

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CAROLINA MOREIRA DE ALMEIDA

**“UM ESTUDO EXPERIMENTAL DA ADIÇÃO DE 2% EM MASSA DE
MAGNÉSIO EM LIGA BINÁRIA Al- 3% Si E SEUS EFEITOS NOS
PARÂMETROS DE SOLIDIFICAÇÃO, PADRÕES
MICROESTRUTURAIS, DUREZA E CORROSÃO”**

**UNIVERSIDADE
FEDERAL
FLUMINENSE**

VOLTA REDONDA

2024

CAROLINA MOREIRA DE ALMEIDA

“UM ESTUDO EXPERIMENTAL DA ADIÇÃO DE 2% EM MASSA DE MAGNÉSIO EM LIGA BINÁRIA Al- 3% Si E SEUS EFEITOS NOS PARÂMETROS DE SOLIDIFICAÇÃO, PADRÕES MICROESTRUTURAIS, DUREZA E CORROSÃO”

Dissertação de Mestrado apresentada ao curso de Mestrado em Engenharia Metalúrgica da Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda da Universidade Federal Fluminense, para obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica.

Área de Concentração: **Processamento e Caracterização de Materiais.**

ORIENTADOR: PROF. D. Sc. ALEXANDRE FURTADO FERREIRA

Volta Redonda

2024

Ficha catalográfica automática - SDC/BEM
Gerada com informações fornecidas pelo autor

A447e Almeida, Carolina Moreira de
Um estudo experimental da adição de 2% em massa de magnésio em liga binária de Al- 3% Si e seus efeitos nos parâmetros de solidificação, padrões microestruturais, dureza e corrosão / Carolina Moreira de Almeida. - 2024.
100 f.: il.

Orientador: Alexandre Furtado Ferreira.
Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense, Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda, Volta Redonda, 2024.

1. Liga Al-Si-Mg. 2. Solidificação Unidirecional Ascendente. 3. Macro e Microestrutura. 4. Dureza. 5. Produção intelectual. I. Ferreira, Alexandre Furtado, orientador. II. Universidade Federal Fluminense. Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda. III. Título.

CDD - XXX

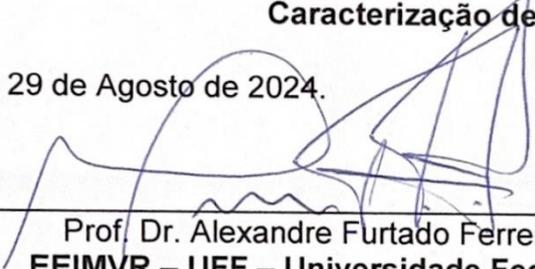
CAROLINA MOREIRA DE ALMEIDA

“UM ESTUDO EXPERIMENTAL DA ADIÇÃO DE 2% EM MASSA DE MAGNÉSIO EM LIGA BINÁRIA Al- 3% Si E SEUS EFEITOS NOS PARÂMETROS DE SOLIDIFICAÇÃO, PADRÕES MICROESTRUTURAIS, DUREZA E CORROSÃO”

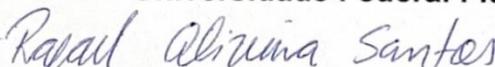
Dissertação de Mestrado apresentada ao curso de Mestrado em Engenharia Metalúrgica da Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda da Universidade Federal Fluminense, para obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica.

Área de Concentração: **Processamento e Caracterização de Materiais.**

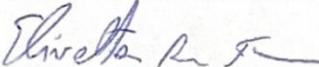
Aprovado em 29 de Agosto de 2024.



Prof. Dr. Alexandre Furtado Ferreira – Orientador
EEIMVR – UFF – Universidade Federal Fluminense



Prof. Dr. Rafael Oliveira Santos
EEIMVR – UFF – Universidade Federal Fluminense



Prof. Dr. Elivelton Alves Ferreira
ICEEx – UFF – Universidade Federal Fluminense



Prof. Dr. Sandro Rosa Corrêa
MEMAT – UNIFOA – Centro Universitário de Volta Redonda

Volta Redonda

2024

AGRADECIMENTOS

A Deus por minha vida, pela oportunidade de continuar meus estudos e toda força e perseverança para trilhar e alcançar meus objetivos acadêmicos.

A minha família que me deu todo o suporte, amor e paciência me incentivando nos momentos mais difíceis. Ao meu marido por acreditar em mim, e pelo apoio e ajuda ao organizar nosso casamento enquanto eu escrevia a dissertação.

A meu professor orientador Alexandre Furtado, por ter me recebido e incentivado a adaptar o trabalho para minha área de formação.

Aos meus professores do mestrado que enriqueceram meus conhecimentos, proporcionando um ambiente de aprendizado e amizade, e que estavam sempre dispostos a ajudar. Principalmente ao professor Elivelton por propor enriquecer meu trabalho com a parte de eletroquímica, me ajudando e deixando seu laboratório e alunos disponíveis para realizar os experimentos e me ajudarem.

Aos meus colegas de laboratório do grupo de solidificação, que me ajudaram nas empreitadas da prática, me auxiliando e dando suporte quando mais precisei. Meus colegas de pós graduação, principalmente ao Patrick que me auxiliou nos ensaios de dureza, e por ter me ajudado a levar as amostras para o IME, e a professora Talita Gama por executar as análises do MEV no IME.

RESUMO

O alumínio tem sido um metal de muito interesse econômico na indústria por sua versatilidade, baixo preço e leveza, e quando consideram-se as ligas que ele forma, melhores características podem ser alcançadas em aplicações diversas nos setores naval, automobilístico e aeronáutico. As ligas ternárias de Al-Si-Mg combinam propriedades de inibição a corrosão e boas propriedades mecânicas como bom limite de escoamento, diminuição da ductilidade e maior resistência a fratura. Dependendo da concentração dos solutos adicionados, tem sido utilizado desde aplicações navais e automobilísticas, e também devido tratamento de anodização ampliam suas aplicações para áreas de nanotecnologia e estruturas complexas como em filtros seletivos de poluentes químicos. Esse trabalho propôs o estudo de uma liga hipoeutética de 3%Si e 2%Mg, obtida através da solidificação unidirecional vertical ascendente com fluxo de calor variável. A solidificação é um processo essencial na conformação e nas propriedades do material, por meio dela podem ser controladas as variáveis térmicas para a formação da liga desejada. Utilizou-se oito termopares do tipo k dispostos na lingoteira para o acompanhamento da temperatura e tempo de solidificação da liga, e por meio desses conseguiu-se plotar as curvas de resfriamento para cada posição e analisar as variáveis térmicas obtidas no processo, que foram: passagem da isoterma liquidus, velocidade de deslocamento da isoterma, taxa de resfriamento, gradiente térmico e tempo de solidificação local. Constatou-se que altos valores para a velocidade de solidificação, taxa de resfriamento e gradiente térmico geraram estruturas mais refinadas, dadas pelas equações $V_L=0,73t^{-0,08}$, $\dot{T}=39,26P^{-1,04}$, $G_L=49,98P^{-0,98}$, e ao se deparar com a queda desses valores durante o processo de solidificação, a microestrutura tornou-se mais grosseira. Na verificação da macroestrutura constatou presença da transição colunar-equiaxial. A caracterização das microestruturas dendríticas solidificadas ao longo do lingote originou uma equação de crescimento dendrítico pela taxa de resfriamento, dada pela equação $\lambda_3=51,46T^{-0,21}$. A anodização resultou em um aumento da dureza de cerca de 55% da liga sem tratamento, e sua superfície apresentou um caráter mais hidrofílico do que da liga sem tratamento. Quanto a corrosão os ensaios eletroquímicos de impedância mostraram uma melhor resistência para a liga anodizada mais refinada.

