% e (C) 1,5%, em peso, de corretor de Fe (liga $AlNi_{20}$ ), modificando a microestrutura da liga Al-7%Si-0,3%Mg [84]....	27
Figura 2.13 - Efeito das adições de (A) 0%, (B) 0,7%, (C) 0,91% e (D) 1,05% de Co nas morfologias dos compostos formados em ligas hipereutéticas Al-Si [25]. .....	28
Figura 2.14 – Limites de solubilidade dos elementos em solução no Al [85]. ...	29

Figura 2.15 – Micrografias das ligas (A) Al-11%Si-3,0%Cu e (B) Al-11%Si-3,0%Cu na condição solidificada. Os eutéticos binário (região 1) e ternário (região 2) estão indicados por setas e ambos envolvidos pela matriz $\alpha$ -Al. A fase mais escura representa $Al_2Cu$ e os pequenos pontos cinzas, as fases de Si [46].	31
Figura 2.16 - Efeito das adições de 0 a 10%Cu nos limites de resistência à tração e alongamento das ligas de Al com 0 a 10%Si [88].	32
Figura 2.17 Microestrutura da liga Al-7%Si-20%Zn solidificada fora do equilíbrio com destaque para as fases Si e AlSiFe nas regiões interdendríticas em relação à matriz $\alpha$ -Al [93].	33
Figura 3.1.- Fluxograma das etapas associadas ao procedimento experimental utilizado ao longo desse Doutorado.	39
Figura 3.2 – Molde de cobre bipartido (a) para obtenção dos corpos de prova (b) tipo chapa com espessuras diferentes (blocos de cobre com espessuras de parede de 60 mm).	43
Figura 3.3 - Esquema do equipamento de fundição centrífuga: a) Equipamento estacionário; b) Etapa de fusão; c) etapa de rotação.	44
Figura 3.4 - Detalhes do forno vertical utilizado para produzir estruturas solidificadas direcionalmente sob condições transitórias de calor.	45
Figura 3.5 - Procedimento experimental para obtenção das variáveis térmicas de solidificação. (A) Perfis térmicos indicando os tempos de passagem da isoterma <i>liquidus</i> em cada posição monitorada e (B) evolução experimental das velocidades de crescimento sólido/líquido em função da posição ao longo do lingote [110].	46
Figura 3.6 - Representação das vias de produção/ caracterização para os lingotes solidificados direcionalmente.	47
Figura 3.7 - Esquema representativo das técnicas utilizadas para quantificar os (A) espaçamentos dendríticos primários - método do triângulo e (B) espaçamentos eutéticos – intercepto.	49
Figura 3.8 - Esquema mostrando a aplicação da grade de pontos para a estimativa das frações volumétricas das fases Si e fases ricas em Fe ( $\alpha$ e $\beta$ ) nas ligas de Al-Si (-Fe, -Zn, -Cu, -Co, -Ni).	51

Figura 3.9 - (A) Desenho dos corpos-de-prova (CP's) utilizados (dimensões em mm); e (B) Esquema com as posições centrais de retirada dos CP's ao longo dos lingotes solidificados direcionalmente para os ensaios de tração das ligas Al-Si com e sem modificação. ....	53
Figura 3.10 – Seis conjuntos de amostras das ligas Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn, Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni e Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co (a) duas condições de $\lambda_2$ separados em erlemeyers (b).....	56
Figura 4.1 – Solidificação da liga Al-7%Si-0.6%Fe-0.35%Cu-0.25%Zn através do (a) modelo de Scheil (Thermo-calc TCAL7) e (b) curva de resfriamento lento com as temperaturas de formação da fase $\alpha$ -Al, $T_\alpha$ , e eutética $T_E$ . ....	60
Figura 4.2 - Solidificação da liga Al-7%Si-0.6%Fe-0.35%Cu-0.25%Zn-0.5%Co através do (a) modelo de Scheil (Thermo-calc TCAL7) e (b) curva de resfriamento lento com as temperaturas de formação da fase $\alpha$ -Al, $T_\alpha$ , e eutética $T_E$ . ....	61
Figura 4.3 - Solidificação da liga Al-7%Si-0.6%Fe-0.35%Cu-0.25%Zn-0.5%Ni através do (a) modelo de Scheil (Thermo-calc TCAL7) e (b) curva de resfriamento lento com as temperaturas de formação da fase $\alpha$ -Al, $T_\alpha$ , e eutética $T_E$ . ....	61
Figura 4.4 – Solidificação da liga Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn através do (a) modelo de Scheil (Thermo-calc TCAL7) e (b) curva de resfriamento lento com as temperaturas de transformação, da fase $\alpha$ -Al, $T_\alpha$ , e eutética $T_E$ . ....	63
Figura 4.5 - Solidificação da liga Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-0,7%Co através do (a) modelo de Scheil (Thermo-calc TCAL7) e (b) curva de resfriamento lento com as temperaturas de transformação, da fase $\alpha$ -Al, $T_\alpha$ , e eutética $T_E$ .....	64
Figura 4.6 - Solidificação da liga Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-0,7%Ni através do (a) modelo de Scheil (Thermo-calc TCAL7) e (b) curva de resfriamento lento com as temperaturas de transformação, da fase $\alpha$ -Al, $T_\alpha$ , e eutética $T_E$ . ....	64
Figura 4.7 – Perfis térmicos de solidificação direcional das ligas Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn (a), com adições de 0,5%Co (b) e 0,5%Ni (c)....	66

- Figura 4.8 – Parâmetros térmicos de solidificação:(a) Posição x tempo de passagem da isoterma  $\alpha$ -Al; (b) velocidade de solidificação,  $V_L$ ; (c) taxa de resfriamento,  $\dot{T}_L$  e (d) gradiente térmico,  $G_L$  para as três ligas Al–7%Si–0,6%Fe–0,35%Cu–0,25%Zn- (0,5%Co, 0,5%Ni).  $R^2$  é o coeficiente de determinação. . 67
- Figura 4.9 - Perfis térmicos de solidificação direcional das ligas Al–8%Si–0,8%Fe–2,5%Cu–1,0%Zn (a), com adições de 0,7%Co (b) e 0,7%Ni (c). ..... 69
- Figura 4.10 – Parâmetros térmicos de solidificação: (a) Posição x tempo de passagem da isoterma  $\alpha$ -Al; (b) velocidade de solidificação,  $V_L$  (c) taxa de resfriamento,  $\dot{T}_L$  e (d) gradiente térmico,  $G_L$  para as três ligas Al–8%Si–0,8%Fe–2,5%Cu–1,0%Zn - (0,7%Co, 0,7%Ni).  $R^2$  é o coeficiente de determinação. .... 71
- Figura 4.11 – Macroestrutura e microestruturas das seções transversais (esquerda) e longitudinais (direita) observadas como resultado da solidificação direcional da liga Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn. .... 73
- Figura 4.12 - Macroestrutura e microestruturas das seções transversais (esquerda) e longitudinais (direita) observadas como resultado da solidificação direcional da liga Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co. .... 74
- Figura 4.13 - Macroestrutura e microestruturas das seções transversais (esquerda) e longitudinais (direita) observadas como resultado da solidificação direcional da liga Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni. .... 75
- Figura 4.14 – Micrografias ópticas das seções com diferentes espessuras, e, 2, 3 e 4 mm da liga Al–7%Si–0,6%Fe–0,35%Cu–0,25%Zn solidificada via centrifuga com coquilha de cobre. .... 77
- Figura 4.15 – Micrografias ópticas das seções com diferentes espessuras, e, 2, 3 e 4 mm da liga Al–7%Si–0,6%Fe–0,35%Cu–0,25%Zn-0,5%Co solidificada via centrifuga com coquilha de cobre. .... 78
- Figura 4.16 - Micrografias ópticas das seções com diferentes espessuras, e, 2, 3 e 4 mm da liga Al–7%Si–0,6%Fe–0,35%Cu–0,25%Zn-0,5%Ni solidificada via centrifuga com coquilha de cobre. .... 79
- Figura 4.17 - Macroestrutura e microestruturas das seções transversais (esquerda) e longitudinais (direita) observadas como resultado da solidificação direcional da liga Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn. .... 81



Figura 4.18 - Macroestrutura e microestruturas das seções transversais (esquerda) e longitudinais (direita) observadas como resultado da solidificação direcional da liga Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-0,7%Co.....	82
Figura 4.19 - Macroestrutura e microestruturas das seções transversais (esquerda) e longitudinais (direita) observadas como resultado da solidificação direcional da liga Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-0,7%Ni.....	83
Figura 4.20 - Variações dos espaçamentos dendríticos primário $\lambda_1$ e secundário $\lambda_2$ em função da posição P para as três ligas Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%(Co, Ni).....	85
Figura 4.21 - Variações do espaçamento dendrítico para as ligas Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%(Co, Ni): (a) $\lambda_1$ vs. taxa de resfriamento e (b) $\lambda_1$ vs. velocidade de crescimento.....	86
Figura 4.22 - Espaçamento entre lamelas de Si, $\lambda_{Si}$ , em função da velocidade da isoterma <i>liquidus</i> , $V_L$ , para as ligas Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn e Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co.....	86
Figura 4.23 - Relações experimentais para o espaçamento dendrítico secundário $\lambda_2$ das ligas solidificadas direcionalmente Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%(Co, Ni): (a) $\lambda_2$ vs. taxa de resfriamento e (b) $\lambda_2$ vs. velocidade de solidificação.....	87
Figura 4.24 - Variações dos espaçamentos dendríticos primário $\lambda_1$ e secundário $\lambda_2$ em função da posição P para as três ligas Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-0,7%(Co, Ni).....	89
Figura 4.25 - Variações do espaçamento dendrítico para as ligas Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-0,7%(Co, Ni): (a) $\lambda_1$ vs. taxa de resfriamento e (b) $\lambda_1$ vs. velocidade de crescimento.....	89
Figura 4.26 - Relações experimentais para o espaçamento dendrítico secundário $\lambda_2$ das ligas solidificadas direcionalmente Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-0,7%(Co, Ni): (a) $\lambda_2$ vs. taxa de resfriamento e (b) $\lambda_2$ vs. velocidade de solidificação.....	90
Figura 4.27 - Perfis do software Thermo-Calc (base de dados TCAL7) mostrando as (a) frações de fase de equilíbrio e (b) visão detalhada das frações mássicas inferiores a < 0,10% para Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn.....	92

- Figura 4.28 - Perfis do software Thermo-Calc (base de dados TCAL7) mostrando as (a) frações de fase de equilíbrio e (b) visão detalhada das frações mássicas inferiores a  $< 0,10\%$  para Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co. .... 93
- Figura 4.29 - Perfis do software Thermo-Calc (base de dados TCAL7) mostrando as (a) frações de fase de equilíbrio e (b) visão detalhada das frações mássicas inferiores a  $< 0,10\%$  para Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni. .... 94
- Figura 4.30 - Microestruturas de MEV típicas da liga Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn solidificadas a (a) 17,4, (b) 1,4 e (c) 0,7 °C/s. As análises EDS das fases formadas foram incluídas. As composições de fase médias são o resultado de pelo menos três medidas de EDS. As setas indicam as fases de Si (tracejada) e rica em Fe (contínua). .... 97
- Figura 4.31 - Microestruturas de MEV típicas da liga Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co solidificadas a (a) 23,2, (b) 2,5 e (c) 0,9 °C/s. As análises EDS das fases formadas foram incluídas. As composições de fase médias são o resultado de pelo menos três medidas de EDS. As setas indicam as fases de Si (tracejada) e rica em Fe (contínua). .... 98
- Figura 4.32 - Microestruturas de MEV típicas da liga Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni solidificadas a (a) 17,2, (B) 1,6 e (c) 0,8 °C/s. As análises EDS das fases formadas foram incluídas. As composições de fase médias são o resultado de pelo menos três medidas de EDS. As setas indicam as fases de Si (tracejada) e rica em Fe (contínua). .... 99
- Figura 4.33 - Imagens de mapeamento elementar EDS mostrando a distribuição de elementos químicos tanto na matriz  $\alpha$ -Al quanto nas regiões interdendríticas da liga Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn para a amostra solidificada a 17,4 °C/s. .... 101
- Figura 4.34- Imagens de mapeamento elementar EDS mostrando a distribuição de elementos químicos tanto na matriz  $\alpha$ -Al quanto nas regiões interdendríticas da liga Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co para a amostra solidificada a 23,2 °C/s. .... 102
- Figura 4.35 - Imagens de mapeamento elementar EDS mostrando a distribuição de elementos químicos tanto na matriz  $\alpha$ -Al quanto nas regiões interdendríticas

da liga Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni para a amostra solidificada a 17,2 °C/s. ....	103
Figura 4.36 - Padrões de DRX para as ligas Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn (-Ni, -Co) solidificadas em taxas de resfriamento mais altas considerando a faixa experimental nos experimentos SD. ....	105
Figura 4.37 - Densidade de partículas contendo Fe nas ligas Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn (-Ni, -Co), considerando diferentes posições, P, (ou seja, diferentes taxas de resfriamento) ao longo do lingote SD.....	106
Figura 4.38 – Gráficos de barras mostrando: (a) fração de Si e (b) fração de fases $\alpha$ -Al para quatro posições diferentes ( $P_1$ – 5 mm, $P_2$ – 10 mm, $P_3$ – 15 mm e $P_4$ – 60 mm) nas peças SD, ou seja, para uma faixa representativa de condições de resfriamento avaliadas aqui para as ligas Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn e Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co. ....	107
Figura 4.39 - Microestruturas de MEV típicas das ligas (a) Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn, (b) Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co e (c) – 0,25%Zn-0,5%Ni solidificadas por centrifugação. As análises EDS das fases formadas foram incluídas. As composições de fase médias são o resultado de pelo menos três medidas de EDS.....	110
Figura 4.40 - Imagens de mapeamento elementar EDS mostrando a distribuição de elementos químicos tanto na matriz $\alpha$ -Al quanto nas regiões interdendríticas da liga Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn para a amostra de espessura 4 mm solidificada por centrifugação.....	112
Figura 4.41 - Imagens de mapeamento elementar EDS mostrando a distribuição de elementos químicos tanto na matriz $\alpha$ -Al quanto nas regiões interdendríticas da liga Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co para a amostra de espessura 4 mm solidificada por centrifugação. ....	113
Figura 4.42 - Imagens de mapeamento elementar EDS mostrando a distribuição de elementos químicos tanto na matriz $\alpha$ -Al quanto nas regiões interdendríticas da liga Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni para a amostra de espessura 3 mm solidificada por centrifugação. ....	114
Figura 4.43 - Microestruturas de MEV típicas da liga Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn solidificada a (a) 7,0, (B) 3,6 e (c) 0,4 °C/s. As análises EDS das fases	

formadas foram incluídas. As composições de fase médias são o resultado de pelo menos três medidas de EDS. ....	116
Figura 4.44 – Microestruturas de MEV típicas da liga Al–8%Si–0,8%Fe–2,5%Cu–1,0%Zn–0,7%Co solidificada a (a) 21,2, (B) 2,6 e (c) 0,8 °C/s. As análises EDS das fases formadas foram incluídas. As composições de fase médias são o resultado de pelo menos três medidas de EDS.....	117
Figura 4.45 – Microestruturas de MEV típicas da liga Al–8%Si–0,8%Fe–2,5%Cu–1,0%Zn–0,7%Co solidificada a (a) 14,0, (B) 3,4 e (c) 0,8 °C/s. As análises EDS das fases formadas foram incluídas. As composições de fase médias são o resultado de pelo menos três medidas de EDS.....	118
Figura 4.46 - Imagens de mapeamento elementar EDS mostrando a distribuição de elementos químicos tanto na matriz $\alpha$ -Al quanto nas regiões interdendríticas da liga Al–8%Si–0,8%Fe–2,5%Cu–1,0%Zn para a amostra solidificada a 7,0 °C/s.....	120
Figura 4.47 - Imagens de mapeamento elementar EDS mostrando a distribuição de elementos químicos tanto na matriz $\alpha$ -Al quanto nas regiões interdendríticas da liga Al–8%Si–0,8%Fe–2,5%Cu–1,0%Zn–0,7%Co para a amostra solidificada a 21,2 °C/s.....	121
Figura 4.48 – Imagens de mapeamento elementar EDS mostrando a distribuição de elementos químicos tanto na matriz $\alpha$ -Al quanto nas regiões interdendríticas da liga Al–8%Si–0,8%Fe–2,5%Cu–1,0%Zn–0,7%Co para a amostra solidificada a 14,0 °C/s.....	122
Figura 4.49 - Padrões de difração de raios x correspondentes a três posições ao longo dos lingotes solidificados direcionalmente das ligas Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-0,7%(Co, Ni).....	124
Figura 4.50 - Curvas típicas tensão-deformação das ligas (a) Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn, (b) Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co e (c) Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni, considerando as diferentes taxas de resfriamento ao longo dos lingotes SD.....	127
Figura 4.51 - Propriedades de tração variando com o espaçamento dendrítico primário, $\lambda_1$ , para as ligas Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%(Co, Ni): (a) $\sigma_u$ ; (b) $\sigma_y$ ; e (c) $\delta$ . ....	131

- Figura 4.52 – (a) Limite de resistência à tração, (b) limite de escoamento e (c) alongamento em função da raiz quadrada do inverso de  $\lambda_2$  para as ligas Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%(Co, Ni)..... 133
- Figura 4.53 – Fractografias via MEV das ligas SD: a) não modificada Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn, b) com adição de Co e (c) com adição de Ni.... 135
- Figura 4.54 - Variações do limite de resistência à tração ( $\sigma_u$ ), limite de escoamento ( $\sigma_y$ ) e alongamento até fratura ( $\delta$ ) em função da espessura ( $e_3=3\text{mm}$ ,  $e_4=4\text{mm}$ ) para as ligas Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%(Co, Ni) solidificadas via centrifugação com coquilha de cobre..... 137
- Figura 4.55 - Fractografias via MEV das ligas solidificadas por centrifugação: a) não modificada Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn, b) com adição de Co e (c) com adição de Ni. .... 139
- Figura 4.56 - Curvas típicas tensão-deformação das ligas (a) Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn, (b) Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-0,7%Co e (c) Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-0,7%Co-0,7%Ni, considerando as diferentes taxas de resfriamento ao longo dos lingotes SD. .... 141
- Figura 4.57 - Relações experimentais do tipo Hall-Petch:(a) limite de resistência à tração e (b) alongamento até fratura em função de  $\lambda_1$  para amostras ao longo de todo comprimento dos lingotes Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-0,7%(Co, Ni) solidificados direcionalmente..... 142
- Figura 4.58 - Relações experimentais do tipo Hall-Petch:(a) limite de resistência à tração e (b) alongamento até fratura em função de  $\lambda_2$  para amostras ao longo de todo comprimento dos lingotes Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-0,7%(Co, Ni) solidificados direcionalmente..... 143
- Figura 4.59 - Curva de polarização potenciodinâmica para as amostras de liga Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%(Co, Ni) com  $\lambda_2 = 21 \mu\text{m}$ . Ramo catódico linear ao longo de cerca de uma década de corrente em valores potenciais suficientemente distantes de  $E_{\text{corr}}$  foi usado para estimar o  $i_{\text{corr}}$ . Tal estimativa de  $i_{\text{corr}}$  foi destinada para fins comparativos entre as ligas deste estudo e não como uma indicação definitiva e precisa da corrosão..... 146
- Figura 4.60 – Micrografias de MEV após testes de polarização potenciodinâmica seguido de impedância para amostras com  $\lambda_2 = 21 \mu\text{m}$  das ligas (a) Al-7%Si-

0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn, (b) Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co e (c) Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni. As setas indicam as fases de Si (cinza) e as fases ricas em Fe (brancas).....	147
Figura 4.61 -Gráficos de Nyquist relacionados às amostras de ligas Al-Si-Fe-Cu-Zn (-Co, -Ni) solidificadas via SD ( $\lambda_2 = 21 \mu\text{m}$ ). .....	149
Figura 4.62 – Gráficos de (a) bode e (b) fase de Bode relacionados às amostras de ligas Al-Si-Fe-Cu-Zn (-Co, -Ni) solidificadas via SD ( $\lambda_2 = 21 \mu\text{m}$ ). .....	150
Figura 4.63 - Circuito elétrico equivalente usado para modelar os dados experimentais EIS das ligas Al-Si-Fe-Cu-Zn (-Co, -Ni) [107, 154, 155]. .....	150
Figura 4.64 – Imagens macroscópicas das superfícies corroídas das três ligas (Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn, Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co e Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni) solidificadas via SD após 30 dias de testes de imersão. As setas indicam uma camada acinzentada mais uniforme. ....	153
Figura 4.65 - Taxas de corrosão (milésimo de polegada por ano) das amostras SD Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%(-Ni, -Co) após 30 dias imersas em uma solução de 0,6 M de NaCl. ....	155
Figura 4.66 - Imagens MEV detalhando tanto as regiões corroídas quanto aquelas formadas com camada de óxido após os experimentos de imersão ao longo de 30 dias com a liga Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni SD em 0,6 M de NaCl.....	156
Figura 4.67 - Curva de polarização potenciodinâmica para as amostras de liga Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%(Co, Ni) com $\lambda_2 = 5 \mu\text{m}$ . Ramo catódico linear ao longo de cerca de uma década de corrente em valores potenciais suficientemente distantes de $E_{\text{corr}}$ foi usado para estimar o $i_{\text{corr}}$ . Tal estimativa de $i_{\text{corr}}$ foi destinada para fins comparativos entre as ligas deste estudo e não como uma indicação definitiva e precisa da corrosão. ....	157
Figura 4.68 - Micrografias de MEV após testes de polarização potenciodinâmica seguido de impedância para amostras com $\lambda_2 = 5 \mu\text{m}$ das ligas (a) Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn, (b) Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co e (c) Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni. As setas indicam as fases de Si (cinza) e as fases ricas em Fe (brancas).....	159

Figura 4.69 -Gráficos de Nyquist relacionados às amostras de ligas Al-Si-Fe-Cu-Zn (-Co, -Ni) solidificadas via centrifugação ( $\lambda_2 = 5 \mu\text{m}$ ). .....	160
Figura 4.70 – Gráficos de (a) bode e (b) fase de Bode relacionados às amostras de ligas Al-Si-Fe-Cu-Zn (-Co, -Ni) solidificadas via centrifugação ( $\lambda_2 = 5 \mu\text{m}$ ). .....	161
Figura 4.71 - Imagens macroscópicas das superfícies corroídas das das três ligas (Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn, Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co e Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni) solidificadas via centrifuga após 30 dias de testes de imersão. As setas indicam uma camada acinzentada mais uniforme. ....	163
Figura 4.72 - Taxas de corrosão (milésimo de polegada por ano) das amostras centrifugadas Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%(-Ni, -Co) após 30 dias imersas em uma solução de 0,6 M de NaCl.....	164
Figura 4.73 - Padrões de difração de raios x correspondentes às ligas solidificadas sob altas taxas de resfriamento (por centrifugação): (a) Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn, (b) Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co e (c) Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni.....	165
Figura 4.74 - Imagens MEV detalhando tanto as regiões corroídas quanto aquelas com camada de óxido após experimentos de imersão ao longo de 30 dias com a liga Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni solidificada por centrifugação em 0,6 M de NaCl.....	167
Figura 4.75 – Resultados de EDS relacionados às camadas de óxido interna e externa formadas após experimentos de imersão (30 dias) da liga Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni solidificada via centrifugação em coquilhas de cobre. ....	168





**SÍMBOLOS E ABREVIATURAS**

<b>A</b>	Área
<b>A</b>	Ampère
<b>Al</b>	Alumínio
<b>ASTM</b>	American Standard for Testing of Materials
<b>at.%</b>	Porcentagem atômica
<b>B</b>	Boro
<b>Bi</b>	Bismuto
<b>C</b>	Centrifugação
<b>C</b>	Celsius
<b>Ce</b>	Cério
<b>CEE</b>	Circuito Elétrico Equivalente
<b>cm<sup>2</sup></b>	Centímetro quadrado
<b>Co</b>	Cobalto
<b>CPE</b>	Elementos de fase constante
<b>CPE<sub>f</sub></b>	Elementos de fase constante da camada superficial
<b>CPE<sub>dl</sub></b>	Elementos de fase constante da dupla camada
<b>Cu</b>	Cobre
<b>D</b>	Densidade
<b>E<sub>corr</sub></b>	Potencial de corrosão
<b>EDS</b>	Espectroscopia de energia dispersiva
<b>EIS</b>	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
<b>E<sub>ocp</sub></b>	Potencial de circuito aberto
<b>f</b>	Frequência
<b>Fe</b>	Ferro
<b>g</b>	Gramas
<b>G</b>	Gradiente térmico
<b>G<sub>L</sub></b>	Gradiente de temperatura <i>liquidus</i>
<b>h</b>	hora
<b>HV</b>	Dureza Vickers
<b>Hz</b>	Hertz
<b>i<sub>corr</sub></b>	Densidade de corrente

<b>K</b>	Kelvin
<b>LE</b>	Limite de escoamento
<b>ln</b>	Logaritmo neperiano
<b>log</b>	Logaritmo
<b>LRT</b>	Limite de resistência à tração
<b>m</b>	Metro
<b>M</b>	Molar
<b>MEV</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>MET</b>	Microscopia Eletrônica de Transmissão
<b>Mg</b>	Magnésio
<b>MO</b>	Microscopia óptica
<b>mm</b>	Milímetros
<b>Mn</b>	Manganês
<b>MO</b>	Microscopia óptica
<b>MPa</b>	Megapascal
<b>mpy</b>	Milhar por ano
<b>mV</b>	Milivolt
<b>Ni</b>	Níquel
<b>O</b>	Oxigênio
<b>P</b>	Posição
<b>Pb</b>	Chumbo
<b>pH</b>	Potencial hidrogeniônico
<b>ppm</b>	Partes por milhão
<b>Pt</b>	Platina
<b>Q</b>	Capacitância interfacial
<b>r</b>	Raio
<b>R<sub>ct</sub></b>	Resistência à transferência de carga
<b>R<sub>f</sub></b>	Resistência da camada superficial
<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>Sn</b>	Estanho
<b>Sr</b>	Estrôncio
<b>SRC</b>	Super-resfriamento constitucional
<b>t</b>	Tempo
<b>T</b>	Temperatura
<b>T<sub>α</sub></b>	Temperatura da fase α rica em alumínio
<b>T<sub>e</sub></b>	Temperatura eutética
<b>Ti</b>	Titânio
<b>T<sub>L</sub></b>	Temperatura <i>liquidus</i>
<b>t<sub>L</sub></b>	Tempo local da interface sólido/ líquido
<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>f</sub></b>	Temperatura de fusão
<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>Zn</b>	Zinco
<b> Z </b>	Módulo de impedância
<b>α</b>	Alfa
<b>β</b>	Beta
<b>χ<sup>2</sup></b>	Qui-quadrado
<b>δ</b>	Deformação à fratura
<b>ΔT<sub>v</sub></b>	Superaquecimento
<b>ε<sub>r</sub></b>	Constante dielétrica do filme passivo
<b>ε<sub>0</sub></b>	Permissividade elétrica do vácuo
<b>φ</b>	Constante de fase
<b>γ</b>	Gama
<b>λ</b>	Espaçamento microestrutural

$\lambda_1$	Espaçamento dendrítico primário
$\lambda_2$	Espaçamento dendrítico secundário
$\lambda_{Si}$	Espaçamento interfásico do Si
$\mu\text{m}$	Micrometro
$\mu\text{m}^2$	Micrometro quadrado
$\mu\text{A}$	MicroAmpère
$\theta$	Teta
$\rho$	Densidade
$\sigma_y$	Limite de escoamento
$\sigma_u$	Limite de resistência à tração
$\Omega$	Ohm

## 1 INTRODUÇÃO

O uso de ligas de alumínio em aplicações industriais vem aumentando nas últimas décadas e projeções preveem que a demanda global por alumínio dobrará até 2050 [1, 2]. A combinação única de propriedades, incluindo baixa massa específica, resistência, durabilidade e reciclabilidade deste elemento, o torna peça fundamental para um futuro sustentável. O alumínio é um material infinitamente reciclável, e hoje, cerca de 75% de toda sua produção (quase 1,5 bilhão de toneladas) ainda está em uso [1, 3]. A reciclagem de alumínio tornou-se “sustentável” graças ao aumento da variedade de sucatas de ligas de Al. Tendo em mente que o consumo desse elemento aumenta enquanto as matérias-primas necessárias na produção do mesmo se tornam raras na crosta terrestre, as operações de reciclagem tendem a ser centrais [4, 5].

De acordo com Gaustad *et al.* [6, 7], a avaliação da reciclabilidade de uma liga depende dos tipos de sucatas disponíveis para os produtores, das composições químicas relacionadas a essas sucatas e da própria especificação da liga. As sucatas utilizadas na produção de ligas de alumínio, apresentam faixas típicas de limites máximo ou mínimo composicionais, ou seja, para o processo de fundição sob pressão, a liga 380 (alta concentração de solutos) contém até 3-4% de Cu, 2% de Fe e 3% de Zn podendo ser usadas sucatas mais contaminadas; enquanto a liga 356 (baixos teores de soluto) usada em moldes permanentes/areia é composta de pelo menos 0,25% de Cu, 0,6% de Fe e 0,35% de Zn, devendo ser usadas sucatas com menores teores de elementos de ligas.

O uso otimizado de sucatas é um desafio para produzir ligas a partir de recursos secundários, o que pode proporcionar economia de energia e custos [1, 6]. As ligas Al-Si fundidas, por exemplo, podem acomodar uma variedade de elementos de liga conforme seus limites de impureza e, mesmo assim, possuir aplicações no setor automobilístico [8]. No entanto, o mais importante é que o teor de Fe na liga Al-Si seja o mais baixo possível [9], evitando a presença deletéria das fases contendo Fe. A contaminação por ferro ocorre a partir da adição dessas sucatas que contêm níveis mais altos de Fe em banhos de metal primário.

Durante a solidificação, a presença de Fe nas ligas Al-Si, acima do teor crítico, promove a formação da chamada fase  $\beta$ -AlFeSi. Estudos [10] revelam que existe um teor crítico de Fe que está diretamente associado à concentração de silício (Si) na liga. Teores de 5%, 7%, 9% e 11% em peso de Si, nas ligas Al-Si-Fe, comportam os respectivos níveis máximos aceitáveis de Fe que são: 0,35%, 0,5%, 0,6% e 0,75% em peso. As características em forma de agulha ou placa na microestrutura são responsáveis por reduzir a resistência mecânica e a ductilidade da liga [11–13]. Esses intermetálicos, duros e quebradiços, apresentam baixa coesão com a matriz rica em Al [14]. O controle da morfologia e da fração dos intermetálicos AlFeSi é considerado essencial para a melhoria das propriedades mecânicas de ligas Al-Si contendo Fe [15–17].

Algumas alternativas do setor para aumentar o uso de sucatas na produção de ligas de Al incluem: 1. Manipular a morfologia, tamanho e distribuição dos intermetálicos AlFeSi; 2. Aumentar os limites das ligas em relação à concentração de impurezas; 3. Projetar usos alternativos e viáveis economicamente aos componentes destinados às sucatas; ou 4. Minimizar a produção de Al primário. Neste contexto, uma das alternativas é foco desse trabalho de Doutorado, visando o controle microestrutural e dos intermetálicos por meio da adição de elementos de liga.

Além do controle da formação dos intermetálicos, a compreensão dos efeitos da cinética de solidificação na estrutura dendrítica das ligas Al-Si modificadas com elementos de adição também merece atenção. O crescimento dendrítico depende fortemente das variáveis térmicas de solidificação (velocidades de crescimento sólido/ líquido e taxas de resfriamento). Menores espaçamentos dendríticos promovem uma distribuição mais uniforme das segundas fases. Isso favorece não só o desempenho do material no estado bruto de fusão, mas reduz o tempo de homogeneização nos processos de pós-tratamentos térmicos [18, 19]. Alguns trabalhos mostram a influência da taxa de resfriamento de solidificação na neutralização da fase  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi. O processamento via solidificação rápida reduz o tamanho e modifica a morfologia desses intermetálicos ricos em Fe. As ligas de alumínio com alto teor de Fe apresentaram uma melhora significativa na ductilidade após os processamentos

termomecânicos [14, 20, 21]. O aumento da ductilidade está relacionado principalmente à morfologia arredondada dos intermetálicos, bem como à sua melhor coesão com a matriz  $\alpha$ -Al. Para essas ligas forjadas, as fases secundárias homogeneamente distribuídas atuam como eficientes núcleos de fixação inibindo a propagação de trincas.

Taylor e coautores [10, 22] revelaram uma série de fases que podem se formar em função do soluto/impureza. Para ligas binárias Al-Fe (ausência de Si), é observada a formação das fases  $Al_3Fe$  (equilíbrio) ou  $Al_6Fe$  (metaestável). Se o Si for adicionado, a fase hexagonal  $\alpha$ - $Al_8Fe_2Si$  e a fase monoclinica /ortorrômbica  $\beta$ - $Al_5FeSi$  devem prevalecer. A proporção das fases contendo Fe (principalmente a fase  $\beta$ ) pode aumentar com o aumento do teor de Fe. Quanto maior a quantidade de intermetálicos presentes, menor será a ductilidade. Outra fase portadora de Fe pode se desenvolver na presença de manganês (Mn) e Si, que é a fase cúbica  $Al_{15}(Fe, Mn)_3Si_2$ . Fases menos comuns podem se formar quando outros elementos estão presentes, como níquel (Ni), cobalto (Co), cobre (Cu) e berílio (Be). Por outro lado, elementos como magnésio (Mg), Mn, titânio (Ti) e boro (B) são comumente usados como adições às ligas de Al-Si. Isso se justifica em função da busca por melhorias nas propriedades [23, 24].

A adição de elementos de liga para controle de intermetálicos foi realizada em alguns estudos da literatura. Sha e coautores [25] adicionaram 0,3%, 0,7%, 0,9% e 1,05% de Co para produzir quatro diferentes ligas hipereutéticas Al-20%Si-2%Cu-1%Ni-0,7%Fe. Como resultado, eles observaram uma espécie de neutralização da fase deletéria  $\beta$ , a partir da transição da fase acicular  $\beta$ - $Al_5(Fe, Ni)Si$  para a fase com formato de escrita chinesa  $Al_{15}(Fe, Co, Ni)_3Si_2$ . Além disso, verificou-se que o Co tem pouca influência na morfologia do Si eutético. A presença de 0,3% e 0,5% em peso de Ni na liga AlSi10MgMn com 1% em peso de teor de Fe demonstrou modificar a microestrutura, bem como influenciar positivamente tanto a resistência à tração quanto o alongamento. O comprimento das agulhas à base de Fe na estrutura formada é menor que o observado para a liga não modificada [26]. A adição de Ni também desestabilizou a fase  $\beta$  contendo Fe em ligas fundidas Al-Si recicladas com 2% em peso de Fe [27]. Este comportamento pode ser observado mesmo para ligas hipoeutéticas, com teor

de 6% em peso de Si. Em ambas as investigações, a fase  $Al_9FeNi$  apareceu graças à adição de Ni como corretor de Fe.

Apesar de existirem alguns trabalhos que tratam da modificação de ligas Al-Si-Fe, estudos que verifiquem a eficiência de adições dos elementos Co e Ni no sentido de evitar/neutralizar a formação de fases indesejáveis contendo Fe ainda estão em estágios iniciais. Além disso, os efeitos da taxa de resfriamento na micromorfologia da matriz dendrítica rica em Al e na evolução microestrutural das ligas de Al-Si-Fe modificadas com esses elementos de ligas propostos não foram examinados até o momento. Considerando que Cu, Fe e Zn são os principais elementos encontrados nas ligas recicladas Al-Si, ligas de alto teor de elementos de liga: Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn; e de baixo teor: Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn devem ser avaliadas assim como estas mesmas ligas modificadas com adições separadas de 0,5% e 0,7% de Co e Ni, respectivamente. O intuito é elaborar uma discussão apropriada sobre as eficácias das adições de Co e Ni em ligas com alto teor de Fe.

## 1.1 Justificativa

A literatura especializada em ligas secundárias Al-Si apresenta pouquíssimos estudos acerca da modificação com Co e Ni quanto às microestruturas brutas de solidificação, suas propriedades mecânicas e de corrosão. Estudos sistemáticos de solidificação em ligas Al-Si com teores de Fe, Cu e Zn modificados com adições de Co e Ni não foram ainda devidamente explorados. Neste sentido, a contribuição do presente Doutorado é a compreensão das interações entre parâmetros térmicos da solidificação transitória (taxa de resfriamento, velocidade de solidificação e gradiente térmico), espaçamentos dendríticos e/ou eutéticos gerados, frações e morfologias das fases contendo Fe e propriedades mecânicas e de corrosão decorrentes. Sem o efetivo conhecimento dos aspectos citados torna-se inviável qualquer compreensão dos efeitos modificadores nas ligas Al-Si contendo Fe.

Este trabalho visa ainda contribuir com a avaliação de alternativas para maior e melhor emprego de sucatas contaminadas com Fe na sequencia



produtiva das operações de fundição, com perspectiva de redução do consumo de Al primário. A contribuição nesse caso foca no controle microestrutural e das propriedades decorrentes por meio do entendimento da solidificação das ligas de interesse, contendo teores de Fe e de outros elementos compatíveis com sucatas industriais.

## **1.2 Objetivos**

O presente trabalho enfocou na caracterização microestrutural das ligas Al-7%Si e Al-8%Si contendo, respectivamente, baixos e altos teores de elementos de ligas Fe, Cu e Zn, além de modificações com Co e Ni. A partir dos processos de solidificação direcional transitória e de centrifugação, foram determinadas inter-relações experimentais tipo microestrutura-parâmetros térmicos de solidificação e microestrutura-propriedades mecânicas e de corrosão. Além disso, foram determinadas também as naturezas, morfologias e distribuições dos compostos intermetálicos presentes nas ligas, considerando tanto as ligas não modificadas quanto aquelas contendo Co e Ni..



## 2 REVISÃO DA LITERATURA

A produção de produtos metálicos envolve, necessariamente, o processo de solidificação em alguma etapa de sua fabricação. A solidificação de ligas metálicas se inicia pelo resfriamento do líquido abaixo da temperatura *liquidus* da liga. Por questões termodinâmicas, o super-resfriamento constitucional, resultante do gradiente composicional, é gerado para que ocorra o crescimento dos aglomerados sólidos no interior do líquido. Esta nucleação pode ou não ter a interferência de fatores externos, como por exemplo, a presença de um substrato para reduzir a parcela de energia livre associada à formação da interface sólido/líquido [18, 19, 28]. A taxa com que o calor latente é extraído e transferido ao sistema liga/molde tem relação direta com os parâmetros térmicos de solidificação [velocidade da fronteira sólido/líquido ( $V$ ), gradiente térmico ( $G$ ) e taxa de resfriamento ( $\dot{T}$ )].

Na prática, é usual que o vazamento do metal líquido em moldes ou lingoteiras seja realizado a uma temperatura acima da temperatura de transformação líquido/sólido para que o metal possa acomodar-se à geometria do molde antes do início da solidificação [18]. A troca de calor que ocorre durante o processo está intimamente ligada à rejeição de solutos ou solventes e causará efeitos na morfologia de crescimento e, conseqüentemente, no arranjo microestrutural do metal solidificado. A estrutura que se forma imediatamente após a solidificação determinará as propriedades do produto final.

### 2.1 Correlações entre Microestruturas e Variáveis Térmicas de Solidificação

Durante a solidificação de uma liga monofásica é possível verificar dois tipos de transições críticas que envolvem a interface sólido/líquido. Se a velocidade de crescimento de solidificação ( $V$ ) aumentar, a morfologia da interface sólido/líquido pode variar de planar > celular > dendrítica > celular > planar, conforme mostra a Figura 2.1. A primeira transição crítica em baixos valores de “ $V$ ” (velocidade acima da velocidade crítica,  $V_C$ ) está relacionada ao

limite de super-resfriamento constitucional (SRC), enquanto que a segunda (alto “V”, velocidade acima da velocidade absoluta,  $V_a$ ) está ligada ao limite de estabilidade absoluta [28, 29]. A Figura 2.1 apresenta o ciclo completo da variação morfológica da interface sólido/líquido da liga Al-2%Cu em função da velocidade de crescimento ( $V$ ), com gradiente térmico fixo. A magnitude deste parâmetro é diretamente proporcional ao grau de refinamento da estrutura. É importante observar que o aumento da velocidade (e da taxa de resfriamento) é acompanhado por um refinamento gradativo da microestrutura dendrítica [30]. A curvatura da protuberância ( $R$ ) diminui com o aumento da velocidade de crescimento ( $V$ ).

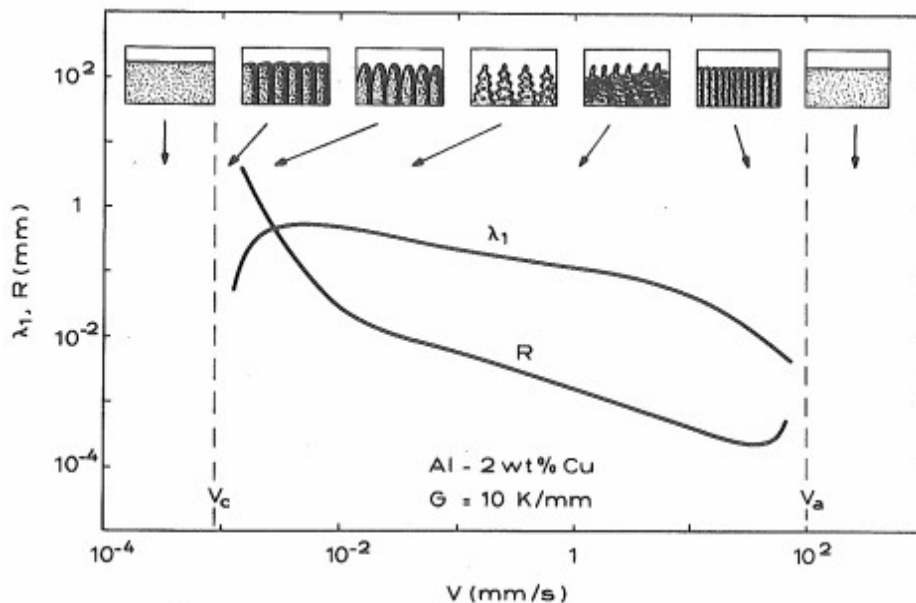


Figura 2.1 - Evolução morfológica da interface S/L em função da velocidade de crescimento  $V$  [30] com gradiente térmico,  $G$ , fixo. Nível de refinamento microestrutural representado pela curvatura  $R$  e espaçamento dendrítico primário  $\lambda_1$ .  $V_c$  é a velocidade crítica de baixa velocidade e  $V_a$  é a velocidade absoluta de alta velocidade.

Com base no diagrama acima, sabe-se que a microestrutura final da liga é muito dependente de sua composição e das condições de solidificação. Uma maneira prática e com aplicação direta para representar os efeitos das variáveis térmicas sobre a microestrutura consiste em quantificar a estrutura do produto

final a partir de medidas de espaçamentos intercelulares, interdendríticos e eutéticos. Esses, por sua vez, exercem uma influência significativa nas propriedades mecânicas e de corrosão associadas às estruturas brutas de solidificação. Microestruturas que apresentam pequenas ramificações entre células ou dendritas são caracterizadas pela distribuição homogênea de produtos segregados que tendem a favorecer a resistência mecânica [19]. Outros fatores como a morfologia, tamanho e distribuição de eventuais poros também podem interferir na resistência mecânica do material [18].

Sabe-se que os espaçamentos celulares ( $\lambda_c$ ) e dendríticos primários ( $\lambda_1$ ), secundários ( $\lambda_2$ ) e terciários ( $\lambda_3$ ) diminuem com o aumento da velocidade de solidificação ( $V$ ) e da taxa de resfriamento ( $\dot{T}$ ). Portanto, condições de solidificação que favoreçam a obtenção de amostras envolvendo amplas faixas de  $V$  e  $\dot{T}$  contribuem para a análise de diferentes aspectos microestruturais.

A microestrutura típica de uma liga hipoeutética de Al-Si solidificada por processos convencionais de solidificação apresenta predominantemente estruturas dendríticas. As fases primárias de  $\alpha$ -Al são envolvidas pelo constituinte eutético principal formado por Al ( $\alpha_{eut}$ ) e Si ( $\beta_{eut}$ ), conforme a Figura 2.2, sendo os crescimentos das fases do tipo não-facetado e facetado, respectivamente. Outras reações eutéticas secundárias e/ou terciárias podem ocorrer devido aos teores adicionados de outros elementos presentes na liga [31].

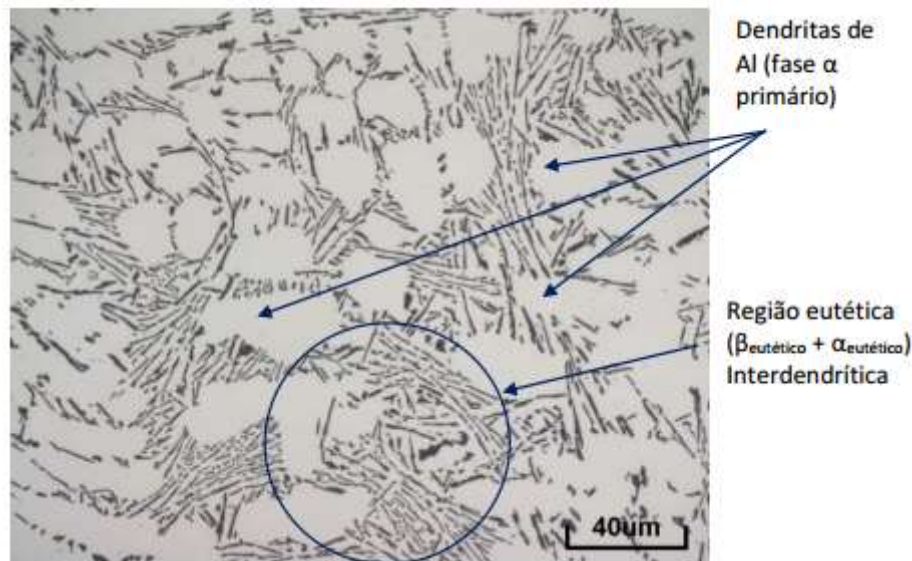


Figura 2.2 - Microestrutura óptica de uma liga Al-9%Si, em peso, com regiões dendrítica  $\alpha$ -Al circundadas pelo eutético Al+Si [32].

Ji *et al.* [33] verificaram que a taxa de resfriamento da solidificação pode afetar a nucleação e o crescimento das fases contendo Fe que constituem a microestrutura das ligas à base de Al. Além da influência nas fases portadoras de Fe, características como morfologias e dimensões da fase rica em Al e do Si eutético permanecem essenciais para o controle das propriedades mecânicas finais das ligas [34–37].

As estruturas brutas de fusão são constituídas, de modo geral, por grãos relativamente grosseiros e com alto nível de segregação [38]. As ligas de alumínio mais utilizadas em fundição apresentam eutéticos em formas de placas e compostos intermetálicos fragilizantes [39]. Estas partículas interrompem a continuidade da matriz induzindo à nucleação e crescimento de trincas quando submetidos às solicitações mecânicas [31]. Com objetivo de melhorar as propriedades, particularmente a ductilidade destas ligas, existem alguns tratamentos tradicionais utilizados em rotas de fundição. Processos de refinamento de grão, homogeneização e de modificação promovem melhorias microestruturais e conseqüentemente efeitos benéficos às propriedades mecânicas dos fundidos [40]. A Figura 2.3 mostra micrografias contendo diferentes morfologias do Si eutético formadas na liga 356. Devido ao uso de agentes modificadores de Si, as grandes placas paralelas podem ser

transformadas (Figura 2.3.A) em estruturas fibrosas finas (Figura 2.3.B) de silício do eutético principal.

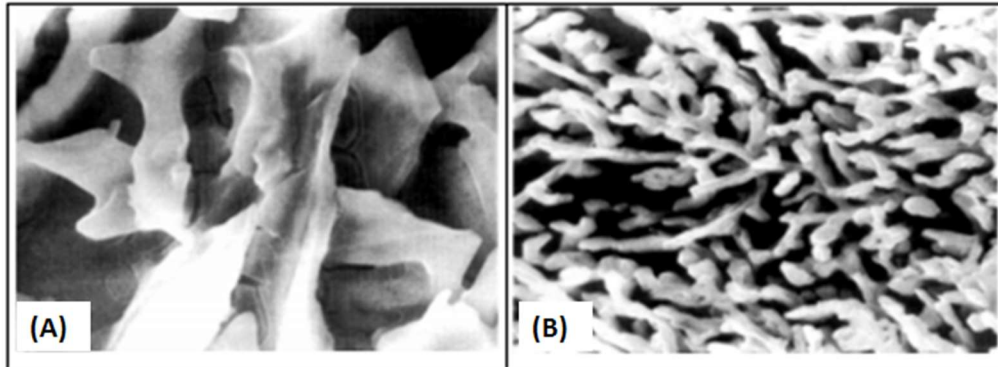


Figura 2.3 - Morfologias do eutético de silício (A) sem e (B) com tratamento de modificação em uma liga hipoeutética de Al-Si [41].

Por outro lado, processos que envolvem solidificação rápida ou intermediária podem promover uma melhoria significativa nas propriedades finais da liga metálica [42]. Isto ocorre devido ao refinamento e homogeneidade microestrutural intrínsecas do processo. Aumento da solubilidade sólida de impurezas na matriz e a formação de fases intermetálicas metaestáveis também podem ser verificados. Ligas Al-Si, do tipo 380 e 319, submetidas ao processo de conformação por spray [40] podem apresentar microestruturas com matrizes  $\alpha$ -Al homogêneas compostas por grãos equiaxiais circundados por partículas de Si nas regiões intergranulares, como pode ser visto na Figura 2.4.

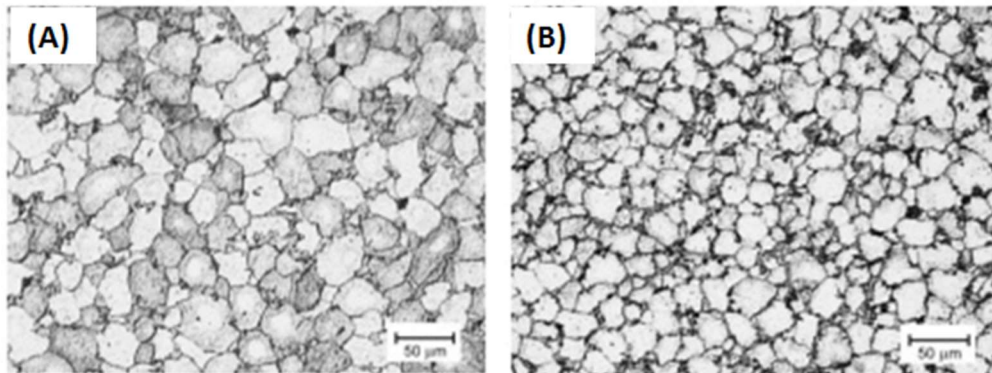


Figura 2.4 - Micrografias das ligas comerciais (A) 380 e (B) 319 conformadas por spray [40].

Jiang *et al.* [43] examinaram as propriedades da liga A356 produzida por fundição por espuma perdida (LFC), por fundição por gravidade (GC) e por fundição por moldagem em casca (EPSC). Foi demonstrado que os tamanhos da fase primária  $\alpha$ -Al e das partículas eutéticas de Si, bem como o espaçamento secundário dendrítico,  $\lambda_2$ , foram decisivos no controle das propriedades mecânicas finais.

Diversos trabalhos foram desenvolvidos com ligas base Al-Si no sentido de estabelecer a variação dos espaçamentos dendríticos  $\lambda$  em função de  $V$  e  $\dot{T}$  [44–48]. Alguns poucos trabalhos verificaram o efeito da adição de elementos na evolução dendrítica de ligas Al-Si-Fe [13, 49]. De um modo geral, a Tabela 2.1 apresenta esses estudos envolvendo as ligas solidificadas em regime transiente de solidificação e as respectivas leis de crescimento dendrítico derivadas. As adições de Fe e Fe/ Ni na liga Al-9% Si afetaram significativamente as microestruturas formadas. Canté e colaboradores mostraram que as ligas modificadas obtiveram maiores espaçamentos primários e menores secundários quando comparadas com a liga base Al-9% Si. Leis de potência do tipo  $-2/3$  caracterizaram as variações de  $\lambda_2$ , com as velocidades de solidificação,  $V$ , enquanto o expoente de  $-0,55$  foi capaz de representar todas tendências para  $\lambda_1$  e  $\lambda_c$ .



Tabela 2.1 – Relações experimentais (microestrutura-parâmetro de solidificação) para as ligas com e sem adições de elementos corretores. Os parâmetros microestruturais  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  e  $\lambda_C$  representam os espaçamentos dendríticos primário, secundário e celular, respectivamente. Taxas de resfriamento  $\dot{T}$  e velocidades de solidificação  $V$  correspondem aos parâmetros térmicos de solidificação.

Liga	Espaçamento microestrutural vs. Parâmetro de Solidificação	Leis de crescimento	Referência
Al-9% Si	$\lambda_1$ vs. $\dot{T}$	$\lambda_1 = 220 \dot{T}^{-0,55}$	Cruz et al., 2010 [44]
Al-9% Si-0,5% Fe	$\lambda_1$ vs. $\dot{T}$	$\lambda_1 = 358 \dot{T}^{-0,55}$	Canté et al, 2018 [13]
Al-9% Si-0,5% Fe-0,5% Ni	$\lambda_1$ vs. $\dot{T}$	$\lambda_1 = 358 \dot{T}^{-0,55}$	
Al-9% Si	$\lambda_2$ vs. $V$	$\lambda_2 = 22 V^{-2/3}$	Cruz et al., 2010 [44]
Al-9% Si-0,5% Fe	$\lambda_2$ vs. $V$	$\lambda_2 = 13,5 V^{-2/3}$	Canté et al, 2018 [13]
Al-9% Si-0,5% Fe-0,5% Ni	$\lambda_2$ vs. $V$	$\lambda_2 = 13,5 V^{-2/3}$	
Al-1%Mn-0,1%Fe	$\lambda_C$ vs. $\dot{T}$	$\lambda_C = 71 \dot{T}^{-0,55}$	Oliveira et al, 2019 [49]
Al-1%Mn-0,1%Fe-1%Ni	$\lambda_C$ vs. $\dot{T}$	$\lambda_C = 51 \dot{T}^{-0,55}$	
	$\lambda_1$ vs. $\dot{T}$	$\lambda_1 = 104 \dot{T}^{-0,55}$	

A rota alternativa de adição de elementos corretores em sucatas na obtenção de ligas secundárias de alumínio pode amenizar o efeito prejudicial das impurezas contidas nas ligas e matérias-primas e contribuir para ampliar o campo de aplicação das mesmas. O controle do espaçamento interdendrítico, a modificação morfológica do Si eutético e a redução do tamanho das fases intermetálicas afetam diretamente a resistência mecânica e a ductilidade dessas ligas.

## 2.2 Principais Intermetálicos Formados nos Sistemas Al-Fe e Al-Si-Fe

O ferro está sempre presente nas ligas de alumínio, seja pelo uso de ferramentas de aço durante a fabricação ou então seja por sua presença nos materiais utilizados na fusão [50]. Apesar desse elemento ser considerado uma

impureza não interessante em ligas Al-Si, visto a formação de sua fase deletéria  $\beta\text{-Al}_5\text{SiFe}$ , o ferro pode ser adicionado deliberadamente em outras ligas de alumínio para aumentar as suas propriedades mecânicas à alta temperatura [51]. Em ligas fabricadas por fundição sob pressão, a adição de até 1,5 % Fe favorece o destacamento do produto em relação à parede do molde [10, 22].

Em condições de equilíbrio, a solubilidade do Fe no Al é de, no máximo 0,03%, em peso (Figura 2.5A). A fase eutética de equilíbrio é o  $\text{Al}_3\text{Fe}$ , formada juntamente com a fase eutética  $\alpha\text{-Al}$  a 655 °C e na composição eutética 1,8 %Fe. No entanto, sob elevadas taxas de resfriamento, fases Al-Fe termodinamicamente metaestáveis podem ser formadas por apresentarem menores valores de super-resfriamento, como por exemplo a fase fibrosa  $\text{Al}_6\text{Fe}$ . A Figura 2.5B mostra a presença do composto intermetálico  $\text{Al}_3\text{Fe}$  nas regiões interdendríticas de uma liga de Al-1,5%Fe fundida em molde de areia [52]. Com resfriamento mais intenso ( $\dot{T} > 1 \text{ }^\circ\text{C/s}$ ), esse eutético pode ser substituído pelo eutético metaestável Al- $\text{Al}_6\text{Fe}$  com 2,8%p de ferro [50].

Os resultados obtidos por Goulart [35], com a solidificação de ligas Al-0,5, 1,0 e 1,5 %Fe em condições transientes, mostraram que o intermetálico  $\text{Al}_6\text{Fe}$  prevalece para velocidades da isoterma *liquidus*,  $V_L$ , e taxa de resfriamento,  $\dot{T}_L$ , acima de 0,7 mm/s e 1,5 K/s, respectivamente. A coexistência das fases  $\text{Al}_3\text{Fe}$  e  $\text{Al}_6\text{Fe}$  na mistura eutética deu-se para  $V_L < 0,7 \text{ mm/s}$  ou  $\dot{T}_L < 1,5 \text{ K/s}$ . Como as propriedades mecânicas são afetadas pelo tipo e distribuição das fases intermetálicas presentes nas ligas Al-Fe, o uso desta informação pode ser útil para otimização de processos de fundição.

Canté *et al.* [48] demonstraram que a adição de 1% de Ni, em peso, à liga Al-1%Fe permitiu o crescimento de partículas  $\text{Al}_9\text{FeNi}$  em forma de bastões em concordância com a fase  $\text{Al}_3\text{Fe}$ . O Ni induziu a formação desses intermetálicos ternários, reduzindo os efeitos prejudiciais do Fe. Como resultado, a liga ternária Al-Fe-Ni se apresentou mais resistente que a liga binária Al-Fe.

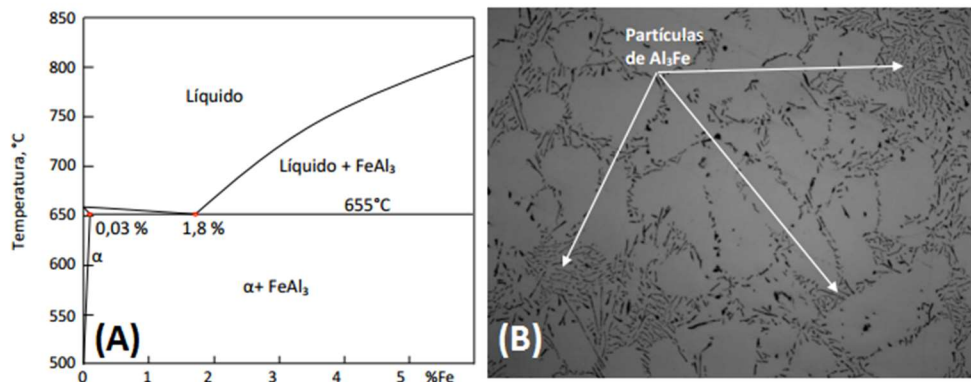


Figura 2.5 - (A) Diagrama de equilíbrio parcial do sistema Al-Fe [32] e (B) precipitados Al<sub>3</sub>Fe formados nas regiões interdendríticas [52].

Nas indústrias de fundição, uma grande parcela das ligas utilizadas corresponde às ligas Al-Si, devido, principalmente, às suas características de alta fluidez e baixo custo. O silício, quando adicionado ao alumínio, reduz a densidade da liga [53] e garante elevada dureza em uma matriz dúctil. O sistema binário Al-Si apresenta um eutético simples, formado em torno de 12,6% de Si, em peso, a 577 °C, conforme mostra diagrama da Figura 2.6.

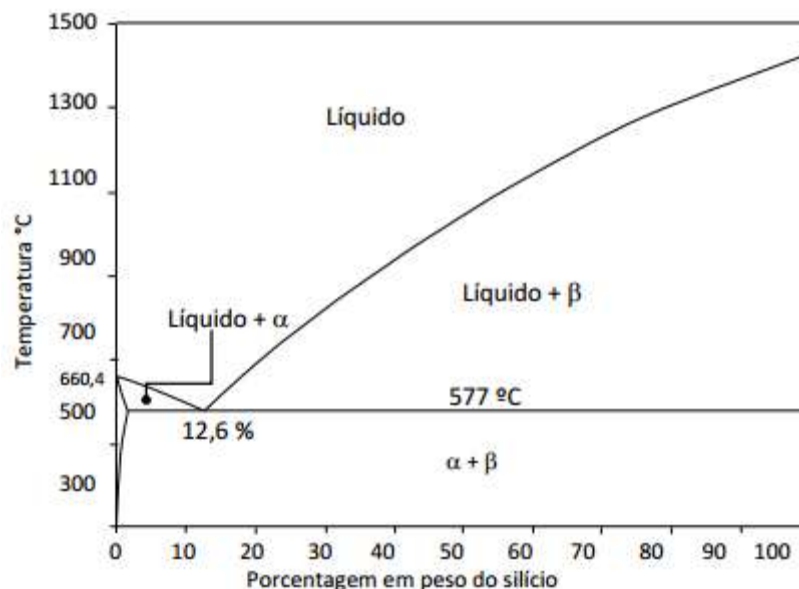


Figura 2.6 - Diagrama de fases em equilíbrio do sistema Al-Si [32].

A modificação de ligas Al-Si é uma prática comum na tentativa de melhorar suas propriedades mecânicas. Adições de estrôncio (Sr), por exemplo,

à liga A356 promovem um aumento na ductilidade até teores de 60 ppm deste elemento devido às modificações na morfologia do eutético. A presença de Mg nesta liga como elemento de liga, por sua vez, altera a morfologia de crescimento das partículas de Si eutético nas regiões interdendríticas e induz a formação de intermetálicos [54].

Estudos [41] prévios revelam que a liga Al-Si 380 solidificada sob diferentes condições apresenta a formação da fase  $\alpha$ ,  $\text{Al}_8\text{SiFe}_2$ , em forma de escrita chinesa (Figura 2.7A), à frente das dendritas de  $\alpha$ -Al, para  $\dot{T} < 0,2$  K/s ou nas regiões interdendríticas, para  $\dot{T} > 6$  K/s. Esta fase dificulta a propagação de trincas devido à complexidade de sua morfologia. De acordo com Hatch [55], duas fases ternárias do sistema Al-Si-Fe podem estar em equilíbrio com o Al: a fase  $\alpha$ ,  $\text{Al}_8\text{SiFe}_2$  e a fase  $\beta$ ,  $\text{Al}_5\text{SiFe}$ . Outras fases podem também ser formadas devido aos altos teores de silício ( $> 14\%$ ), a fase  $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{Fe}$ ; e de ferro ( $> 2\%$ ), fase  $\text{AlSi}_3\text{Fe}$ . A morfologia e o tamanho das fases ricas em Fe nas ligas de Al dependem, portanto, da composição da liga e das condições de solidificação [40]. Ao trabalhar com ligas secundárias de Al-Si deve-se levar em conta, portanto, os teores de Fe presentes no sistema, além das condições de resfriamento.

Gorny e colaboradores [56] realizaram uma revisão experimental do sistema Al-Si-Fe e suas relações com as fases formadas durante a solidificação sob diferentes condições. Avaliou-se as influências composicionais: teores de Si (2 – 12,6%) e Fe (0,05 – 0,5%); e térmicas de solidificação: taxas de resfriamento (0,1; 1; 5 e 50 K/s). A partir de uma fase primitiva  $\theta$ - $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ , duas fases intermetálicas foram observadas na microestrutura final:  $\alpha$ - $\text{Al}_8\text{SiFe}_2$  (hexagonal) e  $\alpha$ - $\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$  (monoclinica). Para todas as condições de solidificação, a fase  $\text{Al}_8\text{SiFe}_2$  foi formada. A reação peritética pode ocorrer para determinadas condições acima das taxas de resfriamento, onde a fase  $\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$  foi observada na estrutura solidificada.