Palavras-chave: Liga Al-Si-Mg; Solidificação unidirecional ascendente; Macroestrutura; Microestrutura; Corrosão; Dureza;

ABSTRACT

Aluminum has been a metal of great economic interest in the industry by its versatility, low price and lightness, and considering the aluminum alloys it forms, better characteristics can be achieved in diverse applications in the naval, automotive and aeronautical sectors. The Al-Si-Mg ternary alloys combine corrosion inhibition and good mechanical properties such as good yield strength, reduced ductility and higher fracture resistance. Depending on the concentration of added solutes, it has been used from naval and automobile applications, and also after anodization treatment expanding their uses to nanotechnology areas and complex structures such as selective filters for chemical pollutants. Thus, this work proposed to study a hypoeutectic alloy, with a concentration of 3%Si and 2%Mg, obtained through vertical upward unidirectional solidification with variable heat flux. Solidification is an essential process in the conformation and the material's properties, through which thermal variables can be controlled to create the desired alloy. By eight fine type k thermocouples arranged in the mold to monitor the temperature and time of solidification of the alloy, it was possible to plot the cooling curves for each position and analyze the thermal variables obtained in the process, which were: the passage of the *liquidus* isotherm, growth rate, cooling rate, temperature gradient and local solidification time. It was found that high values of growth rate, cooling rate and temperature gradient obtained more refined structures, given by the equations $V_L=0,73t^{-0,08}$, $\dot{T}=39,26P^{-1,04}$, $G_L=49,98P^{-0,98}$, and when faced with the drop in these values during the solidification process, the microstructure became coarser. In the macrostructure was verified the presence of the columnar-equiaxial transition. The characterization of the solidified microstructures along the ingot in each analyzed cooling rate, generated the dendritic growth equation $\lambda_3=51,46T^{-0,21}$. The anodization resulted in a higher microhardness value, about 55% comparing with the original alloy without treatment, and the anodized surface had a hydrophilic character. The corrosion EIS tests showed a better resistance for the more refined anodized alloy.

Keywords: Al-Mg-Si Alloy; Vertical upward unidirectional solidification; Macrostructure; Microstructure; Corrosion; Hardness.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma com etapas de solidificação de um metal líquido	22
Figura 2 - Curvas de resfriamento: a) com superaquecimento b) com superresfriamento e liberação de calor latente	24
Figura 3 - Perfil de resfriamento de uma liga monofásica	25
Figura 4 - Nucleação homogênea e heterogênea	26
Figura 5 - Tipos de interface sólido/líquido, sendo a) rugosa e b) facetada	27
Figura 6 - Modos de transferência de calor existentes no sistema de solidificação metal/molde.....	28
Figura 7 - Dispositivo de solidificação unidirecional ascendente.....	30
Figura 8 - Dispositivo de solidificação unidirecional descendente e horizontal	31
Figura 9 - Influência das variáveis térmicas na microestrutura de solidificação	32
Figura 10 - Perfil térmico e Isoterma de solidificação para liga de Al-7%Si-3%Mg ...	33
Figura 11 - Velocidade de Solidificação unidirecional para liga Al-7%Si-3%Mg	33
Figura 12 - Gráfico de taxa de resfriamento versus posição	34
Figura 13 - Gráfico de gradiente térmico versus posição	35
Figura 14 - Tempo de solidificação local para liga alumínio-silício com diferentes concentrações.....	36
Figura 15 - Gráfico de fração solidificada de alumínio versus temperatura, e as fases formadas durante a solidificação de uma liga comercial A356.....	37
Figura 16 - Curva de solidificação Al-5Si-0,8Mg em condições fora do equilíbrio e calculadas pelo método de Gulliver-Scheil.....	38
Figura 17 - Padrões de DRX adquiridos para a liga Al-5%Si-0.8%Mg com variação na concentração de Mn de 0 a 1,97%.....	39
Figura 18 - Curvas de DSC para diferentes concentrações de magnésio.....	40
Figura 19 - Representação de macroestrutura apresentando as zonas coquilhadas, colunares e equiaxial.....	41
Figura 20 - Parâmetros de resfriamento de acordo com a posição e composição da liga de Al-Si para Sales	43
Figura 21 - Parâmetros de resfriamento de acordo com a posição e composição da liga de Al-Si para Sales e Peres, respectivamente.....	44
Figura 22 - Macroestruturas reveladas por Sales e Peres, respectivamente	44
Figura 23 - Macroestruturas da liga Al-3%Cu-5,5%Si com variações no superaquecimento e suas leis experimentais obtidas em casa ensaio	46
Figura 24 - Macroestrutura colunar obtida pelo resfriamento ascendente unidirecional da liga Al-7%Si-3%Mg e Al-3%Mg-1%Si com altas taxas de resfriamento	47
Figura 25 - Representação do espaçamento celular e dendrítico	48
Figura 26 - Visão superior e seção transversal da amostra OA-5 anodizada com ácido oxálico.....	51
Figura 27 - Gota de água impactando a aprox. 1,4 m/s na liga de referência AA2024 (a), superfície tratada com H ₂ SO ₄ - SA-2 (b) e C ₂ H ₂ O ₄ - OA-5(c)	53
Figura 28 - Resistência a corrosão de ligas de alumínio.....	54
Figura 29 - Representação de vários tipos de curva de OCP	55