As partículas da fase  $\beta$ ,  $\text{Al}_5\text{SiFe}$ , apresentam um efeito prejudicial nas propriedades mecânicas das ligas. As placas/ agulhas típicas da fase deletéria são formadas e responsáveis por acumular tensões na microestrutura em condições de solitação mecânica [57] além de aumentar a porosidade em ligas

de alumínio fundidas [22, 58, 59]. A Figura 2.7B mostra micrografias em MEV de placas  $\beta$ -AlSiFe presentes em uma liga Al-7%Si-1%Fe [52].

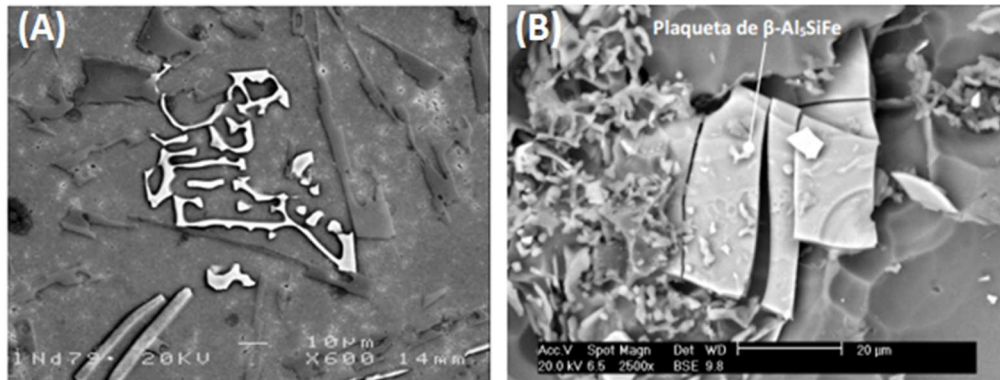


Figura 2.7 - Detalhes das morfologias das fases AlSiFe: (A)  $\alpha$ -Al<sub>8</sub>SiFe<sub>2</sub> em escrita chinesa [60] e (B) placas da fase  $\beta$ -Al<sub>5</sub>SiFe [52].

A fim de amenizar os efeitos das fases  $\beta$ -deletérias, algumas técnicas contribuem para modificar as morfologias dos intermetálicos formados. Alternativas, como dito anteriormente, consistem em aplicar uma alta taxa de resfriamento durante a solidificação da liga [56] ou então, adicionar elementos que estabilizem a fase  $\alpha$ -Al<sub>8</sub>SiFe, tais como, cromo (Cr), vanádio (V), cobalto (Co) e manganês (Mn) [61]. Trabalhos da literatura demonstraram que com a adição de 0,83 %p de Mn na liga 319 contendo 0,5 %p de Fe, as fases  $\beta$ -AlSiFe foram neutralizadas e substituídas pelas fases  $\alpha$ -Al<sub>15</sub>(Fe, Mn)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> formadas com duas morfologias distintas: poliedral e escrita chinesa [62]. As fases primárias apresentam formas poliedrais enquanto as do tipo escrita chinesa foram formadas apenas no final da solidificação [63].

Malavazi [32] verificou que as propriedades mecânicas também são significativamente afetadas pela adição de Mn. Adições crescentes deste elemento (0,1; 0,4; e 0,7 %p Mn) na liga Al-9%Si-0,8%Fe contribuem para aumentos nos limites de resistência à tração e redução do alongamento quando comparados com a mesma liga sem a presença de Mn. Este elemento induz o crescimento de intermetálicos quaternários com diferentes morfologias e distribuições, tornando-se uma fase com efeitos menos prejudiciais.

Um trabalho recente [64] avaliou que pequenas adições de cromo (0,25 e 0,40% Cr) afetam as variáveis de solidificação, elevando as taxas de resfriamento das ligas Al-3% e 7%Si-Fe. O refinamento microestrutural resultante promove uma melhoria nas propriedades mecânicas, como dureza e resistência à tração, das ligas com mesmo teor de Si. Maiores resistências ao desgaste foram verificadas para estruturas mais refinadas. A formação dos compostos  $\alpha$ -Al(Fe, Si)Cr inibiram os efeitos deletérios da fase Al-Fe-Si.

A Tabela 2.2 mostra um resumo dos principais intermetálicos formados nas ligas Al-Si-Fe com e sem modificação considerando diversos trabalhos da literatura.

Tabela 2.2 – Resumo de diversas ligas e intermetálicos formados que mitigaram os efeitos deletérios do Fe.

Liga	Processamento	Intermetálicos	Morfologias	Referência
Al-Si-Fe-Cr	Solidificação Direcional	$\alpha$ -Al(Fe, Si)Cr	Escrita chinesa	Rosso et al., 2022 [20]
Al-Si-Cu-Fe-Mn	Atomização	$\alpha$ -Al(Fe,Mn)Si	Poligonal	Otani et al., 2019 [62]
Al-Si-Cu-Fe-Mn	Moldes de Areia	$\alpha$ -Al <sub>13</sub> (Fe,Mn) <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	Escrita chinesa	Hwang and Kaufman, 2008 [64]

### 2.3 Sucatas Industriais de Al

Embora o presente Doutorado tenha foco na solidificação e controle microestrutural de ligas base Al-Si contaminadas com Fe e modificadas com elementos estratégicos, vale a pena destacar a importância desse tema no sentido de desenvolver novas sucatas para abastecer o setor de Al secundário. Esta subseção é dedicada, portanto, ao maior entendimento do setor de sucatas de Al.

As composições médias em porcentagem em peso para várias formas de sucatas podem ser encontradas nas 'informações suplementares' de Gaustad *et al.* [6]. De acordo com esta notação, as sucatas podem ser classificadas conforme a quantidade de elementos de liga presentes em sua composição.

Algumas sucatas automotivas, por exemplo, possuem grandes quantidades de elementos de ligas, como os fundidos misturados (0,9% Fe / 2,6% Cu / 0,9% Zn), resíduos automotivos (0,9% Fe / 2,6% Cu / 0,9% Zn) e radiadores de automóveis (0,6% Fe / 30,0% Cu). Outras sucatas, por sua vez, apresentam baixos teores de liga, como as ligas extrudadas de alumínio (0,4% Fe / 0,15% Cu / 0,2% Zn). Outras sucatas industriais tais como as embalagens de latas de bebidas (0,4% Fe / 0,15% Cu / 0,04% Zn) e as folhas de alumínio (0,6% Fe / 0,6% Cu / 0,3% Zn) apresentam também baixos teores de elementos de liga. Além disso, sucatas provenientes do setor de construção, como tapumes de edifício, podem conter 0,45% de Fe; 0,15% de Cu e 0,15% de Zn. Considerando que Cu, Fe e Zn são as principais impurezas encontradas nas sucatas para Al-Si secundário, um aspecto importante que precisa ser levado em conta após análise dos dados fornecidos acima, é, que, além da presença deletéria das fases contendo Fe, os efeitos das fases contendo Cu e Zn nas propriedades mecânicas finais devem ser considerados.

O processo de produção do Alumínio (Al) pode ser operado através de dois sistemas distintos: Al primário ou secundário. Devido à escassez de minério de bauxita, a reciclagem de produtos de Al tornou-se uma iniciativa sustentável promissora [12, 65]. A China não é apenas o maior consumidor de Al, mas também o país com a maior estrutura produtiva desse minério. Para os pesquisadores, a era da reciclagem começou em 2020 e suas projeções revelam que, a partir de 2050, a capacidade de produção e armazenamento do Al secundário será superior à do Al primário [66].

De acordo com os dados de um relatório recente do Instituto Internacional de Alumínio [2], o crescimento da demanda de alumínio na próxima década atingirá o pico de 119,5 milhões de toneladas. As políticas de descarbonização e a adoção de energias renováveis e veículos elétricos são grandes oportunidades para a indústria do Al [3, 67, 68]. Cerca de 75% do aumento da demanda absoluta por Al virá dos setores de Transportes (35%), Elétrico (16%), Construção (14%) e Embalagens (10%), conforme mostra a Figura 2.8.

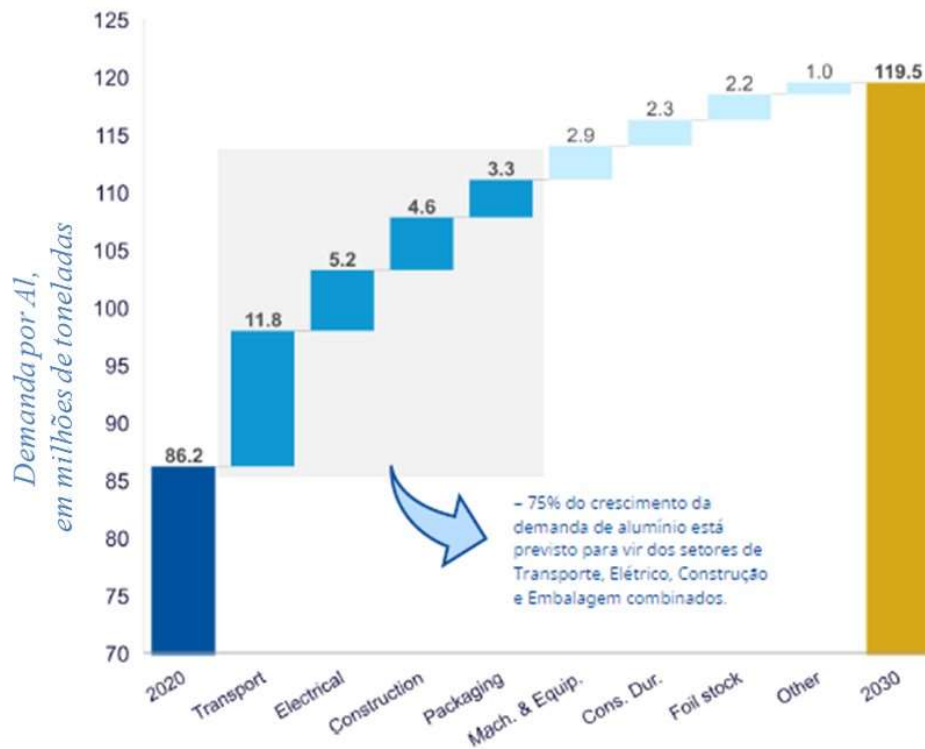


Figura 2.8 - Consumo de produtos semi-acabados de Al por setor, 2020 vs. 2030 [2].

O alumínio e suas ligas podem ser reciclado várias vezes sem perda de propriedades. Em 2019, a indústria do Al produziu um total de 33 milhões de toneladas de Al reciclado. Cerca de 61%, desse volume, são resultados de produtos pós-consumo como latas de Al e componentes de veículos em fim de vida [1]. A Tabela 2.3 apresenta a disponibilidade global de sucatas pós-consumo por setores. Peças fundidas de veículos e latas de bebidas em fim de vida continuam a ser algumas das maiores fontes até 2050.



Tabela 2.3 - Mapeamento da disponibilidade global de sucatas à base de Al pós-consumo por setores em 1.000 toneladas [1].

Liga	Fonte	2000	2019	2050
Forjadas	Construção	197	670	2493
	Automotiva	141	434	2473
	Aeroespacial	29	70	219
	Transporte	267	488	904
	<b>Latas de bebida</b>	<b>1973</b>	<b>4067</b>	<b>7519</b>
	Folhas	291	1272	1915
	Máquinas/ Equipamentos	105	341	1815
	Elétrico	121	274	1414
	Bens-de-consumo duráveis	257	768	4309
Extrudadas	<b>Construção</b>	<b>373</b>	<b>2488</b>	<b>13832</b>
	Automotiva	112	383	1662
	Aeroespacial	11	30	95
	Transporte	251	480	1423
	Máquinas/ Equipamentos	101	277	1033
	Elétrico	77	246	2303
	Bens-de-consumo duráveis	138	422	1516
Fundidas	Construção	23	60	156
	<b>Automotiva</b>	<b>1329</b>	<b>4065</b>	<b>8129</b>
	Aeroespacial	3	11	33
	Transporte	110	344	2013
	Máquinas/ Equipamentos	93	223	702
	Elétrico	106	184	335
	Bens-de-consumo duráveis	119	383	1800
Outros	Construção	3	7	13
	Automotiva	17	105	537
	Transporte	22	43	116
	Máquinas/ Equipamentos	4	7	6
	Cabos	433	1024	2857
	Bens-de-consumo duráveis	2	4	9
Total		7.000	20.000	64.000

O Brasil compõe os cinco mercados-chaves em reciclagem de latas de alumínio, ao lado da China, Europa, Japão e EUA. Juntos, representam aproximadamente 70% do mercado global de latas de alumínio, 70% do mercado de garrafas PET e 50% do mercado global de recipientes de vidro. Um recente estudo [3] analisou a circularidade (economia circular) desses três materiais para bebidas – alumínio, vidro e plástico. Os dados mostram que hoje mais de 70% do material usado em latas de alumínio é reciclado em novos produtos. Enquanto

que as garrafas de vidro (34%) e plástico (40%) acabam em aterros sanitários devido à baixa taxa de reciclagem.

No Brasil, o programa de reciclagem foi iniciado em 1991 e envolve governo, sociedade e iniciativa privada, com um viés sócio-econômico e ambiental. Em 2021, 98,7% das latas de alumínio para bebidas foram recicladas [69]. O setor mantém o índice de reciclagem acima de 95% nos últimos 10 anos, evitando a emissão de 16 milhões de toneladas de gases de efeito estufa e o consumo em até 70% de energia elétrica ao longo de todo ciclo de vida da lata de bebida [69].

A produção de Al corresponde a 15% de toda a emissão de gases de efeito estufa (GEE) no setor industrial. Isso representa aproximadamente 3% da emissão de GEE mundial [68]. Segundo as exigências da Agencia Internacional de Energia [1], as indústrias de alumínio deverão reduzir as emissões globais de GEE em 80% até 2050. A Figura 2.9 apresenta uma proposta para atender às necessidades sustentáveis (reduzir as emissões de GEE) frente à crescente demanda por produtos de Al.

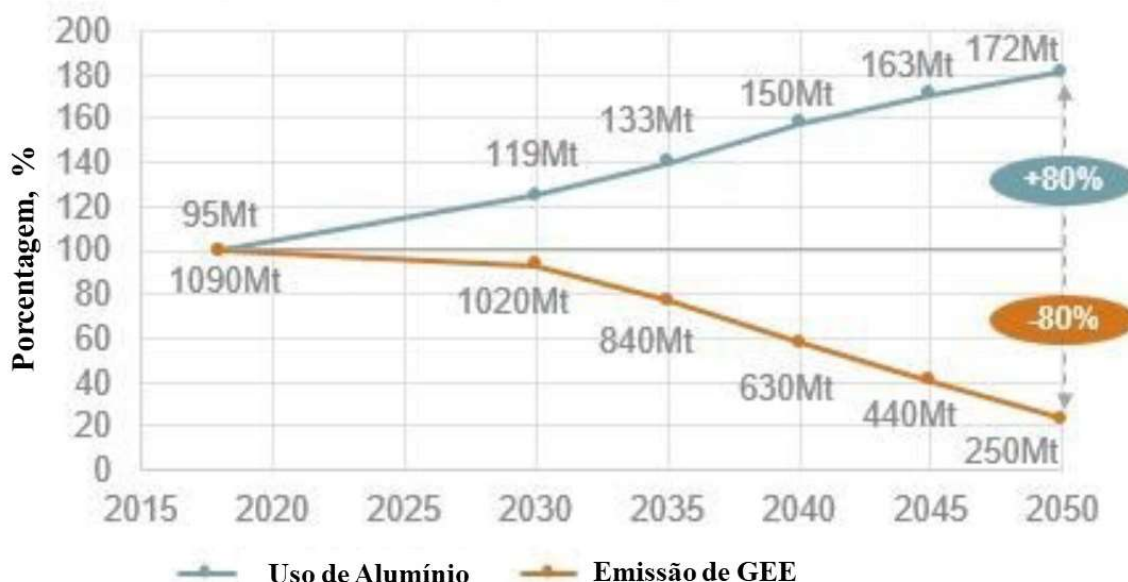


Figura 2.9 - Previsão do uso de alumínio e emissão de GEE (CO<sub>2</sub>) em concordância com diretrizes da Agencia Internacional de Energia [1].

### 2.3.1. Processos de Fusão em operações de reciclagem

A reciclagem de materiais consiste em um conjunto de técnicas e processos industriais que permitem a reutilização do produto descartado. O fluxo básico de operações industriais das sucatas de Al está descrito na Figura 2.10. Após o descarte, as centrais de reciclagem preparam e comercializam as sucatas para as indústrias de fundição [70]. Elas por sua vez, transformam este material e o inserem no mercado sob a forma de ligas normalizadas. O Al reciclado é um produto de várias formas de sucata, como novas sobras de produção, escórias ou mesmo produtos de Al em fim de vida obsoletos. A composição química final do material determinará em qual setor da indústria ele será reutilizado [12, 71].

O custo de produção do alumínio secundário é elevado e está relacionado a fatores como, principalmente, logística, disponibilidade e qualidade das matérias-primas. O produto derivado é tão competitivo quanto o produto obtido pelo método convencional do alumínio primário e alcança 37% dos níveis de reciclagem no Brasil [72]. A economia de energia elétrica com a reciclagem é da ordem de 95% quando comparado à produção de alumínio primário por refino eletrolítico.

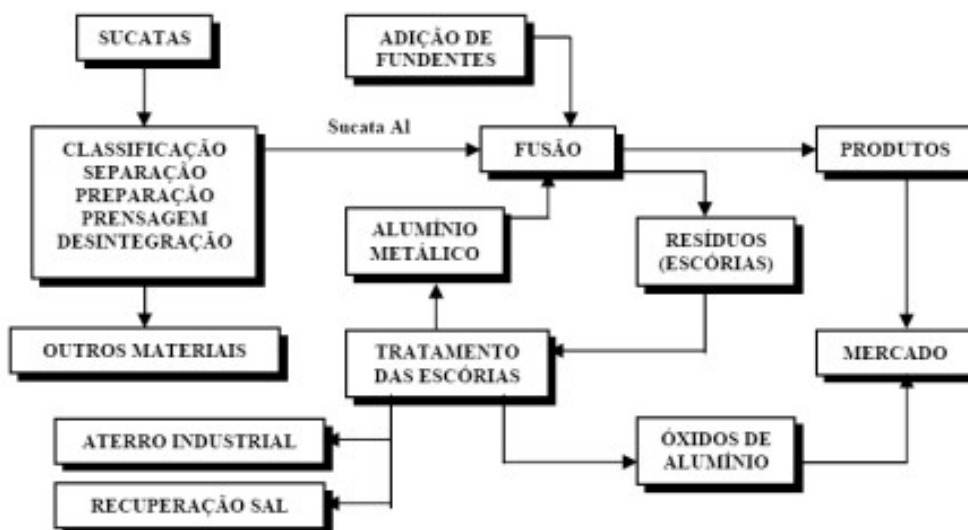


Figura 2.10 - Fluxo de operações industriais do alumínio secundário [70].

A fundição é um processo crítico na reciclagem de ligas de Al e esta operação exige um controle rígido de processo. Durante a fusão, reações químicas ocorrem entre os possíveis combustíveis utilizados nos fornos de fusão e o metal fundido. O contato oxidante com a atmosfera do forno promove a formação de uma camada espessa de óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), escória, acima de 700 °C e representa uma perda efetiva de matéria-prima, dependente do tipo de combustível [73]. Dois fatores que afetam a oxidação do alumínio metálico são a temperatura e a área específica. Maiores perdas ocorrem quanto menores forem as espessuras das sucatas [74]. Estudos revelam o efeito da temperatura do banho durante a aplicação de fluxos escorificantes. O refino das ligas fundidas de Al tornou-se eficaz para tratamentos em torno de 740 °C [75]. Os procedimentos de escorificação à massa fundida otimizam o processo de separação metal/escória e melhoram o rendimento obtido na reciclagem de Al [76].

Os fornos mais utilizados na reciclagem são do tipo rotativos e apresentam vantagens na transferência térmica do banho metálico por condução às paredes do forno, melhorando o rendimento térmico [74]. O uso de fluxo salino, de 30 a 40%, em peso da carga total do forno, é necessário para prevenir excessivas perdas e atuar como agente nucleante do metal líquido. Novas tecnologias foram implementadas a fim de alcançar melhores desempenhos e produtividade.

Fornos rotativos com melhores rendimentos apresentam novos sistemas de controles de queima e chama [77], outros utilizam combustíveis mais leves (GLP ou GNV). Ambas as variáveis, ambiente e tipo de fonte de energia que alimentam o forno, afetam no processo de reciclagem e devem ser considerados. De acordo com as informações obtidas do processo industrial, o rendimento máximo na reciclagem de latas de Al a partir de fornos a combustão ar/carvão (55%) é superior aos que utilizam ar/óleo ou gás (60%) [76, 78]. No Brasil, foi desenvolvido um forno com tocha a plasma que permite maior eficiência e aporte térmico, projetado para recuperar o alumínio agregado aos materiais multicamadas e às escórias [78].

Outra alternativa para a reciclagem do alumínio é o uso de fornos elétricos à indução. Essa alternativa é considerada uma fonte “limpa” com pouca emissão de gases resultantes da queima de combustíveis e dos seus impactos sobre a atmosfera [76]. Esse equipamento destaca-se por reduzir as contaminações por impurezas no metal fundido e conseqüentemente, melhora na qualidade do produto final. A homogeneização das ligas produzidas é mais eficiente devido ao efeito eletromagnético presente. Valentim e Oliveira [79] verificaram altos índices de recuperação dos materiais fundidos em um forno elétrico à indução, de 88,6% a 96,5%. O rendimento do processo depende do tipo de sucata empregado na fusão.

Estudos [76] avaliaram a qualidade metalúrgica do Al recuperado obtido por duas diferentes vias. O material reciclado a partir de fornos elétricos a indução apresentou melhores rendimentos em comparação com a qualidade e quantidade do alumínio recuperado em fornos à combustão (método convencional industrial). Essa sucata então poderá ser reinserida no ciclo produtivo, como, por exemplo, no setor de embalagens, mediante a pequenos ajustes composicionais. Todavia, em aplicações que exigem um melhor desempenho mecânico (setores de transporte e construção civil), deve-se evitar a presença excessiva de Fe contida nas ligas secundárias devido aos efeitos prejudiciais nas propriedades do produto final [33]. As técnicas de remoção de Fe do banho metálico não são economicamente viáveis, limitando o uso de ligas recicladas ao setor de fundição [71][19]. No entanto, uma possível alternativa para mitigar os efeitos nocivos seria modificar a morfologia e a natureza das partículas ricas em Fe alterando a composição química das ligas.

## **2.4 Uso de Elementos Corretores e Efeitos Decorrentes**

Pequenas quantidades de elementos de ligas são intencionalmente adicionadas a um metal com intuito de melhorar as propriedades dos materiais secundários. Entretanto, essas modificações podem contribuir para a formação de óxidos não desejáveis, afetando diretamente os comportamentos finais das peças. Em geral, as sucatas de Al possuem diversos elementos presentes em

suas composições, tais como Fe, Cu, Zn, Mn e em menor proporção Ni, Cr, Pb, Li e Ti [67]. De acordo com Carvalho [80], a presença do Mn tem um efeito neutro na taxa e na formação de óxidos. Em contrapartida, mínimas adições, em ppm, de Pb e Li podem causar aumento significativo de óxidos. Teores inferiores a 0,04 %p de Ti, por sua vez, atuam como refinador de grão, promovendo a formação de estruturas finas e homogêneas [81]. Estudos revelam que as tintas utilizadas nos corpos das latas para bebidas prejudicam a reciclagem dessas ligas por conter Ti em sua composição. Tratamentos prévios para remoção da pigmentação tornam o processo de recuperação 15% mais eficiente.

Modificações de sucatas Al-Si com Cr parecem afetar diretamente a resistência mecânica da liga. Adições de até 1 %p de Cr à liga Al-7%Si-0,3%Mg proporcionam melhorias na resistência à tração e no alongamento específico, conforme a Figura 2.11. A combinação de Cr e Mn adicionados às ligas secundárias de Al pode contribuir positivamente para formação de partículas mais dúcteis na matriz [10]. Entretanto, em teores elevados, o combinado reduz a fluidez da liga. Rooy [82] propõe que as quantidades de Mn não excedam a metade do teor de Fe da liga.

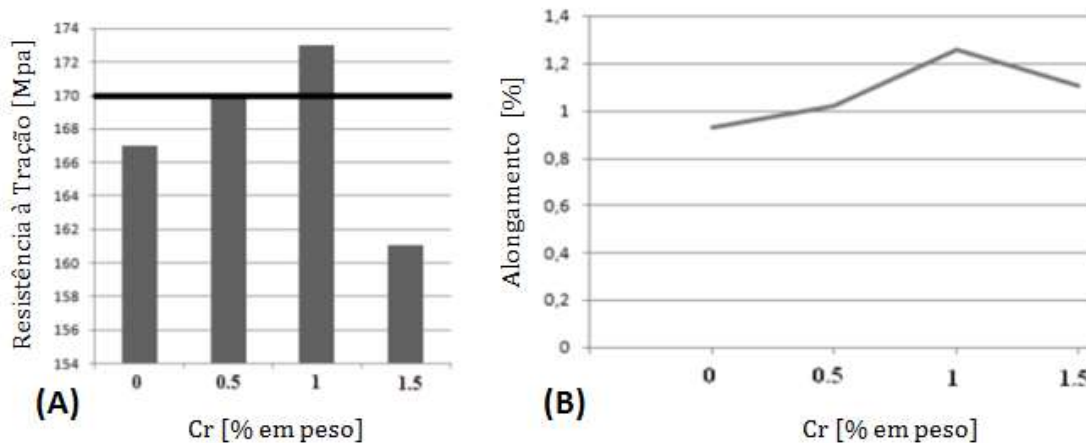


Figura 2.11.- Evolução do efeito do Cr no (A) limite de resistência à tração e no (B) alongamento específico da liga Al-7%Si-0,3%Mg [83].

Pouco se sabe sobre os efeitos do Co e Ni nas ligas recuperadas. Sha *et al.* [25] verificaram que as adições de Co são mais eficazes que as adições de Mn, devido à presença de menores frações de fases deletérias de Fe nas ligas

modificadas. Além de atuar como neutralizante, o Co auxilia na resistência mecânica de ligas Al-Si submetidas a altas temperaturas. Trabalhos prévios revelaram que adições de Ni também contribuem para melhoria nas propriedades mecânicas de ligas Al-Si-Fe. Neste caso, amostras de ligas Al-Si-Fe-Ni apresentaram limites de resistência à tração superiores àqueles de ligas Al-Si-Fe sem adição de Ni solidificadas nas mesmas condições [13].

O Ni pode melhorar a ductilidade das ligas Al-Si, agindo como um corretor de Fe [84]. Para isso, ele modifica uma das formas deletérias das fases contendo Fe (plaquetas e agulhas) em um tipo menos prejudicial (escrita chinesa), conforme mostrado na Figura 2.12[84].

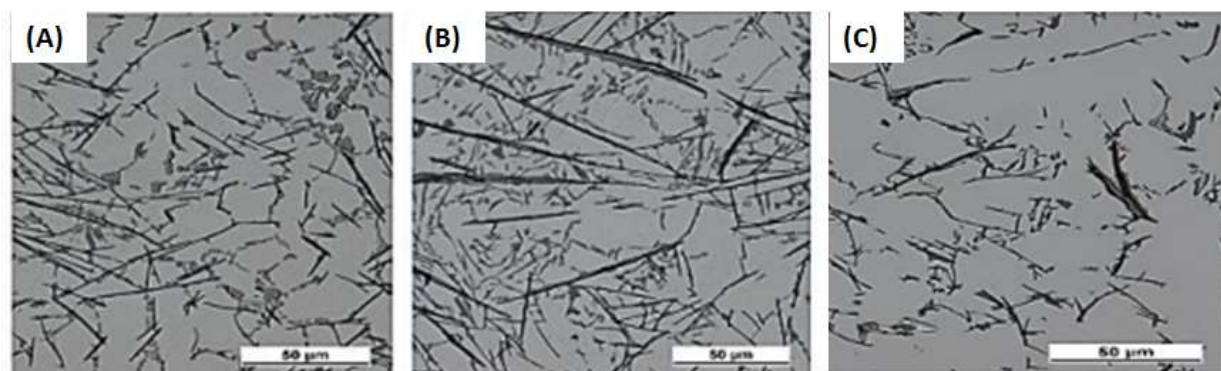


Figura 2.12 - Adições de (A) 0,5%, (B) 1% e (C) 1,5%, em peso, de corretor de Fe (liga  $AlNi_{20}$ ), modificando a microestrutura da liga Al-7%Si-0,3%Mg [84].

O Co é geralmente considerado como o elemento que pode não apenas neutralizar o efeito do Fe, mas também promover as propriedades mecânicas de alta temperatura das ligas de Al-Si. Ele tem ação semelhante ao Mn, porém é considerado um melhor inibidor que este, pois não combina com Si, formando menor fração de fases deletérias contendo Fe [25]. Em ligas hipereutéticas Al-Si contaminadas com Fe, as morfologias dos intermetálicos formados de Al-Si-Cu-Ni-Fe-(xCo) foram demonstradas como sendo associadas com os diferentes teores de Co (Figura 2.13). As morfologias podem variar desde fases agulhadas longas,  $\beta-Al_5(Fe, Ni)Si$ , até fases do tipo escrita chinesa, granulares ou placas mais complexas,  $\alpha-Al_{15}(Fe, Co, Ni)_3Si_2$ , à medida que o teor de Co aumenta. As

microestruturas, via MEV, da liga Al-20Si-2Cu-1Ni-0,7Fe em peso podem ser verificadas em detalhes na Figura 2.13.

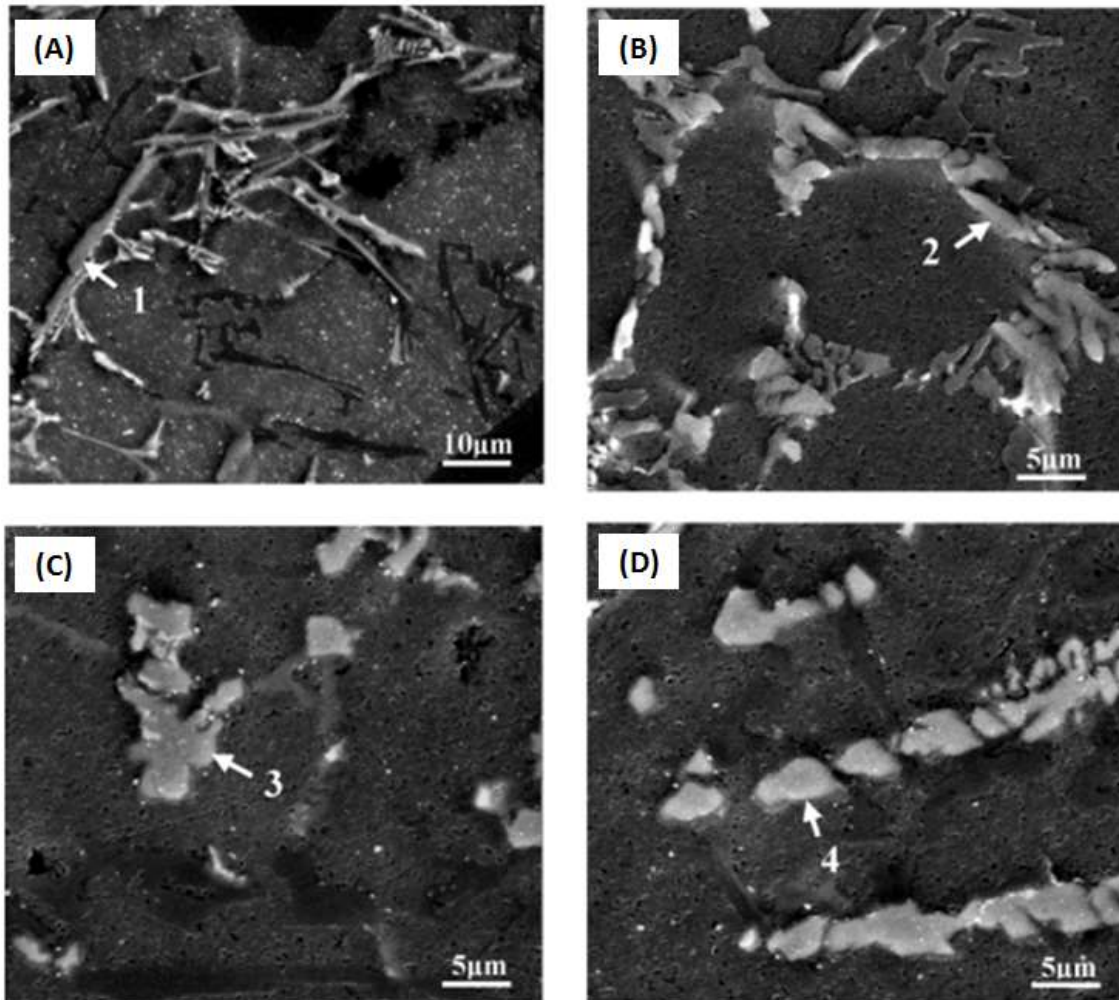


Figura 2.13 - Efeito das adições de (A) 0%, (B) 0,7%, (C) 0,91% e (D) 1,05% de Co nas morfologias dos compostos formados em ligas hipereutéticas Al-Si [25].

## 2.5 Efeitos de Cu e Zn nas ligas de Al-Si

Considerando que muitas das sucatas de interesse industrial contêm teores apreciáveis de Zn e Cu torna-se importante entender os efeitos destes elementos nas ligas Al-Si.



A Figura 2.14 apresenta a variação da solubilidade em função da temperatura para alguns elementos de liga no alumínio. De uma forma geral, o Al apresenta pequena solubilidade a esses solutos em temperatura ambiente, exceto para Mg e Zn [85]. Como consequência, de modo geral, o mecanismo de endurecimento por solução sólida é pouco efetivo comparado ao aporte por precipitação nestas ligas. Para o Cu e Si, as solubilidades máximas no alumínio são de respectivamente 5,7% e 1,5% em peso [23]. A adição de Cu promove a formação do intermetálico  $Al_2Cu$  e de solução sólida na matriz  $\alpha$ -Al, elevando a resistência mecânica da fase  $\alpha$ -Al [86]. A contribuição do Zn por sua vez, ocorre principalmente pela presença de soluções sólidas  $\alpha$ -Al e  $\eta$ -Zn, sendo a solubilidade máxima do Zn em alumínio de 82% a 382°C [23]. A adição deste elemento favorece a resistência mecânica e a corrosão da liga metálica [87].

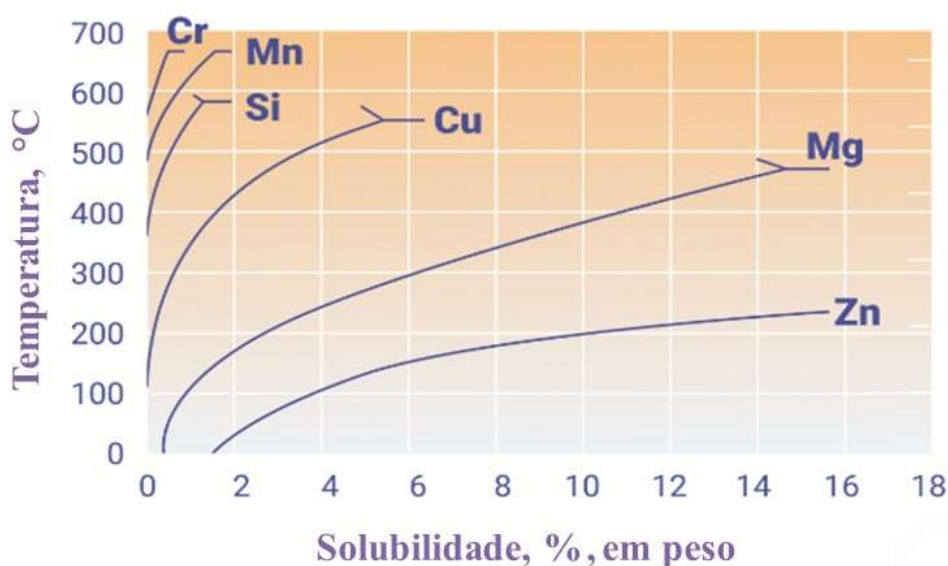


Figura 2.14 – Limites de solubilidade dos elementos em solução no Al [85].

Conforme mostra a Figura 2.14, o Cu, Mg e Zn apresentam elevada solubilidade no Al em altas temperaturas. Isso reflete o potencial dessas ligas para operações de tratamentos térmicos de endurecimento por precipitação. O endurecimento via tratamento térmico de solubilização e precipitação é o mecanismo responsável por favorecer altas resistências mecânicas nas ligas de alumínio [88]. As ligas fundidas são, frequentemente, submetidas à tratamentos térmicos e, portanto, apresentam maior tolerância à impureza quando

comparadas com as ligas forjadas. A Tabela 2.4 mostra a influência de alguns elementos de liga nas ligas fundidas de alumínio [68].

Tabela 2.4 – Influência dos elementos de liga nas ligas fundidas de alumínio [68].

Impurezas	Efeitos na liga e processamento
Cu	Reduz resistência à corrosão e soldabilidade
Fe	Forma fases deletérias
Zn	Promove a oxidação do líquido

As adições típicas de Cu, são da ordem de 0,8% a 4,0% em peso, e afetam tanto a estrutura eutética quanto os precipitados de Si nas ligas Al-Si [86, 88]. O Cu é o elemento de liga que apresenta o maior poder endurecedor nessas ligas [88]. O Cu e o Si apresentam, respectivamente, solubilidade mútua máxima de 4,5% e 1,1% no alumínio na temperatura eutética à 525°C [23]. Por isso, no sistema Al-Si-Cu, espera-se a formação da fase primária  $\alpha$ -Al, seguida da reação eutética binária univariante de  $\alpha$ -Al e Si, e por fim, a reação eutética ternária invariante de  $\alpha$ -Al,  $Al_2Cu$  e Si [89].

Donadoni e coautores [46] analisaram as adições de 3,0 e 4,5%p de cobre, em ligas de Al-11%Si. Após a solidificação das ligas em condições fora do equilíbrio, as microestruturas resultantes foram constituídas por uma matriz de  $\alpha$ -Al envolvida pelos microconstituintes eutéticos binário  $\alpha$ -Al + Si (região 1) e ternário de  $\alpha$ -Al +  $Al_2Cu$  + Si (região 2), conforme Figura 2.15. O aumento do teor de Cu (~50%), induziu a formação de eutéticos mais refinados. Nesse trabalho também se constatou uma mudança morfológica do Si, a partir de variações na taxa de resfriamento para ambas as ligas Al-11%Si-3,0 e 4,5%Cu. As agulhas de Si formadas em baixas taxas de resfriamento (4,6 e 5,7°C/s) foram substituídas por geometrias arredondadas (partículas poliedrais) para condições de maiores taxas (14,4 e 20,8°C/s). Ao trabalhar com as ligas Al-10%Si-4, 6 e 10%Cu, os autores notaram também que os aumentos nas adições de Cu influenciaram no aumento da fração de partículas poliedrais de Si [86].

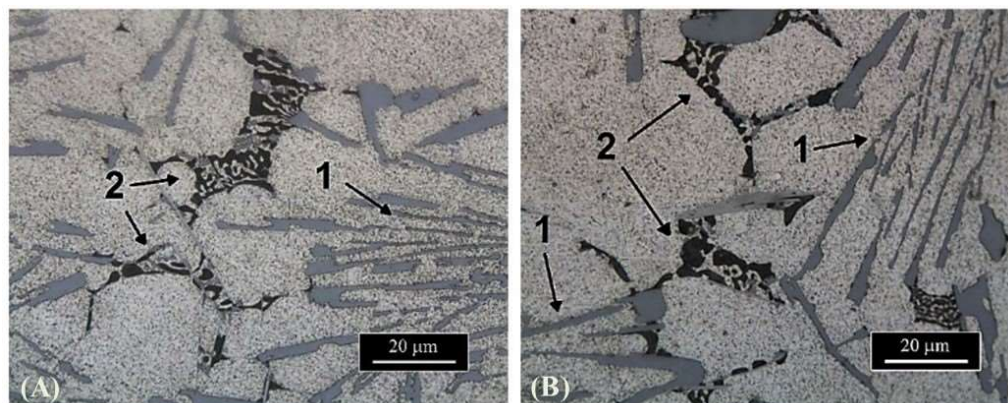


Figura 2.15 – Micrografias das ligas (A) Al-11%Si-3,0%Cu e (B) Al-11%Si-3,0%Cu na condição solidificada. Os eutéticos binário (região 1) e ternário (região 2) estão indicados por setas e ambos envoltos pela matriz  $\alpha$ -Al. A fase mais escura representa  $\text{Al}_2\text{Cu}$  e os pequenos pontos cinzas, as fases de Si [46].

A grande vantagem do uso de Cu nas ligas Al-Si, além do seu baixo custo, é o acentuado efeito sobre as propriedades mecânicas. A Tabela 2.5 e a Figura 2.16 demonstram estes efeitos por meio do limite de resistência à tração, limite de escoamento, alongamento e dureza das diversas ligas Al-Si no estado bruto de fusão [23, 90]. Adições da ordem de 3,5%Cu, refletem ganhos de 40% nos valores de limites de resistência e escoamento, e de 25% para os valores de dureza. Em contrapartida, uma drástica redução na ductilidade para adições acima de 1%Cu pode ser verificada. Basak *et al.* [12] constataram que a adição de Cu pode aumentar a resistência mecânica sem alteração significativa da ductilidade para uma liga com alto teor de Fe: Al-6%Si-2%Fe (% em peso). A adição de 2%, em peso, de Cu não neutraliza a fase  $\beta$ , mas estabiliza a fase  $\text{Al}_2\text{Cu}$ .

Tabela 2.5 – Propriedades mecânicas de ligas Al-Si sem e com a presença de Cu [88].

Liga	Processo	Limite de Resistência (MPa)	Limite de escoamento (MPa)	Alongamento (%)	Dureza (HB)
A356 (7%Si)	Coquilha	170	90	5	60
A319 (6%Si e 3 a 4%Cu)	Coquilha	210	130	2	85
AlSi10Mg	Coquilha	180	90	5	65
A333 (9%Si e 3 a 4%Cu)	Coquilha	230	130	2	90

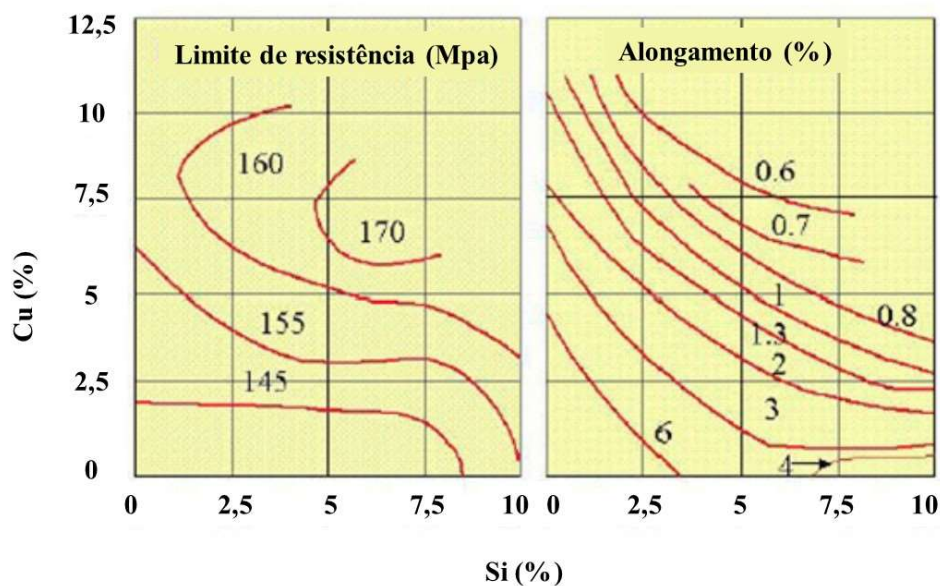


Figura 2.16 - Efeito das adições de 0 a 10%Cu nos limites de resistência à tração e alongamento das ligas de Al com 0 a 10%Si [88].

O Zn é geralmente considerado um elemento aceitável em muitas ligas oriunda de sucatas. É bastante neutro em pequenas concentrações e, de modo geral, não melhora nem diminui as propriedades de uma liga. O principal mecanismo de endurecimento para as ligas Al-Si-Zn é a supersaturação de Zn. Autores constataram em seus estudos que o aumento na quantidade de Zn, elevou a microdureza Vickers na matriz  $\alpha$ -Al [47]. Em outros trabalhos, o Zn normalmente melhora a resposta de endurecimento por precipitação, embora juntamente com uma perda na resistência à corrosão devido à precipitação de fases nos contornos de grão [68].

Kakitani e coautores [47] estudaram diversas ligas do sistema Al-Si-Zn (Al-7%Si-10, 15 e 20%Zn, Al-9%Si-10, 15 e 20%Zn), a partir de solidificações sob amplas faixas de resfriamento. Apesar dos solutos Si e Zn, foram verificados teores de Fe presentes na liga. E por sua vez, esses elementos compuseram as fases das microestruturas resultantes das ligas. A micrografia típica na Figura 2.17 mostra as dendritas da fase primária  $\alpha$ -Al circundadas por Si e o intermetálico do tipo-AlSiFe nas regiões interdendríticas. O aumento do teor de Zn nas ligas resultou em um aumento gradativo de solução sólida supersaturada. Essa condição está relacionada com as condições transientes de solidificação. Nas ligas Al-Si-Zn-Fe [91], a solubilidade máxima de Zn nos intermetálicos do tipo AlSiFe foi de 8,8% em massa; enquanto que para as ligas de Zn-Al-Si-Fe [92] foram alcançados valores da ordem de 14,7% em massa de Zn.



Figura 2.17 Microestrutura da liga Al-7%Si-20%Zn solidificada fora do equilíbrio com destaque para as fases Si e AlSiFe nas regiões interdendríticas em relação à matriz  $\alpha$ -Al [93].

## 2.6 Corrosão de ligas Al-Si

A adição de elementos de liga é uma maneira eficaz de melhorar e controlar as propriedades das ligas de Al. Quando mantidos em uma solução sólida, alguns elementos de liga aumentam a resistência à corrosão [94–96]. Isso ocorre porque os precipitados (não dissolvidos) podem atuar como cátodos para a corrosão preferencial da matriz  $\alpha$ -Al [97]. Em ligas de Al, impurezas como Fe e Si estabelecem fases catódicas em relação à matriz  $\alpha$ -Al, cuja forma, tamanho e distribuição afetam e prejudicam as propriedades de corrosão da fase  $\alpha$ -Al [98,

99]. A perda local na passividade ocorre nas proximidades das segundas fases, e induz à corrosão localizada ao longo das interfaces entre as fases. Foi relatado que as características estruturais do filme passivo e a gravidade do ataque de corrosão podem ser influenciadas por (i) a composição química das ligas expostas, (ii) a presença e distribuição de micro-defeitos, macro-defeitos, e segundas fases, e (iii) a concentração do eletrólito [98–100].

O Al e suas ligas expostas a ambientes agressivos, especialmente aqueles contendo íons cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), são sensíveis à corrosão por pites [101]. Os efeitos da adição de Ni às ligas Al-Si imersas na solução de NaCl foram avaliados em alguns estudos anteriores [102–106]. Ligas hipereutéticas Al-Si-Fe-Cu-Zn contendo Ni ou Ni/Cr foram avaliadas e comparadas através de experimentos de perda de peso em eletrólito de NaCl a 3,5% em peso [102]. Maiores valores de perda de espessura nos primeiros três dias de exposição foram associados à liga contendo Ni. No entanto, à medida que o tempo decorrido aumentou (>3 dias), a taxa de corrosão diminuiu consideravelmente. Após o teste de corrosão, foram conduzidas investigações de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X de dispersão de energia (EDS). Uma camada de produtos de corrosão de óxido de Al e hidróxido foi formada na superfície. Embora resultados interessantes tenham sido fornecidos, após a conclusão do teste, nenhuma estratégia foi desenvolvida para eliminar produtos de corrosão e, como resultado, analisar os danos de corrosão que ocorreram na superfície da liga de Al.

Hossain *et al.* [103] avaliaram a resistência à corrosão da liga Al-6Si-0,5Mg modificada com 2% em peso de Ni em NaCl 0,1 M. Verificou-se que a densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ) e a taxa de corrosão foram reduzidas em relação à liga não modificada, avaliada a partir dos testes de resistência de polarização linear e polarização potenciodinâmica. A adição de Ni à liga Al-6Si-0,5Mg alterou o potencial de circuito aberto (OCP) no estado estacionário, potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) e potencial de corrosão por pite ( $E_{\text{pit}}$ ) para valores de potencial mais positivos. Em contraste, a adição de Co até 0,5% em peso às ligas Al-Si-Fe em solução de HCl contribuiu para um aumento na resistência à

corrosão em ambas as condições testadas: corpos de prova fundidos e endurecidos por envelhecimento [104].

Mirzaee-Moghadam *et al.* [105] doparam a liga eutética Al-Si com diferentes teores de Ni (0,8%, 2%, 2,6% e 3,5% em peso%) para investigar as propriedades de corrosão para amostras submetidas à solução de NaCl a 3,5% em peso. A presença de compostos intermetálicos contendo Ni diminuiu a taxa de corrosão em 60%. No entanto, o potencial de repassivação foi maior na amostra contendo 2,6% de Ni, indicando que os micropits repassivaram mais facilmente devido às adições de Ni. Arthanari e coautores [106] investigaram o comportamento de corrosão de ligas de Al-Si-Ni fundidas sob alta pressão (Al-3%Si-1%Ni e Al-3%Si-3%Ni) em solução de NaCl a 3,5% em peso. A menor fração de fase Al<sub>3</sub>Ni foi responsável pela maior resistência à corrosão da liga Al-3%Si-1%Ni. O crescimento de uma camada de produto de corrosão estável composta principalmente de Al(OH)<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na superfície foi ligada à redução na quantidade de hidrogênio desenvolvida à medida que o período de imersão foi estendido. Essa camada reduziu a mobilidade de íons agressivos de penetrar mais profundamente no sistema, aumentando a resistência à corrosão.

A rota de processamento a que um material é submetido está intimamente ligada às suas propriedades finais, incluindo as eletroquímicas [107–109]. O espaçamento entre braços dendríticos secundários ( $\lambda_2$ ) é considerado a principal característica técnica utilizada para avaliar ligas fundidas e suas propriedades. Os efeitos do  $\lambda_2$  no comportamento de corrosão de ligas Al-Si foram relatados [107]. Para a liga Al-9%Si submetida ao processo de refusão superficial a laser, a modificação microestrutural proporcionou uma redução de  $\lambda_2$  de cerca de cinco vezes em relação ao  $\lambda_2$  de uma amostra fundida. O refinamento microestrutural significativo foi resultado na diminuição da resistência à corrosão devido à suscetibilidade de um maior número de contornos entre a fase  $\alpha$ -Al e as partículas de Si nas amostras refundidas a laser.

Como a adição de elementos como Ni e Co pretende beneficiar um maior número de condições de processo e aplicações, avaliar a corrosão associada a diferentes escalas microestruturais torna-se uma tarefa indispensável. Também é interessante notar que estudos com adições de Ni, embora existentes,

permanecem escassos e contraditórios, principalmente devido à não observação de potenciais estáveis antes dos testes eletroquímicos.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Planejamento Experimental

Para obter um levantamento das correlações de processo entre parâmetros térmicos de solidificação, microestrutura (intermetálicos), propriedades mecânicas e corrosão, o Doutorado foi desenvolvido seguindo as etapas descritas abaixo. O fluxograma da Figura 3.1 sintetiza o procedimento experimental realizado.

1. Simulação computacional via software Thermo-Calc das ligas Al-Si de baixas e altas concentrações de elementos de liga a fim de verificar/compreender o comportamento das mesmas (evolução das frações de fases formadas em equilíbrio) em função da temperatura. Os caminhos de solidificação para cada condição (modelo Scheil) também foram verificados;
2. Preparação e obtenção das 6 ligas Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn, Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni, Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co, Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn, Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-0,7%Ni e Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-0,7%Co. Neste processo, as temperaturas de transformação de fase experimentais foram determinadas e confrontadas com aquelas teoricamente calculadas;
3. Fabricação dos lingotes por solidificação direcional (SD) e aquisição de seus respectivos perfis térmicos;
4. Fabricação de peças solidificadas via centrifugação (C) em três diferentes condições de resfriamento para as ligas Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn, Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni, Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co;
5. Determinação experimental dos parâmetros térmicos de solidificação, tais como: velocidades da frente *liquidus* ( $V_L$ ), taxas de resfriamento ( $\dot{T}$ ) e gradientes térmicos (G);
6. Caracterização macroestrutural dos lingotes solidificados, bem como dos espaçamentos microestruturais das amostras solidificadas em

- ambos os processos de solidificação, através da quantificação dos espaçamentos microestruturais ( $\lambda$ ) via Microscopia Óptica (MO);
7. Identificação e caracterização dos compostos intermetálicos nas ligas por meio das técnicas de Difração de Raios-x (DRX), e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
  8. Determinação das propriedades mecânicas de tração de amostras de todas as ligas solidificadas sendo essas: os limites de resistência à tração ( $\sigma_u$ ), limites de escoamento ( $\sigma_y$ ) e alongamento específico ( $\delta$ );
  9. Levantamento das leis de crescimento microestrutural (relações  $V_L$ ,  $\dot{T}$  e  $G$  vs.  $\lambda$ ) e das relações tipo Hall-Petch, caso ocorram (relações  $\lambda_1$  vs.  $\sigma_u$ ,  $\sigma_y$  e  $\delta$ ); e
  10. Determinação da corrosão das amostras das ligas Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn, Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni e Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co expostas à solução de 0,6M NaCl.
  11. Comparação dos resultados obtidos no presente estudo com resultados disponíveis na literatura, desde que, seja possível, relevante e coerente fazê-lo.

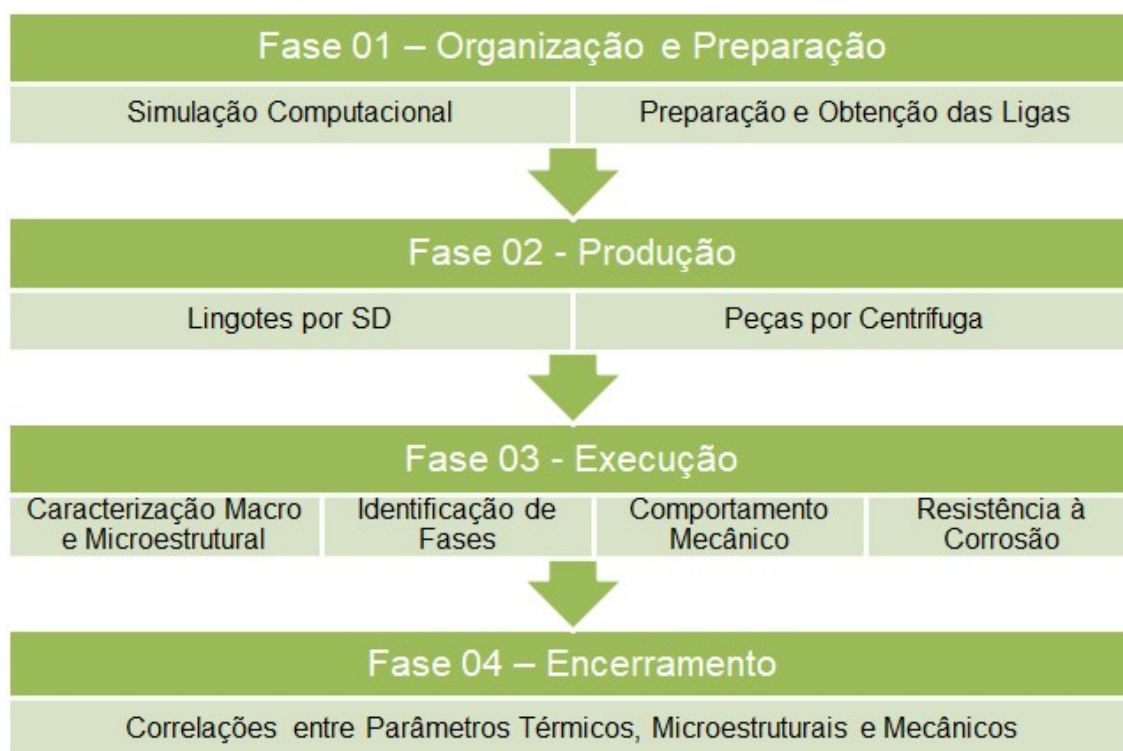


Figura 3.1.- Fluxograma das etapas associadas ao procedimento experimental utilizado ao longo desse Doutorado.

Esta proposta tem como referência ligas Al-Si cujas composições baseiam-se nos limites inferior e superior de elementos de ligas encontrados em sucatas industriais [6], avaliando os possíveis efeitos das adições de Co e Ni. Como resultado, as ligas base de baixo Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn e elevado Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn grau de elementos de ligas foram analisadas. As quantidades de adições de Co e Ni foram determinadas a partir de simulações prévias das fases, em equilíbrio, via ThermoCalc. Para ambos os conjuntos de ligas Al-Si, um com maior grau e outro com menor grau de elementos de ligas, a manutenção das relações entre as frações ( $f$ ) de fases previstas pelo software contendo Co ou Ni e fases com Fe, isto é, das razões  $f_{Al9Co2}/f_{AlFeSi}$  e  $f_{Al3Ni}/f_{AlFeSi}$  indicaram teores compatíveis com 0,7% de Co e 0,7%Ni para as ligas de altos teores e 0,5% de Co e 0,5%Ni para as ligas de baixos teores. De forma geral, a Tabela 3.1 apresenta as ligas de interesse desse projeto.

Tabela 3.1 - Ligas avaliadas no Doutorado (% em peso).

Limites superiores	
Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn	
Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn	0,7%Co
Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn	0,7%Ni
Limites inferiores	
Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn	
Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn	0,5%Co
Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn	0,5%Ni

### 3.2 Fabricação e Processamento das Ligas

Respeitando-se cada condição estequiométrica, as seis ligas foram obtidas a partir de metais comerciais puros (pelo menos > 99,7%, em peso). As cargas dos elementos foram preparadas e utilizadas na fabricação das mesmas. As composições dos metais utilizados neste estudo estão dispostas na Tabela 3.2.

Utilizou-se um forno de indução (fabricado pela Inductotherm VIP, modelo power-trak 50-30 R) para fundir todos os metais e reproduzir as diferentes ligas. Em primeiro momento, o alumínio foi fundido e após completa fusão, os outros elementos (Si, Fe, Cu, Co e Ni) foram adicionados ao banho. As ligas fundidas foram mantidas no forno de indução à aproximadamente 800°C por pelo menos 40 min. O Zn foi o último elemento a ser adicionado devido ao seu baixo ponto de fusão. Após o uso do escorificante, uma pequena parcela do fundido foi vertida em um cadinho separado, sob condições controladas de resfriamento, para registro das temperaturas de transformação de fase experimentais. A outra parte do volume do fundido foi submetida ao processo de desgaseificação com argônio (Ar) por 2 min para minimizar o efeito da porosidade nas ligas produzidas.

As composições das ligas foram confirmadas de forma comparativa confrontando os dados das curvas de resfriamento controlado com aqueles obtidos por meio cálculos termodinâmicos via Thermo-Calc. As temperaturas *líquidus* experimentais foram verificadas em concordância com os resultados

teóricos previstos pela computação termodinâmica (método CALPHAD, base TCAL7).

Dois diferentes métodos de processamento foram empregados para induzir diferentes respostas microestruturais: solidificação “rápida”, a partir da fundição por centrifugação em molde de cobre e a solidificação “lenta”, por meio do dispositivo de solidificação direcional. Assim foi possível mapear dentro de um espectro considerável, isto é, a partir de diferentes taxas de resfriamento (parâmetros térmicos de solidificação), as interrelações destas com parâmetros microestruturais, propriedades mecânicas de tração e resistência à corrosão.

Tabela 3.2 - Composição química, em porcentagem mássica, dos elementos utilizados na obtenção das ligas Al-Si (Método de análise: XRF e Omnian este último aplicado as amostras contendo Zn e Co. Fornecedor: TED São Caetano do Sul).

<b>Alumínio</b>								
Elementos	Al	Cu	Si	Mg	Ti	Fe	Zn	
Porcentagem	99,8300%	0,0000%	0,0600%	0,0000%	0,0000%	0,1000%	0,0100%	
<b>Silício</b>								
Elementos	Si	Fe	Al	Ca	C	P		
Porcentagem	99,0100%	0,4900%	0,2500%	0,3100%	0,0500%	0,0090%		
<b>Ferro</b>								
Elementos	Fe Eletrolítico							
Porcentagem	99,9%							
<b>Cobre</b>								
Elementos	Cu Eletrolítico							
Porcentagem	99,9%							
<b>Zinco</b>								
Elementos	Zn	Al	Cu	Sn	Cd	Pb	Fe	Impurezas
Porcentagem	99,9970%	0,0001%	0,0002%	0,0001%	0,0006%	0,0026%	0,0001%	0,0003%
<b>Cobalto</b>								
Elementos	Co	Al	Cl	Fe	Pb	Ru	S	Si
Porcentagem	99,7590%	0,0410%	0,0140%	0,0180%	0,0260%	0,0460%	0,0260%	0,0700%
<b>Níquel</b>								
Elementos	Ni	C	S	Fe	Co	Si	Cu	
Porcentagem	99,8500%	0,0010%	0,0100%	0,0200%	0,0150%	0,0100%	0,0500%	

### 3.2.1 Dispositivo de Solidificação Rápida

O processo para alcançar elevadas taxas de resfriamento consistiu em utilizar um sistema em escala laboratorial de fundição por centrifugação. Os moldes de cobre utilizados possuem formas de chapa e apresentam cavidades com diferentes espessuras de paredes, como pode ser visto na Figura 3.2. As ligas de Al-7%Si com baixos teores de elementos de liga (Al-7%Si-0,6%Fe-

0,35%Cu-0,25%Zn, Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni e Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co) foram solidificadas em meio a três condições diferentes de solidificação: espessuras de chapa de 2 mm, 3 mm e 4 mm. Desta forma, considerando que cada espessura solidificou a uma taxa de resfriamento distinta, o efeito deste parâmetro térmico também pode ser avaliado.

As ligas, previamente preparadas, foram fundidas em uma atmosfera inerte de Ar usando o forno de centrifugação Linn High Therm, modelo TitanCast 700 VAC, com fonte de potência de 7 kW e frequência de 800 kHz, disponível no Laboratório de Fusão e Preparação de Amostras do DEMa/UFSCar. Após completa fusão, o sistema de rotação foi acionado. Devido a essa ação, o metal foi forçado contra a superfície do molde de cobre, resfriando rapidamente e solidificando em seguida. A Figura 3.3 a seguir representa um esquema do funcionamento da centrífuga.

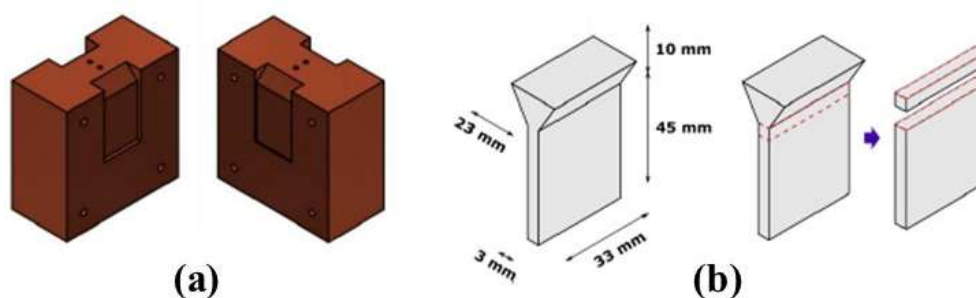


Figura 3.2 – Molde de cobre bipartido (a) para obtenção dos corpos de prova (b) tipo chapa com espessuras diferentes (blocos de cobre com espessuras de parede de 60 mm).

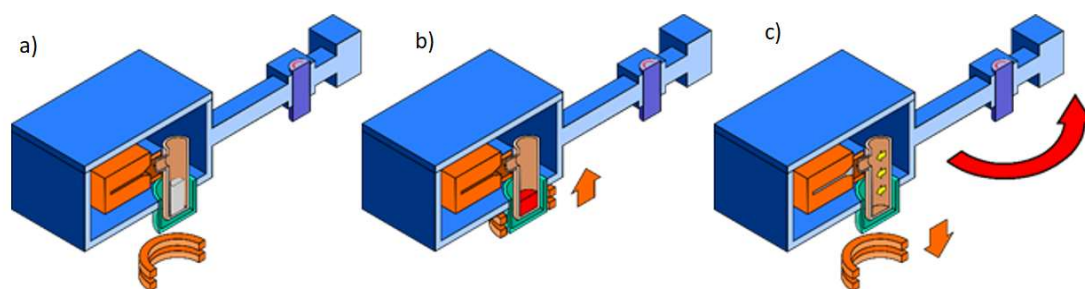


Figura 3.3 - Esquema do equipamento de fundição centrífuga: a) Equipamento estacionário; b) Etapa de fusão; c) etapa de rotação.

### 3.2.2 Dispositivo de Solidificação Direcional Transiente

As ligas de Al-Si com baixos e altos teores de liga foram processadas via solidificação direcional. Todas submetidas a um processo transiente de extração de calor. Este sistema de solidificação, como mostra a Figura 3.4, é refrigerado à água na superfície inferior da chapa de aço carbono 1020 localizada em sua base. Assim, foi possível obter diferentes taxas de resfriamento ao longo do comprimento do lingote. O revestimento em cerâmica na superfície interna do molde reduz perdas laterais ou radiais de calor durante a solidificação.

Porções das ligas, previamente fundidas por indução, foram vertidas em um molde cilíndrico de aço inoxidável acoplado ao dispositivo de solidificação direcional (SD). Ao atingir as condições desejáveis do metal líquido, isto é, temperaturas de superaquecimento acima de 5% da temperatura *liquidus* de cada liga, o sistema de refrigeração à água foi acionado, permitindo o início da solidificação vertical ascendente. A evolução das temperaturas ao longo do comprimento do lingote foi monitorada por termopares do tipo K [com bainha em aço inox 304 de 1 m de comprimento e diâmetro de 1,6 mm conforme a I.S.A. (*Instrument Society of America*)], posicionados em diferentes posições da lingoteira (5 mm, 10 mm, 15 mm, 20 mm, 25 mm, 45 mm, 60 mm, 75 mm e 90 mm), conforme a Figura 3.4. O sistema de aquisição de dados utilizado para os perfis térmicos é da marca Lynx, modelo ADS-1800 que permite a utilização de 8 canais de aquisição a uma taxa de 5 medições por segundo em cada canal



transformando os mesmos em dados digitais em tempo real pelo software do fabricante.

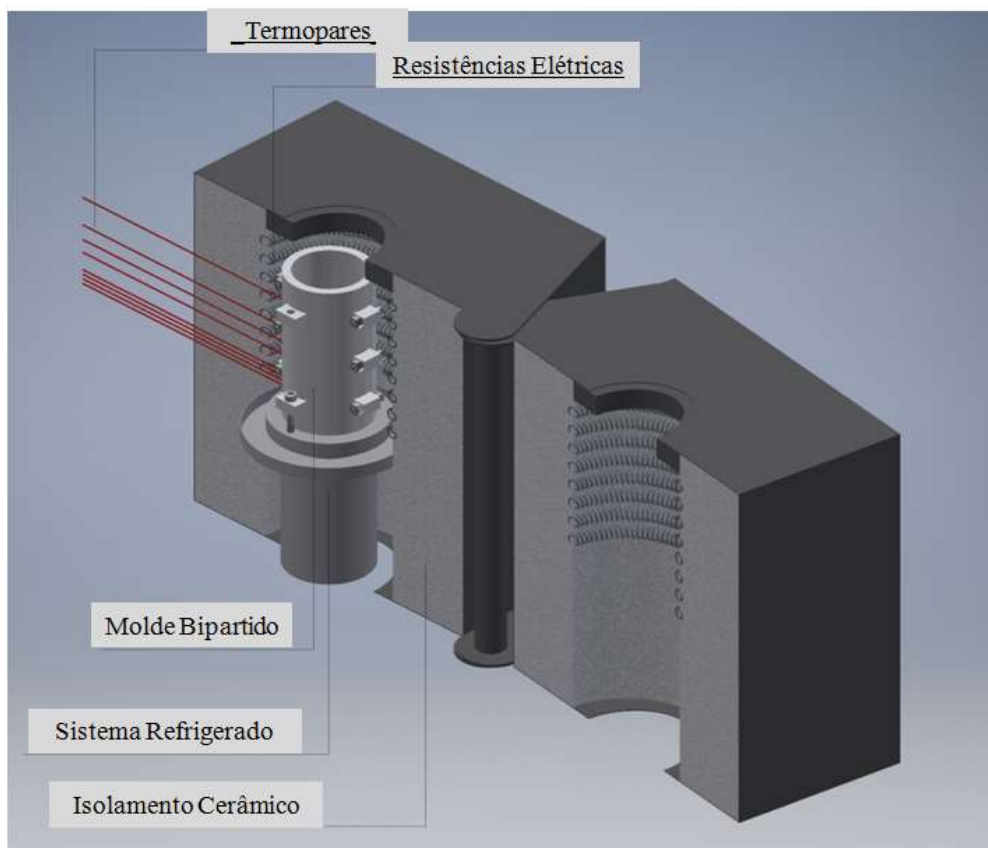


Figura 3.4 - Detalhes do forno vertical utilizado para produzir estruturas solidificadas direcionalmente sob condições transitórias de calor.

### 3.3 Determinação dos Parâmetros Térmicos de Solidificação

As evoluções térmicas do processo de solidificação para SD foram registradas a partir da aquisição das temperaturas ao longo dos lingotes (da base até o topo). Foi empregada uma técnica computacional baseada no método dos mínimos quadrados para enquadrar expressões experimentais do tipo  $P(t) = a \times b^{(t)}$  ( $a$ ,  $b$  são constantes). Assim, funções matemáticas de potência foram ajustadas aos gráficos experimentais da posição do termopar ( $P$ ) *versus* tempo de passagem ( $t$ ) da frente de solidificação *liquidus* por cada termopar (Figura 3.5A). As derivadas dessas funções em função do tempo forneceram valores

para as velocidades de solidificação ( $V_L$ ) associadas às posições ( $P$ ) dos termopares (Figura 3.5B). Além disso, a abordagem de coleta de dados utilizada permitiu a determinação precisa da inclinação das curvas de resfriamento experimentais diretamente após a passagem da isoterma *liquidus* por cada termopar, permitindo a determinação das taxas de resfriamento,  $\dot{T}_L$ .

Os gradientes térmicos,  $G_L$ , estão associados à taxa de crescimento do sólido e foram calculados a partir do quociente da taxa de resfriamento e velocidade de crescimento sólido/líquido, conforme a relação  $G_L = \dot{T}_L/V_L$ .

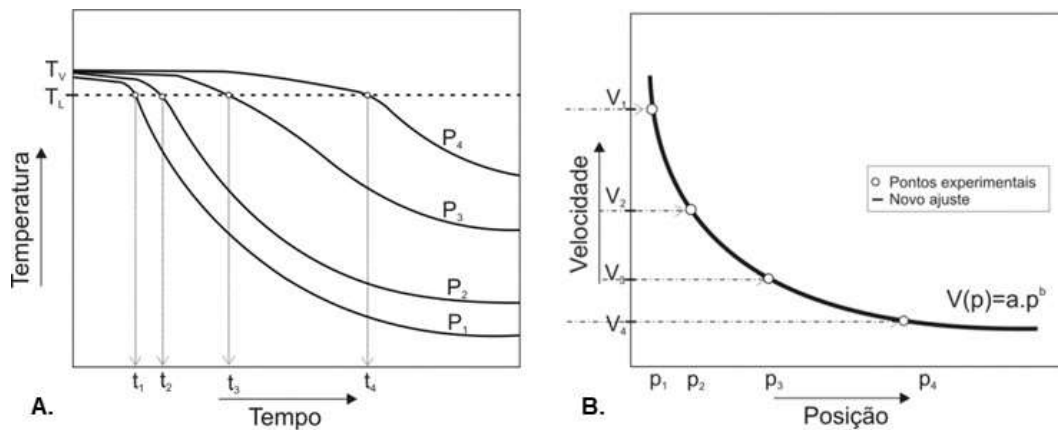


Figura 3.5 - Procedimento experimental para obtenção das variáveis térmicas de solidificação. (A) Perfis térmicos indicando os tempos de passagem da isoterma *liquidus* em cada posição monitorada e (B) evolução experimental das velocidades de crescimento sólido/líquido em função da posição ao longo do lingote [110].

### 3.4 Caracterização das Estruturas de Solidificação

Após a obtenção dos lingotes via solidificação direcional foram realizados diversos cortes e preparos metalográficos para as análises macro e microestruturais das ligas. Uma representação simplificada pode ser vista na Figura 3.6. As amostras das ligas solidificadas em moldes de cobre (Figura 3.2b) também foram devidamente preparadas.

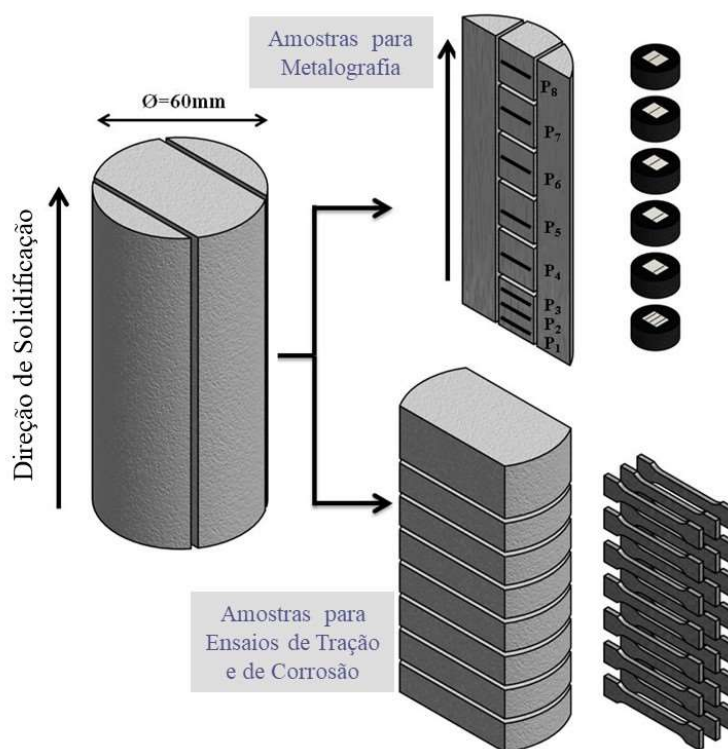


Figura 3.6 - Representação das vias de produção/ caracterização para os lingotes solidificados direcionalmente.

### 3.4.1 Análise das Macroestruturas

A caracterização das macroestruturas dos lingotes solidificados direcionalmente foi realizada a fim de verificar a macromorfologia estrutural resultante do processo de solidificação direcional. As amostras foram lixadas com lixas de granulometria de 120 a 1200 *mesh* e posteriormente, atacadas com solução química composta por 1,0 mL HF + 1,5mL HCl + 2,5mL HNO<sub>3</sub> + 50mL H<sub>2</sub>O (reagente Poulton).

### 3.4.2 Caracterização Microestrutural das amostras por Microscopia Óptica

As microestruturas formadas em diferentes condições de solidificação foram avaliadas. A técnica de caracterização por microscopia óptica (MO) permite a observação da microestrutura e torna possível a quantificação das

mesmas a partir das medidas de comprimento de sua estrutura formada (para todos os casos, matriz dendrítica).

Para o processamento SD, as amostras, transversais (perpendiculares à direção do crescimento) e longitudinais, foram analisadas em diferentes posições ( $P = 5 \text{ mm}, 10 \text{ mm}, 15 \text{ mm}, 20 \text{ mm}, 25 \text{ mm}, 45 \text{ mm}, 60 \text{ mm}, 75 \text{ mm}$  e  $90 \text{ mm}$ ) ao longo dos lingotes solidificados, a partir da base refrigerada. A preparação e caracterização das amostras obtidas por centrifugação ocorreu nas regiões da cabeça dos corpos-de-prova de tração após os ensaios de tração. Cada condição de solidificação está associada a uma taxa de resfriamento. Portanto, correlações entre os parâmetros térmicos de solidificação e microestruturais foram estabelecidas para todas as ligas e processos de interesse.

Todas as amostras foram embutidas a frio e lixadas manualmente com lixas de granulometria 150 a 1200 *mesh*. Em seguida, foram polidas com alumina em suspensão usando uma politriz rotativa. Não foi necessário nenhum tipo de ataque químico para revelar as microestruturas. Para destacar os intermetálicos, utilizou-se uma solução aquosa de ácido clorídrico (HCl) que preferencialmente corroeu as regiões ricas em Al, favorecendo a observação dos intermetálicos no MEV.

As micrografias foram registradas utilizando-se um microscópio óptico que possui um sistema de processamento de imagens do tipo *Infinity Capture*. Os parâmetros microestruturais foram quantificados a partir das medidas de espaçamentos dendríticos primários ( $\lambda_1$ ), secundários ( $\lambda_2$ ) e eutéticos de Si ( $\lambda_{Si}$ ) com auxílio do software ImageJ versão 1.8.0.

O método do triângulo foi utilizado para quantificar os espaçamentos dendríticos primários ( $\lambda_1$ ) nas seções transversais das ligas solidificadas via SD [111]. Este método de caracterização microestrutural utiliza o critério de vizinhança, que considera a distância média entre os centros de três dendritas adjacentes, formando lados de um triângulo (Figura 3.7A). Foram realizadas pelo menos 40 medidas de  $\lambda$  para cada posição selecionada ao longo de cada lingote. Isso é necessário visto a natureza de crescimento dessas protuberâncias ser completamente sensível a pequenas perturbações (super-resfriamento

constitucional) no líquido imediatamente à frente da solidificação sólido/líquido. O grande número de medições permite obter médias e desvios mais representativos.

A técnica utilizada para quantificar os espaçamentos eutéticos de Si ( $\lambda_{Si}$ ) e espaçamentos secundários ( $\lambda_2$ ) baseou-se no método do intercepto linear [112] nas amostras transversais e longitudinais, respectivamente. As amostras das ligas Al-Si-Fe-Cu-Zn com baixos teores de elementos de liga, solidificadas em molde de cobre, também foram caracterizadas através de seus espaçamentos dendríticos secundários. O método quantitativo analisa as distâncias médias entre os ramos secundários adjacentes de uma dendrita primária e/ou entre as lamelas do constituinte eutético (Figura 3.7B). De forma geral, esta medida ( $\lambda$ ) estará relacionada ao comprimento ( $L$ ) pré-definido de uma reta de referência adotada (por exemplo, ramificações secundárias ou lamelas) e ao número de interceptos ( $n$ ) ao longo desta distância, isto é,  $\lambda = L/(n - 1)$ .

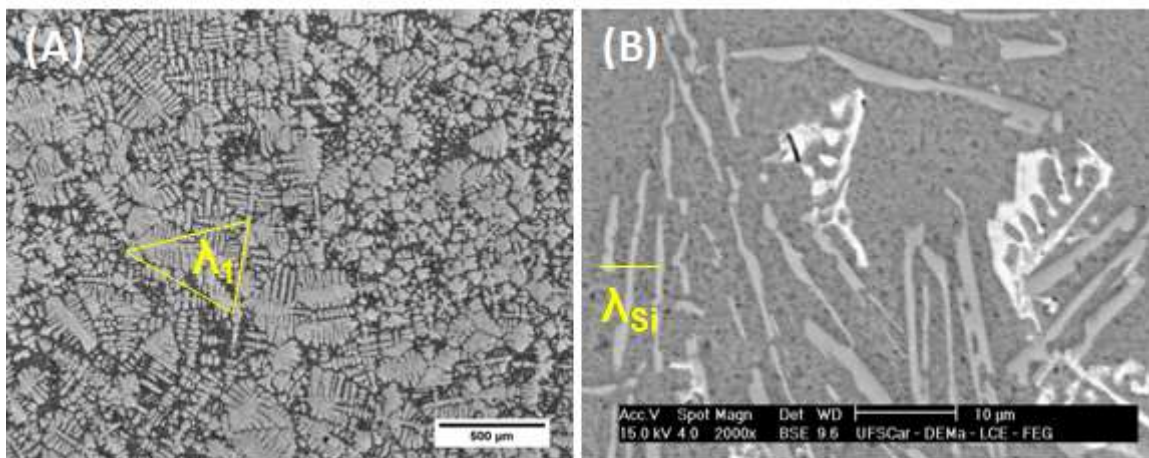


Figura 3.7 - Esquema representativo das técnicas utilizadas para quantificar os (A) espaçamentos dendríticos primários - método do triângulo e (B) espaçamentos eutéticos – intercepto.

### 3.5 Caracterização do Si e dos Intermetálicos por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)

Algumas das amostras solidificadas através do dispositivo SD e C foram selecionadas para as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Tabela 3.3). Os detalhes microestruturais associados com a formação das fases Si e AlFeSi podem ser melhores avaliados por meio dessa técnica. O equipamento utilizado foi um Philips SEM (XL-30 FEG), que está acoplado a um espectrômetro de raios-x dispersivo em energia (EDS). Desta maneira, análises químicas semi-quantitativas e mapeamentos elementais das regiões de interesse puderam ser realizados. Este mesmo instrumento foi utilizado também para analisar as características das superfícies de fratura após ensaios de tração, bem como as camadas de óxidos/ hidróxidos formadas após os ensaios de corrosão.

Tabela 3.3 – Seleção das amostras que foram analisadas por MEV/ EDS e DRX. As diferentes amostras retiradas das cabeças dos corpos-de-prova de tração (nomenclaturas em A, B, C) foram submetidas aos testes de corrosão e posteriormente, analisadas via MEV e DRX. (SD – solidificação direcional, C – centrifugação em coquilha de cobre).

Tipo de Amostra	Liga	Processo	Análises	
			MEV/EDS	DRX
Transversais	Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn	SD	P = 5, 10, 15 e 60mm	P = 5, 15 e 60mm
	Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co			
	Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni			
Cabeças dos cps de tração	Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn	C	3B-1	3C
	Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co		4C-1	4A
	Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni		2B-1	2B-2 (Região Cinza) e 2C (Região Branca)
Cabeças dos cps de tração	Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn	SD	2A-2	-
	Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co		1C-1	
	Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni		3A-1	
Transversais	Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn	SD	P = 5, 10 e 70mm	P = 5, 10 e 70mm
	Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-0,7%Co			
	Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-0,7%Ni			

O procedimento de contagem de pontos foi utilizado para determinar a fração volumétrica dos principais constituintes utilizando as seções transversais por MEV. Este procedimento foi realizado apenas para as amostras das ligas Al-Si-Fe-Cu-Zn com baixos teores de elementos de liga. Um esquema da grade utilizada sobre uma microestrutura representativa pode ser visto na Figura 3.8. Este procedimento considera cinco imagens por amostra (usando uma grade acima de 600 pontos) com magnificação de 500x [113]. O número de partículas por área foi determinado para várias amostras. Essas análises de imagens foram realizadas através do software ImageJ. O ImageJ é um programa de processamento de imagem Java de código aberto inspirado por NIH Image [114].

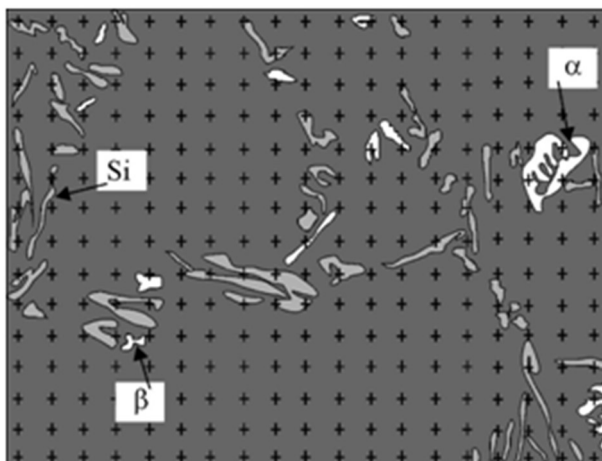


Figura 3.8 - Esquema mostrando a aplicação da grade de pontos para a estimativa das frações volumétricas das fases Si e fases ricas em Fe ( $\alpha$  e  $\beta$ ) nas ligas de Al-Si (-Fe, -Zn, -Cu, -Co, -Ni).

### 3.6 Técnicas de Difração de Raios x

Os dados de difração de raios x para algumas amostras das ligas examinadas (Tabela 3.3) foram coletados em um difratômetro Bruker D8 Advance ECO com radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54$  nm). Foram realizados dois tipos de análises, dos quais um compreende o intervalo geral de 5-90° para decodificar as fases presentes e um específico de 15-45° para identificar com maior precisão

as fases  $\text{AlFeSi}$  e óxidos/ hidróxidos (produtos dos ensaios de corrosão) presentes nas ligas.

### 3.7 Ensaios de Tração

Amostras transversais foram extraídas de diferentes posições ao longo dos lingotes solidificados, como mostra o esquema da Figura 3.9B. Com intenção de assegurar reprodutividade dos resultados de tração, quatro corpos-de-prova foram retirados para cada posição a fim de determinar o limite de resistência à tração ( $\sigma_u$ ), limite de escoamento ( $\sigma_e$ ) e alongamento específico ( $\delta$ ).

Estas propriedades mecânicas foram determinadas também para cada espessura solidificada via centrifugação, quais sejam: de 2 mm, 3 mm e 4mm. Foram realizados três ensaios de tração para cada condição de cada liga solidificada rapidamente, permitindo estabelecer médias e desvios padrões.

Em ambos os processos de solidificação, os corpos-de-prova (Figura 3.9A) foram preparados de acordo com as especificações da norma ASTM Standard E8M/04 [115] e testados em uma máquina Instron 5500R a uma taxa de deformação nominal de  $3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .



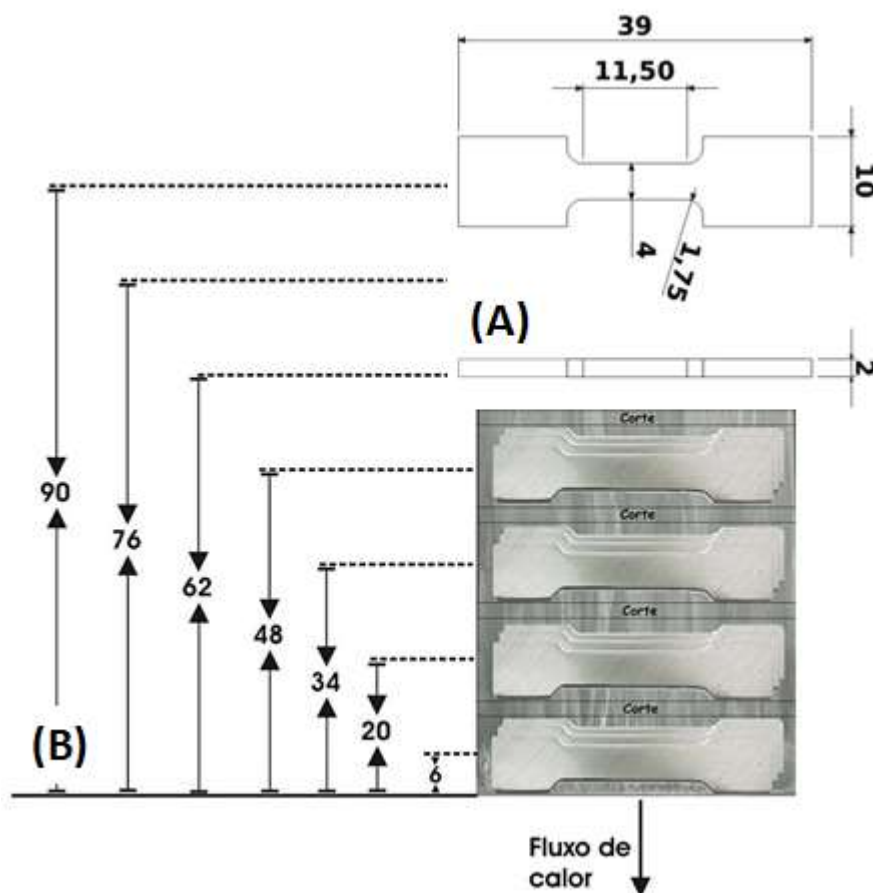


Figura 3.9 - (A) Desenho dos corpos-de-prova (CP's) utilizados (dimensões em mm); e (B) Esquema com as posições centrais de retirada dos CP's ao longo dos lingotes solidificados direcionalmente para os ensaios de tração das ligas Al-Si com e sem modificação.

### 3.8 Ensaios de Corrosão

#### 3.8.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) e Polarização Potenciodinâmica

A resistência à corrosão das ligas com baixos teores de elementos de liga foi avaliada: Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn, Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni e Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co. As amostras obtidas em duas condições de solidificação (SD e C), foram submetidas a duas técnicas: i) espectroscopia por impedância eletroquímica, e ii) polarização potenciodinâmica. A célula eletroquímica utilizada conta com três eletrodos:

contra-eletrodo de platina, eletrodo de referênciade calomelano saturado (SCE) e eletrodo de trabalho (superfície da liga de interesse); além de um potenciostato Gamry 600+ (Gamry Instruments, Warminster, PA, EUA). As superfícies das amostras com 0,4 cm<sup>2</sup> foram expostas a uma solução rica em cloreto naturalmente aerada, NaCl 0,6 M, feita com água desmineralizada e reagente NaCl de alta pureza (>99 %).

Os testes foram realizados em triplicata à temperatura ambiente e expostos ao ar. A seleção das amostras para ensaios de corrosão levou em consideração parâmetros microestruturais, tais como,  $\lambda_2$ , medidas de espaçamentos secundários verificados para cada condição (Tabela 3.4). Foram analisadas amostras das três ligas associadas a  $\lambda_2$  de 21  $\mu\text{m}$  (obtidos por SD) e  $\lambda_2$  de 5  $\mu\text{m}$  (via C). Para as análises de corrosão, foram utilizadas as extremidades não afetadas dos corpos-de-prova de tração pós-ensaiados. Após preparação metalográfica (secções de lixas e polimento), as amostras foram limpas com etanol anidro, e antes do teste, lavadas com água destilada.

Tabela 3.4 – Seleção das amostras a partir das avaliações dos parâmetros térmicos de solidificação e microestruturais para os ensaios de corrosão. Taxa de resfriamento em °C/s e  $\lambda_2$  em  $\mu\text{m}$ .

Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn						
Solidificação Direcional						
Posição (mm)	Base $\dot{T}_L$ (°C/s)	$\lambda_2$ ( $\mu\text{m}$ )	0,5%Ni $\dot{T}_L$ (°C/s)	$\lambda_2$ ( $\mu\text{m}$ )	0,5%Co $\dot{T}_L$ (°C/s)	$\lambda_2$ ( $\mu\text{m}$ )
5	17,4	19,4	17,2	18,7	23,2	21,1
10	3,3	21,2	3,6	20,9	9,9	22,7
15	1,4	23,2	1,6	21,1	2,5	23,1
20	0,9	--	1,4	22,0	1,7	24,2
25	1,3	23,9	1,4	22,4	2,0	24,4
45	1,0	26,1	1,1	24,7	1,2	27,5
60	0,7	29,9	0,8	26,6	0,9	30,4
75	0,6	34,2	0,6	30,1	0,4	33,6
Solidificação Centrifuga						
2mm		6,9		5,6		3,6
3mm		4,9		6,3		4,3
4mm		9,4		7,0		5,3

As amostras foram expostas ao eletrólito (0,6 M de NaCl) nas condições de circuito aberto, e após 1h, as faixas de valores no potencial tornaram-se estáveis,  $E_{ocp}$ . Os testes de EIS em  $E_{oc}$  começaram usando uma frequência de 100 kHz a 10 mHz e uma perturbação senoidal de 10 mVrms, em torno de -20 mV. Comportamento não linear foi encontrado para algumas ligas de Al na porção anódica da perturbação, após estágios iniciais de imersão em solução de cloreto de sódio [116]. Uma alternativa eficaz para garantir a linearidade é utilizar um potencial catódico de -20 mV em  $E_{ocp}$  [117–119]. Após o teste EIS, as amostras foram expostas a uma condição de circuito aberto por 10 minutos para garantir que o sistema de corrosão pudesse atingir a faixa de valores potenciais antes do EIS. As medidas de polarização potenciodinâmica foram concluídas na última fase a uma taxa de varredura de 1 mV/s na direção anódica, começando em um potencial de -300 mV abaixo do  $E_{ocp}$  e terminando em +300 mV acima do  $E_{ocp}$ .

O potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) foi determinado a partir de curvas de polarização (Log  $i$  vs.  $E$ ). 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 ( $E_{corr}$ ). Os dados do EIS foram interpretados a partir da abordagem de circuito elétrico equivalente (CEE), onde a impedância da CEE selecionada foi ajustada àquelas obtidas experimentalmente, considerando a faixa de frequência entre 100 kHz e 10 mHz. O valor do Qui-quadrado ( $\chi^2$ ) foi usado para determinar a qualidade de ajuste dos dados do EIS ao CEE, que é o total do quadrado das diferenças entre os dados teóricos e experimentais. As análises dos espectros de EIS e das curvas de polarização foram realizadas utilizando o software Echem Analyst™ da Gamry Instruments.

### 3.8.2 Testes de Imersão

Para os testes de imersão foi necessário usar os corpos-de-prova, utilizados nos ensaios de EIS e polarização potenciodinâmica, a fim de padronizá-los em formato de chapa com furo superior central ( $\phi = 1,5$  mm). Todas

as amostras (Tabela 3.5) foram devidamente medidas (áreas superficiais) e pesadas antes do início dos testes por meio da utilização de uma balança de precisão (modelo AB-204 Mettler fabricada pela Toledo, com carga máxima de 210 g e carga mínima 0,10 g). Desta forma, as taxas de corrosão puderam ser determinadas para todas as ligas e condições, conforme o método de perda de massa, descrito em na norma ASTM G31 [120].

As áreas superficiais das amostras padronizadas foram expostas a um ambiente corrosivo de uma solução de 0,6 M de NaCl dentro de um recipiente por 30 dias (Figura 3.10). Para evitar partículas estranhas, o recipiente foi mantido fechado.

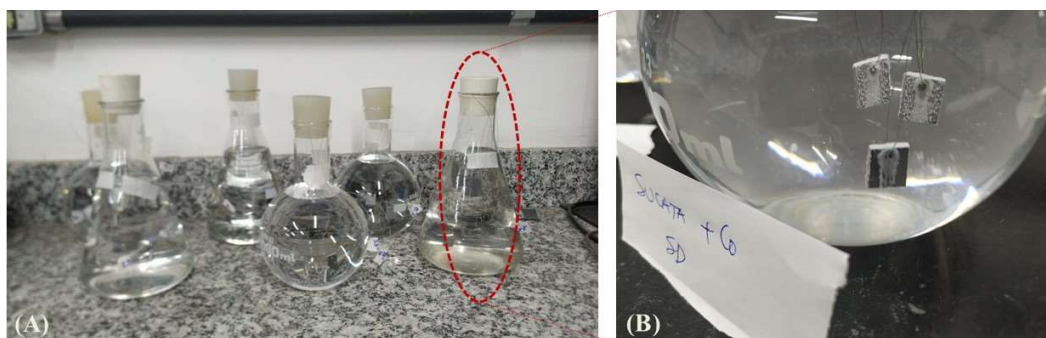


Figura 3.10 – Seis conjuntos de amostras das ligas Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn, Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni e Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co (a) duas condições de  $\lambda_2$  separados em erlemeyers (b).

Ao término do teste, as amostras corroídas foram pesadas e posteriormente, analisadas via Estereoscópio e MEV. As amostras foram limpas com ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) por 2 min em temperatura ambiente para remover os produtos de corrosão [120]. Para examinar a forma/natureza das camadas de corrosão que se desenvolveram na superfície da amostra, foram realizadas análises de MEV e difração de raios X (DRX), conforme descrito em subseções anteriores deste mesmo capítulo 3.

A área efetiva da superfície da amostra e a massa perdida após os testes foram determinadas. A densidade específica de cada amostra foi obtida através do método de Arquimedes [121]. A Tabela 3.5 mostra áreas de superfície, tempo

de exposição, a densidade específica, e as perdas de massa calculadas para cada amostra.

Tabela 3.5 - Dados utilizados para o cálculo da taxa de corrosão usando o método de perda de massa. (SD – solidificação direcional, C – centrifugação em moldes de cobre)

ID	Processo	Liga	A (cm <sup>2</sup> )	T (h)	D (g/cm <sup>3</sup> )	W (g)
3B-1	C	Al-7%Si- 0,6%Fe-	2,87	720	2,65	0,0067
3B-2	C		2,86	720	2,67	0,0066
3C	C		3,04	720	2,66	0,0063
2A-1	SD	0,35%Cu- 0,25%Zn	3,08	720	2,63	0,0065
2A-2	SD		3,13	720	2,67	0,0068
2D	SD		3,10	720	2,63	0,0063
2B-1	C	Al-7%Si- 0,6%Fe- 0,35%Cu-	3,07	720	2,63	-0,0008
2B-2	C		3,02	720	2,57	-0,0001
2C	C		2,92	720	2,66	0,0005
3A-1	SD	0,25%Zn- 0,5%Ni	3,10	720	2,60	0,0000
3A-2	SD		3,12	720	2,61	0,0027
3D	SD		3,11	720	2,64	0,0011
4A	C	Al-7%Si- 0,6%Fe- 0,35%Cu-	3,03	720	2,69	0,0059
4C-1	C		3,04	720	2,68	0,0063
4C-2	C		3,02	720	2,65	0,0066
1C-1	SD	0,25%Zn- 0,5%Co	3,09	720	2,64	0,0063
1C-2	SD		3,09	720	2,70	0,0064
1D	SD		3,11	720	2,67	0,0065

Para este trabalho, a média da taxa de corrosão está medida em milésimo de polegada por ano (mpy) e foi correlacionada conforme a relação  $(K \times W) / (A \times T \times D)$ . K é uma constante conforme a unidade de taxa de corrosão apropriada, neste caso, milésimo de polegada por ano (mpy) igual a  $3,45 \times 10^6$ ; W é a perda de massa em gramas; A é a área superficial em cm<sup>2</sup>; T é o tempo de exposição em horas; e D é a densidade específica da liga em g/cm<sup>3</sup> [120].



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Simulações CALPHAD

Para compreender a evolução da solidificação de ligas multicomponentes é fundamental o uso de ferramentas confiáveis. Os cálculos termodinâmicos previstos pelo software Thermo-calc, tais como, perfis de equilíbrio e perfis de microsegregação de Scheil (não equilíbrio), forneceram avaliações termodinâmicas computacionais apuradas para as ligas examinadas neste estudo. Simulações de solidificação, usando o modelo de Scheil, consideram condições de solidificação fora do equilíbrio, desprezando as difusões de retrocesso no sólido [18, 28]. Nessas condições, os resultados, portanto, serão função do resfriamento de um líquido supersaturado de solutos imediatamente à frente da interface sólido/ líquido.

Nesta Seção, os resultados serão divididos em “ligas de baixo teor de soluto” – limite inferior e “ligas de alto teor de soluto” – limite superior, conforme Tabela 3.1.

#### 4.1.1 Ligas de baixo teor de soluto

Através de simulações de Scheil, foi possível estimar quais as fases presentes e prever as temperaturas de transformação de fases para cada liga examinada. Os caminhos de solidificação para as ligas Al-7%Si-0.6%Fe-0.35%Cu-0.25%Zn, Al-7%Si-0.6%Fe-0.35%Cu-0.25%Zn-0,5%Co e Al-7%Si-0.6%Fe-0.35%Cu-0.25%Zn-0,5%Ni podem ser vistos em Figura 4.1a, Figura 4.2a e Figura 4.3a. As Figura 4.1b, Figura 4.2b e Figura 4.3b apresentam as curvas de resfriamento experimentais permitindo a comparação das temperaturas de transformação com aquelas obtidas via Thermo-Calc.

A solidificação inicial das ligas Al-7%Si-0.6%Fe-0.35%Cu-0.25%Zn (Figura 4.1a) e Al-7%Si-0.6%Fe-0.35%Cu-0.25%Zn-0,5%Ni (Figura 4.3a) ocorreu de maneira similar, com a formação da fase primária  $\alpha$ -Al. Para a liga Al-7%Si-0.6%Fe-0.35%Cu-0.25%Zn-0,5%Co (Figura 4.2a), uma pequena fração de fase sólida contendo Co (ou seja,  $Al_9Co_2$ ) foi prevista se formando como uma fase primária em temperaturas mais altas. Para efeitos comparativos, optou-se

por utilizar as temperaturas de transformação de  $\alpha$ -Al nos cálculos dos parâmetros térmicos para as três ligas.

De forma geral, os caminhos de solidificação para as três ligas prevêem a formação do microconstituente eutético  $\alpha$ -Al + AlFeSi + Si, seguido por reações eutéticas ternárias invariáveis que formam diversas fases subsequentes. Mais detalhes podem ser acompanhados nas indicações das Figura 4.1a, Figura 4.2a e Figura 4.3a. Para todos os casos, a fase AlFeSi precipita em temperaturas superiores à da reação eutética  $\alpha$ -Al + Si. No caso da liga Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni (Figura 4.3a), a formação de fases contendo Ni (ou seja, o Al<sub>3</sub>Ni) foi prevista em temperaturas próximas à eutética.

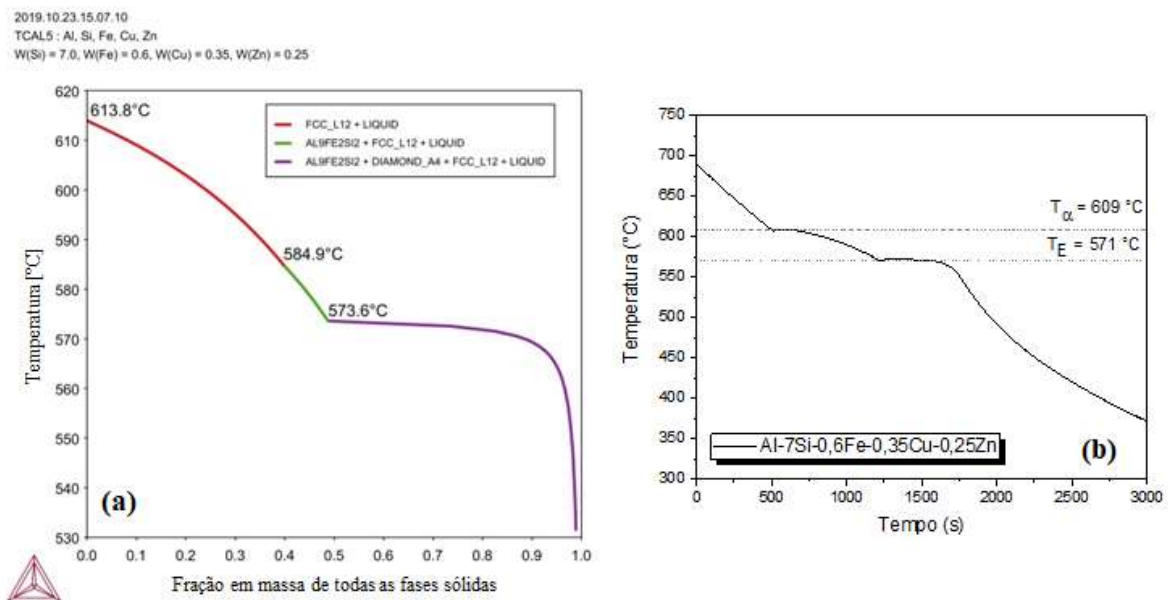


Figura 4.1 – Solidificação da liga Al-7%Si-0.6%Fe-0.35%Cu-0.25%Zn através do (a) modelo de Scheil (Thermo-calc TCAL7) e (b) curva de resfriamento lento com as temperaturas de formação da fase  $\alpha$ -Al,  $T_{\alpha}$ , e eutética  $T_E$ .



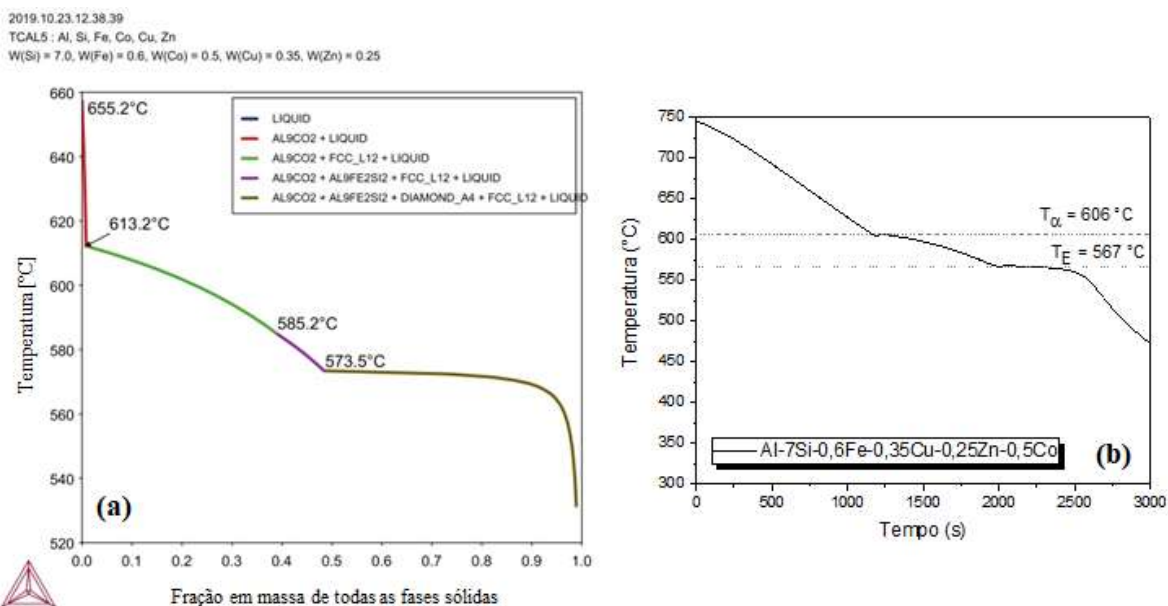


Figura 4.2 - Solidificação da liga Al-7%Si-0.6%Fe-0.35%Cu-0.25%Zn-0.5%Co através do (a) modelo de Scheil (Thermo-calc TCAL7) e (b) curva de resfriamento lento com as temperaturas de formação da fase  $\alpha$ -Al,  $T_{\alpha}$ , e eutética  $T_E$ .

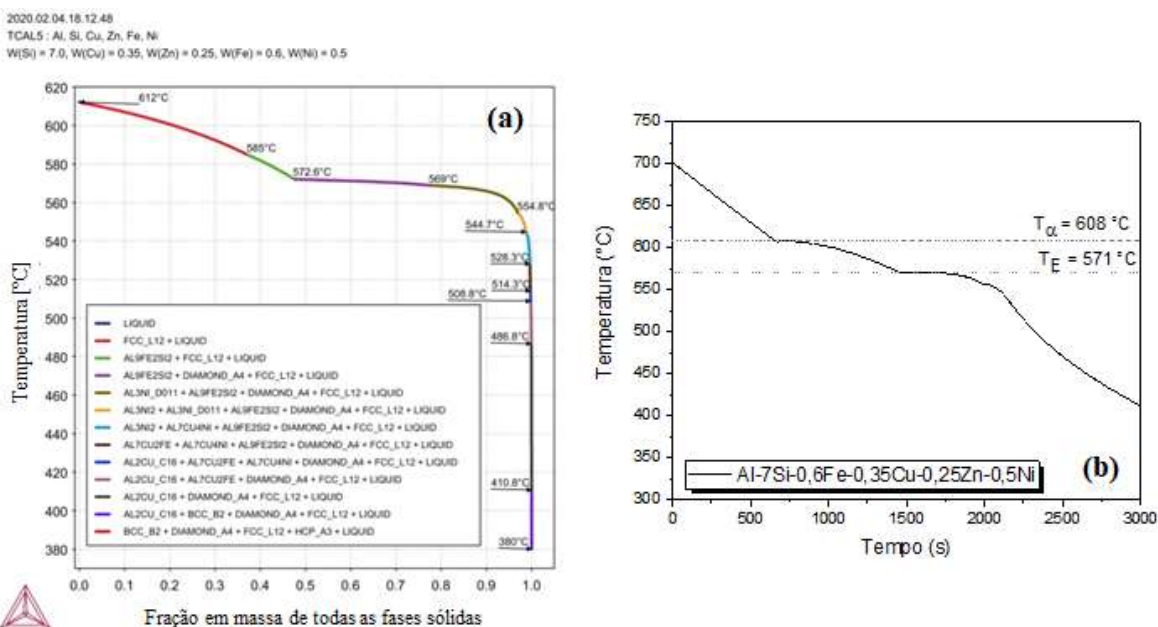


Figura 4.3 - Solidificação da liga Al-7%Si-0.6%Fe-0.35%Cu-0.25%Zn-0.5%Ni através do (a) modelo de Scheil (Thermo-calc TCAL7) e (b) curva de resfriamento lento com as temperaturas de formação da fase  $\alpha$ -Al,  $T_{\alpha}$ , e eutética  $T_E$ .

As curvas de resfriamento obtidas antes de cada experimento de solidificação (Figura 4.1b, Figura 4.2b e Figura 4.3b), permitiram identificar as temperaturas de formação da fase  $\alpha$ -Al,  $T_{\alpha}$  e eutética  $T_E$  experimentais para as ligas Al-7%Si-0.6%Fe-0.35%Cu-0.25%Zn- (0,5%Co, 0,5%Ni). Enquanto as temperaturas de  $T_{\alpha}$  pouco mudam com as adições de Co e Ni, a temperatura eutética é ligeiramente reduzida para a liga contendo Co em comparação com as outras. A Tabela 4.1 mostra esses valores em comparação com aqueles previstos pelo método CALPHAD. As diferenças entre os resultados teóricos (modelo de Scheil) e experimentais são aceitáveis (desvios < 1,2%). Deste modo, as temperaturas experimentais foram utilizadas como referências para os cálculos dos parâmetros térmicos de solidificação.

Tabela 4.1 - Comparação entre as temperaturas de transformação calculadas pelo Thermo-Calc e as obtidas pelas curvas de resfriamento lento.

Liga	Thermo-Calc		Experimental	
	$T_{\alpha}$ -Al (°C)	$T_E$ (°C)	$T_{\alpha}$ (°C)	$T_E$ (°C)
Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn	613,8	573,6	609	571
Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co	613,2	573,5	606	567
Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni	612	572,6	608	571

#### 4.1.2 Ligas de alto teor de soluto

Uma análise similar ao que foi feito para as ligas de baixo teor de soluto também foi realizada para as ligas de alto teor, conforme será visto neste item 4.1.2. Foram realizados os cálculos termodinâmicos das ligas de alto teor de soluto, Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn, Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-0,7%Co e Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-0,7%Ni, com auxílio do software Thermo-calc. Os resultados das simulações de solidificação fora do equilíbrio (Figura 4.4a, Figura 4.5a, Figura 4.6a), mostram que a formação do constituinte eutético,  $\alpha$ -Al + AlFeSi + Si, se iniciou após a formação da fase  $\alpha$ -Al para as três ligas, conforme esperado. Para a liga contendo Co,  $Al_9Co_2$  é a primeira fase com

previsão de formação a partir do metal líquido iniciando a 693°C. O sistema de aquisição de dados não foi tão sensível para capturar essa pequena fração sólida.

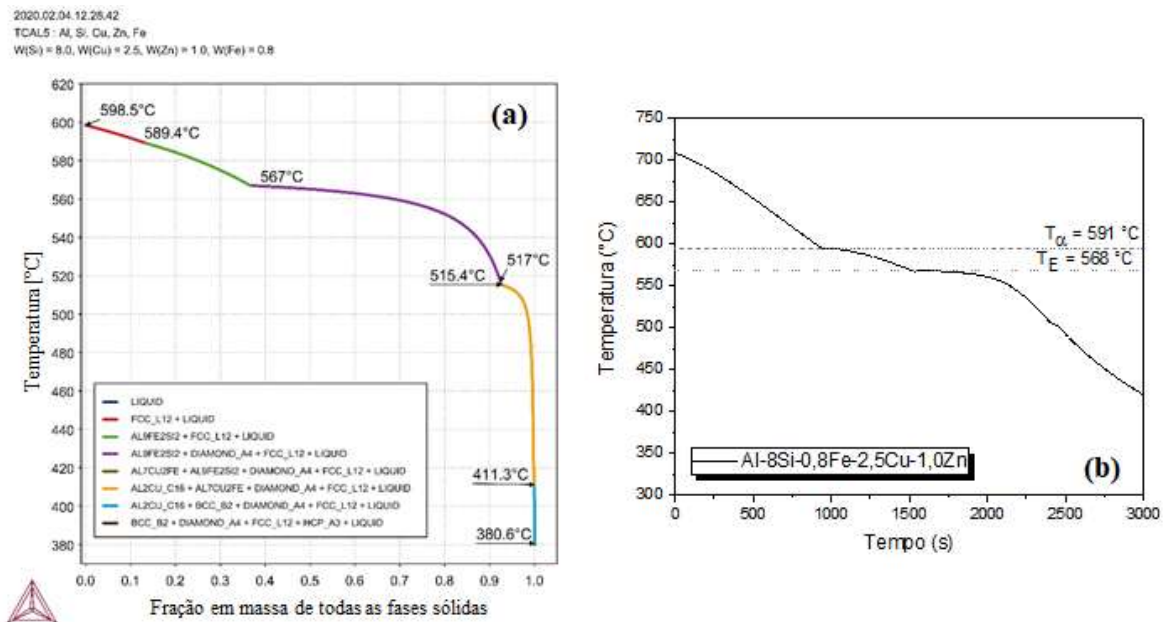


Figura 4.4 – Solidificação da liga Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn através do (a) modelo de Scheil (Thermo-calc TCAL7) e (b) curva de resfriamento lento com as temperaturas de transformação, da fase  $\alpha$ -Al,  $T_{\alpha}$ , e eutética  $T_E$ .

2020.03.02.09.51.48  
 TCAL5 : Al, Si, Cu, Zn, Fe, Co  
 W(Si) = 8.0, W(Cu) = 2.5, W(Zn) = 1.0, W(Fe) = 0.8, W(Co) = 0.7

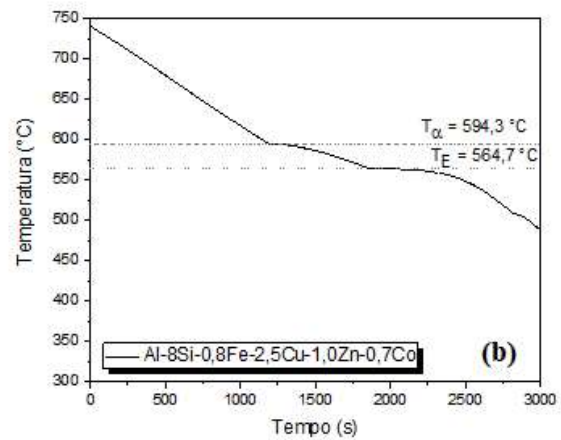
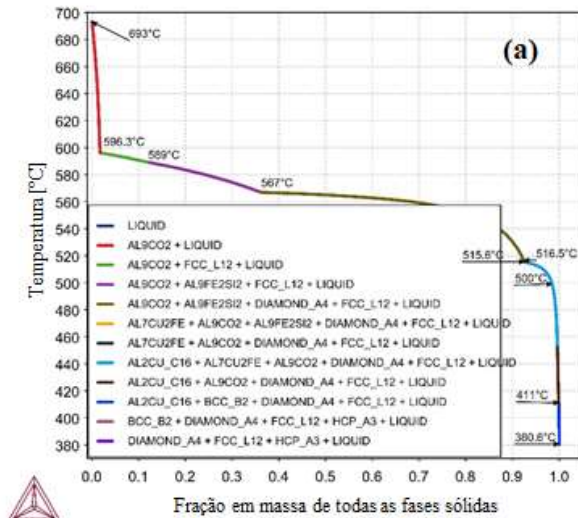


Figura 4.5 - Solidificação da liga Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-0,7%Co através do (a) modelo de Scheil (Thermo-calc TCAL7) e (b) curva de resfriamento lento com as temperaturas de transformação, da fase  $\alpha$ -Al,  $T_{\alpha}$ , e eutética  $T_E$ .

2020.03.02.10.06.31  
 TCAL5 : Al, Si, Cu, Zn, Fe, Ni  
 W(Si) = 8.0, W(Cu) = 2.5, W(Zn) = 1.0, W(Fe) = 0.8, W(Ni) = 0.7

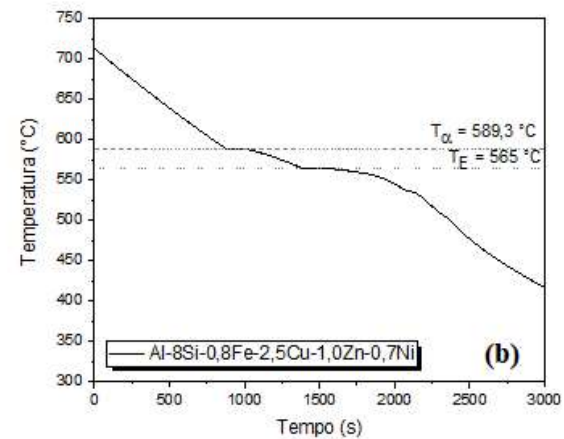
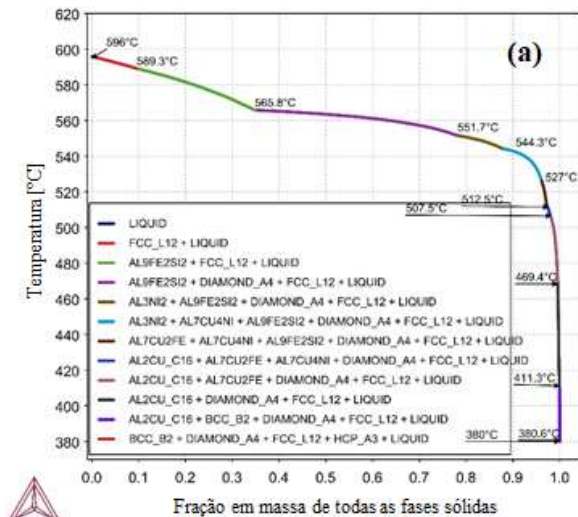


Figura 4.6 - Solidificação da liga Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-0,7%Ni através do (a) modelo de Scheil (Thermo-calc TCAL7) e (b) curva de resfriamento lento com as temperaturas de transformação, da fase  $\alpha$ -Al,  $T_{\alpha}$ , e eutética  $T_E$ .

Curvas de resfriamento lento foram obtidas para todas as ligas. As temperaturas de formação da fase  $\alpha$ -Al,  $T_{\alpha}$ , e eutética,  $T_E$ , estão indicadas nos gráficos (Figura 4.4b, Figura 4.5b, Figura 4.6b). A Tabela 4.2 apresenta um compilado com todas as temperaturas de transformação de fases teóricas e experimentais para as ligas Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-0,7%(Co, Ni). A fim de comparação, as temperaturas teóricas de transformação são referentes às temperaturas de formação das fases  $\alpha$ -Al,  $T_{\alpha\text{-Al}}$ . É possível notar que as temperaturas de transformação de fase experimentais  $T_{\alpha}$  apresentam grande proximidade (desvios  $< 1,3\%$ ) com os valores teóricos obtidos pela simulação termodinâmica,  $T_{\alpha\text{-Al}}$ . Portanto, as temperaturas experimentais foram adotadas como referências para a determinação dos parâmetros térmicos de solidificação.

Tabela 4.2 – Comparação entre as temperaturas de transformação calculadas pelo Thermo-Calc e as obtidas pela curva de resfriamento lento.

Liga	Thermo-Calc		Experimental	
	$T_{\alpha\text{-Al}}$ (°C)	$T_E$ (°C)	$T_{\alpha}$ (°C)	$T_E$ (°C)
Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn	598,5	567	591	568
Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-0,7%Co	596,3	567	594,3	564,7
Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-0,7%Ni	596	565,8	589,3	565

## 4.2 Perfis Térmicos e Parâmetros Térmicos de Solidificação

### 4.2.1 Ligas de baixo teor de soluto (SD)

Os perfis térmicos obtidos por meio dos experimentos de solidificação direcional sob condições transientes de calor foram avaliados ao longo do comprimento dos lingotes solidificados, Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-(0,5%Co, 0,5%Ni), sendo mostrados na Figura 4.7. Os comportamentos das curvas das ligas examinadas (Figura 4.7) são muito semelhantes se comparadas as mesmas posições dos termopares entre as três ligas. Isso significa que as três ligas solidificaram de maneira muito semelhante, sendo portanto pouco afetadas pelas adições de 0,5% de Co e 0,5% de Ni.

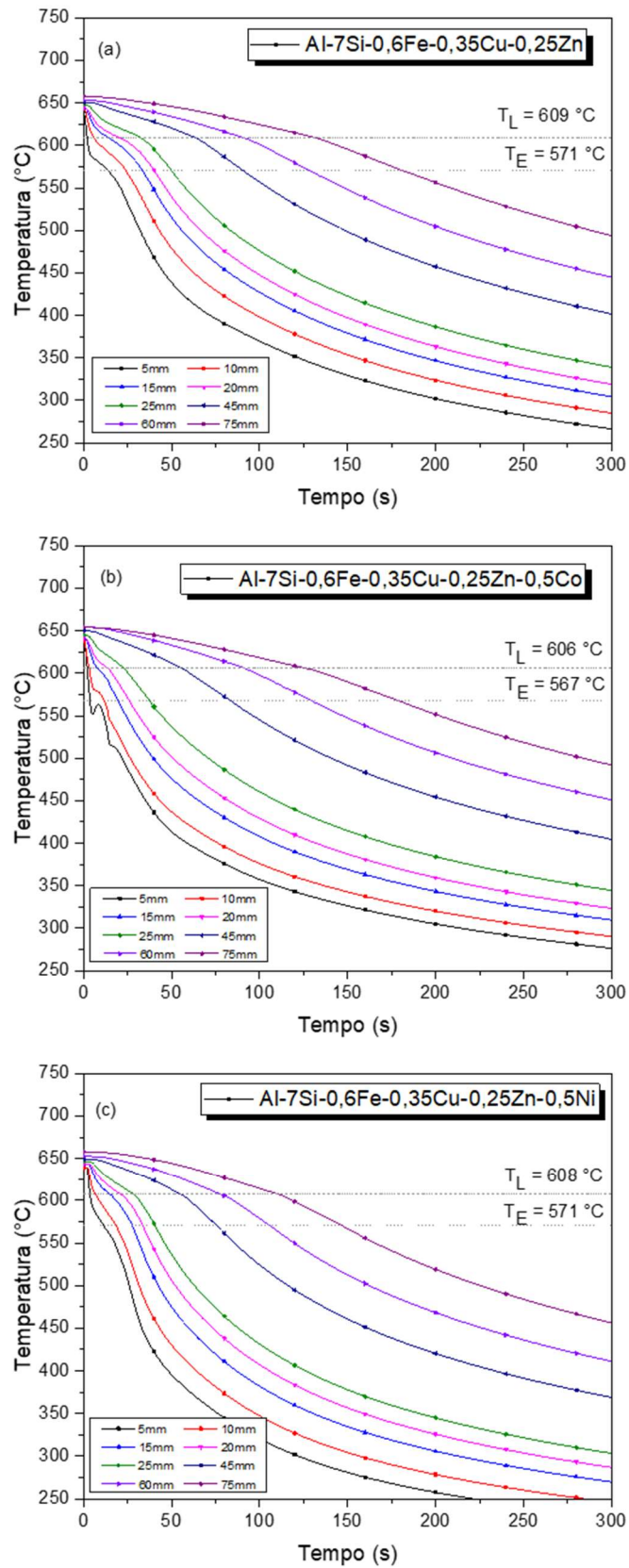


Figura 4.7 – Perfis térmicos de solidificação direcional das ligas Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn (a), com adições de 0,5%Co (b) e 0,5%Ni (c).



A partir dos perfis térmicos, os parâmetros térmicos de solidificação relacionados ao crescimento da fase  $\alpha$ -Al, tais como as velocidades de solidificação,  $V_L$ , taxas de resfriamento,  $\dot{T}_L$ , e gradientes térmicos,  $G_L$ , foram determinados, cujas evoluções ao longo dos lingotes podem ser vistas na Figura 4.8.

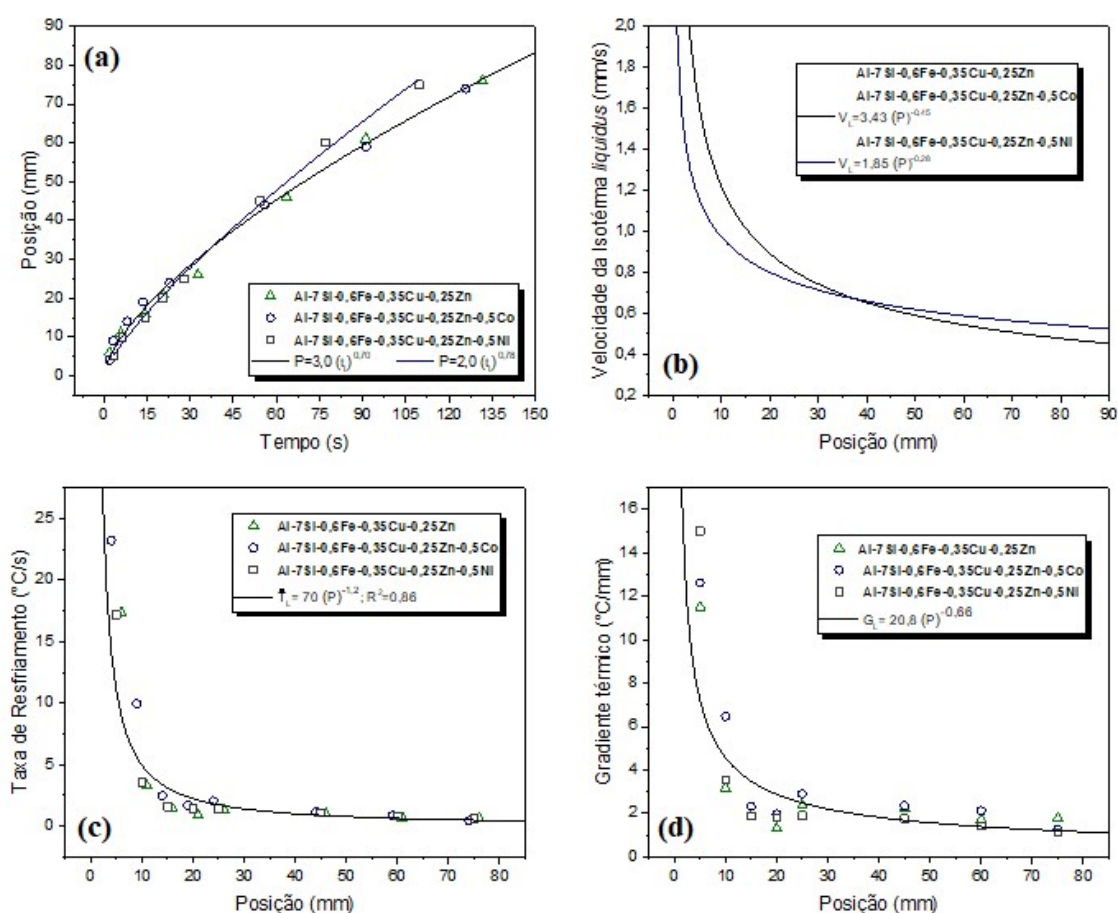


Figura 4.8 – Parâmetros térmicos de solidificação:(a) Posição x tempo de passagem da isoterma  $\alpha$ -Al; (b) velocidade de solidificação,  $V_L$ ; (c) taxa de resfriamento,  $\dot{T}_L$ , e (d) gradiente térmico,  $G_L$  para as três ligas Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn- (0,5%Co, 0,5%Ni).  $R^2$  é o coeficiente de determinação.