Figura 30 - Diagrama de Nyquist e circuito equivalente para o efeito da impedância difusional	56
Figura 31 - Diagrama de Bode representando a impedância (módulo e ângulo de fase) de um sistema eletroquímico em função da frequência angular.	57
Figura 32 - Gráfico de OCP em solução 3,5wt% NaCl por 360h e Espectro de Impedância Eletroquímica de bode em solução 3,5wt% NaCl com amplitude de 20mV para as ligas de alumínio, silício e magnésio hipoeutética.....	58
Figura 33 - Gráfico de OCP e EIS para ligas anodizadas e pura de Al1050	59
Figura 34 - Esboço de como é feita a medição Vickers em sua operação, e medição das diagonais da piramide	60
Figura 35 - Imagem dos equipamentos utilizados para a solidificação unidirecional composto pelo forno (1), zona de segurança (2), lingoteira bipartida (3), controlador de temperatura (4), aquisitor de dados (5), e computador (6)	62
Figura 36 - Lingote sendo retirado do molde.....	63
Figura 37 - Posição do corte no sentido longitudinal a solidificação	64
Figura 38 - Posição dos cortes no lingote com a serra de precisão na posição transversal a solidificação	65
Figura 39 - Fotos da preparação para o embutimento antes, durante e após a colocação da resina	66
Figura 40 - Representação da técnica para medição de espaçamentos celulares e dendríticos, sendo a. Seção transversal dendrítica para medição de λ_1 ; b. Seção transversal celular para medição λ_c ; c. seção longitudinal dendrítica para medição de λ_2 ; d. mesmo corte transversal para medição λ_3	67
Figura 41 - Setup para anodização das amostras.....	68
Figura 42 - Curva de Resfriamento Lento da liga Al-3%Si-2%Mg.....	70
Figura 43 - Perfil Térmico da Liga Al-3%Si-2%Mg	71
Figura 44 - Gráfico do tempo da passagem da isoterma liquidus	72
Figura 45 - Gráfico da velocidade de deslocamento da isoterma liquidus pelo tempo	73
Figura 46 - Gráfico da velocidade de deslocamento da isoterma liquidus pela posição	73
Figura 47 - Gráfico da Taxa de Resfriamento da Isoterma Liquidus pela posição	74
Figura 48 - Gráfico do Gradiente térmico pela posição	75
Figura 49 - Gráfico do tempo de solidificação local t_{SL} pela posição	76
Figura 50 - Imagem da macroestrutura revelada no lingote após lixamento, polimento e ataque químico.....	78
Figura 51 - Imagens das microestruturas nas posições 05, 10, 15 e 25mm, com ampliação de 10x (200 μ m) da liga Al-3%Si-2%Mg	80
Figura 52 - Imagens das microestruturas nas posições 35, 45, 60 e 85mm, com ampliação de 10x (200 μ m) da liga Al-3%Si-2%Mg	81
Figura 53 - Gráfico de distribuição do espaçamento dendrítico terciário pela posição	82
Figura 54 - Gráfico de espaçamento dendrítico terciário pela taxa de resfriamento .	83
Figura 55 - Microestruturas de MEV nas posições 10 e 20mm com ampliação de 70.000x e 60000x, respectivamente.....	84
Figura 56 - Microestruturas de MEV nas posições 45 e 85mm com ampliação de 60000x	84

Figura 57 - Imagens do ensaio de molhabilidade para as posições 10, 20, 45 e 85mm das amostras sem anodização.....	86
Figura 58 - Imagens do ensaio de molhabilidade para as posições 10, 20, 45 e 85mm das amostras com anodização.....	87
Figura 59 - Gráfico de Potencial versus tempo para o OCP de 1h para as amostras 10, 20, 45 e 85mm	88
Figura 60 - Diagrama de bode para amostra anodizada de 10mm	89
Figura 61 - Diagrama de bode para amostra anodizada de 20mm	89
Figura 62 - Diagrama de bode para amostra anodizada de 45mm	89
Figura 63 - Diagrama de bode para amostra anodizada de 85mm	90
Figura 64 - Microdureza Vickers versus posição para liga Al-3%Si-2%Mg	91
Figura 65 - Microdureza Vickers versus posição para as ligas Al-3%Si-2%Mg e Al-3%Si.....	92
Figura 66 - Microdureza Vickers para liga com e sem anodização	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação das séries de alumínio de acordo com os principais elementos de ligas contidos	19
Tabela 2 - Dados das variáveis térmicas sumarizados pela posição de solidificação da base ao topo.....	77
Tabela 3 - Medidas do espaçamento dendrítico primário e terciário para as posições de solidificação da liga Al-3%Si-2%Mg	82
Tabela 4 - Média dos ângulos de superfície de contato pela posição no lingote e anodização	85
Tabela 5 - Valores de $\log Z $ para cada posição da liga anodizada	90

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVO.....	17
2.1. OBJETIVO GERAL	17
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1. ALUMÍNIO E SUAS LIGAS	18
3.2. SOLIDIFICAÇÃO	21
3.2.1. <i>Temperatura de fusão e curva de solidificação</i>	23
3.2.2. <i>Nucleação e Crescimento do grão</i>	25
3.2.3. <i>Transferência de calor na solidificação</i>	27
3.2.4. <i>Solidificação unidirecional</i>	29
3.3. VARIÁVEIS TÉRMICAS NA SOLIDIFICAÇÃO	31
3.3.1. <i>Velocidade da isoterma liquidus (V_L)</i>	33
3.3.2. <i>Taxa de resfriamento (\dot{T})</i>	34
3.3.3. <i>Gradiente térmico G_L</i>	34
3.3.4. <i>Tempo de solidificação local</i>	35
3.4. MACROESTRUTURA DE SOLIDIFICAÇÃO.....	40
3.4.1. <i>Zona coquilhada</i>	41
3.4.2. <i>Zona colunar</i>	42
3.4.3. <i>Zona equiaxial</i>	42
3.4.4. <i>Transição colunar-equiaxial (TCE)</i>	42
3.5. MICROESTRUTURA DE SOLIDIFICAÇÃO.....	47
3.6. ANODIZAÇÃO	48
3.7. MOLHABILIDADE.....	51
3.8. CORROSÃO	53
3.9. DUREZA.....	59
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	60
4.1. ELABORAÇÃO DA LIGA	60
4.2. FUSÃO DO LINGOTE	61
4.3. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA	63
4.3.1. <i>Macroestrutura</i>	63
4.3.2. <i>Microestrutura</i>	64
4.4. MEDIÇÕES DE ESPAÇAMENTOS DENDRÍTICOS.....	67
4.5. ANODIZAÇÃO	68
4.6. MOLHABILIDADE.....	68
4.7. ENSAIOS DE CORROSÃO.....	69
4.7.1. <i>Potencial de circuito aberto (OCP)</i>	69
4.7.2. <i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)</i>	69
4.8. MICRODUREZA	69
5. RESULTADOS	70

5.1.	SOLIDIFICAÇÃO UNIDIRECIONAL E VARIÁVEIS TÉRMICAS	70
5.1.1.	<i>Tempo de passagem da isoterma liquidus</i>	72
5.1.2.	<i>Velocidade de deslocamento da isoterma liquidus</i>	73
5.1.3.	<i>Taxa de resfriamento da isoterma liquidus, \dot{T}</i>	74
5.1.4.	<i>Gradiente térmico, G_L</i>	75
5.1.5.	<i>Tempo de solidificação local, t_{SL}</i>	75
5.2.	CARACTERIZAÇÃO DA MACROESTRUTURA	77
5.3.	CARACTERIZAÇÃO DA MICROESTRUTURA.....	79
5.4.	ANODIZAÇÃO	83
5.5.	MOLHABILIDADE.....	84
5.6.	CORROSÃO	87
5.6.1.	<i>Potencial Em Circuito Aberto – OCP</i>	87
5.6.2.	<i>Espectroscopia Impedância Eletroquímica - EIE</i>	88
5.7.	DUREZA.....	90
6.	CONCLUSÃO.....	94
7.	ESTUDO DE VIABILIDADE	94
8.	REFERÊNCIAS	95

1. INTRODUÇÃO

O alumínio é um metal abundante e de grande interesse econômico por ter baixo custo, sua densidade de $2,7 \text{ g.cm}^{-3}$ sendo considerado leve, aproximadamente 1/3 da densidade do ferro. Propriedades do alumínio que se destacam são sua baixa temperatura de fusão (660°C) e boa resistência à corrosão, pela oxidação do alumínio com o ar formando uma camada de óxido de alumínio (Al_2O_3), que vira uma película que protege o metal sendo invisível aos olhos, e que ao arranhar ou raspar, ela é rapidamente restituída (DAVIS, J.R, 2001).

Também é um ótimo condutor elétrico e térmico, possui boa ductilidade e maleabilidade por sua conformação cúbica de face centrada (CFC), em que os planos de deslizamento são favorecidos e assim consegue-se deformar com facilidade. Não é tóxico, sendo amplamente usado para embalagens de alimentos, não é pirofórico então pode ser utilizado com materiais inflamáveis e explosivos e também não é ferromagnético podendo assim ser utilizado na indústria de eletrônicos. Mas sua baixa resistência mecânica não é a ideal para aplicações estruturais ou que necessitam de melhores resistências, faz-se necessário então a criação das ligas, em que é feita a mistura do alumínio com outros elementos para melhorar suas propriedades mecânicas dentre outras, de acordo com a finalidade desejada para a liga (DAVIS, J.R, 2001).

As ligas de alumínio são conhecidas por sua alta versatilidade em que podem ser utilizadas desde os setores naval, aeronáutico, até o automobilístico. Essa ampla aplicação se deve a variação dos elementos de liga que podem ser fundidos ou forjados juntamente com o alumínio, e de acordo com a combinação escolhida modificará características como resistência à corrosão, propriedades mecânicas e estruturais (WAHID *et al.*, 2020; WANG, Q.G., DAVIDSON, C.J., 2001).

Dentre as ligas existentes, as mais comuns aplicadas na indústria tem sido as com silício e magnésio, em que o silício confere fundibilidade e fluidez a liga e o magnésio endurecimento, porém diminui a ductilidade, a tenacidade e a resistência a corrosão. Essa liga, também chamada de 6XXX, de acordo com a composição de Si e Mg oferece boa resistência específica, resistência ao desgaste, corrosão e ductilidade. As propriedades mecânicas podem ainda ser melhoradas através de tratamentos térmicos, com isso a ampla aplicabilidade e variedade de processamento

que essa liga oferece justifica sua grande utilização no mercado (SILVA, C. *et al.*, 2020; WANG, Q.C., DAVIDSON, C.J., 2001; WAHID, M.A. *et al.*, 2020).

O processo de solidificação é etapa fundamental para a formação da estrutura e características do metal, sendo que aspectos como tamanho e espaçamento de grão, heterogeneidade da composição química, e defeitos são controlados no processo de solidificação dependendo das variáveis térmicas, e que influenciam diretamente nas propriedades mecânicas, elétricas e químicas das peças solidificadas. As variáveis térmicas como velocidade de deslocamento da isoterma liquidus, taxa de resfriamento, e gradiente térmico são responsáveis pela parte de nucleação, crescimento de grão, passagem da interface sólido/líquido, e também são afetados pelas formas de troca de calor existentes na lingoteira por meio das transferências de calor como a condução, convecção, radiação e transferências newtonianas. Com isso, a forma e direção em que metal está sendo solidificado, ascendente, descendente ou horizontal, e ainda com fluxo de calor, estacionário ou transitório, tem uma grande influência na estrutura final e todas as características citadas anteriormente (ROSA, D.M., 2007).

Após a solidificação, um tratamento que tem ganhado espaço é a anodização da liga, em que camadas de óxido de alumínio são produzidas, de forma a serem mais espessas que as criadas pela própria liga, e assim aumenta sua proteção e diversas propriedades químicas e físicas, se qualificando para uma variedade de aplicações na indústria. Destacando-se as áreas de nanotecnologia em que são usados na fabricação de sensores, nanofios e nanotubos, fabricação de membranas para armazenamento de energia, e em superfícies de estruturas complexas, com características anticorrosivas, para tratamento de águas residuais e/ou filtração seletiva de poluentes químicos, e também na área médica como suporte para crescimento celular em incubadoras (BENEA, L. *et al.*, 2022).

A liga de alumínio com silício e magnésio é conhecida por várias aplicações, incluindo quando se deseja resistência à corrosão a ambientes externos, por ser mais resistente que outras ligas formadas pelo alumínio. Essa resistência é proveniente da formação de uma película de óxido de alumínio que oferece uma boa proteção, e a formação das fases intermetálicas que podem auxiliar na proteção da liga, sendo principalmente utilizada em ambientes próximos ao mar (JACOME, L.S.L.F, 2013). Ensaio eletroquímico comumente utilizados são o potencial em circuito aberto, que através de uma medida direta somente com um eletrodo de referência consegue

fornecer o potencial característico, e a espectroscopia de impedância eletroquímica, que utiliza de sinais em uma ampla faixa de frequência que não interferem nas propriedades do eletrodo, e é uma técnica de estado estacionário, que permite acompanhar processos que variam ao longo do tempo com alta precisão (MORETO, J.A., 2012).

Outra propriedade importante que essa liga possui e está diretamente relacionada as fases intermetálicas e sua microestrutura é a dureza, que pode ser medida através de um teste de dureza e seus resultados podem ter uma variedade de escalas. O ensaio Vickers é um dos mais utilizados para essa liga, é destrutivo em que é feita uma impressão de carga conhecida e após calculado o valor através da média das diagonais impressas. A indentação não é muito profunda, sendo possível com uma preparação apropriada da amostra reutilizá-la após (BRITO, C. *et al.*, 2015).

Neste trabalho discute-se uma liga hipoeutética de alumínio e silício com adição de magnésio, em que as ligas ternárias por sua vastidão de possíveis combinações de concentrações, ainda não foram completamente discutidas suas propriedades pela literatura, e seu comportamento de solidificação, principalmente nos fatores que afetam a transição da macroestrutura formada de colunar para equiaxial, devido à alta complexidade da análise das variáveis térmicas, fluxo de calor e composições. Além da utilização da técnica eletroquímica de anodização para a verificação das propriedades mecânicas e químicas como a dureza e corrosão, comparando-as com o comportamento da liga antes e após o procedimento.