Para as velocidades de solidificação, algumas pequenas diferenças podem ser notadas quando as ligas são comparadas, principalmente para  $V_L$  mais altas referentes às posições mais próximas da base refrigerada, conforme

Figura 4.8b. Nestas porções, o valor de  $V_L$  relacionado à liga contendo Ni é ligeiramente inferior aos das outras duas ligas.

Os valores experimentais das taxas de resfriamento das ligas são muito semelhantes nas curvas de evolução por pontos dispersos, apesar da liga modificada com Co apresentar maior taxa de resfriamento no primeiro termopar mais próximo à base refrigerada,  $23,2^\circ\text{C/s}$  (Figura 4.8c). Isso indica fortemente que uma única tendência experimental pode se encaixar em todos esses pontos, conforme observado na Figura 4.8c. Adições de Co e Ni parecem não afetar a eficiência da transferência de calor durante a solidificação direcional das ligas examinadas.

#### **4.2.2 Ligas de alto teor de soluto (SD)**

A Figura 4.9 mostra os perfis térmicos experimentais obtidos no processo de solidificação direcional das ligas de alto teor de soluto, Al–8%Si–0,8%Fe–2,5%Cu–1,0%Zn– (0,7%Co, 0,7%Ni). De forma geral, nota-se que a variação de temperatura é mais acentuada para os termopares mais próximos da base refrigerada. Isso ocorre devido à intensa extração de calor nestas posições e reflete em maiores valores de taxas de resfriamento,  $\dot{T}_L$  e velocidades de solidificação  $V_L$ . Posições mais afastadas da base refrigerada, ganham um incremento gradativo na resistência térmica imposta pela camada solidificada [45, 46, 122, 123]. Sendo assim, a solidificação completa ocorrerá em um maior intervalo de tempo quando associada a termopares mais distantes da base refrigerada.



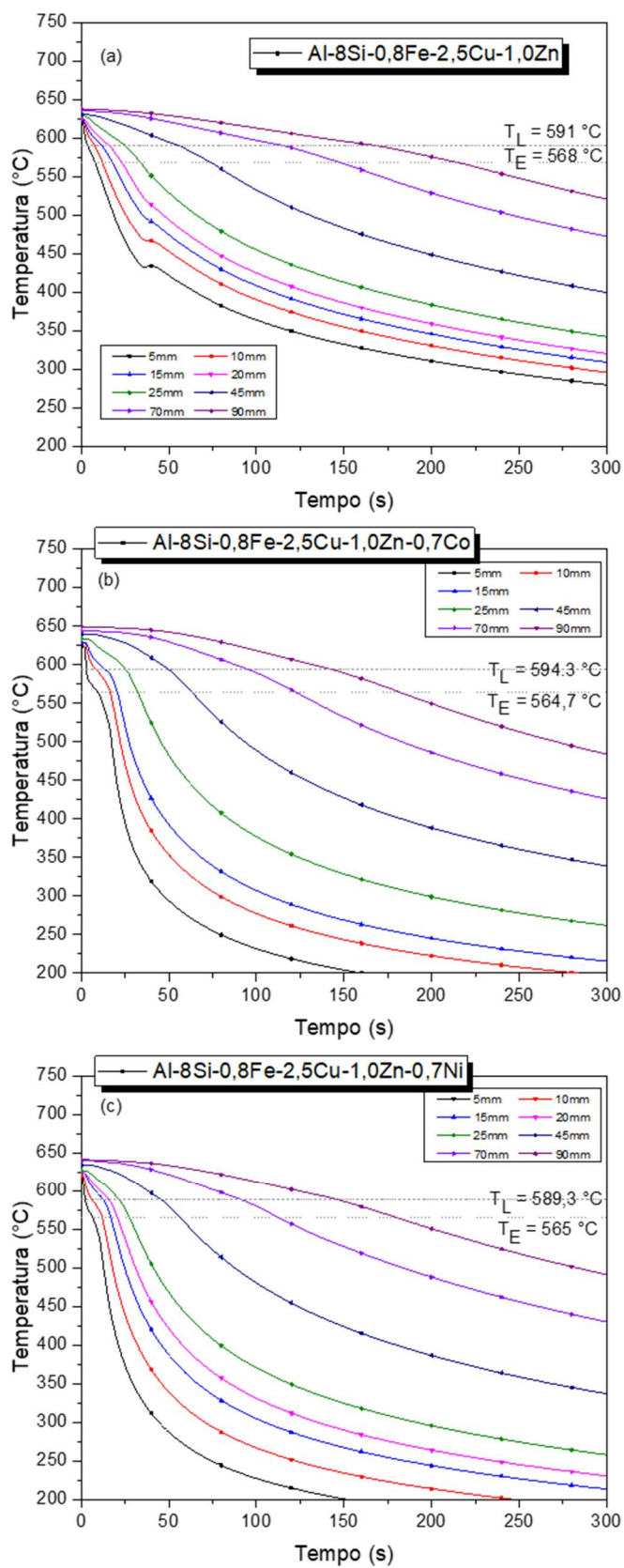


Figura 4.9 - Perfis térmicos de solidificação direcional das ligas Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn (a), com adições de 0,7%Co (b) e 0,7%Ni (c).

Foi possível monitorar o deslocamento da isoterma *liquidus* desde a base refrigerada até o topo dos lingotes solidificados. A Figura 4.10a mostra as evoluções dos tempos (t) de passagem da isoterma  $\alpha$ -Al em relação à posição (P) da interface metal/ molde para as três ligas. A partir de P = 40 mm, as ligas modificadas apresentam tempos ligeiramente menores quando comparados com os tempos de passagem *liquidus* da liga base: Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn.

As variações das velocidades de solidificação,  $V_L$ , taxas de resfriamento,  $\dot{T}_L$  e gradiente térmico  $G_L$ , em relação a posição (P) ao longo dos lingotes das três ligas podem ser verificadas na Figura 4.10. Nota-se que tanto as velocidades de solidificação quanto as taxas de resfriamento estão de acordo com os perfis térmicos observados para as três ligas, isto é, os valores dessas variáveis decrescem com o maior distanciamento da base refrigerada.

Em relação à taxa de resfriamento, uma única correlação para as ligas Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-0,7%Co e Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-0,7%Ni descreveu as evoluções experimentais ao longo das posições.  $\dot{T}_L$  mais altas são observadas para as ligas modificadas com Co (21,2°C/s) e Ni (14,0°C/s).

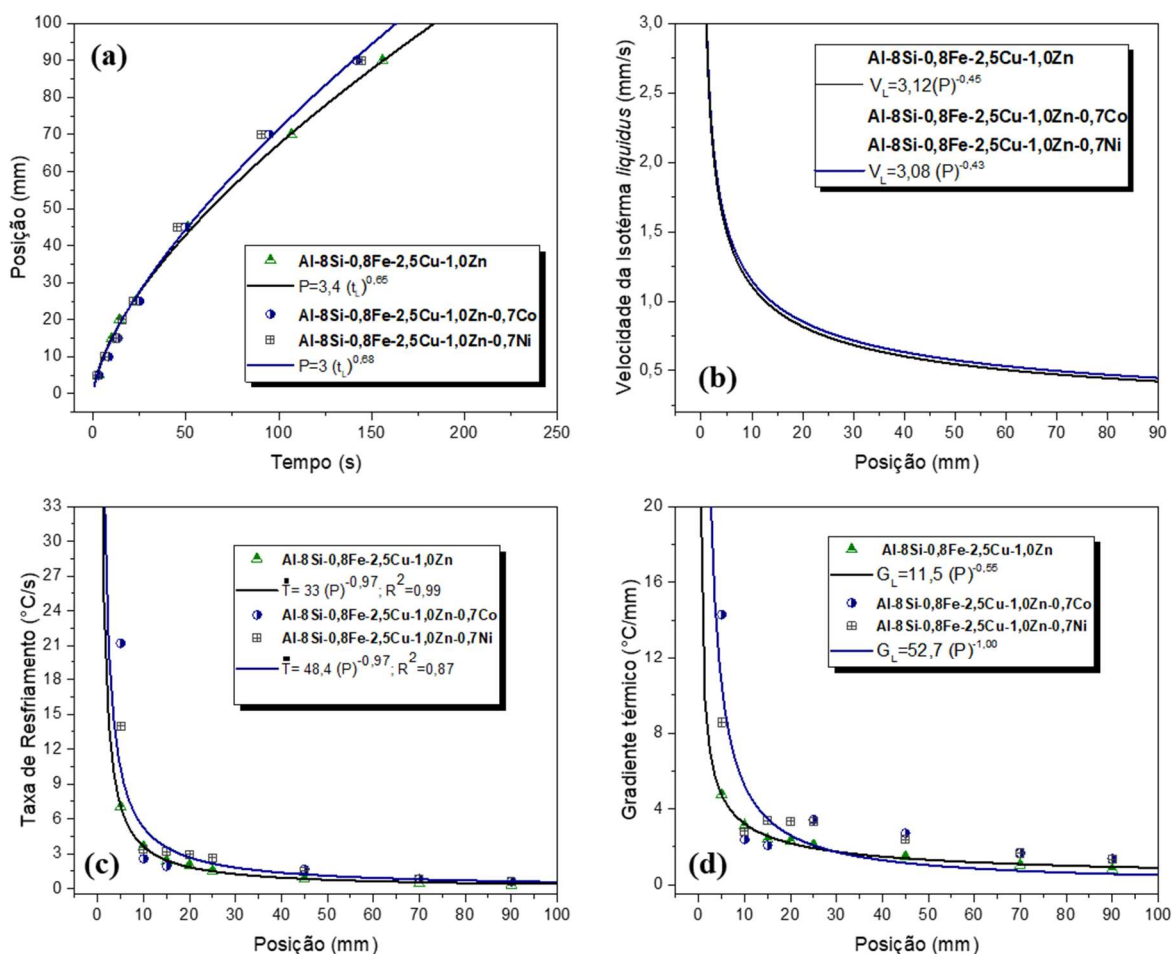


Figura 4.10 – Parâmetros térmicos de solidificação: (a) Posição x tempo de passagem da isoterma  $\alpha$ -Al; (b) velocidade de solidificação,  $V_L$  (c) taxa de resfriamento,  $\dot{T}_L$  e (d) gradiente térmico,  $G_L$  para as três ligas Al–8%Si–0,8%Fe–2,5%Cu–1,0%Zn - (0,7%Co, 0,7%Ni).  $R^2$  é o coeficiente de determinação.

### 4.3 Macroestruturas e Evoluções Microestruturais

#### 4.3.1 Ligas de baixo teor de soluto (SD)

As macroestruturas dos lingotes solidificados direcionalmente, assim como as micrografias correspondentes às diferentes posições correspondentes às ligas de baixo teor de soluto, Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn- (0,5%Co, 0,5%Ni) podem ser vistas nas Figura 4.11, Figura 4.12 e Figura 4.13.

A partir das macroestruturas, pode-se notar a predominância do crescimento de grãos colunares ao longo dos três lingotes solidificados. Isso

reflete que a extração de calor ocorreu majoritariamente no sentido contrário à solidificação, com pouca interferência radial.

As microestruturas exibem características intrínsecas associadas às condições térmicas específicas de solidificação em cada trecho analisado no lingote. Com base no conhecimento das taxas de resfriamento ao longo dos lingotes solidificados (SD), foi possível extrair e analisar as amostras nas posições em que as  $T_L$  são conhecidas. Algumas microestruturas ópticas foram dispostas a fim de elucidar as variações de tamanho (escalas) do crescimento dendrítico da fase  $\alpha$ -Al tanto em função da taxa de resfriamento quanto das adições elementares (Co e Ni). Imagens do lado esquerdo revelam algumas microestruturas típicas das seções transversais enquanto as do lado direito mostram as seções longitudinais nas posições 5 mm, 10 mm e 75 mm a partir da superfície refrigerada das três ligas solidificadas direcionalmente. De forma geral, a evolução microestrutural para as três ligas foi essencialmente dendrítica, cuja morfologia está associada ao crescimento da fase rica em Al.

Com a redução da taxa de resfriamento (considerando a sequencia de micrografias transversais e longitudinais de baixo para cima), todas as microestruturas tornaram-se gradativamente mais grosseiras. Nota-se, portanto, um aumento dos espaçamentos dendríticos primários,  $\lambda_1$ , e secundários,  $\lambda_2$ , associados a menores taxas de resfriamento para as três ligas examinadas. Esses níveis de taxas de resfriamento são expressivos porque permeiam (equivalem) àqueles observados em processos industriais como moldes permanentes e microfusão [124, 125]. Além disso, parece que as adições de Co e Ni não são eficientes em alterar a escala da microestrutura dendrítica. Deve-se notar que os espaçamentos dendríticos primários e secundários foram medidos usando esses tipos de imagens ópticas.

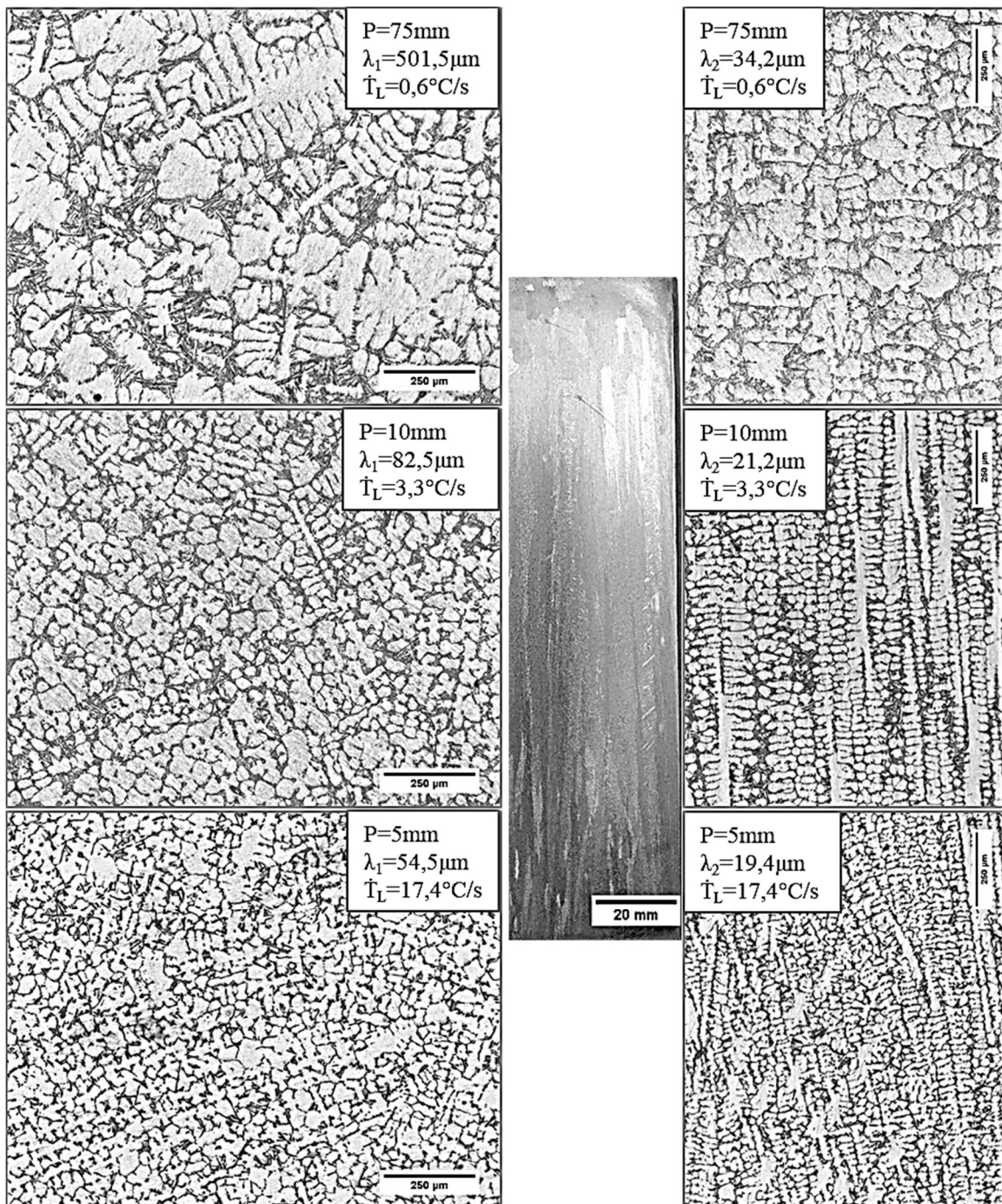


Figura 4.11 – Macroestrutura e microestruturas das seções transversais (esquerda) e longitudinais (direita) observadas como resultado da solidificação direcional da liga Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn.

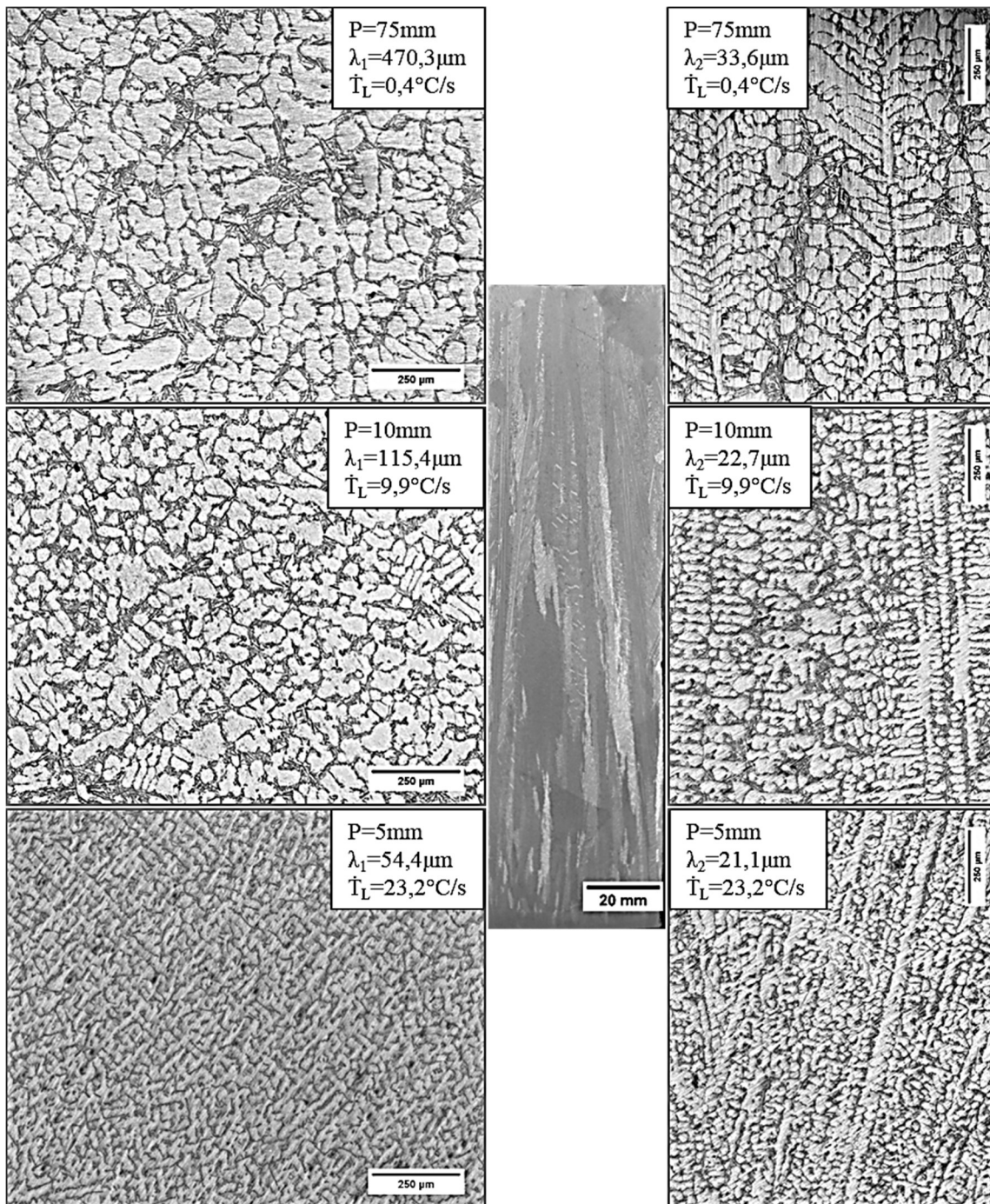


Figura 4.12 - Macroestrutura e microestruturas das seções transversais (esquerda) e longitudinais (direita) observadas como resultado da solidificação direcional da liga Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co.



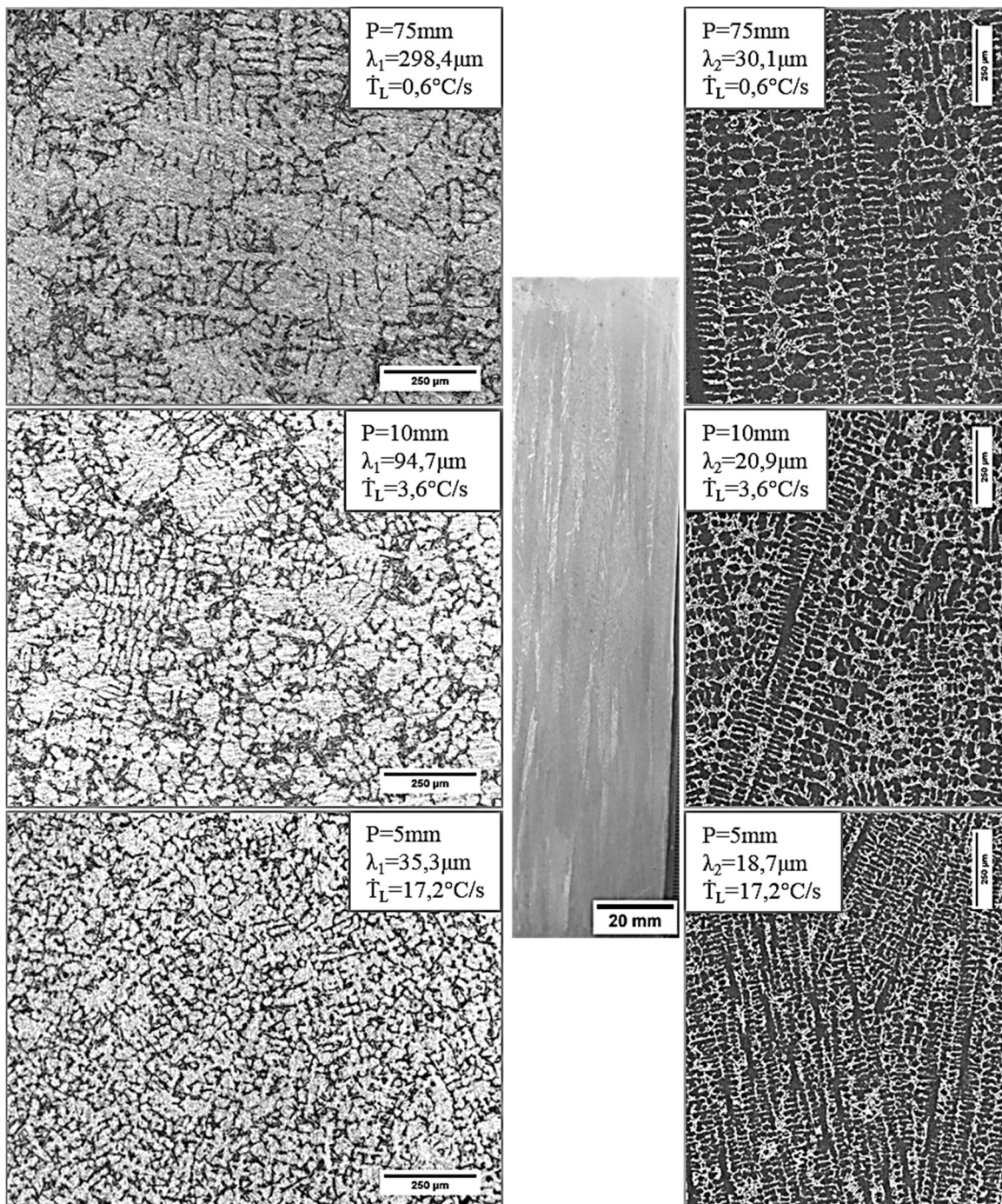


Figura 4.13 - Macroestrutura e microestruturas das seções transversais (esquerda) e longitudinais (direita) observadas como resultado da solidificação direcional da liga Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni.

### 4.3.2 Ligas de baixo teor de soluto (C)

As ligas de baixo teor de soluto, Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn- (0,5%Co, 0,5%Ni), foram solidificadas por centrifugação em molde de cobre. Cada liga foi submetida a três diferentes condições de solidificação, variando-se a espessura da chapa-molde de cobre em 2 mm, 3 mm e 4 mm. Desta forma, diferentes taxas de resfriamento são alcançadas e conseqüentemente, variações microestruturais são possíveis para cada liga. O método de solidificação rápida por centrifugação proporciona taxas de resfriamento pelo menos 10 vezes maiores que as da solidificação direcional [126, 127]. As amostras solidificadas por este processo podem atingir níveis de taxas de resfriamento compatíveis com os processos industriais como, por exemplo, a fundição sob pressão.

Figura 4.14, Figura 4.15 e Figura 4.16 mostram as microestruturas típicas para as ligas Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn, Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co e Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni obtidas pela solidificação via centrifugação. Pode-se observar que a matriz dendrítica é bastante refinada para as três condições de espessura de chapa: 2 mm, 3 mm e 4 mm se comparada com os arranjos dendríticos observados nas Figura 4.11, Figura 4.12 e Figura 4.13. As modificações com Co e Ni parecem afetar o crescimento dendrítico. Menores espaçamentos dendríticos secundários foram verificados para as ligas contendo Co e Ni em todas as condições de espessuras. Com aumento da espessura, maiores valores de  $\lambda_2$  foram alcançados para ambas as ligas modificadas. Os valores médios de  $\lambda_2$  para as três condições de espessuras, 2 mm, 3 mm e 4 mm estão dispostos na

Tabela 4.3 – Valores médios de  $\lambda_2$  para as amostras caracterizadas das ligas Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn- (0,5%Co, 0,5%Ni) solidificadas por centrifugação em molde de cobre.

Liga	Espessuras		
	2 mm	3 mm	4 mm
	$\lambda_2$ ( $\mu\text{m}$ )	$\lambda_2$ ( $\mu\text{m}$ )	$\lambda_2$ ( $\mu\text{m}$ )
Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn	6,9	4,9	9,4
Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co	5,6	6,3	7,0
Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni	3,6	4,3	5,3



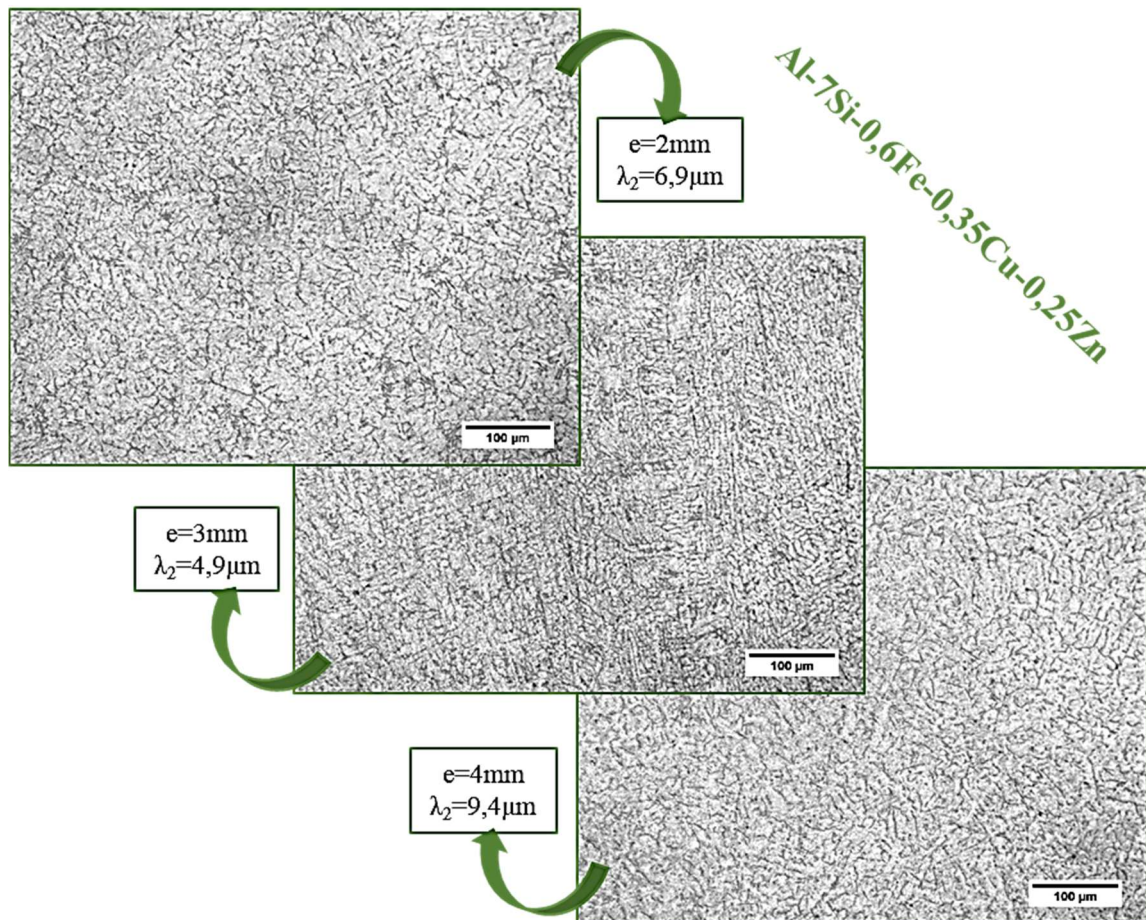


Figura 4.14 – Micrografias ópticas das seções com diferentes espessuras,  $e$ , 2, 3 e 4 mm da liga Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn solidificada via centrífuga com coquilha de cobre.

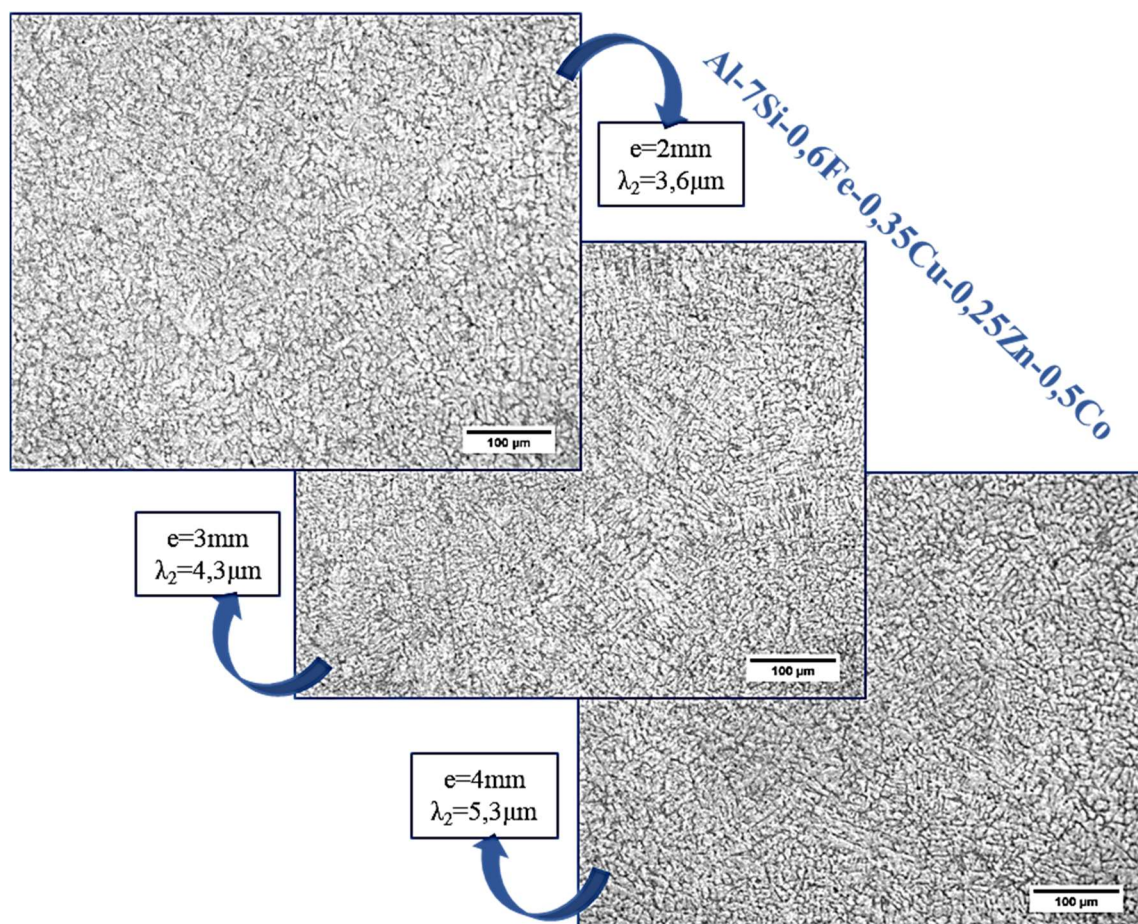


Figura 4.15 – Micrografias ópticas das seções com diferentes espessuras,  $e$ , 2, 3 e 4 mm da liga Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co solidificada via centrífuga com coquilha de cobre.

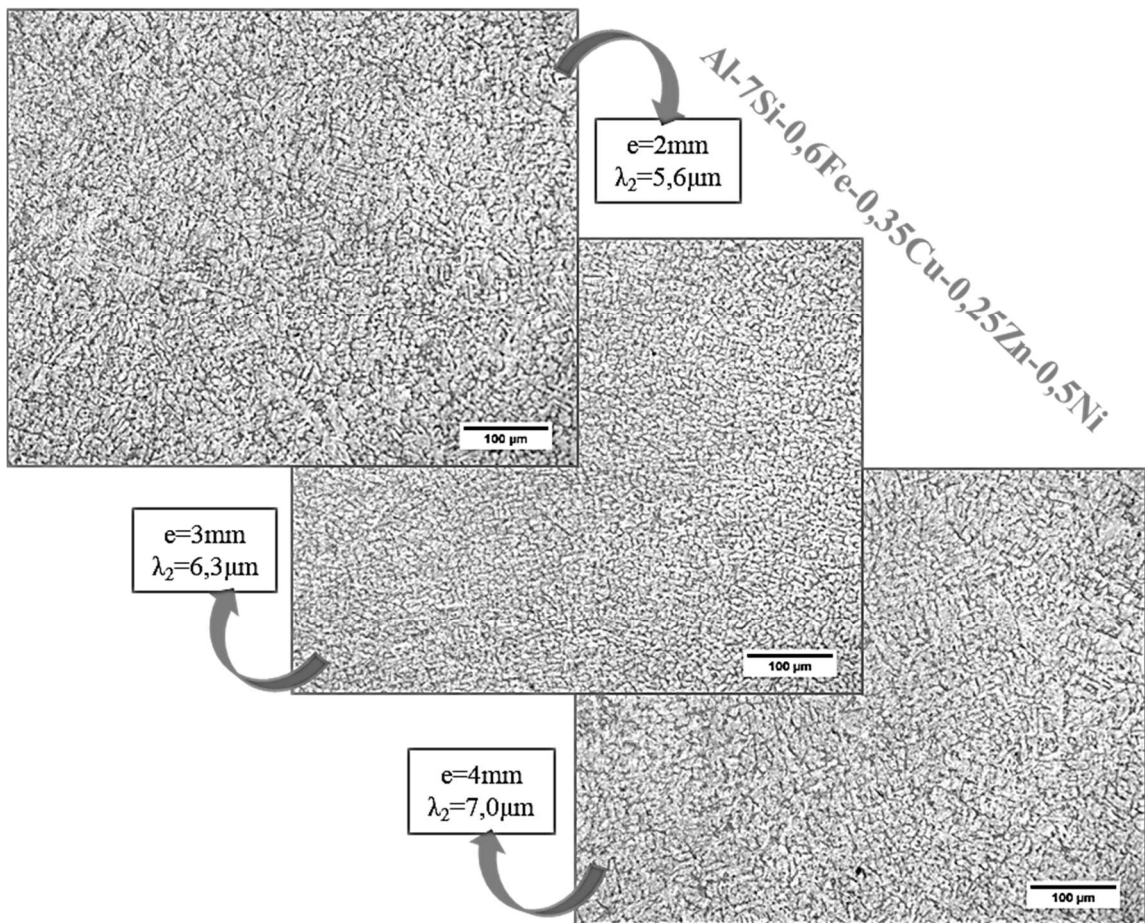


Figura 4.16 - Micrografias ópticas das seções com diferentes espessuras, e, 2, 3 e 4 mm da liga Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni solidificada via centrífuga com coquilha de cobre.

### 4.3.3 Ligas de alto teor de soluto (SD)

As ligas de alto teor de soluto, Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-(0,7%Co, 0,7%Ni), foram solidificadas via dispositivo unidirecional. As solidificações ocorreram a partir da base refrigerada com crescimento no sentido vertical ascendente. Os resultados estruturais desse processo estão dispostos nas Figura 4.17, Figura 4.18 e Figura 4.19 para as três ligas analisadas.

As macroestruturas das ligas de alto teor de soluto revelam o crescimento predominante de grãos colunares ao longo de todos os lingotes solidificados. No entanto, foi observada a presença de poucos grãos equiaxiais mais próximos do

topo das peças fundidas. De qualquer forma, as seções analisadas ( $P = 5 \text{ mm}$  a  $P = 90 \text{ mm}$ ) compreendem os espectros de macromorfologia colunar.

As microestruturas formadas em diferentes posições ao longo dos lingotes são resultados das variações dos parâmetros térmicos de solidificação ao longo do comprimento dos lingotes. Figura 4.17, Figura 4.18 e Figura 4.19 revelam as evoluções da morfologia predominantemente dendrítica da fase  $\alpha\text{-Al}$  para Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn, Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-0,7%Co e Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-0,7%Ni. As regiões mais claras nas micrografias são as fases ricas em Al e as mais escuras são as fases contendo Fe e Si. Nota-se que altos valores de  $\dot{T}_L$  obtidos para as três ligas proporcionaram uma alta densidade de ramificações, isto é, menores valores de  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ . Estruturas mais grosseiras podem ser vistas nas posições mais afastadas da base refrigerada (Figura 4.17, Figura 4.18 e Figura 4.19).

As dendritas formadas nas ligas de alto teor de soluto tornaram-se menos definidas e os braços secundários parecem perder a ortogonalidade com o ramo principal. Este comportamento foi verificado para ligas Al-Si com adição de Zn. Um estudo recente [93] demonstrou que as dendritas cresceram na forma tipo alga (*seaweed*) e os ramos secundários apresentam um ângulo menor que  $90^\circ$  em relação ao ramo primário para as ligas Al-7%Si-(10%, 15% e 20%)Zn. A presença de Zn nas ligas Al-9%Si parece afetar também as regiões interdendríticas, tornando-as indefinidas. O autor sugerem que a influência do Zn sobre a fase primária  $\alpha\text{-Al}$  não está restrita somente a competição anisotrópica entre o Si e Zn, mas também relacionada com a quantidade de Zn na liga e com os parâmetros térmicos de solidificação [93].

De modo geral os arranjos dendríticos das três ligas de alto teor de soluto solidificadas direcionalmente são mais refinados que aqueles observados para as ligas de baixo teor de soluto. Isso se deve principalmente ao maior acúmulo de soluto na frente da interface de solidificação proporcionando maiores instabilidades da fase  $\alpha\text{-Al}$ , o que resulta em um maior refinamento microestrutural [20, 126].



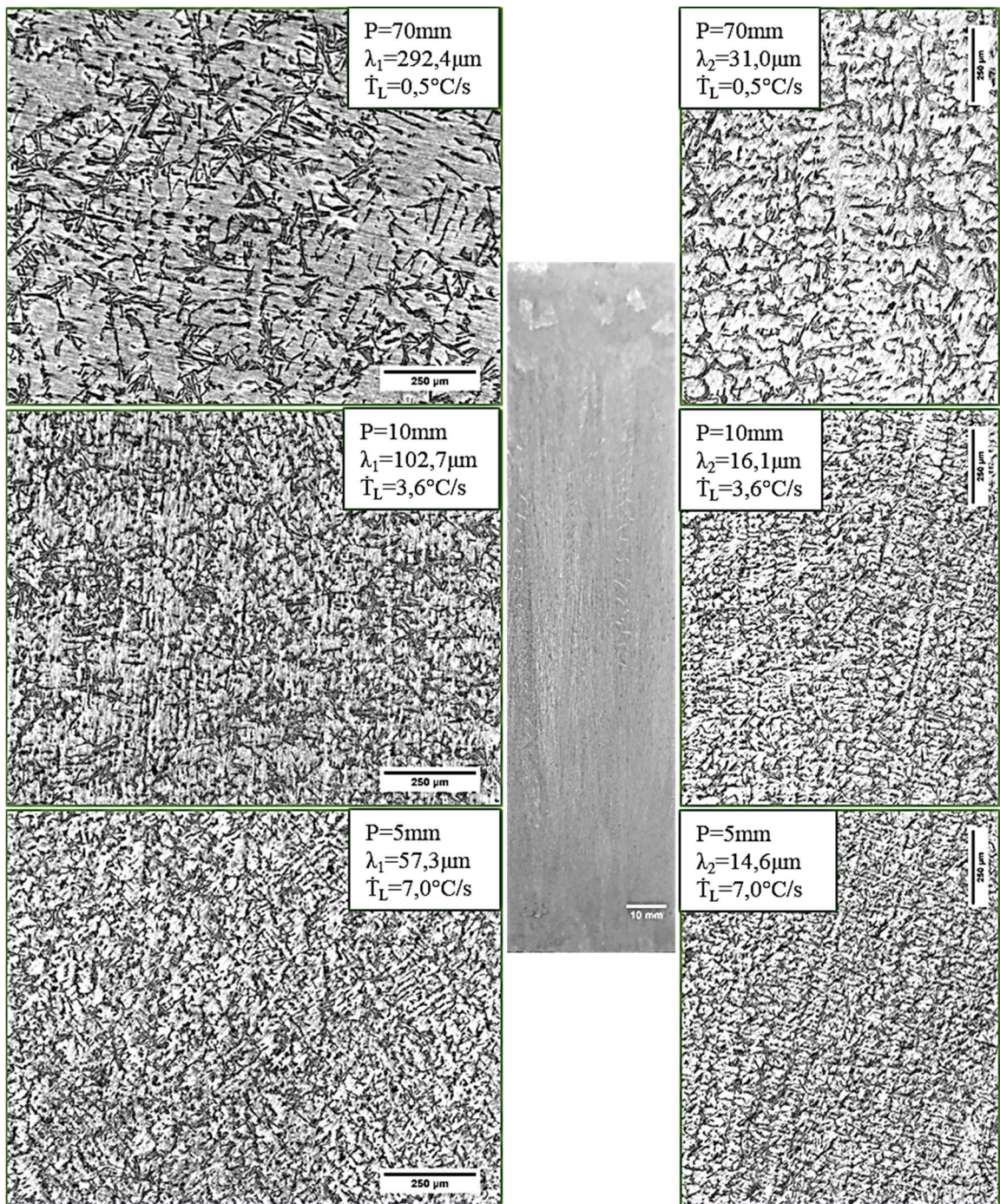


Figura 4.17 - Macroestrutura e microestruturas das seções transversais (esquerda) e longitudinais (direita) observadas como resultado da solidificação direcional da liga Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn.



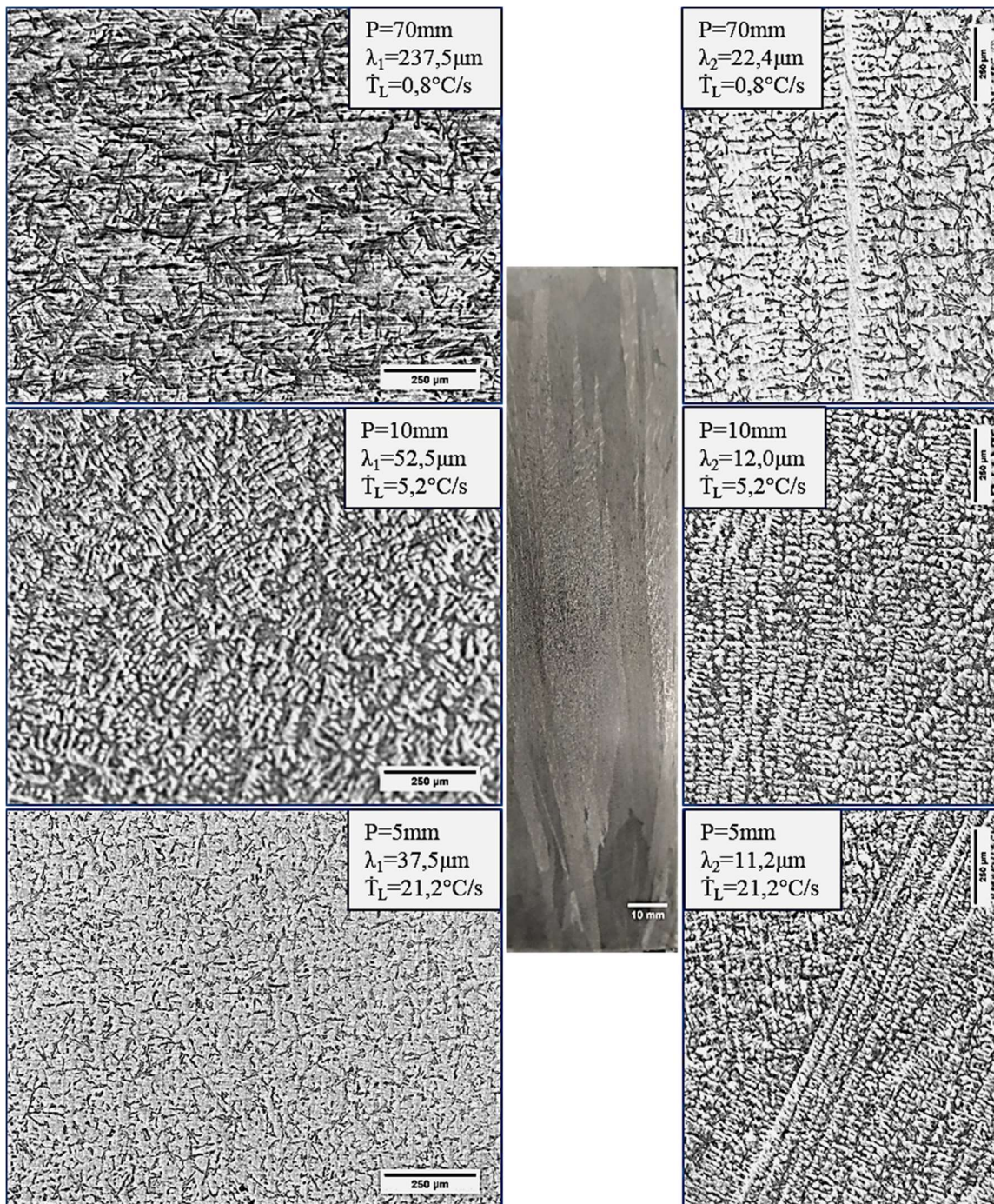


Figura 4.18 - Macroestrutura e microestruturas das seções transversais (esquerda) e longitudinais (direita) observadas como resultado da solidificação direcional da liga Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-0,7%Co.



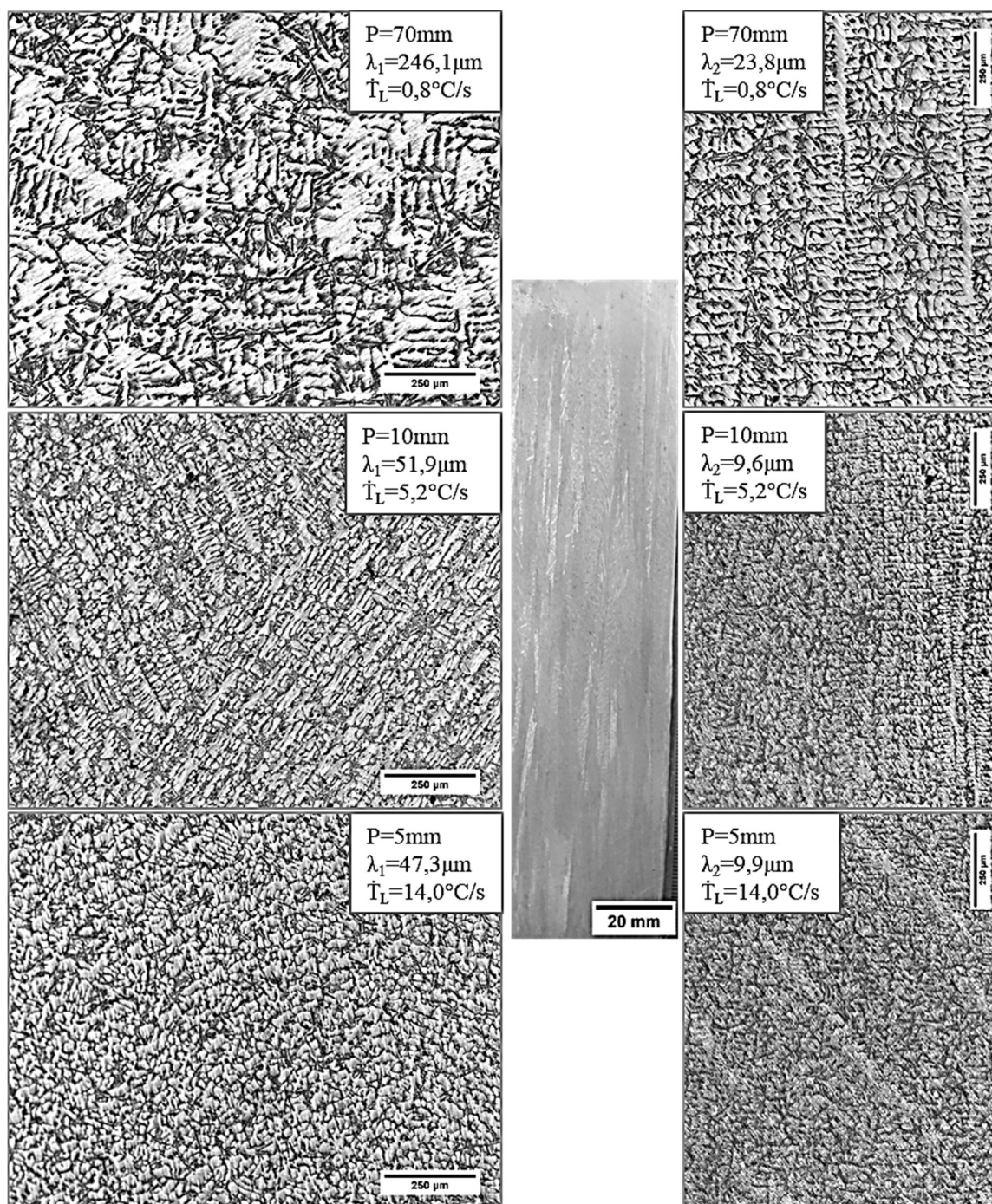


Figura 4.19 - Macroestrutura e microestruturas das seções transversais (esquerda) e longitudinais (direita) observadas como resultado da solidificação direcional da liga Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-0,7%Ni.

#### 4.4 Leis de crescimento dendrítico

##### 4.4.1 Ligas de baixo teor de soluto (SD)

A partir das micrografias obtidas via óptico para as ligas de baixo teor de soluto, os espaçamentos dendríticos das ligas foram medidos e correlacionados com os parâmetros térmicos de solidificação. As condições de solidificação influenciam a escala final de tamanho do arranjo dendrítico. A Figura 4.20 mostra as evoluções experimentais dos espaçamentos dendríticos primário,  $\lambda_1$ , e secundário,  $\lambda_2$ , das diferentes amostras ao longo do comprimento (posição, P) de cada lingote solidificado direcionalmente. As variações de  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ , para as três ligas, podem ser verificadas também em função da taxa de resfriamento,  $\dot{T}_L$  e da velocidade de solidificação,  $V_L$  conforme Figura 4.21 e Figura 4.23. As curvas de tendência características para cada correlação experimental foram plotadas e estão indicadas nos gráficos.

As leis de crescimento foram representadas na forma de funções de potência e derivadas para ambas as correlações  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  com a taxa de resfriamento ou com a velocidade de solidificação. O comportamento de crescimento das ligas Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn e Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co foi descrito com base em uma única lei experimental, como mostra a Figura 4.21. Pode-se observar que o Co tem pouca influência na escala de comprimento dendrítico da microestrutura nas condições impostas na solidificação direcional. Já a liga contendo Ni exigiu correlações distintas das demais, em relação à  $\dot{T}_L$  e  $V_L$ .

Com isso dito, é claramente observável que  $\lambda_1$  aumenta com a diminuição das taxas de resfriamento  $\dot{T}_L$  e das velocidades de solidificação  $V_L$  (Figura 4.21a). De fato, as tendências inversas entre a taxa de resfriamento e  $\lambda_1$  são perceptivelmente discernidas se consideradas as posições relativas da superfície resfriada das ligas solidificadas (Figura 4.20a).

A Figura 4.22 mostra a variação do espaçamento entre lamelas de Si,  $\lambda_{Si}$ , em função da velocidade de solidificação para as ligas Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn e Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co. Embora a lei de escala tradicional proposta para eutéticos binários,  $\lambda \propto V^{-1/2}$ , por Jackson e Hunt [128] determina o uso de um expoente  $-1/2$ , esta teoria não considera o



crescimento de eutéticos ternários. Como tal, os presentes resultados não se ajustam com esse modelo. Em contraste, o expoente  $-0,4$  parece ser adequado para o crescimento eutético de Si em ambas as ligas multicomponentes. Uma comparação entre as evoluções experimentais do espaçamento de Si em função da velocidade de solidificação demonstra que a adição de Co não afeta o espaçamento em relação aos resultados da liga Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn. Conseqüentemente, uma única função  $\lambda_{Si} = 2,8 (V_L)^{-0,4}$  representa ambos os conjuntos experimentais.

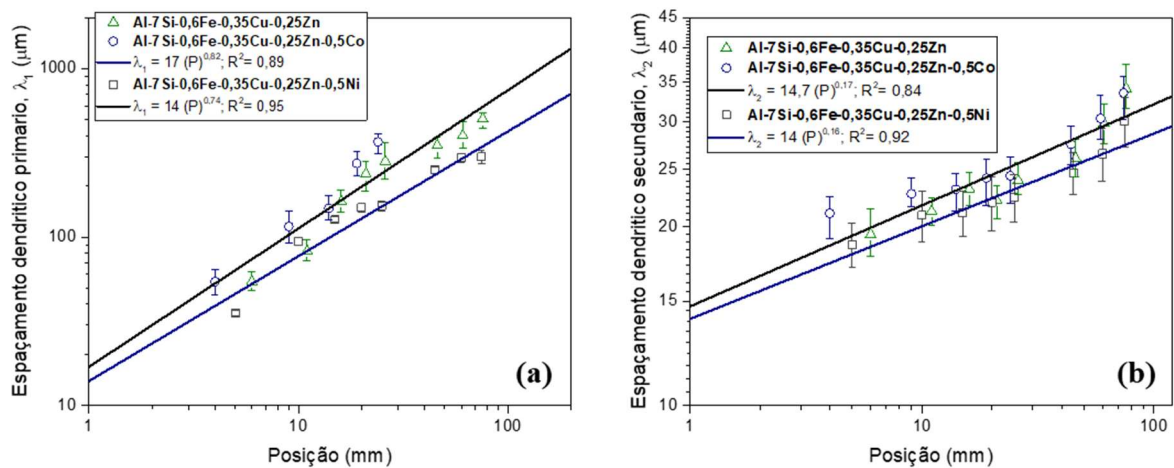


Figura 4.20 - Variações dos espaçamentos dendríticos primário  $\lambda_1$  e secundário  $\lambda_2$  em função da posição P para as três ligas Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%(Co, Ni).

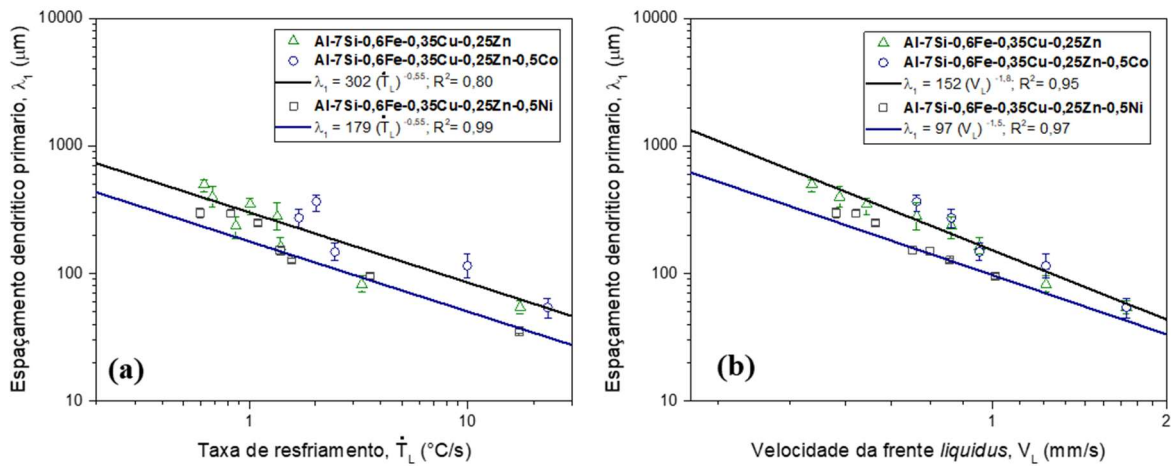


Figura 4.21 - Variações do espaçamento dendrítico para as ligas Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%(Co, Ni): (a)  $\lambda_1$  vs. taxa de resfriamento e (b)  $\lambda_1$  vs. velocidade de crescimento.

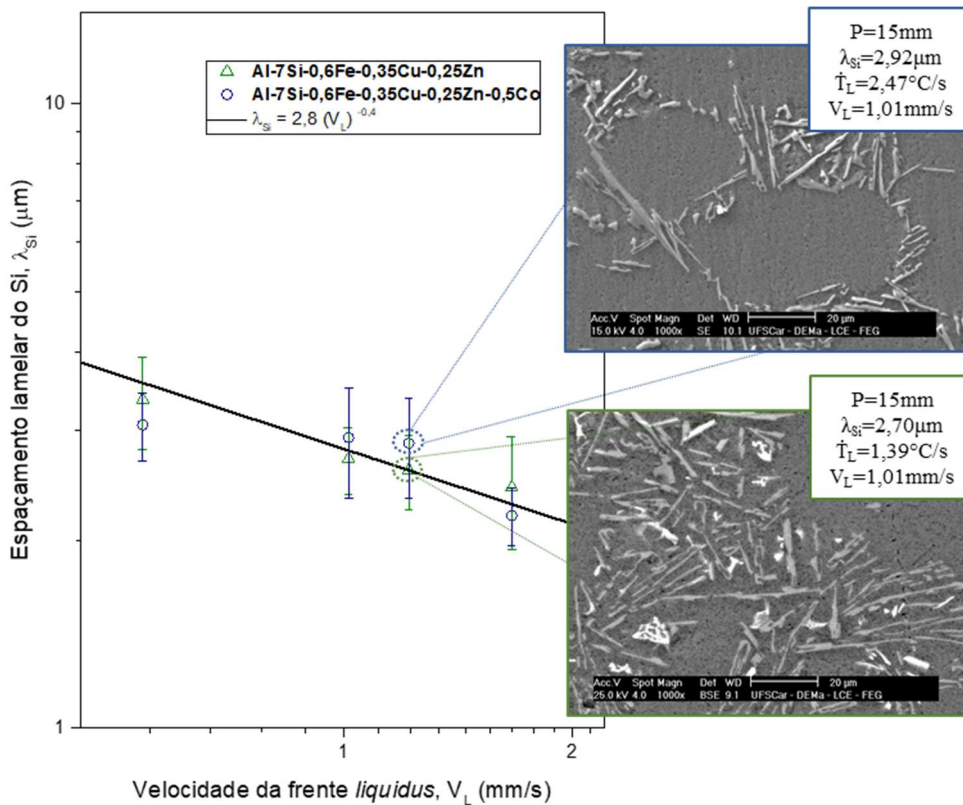


Figura 4.22 - Espaçamento entre lamelas de Si,  $\lambda_{Si}$ , em função da velocidade da isoterma *liquidus*,  $V_L$ , para as ligas Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn e Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co.

Os espaçamentos dendríticos secundários  $\lambda_2$  das três ligas com baixo teor de soluto puderam ser expressos em uma única correlação com as taxas de resfriamento, conforme mostra a Figura 4.23a. Duas leis de crescimento foram necessárias para englobar os resultados de  $\lambda_2$  vs.  $V_L$ : uma relação foi derivada para a liga contendo Ni e a outra para as outras duas ligas (Figura 4.23b). Estas correlações experimentais são muito úteis e servem como mapas microestruturais para controlar os processos envolvendo a solidificação [25, 48, 129].

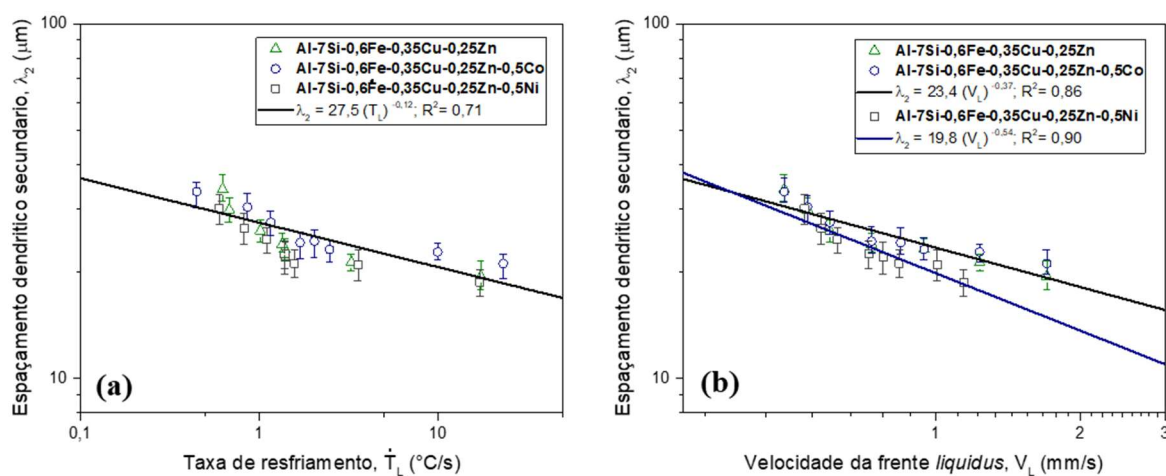


Figura 4.23 - Relações experimentais para o espaçamento dendrítico secundário  $\lambda_2$  das ligas solidificadas direcionalmente Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%(Co, Ni): (a)  $\lambda_2$  vs. taxa de resfriamento e (b)  $\lambda_2$  vs. velocidade de solidificação.

#### 4.4.2 Ligas de alto teor de soluto (SD)

As microestruturas formadas em várias regiões ao longo dos lingotes obtidos por solidificação direcional das ligas Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-0,7%(Co, Ni) foram caracterizadas a partir de medidas de espaçamentos dendríticos primários  $\lambda_1$  e secundários  $\lambda_2$ . A Figura 4.24 apresenta os parâmetros microestruturais característicos para cada liga em função da posição (P) do lingote. Observou-se um aumento de  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  para posições mais distantes da interface metal/ molde. As ligas modificadas com Co e Ni apresentaram uma estabilização de  $\lambda_2$  para regiões próximas à base refrigerada.