2. OBJETIVO

2.1. Objetivo Geral

Analisar os efeitos da adição de 2% em massa de magnésio na liga binária hipoeutética de alumínio com 3% em massa de silício, por meio dos parâmetros de solidificação, micro e macroestrutura, dureza e corrosão.

2.2. Objetivos Específicos

- Realizar a solidificação da liga de Alumínio Al-3%Si-2%Mg através de uma lingoteira unidirecional ascendente, em condição transitória de extração de calor com refrigeração por água;
- Mapear os perfis térmicos da solidificação por meio de termopares distribuídos ao longo do lingote (posições 5, 10, 15, 20, 35, 45, 60, 85mm);
- Determinar as variáveis térmicas: Velocidade de Deslocamento da Isoterma *Liquidus* (V_L); Taxa de Resfriamento (\dot{T}); Gradiente Térmico (G_L); e Tempo de Solidificação Local (t_{SL});
- Revelar a macroestrutura para caracterização do crescimento longitudinal e verificação da presença de transição colunar-equiaxial;
- Determinar a microestrutura característica da solidificação unidirecional ascendente para as oito posições dos termopares;
- Quantificar os espaçamentos dendríticos por meio do espaçamento terciário e expressar sua lei de crescimento;
- Correlacionar o crescimento dendrítico com as variáveis térmicas;
- Fazer a anodização da liga;
- Verificar a dureza da liga, e compará-la com as amostras anodizadas, através de medidas de microdureza Vickers;
- Estudar sua afinidade com a água antes e após a anodização; e
- Avaliar a resistência à corrosão na liga por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Alumínio e suas ligas

Segundo a Sociedade Americana de Metais (*American Society of Metals - ASM*), a liga de alumínio é o segundo material mais utilizado como estruturas metálicas, sendo o número um o aço, devido a suas qualidades como baixo custo, dúctil, capaz de ser empregado em diversos projetos de engenharia. Alguns exemplos de elementos de liga que são adicionados ao alumínio são o Cobre (Cu), Manganês (Mn), Silício (Si), Magnésio (Mg) e Zinco (Zn) (PEREIRA, J.M.M.V, 2010).

Em 1954 foi criado pela Associação do Alumínio (*Aluminum Association - AA*) um sistema para designar e separar as ligas de alumínio para definição de um padrão industrial global, aprovado pelo Comitê Técnico de Padrões de Produtos (*Technical Committee on Product Standards – TCPS*), em que por ele são registradas novas ligas, contando com mais de 530 registros ativos, e esse número cresce a cada dia.

Para a identificação das ligas foram designadas oito séries, com uma representação de 4 símbolos numéricos para cada uma delas como é visto na tabela 1, em que o primeiro algarismo é indicativo do elemento de liga principal, o segundo é usado para indicar que existe modificação na liga, ou grau de pureza, e o terceiro e quarto são utilizados para diferenciar as ligas já existentes e catalogadas por números arbitrários.

No Brasil também é seguido esse sistema, já existiu uma normativa brasileira utilizada para normatizar o alumínio, chamada NBR6834 de 1979 e que foi atualizada até 2010, que era compatível com os registros da *Aluminum Association*, e que classifica o produto final em duas categorias: as Ligas Fundidas e as Ligas Trabalháveis. As ligas fundidas são aquelas em que seu produto final é obtido por fusão e vazamento no molde desejado, e as ligas trabalháveis passam por algum tipo de transformação a frio ou a quente, como por exemplo laminação, forjamento, extrusão e trefilação. A NBR6834 foi cancelada em 2010 e substituída pela NBRISO209, em que a definição permanece e também está em total concordância com a ISO209 de 2007, que foi elaborado pela Organização Internacional de Padronização (ALCAN, 1993; NBRISO209/2010).

Tabela 1 - Classificação das séries de alumínio de acordo com os principais elementos de ligas contidos

SÉRIE – LIGA	PRINCIPAIS ELEMENTOS DA LIGA DE ALUMÍNIO
1XXX	Alumínio 99% de pureza
2XXX	Cobre
3XXX	Manganês
4XXX	Silício
5XXX	Magnésio
6XXX	Magnésio e Silício
7XXX	Zinco
8XXX	Outros Elementos

Fonte - Adaptado de ALCAN, 1993.

Exemplificando, a primeira série é a 1XXX, que é utilizada para materiais com a composição química contendo alumínio puro, ou concentração maior que 99%, duas aplicações comuns para essa liga são as aplicações elétricas e fabricação de bandejas de alimentos, sendo seus códigos respectivamente 1350 e 1100; a 2XXX é para ligas contendo cobre como principal elemento de liga, na indústria aeronáutica uma das ligas mais utilizadas é a 2024, pela boa combinação de resistência e tenacidade, pode ser tratada termicamente, mas com o lado negativo de ter que ser revestidas para evitar a corrosão atmosférica; a 3XXX o manganês é o elemento principal que se apresenta em pequenas quantidades quando comparado as outras ligas, é utilizado para a fabricação de corpos de latas de bebidas e em utensílios de cozinha nas ligas 3004 e 3003, respectivamente; a 4XXX é composta por silício, e sua grande vantagem é a diminuição da temperatura de fusão sem causar fragilidade, a liga 4043 é vastamente utilizada como material para solda e brasagem, pelo baixo ponto de fusão que pode ser utilizado tanto para fins estruturais como automotivos; a 5XXX tem o magnésio como elemento principal, e é considerado um dos elementos de liga mais eficazes e amplamente utilizados por unir características como resistência de moderada a alta, boa soldabilidade e resistência à corrosão, sendo encontrados na construção civil e aplicações marinhas nas ligas 5182 e 5083; a 6XXX contém 2 elementos de ligas diferentes, o silício e o magnésio, o que melhora as propriedades que eram encontradas somente na série 4 e 5, ela pode ser tratada termicamente, é altamente moldável, soldável, tem resistência moderadamente alta, e excelente

resistência à corrosão. São utilizadas diversas estruturas e projetos arquitetônicos, como por exemplo a liga 6061 que é a mais utilizada para caminhões e estruturas marítimas; a 7XXX é uma liga contendo zinco, que se torna termicamente tratável com a adição de uma pequena quantidade de magnésio, elas são conhecidas por sua utilização na indústria aeronáutica com o 7050 e 7075; e a 8XXX é utilizada para ligas contendo outros elementos de composição e que possuem características diversas (THE ALUMINUM ASSOCIATION, 2023).

Assim percebe-se que o alumínio é um metal muito versátil, apresentando propriedades diferentes de acordo com sua composição de liga, já que existem demandas para a utilização do alumínio puro e com características macias, como nas bandejas de comida vendidas comercialmente, até a utilização em aviões, navios e carros, que necessitam de uma liga com resistência, proteção contra corrosão, dentre outras características dependendo de sua aplicação final.

As ligas de alumínio e silício apresentam grande aplicação industrial por possuírem boa resistência ao desgaste, resistência à corrosão, e propagação de defeitos. Essas ligas são classificadas de acordo com o teor silício presente, podendo ser hipoeutética, eutética e hipereutética, e de acordo com sua concentração terão diferentes propriedades mecânicas e estruturais. As ligas eutéticas possuem cerca de 12,6% de silício e a modificação de sua forma natural é feita pela aplicação de altas velocidades de solidificação ou com a adição de agentes químicos, como o sódio e estrôncio que possuem boa capacidade de modificação para aprimoramento das propriedades como limite de resistência a tração, ductilidade, dureza e usinagem, pois as mesmas são frágeis devido a morfologia do silício (REYES, R.A.V., 2016; SALES, R.C., 2021).

As ligas hipereutéticas possuem concentração maior que 12,6% de silício, são muito utilizadas no setor de transporte por sua alta resistência a temperatura, baixa densidade, alta rigidez específica, baixo coeficiente de expansão térmico e alta resistência ao desgaste. E para as ligas hipoeutética, possuem concentração menor que 12,6% de silício e tem sido bastante aplicadas por suas propriedades de fundição, mecânicas e que com adição de alguns elementos podem ser submetidas a tratamentos térmicos (REYES, R.A.V., 2016; SALES, R.C., 2021).

O magnésio é muito utilizado em pequenas proporções para aprimoramento das propriedades mecânicas das ligas de Al-Si, já que ele pode aumentar o limite de escoamento, diminuir a ductilidade e a resistência a fratura. Outra vantagem traga

pela adição de magnésio é que a liga se torna tratável termicamente, porém também há modificação na fluidez da liga, e a modificação da composição química e morfologia de alguns intermetálicos presentes na solidificação, formando por exemplo fases contendo ferro que podem passar da fase $\beta(\text{Al}_5\text{FeSi})$ para $\pi(\text{Al}_9\text{FeMg}_3\text{Si}_5)$ ou ainda $\text{Al}_8\text{Mg}_3\text{FeSi}_6$, que dependerá da composição química da liga e da velocidade de resfriamento (FURLAN, T.S., 2014).

Silva *et al.* (2020) em seu artigo estudaram a adição de 3% de Mg na liga Al-7%Si e como a microdureza é afetada pelo espaçamento dendrítico e a macross segregação na solidificação sob condições instáveis de fluxo de calor. Eles enfatizam a escassez da literatura para ligas contendo mais de 1% de Mg em ligas hipoeutética de alumínio e silício e qual a influência desse teor na taxa de resfriamento e morfologia da microestrutura. E destacam que elementos de liga como o magnésio, cobre, zinco, cromo, chumbo, estanho, manganês e ferro são bons aditivos para melhorar as propriedades mecânicas, e resistência à corrosão. Como resultado eles mostram as fases obtidas durante a solidificação da liga estudada, com a obtenção de microestruturas características com a formação de matriz dendrítica rica em alumínio, e dois tipos de misturas eutéticas nas regiões interdendríticas. A primeira região eutética ternária composta por Al + partículas de Si + Mg_2Si + fase intermetálica rica em Fe, e a segunda região eutética binária de Al + Mg_2Si (SILVA, *et al.*, 2020).

3.2. Solidificação

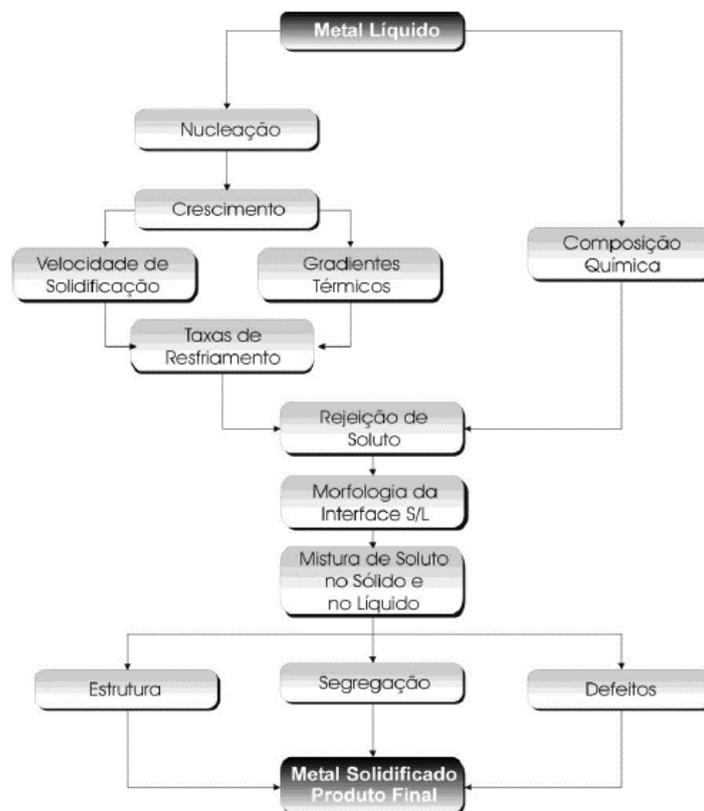
A solidificação é uma transformação de fase bem comum no cotidiano, e que tornou possível a criação de utensílios para uso doméstico e componentes industriais para diversas aplicações, e ao considerar a solidificação de metais a maioria dos processos conhecidos, com ressalva as técnicas de metalurgia do pó, utilizam-se da fusão dos componentes como etapa inicial para os processos de manufatura (GARCIA, A., 2007).

Quando se funde um metal muda-se sua organização geométrica, já que ele está saindo de um estado sólido mais organizado estruturalmente, para uma fase líquida que é menos organizada, alterando-se também a viscosidade que o permite ocupar espaços como em molde de diferentes formas, para assim produzir peças de diversos tamanhos e formas semiacabadas. Há três rotas principais que os materiais fundidos podem ser trabalhados, a primeira é a fundição, sendo a mais econômica para metais de baixo ponto de fusão. A segunda é o lingotamento em que podem ser

escolhidas formas geométricas simples para vaziar o metal líquido, e exige maior gasto energético para posterior conformação plástica, como no processo de laminação e forjamento. A terceira é o método alternativo de solidificação rápida, em que são produzidos fios, fitas metálicas e filamentos, pois são adequados para produção de seções com menores dimensões. E além da solidificação no processo de fusão para a conformação do produto semiacabado, ainda se pode encontrá-la nas etapas de acabamento, como na soldagem, laser de refusão superficial e ainda na formação de ligas para recobrimento superficial e aplicação de recobrimentos protetores (GARCIA, A., 2007).

Após a solidificação, a estrutura formada será responsável pelas características mecânicas, alguns fatores que são analisados são o tamanho de grão, espaçamentos dendríticos e lamelares, composição química, inclusões, porosidade, dentre outros. A figura 1 exemplifica como a microestrutura revela informações importantes de todo o processo de solidificação desde a fusão até o produto final (SALES, R.C., 2021).