A Figura 4.25 apresenta a correlação dos espaçamentos dendríticos primários,  $\lambda_1$ , em função da taxa de resfriamento,  $\dot{T}_L$  e velocidade de crescimento da isoterma *liquidus*,  $V_L$ . Os pontos nos gráficos representam as médias do espaçamento microestrutural que foram determinadas experimentalmente, e seus respectivos desvios padrão. Relações lineares são exibidas para ajustar os pontos, a fim de representar as leis experimentais de potência referentes ao crescimento dendrítico.

Adições de Co e Ni a liga de alto teor de soluto, Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn, parece afetar ligeiramente as leis de crescimento dendrítico primário. Desta forma, duas correlações foram propostas em função de  $\dot{T}_L$  e  $V_L$ : uma para a liga base e outra para as ligas modificadas. O expoente de aproximadamente -0,6 foi considerado adequado para representar as funções de potência associadas aos dados de  $\lambda_1$  vs  $\dot{T}_L$  (Figura 4.25a). Já expoentes de -1,2 e -1,6 melhores se ajustam para dados experimentais  $\lambda_1$  vs  $V_L$  das ligas Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn e aquelas contendo Co e Ni, respectivamente (Figura 4.25b).

Este mesmo comportamento distinto entre as ligas com e sem adições de Co e Ni parece se aplicar para as correlações de  $\lambda_2$  em função dos parâmetros térmicos de solidificação. Assim como no caso de  $\lambda_1$ , os espaçamentos dendríticos secundários das ligas modificadas com Co e Ni puderam ser expressos em correlações únicas, indicando que a presença desses elementos induziu o refino das ramificações dendríticas. A Figura 4.26 mostra as evoluções de  $\lambda_2$  em função da taxa de resfriamento e velocidade de solidificação para as três ligas de alto teor de soluto.

A rejeição de Ni e Co, elementos mais pesados que o Al, no líquido interdendrítico parece gerar um fluxo no canal interdendrítico no sentido da base da dendrita. Esse fluxo passa a instabilizar as paredes laterais da dendrita primária, resultando em um aumento do número de ramificações secundárias e conseqüente a redução de  $\lambda_2$  [130].

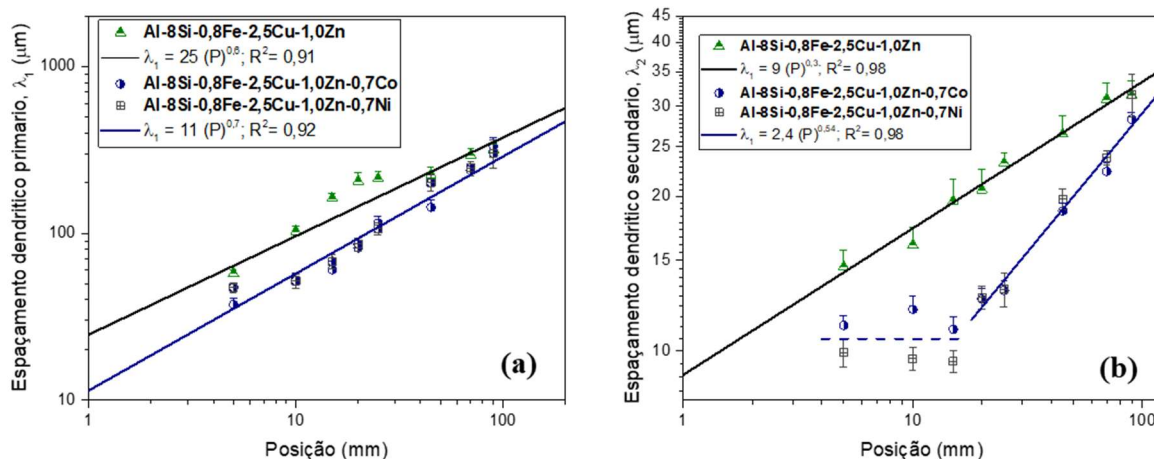


Figura 4.24 - Variações dos espaçamentos dendríticos primário  $\lambda_1$  e secundário  $\lambda_2$  em função da posição  $P$  para as três ligas Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-0,7%(Co, Ni).

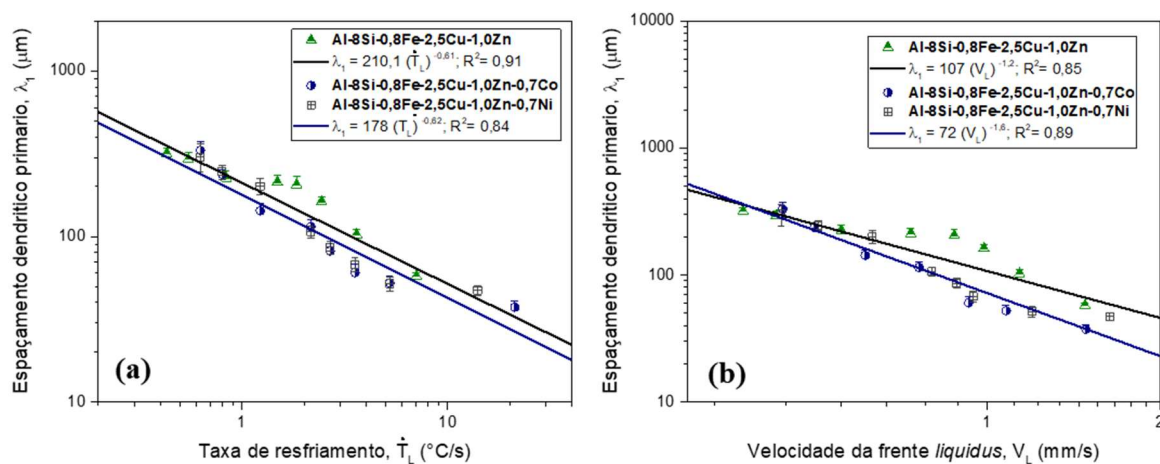


Figura 4.25 - Variações do espaçamento dendrítico para as ligas Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-0,7%(Co, Ni): (a)  $\lambda_1$  vs. taxa de resfriamento e (b)  $\lambda_1$  vs. velocidade de crescimento.

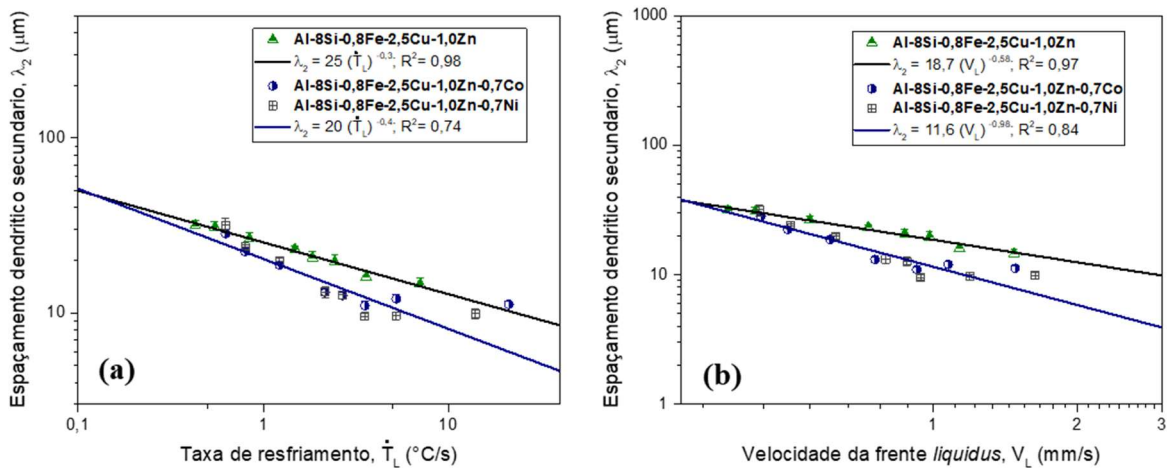


Figura 4.26 - Relações experimentais para o espaçamento dendrítico secundário  $\lambda_2$  das ligas solidificadas direcionalmente Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-0,7%(Co, Ni): (a)  $\lambda_2$  vs. taxa de resfriamento e (b)  $\lambda_2$  vs. velocidade de solidificação.

## 4.5 Avaliação e quantificação das fases formadas

### 4.5.1 MEV e DRX das ligas de baixo teor de soluto (SD)

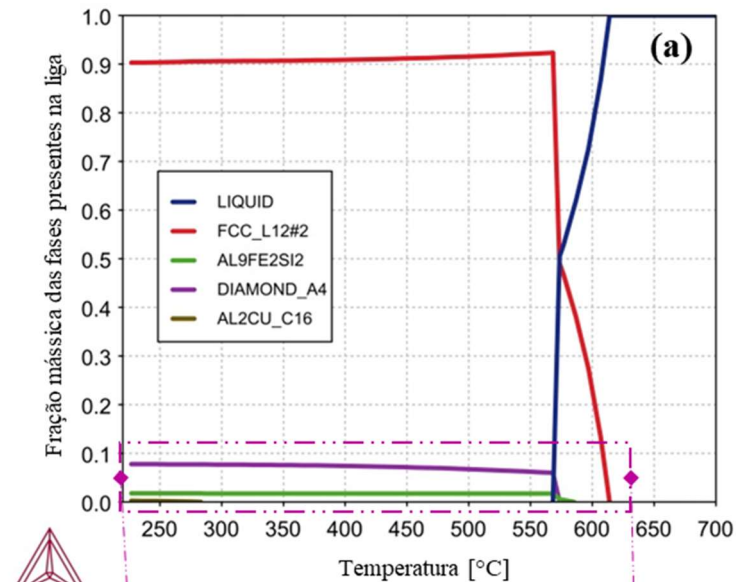
Considerando que a taxa de resfriamento desempenha um papel crítico no controle das microestruturas de solidificação, nesta seção está planejado examinar os efeitos desta variável sobre a natureza das partículas contendo Fe, seus tamanhos, composições químicas e morfologias, além do papel da modificação utilizando Co e Ni. Para isso, perfis de equilíbrio, a partir de simulações computacionais pelo método CALPHAD foram plotados para as ligas Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn- (0,5%Co, 0,5%Ni). As sequências de solidificação das ligas são mostradas nas Figura 4.27, Figura 4.28 e Figura 4.29. No caso da liga Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni (Figura 4.29) há uma previsão de formação de fases contendo Ni (ou seja, o  $\text{Al}_3\text{Ni}$ ) em temperaturas próximas à eutética, enquanto para a liga Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co (Figura 4.28), uma fase contendo Co (ou seja, o  $\text{Al}_9\text{Co}_2$ ) seria formada como uma partícula primária em temperaturas mais altas. A partir das seções ampliadas nos cálculos CALPHAD, detalhes de formação de fases associados a frações mássicas inferiores a 10,0% para as três ligas de

baixo soluto podem ser visualizadas com maior precisão. De acordo com os cálculos CALPHAD as fases  $\text{Al}_2\text{Cu}$ ,  $\text{Al}_9\text{Co}_2$ ,  $\text{Al}_3\text{Ni}$  representam frações muito pequenas da ordem de 0,2% e 1,1%.

2019.11.08.11.06.12

TCAL5 : Al, Si, Fe, Cu, Zn

Pressure [Pa] = 100000.0, System size [mol] = 1.0, Mass percent Si = 7.0, Mass percent Fe = 0.6, Mass percent Cu = 0.35, Mass percent Zn = 0.25



2019.11.08.11.05.16

TCAL5 : Al, Si, Fe, Cu, Zn

Pressure [Pa] = 100000.0, System size [mol] = 1.0, Mass percent Si = 7.0, Mass percent Fe = 0.6, Mass percent Cu = 0.35, Mass percent Zn = 0.25

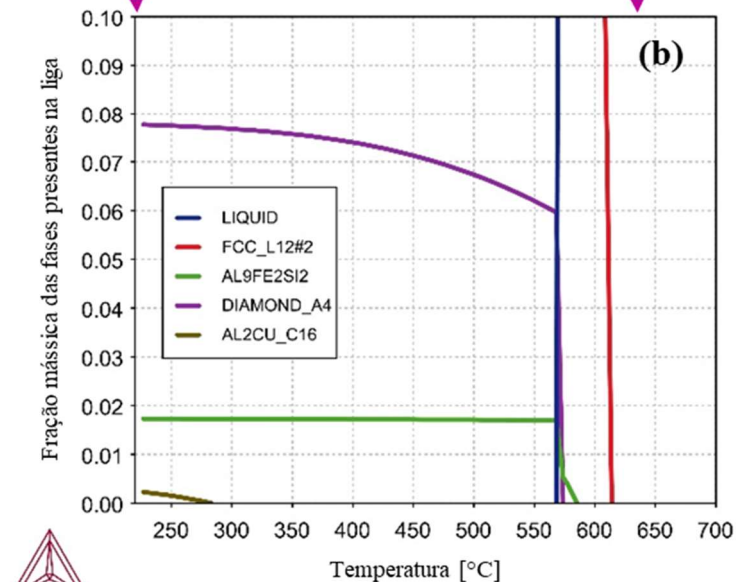


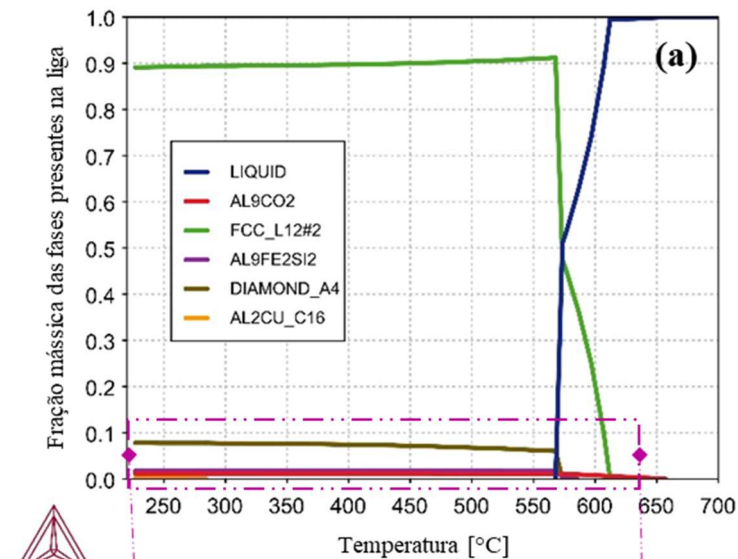
Figura 4.27 - Perfis do software Thermo-Calc (base de dados TCAL7) mostrando as (a) frações de fase de equilíbrio e (b) visão detalhada das frações mássicas inferiores a  $< 0,10\%$  para Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn.



2019.11.08.11.02.42

TCAL5 : Al, Si, Fe, Co, Cu, Zn

Pressure [Pa] = 100000.0, System size [mol] = 1.0, Mass percent Si = 7.0, Mass percent Fe = 0.6, Mass percent Co = 0.5, Mass percent Cu = 0.35, Mass percent Zn = 0.25



2019.11.08.11.02.07

TCAL5 : Al, Si, Fe, Co, Cu, Zn

Pressure [Pa] = 100000.0, System size [mol] = 1.0, Mass percent Si = 7.0, Mass percent Fe = 0.6, Mass percent Co = 0.5, Mass percent Cu = 0.35, Mass percent Zn = 0.25

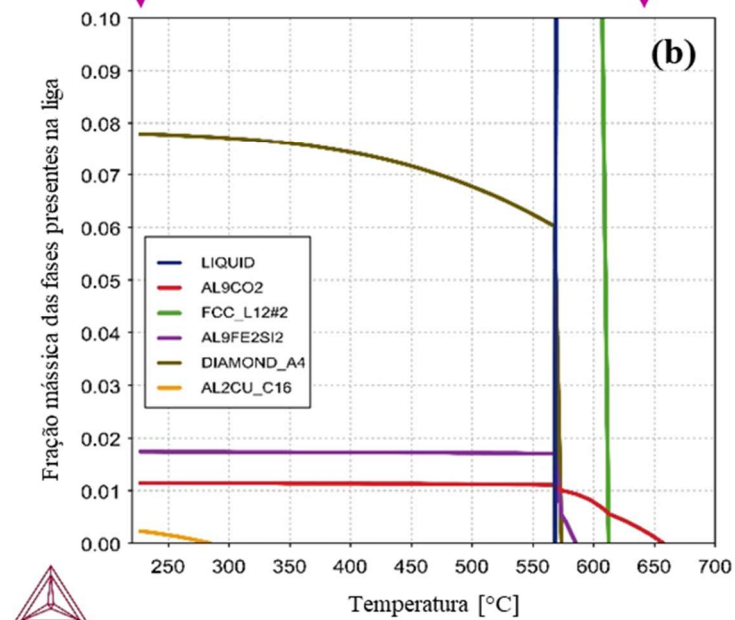


Figura 4.28 - Perfis do software Thermo-Calc (base de dados TCAL7) mostrando as (a) frações de fase de equilíbrio e (b) visão detalhada das frações mássicas inferiores a < 0,10% para Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co.

2020.02.04.18.23.21

TCAL5 : Al, Si, Cu, Zn, Fe, Ni

Pressure [Pa] = 100000.0, System size [mol] = 1.0, Mass percent Si = 7.0, Mass percent Cu = 0.35, Mass percent Zn = 0.25, Mass percent Fe = 0.6, Mass percent Ni = 0.5

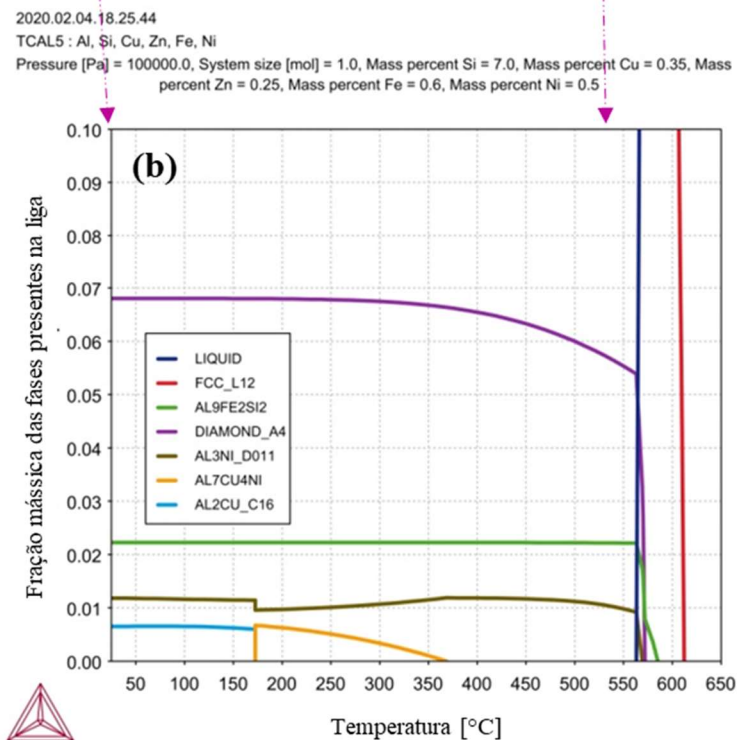
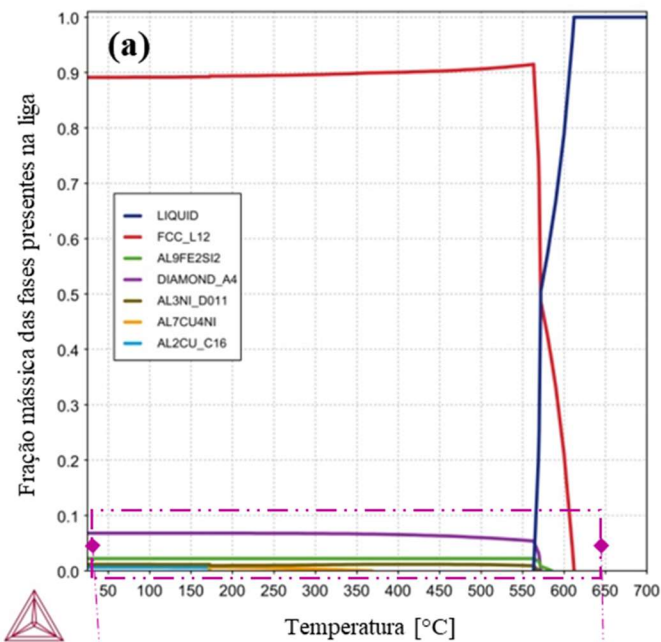


Figura 4.29 - Perfis do software Thermo-Calc (base de dados TCAL7) mostrando as (a) frações de fase de equilíbrio e (b) visão detalhada das frações mássicas inferiores a < 0,10% para Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni.

As microestruturas obtidas via MEV das ligas Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn, Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co e Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni podem ser vistas nas Figura 4.30, Figura 4.31 e Figura 4.32. Os resultados das análises qualitativas pontuais de EDS das fases  $\alpha$ -Al, e partículas de Si e Fe para as três ligas também foram apresentados. A fase  $\alpha$ -Al refere-se às regiões em cinza escuro e os intermetálicos de Fe são as partículas brancas nas microestruturas. As agulhas de Si representam as fases com um tom de cinza mais claro.

De forma geral, as micrografias das três ligas são constituídas por Si e partículas contendo Fe circundadas pela fase dendrítica  $\alpha$ -Al. Pode-se notar que para todas as ligas solidificadas direcionalmente foram observadas fases de Si relativamente alongadas e em forma de agulha, ao longo das faixas de taxas de resfriamento entre 0,7 °C/s e 23 °C/s. Além disso, a presença de ambas as morfologias das fases  $\alpha$ -AlFeSi e  $\beta$ -AlFeSi pode ser notada em algumas das micrografias das ligas. A presença de uma pequena fração de  $\alpha$ -AlFeSi pode ser observada especialmente nas amostras não modificadas solidificadas em taxas de resfriamento > 2,5 °C/s (Figura 4.30).

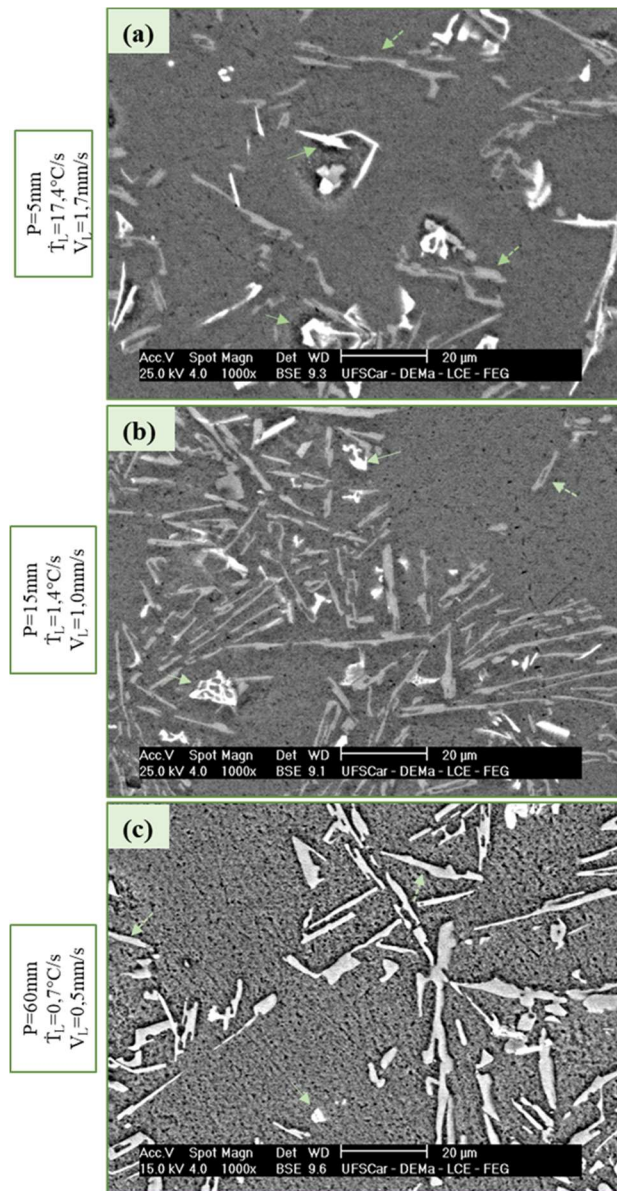
A identificação da fase  $\alpha$ -AlFeSi é facilitada devido à sua bem conhecida morfologia de escrita chinesa [14, 33, 62]. Parece que a adição de Co pode inibir a transformação esperada de  $\beta$ -AlFeSi em  $\alpha$ -AlFeSi, independentemente das altas taxas de resfriamento (Figura 4.31). A eficácia das taxas de resfriamento em facilitar essa mudança foi relatada por Wang e Han [131]. Pesquisas recentes com a liga Al-3%Mg-1%Si demonstraram que a morfologia escrita chinesa das fases contendo Fe ocorreu para taxas de resfriamento superiores a 2 K/s [132, 133]. Isso está de acordo com os resultados apresentados no presente trabalho.

A morfologia da fase AlFeSi também podem mudar se outros elementos estiverem dissolvidos e presentes em sua estrutura. Por exemplo, Fe pode ser substituído por Mn ou Ni, como já demonstrado em trabalho anterior [62]. Nos resultados qualitativos de EDS, pode-se notar a presença de Co e Ni compondo as fases formadas AlFeSi (Figura 4.31 e Figura 4.32).

Embora os resultados de EDS mostrem a presença de Ni e Co na composição dos intermetálicos de Fe, foi observado que a fase Al (Fe, Co) Si

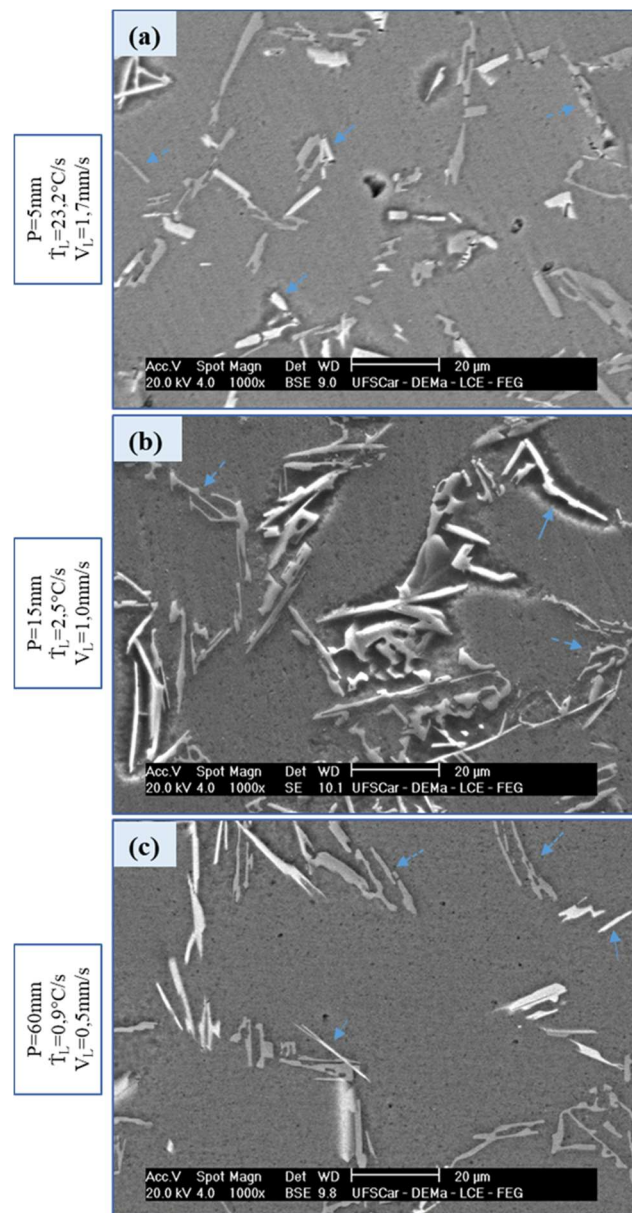
apresentou menores teores de Al quando comparado com as fases de Fe formadas nas outras ligas. Sob condições associadas aos experimentos de solidificação direcional, as microestruturas típicas da liga contendo Co apresentaram fases de Al (Fe, Co) Si mais alongadas se comparadas às outras ligas.

Os elementos Cu e Zn estão principalmente dispersos em solução com a matriz  $\alpha$ -Al. Os resultados de EDS não permitiram discriminar as fases  $\text{Al}_2\text{Cu}$ ,  $\text{Al}_9\text{Co}_2$  e  $\text{Al}_3\text{Ni}$  conforme descrito pelo método CALPHAD. Isso ocorreu possivelmente devido ao regime de fluxo de calor fora do equilíbrio dos presentes experimentos de solidificação.



<i>Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn</i>		Al	Si	Fe	Cu	Zn
(at. %)						
<i>P=5mm</i>	<i>α-Al</i>	98,92	1,00	0,01	0,02	0,05
	<i>Si</i>	67,21	32,68	0,03	0,04	0,04
	<i>AlFeSi</i>	70,05	23,55	6,18	0,19	0,03
<i>P=15mm</i>	<i>α-Al</i>	99,07	0,77	0,02	0,06	0,08
	<i>Si</i>	49,26	50,59	0,06	0,05	0,05
	<i>AlFeSi</i>	86,70	6,75	5,76	0,68	0,11

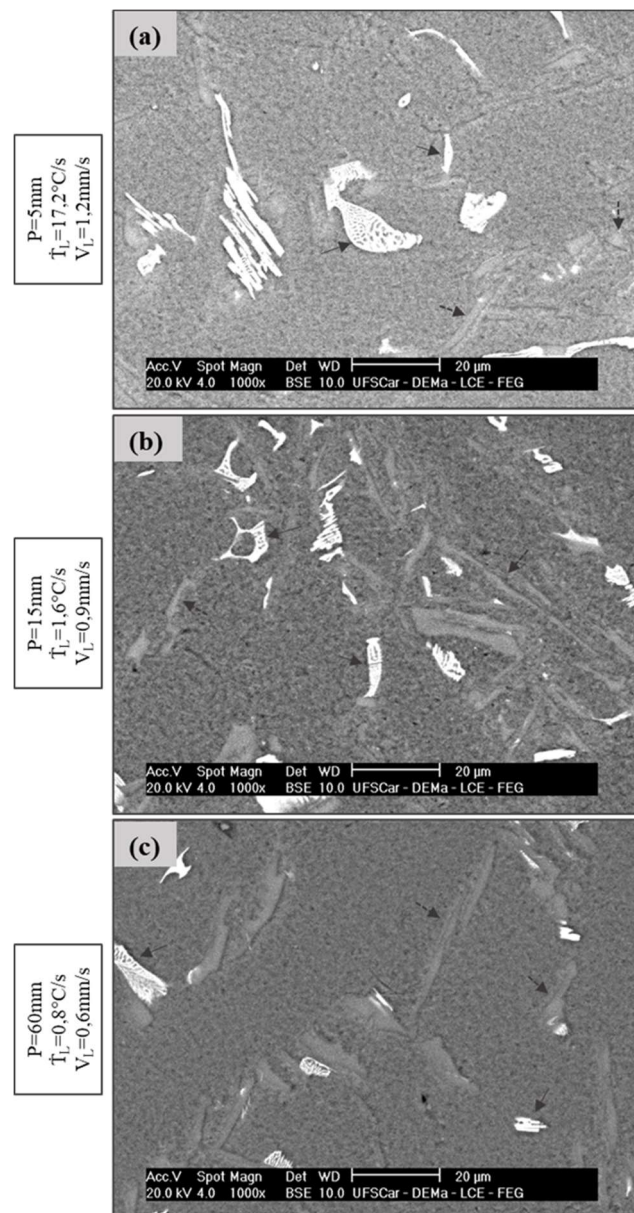
Figura 4.30 - Microestruturas de MEV típicas da liga Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn solidificadas a (a) 17,4, (b) 1,4 e (c) 0,7 °C/s. As análises EDS das fases formadas foram incluídas. As composições de fase médias são o resultado de pelo menos três medidas de EDS. As setas indicam as fases de Si (tracejada) e rica em Fe (contínua).



<i>Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co (at. %)</i>		Al	Si	Fe	Cu	Zn	Co
<i>P=5mm</i>	<i>α-Al</i>	98,85	1,03	0,01	0,04	0,06	0,01
	<i>Si</i>	44,17	55,70	0,01	0,07	0,04	0,01
	<i>Al(Fe, Co)Si</i>	66,52	17,89	5,55	0,56	0,05	9,43
<i>P=15mm</i>	<i>α-Al</i>	99,02	0,89	0,00	0,03	0,05	0,01
	<i>Si</i>	32,66	67,22	0,02	0,08	0,01	0,01
	<i>Al (Fe, Co)Si</i>	73,44	18,90	3,76	0,28	0,02	3,60

Figura 4.31 – Microestruturas de MEV típicas da liga Al–7%Si–0,6%Fe–0,35%Cu–0,25%Zn–0,5%Co solidificadas a (a) 23,2, (b) 2,5 e (c) 0,9 °C/s. As análises EDS das fases formadas foram incluídas. As composições de fase médias são o resultado de pelo menos três medidas de EDS. As setas indicam as fases de Si (tracejada) e rica em Fe (contínua).





<i>Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni (at.%)</i>		Al	Si	Fe	Cu	Zn	Ni
<i>P=5mm</i>	<i>α-Al</i>	98,83	1,07	0,00	0,03	0,05	0,02
	<i>Si</i>	64,04	34,77	0,00	0,65	0,04	0,49
	<i>Al(Fe, Ni)Si</i>	86,70	1,90	3,11	1,35	0,05	6,90
<i>P=15mm</i>	<i>α-Al</i>	98,90	0,60	0,01	0,02	0,19	0,28
	<i>Si</i>	55,58	43,01	0,37	0,28	0,06	0,70
	<i>Al(Fe, Ni)Si</i>	86,44	5,09	2,50	0,99	0,09	4,89

Figura 4.32 – Microestruturas de MEV típicas da liga Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni solidificadas a (a) 17,2, (B) 1,6 e (c) 0,8 °C/s. As análises EDS das fases formadas foram incluídas. As composições de fase médias são o resultado de pelo menos três medidas de EDS. As setas indicam as fases de Si (tracejada) e rica em Fe (contínua).

Mapeamentos químicos via EDS foram realizados nas amostras com maior taxa de resfriamento para as ligas Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn (-0,5%Co, -0,5%Ni). Os resultados das Figura 4.33, Figura 4.34 e Figura 4.35 mostram as distribuições em diferentes cores dos elementos químicos que compõem as ligas. Para todos os casos, o Cu e Zn estão como soluções sólidas supersaturadas na matriz rica em Al (em vermelho). Áreas da cor verde intensa representam o Si. Os elementos modificadores, tais como Co e Ni, estão indicados na cor amarelo e apresentam-se como uma fase junto com Al, Fe e Si. Desta forma, pode-se notar a presença das fases Al (Fe,Co) Si e Al (Fe,Ni) Si constituindo as microestruturas das ligas modificadas com Co (Figura 4.34) e contendo Ni (Figura 4.35), respectivamente.



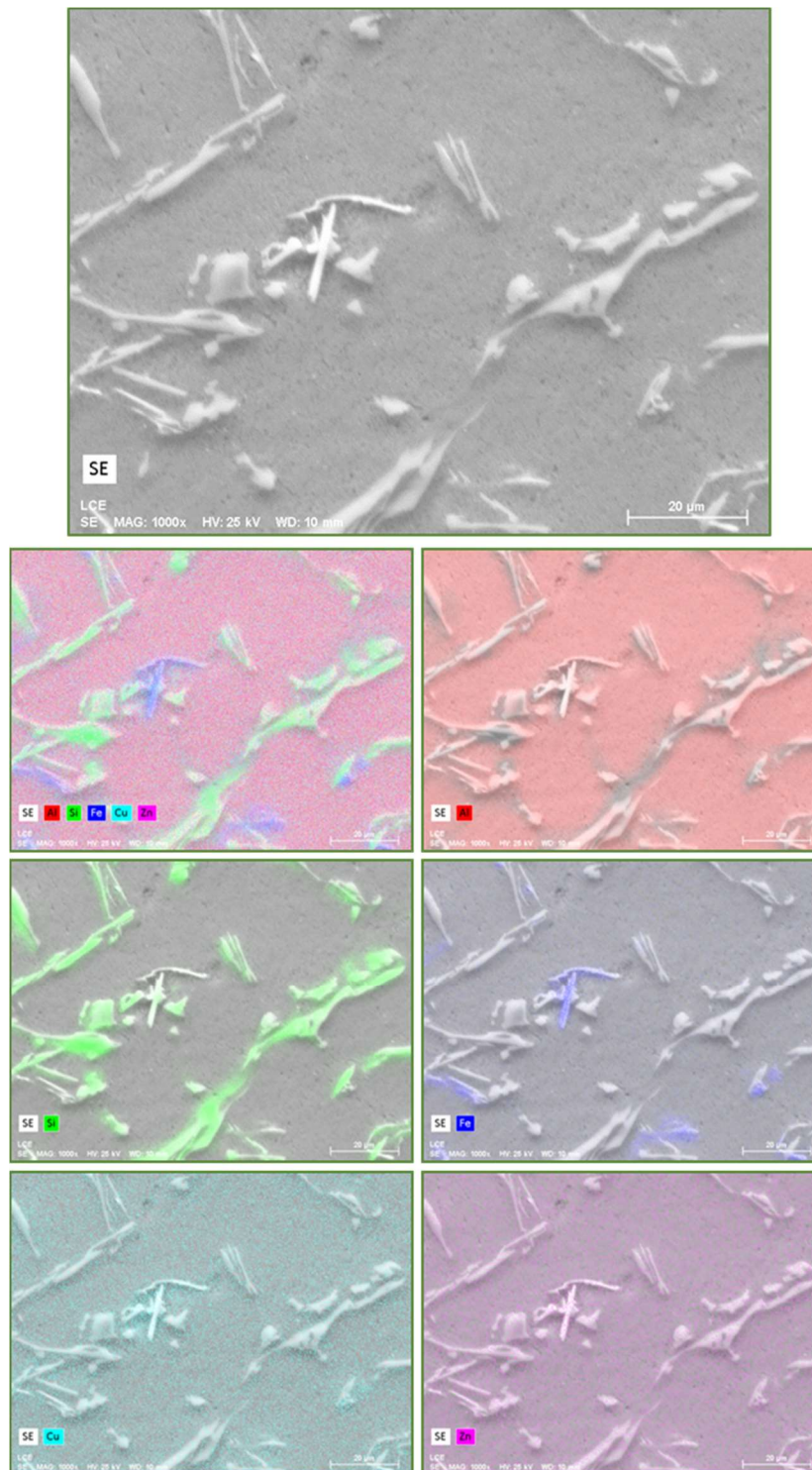


Figura 4.33 - Imagens de mapeamento elemental EDS mostrando a distribuição de elementos químicos tanto na matriz  $\alpha$ -Al quanto nas regiões interdendríticas da liga Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn para a amostra solidificada a 17,4 °C/s.

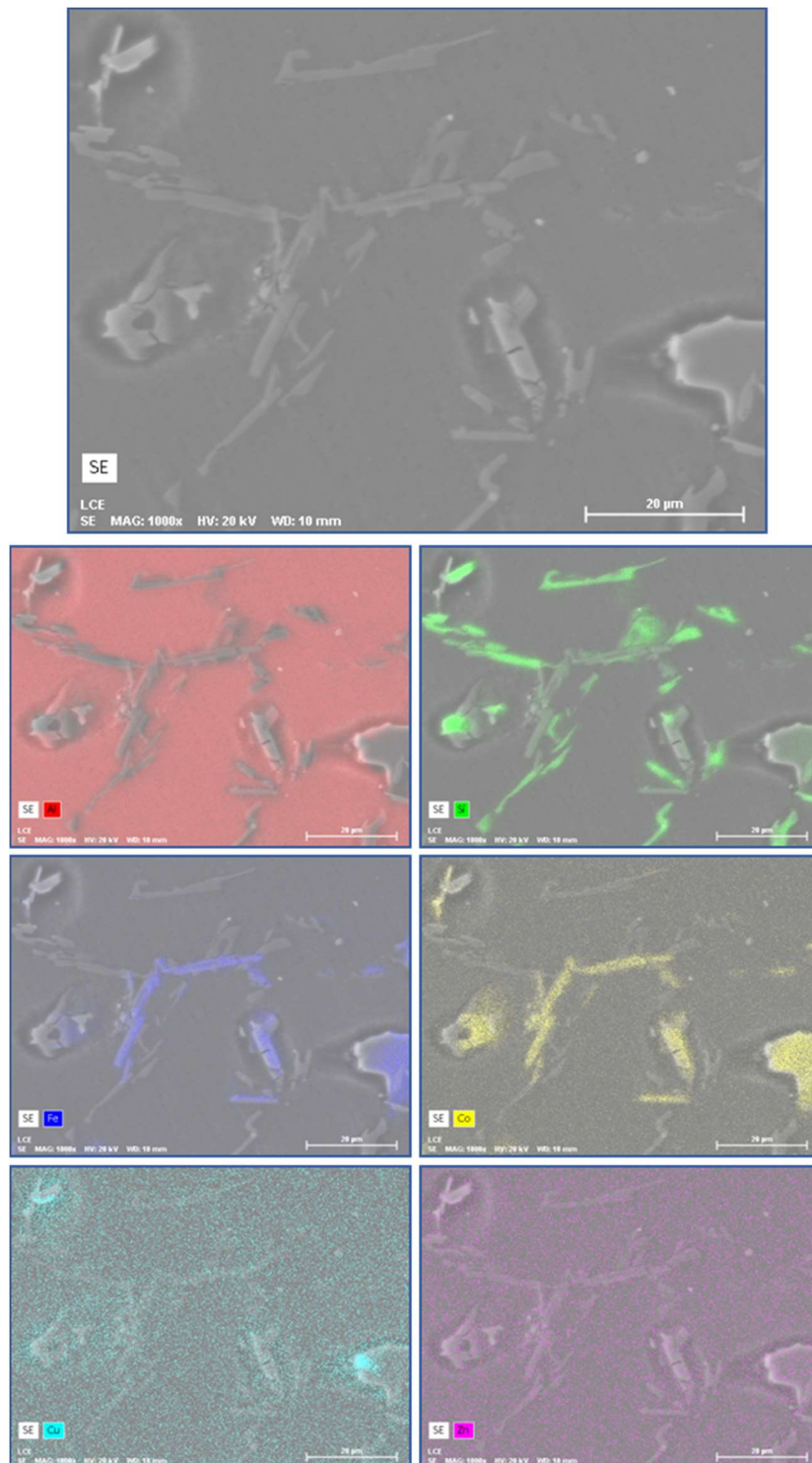


Figura 4.34- Imagens de mapeamento elemental EDS mostrando a distribuição de elementos químicos tanto na matriz  $\alpha$ -Al quanto nas regiões interdendríticas da liga Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn0,5%Co para a amostra solidificada a 23,2 °C/s.

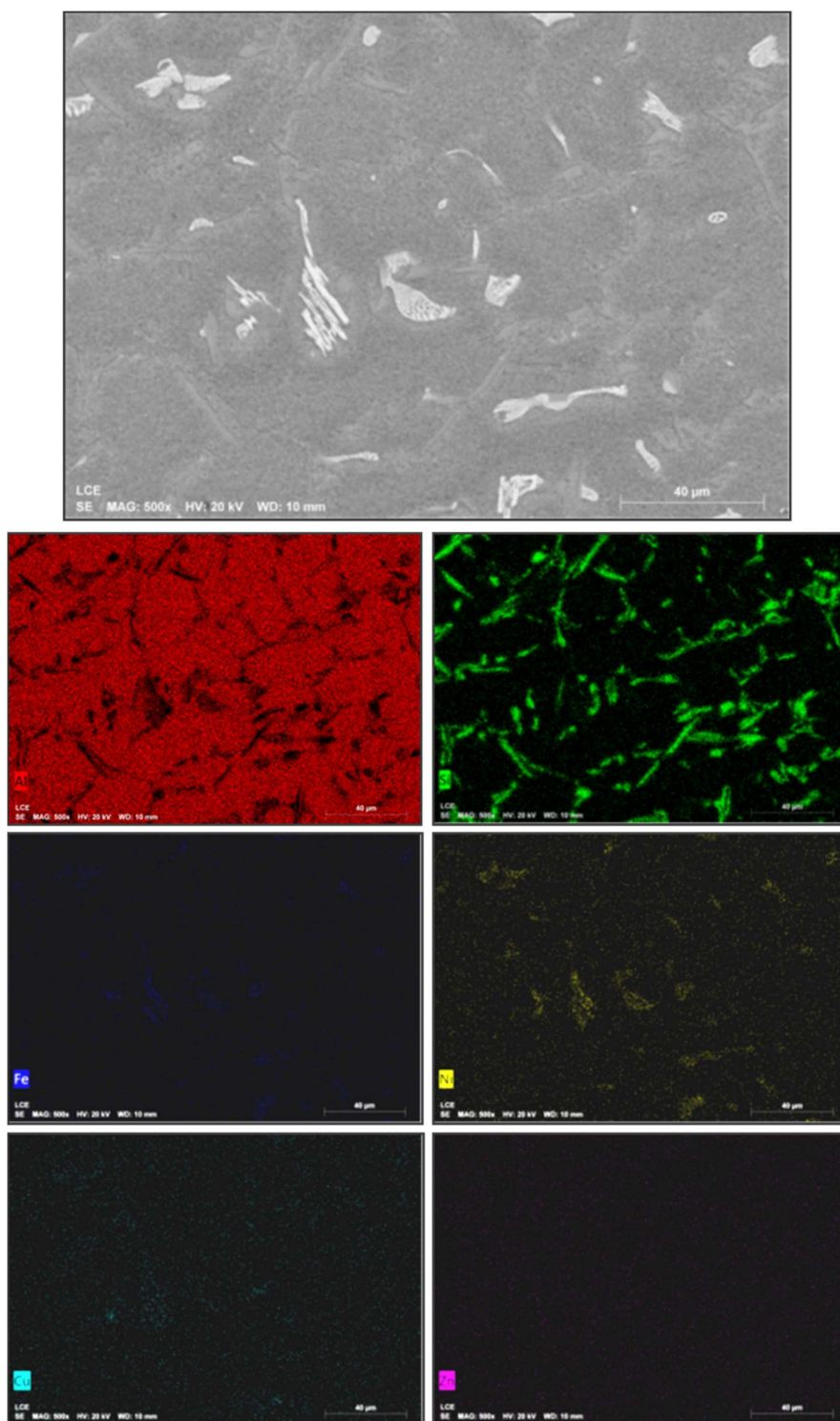


Figura 4.35 – Imagens de mapeamento elemental EDS mostrando a distribuição de elementos químicos tanto na matriz  $\alpha$ -Al quanto nas regiões interdendríticas da liga Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn0,5%Ni para a amostra solidificada a 17,2 °C/s.

Sivarupan *et al.* e Gorny *et al.* [56, 134] propuseram mapas relacionando a taxa de resfriamento e fases intermetálicas durante a solidificação para uma ampla faixa de teores de Si e Fe. Considerando os teores de Si e Fe empregados nas presentes ligas e as faixas determinadas de  $\lambda_2$  (geralmente de 18  $\mu\text{m}$  a 34  $\mu\text{m}$ ), os tipos de intermetálicos formados devem se enquadrar na faixa de fases  $\alpha + \beta$  de acordo com as previsões destes mapas. Essa coexistência pode ser verificada não apenas pelas imagens de MEV (Figura 4.30, Figura 4.31 e Figura 4.32), mas também pelos resultados de DRX na Figura 4.36.

Para detectar as fases intermetálicas contendo Fe e partículas de Si nas amostras solidificadas direcionalmente, medições detalhadas de DRX foram realizadas em um espectro  $2\theta$  de  $15^\circ$  a  $45^\circ$ , conforme observado na Figura 4.36. Esses picos caracterizam fases que estão de acordo com as morfologias e características microestruturais já relatadas. As três ligas, Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn (-0,5%Co, -0,5%Ni), apresentaram uma mistura de fases  $\alpha + \beta$  compondo as regiões interdendríticas.

A microestrutura da liga Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn é composta por  $\alpha\text{-Al} + \text{Si} + \alpha$  e  $\beta\text{-AlFeSi}$  (Figura 4.36a). Isto está de acordo com o caminho de solidificação de Scheil na Figura 4.1a. Em contraste, os caminhos de solidificação mostrados na Figura 4.2a e Figura 4.3a indicaram a presença das fases  $\text{Al}_9\text{Co}_2$  e  $\text{Al}_3\text{Ni}$ , o que não é confirmado nas análises de DRX das ligas Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co (Figura 4.36b) e Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni (Figura 4.36c). Pode-se inferir que a fase  $\text{Al}_9\text{Co}_2$  se decompôs em fase  $\beta\text{-AlFeSi}$ , enquanto que o Ni da fase  $\text{Al}_3\text{Ni}$  foi incorporado na fase contendo Fe, conforme confirmado pelos DRXs, evitando a formação da fase  $\text{AlNi}$ . Os espectros de DRX das ligas modificadas com Co e Ni revelam a ocorrência de quatro fases diferentes, que são  $\alpha\text{-Al} + \text{Si} + \alpha$  e  $\beta\text{-Al}(\text{Fe}, \text{Co})\text{Si}$  e  $\alpha\text{-Al} + \text{Si} + \alpha$  e  $\beta\text{-Al}(\text{Fe}, \text{Ni})\text{Si}$ , respectivamente.

A ausência das fases  $\text{Al}_2\text{Cu}$ ,  $\text{Al}_9\text{Co}_2$  e  $\text{Al}_3\text{Ni}$  é confirmada pela análise de DRX. Maiores reflexões das fases Si e AlFeSi podem ser observadas graças à adição de Co, uma vez que as três amostras analisadas por DRX foram solidificadas em taxas de resfriamento semelhantes. Deslocamentos de cerca de  $0,1\text{-}0,4^\circ$  foram identificados quando comparados aos valores  $2\theta$  nas ligas Al-



7%Si–0,6%Fe–0,35%Cu–0,25%Zn (–Ni, –Co). Isso pode ser devido à distorção da estrutura cristalina, que é impulsionado pela presença mútua de Co e Ni compondo os intermetálicos.

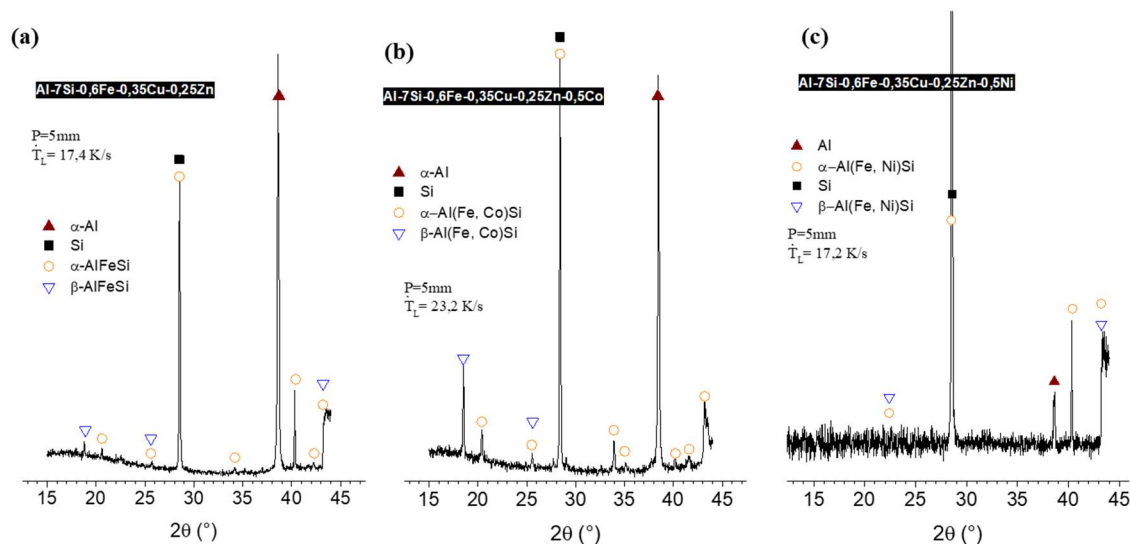


Figura 4.36 - Padrões de DRX para as ligas Al–7%Si–0,6%Fe–0,35%Cu–0,25%Zn (–Ni, –Co) solidificadas em taxas de resfriamento mais altas considerando a faixa experimental nos experimentos SD.

As frações de Si (cinza claro na Figura 4.30, Figura 4.31 e Figura 4.32),  $\alpha$ -Al (cinza escuro na Figura 4.30, Figura 4.31 e Figura 4.32) e partículas contendo Fe (áreas brancas) foram medidas para amostras relativas às posições P1, P2, P3 e P4 das ligas Al–7%Si–0,6%Fe–0,35%Cu–0,25%Zn (–Co, –Ni), conforme Figura 4.37 e Figura 4.38. Isso significa que foram avaliados diferentes níveis de taxas de resfriamento e suas microestruturas resultantes, considerando que: P1 – 20 °C/s; P2 – 6 °C/s; P3 – 2,5 °C/s e P4 – 0,7 °C/s.

Os resultados da Figura 4.37 demonstram que a diminuição da taxa de resfriamento, isto é, em direção às posições a 15 mm e a 60 mm a partir da base do lingote, diminuiu o número de partículas à base de Fe, o que significa aumentar a razão área/número de partículas na Figura 4.37. As amostras contendo Co claramente exibiram um número menor de partículas com taxa de resfriamento decrescente.

Tanto o Ni quanto o Co apresentam solubilidade sólida extremamente limitada em Al. No caso do Co este valor é de 0,01% em peso [135]. A solubilidade de Ni em Al de cerca de 0,05% em peso foi relatada [136]. No entanto, a densidade do Co é maior que a do Ni [137, 138], o que poderia favorecer uma segregação mais intensa do Co em direção à base refrigerada do lingote solidificado. Como resultado, uma distribuição menos homogênea do número de partículas foi obtida para a liga Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co.

A comparação das tendências correspondentes às frações de Si entre as composições modificada com Co e não modificada revela resultados mais semelhantes, com exceção da amostra resfriada mais lentamente (ou seja, P4), a qual apresentou claramente maiores frações de Si se comparada com a liga sem Co (Figura 4.38a). O Co parece ter induzido uma maior rejeição de Fe e Si compreendendo o líquido à frente da frente de solidificação, o que resultou em frações maiores. Isto, por sua vez, reflete em menores frações de  $\alpha$ -Al, conforme pode ser visto na Figura 4.38b.

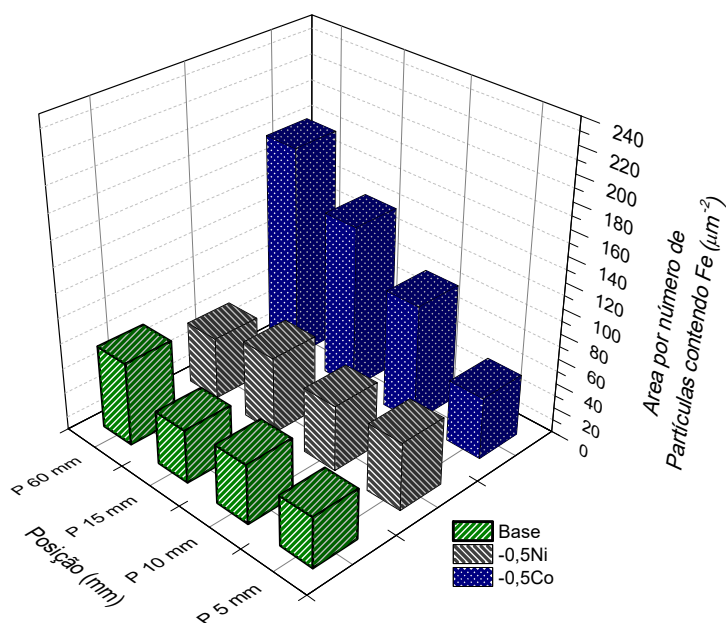


Figura 4.37 - Densidade de partículas contendo Fe nas ligas Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn (-Ni, -Co), considerando diferentes posições, P, (ou seja, diferentes taxas de resfriamento) ao longo do lingote SD.

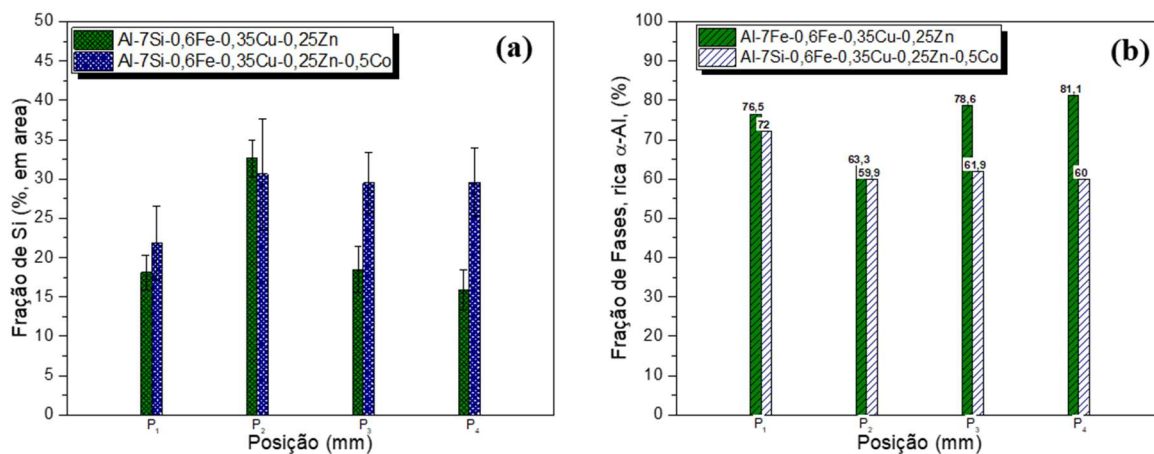


Figura 4.38 – Gráficos de barras mostrando: (a) fração de Si e (b) fração de fases  $\alpha$ -Al para quatro posições diferentes (P<sub>1</sub> – 5 mm, P<sub>2</sub> – 10 mm, P<sub>3</sub> – 15 mm e P<sub>4</sub> – 60 mm) nas peças SD, ou seja, para uma faixa representativa de condições de resfriamento avaliadas aqui para as ligas Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn e Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co.

A Tabela 4.4 a seguir apresenta um compilado com todas as informações obtidas nesta seção referente as caracterizações das fases constituindo as ligas Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn, Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co e Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni.

Tabela 4.4 – Síntese dos resultados de caracterização: teóricos (thermo-calc) e experimentais (DRX e MEV/ EDS), obtidos para as ligas SD (a) Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn, (b) Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co e (c) Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni.

<b>(a) Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn</b>		
<b>Termo-Calc</b>	<b>DRX</b>	<b>MEV-EDS</b>
Al	Al	$\alpha$ -Al
Al <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	AlFeSi	AlFeSi
Si	Si	Si
Al <sub>2</sub> Cu	Al <sub>2</sub> Cu	Al <sub>2</sub> Cu

<b>(b) Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co</b>		
<b>Termo-Calc</b>	<b>DRX</b>	<b>MEV-EDS</b>
Al <sub>2</sub> Co <sub>2</sub>	-	-
Al	Al	$\alpha$ -Al
Al <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	Al (Fe, Co) Si	Al (Fe, Co) Si
Si	Si	Si
Al <sub>2</sub> Cu	Al <sub>2</sub> Cu	Al <sub>2</sub> Cu

<b>(c) Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni</b>		
<b>Termo-Calc</b>	<b>DRX</b>	<b>MEV-EDS</b>
Al	Al	Al
Al <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	Al (Fe, Ni) Si	Al (Fe, Ni) Si
Si	Si	Si
Al <sub>3</sub> Ni	-	-
Al <sub>7</sub> Cu <sub>4</sub> Ni	-	-
Al <sub>2</sub> Cu	Al <sub>2</sub> Cu	Al <sub>2</sub> Cu

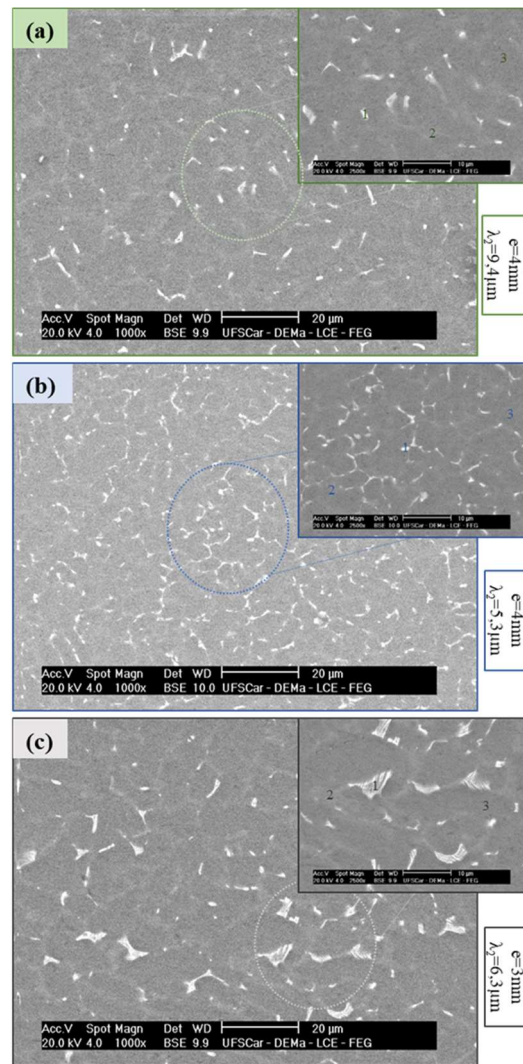
#### 4.5.2 MEV das ligas de baixo teor de soluto (C)

As três ligas de baixo teor de soluto foram obtidas também via solidificação rápida por centrifugação utilizando molde de cobre. As amostras de cada liga foram submetidas a três condições de solidificação ao variar as espessuras das chapas produzidas em 2 mm, 3 mm e 4 mm. Reflexo disto pode ser observado nas microestruturas resultantes das ligas analisadas. As micrografias de MEV típicas das amostras solidificadas por centrifugação estão dispostas na Figura 4.39. Os parâmetros microestruturais determinados pelas medidas de espaçamento dendrítico secundário,  $\lambda_2$ , foram indicados para cada liga. Em geral,  $\lambda_2$  foi reduzido na ordem de 3 vezes em comparação com as amostras solidificadas por SD mais próximas da base refrigerada ( $P = 5$  mm) e, portanto, associado a maiores taxas de resfriamento (Tabela 3.4). De acordo



com os mapas de Gorny [56], para este nível de  $\lambda_2$ , considerando os teores de Si e de Fe, ainda confirmam a coexistência da mistura de fases  $\alpha + \beta$  nas amostras solidificadas por centrifugação em moldes de cobre.

Pode-se notar que, partículas contendo Fe também são muito refinadas. Isso é bastante esperado, uma vez que intermetálicos mais finos estão associados a pequenas distâncias entre os braços dendríticos secundários [126, 127]. No entanto, tais intermetálicos ainda são mal distribuídos e com arestas vivas em relação à matriz  $\alpha$ -Al. Algumas dessas partículas ainda têm a forma de escrita chinesa, que é uma fase tipicamente frágil [62]. Mesmo com altas taxas de resfriamento e microestruturas dendríticas refinadas em relação às amostras solidificadas por SD, não foi possível obter partículas bem distribuídas com formato mais arredondado. Portanto, a configuração microestrutural resultante do processo de solidificação não se assemelha àquelas observadas após tratamentos termomecânicos [139] ou térmicos [36]. Seifeddine *et al.* [140] também observaram o crescimento de partículas à base de Fe não compactadas mesmo para amostras de liga Al-9%Si-0,3%Fe-0,6%Mn solidificadas em altas taxas de resfriamento com uma faixa de  $\lambda_2$  de 6  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$ .