Figura 1 - Fluxograma com etapas de solidificação de um metal líquido



Fonte – CANTÉ, M.V., 2009

A solidificação induz diretamente as características do metal, assim as condições em que ela ocorre influenciam na microestrutura formada. Uma das variáveis que deve ser observada é a temperatura de vazamento do metal fundido, e as correntes convectivas no molde, além do próprio molde que pode ter a capacidade de extração de calor, e agirá também no resfriamento da peça. A transferência de calor influencia na termodinâmica do processo de rejeição de soluto ou solvente, de acordo com o diagrama de fases da liga. Transferências de massa e calor são responsáveis pelo crescimento da morfologia e o arranjo microestrutural, assim a microestrutura pode ser obtida de forma mais refinada ou grosseira com diferentes taxas de resfriamento no processo de solidificação. Devido à grande influência no processo de solidificação e estrutura, cada uma das variáveis do processo serão melhor discutidas nas próximas seções já que estão diretamente atreladas as características e qualidade do material que se deseja solidificar (GARCIA, A., 2007; GOULART, P.R, 2005).

3.2.1. Temperatura de fusão e curva de solidificação

A temperatura de fusão (T_F) é definida como um ponto em que dois estados de agregação podem coexistir em equilíbrio, o sólido cristalino e o líquido, acima dessa temperatura o estado líquido é o mais estável, e abaixo o estado sólido prevalece.

Na prática da solidificação, o líquido é vertido no molde visando dar uma forma geométrica específica para o sólido final, e para que isso aconteça é necessário que a temperatura de vazamento seja maior que a temperatura de fusão, com o objetivo de preencher completamente todas as partes da peça com o líquido antes que esse comece a se solidificar. O nome dado a essa temperatura que é acima da T_F é chamada temperatura de vazamento (T_V), e essa diferença entre a temperatura de vazamento e a temperatura de fusão é chamada superaquecimento, como mostra a eq.(1) (GARCIA, A., 2007).

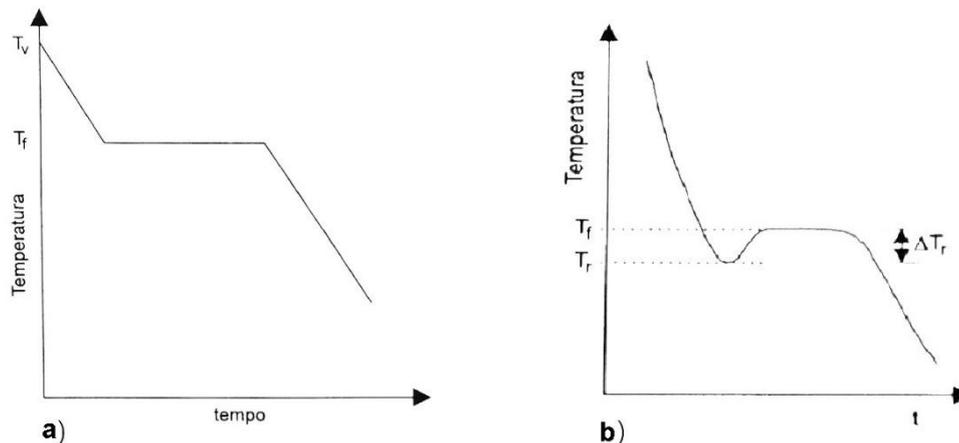
$$\Delta T_V = T_V - T_F \quad (1)$$

Quando o material começa a se solidificar em temperaturas abaixo da T_F , diz-se que há um super-resfriamento, dado pela diferença da temperatura de super-resfriamento e a temperatura de fusão do material, como mostra a eq.(2), porém em alguns casos há soluções que tem um aumento de temperatura após o super-resfriamento e retornam a T_F , chamado de calor latente, que é a energia liberada pelas moléculas após encontrarem uma conformação que é energeticamente favorável, e

que ocorre na formação dos sólidos cristalinos. A figura 2 mostra duas curvas de resfriamento, uma somente com superaquecimento, e a outra exibindo a variação do super-resfriamento com liberação de calor latente (GOUVEIA, G.L., 2019).

$$\Delta T_s = T_F - T_s \quad (2)$$

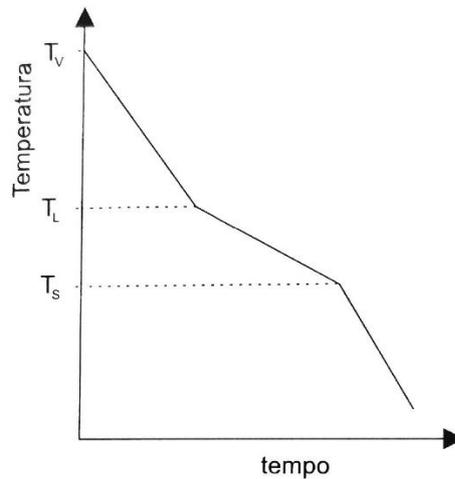
Figura 2 - Curvas de resfriamento: a) com superaquecimento b) com super-resfriamento e liberação de calor latente



Fonte - Adaptado de Garcia, A., 2007

Os exemplos anteriores de solidificação eram para elementos puros, porém há uma grande busca pelo estudo de ligas binárias e terciárias visando obter diferentes características físicas e mecânicas, assim há algumas mudanças que serão ressaltadas. O primeiro ponto é a temperatura de fusão, que devido as diferentes composições químicas e termodinâmicas, passa-se a considerar a temperatura *liquidus* (T_L) que marca o início da solidificação, e o final é dado pela temperatura *solidus* (T_S). Em casos de ligas, o calor latente é liberado de forma gradual ao longo do intervalo de solidificação, e a figura 3 mostra o gráfico de temperatura pelo tempo, desde a temperatura de vazamento até o resfriamento da liga, marcando o início e finalização da solidificação da liga (GOUVEIA, G.L., 2019).

Figura 3 - Perfil de resfriamento de uma liga monofásica



Fonte – Garcia, A., 2007

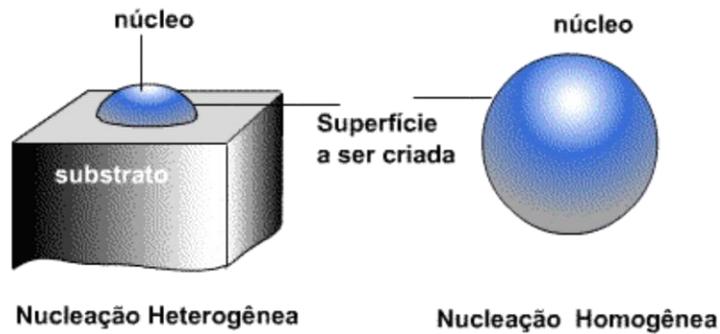
3.2.2. Nucleação e Crescimento do grão

O processo de nucleação é definido pela formação de uma nova fase com contornos bem definidos e posições específicas, que sejam capazes de se separar do meio que o gerou. A nucleação no processo de solidificação é caracterizado pela formação de partículas sólidas envoltas de material no estado líquido, para os metais pode haver o surgimento de regiões de ordenação cristalina de curto alcance, e essas regiões são chamadas de embriões de fase sólida, que são instáveis até certa temperatura abaixo da T_F . A nucleação pode ocorrer de forma homogênea ou heterogênea, dependendo se há agente energético externo, e o crescimento da fase sólida é caracterizado pelo avanço da interface líquido/sólido (GARCIA, A., 2007).