<i>Ligas (at.%)</i>		Al	Si	Fe	Cu	Zn	Co	Ni
<i>Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn</i>	<i>AlFeSi (1)</i>	93,32	3,86	2,37	0,39	0,06	-	-
	<i>Si (2)</i>	75,14	24,47	0,16	0,17	0,06	-	-
	<i>α-Al</i>	98,58	1,35	0,00	0,04	0,04	-	-
<i>Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co</i>	<i>Al(Fe, Co)Si (1)</i>	85,72	8,06	2,89	0,65	0,07	2,60	-
	<i>Si (2)</i>	84,30	15,48	0,02	0,10	0,06	0,04	-
	<i>α-Al</i>	97,93	1,97	0,03	0,03	0,03	0,01	-
<i>Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni</i>	<i>Al(Fe, Ni)Si (1)</i>	93,24	3,23	1,01	0,47	0,14	-	1,91
	<i>Si (2)</i>	72,31	27,20	0,10	0,15	0,09	-	0,15
	<i>α-Al</i>	99,81	0,02	0,05	0,05	0,04	-	0,03

Figura 4.39 - Microestruturas de MEV típicas das ligas (a) Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn, (b) Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co e (c) -0,25%Zn-0,5%Ni solidificadas por centrifugação. As análises EDS das fases formadas foram incluídas. As composições de fase médias são o resultado de pelo menos três medidas de EDS.

Com intuito de verificar em quais regiões preferenciais os elementos modificadores, Co e Ni, estão presentes nas microestruturas das ligas Al–7%Si–0,6%Fe–0,35%Cu–0,25%Zn– (0,5%Co, 0,5%Ni), mapeamentos químicos foram realizados via MEV/EDS, como mostram Figura 4.40, Figura 4.41 e Figura 4.42. As amostras analisadas neste mapeamento são as mesmas analisadas nas micrografias de MEV (Figura 4.39). Novamente, o Cu e o Zn permaneceram como soluções sólidas supersaturadas na matriz de Al (em vermelho).

Áreas da cor verde intensa representam o Si. Os elementos modificadores, tais como Co e Ni, estão indicados na cor amarelo e apresentam-se compondo uma fase juntamente com o Al, o Fe e o Si. Desta forma, pode-se notar a presença das fases Al (Fe,Co) Si e Al (Fe,Ni) Si constituindo as microestruturas das ligas modificadas com Co (Figura 4.41) e com Ni (Figura 4.42), respectivamente.

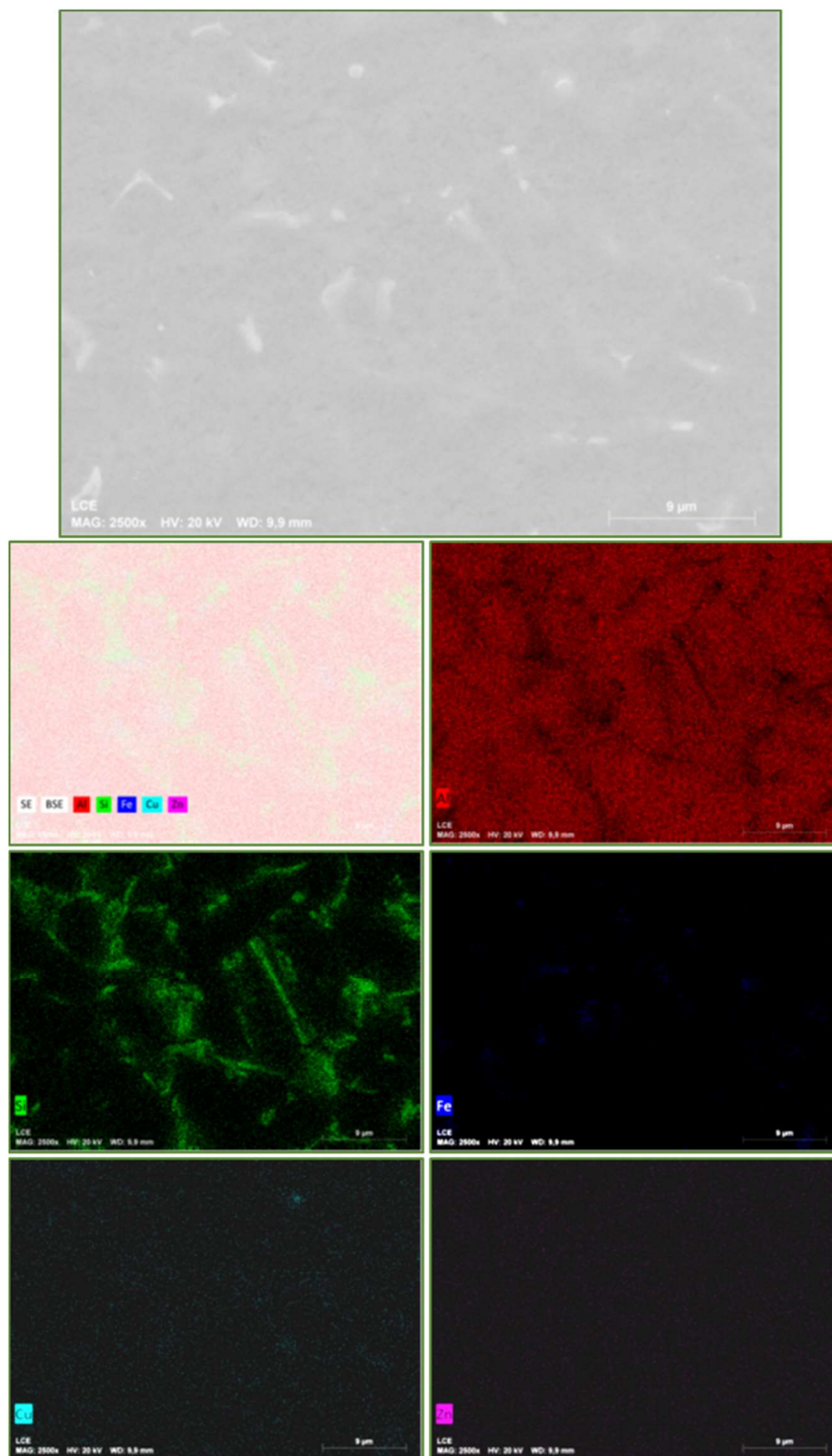


Figura 4.40 - Imagens de mapeamento elemental EDS mostrando a distribuição de elementos químicos tanto na matriz  $\alpha$ -Al quanto nas regiões interdendríticas da liga Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn para a amostra de espessura 4 mm solidificada por centrifugação.

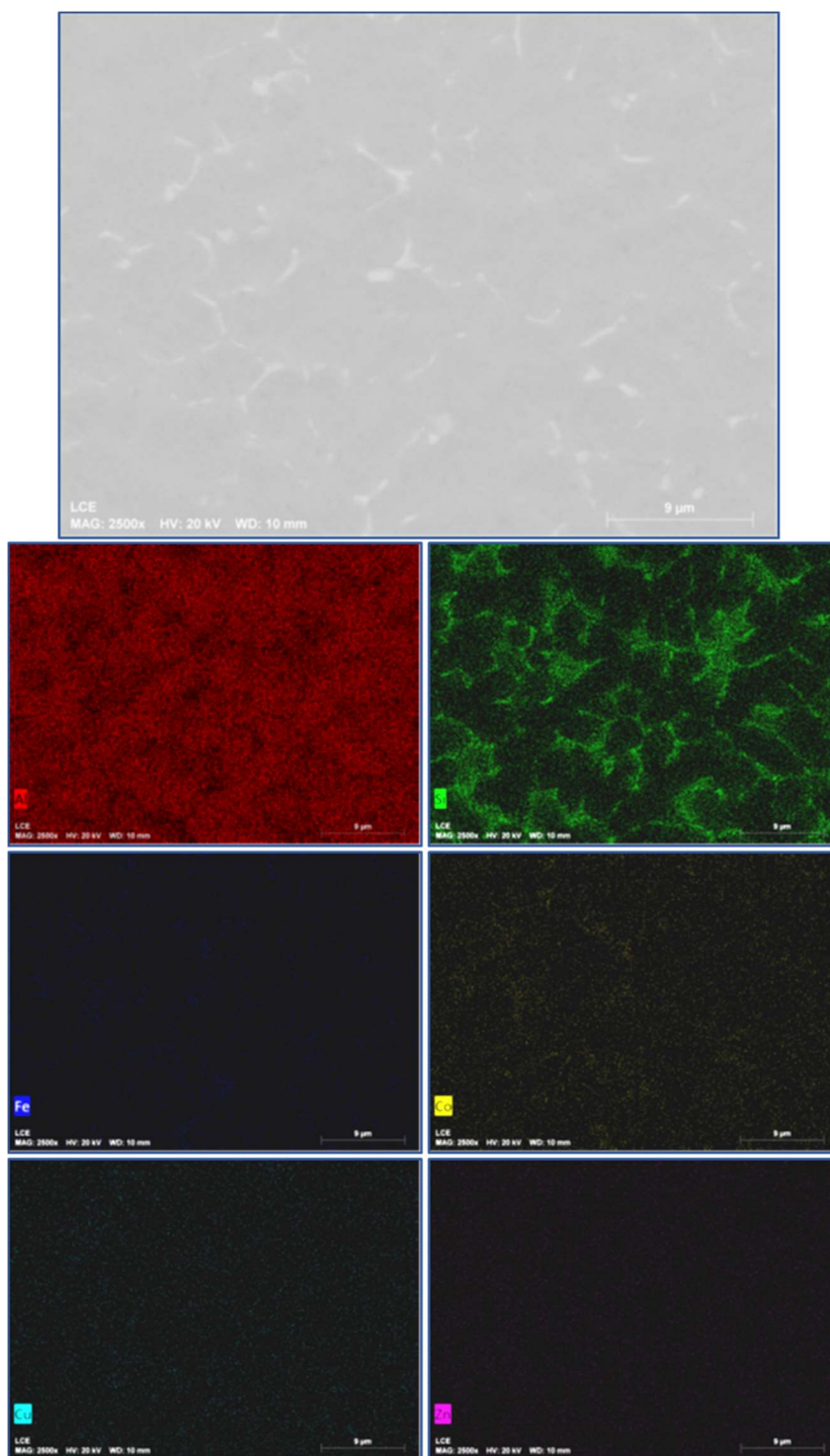


Figura 4.41 - Imagens de mapeamento elemental EDS mostrando a distribuição de elementos químicos tanto na matriz  $\alpha$ -Al quanto nas regiões interdendríticas da liga Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co para a amostra de espessura 4 mm solidificada por centrifugação.



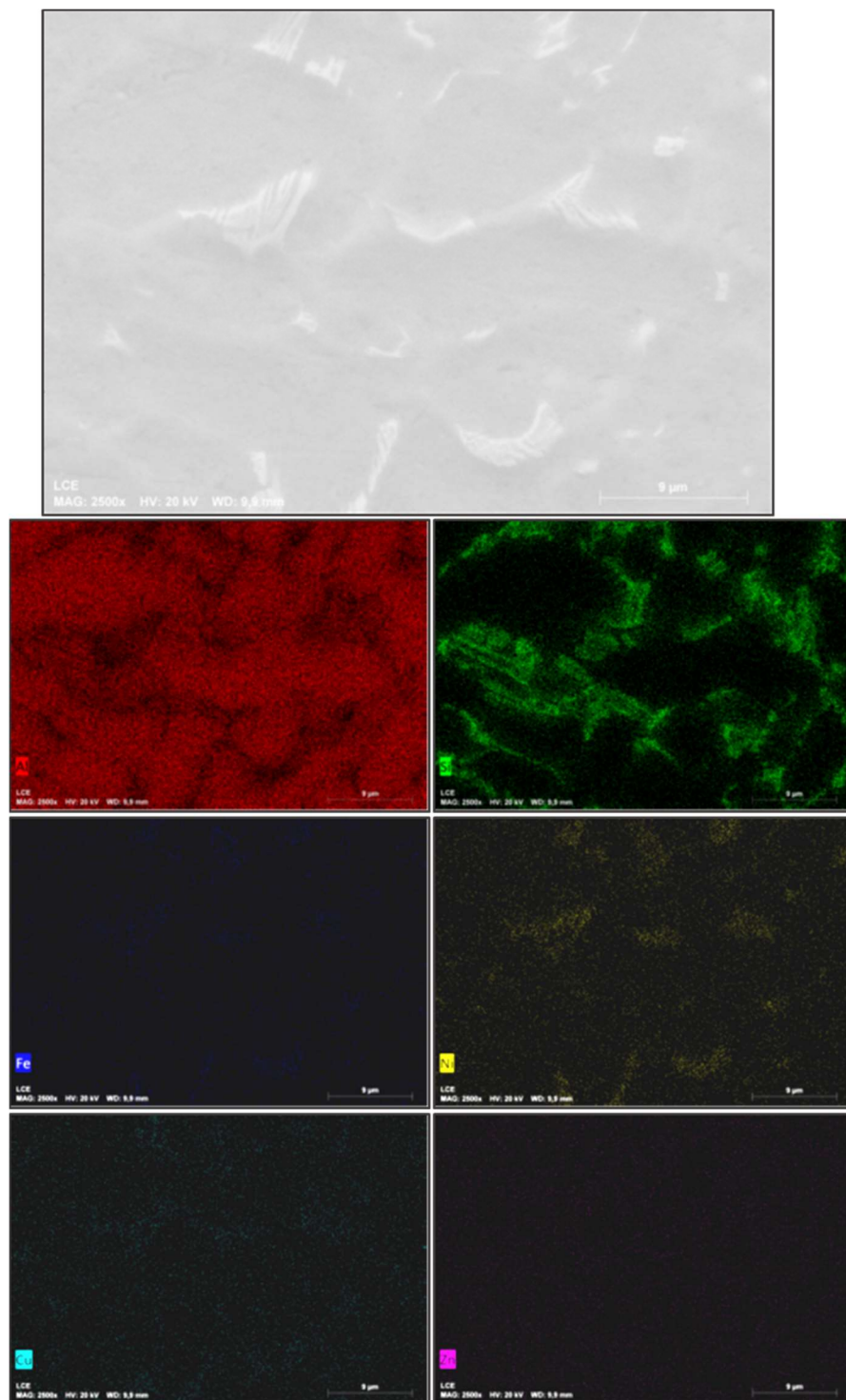


Figura 4.42 - Imagens de mapeamento elemental EDS mostrando a distribuição de elementos químicos tanto na matriz  $\alpha$ -Al quanto nas regiões interdendríticas da liga Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni para a amostra de espessura 3 mm solidificada por centrifugação.

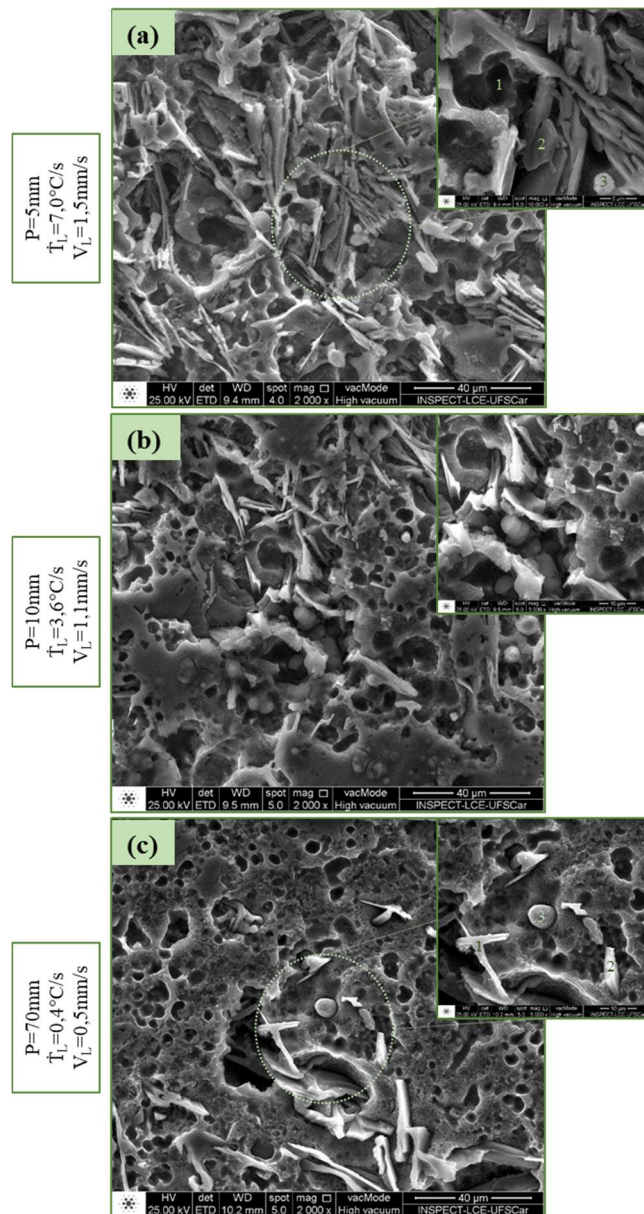
### 4.5.3 MEV e DRX das ligas de alto teor de soluto (SD)

Típicas micrografias de MEV das ligas a base de Al-8%Si sem e com adições de -0,7% Co e 0,7% Ni são apresentadas em diferentes condições de solidificação, conforme os resultados em Figura 4.43, Figura 4.44 e Figura 4.45. Nos detalhes microestruturais, podem-se observar as análises EDS das diversas fases formadas.

É possível notar que os cálculos termodinâmicos realizadas para a liga base (Figura 4.4a), fornecem previsões das frações em massa das fases formadas, em aproximadamente, 12% de  $\alpha$ -Al, 24% de AlFeSi, 55% de Si e 9% de Al<sub>2</sub>Cu. Uma parcela ínfima da fase AlCuFe também foi prevista nestes cálculos. Essas fases estão presentes nas microestruturas das amostras analisadas e puderam ser identificadas, após caracterização microestrutural MEV/EDS. As placas de Si estão comumente distribuídas nas regiões interdentrícas bem próximas as fases AlFeSi. Nota-se que essas duas fases representam cerca de 80% da fração das fases formadas. Isto justifica o alto teor de Si compondo a fase identificada como AlCuFe, tanto para a liga base quanto para a liga contendo Co (Figura 4.43 e Figura 4.44).

As fases arredondadas são características dos intermetálicos de Al<sub>2</sub>Cu na liga base Al-8%Si não modificada. Essa fase foi identificada também nas duas outras ligas (Figura 4.44 e Figura 4.45), embora sua morfologia distoou daquela apresentada na liga base.

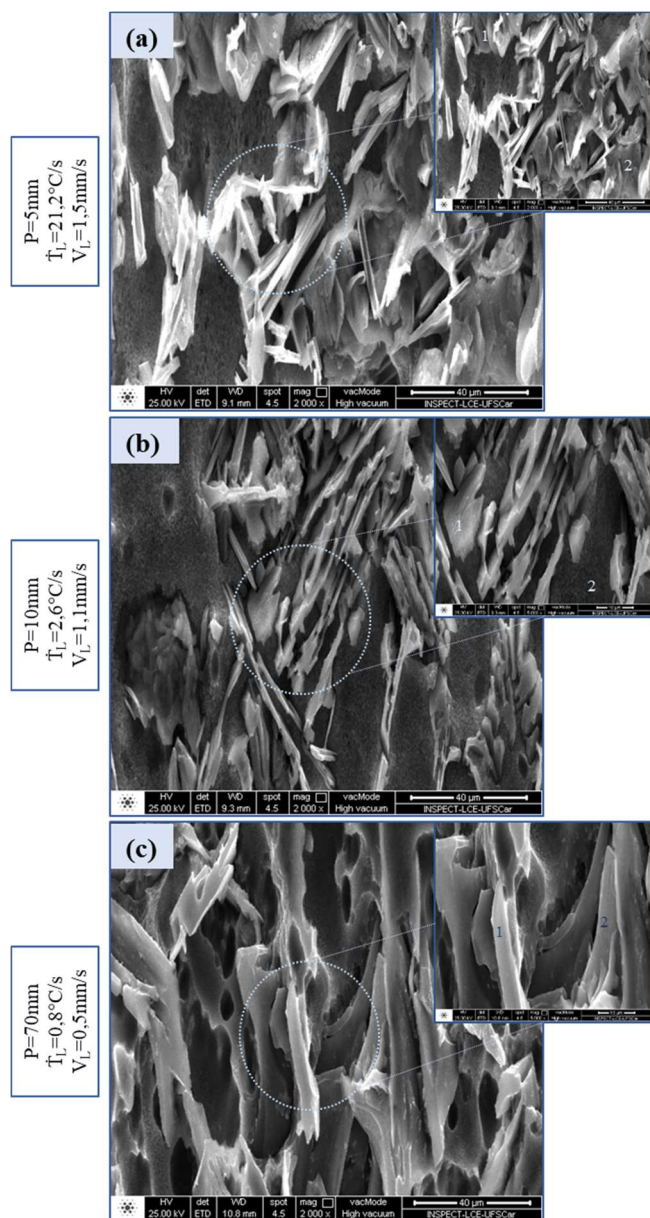
As fases Al<sub>9</sub>Co e Al<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub> previstas pelo ThermoCalc para as ligas contendo Co e Ni, compreendem 2% e 9%, respectivamente, das frações de fases sólidas formadas (Figura 4.5 e Figura 4.6). Apesar de não identificar ambas as fases nas micrografias de MEV/EDS, verifica-se que existe a presença de Co e Ni em outras fases formadas, como por exemplo, nas fases AlCuFe (5,75%, em peso, de Co) e AlCuNi (15,3%, em peso, de Ni), conforme visto na Figura 4.44 e Figura 4.45.



<i>Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn</i>		Al	Si	Fe	Cu	Zn
<i>(at.%)</i>						
<i>P=5mm</i>	<i>α-Al (1)</i>	95,00	2,22	0,46	1,12	1,19
	<i>Si (2)</i>	48,13	50,10	0,13	1,21	0,42
	<i>Al<sub>2</sub>Cu (3)</i>	61,79	22,75	0,30	14,70	0,45
<i>P=70mm</i>	<i>AlCuFe (1)</i>	30,28	64,87	1,51	3,02	0,32
	<i>Si (2)</i>	39,47	58,94	0,11	1,10	0,39
	<i>Al<sub>2</sub>Cu (3)</i>	68,04	11,93	0,21	19,35	0,46

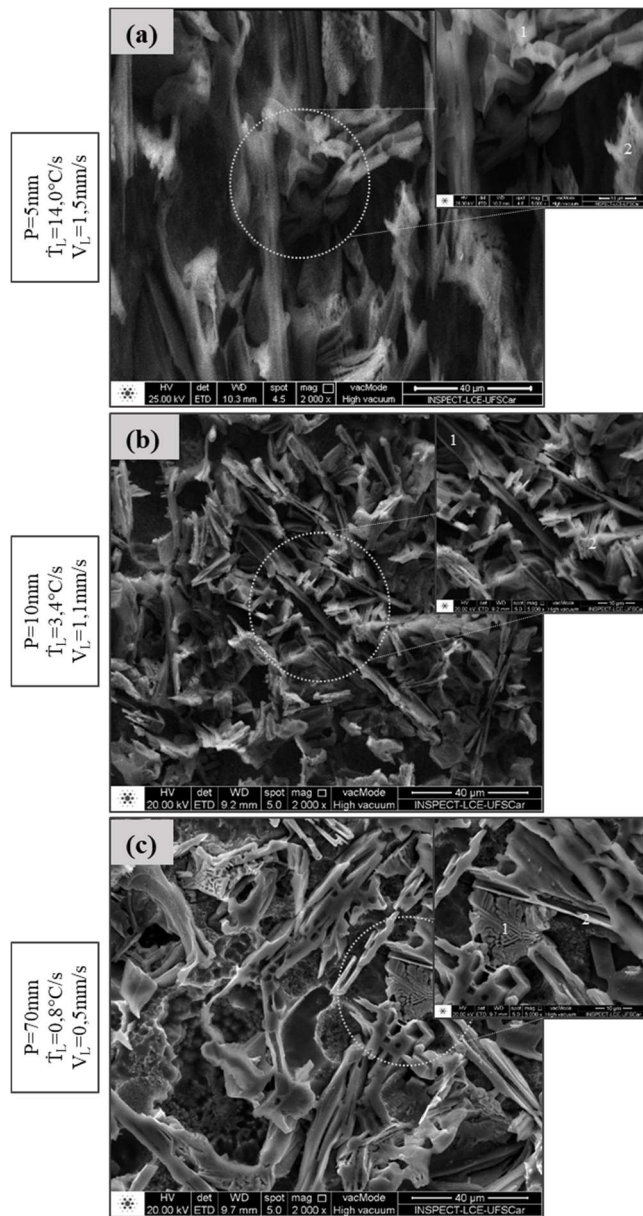
Figura 4.43 - Microestruturas de MEV típicas da liga Al–8%Si–0,8%Fe–2,5%Cu–1,0%Zn solidificada a (a) 7,0, (B) 3,6 e (c) 0,4 °C/s. As análises EDS das fases formadas foram incluídas. As composições de fase médias são o resultado de pelo menos três medidas de EDS.





<i>Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-0,7%Co (at. %)</i>		Al	Si	Fe	Cu	Zn	Co
<i>P=5mm</i>	<i>Al<sub>2</sub>Cu (1)</i>	54,87	27,37	2,67	11,68	1,50	1,92
	<i>AlCuFe (2)</i>	77,25	15,16	3,10	1,99	0,42	2,09
<i>P=10mm</i>	<i>Si (1)</i>	32,89	65,40	0,24	0,86	0,38	0,24
	<i>α-Al (2)</i>	95,60	2,96	0,22	0,49	0,58	0,16
<i>P=70mm</i>	<i>Al(Fe, Co)Si (1)</i>	54,23	40,44	2,35	1,09	0,36	1,53
	<i>AlCuFe (2)</i>	65,65	16,61	9,41	1,85	0,74	5,75

Figura 4.44 – Microestruturas de MEV típicas da liga Al–8%Si–0,8%Fe–2,5%Cu–1,0%Zn–0,7%Co solidificada a (a) 21,2, (B) 2,6 e (c) 0,8 °C/s. As análises EDS das fases formadas foram incluídas. As composições de fase médias são o resultado de pelo menos três medidas de EDS.



<i>Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-0,7%Ni (at. %)</i>	Al	Si	Fe	Cu	Zn	Ni
<i>P=5mm</i>	<i>Si (1)</i>	19,90	77,37	0,28	1,70	0,35
	<i>Al<sub>2</sub>Cu (2)</i>	61,02	23,65	0,45	12,27	0,75
<i>P=10mm</i>	<i>Si (1)</i>	50,39	44,76	0,68	2,52	0,78
	<i>AlCuFe (2)</i>	47,55	35,18	3,73	7,25	0,61
<i>P=70mm</i>	<i>AlCuNi (1)</i>	55,55	2,75	1,66	23,77	0,99
	<i>Al(Fe, Ni)Si(2)</i>	49,23	36,96	7,98	2,76	0,52

Figura 4.45 – Microestruturas de MEV típicas da liga Al–8%Si–0,8%Fe–2,5%Cu–1,0%Zn–0,7%Co solidificada a (a) 14,0, (B) 3,4 e (c) 0,8 °C/s. As análises EDS das fases formadas foram incluídas. As composições de fase médias são o resultado de pelo menos três medidas de EDS.

Figura 4.46, Figura 4.47 e Figura 4.48 apresentam as regiões preferenciais dos elementos presentes nas microestruturas das ligas Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn, Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-0,7%Co e Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-0,7%Ni. Os mapeamentos químicos foram realizados nas amostras associadas às maiores taxas de resfriamento. Interessante notar que o Zn está uniformemente distribuído ao longo de todas as amostras e permaneceu em solução na matriz rica em Al. O Cu, por sua vez, apresenta-se como fase junto com os outros elementos comuns Al, Fe e Si. Verifica-se que os teores de Co e Ni estão presentes nas fases formadas, quando não, são elementos principais formadores de fase (AlCuNi, em Figura 4.45).

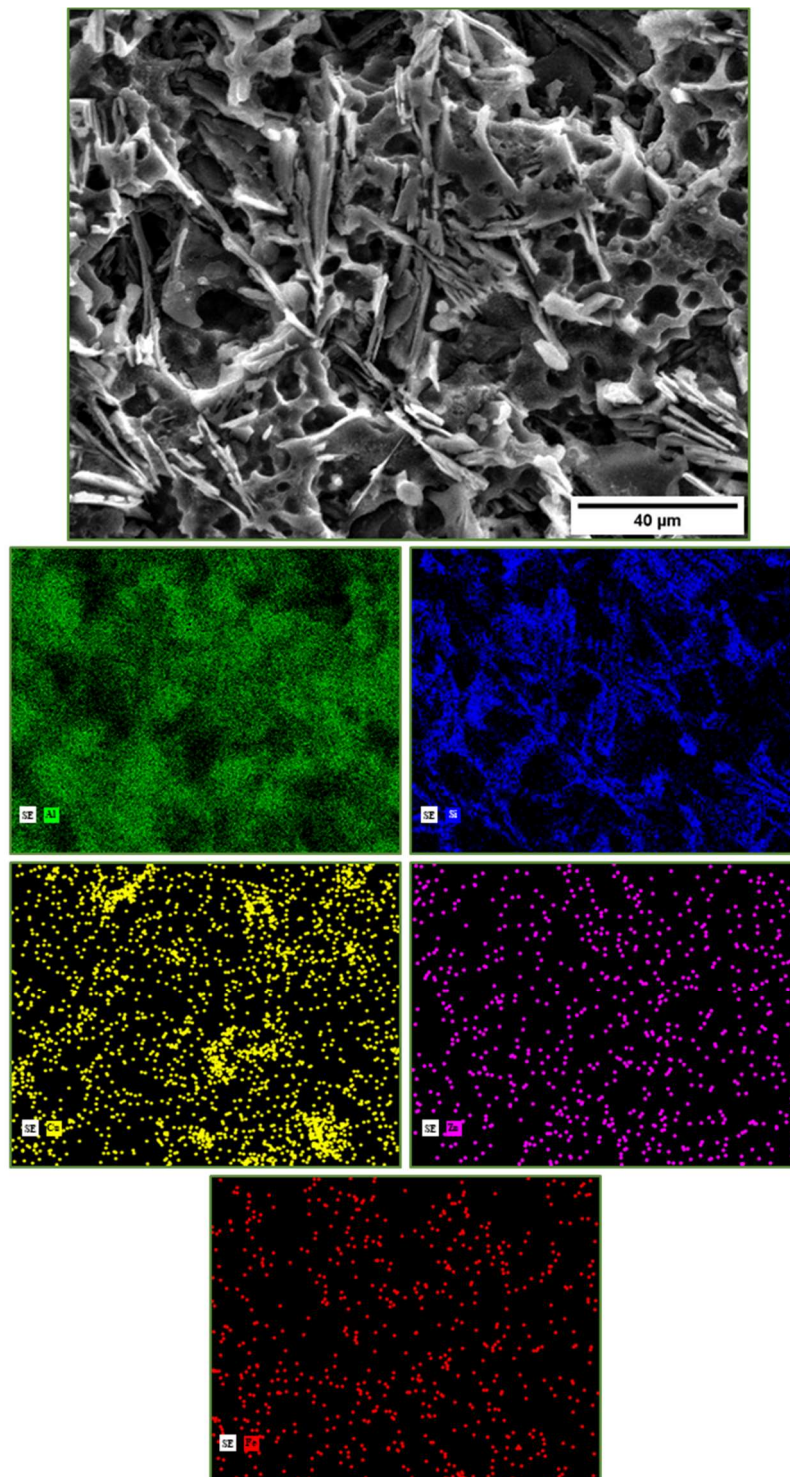


Figura 4.46 - Imagens de mapeamento elemental EDS mostrando a distribuição de elementos químicos tanto na matriz  $\alpha$ -Al quanto nas regiões interdendríticas da liga Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn para a amostra solidificada a 7,0 °C/s.



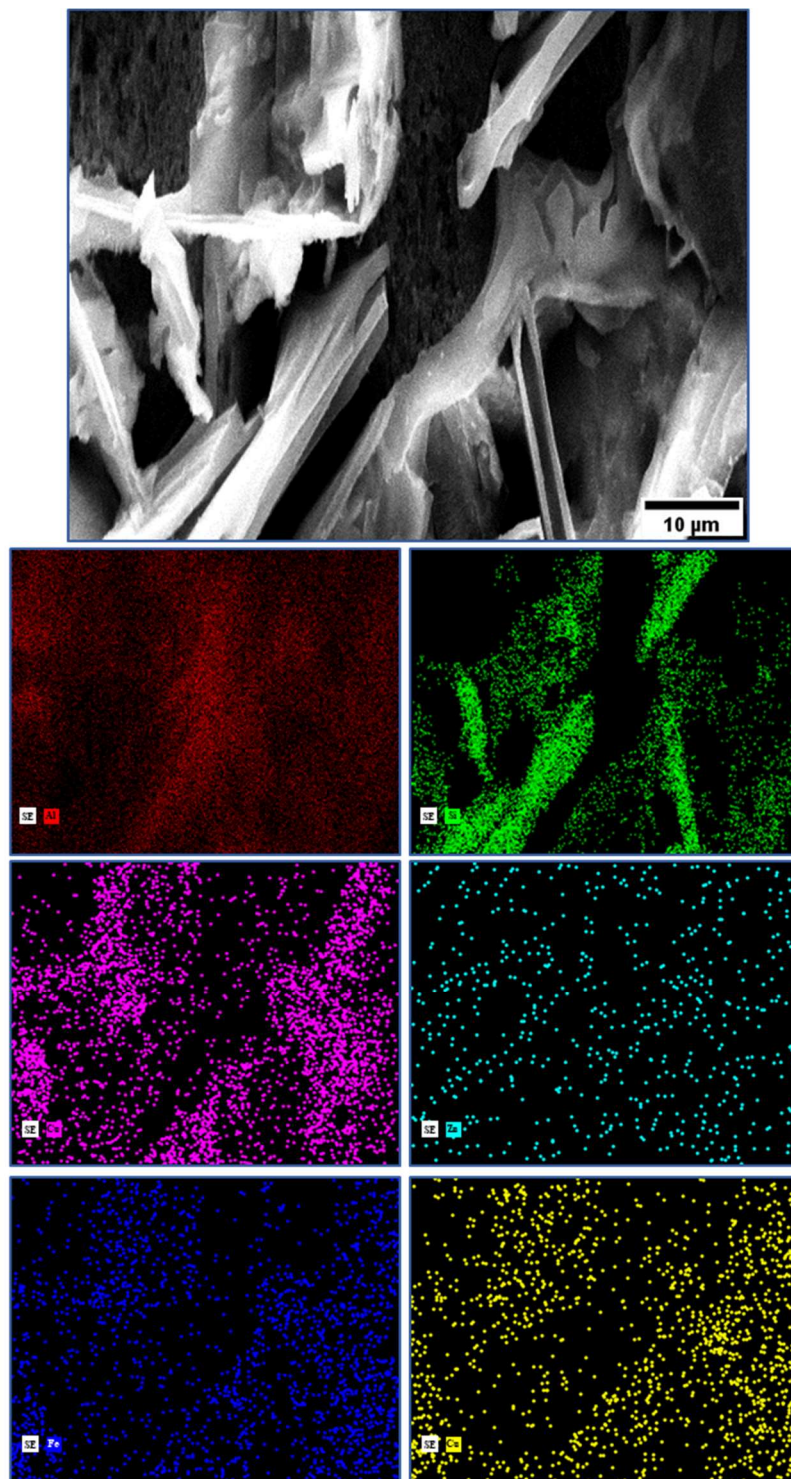


Figura 4.47 - Imagens de mapeamento elemental EDS mostrando a distribuição de elementos químicos tanto na matriz  $\alpha$ -Al quanto nas regiões interdendríticas da liga Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-0,7%Co para a amostra solidificada a 21,2 °C/s.

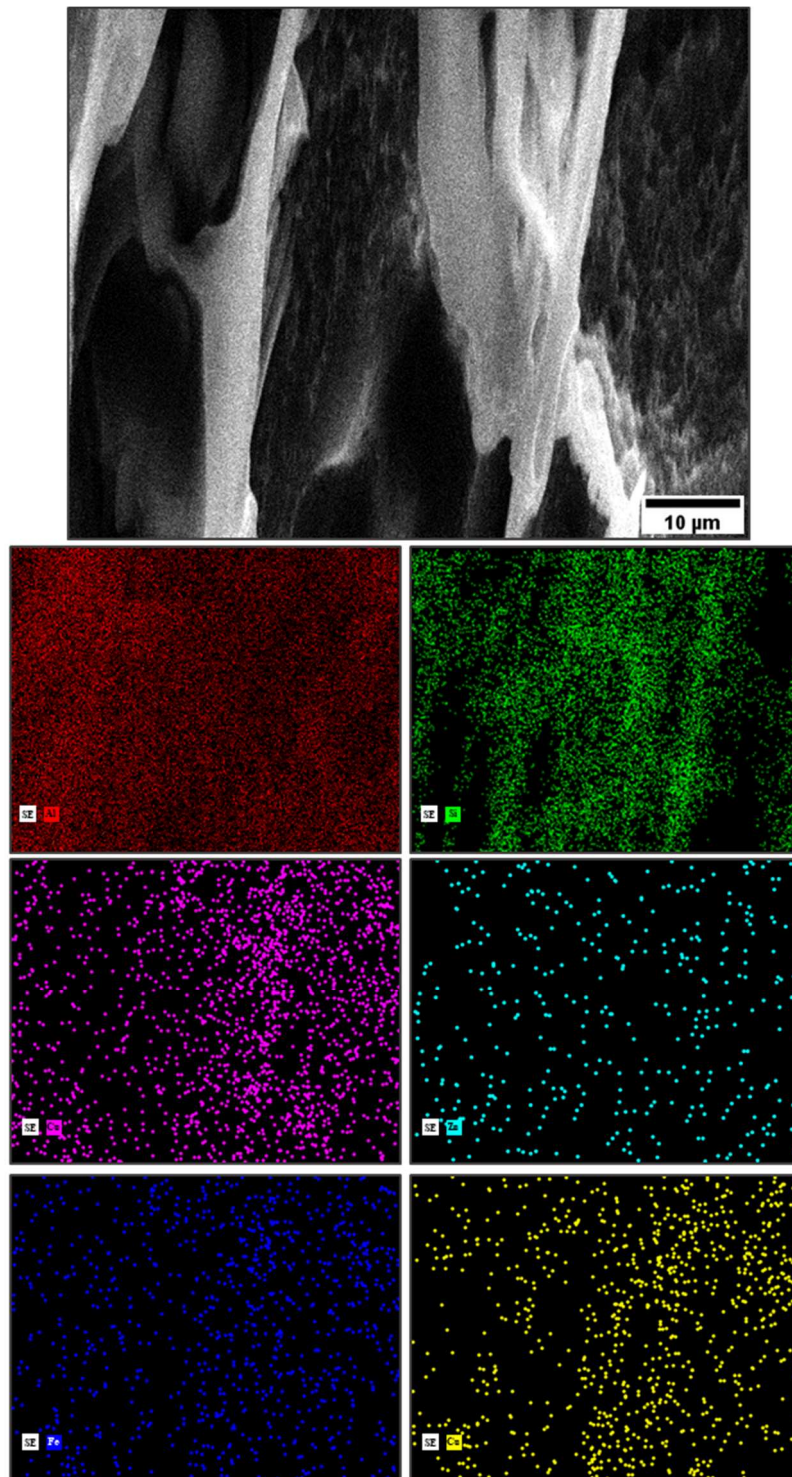


Figura 4.48 – Imagens de mapeamento elemental EDS mostrando a distribuição de elementos químicos tanto na matriz  $\alpha$ -Al quanto nas regiões interdendríticas da liga Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-0,7%Co para a amostra solidificada a 14,0 °C/s.

A fim de complementar a caracterização das ligas de alto teor de soluto solidificadas via dispositivo direcional, análises de DRX foram realizadas para as três ligas. Esta técnica auxiliou na identificação dos intermetálicos formados.

Os difratogramas de raios-X para as três ligas são apresentados na Figura 4.49. Ampla faixa representativa associada as taxas de resfriamento foi examinada ao longo de cada lingote solidificado (três posições para cada liga). As medições foram realizadas considerando um espectro de  $2\theta$  de 5 a  $90^\circ$ . De uma forma geral, verifica-se uma certa variação nas intensidades dos picos correspondentes às fases identificadas em função das condições de solidificação para as três ligas analisadas.

Pode-se inferir, a partir das análises de DRX, que a microestrutura da liga base com alto teor de soluto, Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn, é composta por  $\alpha$ -Al + Si + Al<sub>2</sub>Cu + AlFeSi (Figura 4.49a). Este mapeamento está de acordo com o resultado termodinâmico previsto pela curva de Scheil na Figura 4.4a, afinal, a quantidade prevista de AlCuFe é muito pequena, podendo ser desprezível. Adições de 0,7% de Co e 0,7% de Ni a liga base afetam o caminho de solidificação, conforme descrito pelo método CALPHAD (Figura 4.5a e Figura 4.6a). Fases adicionais tais como Al<sub>9</sub>Co<sub>2</sub>, Al<sub>3</sub>Ni e AlCuNi, foram previstas e puderam ser identificadas conforme análises de DRX das ligas Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-0,7%Co (Figura 4.49b) e Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-0,7%Ni (Figura 4.49c).

Uma síntese dos resultados teóricos e experimentais obtidos para as ligas de alto soluto solidificadas direcionalmente está disposta na Tabela 4.5.

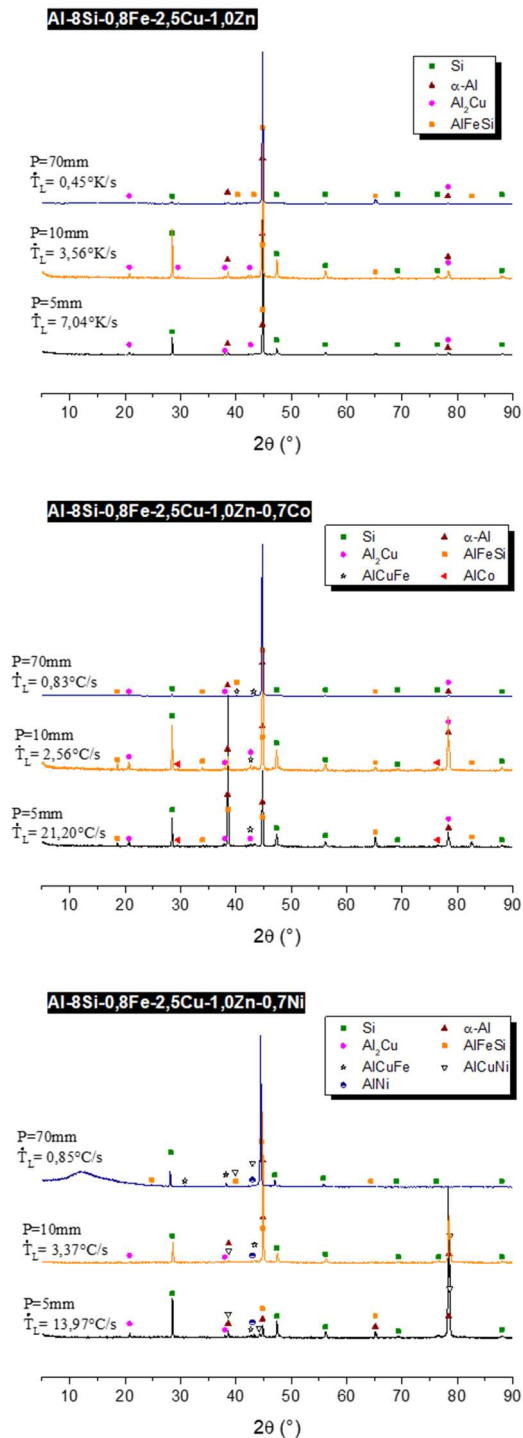


Figura 4.49 - Padrões de difração de raios x correspondentes a três posições ao longo dos lingotes solidificados direcionalmente das ligas Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-0,7%(Co, Ni).



Tabela 4.5 – Síntese dos resultados de caracterização: teóricos (thermo-calc) e experimentais (DRX e MEV/ EDS), obtidos para as ligas SD (a) Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn, (b) Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-0,7%Co e (c) Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-0,7%Co.

<b>(a) Liga Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn</b>		
<b>Termo-Calc</b>	<b>DRX</b>	<b>MEV-EDS</b>
Al	Al	$\alpha$ -Al
Al <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	AlFeSi	AlFeSi
Si	Si	Si
Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe	-	-
Al <sub>2</sub> Cu	Al <sub>2</sub> Cu	Al <sub>2</sub> Cu

<b>(b) Liga Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-0,7%Co</b>		
<b>Termo-Calc</b>	<b>DRX</b>	<b>MEV-EDS</b>
Al	Al	$\alpha$ -Al
Al <sub>3</sub> Co <sub>2</sub>	AlCo	-
Al <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	Al (Fe, Co) Si	Al (Fe, Co) Si
Si	Si	Si
Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe	AlCuFe	AlCuFe
Al <sub>2</sub> Cu	Al <sub>2</sub> Cu	Al <sub>2</sub> Cu

<b>(c) Liga Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-0,7%Ni</b>		
<b>Termo-Calc</b>	<b>DRX</b>	<b>MEV-EDS</b>
Al	Al	Al
Al <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub>	AlNi	-
Al <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	Al (Fe, Ni) Si	Al (Fe, Ni) Si
Al <sub>7</sub> Cu <sub>4</sub> Ni	AlCuNi	AlCuNi
Si	Si	Si
Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe	AlCuFe	AlCuFe
Al <sub>2</sub> Cu	Al <sub>2</sub> Cu	Al <sub>2</sub> Cu

## 4.6 Influência da Microestrutura e das adições de Ni e Co nas Propriedades de Tração

### 4.6.1 Ligas de baixo teor de soluto (SD)

As propriedades mecânicas de peças na condição bruta de fusão são dependentes da microestrutura final obtida após o processo de solidificação [141]. Desta forma, esta seção está dedicada a avaliar os efeitos da microestrutura e dos modificadores (Co e Ni) nas propriedades de tração. A Figura 4.50 apresenta curvas típicas de tensão vs. deformação das ligas de baixo teor de soluto solidificadas direcionalmente. Para cada liga, resultados de três amostras com diferentes taxas de resfriamento foram inseridos. De uma forma

geral, as amostras de maiores taxas de resfriamento apresentaram maiores valores de limite de resistência a tração, isto é, são mais resistentes quando comparadas com às amostras solidificadas em condições menos severas.

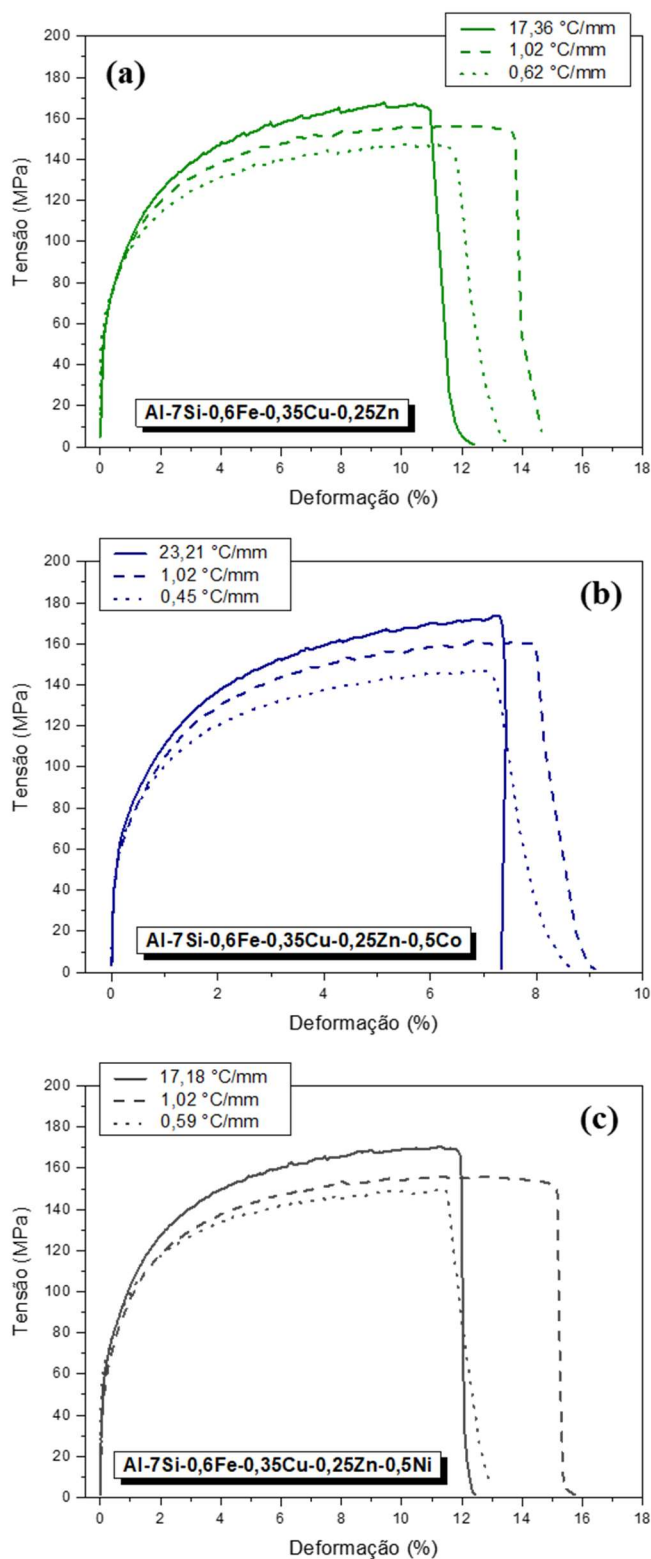


Figura 4.50 - Curvas típicas tensão-deformação das ligas (a) Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn, (b) Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co e (c) Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni, considerando as diferentes taxas de resfriamento ao longo dos lingotes SD.

No processo de solidificação via dispositivo SD, as dendritas primárias são formadas no sentido oposto ao da extração de calor, isto é, de baixo para cima (ascendente). Os braços primários crescem paralelos à direção do fluxo de calor. Quando as amostras em diferentes posições ao longo do lingote solidificado são submetidas aos ensaios de tração, os esforços externos atuarão na direção perpendicular em relação ao direcionamento das dendritas primárias. Desta forma, o espaçamento dendrítico primário é uma grandeza representativa que estabelece um mecanismo para impedir o movimento das discordâncias [46]. Portanto, as propriedades de tração,  $\sigma_u$ ,  $\sigma_y$  e  $\delta$ , foram plotadas em função de  $\lambda_1$  de ao longo do comprimento dos lingotes solidificados, conforme mostra a Figura 4.51.

A Figura 4.51 representa uma proposta para examinar se o parâmetro microestrutural,  $\lambda_1$  e as adições de Co e Ni exercem influência na resistência mecânica e na ductilidade das ligas Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn, Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0.5%Co e Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0.5%Ni. Cada condição de solidificação, isto é, taxa de resfriamento, está associada a uma amostra com determinado  $\lambda_1$ . Sendo assim, os aspectos microestruturais como natureza, tamanho e formato das partículas contendo Fe podem contribuir para melhor compreensão das propriedades de tração dessas ligas. Essas características estão impressas em cada uma das amostras analisadas em tração.

Pode-se verificar na Figura 4.51 que tanto os valores de  $\sigma_u$  quanto  $\sigma_y$  são maiores para a liga contendo Co para um dado  $\lambda_1$ . Parece que a maior proporção de partículas contendo Si e Fe na liga Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co (ver Figura 4.37 e Figura 4.38) afeta positivamente as propriedades de tração. Amostras correspondentes a taxas de resfriamento mais altas atingem menores espaçamentos dendríticos e partículas  $\alpha$  e  $\beta$  de AlFeSi mais compactas (Figura 4.38). Uma microestrutura mais refinada com fases melhor dispersas explicam o aumento de  $\sigma_u$  em função de  $\lambda_1$ , para a liga com Co, de 148 MPa para cerca de 175 MPa (Figura 4.51a). O efeito positivo do Co nas propriedades

de tração é muito claro se compararmos os gráficos de Hall-Petch para as três composições avaliadas em Figura 4.51a e Figura 4.51b.

Ao comparar a deformação à fratura ponto a ponto entre as ligas de baixo teor de soluto, apesar de alguma oscilação com  $\lambda_1$ , é importante notar que a liga modificada com Co apresenta uma redução de cerca de 25% na ductilidade.  $\lambda_1$  pouco afeta a ductilidade das ligas, de modo geral. Como tal, linhas tracejadas horizontais foram usadas para representar os resultados de cada liga. A deformação à fratura superior alcançada pelas ligas Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn e Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni provavelmente pode estar associada a alguma fração da fase AlFeSi (Figura 4.37). Como discutido anteriormente, isso é principalmente induzido pelo resfriamento rápido que ocorre sem adição de Co. Pequena redução de partículas  $\beta$  pode resultar em algum aumento na ductilidade [10]. Além disso, a adição de Co realmente resulta em uma fração mais alta de partículas intermetálicas de Fe que pode afetar esse comportamento, conforme observado no presente estudo. No entanto, cerca de 10% de deformação permanece praticamente inalterado ao longo do lingote solidificado Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co, o que reforça um comportamento dúctil, apesar de apresentar valores menores em comparação com as outras composições.

As proporções das fases que constituem a microestrutura de cada liga parecem ser os fatores mais importantes na comparação das propriedades de tração. Apesar da ocorrência de uma fase AlFeSi mais grosseira associada à liga contendo Co, os valores de resistência das amostras da liga com Co permanecem superiores aos que caracterizam as outras ligas, Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn e Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni. Vale ressaltar que, a fração da fase Si constituindo as microestruturas é maior quando comparada à da fase AlFeSi, sendo a fração de Si ainda maior no caso das amostras de liga Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co. Além disso, o espaçamento do Si não é afetado pelo Co. Também é essencial notar que, a dureza Vickers do Si varia de 8.700-13.500 MN/m<sup>2</sup> enquanto a dureza de 5800 MN/m<sup>2</sup> é relatada para a fase AlFeSi. Esses valores foram relatados por Mondolfo [51], que revela que o Si é mais duro que o AlFeSi. De modo geral, os

presentes resultados mostram que os efeitos proporcionados pelas proporções das fases (especialmente Si) podem superar o papel dos tamanhos das fases secundárias para que as evoluções de resistência das três ligas analisadas possam ser comparadas.

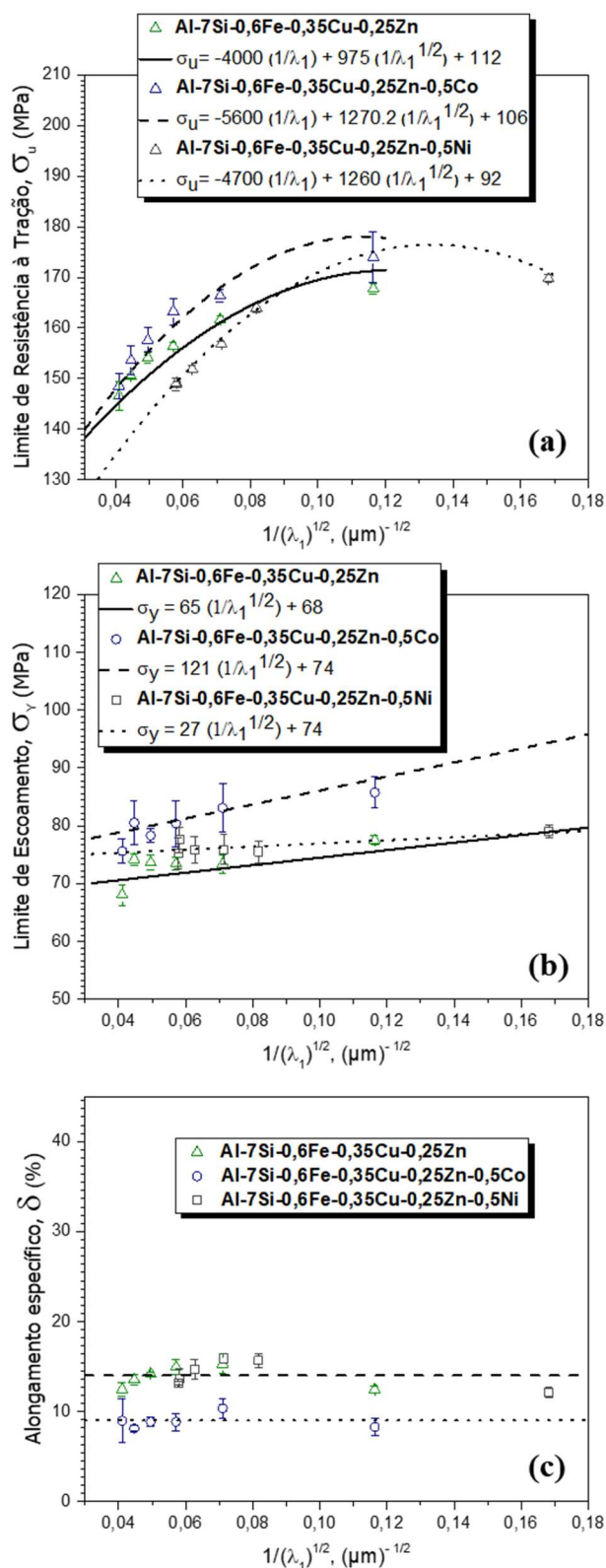


Figura 4.51 - Propriedades de tração variando com o espaçamento dendrítico primário,  $\lambda_1$ , para as ligas Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%(Co, Ni): (a)  $\sigma_u$ ; (b)  $\sigma_y$ ; e (c)  $\delta$ .

Os limites de resistência à tração,  $\sigma_u$ , de escoamento,  $\sigma_y$ , e deformação à fratura,  $\delta$ , das amostras das ligas de baixo teor de soluto também foram correlacionados com os espaçamentos dendríticos secundários,  $\lambda_2$ . Na Figura 4.52 é possível notar melhorias nas propriedades de tração com a redução de  $\lambda_2$ . As curvas de Hall-Petch para as resistências à tração relacionadas às três ligas melhoraram com a diminuição de  $\lambda_2$  de 31  $\mu\text{m}$  para 18  $\mu\text{m}$  ( $1/\lambda_2^{-1/2}$  de 0,18 a 0,235). Embora a ductilidade aumente com a diminuição de  $\lambda_2$  de 31  $\mu\text{m}$  para cerca de 22  $\mu\text{m}$  ( $1/\lambda_2^{-1/2}$  de 0,18 a 0,235), reduz novamente para  $\lambda_2 < 22 \mu\text{m}$  como pode ser visto na Figura 4.52c. Segundo Seifeddine *et al.* [140], a deformação à fratura será controlada pelo  $\lambda_2$  e pelas morfologias de Si se não existir presença das partículas agudas contendo Fe, e portanto maior propensão a fraturas. Os mesmos autores [140] verificaram esse comportamento no estudo da liga Al-9%Si-0,3%Fe. Enquanto a resistência a tração aumentou com a redução de  $\lambda_2$  de 24  $\mu\text{m}$  para 10  $\mu\text{m}$ , a ductilidade diminuiu de 18% para 14%, considerando a mesma redução em  $\lambda_2$ .

Em relação às adições de Ni e Co, o Ni não proporcionou melhora ou piora significativa em relação às propriedades de tração da liga sem adição. O Co, por outro lado, proporcionou um aumento da resistência à tração e uma redução da ductilidade. Embora Basak *et al.* [27] demonstraram que a adição de Ni pode ser útil em ligas fundidas hipoeutéticas Al-Si com alto teor de Fe, o teor de Ni especificado foi de 2% em peso. A melhora nas propriedades de tração foi atribuída ao maior rendimento das fases intermetálicas  $\text{Al}_9\text{FeNi}$  e  $\text{Al}_3\text{Ni}$ , que não se estabilizaram nas condições do presente estudo.

As sucatas de Al ou ligas secundárias contendo comercialmente teores de Co podem ter essa impureza na forma de fase  $\text{Al}_9\text{Co}_2$ . Uma dessas fontes é a sucata de Alnico, que é um recurso secundário de Ni e Co, gerado durante a fabricação de ímãs de alnico [142]. Os presentes resultados mostraram que a quantidade de Co como impureza pode ser retida na forma de fase  $\text{Al}_5(\text{Fe}, \text{Co})\text{Si}$ . Como resultado, tem um efeito positivo na resistência à tração, enquanto alguma perda na ductilidade é inevitável nas presentes condições de processamento.



Assim, o Co é uma alternativa para evitar possíveis efeitos deletérios do Fe na resistência à tração de ligas Al-Si-Fe.

A modificação através do Co possibilita o uso de sucatas de baixo teor de impureza para gerar ligas Al-Si. Isso minimiza a necessidade de reciclar Al contaminado com Fe usando tecnologias de purificação. Os presentes resultados trazem caminhos inovadores para pesquisas no gerenciamento de processos metalúrgicos de projeto de ligas a fim de gerar ligas mais aptas a serem produzidas a partir de sucatas.

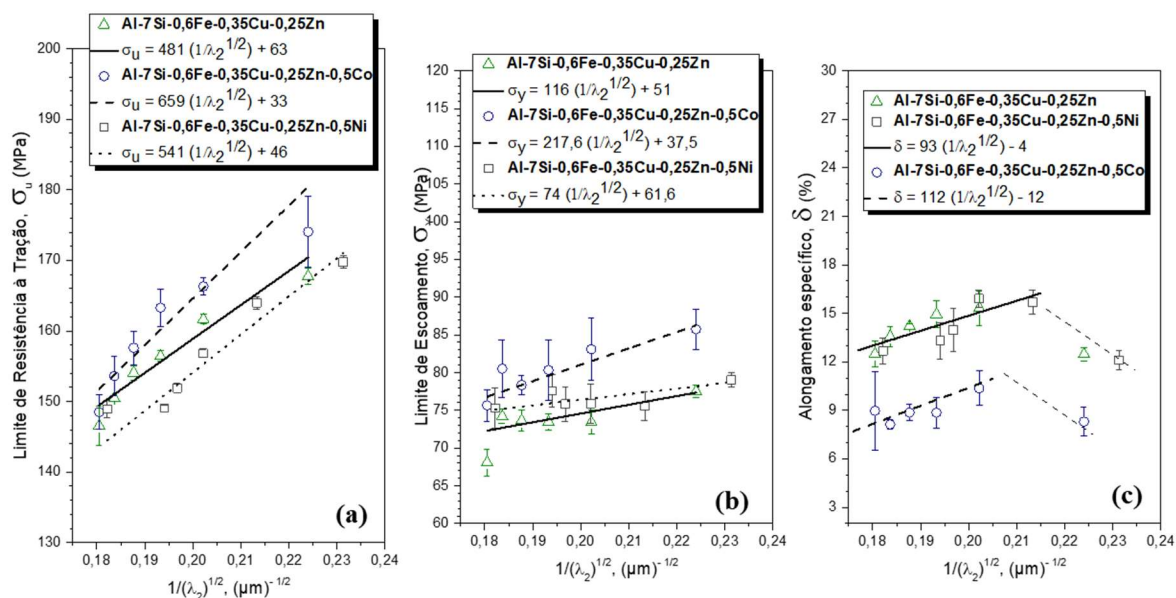


Figura 4.52 – (a) Limite de resistência à tração, (b) limite de escoamento e (c) alongamento em função da raiz quadrada do inverso de  $\lambda_2$  para as ligas Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%(Co, Ni).

A Figura 4.53 mostra imagens de MEV das superfícies de fratura das ligas Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%(Co, Ni) para amostras correspondentes aos maiores valores de resistência mecânica obtidos para cada liga. Dois níveis de magnificação foram utilizados para cada liga examinada.

Todas as superfícies de fratura das amostras solidificadas via SD exibem uma extensa presença de *dimples* (setas azuis) e algumas regiões de clivagem (setas verdes), indicando um modo de fratura mista (Figura 4.53). Os *dimples* estão associados a um comportamento dúctil, isto é, regiões que absorvem

maiores deformações locais na matriz  $\alpha$ -Al. As superfícies de fratura frágil por sua vez, são caracterizadas pela presença de regiões facetadas. Este modo de fratura ocorre por clivagem. Conforme demonstrado por Casari *et al.* [143], embora o valor de ductilidade para as ligas investigadas seja superior a 6%, pode haver um mecanismo misto de fratura transgranular-intergranular. Isso é determinado principalmente pelo valor  $\lambda_2$  [144]. Amostras de ductilidade de 11% relatadas da liga A356 tiveram uma fratura mista com características frágeis, de acordo com esses pesquisadores [143]. Nas amostras presentes, partículas eutéticas de Si foram formadas não apenas nos contornos de grão, mas também entre os braços dendríticos secundários. Quando uma trinca começa, as partículas intermetálicas eutéticas de Si e AlFeSi entre os braços dendríticos secundários oferecem um caminho mais fácil para sua propagação, exigindo uma quantidade menor de energia. Por causa disso, essas superfícies mostram alguma quantidade de fratura transgranular como pode ser visto na Figura 4.53. Esses caminhos interdendríticos de fratura emergiram provavelmente a partir das fases secundárias.

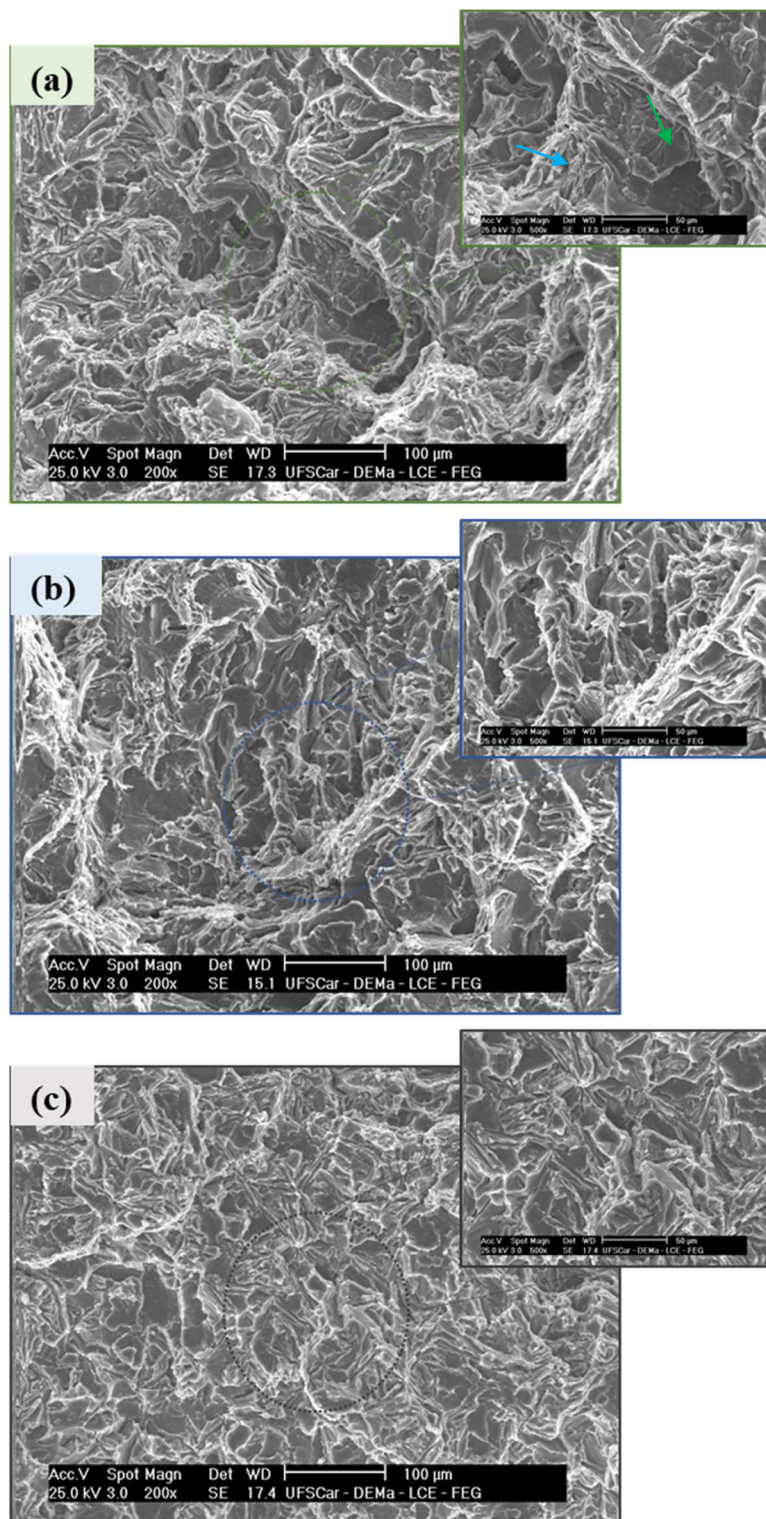


Figura 4.53 – Fractografias via MEV das ligas SD: a) não modificada Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn, b) com adição de Co e (c) com adição de Ni.

#### 4.6.2 Ligas de baixo teor de soluto (C)

Os limites de resistência à tração -  $\sigma_u$ , limites de escoamento -  $\sigma_y$  e deformação à fratura -  $\delta$  para as ligas Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%(Co, Ni) solidificadas por centrifugação em moldes de cobre foram avaliados também como forma complementar de investigação de estruturas mais refinadas dessas ligas. Na Figura 4.54 pode-se verificar essas propriedades de tração em relação às condições de solidificação associadas às chapas produzidas com diferentes espessuras de 3 mm e 4 mm para cada liga. Tais condições refletem nas microestruturas finais das ligas, e são quantificadas por  $\lambda_2$ . Estruturas mais refinadas são obtidas por um resfriamento mais rápido, enquanto as microestruturas mais grosseiras são formadas em menores taxas de resfriamento.

As fases contendo Fe mais finas relacionadas às amostras com menores  $\lambda_2$  não permitem melhora da ductilidade, o que é demonstrado pela observação dos valores de ductilidade da ordem de 6 - 8% nas amostras solidificadas por centrifugação em moldes de cobre, inferiores aos obtidos com as amostras solidificadas direcionalmente (Figura 4.52c).

Uma grande quantidade de partículas frágeis caracteriza as amostras rapidamente solidificadas (via centrifugação). Como tal, esta condição não é benéfica para a ductilidade das ligas, uma vez que a coesão das partículas com a matriz  $\alpha$ -Al é diminuída. Neste caso, há um maior número de interfaces entre as fases frágil/dura e a fase  $\alpha$ -Al, o que parece prejudicar a ductilidade. Conforme mencionado, quanto maior a área de interface entre os intermetálicos de Fe/ placas de Si e agulhas de Fe/ matriz  $\alpha$ -Al, maior a quantidade de pontos de concentração de tensões e a tendência de nucleação de trincas. Mathew e colaboradores [145] observaram o mesmo em seu estudo, ou seja, quanto maior o número de intermetálicos, mais interfaces entre partículas e matriz  $\alpha$ -Al, e portanto, maior probabilidade da liga para propagação de trincas, apesar de melhorar ligeiramente a resistência mecânica.

O aumento da fração de partículas contendo Fe na liga Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co parece ter influenciado positivamente a resistência à tração, mantendo um nível aceitável de plasticidade. O aumento de  $\sigma_u$  com  $\lambda_2$

decrecentes, de 175 MPa para cerca de 205 MPa (Figura 4.52a e Figura 4.54), também parece estar relacionado aos menores tamanhos (refinamento) das fases oriundas da condição de solidificação rápida.

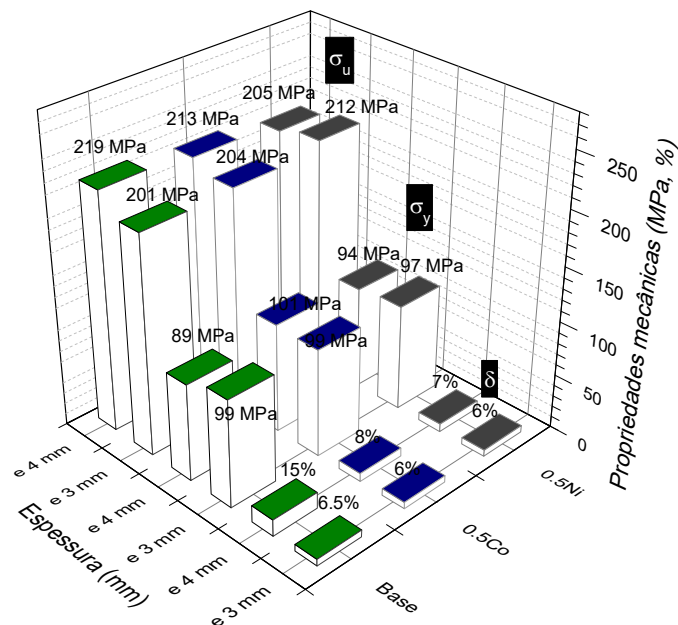


Figura 4.54 - Variações do limite de resistência à tração ( $\sigma_u$ ), limite de escoamento ( $\sigma_y$ ) e alongamento até fratura ( $\delta$ ) em função da espessura ( $e_3=3\text{mm}$ ,  $e_4=4\text{mm}$ ) para as ligas Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%(Co, Ni) solidificadas via centrifugação com coquilha de cobre.

As superfícies de fratura das ligas de baixo teor de soluto solidificadas por centrifugação também foram analisadas. Na Figura 4.55, as fractografias de MEV apresentam uma grande proporção de *dimples* nas superfícies das amostras. Este comportamento dúctil parece estar combinado com regiões de aspectos de fratura frágil, indicando um modo de fratura mista para todas as três ligas avaliadas.

Como discutido anteriormente, é bem conhecido que em ligas Al-Si contendo Fe a fratura pode iniciar nas interfaces entre a matriz e as fases secundárias frágeis, como a fase Si,  $\alpha\text{-Al}(\text{Fe},\text{Mn})\text{Si}$  e  $\beta\text{-AlFeSi}$ , devido à sua morfologia tipo placa/agulha e sua incompatibilidade de deformação com a matriz, que atuam como fontes de concentração de tensões [146–148]. Alguns

estudos relatam que fases mais finas e frágeis (desde que mais arredondadas e distribuídas uniformemente) podem melhorar a força de cisalhamento entre as interfaces fase secundária/matriz e, conseqüentemente, melhorar a resistência mecânica e o alongamento [14, 148, 149]. No entanto, no que diz respeito à morfologia das partículas, o refino nem sempre é suficiente para promover uma maior deformação da matriz, uma vez que a coesão entre as partículas secundárias e a matriz é fraca, resultando também na possibilidade de iniciação de fissuras nas interfaces entre as fases secundárias e matriz.

Observa-se que embora as ligas centrifugadas (C) apresentem microestruturas mais refinadas em comparação com as ligas solidificadas direcionalmente (Figura 4.30, Figura 4.31, Figura 4.32 e Figura 4.39), a maior taxa de resfriamento das ligas solidificadas por centrifugação não é suficiente para mitigar a formação das fases  $\beta$  do tipo placas, partículas de Si e as partículas em escrita chinesa da fase  $\alpha$ . Portanto, tanto as ligas SD quanto as C apresentam fases intermetálicas ricas em Fe e partículas de Si nas morfologias de placas e agulhas. No entanto, o grande número dessas partículas nas ligas C devido ao seu refinamento resulta em uma maior densidade de interfaces frágeis que, conseqüentemente, prejudica a deformação da matriz Al- $\alpha$ . Além disso, é possível observar (resultados EDS das Figura 4.30, Figura 4.31, Figura 4.32 e Figura 4.39) que o teor de Si em solução sólida na matriz  $\alpha$ -Al das ligas C é maior em comparação com as ligas SD (~2% e ~1%, em peso, respectivamente), indicando que a deformação da matriz  $\alpha$  das ligas SD pode ser beneficiada em relação a este aspecto. Essas justificativas concordam com os resultados de deformação à fratura (Figura 4.52c e Figura 4.54), bem como com as características das superfícies de fratura (Figura 4.53 e Figura 4.55).



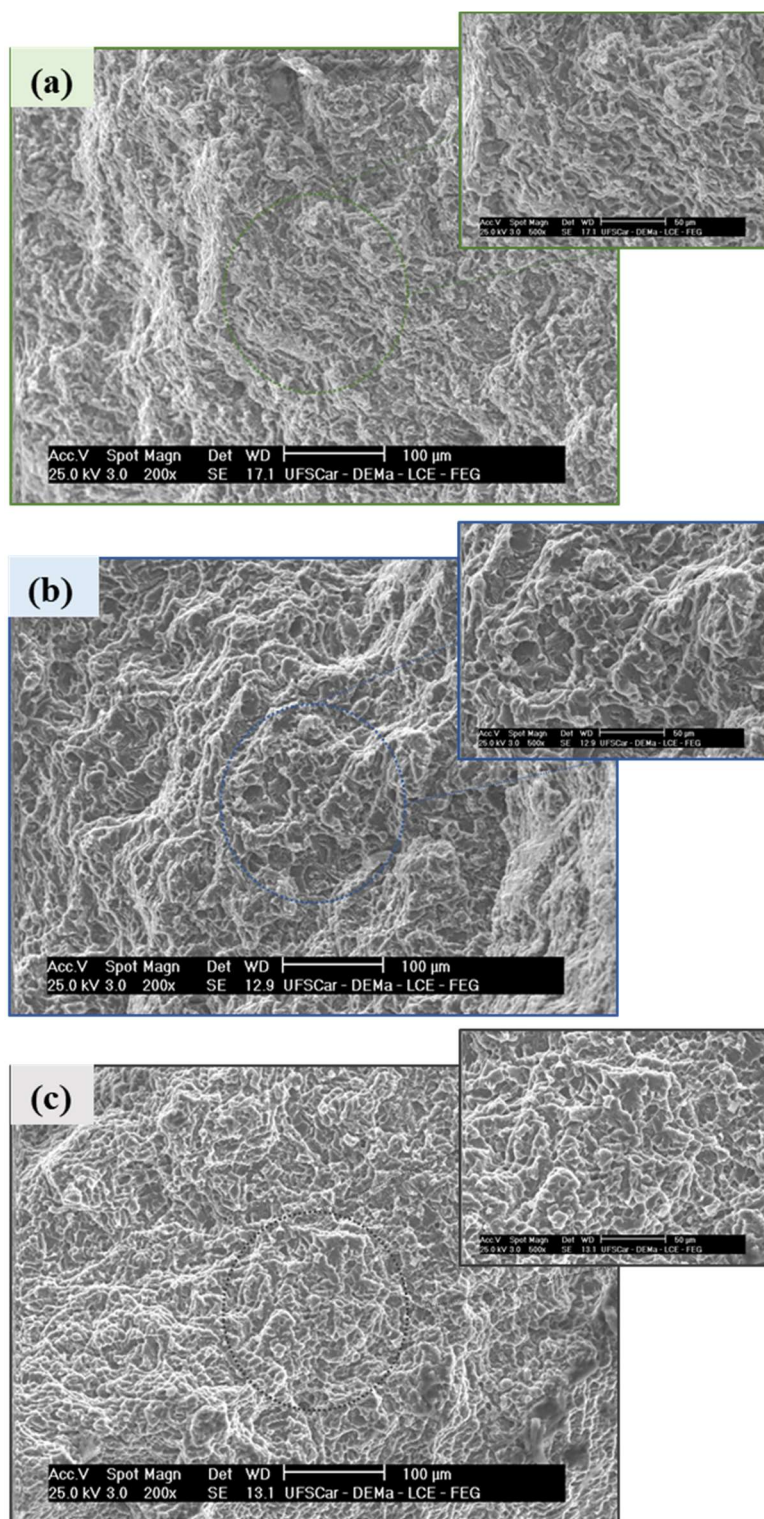


Figura 4.55 - Fractografias via MEV das ligas solidificadas por centrifugação: a) não modificada Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn, b) com adição de Co e (c) com adição de Ni.

#### 4.6.3 Ligas de alto teor de soluto (SD)

A Figura 4.56 mostra as curvas tensão vs deformação típicas geradas por meio dos ensaios de tração de corpos-de-prova retirados das ligas Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn- (0,7%Co, 0,7%Co). Cada curva representa uma posição distinta em relação à superfície refrigerada do lingote solidificado direcionalmente. Nota-se que para posições mais próximas à interface metal/molde (curvas com linhas cheias), as três ligas solidificadas apresentam resistências mecânicas superiores demais às aquelas correspondentes às posições mais distantes.



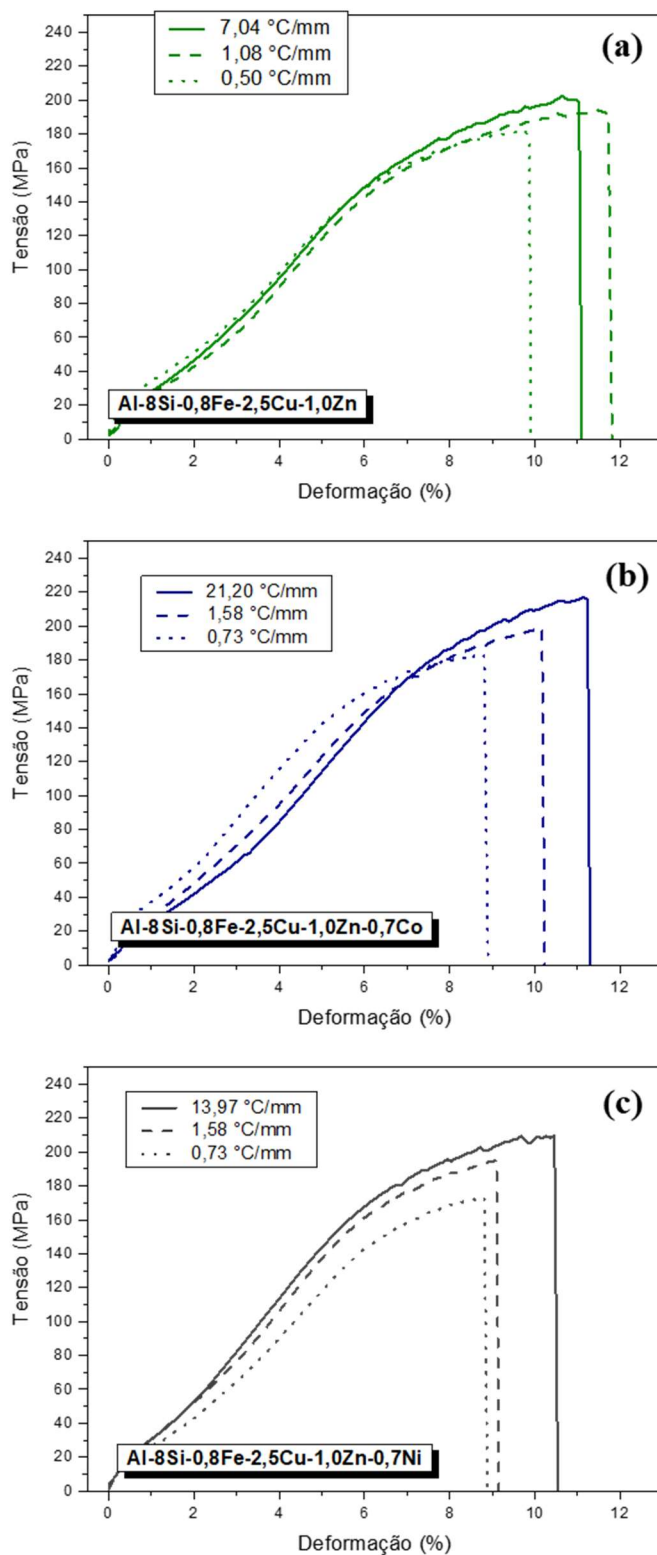


Figura 4.56 - Curvas típicas tensão-deformação das ligas (a) Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn, (b) Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-0,7%Co e (c) Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-0,7%Co-0,7%Ni, considerando as diferentes taxas de resfriamento ao longo dos lingotes SD.

A Figura 4.57 descreve as correlações experimentais encontradas para o limite de resistência à tração ( $\sigma_u$ ) e alongamento específico ( $\delta$ ) em função dos espaçamentos microestruturais para as três ligas de alto teor de soluto. Todos os dados experimentais foram ajustados por correlações do tipo Hall-Petch. Em geral, os valores de  $\sigma_u$  aumentam com a redução de  $\lambda_1$  para todas as ligas estudadas. Espaçamentos microestruturais dendríticos mais finos permitem uma melhor distribuição dos componentes intermetálicos de reforço ao longo da microestrutura. Apesar dos valores de  $\lambda_1$  serem próximos entre as ligas modificadas, a adição de Co à liga base de alto teor de soluto parece contribuir com aumento mais significativo na resistência a tração, atingindo 220 MPa, enquanto que a liga com Ni atingiu cerca de 195 MPa. No entanto, o alongamento específico permanece praticamente inalterado ao longo dos lingotes solidificados, em torno de 10%.

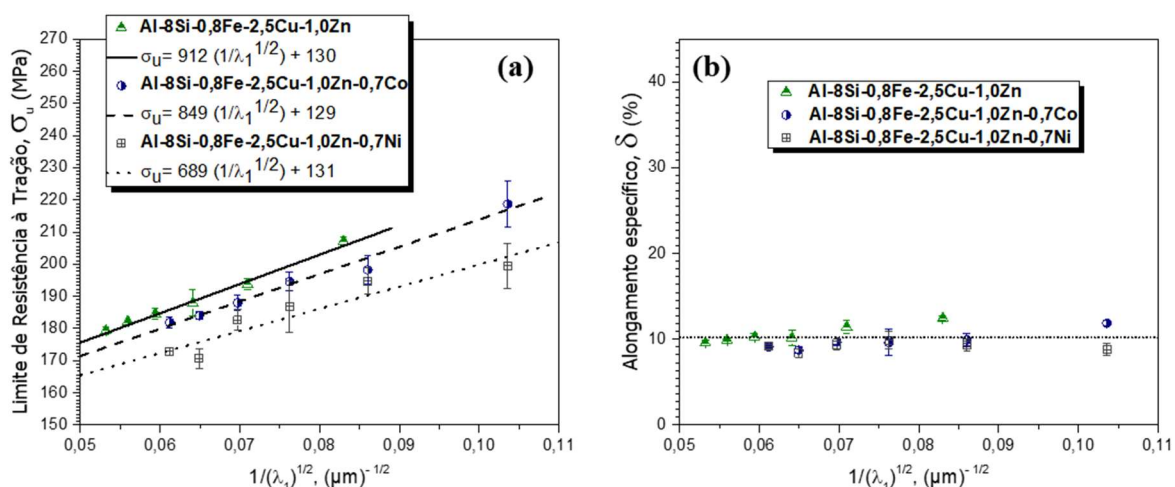


Figura 4.57 - Relações experimentais do tipo Hall-Petch:(a) limite de resistência à tração e (b) alongamento até fratura em função de  $\lambda_1$  para amostras ao longo de todo comprimento dos lingotes Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-0,7%(Co, Ni) solidificados direcionalmente.

As variações experimentais do limite de resistência à tração ( $\sigma_u$ ) e alongamento específico ( $\delta$ ) obtidas para as ligas estudadas foram também correlacionadas por meio de funções do tipo Hall-Petch ( $\sigma_u$ ,  $\delta$  vs.  $\lambda_2^{-1/2}$ ),

conforme mostra a Figura 4.58. As resistências à tração relacionadas às três ligas melhoraram com a diminuição de  $\lambda_2$  de 32,5  $\mu\text{m}$  para 6  $\mu\text{m}$  ( $1/\lambda_2^{-1/2}$  de 0,18 a 0,40). No entanto, as adições de Co e Ni parecem não afetar os valores de  $\bar{\delta}$ , pois mantiveram-se inalterados, próximos a 10%, ao longo de todos os ligotes solidificados.

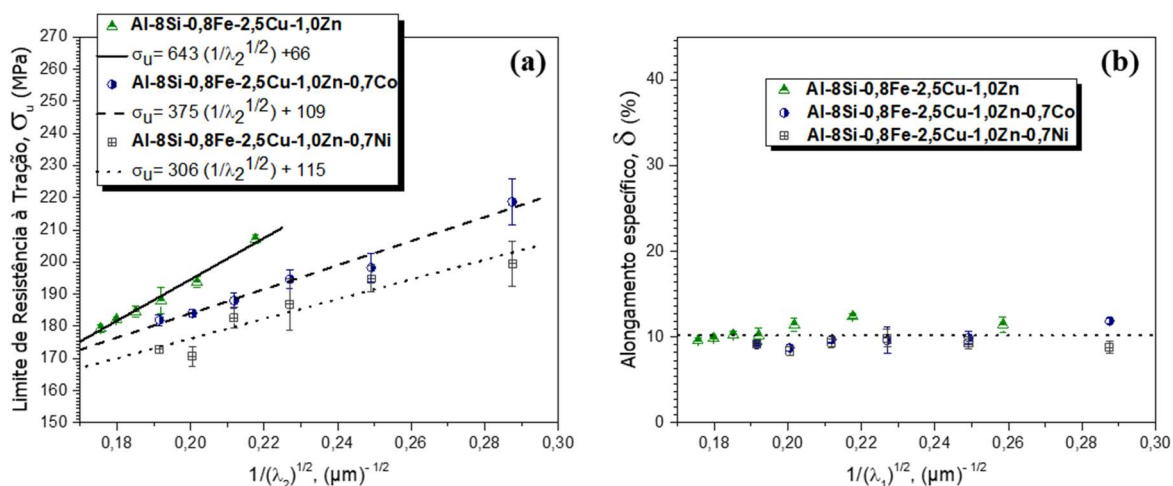


Figura 4.58 - Relações experimentais do tipo Hall-Petch:(a) limite de resistência à tração e (b) alongamento até fratura em função de  $\lambda_2$  para amostras ao longo de todo comprimento dos lingotes Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0%Zn-0,7%(Co, Ni) solidificados direcionalmente.

#### 4.7 Influência da Microestrutura e do Ni, Co na Resistência à Corrosão

As ligas de baixo teor de soluto foram avaliadas quanto aos seus comportamentos eletroquímicos. Para ambos os processos de solidificação, via dispositivo direcional, SD e centrifugação, C, o objetivo foi analisar as amostras em diferentes condições de solidificação a partir de medidas de polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e ensaios de imersão de longa duração. Cada amostra leva consigo um histórico térmico e microestrutural, resultante das condições de solidificação. A Tabela 4.6 apresenta as amostras selecionadas para estas análises.

A medida de espaçamento dendrítico secundário,  $\lambda_2$ , foi o critério de avaliação considerado para correlacionar os parâmetros de processo com o

comportamento das ligas quando submetidas a ambientes corrosivos. Taxas de resfriamento mais baixas, relacionadas às amostras por SD, resultam em um aumento de  $\lambda_2$  de aproximadamente quatro vezes, independentemente da composição da liga, em relação às amostras solidificadas por centrifugação (Tabela 4.6). Esse amplo espectro de taxas de solidificação é essencial uma vez que são comparáveis aos observados em processos industriais, como fundição sob pressão, molde permanente e fundição por cera perdida [124, 125].

Tabela 4.6 – Características das amostras de baixo teor de soluto selecionadas para os ensaios de corrosão a partir das avaliações dos parâmetros térmicos de solidificação e microestruturais. Taxa de resfriamento em °C/s e  $\lambda_2$  em  $\mu\text{m}$ . SD – solidificação direcional e C – centrifugação.

Liga	SD	C
	$\lambda_2$ ( $\mu\text{m}$ )	$\lambda_2$ ( $\mu\text{m}$ )
Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn	21,2	4,9
Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co	21,1	5,3
Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni	21,1	5,6

#### 4.7.1 Ligas de baixo teor de soluto (SD)

##### 4.7.1.1 Polarização Potenciodinâmica

A Figura 4.59 mostra três curvas representativas obtidas pelo ensaio de polarização potenciodinâmica das ligas Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%(Co, Ni) em uma solução 0,6 M de NaCl. As três ligas solidificadas direcionalmente apresentaram comportamentos semelhantes visto o aumento da densidade de corrente mesmo em pequenas polarizações anódicas. Isto é, pode-se notar uma região passiva bem definida, seguida de um aumento acentuado devido à quebra do filme passivo localizado. Além disso, as inclinações dos ramos catódicos foram próximas, sugerindo que a cinética da reação catódica foi insensível às adições de Co ou Ni.

Os valores do potencial de corrosão,  $E_{\text{corr}}$ , também foram comparáveis. Este parâmetro eletroquímico está associado à diferença de voltagem entre a

amostra imersa da liga no ambiente eletrólito e o eletrodo de referência Ag/AgCl. No entanto, as correntes associadas ao  $E_{\text{corr}}$ , ou seja, a densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ), são mais altas para a liga contendo Ni (curva preta) e mais baixas para a liga não modificada (curva verde). Um indicativo de aumento da resistência à corrosão geral refere-se a diminuição de  $i_{\text{corr}}$  combinado com aumento de  $E_{\text{corr}}$  [106, 118, 150]. Quanto mais positivo é o  $E_{\text{corr}}$ , mais resistente será o material. Neste caso, adição de Ni na liga parece torná-la menos negativa, ou seja, ligeiramente mais nobre.

As curvas de polarização na Figura 4.59 não permitem uma determinação precisa da  $i_{\text{corr}}$  a partir da extrapolação de Tafel, mas uma análise com base no  $E_{\text{corr}}$  indica claramente que a  $i_{\text{corr}}$  provavelmente está localizada em valores superiores entre  $10^{-6}$  e  $10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>.

A nobreza ligeiramente superior apresentada pela liga contendo Ni em solução de 0,6 M de NaCl pode ser consequência da formação de NiO, Ni(OH)<sub>2</sub> ou de uma mistura desses óxidos, conforme verificado por Onyeachu e coautores [151]. O estudo revelou que o revestimento de Ni eletrodepositado promove a resistência à corrosão para curtos períodos, devido a formação de uma camada protetora abaixo da camada externa enriquecida com hidróxido. Em soluções com Cl<sup>-</sup>, a passivação leva à formação de uma camada composta por NiCl<sub>2</sub> [152]. No entanto, a resistência a corrosão do revestimento de Ni diminui após 72 horas de imersão em uma solução de 3,5% de NaCl [151].

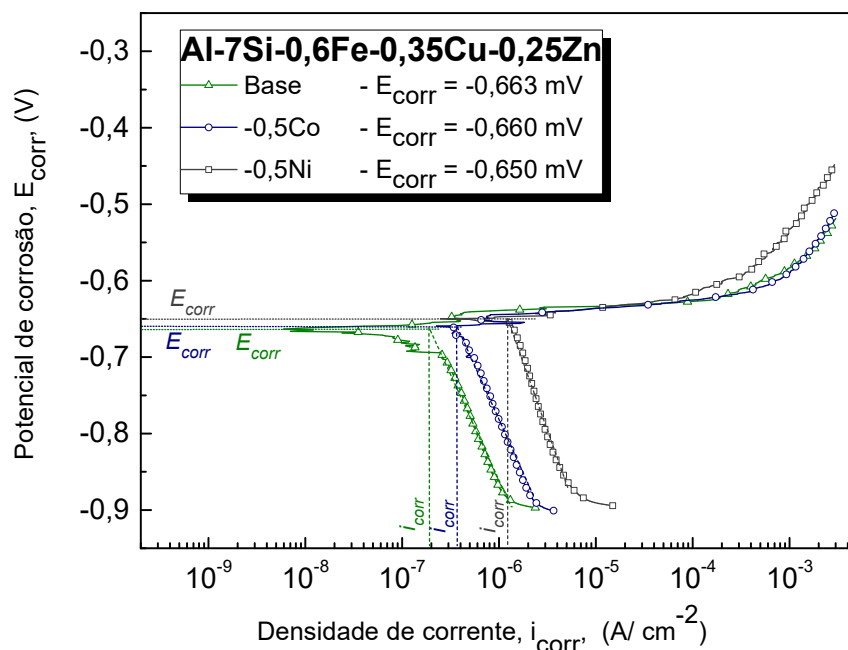


Figura 4.59 - Curva de polarização potenciodinâmica para as amostras de liga Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%(Co, Ni) com  $\lambda_2 = 21 \mu\text{m}$ . Ramo catódico linear ao longo de cerca de uma década de corrente em valores potenciais suficientemente distantes de  $E_{\text{corr}}$  foi usado para estimar o  $i_{\text{corr}}$ . Tal estimativa de  $i_{\text{corr}}$  foi destinada para fins comparativos entre as ligas deste estudo e não como uma indicação definitiva e precisa da corrosão.

Após os ensaios de polarização linear associados a um curto período exposto à solução de NaCl, as superfícies das amostras foram analisadas utilizando técnicas de microscopia eletrônica de varredura - MEV. A Figura 4.60 apresenta as morfologias das superfícies das ligas Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%(Co, Ni). Devido à sua ação catódica, as fases contendo Si e Fe dissolveram as áreas  $\alpha$ -Al em contato com elas. Além disso, a fase Si e os intermetálicos à base de Fe permaneceram nas zonas interdendríticas.



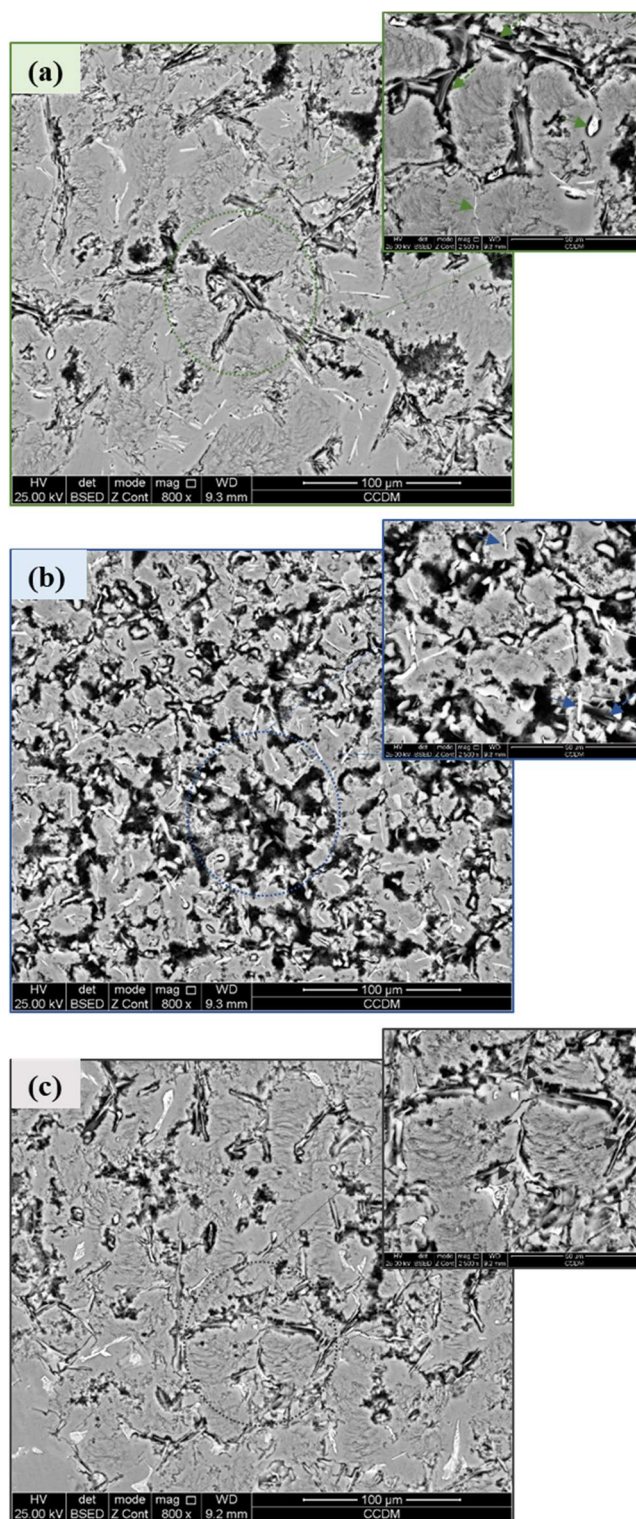


Figura 4.60 – Micrografias de MEV após testes de polarização potenciodinâmica seguido de impedância para amostras com  $\lambda_2 = 21 \mu\text{m}$  das ligas (a) Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn, (b) Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co e (c) Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni. As setas indicam as fases de Si (cinza) e as fases ricas em Fe (brancas).

#### 4.7.1.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

Os gráficos de *Nyquist*, *Bode* e *Bode fase*, provenientes das análises de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) realizadas nas amostras solidificadas direcionalmente (microestruturas grosseiras,  $\lambda_2$  de aproximadamente 21  $\mu\text{m}$ ), possibilitam analisar as propriedades dos revestimentos (altas frequências) e aquelas associadas ao filme de óxido (camada passiva) formado nas interfaces amostra/filme de óxido/eletrólito (médias e altas frequências).

Figura 4.61 e Figura 4.62 mostram os gráficos de *Nyquist* e módulo de impedância (*Bode*) e ângulo de fase (*Bode fase*) em função da frequência. Os gráficos de *Nyquist* confirmaram a presença de dois semi-círculos capacitivos, como também relatado por Arthanari *et al.* [106] para ligas Al-Si-Ni-Cu. Além disso, os diâmetros dos semi-círculos da liga contendo Ni diminuíram em relação às outras ligas, indicando menor resistência à corrosão. As ligas Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn, Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co seguiram um padrão semelhante, embora os tamanhos dos círculos capacitivos foram maiores do que aqueles relacionados às amostras de liga contendo Ni.



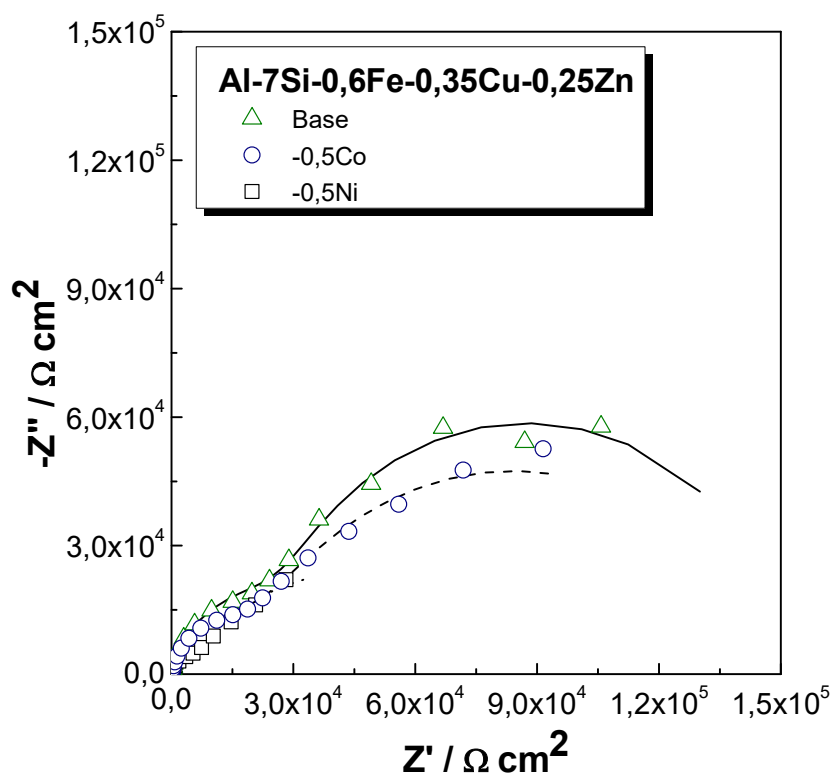


Figura 4.61 -Gráficos de Nyquist relacionados às amostras de ligas Al-Si-Fe-Cu-Zn (-Co, -Ni) solidificadas via SD ( $\lambda_2 = 21 \mu\text{m}$ ).

Dois picos ocorreram nos gráficos de ângulo de fase como pode ser visto na Figura 4.62b. Os limites de ângulo de fase e áreas de pico diminuíram para amostras da liga contendo Ni em comparação com as outras, indicando um comportamento menos capacitivo. Além disso, os valores do módulo de impedância  $|Z|$  das amostras da liga contendo Ni também diminuíram se comparados às outras ligas, mostrando inferiores resistências à corrosão (Figura 4.62a). Em baixas frequências, o valor experimental de impedância obtido pode ser utilizado para avaliar a resistência à corrosão dos materiais. Este parâmetro corresponde à resistência à troca de cargas ( $R_{ct}$ ) na interface metal/ eletrólito.

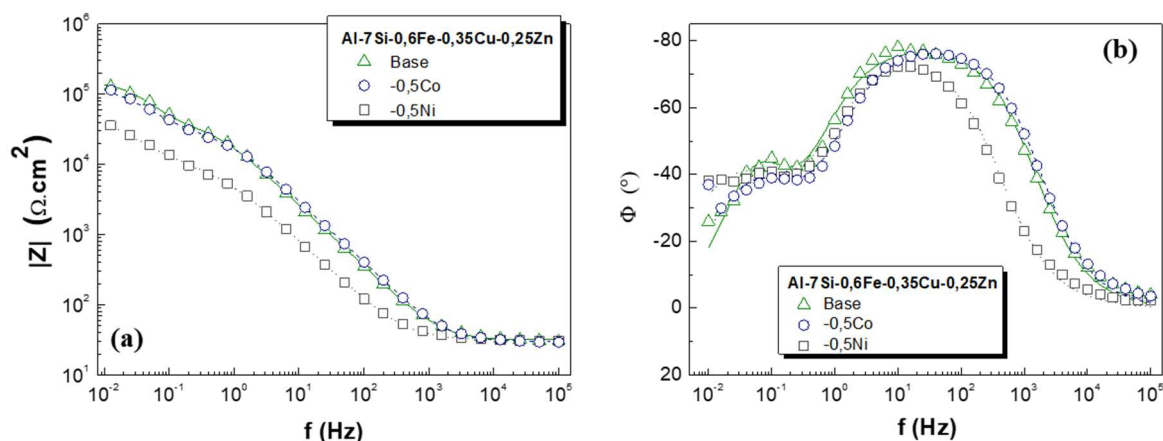


Figura 4.62 – Gráficos de (a) bode e (b) fase de Bode relacionados às amostras de ligas Al-Si-Fe-Cu-Zn (-Co, -Ni) solidificadas via SD ( $\lambda_2 = 21 \mu\text{m}$ ).

O circuito elétrico equivalente (CEE) adotado é ilustrado na Figura 4.63 [153], enquanto os parâmetros ajustados são fornecidos na Tabela 4.7. As análises de ajuste da curva CEE foram realizadas para todos os dados de EIS das ligas. Os valores experimentais correspondem bem aos valores estimados, e os valores de erro ( $\chi^2$ ) estão na ordem aceitável de  $10^{-2}$  [97, 116]. O CEE é composto por:  $R_s$ , resistência à solução,  $R_f$ , resistência da camada superficial e  $R_{ct}$ , resistência à transferência de carga, bem como elementos de fase constante (CPE) da camada superficial ( $CPE_f$ ) e dupla camada ( $CPE_{dl}$ ), sendo o CPE caracterizado por seus parâmetros  $Q$  e  $\alpha$ .

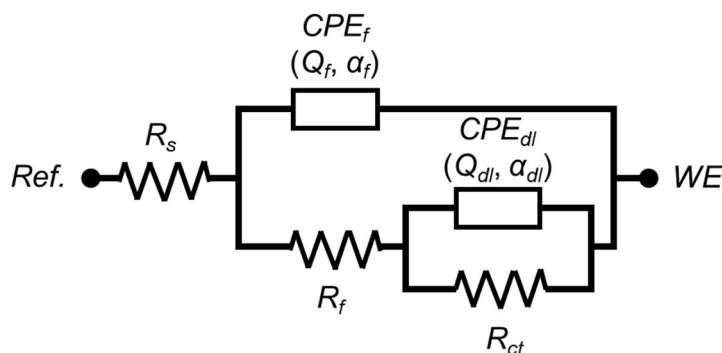


Figura 4.63 - Circuito elétrico equivalente usado para modelar os dados experimentais EIS das ligas Al-Si-Fe-Cu-Zn (-Co, -Ni) [107, 154, 155].

Conforme mostrado na Tabela 4.7, os valores de  $R_f$  das ligas não modificada, contendo Co e Ni foram, respectivamente, 45,9, 30,4 e 10,0  $k\Omega\text{cm}^2$  para as amostras solidificadas direcionalmente. Esses resultados revelaram que a camada superficial produzida na superfície durante a exposição do eletrólito contribuiu para a diminuição da resistência à corrosão da liga contendo Ni.

Os valores de resistência à transferência de carga ( $R_{ct}$ ) para as ligas não modificada, com adições de Co e Ni foram, respectivamente, 100,9, 111,3 e 67,3  $k\Omega\text{cm}^2$ . A liga modificada com Ni apresentou valores de  $R_{ct}$  aproximadamente 1,5 vezes menor em relação à liga sem modificação, confirmando sua pior resistência à corrosão. A diferença em  $R_{ct}$  entre as ligas contendo Co e as não modificadas foi insignificante.

Os resultados do ensaio EIS, Figura 4.62, concordam com os da polarização potenciodinâmica, Figura 4.59, ambos apontando para o papel deletério do Ni na resposta à corrosão após curto período de imersão (1 hora). A suposição de que a corrosão prosseguirá a uma taxa constante pode ser enganosa para ligas que desenvolvem uma camada protetora por um longo tempo de exposição ao eletrólito. De fato, os diferentes comportamentos de corrosão em tempo de exposição precoce e longa ao eletrólito corrosivo são muitas vezes a fonte de conclusões controversas sobre o efeito de um determinado elemento de liga nas ligas de Al.

Tabela 4.7 - Parâmetros de impedância obtidos a partir do ajuste dos dados EIS para as ligas SD Al-Si-Fe-Cu-Zn (-Co,-Ni) em solução de 0,6 M de NaCl.

Liga	Processo	$\lambda_2$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_s$	$R_f$	$Q_f$	$\alpha_f$	$R_{ct}$	$Q_{dl}$	$\alpha_{dl}$	$\chi^2/ Z $
			( $\Omega$ $\text{cm}^2$ )	( $\text{k}\Omega$ $\text{cm}^2$ )	( $\mu\text{F s}^{(\alpha_f-1)}$ )		( $\text{k}\Omega$ $\text{cm}^2$ )	( $\mu\text{F s}^{(\alpha_{dl}-1)}$ )		
Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn	SD	21,2	31,6	45,9	4,3	0,8	100,9	14,4	1	0,09
Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni	SD	21,1	31,7	10	13,7	0,9	67,3	56100	0,7	0,09
Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co	SD	21,1	29,8	30,4	3,3	0,9	111,3	18,4	0,8	0,04

#### 4.7.1.3 Testes de Imersão

As ligas Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn, Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co e Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni solidificadas via dispositivo direcional foram também avaliadas segundo o método de perda de massa. Para estes testes, é possível obter taxas de corrosão, a partir da perda de massa de cada amostra imersa em solução de 0,6M de NaCl por 30 dias. Os procedimentos realizados para estas análises foram pautados com base na norma ASTM G31 [120].

Análises eletroquímicas (de curto prazo) mostraram que a adição de Ni foi prejudicial à resistência à corrosão enquanto as outras duas ligas apresentaram resultados semelhantes. Ou seja, a adição de Co não afetou o comportamento de corrosão determinado pela polarização linear e EIS. Não existe uma abordagem eletroquímica que possa ser usada isoladamente como um teste único para avaliar as ligas de Al [156]. Portanto, para garantir um mapeamento completo, os resultados dos estudos eletroquímicos obtidos na seção anterior, serão comparados aos de testes tradicionais, como, por exemplo, os ensaios de perda de massa.

Na Figura 4.64 são comparadas imagens macroscópicas das superfícies das amostras após 30 dias de imersão em 0,6 M NaCl ainda como retiradas da imersão (“sujas”) e após o procedimento de limpeza visando a remoção dos produtos de corrosão. Após 30 dias em solução de NaCl, a camada superficial do produto de corrosão pode ser vista cobrindo a superfície de todas as ligas. Antes do procedimento de remoção, os produtos de corrosão na coloração branca foram menos presentes na liga contendo Ni, concentrando-se em uma linha central vertical alinhada com o orifício da amostra. No restante das superfícies da amostra foi observada uma camada acinzentada mais uniforme, conforme indicado pelas setas, na Figura 4.64.

Como também observado por Kaiser *et al.* [102], os produtos esbranqueçados foram identificados como camadas do “tipo cogumelo”. A dissolução ativa da liga resultou em  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , que é insolúvel em água, e precipita como um gel branco com aspecto gelatinoso de flocos [156]. A camada cinza relacionada à liga contendo Ni, na Figura 4.64, parece ter uma natureza diferente do gel de hidróxido. Mais detalhes sobre essa estrutura serão vistos posteriormente.

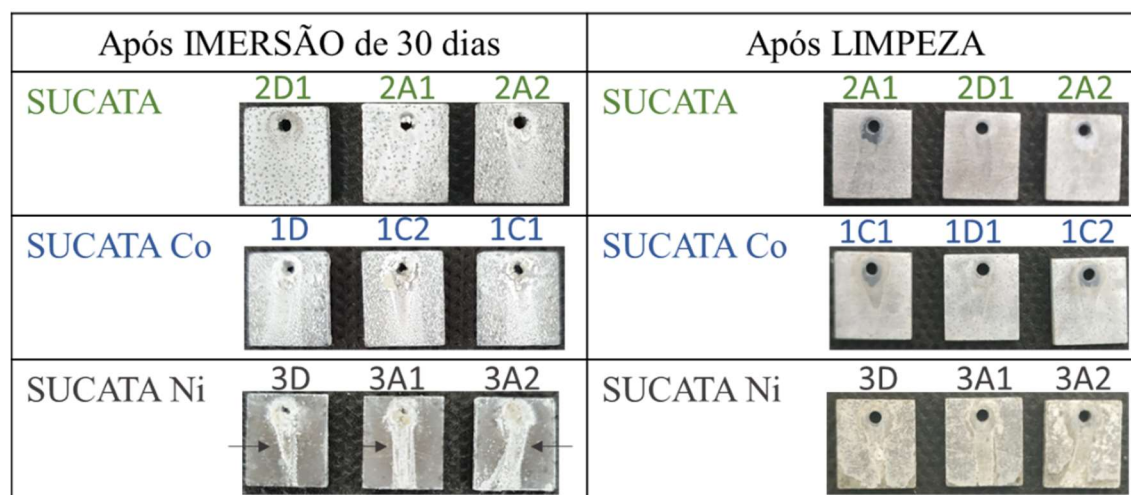


Figura 4.64 – Imagens macroscópicas das superfícies corroídas das três ligas (Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn, Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co e Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni) solidificadas via SD após 30 dias de testes de imersão. As setas indicam uma camada acinzentada mais uniforme.

Após os procedimentos de limpeza, as amostras foram pesadas para serem comparadas com as massas antes da imersão. A Figura 4.65 mostra as taxas de corrosão resultantes. A perda de massa da liga contendo Ni é muito menor em relação às demais. É possível notar uma camada protetora e densa na superfície das amostras contendo Ni. Esta camada funcionou como uma barreira à corrosão, reduzindo severamente a taxa de corrosão em longos períodos de exposição. Pode-se verificar que uma pequena parcela dos produtos de corrosão não foi eliminada para a liga contendo Ni, entretanto isso não afetou os resultados da medição de massa quando comparados com as outras ligas. Em outras palavras, a taxa de corrosão foi de fato significativamente menor para a liga com Ni, avaliada após 30 dias de exposição. Em seus testes de imersão, Kaiser *et al.* [102] observaram uma inversão do comportamento da liga de Al contendo Ni. Enquanto a liga contendo Ni apresentou maior taxa de corrosão para períodos mais curtos (1 a 3 dias), demonstrou menor taxa de corrosão para tempos mais longos. Isso está de acordo com o que é relatado no presente estudo quando os resultados dos testes eletroquímicos e de imersão de 30 dias são comparados entre si.

Sob essas condições de exposição à corrosão a longo prazo, parece que nem a adição de Co nem a escala da microestrutura dendrítica têm impactos significativos na taxa de corrosão. No entanto, as ligas contendo Ni apresentaram um comportamento incomum.

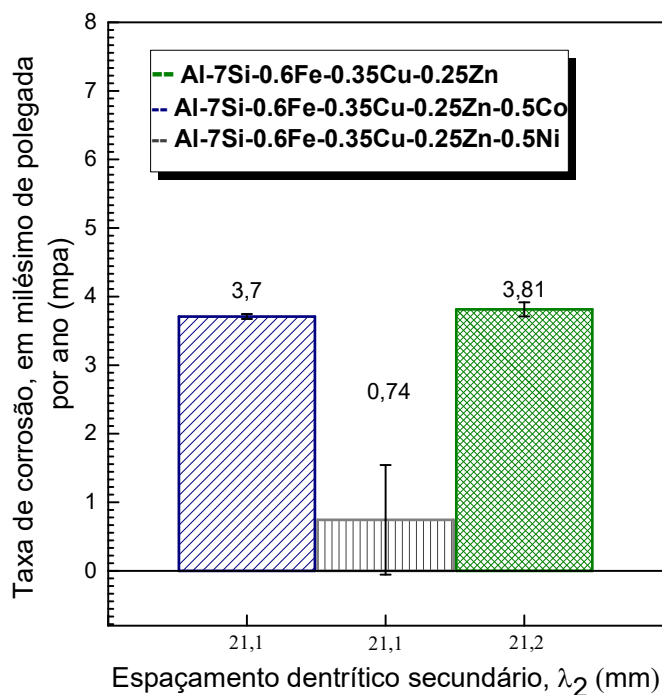


Figura 4.65 - Taxas de corrosão (milésimo de polegada por ano) das amostras SD Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%(-Ni, -Co) após 30 dias imersas em uma solução de 0,6 M de NaCl.

Os detalhes das camadas de óxidos estáveis (áreas indicadas por setas na Figura 4.64) na superfície da liga contendo Ni podem ser vistos na Figura 4.66. De acordo com os resultados das micrografias de MEV, pode-se verificar que a superfície corroída da amostra apresenta dissolução seletiva da fase  $\alpha$ -Al enquanto as fases secundárias em sua maioria não afetadas, continuando a ocupar seus sítios nas regiões interdendríticas.

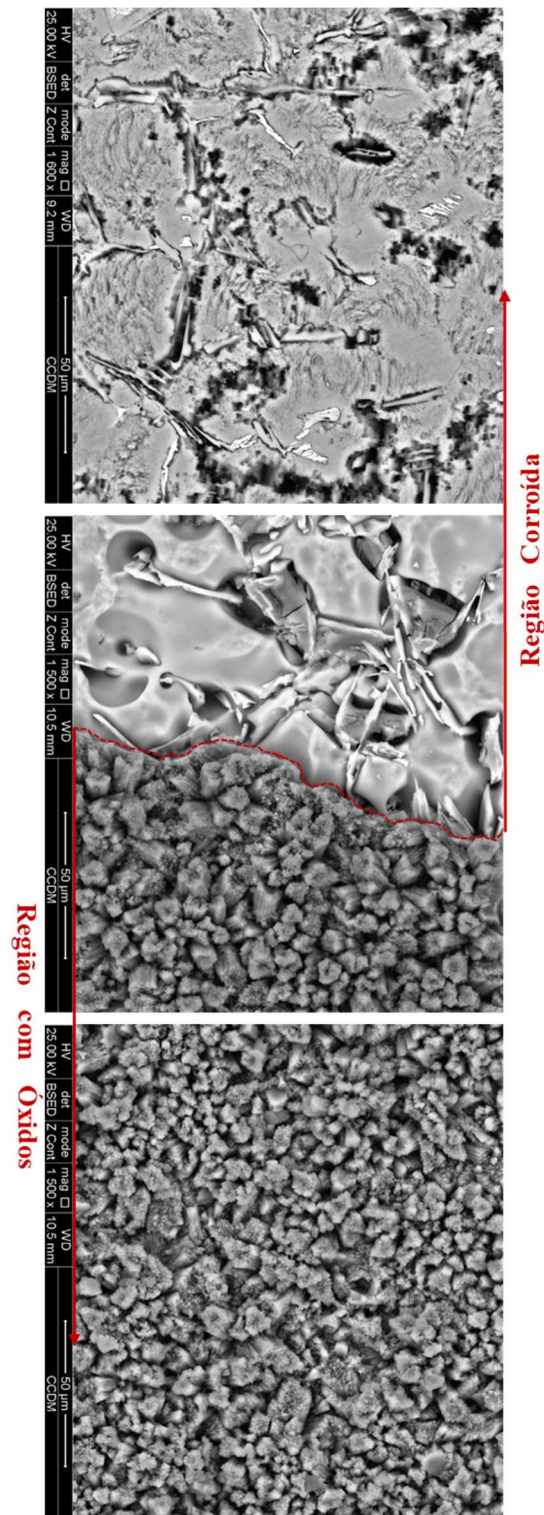


Figura 4.66 - Imagens MEV detalhando tanto as regiões corroídas quanto aquelas formadas com camada de óxido após os experimentos de imersão ao longo de 30 dias com a liga Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni SD em 0,6 M de NaCl.



## 4.7.2 Ligas de baixo teor de soluto (C)

### 4.7.2.1 Polarização Potenciodinâmica

A resistência à corrosão das ligas de baixo soluto solidificadas por centrifugação foi avaliada a partir das medidas de polarização potenciodinâmica, que indicam o potencial de corrosão para cada condição. As curvas de polarização das três ligas podem ser vistas na Figura 4.67. Adotando o método de extrapolação das retas de Tafel, nota-se que o potencial de corrosão não apresentou diferenças expressivas quanto às adições de Co ou Ni.

A liga Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni apresentou um comportamento menos resistente ao processo corrosivo no ramo anódico, como mostra Figura 4.67. Isto reflete em maiores densidades de correntes,  $i_{corr}$ . Com base na taxa de corrente de corrosão, a resistência à corrosão das ligas, segue em ordem decrescente: -0,5%Co (curva azul) > Base (curva verde) > -0,5%Ni (curva cinza).

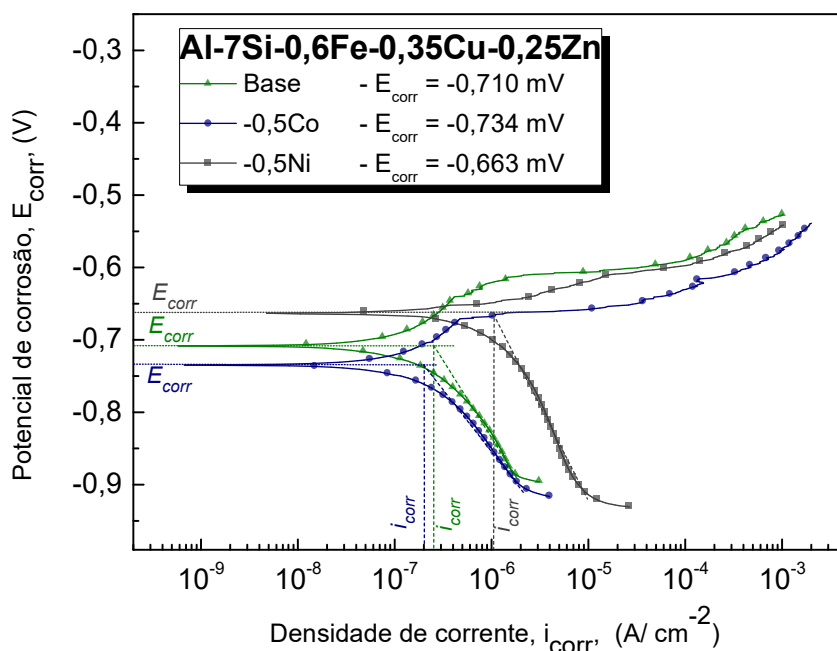


Figura 4.67 - Curva de polarização potenciodinâmica para as amostras de liga Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%(Co, Ni) com  $\lambda_2 = 5 \mu\text{m}$ . Ramo catódico linear ao longo de cerca de uma década de corrente em valores potenciais suficientemente distantes de  $E_{corr}$  foi usado para estimar o  $i_{corr}$ . Tal

estimativa de  $i_{corr}$  foi destinada para fins comparativos entre as ligas deste estudo e não como uma indicação definitiva e precisa da corrosão.

As superfícies das amostras foram analisadas via MEV após os ensaios de corrosão de curto período de imersão (polarização potenciodinâmica e EIS). A Figura 4.68 apresenta as superfícies corroídas das três amostras solidificadas por centrifugação. Em geral, nota-se que diversas regiões da matriz  $\alpha$ -Al foram corroídas. Essas morfologias de corrosão estão associadas a condições de resfriamento mais acentuado, isto é, uma microestrutura mais refinada com fases interdendríticas menores e mais dispersas. De fato, a proximidade com os intermetálicos de Fe e com as partículas de Si, promoveu uma maior ocorrência de pites, como pode ser visto em detalhes nas micrografias das amostras.

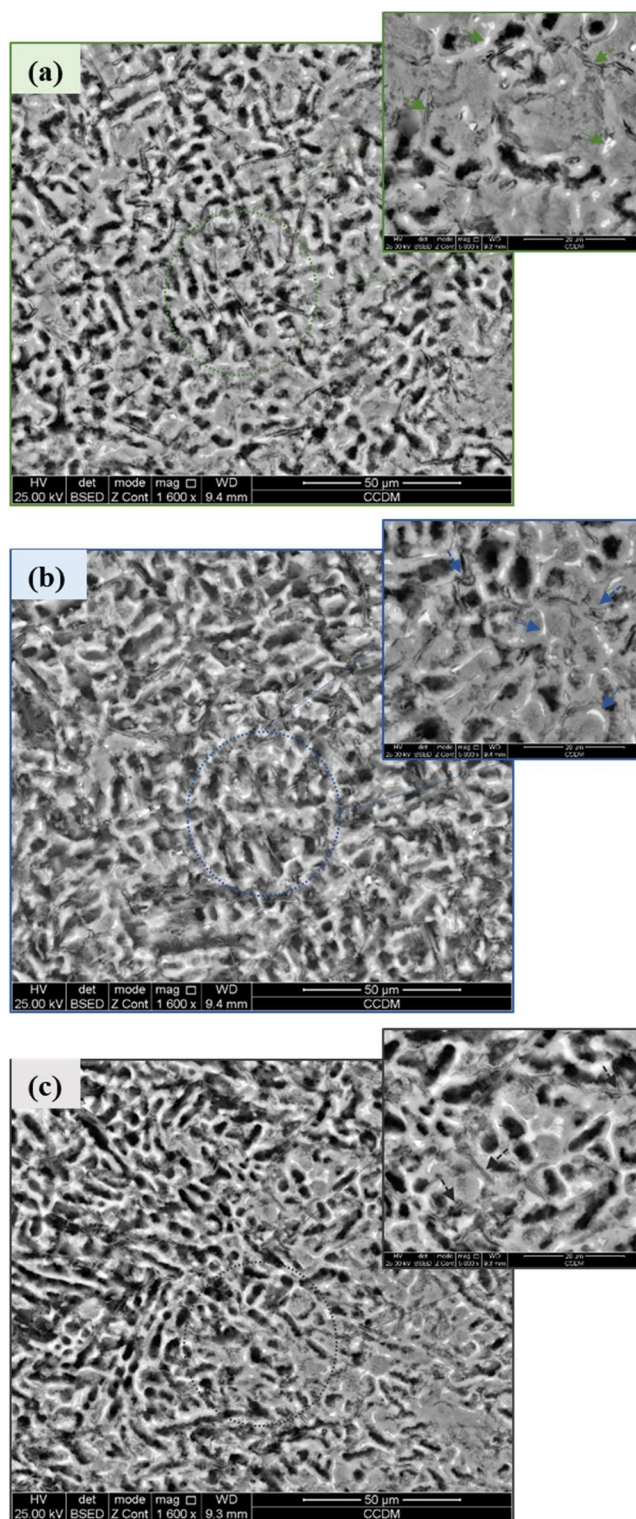


Figura 4.68 - Micrografias de MEV após testes de polarização potenciodinâmica seguido de impedância para amostras com  $\lambda_2 = 5 \mu\text{m}$  das ligas (a) Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn, (b) Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co e (c) Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni. As setas indicam as fases de Si (cinza) e as fases ricas em Fe (brancas).

#### 4.7.2.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

Os diagramas de *Nyquist* para as três ligas de baixo soluto na condição C foram plotados como visto na Figura 4.69. É possível identificar semi-círculos capacitivos imperfeitos associados à presença de uma camada passiva na superfície das ligas [106]. Os diâmetros dos semi-círculos, por sua vez, refletem os níveis de proteção proporcionados por esta camada formada. Desta forma, nota-se que os diâmetros dos semi-círculos das ligas Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn e Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co são maiores, indicando assim, que ambas as ligas são mais resistentes à corrosão que a liga contendo Ni.

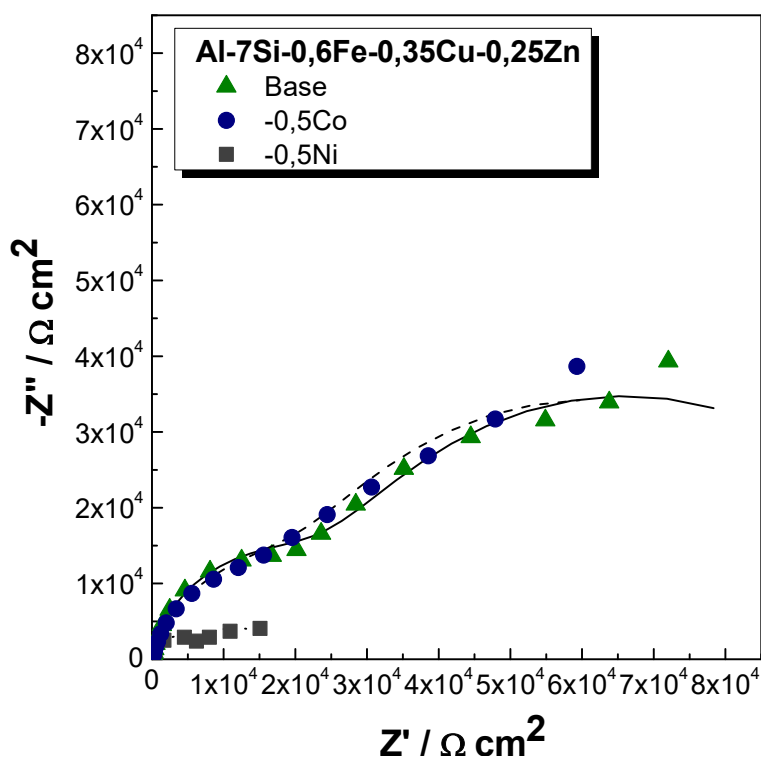


Figura 4.69 -Gráficos de Nyquist relacionados às amostras de ligas Al-Si-Fe-Cu-Zn (-Co, -Ni) solidificadas via centrifugação ( $\lambda_2 = 5 \mu\text{m}$ ).

O gráfico de módulo de impedância em função da frequência (Figura 4.70a), apresenta em altas frequências, onde a impedância é baixa, as resistências dos eletrólitos (solução de NaCl). Nota-se que a liga contendo Ni

revela menor resistência a corrosão quando comparada às outras ligas (base e -0,5%Co).

As regiões de frequências intermediárias, no gráfico de fase de *Bode* (Figura 4.70b), revelam os valores máximos dos ângulos de fase indicando o comportamento capacitivo para cada condição. É possível verificar que as ligas Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn e Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co apresentaram perfis semelhantes àqueles das curvas nos gráficos de *Bode*. Tanto os limites de ângulo de fase quanto as áreas de pico assumem maiores valores, e, portanto, maior parcela capacitiva à resistência nas superfícies das amostras.

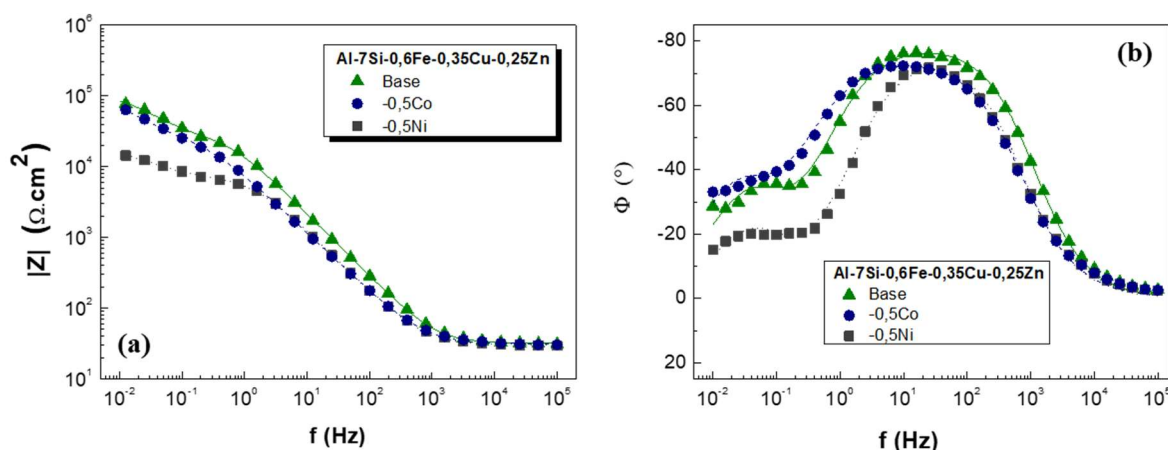


Figura 4.70 – Gráficos de (a) bode e (b) fase de Bode relacionados às amostras de ligas Al-Si-Fe-Cu-Zn (-Co, -Ni) solidificadas via centrifugação ( $\lambda_2 = 5 \mu\text{m}$ ).

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), já apresentado, na Figura 4.63. A Tabela 4.8 mostra os valores numéricos obtidos para as três ligas solidificadas por centrifugação (para todos os parâmetros do CEE) a partir do ajuste dos dados EIS experimentais em uma solução de 0,6 M de NaCl.

Os valores de  $R_f$  representam a resistência da camada superficial durante a exposição do eletrólito. Verifica-se que de acordo com os dados na Tabela 4.8, comportamentos semelhantes ocorreram para as ligas Al-7%Si-0,6%Fe-

0,35%Cu-0,25%Zn e Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co, em 31,7 kΩcm<sup>2</sup> enquanto que adição de Ni afetou significativamente a diminuição da resistência à corrosão, 7,6 kΩcm<sup>2</sup>.

Esse comportamento destoante aparece também em relação à resistência à transferência de carga ( $R_{ct}$ ). Adição de Ni na liga também afeta os valores de  $R_{ct}$ , cerca de 7,4 vezes menor em relação à liga sem modificação (Tabela 4.8).

Tabela 4.8 - Parâmetros de impedância obtidos a partir do ajuste dos dados EIS para as ligas centrifugadas Al-Si-Fe-Cu-Zn (-Co,-Ni) em solução de 0,6 M de NaCl.

Liga	Processo	$\lambda_2$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_s$	$R_f$	$Q_f$	$\alpha_f$	$R_{ct}$	$Q_{dl}$	$\alpha_{dl}$	$\chi^2/ Z $
			( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	(k $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	( $\mu\text{F s}^{(\alpha_f-1)}$ )		(k $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	( $\mu\text{F s}^{(\alpha_{dl}-1)}$ )		
Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn	C	4,9	31,9	31,7	4,7	0,9	69,7	33,3	0,9	0,07
Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni	C	5,6	30,3	7,3	8,6	0,9	9,4	219	0,9	0,09
Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co	C	5,3	31,1	31,7	10,7	0,9	62,7	51,5	0,9	0,05

#### 4.7.2.3 Testes de Imersão

As três amostras de cada liga solidificada por centrifugação foram avaliadas também a partir dos ensaios de imersão realizados por 30 dias. Para estes estudos eletroquímicos, esses ensaios de perda de peso permitem avaliar o desempenho das ligas de baixo teor de soluto em diversos ambientes e condições.

Os testes de imersão foram realizados à temperatura ambiente e conforme procedimento em norma ASTM G31 [120]. As áreas de superfície das

amostras foram expostas a um ambiente corrosivo contendo uma solução de 0,6M de NaCl por 30 dias (Figura 4.71). Foi possível, ao final dos testes, determinar as taxas de corrosão para todas as ligas examinadas (Figura 4.72).

Após os ensaios de longo prazo, as imagens das superfícies das amostras revelam uma camada superficial branca, resultado do produto de corrosão. Nota-se que para a liga contendo Ni, apenas a região central vertical apresenta esta coloração. No restante das superfícies dessas amostras, é possível identificar uma camada acinzentada uniforme, conforme visto na Figura 4.71.

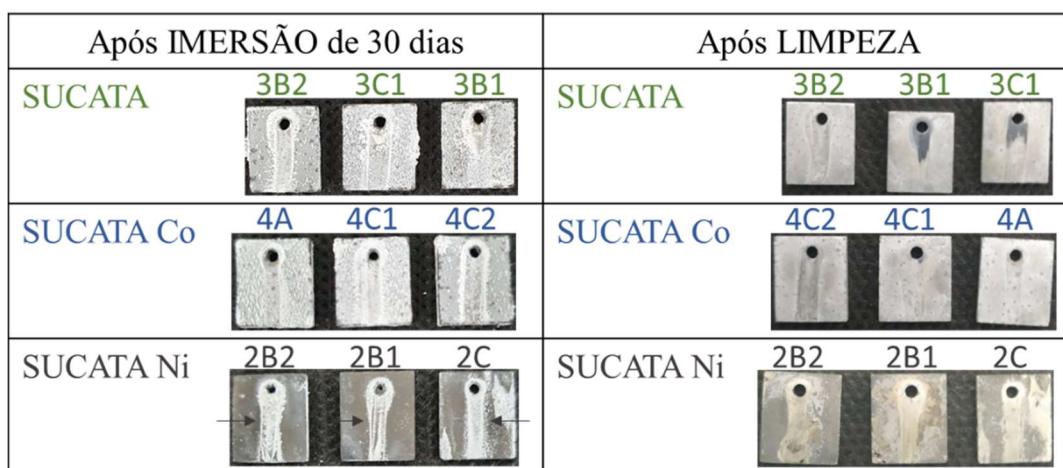


Figura 4.71 - Imagens macroscópicas das superfícies corroídas das das três ligas (Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn, Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co e Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni) solidificadas via centrifuga após 30 dias de testes de imersão. As setas indicam uma camada acinzentada mais uniforme.

Após o procedimento de limpeza, a fim de remover os produtos de corrosão, as amostras foram pesadas. A alteração de peso de cada amostra, situação antes e pós ensaios, pode ser considerado um indicador para monitorar o comportamento de corrosão. A Figura 4.72 mostra as taxas de corrosão resultantes. Pode-se notar que para as ligas Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn e Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co, a perda de massa foi da ordem de 4,0 milésimo de polegada por ano. Por sua vez, a liga contendo Ni apresentou um ganho de massa, de 0,08 milésimo de polegada por ano. Isso



deve estar relacionado à camada protetora formada nas superfícies das amostras, que atua como barreira à corrosão.

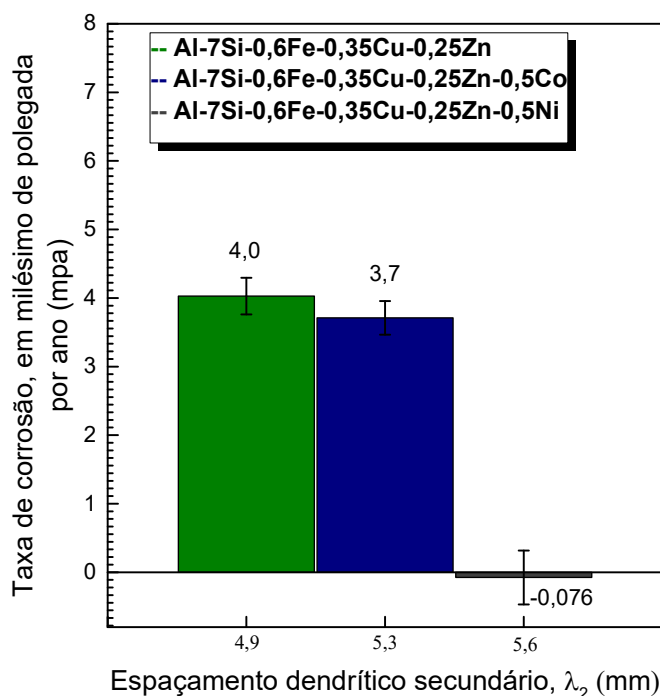


Figura 4.72 - Taxas de corrosão (milésimo de polegada por ano) das amostras centrifugadas Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%(-Ni, -Co) após 30 dias imersas em uma solução de 0,6 M de NaCl.

Os resultados de DRX foram analisados para as três amostras solidificadas por centrifugação submetidas à corrosão por imersão de 30 dias, como visto na Figura 4.73. No caso da liga com Ni, a posição central (área branca) e a periferia (área cinza) foram examinadas através de espectros separados. Todos os resultados confirmaram a formação do  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Além das fases que constituem as estruturas da liga, todos os espectros revelaram a existência de óxidos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nas camadas protetoras formadas. A formação de produtos de corrosão muitas vezes apresentou uma camada externa de hidróxido e uma camada interna de óxido na superfície da liga, sendo esta última formada a partir da oxidação adicional de hidróxidos. Os óxidos são reconhecidos por apresentarem uma estrutura mais densa e mais eficaz para conter o ingresso de espécies corrosivas em direção à superfície ativa da liga



[106, 153, 157], sendo desejável como camada protetora quando comparadas com hidróxidos e oxihidróxidos.

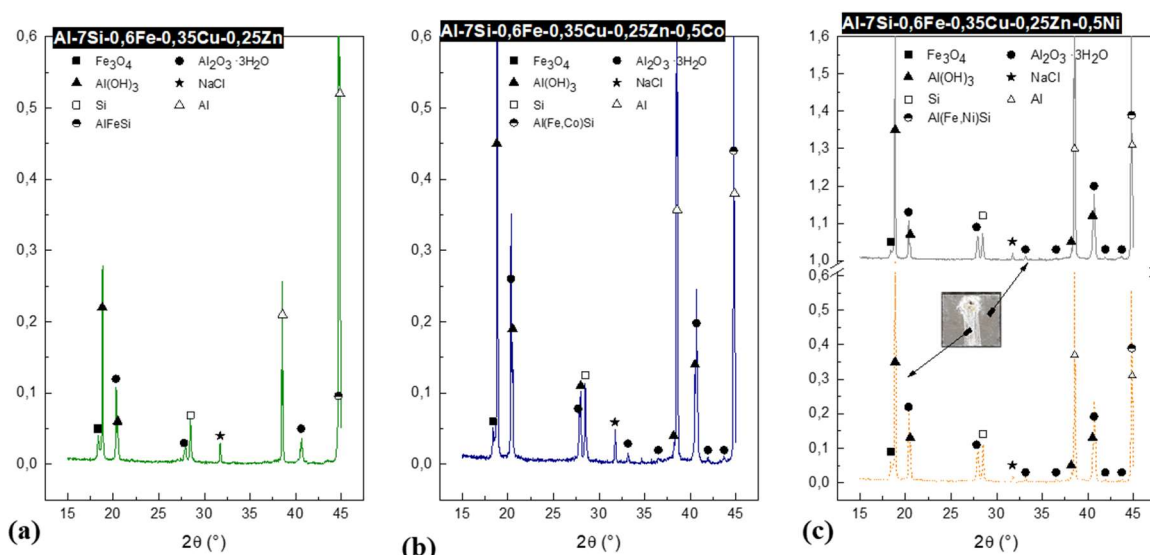


Figura 4.73 - Padrões de difração de raios x correspondentes às ligas solidificadas sob altas taxas de resfriamento (por centrifugação): (a) Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn, (b) Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Co e (c) Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni.

As camadas de óxidos estáveis (áreas indicadas por setas na Figura 4.71) majoritariamente compostas por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na superfície da liga contendo Ni são apresentadas detalhadamente na Figura 4.74 e na Figura 4.75. De acordo com os resultados de Arthanari *et al.* [153], a geração desse tipo de estrutura pode estar associada à redução na quantidade de hidrogênio desenvolvida à medida que o período de imersão foi estendido para as ligas contendo Ni. Isso evita que íons agressivos penetrem mais profundamente no sistema, melhorando a resistência à corrosão. Parece que a adição de Ni pode fornecer volume reduzido de hidrogênio, sugerindo seu papel positivo como elemento modificador. De fato, as reações catódicas que geram gases desempenham um papel importante no desenvolvimento e na integridade das camadas protetoras das ligas [157]. A redução da taxa de hidrogênio desenvolvida sob a camada protetora evita sua fragmentação severa e contínua, favorecendo o espessamento e a conversão de produtos de corrosão em óxidos.

Como as fases secundárias são mais nobres que a fase  $\alpha$ -Al, elas funcionam como cátodos acelerando a dissolução da matriz  $\alpha$ -Al, como pode ser visto nas regiões corroídas destacadas na Figura 4.74. A dissolução de  $\alpha$ -Al é bastante evidente. As amostras solidificadas por centrifugação apresentaram morfologias de corrosão com dissolução seletiva da fase  $\alpha$ -Al e fases secundárias em sua maioria não afetadas, continuando a ocupar seus sítios nas regiões interdendríticas.

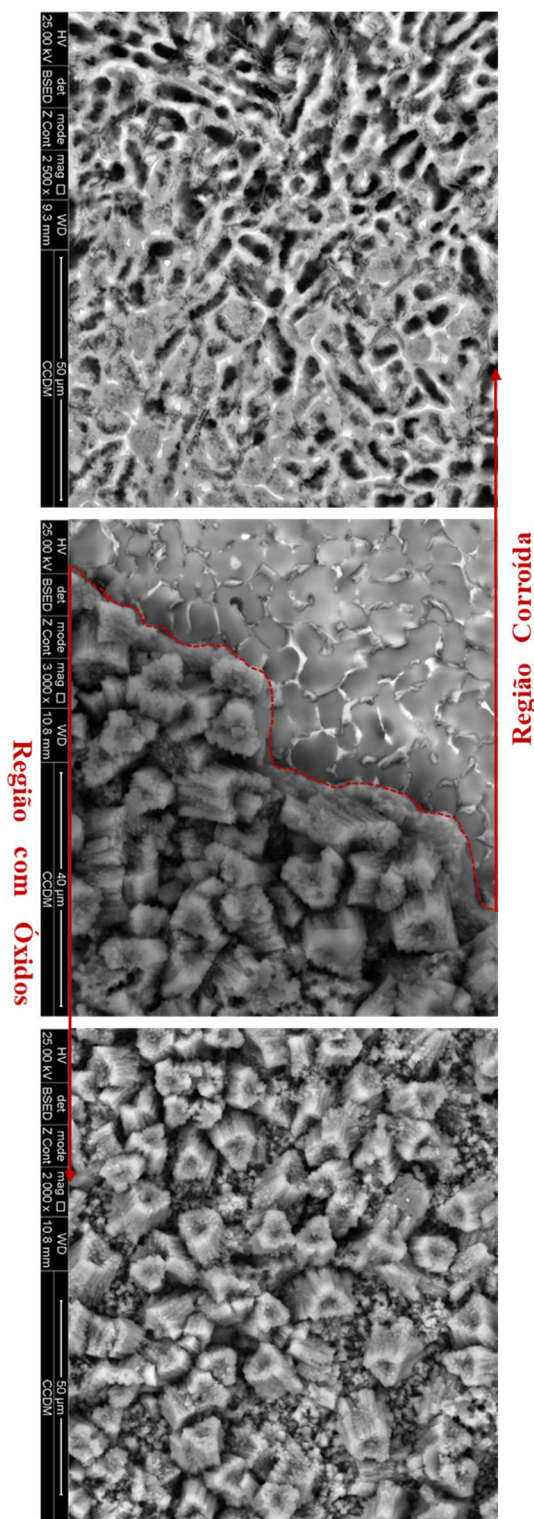
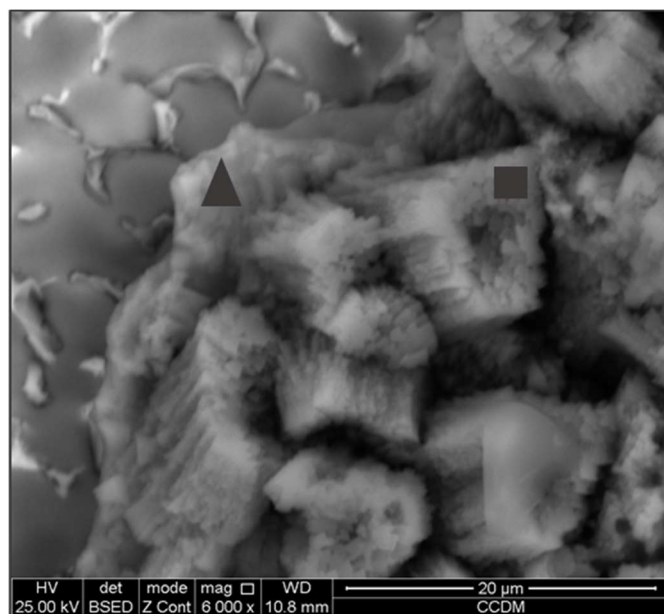


Figura 4.74 - Imagens MEV detalhando tanto as regiões corroídas quanto aquelas com camada de óxido após experimentos de imersão ao longo de 30 dias com a liga Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni solidificada por centrifugação em 0,6 M de NaCl.



<i>Região / (at.%)</i>	O	Cl	Al	Si	Fe	Cu	Ni	Total
■ <i>Óxido colunar</i>	68,49	-	31,17	0,34	-	-	-	100
▲ <i>Óxido Interno</i>	43,02	0,17	49,24	7,38	0,05	0,07	0,08	100

Figura 4.75 – Resultados de EDS relacionados às camadas de óxido interna e externa formadas após experimentos de imersão (30 dias) da liga Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn-0,5%Ni solidificada via centrifugação em coquilhas de cobre.

## 5 CONCLUSÕES

Após a realização dos processos de solidificação direcional transitória (SD) e de centrifugação por moldes de cobre (CC) das ligas Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25%Zn modificadas com adições separadas de 0,5% Co e 0,5% de Ni, podem-se relatar:

### Microestruturas

- ✓ As microestruturas das ligas Al-7%Si -(0,5%Co / 0,5%Ni) solidificadas foram constituídas por uma matriz dendrítica rica em  $\alpha$ -Al, envolta pelo Si e constituinte eutético Al + AlFeSi + Si, Al + Al(Fe, Co)Si + Si e Al + Al(Fe, Ni)Si + Si, para as ligas não modificadas e com adições de Co e Ni, respectivamente;
- ✓ Para todas as ligas examinadas, foram verificadas ambas as fases  $\alpha$  e  $\beta$  ao longo de um amplo intervalo de  $\lambda_2$  (4,3  $\mu\text{m}$  – 31  $\mu\text{m}$ ), envolvendo os dois processos SD e CC. As evoluções experimentais para o processo de resfriamento rápido (CC) resultaram em uma redução de  $\lambda_2$  de aproximadamente 4 vezes.

### Leis de Crescimento dendrítico

- ✓ As evoluções microestruturais, isto é, os espaçamentos dendríticos, primários  $\lambda_1$  e secundários  $\lambda_2$ , ao longo dos lingotes solidificados, foram verificadas e correlacionadas com as taxas de resfriamento,  $\dot{T}$ . As leis experimentais de crescimento dendrítico obtidas para as ligas solidificadas via SD foram determinadas e seguem as seguintes relações:

Liga	$\lambda_1$	$\lambda_2$
Al-7%Si	$\lambda_1 = 302 (\dot{T})^{-0,55}$	$\lambda_2 = 27,5 (\dot{T})^{-0,12}$
Al-7%Si -(0,5%Co)		
Al-7%Si -(0,5%Ni)		

### Propriedades Mecânicas de tração

- ✓ As evoluções experimentais da resistência à tração final ( $\sigma_u$ ), resistência ao escoamento ( $\sigma_y$ ) e deformação até a fratura ( $\delta$ ) vs.  $\lambda_1$  foram determinadas para as ligas testadas.  $\sigma_u$  e  $\sigma_y$  foram superiores para a liga modificada com Co considerando um determinado  $\lambda_1$ . Isso é atribuído aos intermetálicos Al(Fe, Co)Si com menor teor de Al, mais numerosos na mesma área examinada e menos regulares. A adição de Ni não foi eficaz para melhorar os efeitos deletérios do Fe no que concerne a resistência mecânica;
- ✓ As fractografias obtidas revelaram que as pequenas partículas contendo Fe aumentam o fator de concentração de tensão no contato entre partícula/ matriz de  $\alpha$ -Al. Isto reflete em menores valores de ductilidade mesmo para as estruturas geradas por centrifugação.

### Corrosão

- ✓ As correntes associadas ao  $E_{corr}$ , ou seja, a densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ), foram superiores para a liga Al-7%Si -(0,5%Ni) e mais baixas para a liga não modificada, base Al-7%Si. Apesar de não aplicar a extrapolação de Tafel, os valores estimados de  $i_{corr}$  da liga contendo Ni foram maiores, variando de  $10^{-6}$  a  $10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>. Além disso, a resistência à polarização anódica foi significativamente maior nas ligas Al-7%Si e Al-7%Si -(0,5%Co) solidificadas via CC em comparação com as amostras SD correspondentes. Estes resultados foram verificados em um curto período de imersão (1h);
- ✓ A liga contendo Ni apresentou menor taxa de corrosão em condições de longa exposição à corrosão (30 dias). Pode-se notar a formação de uma espessa e densa camada de alumina contendo Ni em sua camada interna. Entende-se a partir dos resultados da presente investigação que a adição de pequena quantidade de Ni pode ser benéfica para tempos de exposição mais longos (30 dias) ao eletrólito salino.

Já com base nos experimentos de solidificação direcional (SD) em regime transiente, considerando as ligas com altos teores de solutos, Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0Zn-(0,7%Co / 0,7%Ni), as seguintes conclusões podem ser estabelecidas:

### Microestruturas

- ✓ A caracterização das ligas Al-8%Si -0,7% (Co / Ni) revelou microestruturas com matriz dendrítica, rica em  $\alpha$ -Al, bem refinada ao longo de todos os lingotes. As dendritas formadas cresceram na morfologia seaweed e os braços secundários parecem perder a ortogonalidade com o ramo primário principal. Os altos teores de solutos nas ligas proporcionaram uma elevada fração de intermetálicos formados dispersos nas regiões interdendríticas.
- ✓ Adições de Co e Ni obedecem leis de crescimento comuns para ambos os espaçamentos dendríticos primários e secundários em relação à taxa de resfriamento, quanto para velocidades de crescimento. Foi desenvolvido um mapeamento amplo microestrutural  $\lambda_1$  (37,5  $\mu\text{m}$  – 331,0  $\mu\text{m}$ ) e  $\lambda_2$  (9,9  $\mu\text{m}$  – 31,6  $\mu\text{m}$ ) associado as variáveis de processo  $\dot{T}$  e  $V$ .

### Leis de Crescimento dendrítico

- ✓ As taxas de resfriamento,  $\dot{T}$  foram calculadas e correlacionadas com os espaçamentos dendríticos primários  $\lambda_1$  e secundários  $\lambda_2$  ao longo dos lingotes solidificados. As seguintes leis experimentais de crescimento foram determinadas:

Liga	$\lambda_1$	$\lambda_2$
Al-8%Si	$\lambda_1 = 210 (\dot{T})^{-0,61}$	$\lambda_2 = 25 (\dot{T})^{-0,3}$
Al-8%Si -(0,7%Co)	$\lambda_1 = 178 (\dot{T})^{-0,62}$	$\lambda_2 = 20 (\dot{T})^{-0,4}$
Al-8%Si -(0,7%Ni)		

### Propriedades Mecânicas de tração

- ✓ As ligas contendo Co apresentaram ligeiramente maiores valores de resistência à tração final ( $\sigma_u$ ), quando considerado um mesmo espaçamento dendrítico primário,  $\lambda_1$ . A elevada taxa de resfriamento,  $\dot{T} = 23^\circ\text{C/s}$ , pode ter contribuído para a formação de uma estrutura de reforço mais uniforme e melhor distribuída ao longo da matriz. Contudo, o alongamento específico,  $\delta$ , para as três ligas não apresentou variações expressivas, girando em torno de 10% para todas as condições obtidas de solidificação.



## 6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

A partir das análises apresentadas nesta tese de Doutorado, as seguintes sugestões podem ser apresentadas:

- Realizar os ensaios de solidificação rápida, solidificação por centrifugação em moldes de cobre, para as ligas de altos teores de solutos, Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0Zn- (0,7%Co/0,7%Ni), a fim de compará-los com as condições obtidas por meio processo de solidificação direcional;
- Analisar as propriedades de corrosão das ligas Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0Zn- (0,7%Co/0,7%Ni) utilizando os métodos de curto (1h) e longo prazo (30 dias) para avaliar os possíveis impactos do Co e do Ni;
- Avaliar o efeito do Mn nas ligas Al-7%Si-0,6%Fe-0,35%Cu-0,25Zn e Al-8%Si-0,8%Fe-2,5%Cu-1,0Zn solidificadas direcionalmente, no sentido de avaliar as morfologias resultantes, propriedades mecânicas e corrosão.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BERTRAM, M. MONDAY STATS POST. **International Aluminium**, 1–29, 2021.
- [2] ALJANABI, Z.; CARRERE, J.; CRUZ, C. Opportunities for aluminium in a post-Covid economy. **International Aluminium**, February, 1–8, 2022.
- [3] CRU INTERNATIONAL LIMITED. Opportunities for aluminium in a post-Covid economy. **International Aluminium**, 1–41, 2022.
- [4] MAUNG, K.N. et al. Assessment of secondary aluminum reserves of nations. **Resources, Conservation and Recycling**, 126, June, 34–41, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.06.016>>.
- [5] SVERDRUP, H.U.; RAGNARSDOTTIR, K.V.; KOCA, D. Aluminium for the future: Modelling the global production, market supply, demand, price and long term development of the global reserves. **Resources, Conservation and Recycling**, 103, 139–154, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2015.06.008>>.
- [6] GAUSTAD, G.; OLIVETTI, E.; KIRCHAIN, R. Design for Recycling. **Journal of Industrial Ecology**, 14, 2, 286–308, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1111/j.1530-9290.2010.00229.x>>.
- [7] GAUSTAD, G.; OLIVETTI, E.; KIRCHAIN, R. Improving aluminum recycling: A survey of sorting and impurity removal technologies. **Resources, Conservation and Recycling**, 58, 79–87, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.10.010>>.
- [8] BASAK AND N. HARI BABU; ABSTRACT. Improved Recyclability of Cast Al-Alloys by Engineering b-Al<sub>9</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> Phase. **Light Metals**, 2, 1139–1147, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-51541-0>>.
- [9] ZÁVODSKÁ, D. et al. Secondary cast Al-alloys with higher content of iron. **Materials Today: Proceedings**, 5, 13, 26680–26686, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2018.08.135>>.
- [10] TAYLOR, J.A. Iron-Containing Intermetallic Phases in Al-Si Based Casting Alloys. **Procedia Materials Science**, 1, 19–33, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mspro.2012.06.004>>.
- [11] PUNCREOBUTR, C. et al. In situ quantification of the nucleation and

- growth of Fe-rich intermetallics during Al alloy solidification ScienceDirect  
In situ quantification of the nucleation and growth of Fe-rich intermetallics during Al alloy solidification. **Acta Materialia**, 79, November, 292–303, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2014.07.018>>.
- [12] BASAK, C.B.; BABU, N.H. Influence of Cu on modifying the beta phase and enhancing the mechanical properties of recycled Al-Si-Fe cast alloys. **Scientific Reports**, 7, 1, 1–10, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41598-017-05937-2>>.
- [13] CANTÉ, M. V. et al. An Alternative to the Recycling of Fe-Contaminated Al. **Journal of Sustainable Metallurgy**, 4, 3, 412–426, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s40831-018-0188-y>>.
- [14] FREITAS, B.J.M. et al. Effect of iron on the microstructure and mechanical properties of the spray-formed and rotary-swaged 319 aluminum alloy. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, 102, 9–12, 3879–3894, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s00170-019-03449-z>>.
- [15] WEN, K.Y.; HU, W.; GOTTSTEIN, G. Intermetallic compounds in thixoformed aluminium alloy A356. **Materials Science and Technology**, 19, 6, 762–768, 2003. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1179/026708303225002839>>.
- [16] JIANG, W. et al. Effects of vibration frequency on microstructure, mechanical properties, and fracture behavior of A356 aluminum alloy obtained by expendable pattern shell casting. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, 83, 1–4, 167–175, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s00170-015-7586-0>>.
- [17] COUTURE A. Iron in aluminium casting alloys – a literature survey. **AFS International Cast Metals Journal**, 6, 4, 9–17, 1981.
- [18] GARCIA, A. **Solidificação: Fundamentos e Aplicações**. 2a Ed.<sup>a</sup> ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2007.
- [19] CAMPBELL J. **Castings**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1991.
- [20] OTANI, L.B. et al. Tailoring the microstructure of recycled 319 aluminum alloy aiming at high ductility. **Journal of Materials Research and**

- Technology**, 8, 4, 3539–3549, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.06.030>>.
- [21] MARTINS FREITAS, B.J. et al. Outstanding Tensile Ductility in High Iron-Containing Al-Si-Cu Alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, 51, 6, 2703–2710, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11661-020-05744-x>>.
- [22] TAYLOR, J. A., SCHAFFER, G. B., AND ST JOHN, D.H. The role of iron in the formation of porosity in Al-Si-Cu based alloys - Part I: Initial experimental observations. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, 30, 6, 1643–1650, 1999. Disponível em: <<http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1007/s11661-999-0101-1>>.
- [23] ZOLOTOROVSK, V.S., BELOV, N.A., GLAZOFF, M.V. **Casting Aluminum Alloys**. 1st Ed<sup>a</sup> ed. Elsevier Ltd, 2007.
- [24] RANA, RS, PUROHIT, R, DAS, S. Reviews on the influences of alloying elements on the microstructure and mechanical properties of aluminum alloys and aluminum alloy composites. **International Journal of Scientific and Research Publications**, 2, 6, 1–7, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1177/0040517512445340>>.
- [25] SHA, M.; WU, S.; WAN, L. Combined effects of cobalt addition and ultrasonic vibration on microstructure and mechanical properties of hypereutectic Al-Si alloys with 0.7% Fe. **Materials Science and Engineering A**, 554, 142–148, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2012.06.026>>.
- [26] ŽIHALOVÁ, M.; BOLIBRUCHOVÁ, D.; MATEJKA, M. Change in the microstructure of als10mgmn alloy with higher iron content due to an increase in the amount of nickel. **Tehnicki Vjesnik**, 28, 1, 34–37, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.17559/TV-20150513155430>>.
- [27] BASAK, C.B.; MEDURI, A.; HARI BABU, N. Influence of Ni in high Fe containing recyclable Al-Si cast alloys. **Materials and Design**, 182, 108017, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108017>>.

- [28] KURZ, W.. F.D.J. **Fundamentals of Solidification**. 4th editio<sup>a</sup> ed. Trans Tech Publications Ltd, 1981.
- [29] PIERANTONI, M. et al. The coupled zone of rapidly solidified AlSi alloys in laser treatment. **Acta Metallurgica Et Materialia**, 40, 7, 1637–1644, 1992. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0956-7151\(92\)90106-O](http://dx.doi.org/10.1016/0956-7151(92)90106-O)>.
- [30] BOUCHARD, D.; KIRKALDY, J.S. Prediction of dendrite arm spacings in unsteady- and steady-state heat flow of unidirectionally solidified binary alloys. **Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science**, 28, 4, 651–663, 1997. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11663-997-0039-x>>.
- [31] FUOCO, R.; CORRÊA, E.R. Evolução da microestrutura das ligas Al-Si durante a solidificação. In: 9º CONGRESSO DE FUNDIÇÃO -CONAF. 2009.
- [32] MALAVAZI, J. **Caracterização Microestrutural Dos Compostos Intermetálicos e seu Efeito No Comportamento Mecânico nas Ligas de Al-9%Si com adições de Fe e Mn**. . Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN, 2013.
- [33] JI, S. et al. Effect of iron on the microstructure and mechanical property of Al-Mg-Si-Mn and Al-Mg-Si diecast alloys. **Materials Science and Engineering A**, 564, 130–139, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2012.11.095>>.
- [34] WANG, L.; MAKHLOUF, M.; APELIAN, D. Aluminium die casting alloys: Alloy composition, microstructure, and properties-performance relationships. **International Materials Reviews**, 40, 6, 221–238, 1995. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1179/imr.1995.40.6.221>>.
- [35] SHABESTARI, S.G. The effect of iron and manganese on the formation of intermetallic compounds in aluminum-silicon alloys. **Materials Science and Engineering A**, 383, 2, 289–298, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2004.06.022>>.
- [36] KUND, N.K. Effect of tilted plate vibration on solidification and microstructural and mechanical properties of semisolid cast and heat-treated A356 Al alloy. **International Journal of Advanced Manufacturing**

- Technology**, 97, 5–8, 1617–1626, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s00170-018-2063-1>>.
- [37] JIANG, W. et al. Influence of gas flowrate on filling ability and internal quality of A356 aluminum alloy castings fabricated using the expendable pattern shell casting with vacuum and low pressure. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, 67, 9–12, 2459–2468, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s00170-012-4663-5>>.
- [38] MOHANTY, P.S., GRUZLESKI, J.E. Grain Refinement Mechanisms of Hypoeutectic Al-Si Alloys. **Acta Materialia**, 44, 9, 3749–3760, 1996.
- [39] ANAND, S.; SRIVATSAN, T.S.; WU, Y.; LAVERNIA, E.J. Processing, microstructure and fracture behaviour of a spray atomized and deposited aluminium-silicon alloy. **Journal of Material Science**, 32, 2835–48, 1997.
- [40] FERRARINI, C.F. **Microestruturas e Propriedades Mecânicas de Ligas Al-Si Hipoeutéticas Conformadas por Spray**. . Universidade Federal de São Carlos, 2005.
- [41] BACKERUD, L.; CHAI, G.; TAMIMINEN, J. **Solidification Characteristics of Aluminium Alloys**. 1990.
- [42] UZUN, O.; KARAASLAN, T.; KESKIN, M. Production and Structure of rapidified Al-Si alloys. **Turkish Journal of Physics**, 25, 5, 455–66, 2001.
- [43] JIANG, W. et al. Correlation of microstructure with mechanical properties and fracture behavior of A356-T6 aluminum alloy fabricated by expendable pattern shell casting with vacuum and low-pressure, gravity casting and lost foam casting. **Materials Science and Engineering A**, 560, 396–403, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2012.09.084>>.
- [44] CRUZ, K.S. et al. Dendritic arm spacing affecting mechanical properties and wear behavior of Al-Sn and Al-Si alloys directionally solidified under unsteady-state conditions. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, 41, 4, 972–984, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11661-009-0161-2>>.
- [45] KAKITANI, R. et al. Transient directional solidification of a eutectic Al–Si–Ni alloy: Macrostructure, microstructure, dendritic growth and hardness. **Materialia**, 7, May, 100358, 2019. Disponível em:

- <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mtla.2019.100358>>.
- [46] DONADONI, B.M.C. et al. Tailoring of microstructures and tensile properties in the solidification of Al-11Si(-xCu) brazing alloys. **Metals**, 8, 10, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/met8100784>>.
- [47] KAKITANI, R.; GARCIA, A.; CHEUNG, N. Morphology of Intermetallics Tailoring Tensile Properties and Quality Index of a Eutectic Al–Si–Ni Alloy. **Advanced Engineering Materials**, 22, 12, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/adem.202000503>>.
- [48] CANTÉ, M. V. et al. Interrelation of cell spacing, intermetallic compounds and hardness on a directionally solidified Al-1.0Fe-1.0Ni alloy. **Materials and Design**, 51, 342–346, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2013.04.023>>.
- [49] OLIVEIRA, R. et al. The Roles of Mn and Ni Additions to Fe-Contaminated Al in Neutralizing Fe and Stabilizing the Cellular  $\alpha$ -Al Microstructure. **Journal of Sustainable Metallurgy**, 5, 4, 561–580, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s40831-019-00248-4>>.
- [50] GOULART, P.R. **Caracterização da Microestrutura de Solidificação de Ligas Al-Fe e Correlação com Propriedades Mecânicas**. . Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), 2010.
- [51] MONDOLFO, L.F. **Aluminum alloys: structure and properties**. Butterworths, 1976.
- [52] MALVAZI, J. Formação dos compostos intermetálicos na liga Al-Si 7 fundida à gravidade. **Fundição e Materias Primas**, 78–91, 2012.
- [53] GOMES, M.R. ; BRESCIANI, E.F. **Propriedades e usos de metais não ferrosos**. 2a Ed.<sup>a</sup> ed. 1976.
- [54] FURLAN, T.S. **Influência do teor de Estrôncio na modificação da liga A356**. . Universidade de São Paulo, 2008.
- [55] HATCH, J.E. **Aluminium Properties and Physical Metallurgy**. Ohio: American Society for Metals, 1984.
- [56] GORNY, A. et al. Evolution of Fe based intermetallic phases in Al-Si hypoeutectic casting alloys: Influence of the Si and Fe concentrations, and solidification rate. **Journal of Alloys and Compounds**, 577, 103–124,



2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.04.139>>.
- [57] LEE, S.; KIM, B.; LEE, S. Prediction of solidification paths in Al-Si-Fe ternary system and experimental verification: Part II. Fe-containing eutectic Al-Si alloys. **Materials Transactions**, 52, 6, 1308–1315, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2320/matertrans.M2010423>>.
- [58] LU, L.; DAHLE, A.K. Iron-rich intermetallic phases and their role in casting defect formation in hypoeutectic Al-Si alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, 36, 13, 819–835, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11661-005-1012-4>>.
- [59] MOUSTAFA, M.A. Effect of iron content on the formation of  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi and porosity in Al-Si eutectic alloys. **Journal of Materials Processing Technology**, 209, 1, 605–610, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2008.02.073>>.
- [60] CAO, X.; CAMPBELL, J. The solidification characteristics of Fe-rich intermetallics in Al-11.5Si-0.4Mg cast alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, 35 A, 5, 1425–1435, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11661-004-0251-0>>.
- [61] KIM, B.; LEE, S.; YASUDA, H. Morphological variation of the Fe/Cr-containing intermetallic phase in the Al-Si casting alloy as a function of cooling rate: Time-resolved radiography. **Materials Science Forum**, 654–656, 974–977, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.654-656.974>>.
- [62] HWANG, J.Y.; DOTY, H.W.; KAUFMAN, M.J. The effects of Mn additions on the microstructure and mechanical properties of Al-Si-Cu casting alloys. **Materials Science and Engineering A**, 488, 1–2, 496–504, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2007.12.026>>.
- [63] DINNIS, C.M.; TAYLOR, J.A.; DAHLE, A.K. As-cast morphology of iron-intermetallics in Al-Si foundry alloys. **Scripta Materialia**, 53, 8, 955–958, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.06.028>>.

- [64] DE ROSSO, E.; DOS SANTOS, C.A.; GARCIA, A. Microstructure, Hardness, Tensile Strength, and Sliding Wear of Hypoeutectic Al–Si Cast Alloys with Small Cr Additions and Fe-Impurity Content. **Advanced Engineering Materials**, 2001552, 1–13, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/adem.202001552>>.
- [65] DAS, S.K. et al. Aluminum recycling—An integrated, industrywide approach. **JOM**, 62, 2, 23–26, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11837-010-0026-6>>.
- [66] LI, Y. et al. When will the arrival of China 's secondary aluminum era ? **Resources Policy**, 65, September 2019, 101573, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.resourpol.2019.101573>>.
- [67] CARLISLE, S.; FRIEDLANDER, E.; FAIRCLOTH, B. **Aluminium and life cycling thinking: Towards Sustainable Cities**. 2015.
- [68] RAABE, D. et al. Making sustainable aluminum by recycling scrap: The science of “dirty” alloys. **Progress in Materials Science**, 128, 100947, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2022.100947>>.
- [69] ABRALATAS. **Recorde Mundial: Brasil recicla quase 99% do total de latinhas consumidas em 2021**. Associação Brasileira dos Fabricantes de Latas de Alumínio. Disponível em: <<https://www.abralatas.org.br/recordemundial-brasil-recicla-quase-99-do-total-de-latinhas-consumidas-em-2021/>>. Acesso em: May 11, 2022.
- [70] POPOVICI, M. Geração e destinação dos subprodutos da indústria secundária de alumínio. In: **V Seminário Internacional de Reciclagem de Alumínio**, São Paulo, 1999.
- [71] WALLACE, G. **Production of secondary aluminium**. Elsevier, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1533/9780857090256.1.70>>.
- [72] DINIZ, A.G.F. **Elevação da rentabilidade e produtividade em fundições de alumínio secundário: uma proposta metodológica**. . Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2007.
- [73] STEWART, A .L; MCCUBBIN, J.G.; SULZER, J. **Melting Aluminum and Aluminum Alloys**. Light Metal Age, 1977.
- [74] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO. **Guia Técnico do Alumínio:**

- geração e tratamento de escoria.** 2007. v. 11.
- [75] MAJIDI, O.; SHABESTARI, S.G.; ABOUTALEBI, M.R. Study of fluxing temperature in molten aluminum refining process. **Journal of Materials Processing Technology**, 182, 1–3, 450–455, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2006.09.003>>.
- [76] VERRAN, G.O.; KURZAWA, U.; GABOARDI, G.G. Reciclagem de latas de alumínio usando fusão em forno elétrico à indução. **Estudos tecnológicos**, 3, 1–11, 2007.
- [77] **Latest developments in recycling aluminium dross and scrap using tilting rotary furnaces.** NOKTA METAL. Disponível em: <<https://www.noktamental.com/rtf-nm-en.htm>>. Acesso em: Mar. 18, 2020.
- [78] KURZAWA, U. **Estudo da Reciclagem de Latas de Alumínio por Fusão em Forno Elétrico à Indução.** . Universidade do Estado de Santa Catarina, 2006.
- [79] VALENTIM, A.R.; DE OLIVEIRA, I.L. Reciclagem De Folhas De Alumínio Em Forno À Indução. **Revista Gestão Industrial**, 7, 2, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3895/s1808-04482011000200012>>.
- [80] CARVALHO, L.S. Considerações Sobre Perda de Fusão na Refusão de Sucatas de Alumínio. In: III SEMINÁRIO INTERNACIONAL DE RECICLAGEM DE ALUMÍNIO. 1996. p. 54 – 63.
- [81] OOSUMI, K. Influence of Paint on Recycling of Aluminium Used Beverage Cans (UBC). **Kobelco Technology Review**, 34 – 36, 1995.
- [82] ROOY E. L. Aluminium Scrap Recycling and its Impact on the Metal Castings Industry. **Transactions of the American Fisheries Society**, 93, 935–938, 1985.
- [83] BOLIBRUCHOVÁ, D.; RICHTÁRECH, L. Effect of the AlCr20 addition on the microstructure of secondary AlSi7Mg0.3 alloy. **Archives of Foundry Engineering**, 14, 2, 9–12, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2478/afe-2014-0027>>.
- [84] RICHTÁRECH, L. et al. Influence of nickel addition on properties of secondary AlSi7Mg0.3 alloy. **Archives of Foundry Engineering**, 15, 2, 95–98, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1515/afe-2015-0046>>.

- [85] ASM INTERNATIONAL. **Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials**. 9th Editio<sup>a</sup> ed. METALS HANDBOOK, 1988.
- [86] DARLAPUDI, A. et al. The Influence of Cu on Eutectic Nucleation and Morphology in Hypoeutectic Al-Si Alloys. **ICAA13 Pittsburgh**, 1475–1482, 2012. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-48761-8\\_224](http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-48761-8_224)>.
- [87] ACER, E. et al. Effects of Growth Rates and Compositions on Dendrite Arm Spacings in Directionally Solidified Al-Zn Alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, 48, 12, 5911–5923, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11661-017-4337-x>>.
- [88] RICARDO FUOCO. PROPRIEDADES MECÂNICAS DE PEÇAS FUNDIDAS EM LIGAS Al-Si. **17º Congresso de Fundição- CONAF 2017**, 17, 1–31, 2017.
- [89] MORANDO, C. et al. Morphology and phase formation during the solidification of alcuSi ternary eutectic system. **65th ABM International Congress, 18th IFHTSE Congress and 1st TMS/ABM International Materials Congress 2010**, 6, 2, 4610–4617, 2010.
- [90] ASM INTERNATIONAL. **ASM Speciality Handbook, Copper and Copper Alloys**. 2001.
- [91] LIU, L. et al. Phase Equilibria of 600 °C Isothermal Section of Zn-Al-Fe-Si Quaternary System. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, 37, 6, 693–701, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11669-016-0501-z>>.
- [92] PAN, S. et al. The zinc-rich corner of the 450 °C isothermal section of the Zn-Al-Fe-Si quaternary system. **Journal of Alloys and Compounds**, 470, 1–2, 600–605, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.03.032>>.
- [93] KAKITANI, R. **Evolução Microestrutural, Dureza e Resistência à Corrosão de Ligas Ternárias do Sistema Al-Si-Zn Utilizadas em Brasagem**. . Universidade Estadual de Campinas, 2021.
- [94] KRUGER, J. et al. Effect of Microstructure on Passive Film Formation and

- Breakdown of Al-Ta Alloys. 127–136, 1992.
- [95] NATISHAN, P. M.; MCCAFFERTY, E.; HUBLER, G.. Surface charge considerations in the pitting of ion-implanted aluminum. **Journal of Electrochemical Society**, 135, 2, 321–327, 1988.
- [96] SCULLY, J.R.; KNIGHT, T.O.; BUCHHEIT, R.G.; PEEBLES, D.E. Electrochemical characteristics of the Al<sub>2</sub>Cu, Al<sub>3</sub>Ta and Al<sub>3</sub>Zr intermetallic phases and their relevancy to the localized corrosion of Al alloys. **Corrosion Science**, 35, 1–4, 185–195, 1993.
- [97] BIRBILIS, N.; BUCHHEIT, R.G. Electrochemical Characteristics of Intermetallic Phases in Aluminum Alloys An Experimental Survey and Discussion. 140–151, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1149/1.1869984>>.
- [98] BROWN, G.M. et al. The growth of chromate conversion coatings on high purity aluminium. **Corrosion Science**, 34, 7, 1045–1054, 1993.
- [99] SHIMIZU, K., BROWN, G., KOBAYASHI, K., SKELDON, P., THOMPSON, G., & WOOD, G. Ultramicrotomy—a route towards the enhanced understanding of the corrosion and filming behaviour of aluminium and its alloys. **Corrosion Science**, 40, 7, 1049–1072, 1998.
- [100] EZUBER, H.; EL-HOUD, A.; EL-SHAWESH, F. Materials & Design A study on the corrosion behavior of aluminum alloys in seawater. **Materials and Design**, 29, 801–805, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2007.01.021>>.
- [101] MENG, G. et al. Effect of microcrystallization on pitting corrosion of pure aluminium. **Corrosion Science**, 51, 9, 2151–2157, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2009.05.046>>.
- [102] KAISER, M.S. et al. Effect of Fe, Ni and Cr on the corrosion behavior of hypereutectic Al-Si automotive alloy in 3.5% NaCl solution at different temperature and velocity. **Mechanical Engineering**, ME48, December, 11–17, 2018.
- [103] HOSSAIN, A. et al. Electrochemical corrosion behavior of Ni-containing hypoeutectic Al-Si alloy. **Electrochemical Science**, 5, 3, 173–179, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5599/jese.174>>.

- [104] SANI A. S., ALIYU I., P.E. Effect of Chromium and Cobalt Additions on the Corrosion Resistance of Aluminium Silicon Iron Alloy ( Al-Si- Fe ). **Journal of Scientific & Engineering Research**, 3, 12, 1–10, 2012.
- [105] MIRZAEI-MOGHADAM, M. et al. Dry sliding wear characteristics, corrosion behavior, and hot deformation properties of eutectic Al–Si piston alloy containing Ni-rich intermetallic compounds. **Materials Chemistry and Physics**, 279, 125758, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.125758>>.
- [106] ARTHANARI, S.; JANG, J.C.; SHIN, K.S. Corrosion studies of high pressure die-cast Al-Si-Ni and Al-Si-Ni-Cu alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, 749, 146–154, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.246>>.
- [107] OSÓRIO WR, CHEUNG N, SPINELLI JE, CRUZ KS, G.A. Microstructural modification by laser surface remelting and its effect on the corrosion resistance of an Al – 9 wt % Si casting alloy. 254, 2763–2770, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.10.013>>.
- [108] XAVIER, M.G.C. et al. The Roles of Ni and Co in Dendritic Growth and Tensile Properties of Fe-Containing Al–Si–Cu–Zn Scraps under Slow and Fast Solidification Cooling. **Advanced Engineering Materials**, 2100822, 1–16, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/adem.202100822>>.
- [109] SILVA, B. L., CHEUNG, N., GARCIA, A., SPINELLI, J.E. Thermal Parameters, Microstructure, and Mechanical Properties of Directionally Solidified Sn-0.7 wt.%Cu Solder Alloys Containing 0 ppm to 1000 ppm Ni. **Journal of ELECTRONIC MATERIALS**, 42, 1, 179–191, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11664-012-2263-7>>.
- [110] DIAS, J.M.S. **Análises Térmicas e Microestrutural na Solidificação de Ligas Monofásica e Peritéticas do Sistema Zn-Ag**. . Universidade Estadual de Campinas, 2013.
- [111] GÜNDÜZ, M., ÇADIRLI, E. Directional solidification of aluminium – copper alloys. **Materials Science and Engineering A**, 327, 167–185, 2002.
- [112] MCCARTNEY, D.G.; HUNT, J.D. Measurements of cell and primary dendrite arm spacings in directionally solidified aluminium alloys. **Acta**

- Metallurgica**, 29, 11, 1851–1863, 1981. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160\(81\)90111-5](http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160(81)90111-5)>.
- [113] ASTM INTERNATIONAL. ASTM E562-11: Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count. **West Conshohocken**, PA, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1520/E0562-11>>.
- [114] ABRÀMOFF, M. D.; MAGALHÃES, P. J.; RAM, S. J. Image Processing with ImageJ Second Edition. In:\_\_\_\_\_. **Biophotonics Int.** 2004. p. 36–42.
- [115] ASTM INTERNATIONAL. ASTM E8 / E8M-16a: Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials. **West Conshohocken**, PA, 2016. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1520/E0008\\_E0008M-16A](http://dx.doi.org/10.1520/E0008_E0008M-16A)>.
- [116] MANSFELD, F.; FERNANDES, J.C.S. Impedance spectra for aluminum 7075 during the early stages of immersion in sodium chloride. **Corrosion Science**, 34, 12, 2105–2108, 1993. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X\(93\)90063-M](http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X(93)90063-M)>.
- [117] MORETO, J.A. et al. Improving the corrosion protection of 2524-T3-Al alloy through reactive sputtering Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> coatings. **Applied Surface Science**, 556, March, 149750, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149750>>.
- [118] MORETO, J.A. et al. On the global and localised corrosion behaviour of the AA2524-T3 aluminium alloy used as aircraft fuselage skin. **Materials Research**, 2, 22, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2018-0280>>.
- [119] MORETO, J.A. et al. Corrosion and corrosion-fatigue synergism on the base metal and nugget zone of the 2524-T3 Al alloy joined by FSW process. **Corrosion Science**, 182, September 2020, 109253, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109253>>.
- [120] ASTM. Standard guide for laboratory immersion corrosion testing of metals. **ASTM International**, G31-12a, 1–10, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1520/G0031-12A>>.
- [121] ASTM INTERNATIONAL. Standard Test Methods for Density of

- Compacted or Sintered Powder Metallurgy (PM) Products Using Archimedes' Principle. **ASTM B962-08**, i, 1–7, 2009.
- [122] GOMES, L.F. et al. Influences of alloying elements and dendritic spacing on the corrosion behavior of Al–Si–Ag alloys. **Journal of Materials Research and Technology**, 15, 5880–5893, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.11.043>>.
- [123] RODRIGUES, A.V. et al. Microstructure features and mechanical/electrochemical behavior of directionally solidified Al–6wt.%Cu–5wt.%Ni alloy. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, 31, 6, 1529–1549, 2021. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326\(21\)65596-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326(21)65596-6)>.
- [124] ZHANG, Z. et al. Microstructure and Mechanical Properties of AlSi10Mg Permanent Mould and High Pressure Vacuum Die Castings. In: 16TH INTERNATIONAL ALUMINUM ALLOYS CONFERENCE (ICAA16). 2018. p. 399716. Disponível em: <<http://dx.doi.org/978-1-926872-41-4>>.
- [125] YAN, Q.; SONG, B.; SHI, Y. Comparative study of performance comparison of AlSi10Mg alloy prepared by selective laser melting and casting. **Journal of Materials Science and Technology**, 41, 199–208, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmst.2019.08.049>>.
- [126] GOUVEIA, G.L. et al. Mechanical Properties, Microstructural Features, and Correlations with Solidification Rates of Al–Cu–Si Ultrafine Eutectic Alloys. **Advanced Engineering Materials**, 23, 4, 1–10, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/adem.202001177>>.
- [127] DE ALBUQUERQUE SOUSA, S.M. et al. NbB refining capability: Effects of slow and rapid solidification on dendritic spacings and grain sizes of a 6201 alloy. **Materials Letters**, 315, December 2021, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2022.131960>>.
- [128] JACKSON, K.A.; HUNT, J.D. Lamellar and Rod Eutectic Growth. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, 236, 8, 1129–1141, 1966. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-092523-3.50040-X>>.
- [129] REYES, RV., BELLO, TS, KAKITANI, R., COSTA, TA, GARCIA, A,



- CHEUNG, N., SPINELLI, J. Tensile properties and related microstructural aspects of hypereutectic Al-Si alloys directionally solidified under different melt superheats and transient heat flow conditions. **Materials Science & Engineering A**, 625, 235–243, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2016.12.096>>.
- [130] DE MOURA, D.A. et al. Understanding the effect of Ni content on microstructures and tensile properties of AlSi10Mg alloy samples under a variety of solidification rates. **Journal of Alloys and Compounds**, 924, 166496, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166496>>.
- [131] WANG, M.; XU, W.; HAN, Q. Study of Refinement and Morphology Change of AlFeSi Phase in A380 Alloy due to Addition of Ca, Sr/ Ca, Mn and Mn, Sr. 57, 9, 1509–1513, 2016.
- [132] BRITO, C. et al. High cooling rate cells , dendrites , microstructural spacings and microhardness in a directionally solidified Al – Mg – Si alloy. **JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS**, 636, 145–149, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.140>>.
- [133] BRITO, C. et al. Cellular/dendritic arrays and intermetallic phases affecting corrosion and mechanical resistances of an Al-Mg-Si alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, 673, 220–230, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.161>>.
- [134] SIVARUPAN, T.; TAYLOR, J.A.; CÁCERES, C.H. SDAS, Si and Cu Content, and the Size of Intermetallics in Al-Si-Cu-Mg-Fe Alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, 46, 5, 2082–2107, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11661-015-2808-5>>.
- [135] HANSEN, M.; ANDERKO, K. Constitution of Binary Alloys. **JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY**, 105, 12, 260C, 1958.
- [136] GÖGEBAKAN, M. et al. Rapidly solidified Al-6.5 wt.% Ni alloy. **Journal of Materials Processing Technology**, 142, 1, 87–92, 2003. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0924-0136\(03\)00466-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0924-0136(03)00466-7)>.
- [137] SCHMON, A.; AZIZ, K.; POTTLAGHER, G. Density Determination of Liquid

- Copper and Liquid Nickel by Means of Fast Resistive Pulse Heating and Electromagnetic Levitation. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, 46, 6, 2674–2679, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11661-015-2844-1>>.
- [138] ASSAEL, M.J. et al. Reference Data for the Density and Viscosity of Liquid Cadmium, Cobalt, Gallium, Indium, Mercury, Silicon, Thallium, and Zinc. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, 41, 3, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.4729873>>.
- [139] SHABESTARI, S.G.; PARSHIZFARD, E. Effect of semi-solid forming on the microstructure and mechanical properties of the iron containing Al-Si alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, 509, 30, 7973–7978, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.05.052>>.
- [140] SEIFEDDINE, S.; JOHANSSON, S.; SVENSSON, I.L. The influence of cooling rate and manganese content on the  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi phase formation and mechanical properties of Al-Si-based alloys. **Materials Science and Engineering A**, 490, 1–2, 385–390, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2008.01.056>>.
- [141] HANSON, M. **Constitution of Binary Alloys**. 2a<sup>a</sup> ed. McGraw-Hill Book Company, 1958.
- [142] KASSEN, A.G. **Exploration of Alnico permanent magnet microstructure and processing for near final shape magnets with solid-state grain alignment for improved properties**. Iowa State University, 2018.
- [143] CASARI, D.; FORTINI, A.; MERLIN, M. Fracture behaviour of grain refined A356 cast aluminium alloy: tensile and Charpy impact specimens. In: CONVEGNO NAZIONALE IGF XXII. Roma, Italia: 2013. p. 314–321.
- [144] CASARI, D.; MERLIN, M.; LUCA, G. A comparative study on the effects of three commercial Ti–B-based grain refiners on the impact properties of A356 cast aluminium alloy. **Journal of Mater Science**, 48, 4365–4377, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10853-013-7252-6>>.
- [145] MATHEW, J. et al. Effect of Fe Intermetallics on Microstructure and Properties of Al-7Si Alloys. **Jom**, 71, 12, 4362–4369, 2019. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1007/s11837-019-03444-5>>.

- [146] LI, Z. et al. Influence of Sr, Fe and Mn content and casting process on the microstructures and mechanical properties of AlSi7Cu3 alloy. **Materials Science and Engineering A**, 689, September 2016, 286–297, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2017.02.041>>.
- [147] LI, Z. et al. Influence of Fe content on the damage mechanism in A319 aluminum alloy: Tensile tests and digital image correlation. **Engineering Fracture Mechanics**, 183, 94–108, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.engfracmech.2017.05.006>>.
- [148] CHEN, R. et al. Correlation of solidification microstructure refining scale, Mg composition and heat treatment conditions with mechanical properties in Al-7Si-Mg cast aluminum alloys. **Materials Science and Engineering A**, 685, 391–402, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2016.12.051>>.
- [149] SRIVASTAVA, V.C. et al. Microstructural modifications induced during spray deposition of Al-Si-Fe alloys and their mechanical properties. **Materials Science and Engineering A**, 471, 1–2, 38–49, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2007.04.109>>.
- [150] 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**, 52, 653–665, 2022.
- [151] ONYEACHU, B.I. et al. Ni corrosion product layer during immersion in a 3.5% NaCl solution: Electrochemical and XPS characterization. **Portugaliae Electrochimica Acta**, 35, 3, 127–136, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4152/pea.201703127>>.
- [152] MATHIYARASU, J.; PALANISWAMY, N.; MURALIDHARAN, V.S. Effect of Nickel Content on the Electrochemical Behaviour of Cupromckel alloy in Neutral Chloride Solutions. **Portugaliae Electrochimica Acta**, 17, 1, 45–56, 1999. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4152/pea.199901045>>.
- [153] ARTHANARI, S.; JANG, J.C.; SHIN, K.S. Corrosion Behavior of High Pressure Die Cast Al-Ni and Al-Ni-Ca Alloys in 3.5% NaCl Solution.

- Corrosion Science and Technology**, 3, 16, 100–108, 2017.
- [154] MARTIN, F.J. et al. Impedance studies of the passive film on aluminium. **Corrosion Science**, 47, 12, 3187–3201, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2005.05.058>>.
- [155] DAS, N. et al. Development in corrosion resistance by microstructural refinement in Zr-16 SS 304 alloy using suction casting technique. **Materials Research Bulletin**, 80, 295–302, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.04.016>>.
- [156] CHRISTIAN VARGEL. **Corrosion of Aluminium**. 2020.
- [157] ROCHE, V. et al. Degradation of biodegradable implants: The influence of microstructure and composition of Mg-Zn-Ca alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, 774, 168–181, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.346>>.