Quando os sólidos são formados no líquido sem nenhum agente externo é chamado nucleação homogênea, e eles possuem forma esférica que é a geometria que possui menor relação superfície/volume e se faz energeticamente mais indicada para o desenvolvimento do embrião de fase sólida homogêneo. A nucleação heterogênea ocorre quando agentes nucleantes externos são adicionados a liga para fazerem o papel de catalisador e agilizarem por meio dessas partículas estranhas o crescimento da fase sólida. Os agentes nucleantes podem ser aditivos, filmes de óxidos, inoculantes e também partículas de impurezas, que serão utilizadas como substrato para a nucleação, sendo mais eficientes aqueles que tiverem o menor ângulo de contato entre a partícula nucleante e o núcleo do sólido que está se formando, assim geometria mais estável é a calota esférica, já que seu crescimento é

feito em cima do plano do substrato. A figura 4 ilustra a diferença entre as nucleações homogêneas e heterogêneas. (GARCIA, A., 2007; SALES, R.C., 2021)

Figura 4 - Nucleação homogênea e heterogênea

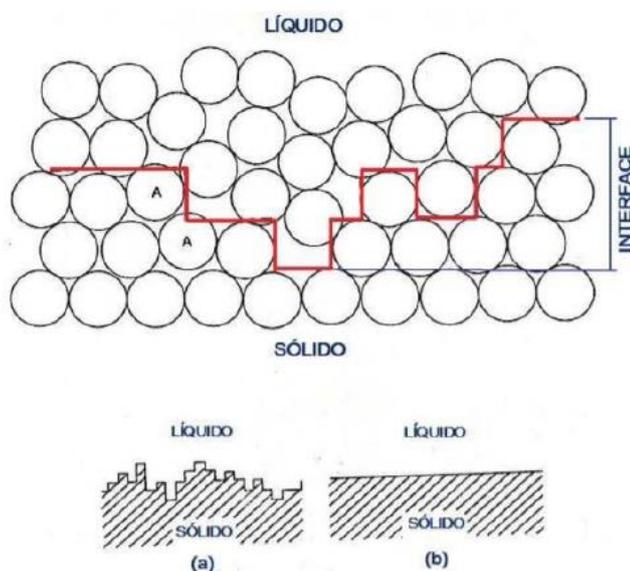


Fonte - CIMM, 2023

As propriedades dos sólidos formados são diretamente regidos pela nucleação, pois o número de grãos e seu tamanho final dependerá do crescimento de um único núcleo estável do líquido, e que crescerá formando a estrutura cristalina de cada grão. Assim, estruturas que precisam ter melhor resistência mecânica devem ter uma maior nucleação de embriões na fase líquida, com a estrutura mais refinada, com possível utilização de agentes nucleantes ou controle do resfriamento com maiores taxas de resfriamento.

No crescimento do sólido, outra fase encontrada é a transição da interface sólido/líquido, que dependerá da facilidade dos átomos se ligarem a interface de crescimento. Elas podem ser separadas como rugosas ou difusas e lisa ou facetada, como é mostrada na figura 5. A interface rugosa ou difusa é caracterizada pelo avanço por meio de uma série de camadas atômicas, em que crescem sem ordem aparente encontrando posições dispersas na interface, até que todo o calor latente seja liberado e todos os átomos tenham encontrado posições no retículo, como mostra a letra a. Já a interface facetada ou lisa exibe uma frente compacta e alinhada, em que haja o preenchimento de uma camada atômica por vez, como mostra a letra b (GARCIA, A., 2007; CANTÉ, M.V., 2009).

Figura 5 - Tipos de interface sólido/líquido, sendo a) rugosa e b) facetada



Fonte – SALES, R.C., 2021

Na solidificação de uma liga há a agregação de um ou mais solutos em um solvente, formando por exemplo soluções binárias, e assim pode-se caracterizar por meio de um coeficiente de distribuição ou redistribuição como está a incorporação desses solutos.

3.2.3. Transferência de calor na solidificação

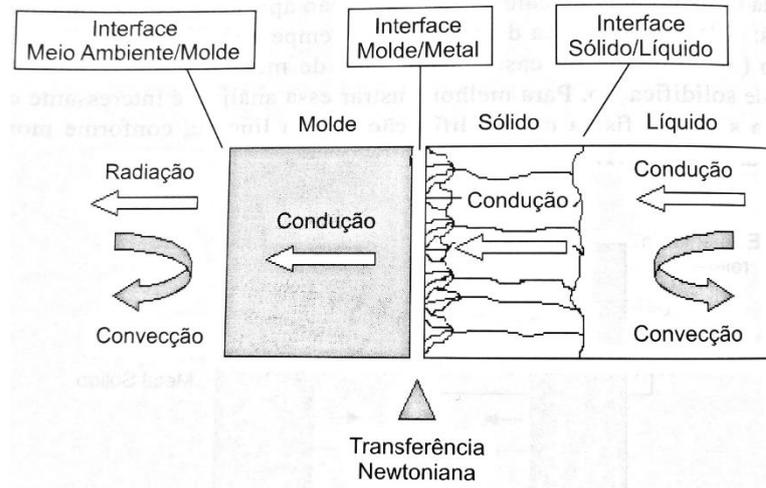
A solidificação na maioria dos processos industriais é realizada por meio do regime transitório, no processo de transferência de calor. Isso significa que a liberação de energia térmica divide a fases sólidas e líquidas, e ela pode ser utilizada para determinar a distribuição de calor no sistema metal/molde e a cinética da reação de solidificação (COUTINHO, M.M., 2018).

Como já foi dito, ao vaziar o metal líquido no molde, ele é vertido a uma temperatura maior que a temperatura de fusão conhecida como superaquecimento (ΔT_v) para que ele possa se adequar corretamente a geometria do molde. O superaquecimento somado ao calor latente liberado na solidificação são transferidos através do metal, da interface metal/molde, do molde/meio ambiente, e em cada uma dessas barreiras ultrapassadas, o calor encontra uma resistência térmica.

A figura 6 representa bem cada uma dessas barreiras em que há a transferência de calor no sistema de solidificação: i) há condução térmica partindo do metal para o molde e do molde para o meio ambiente; ii) transferência newtoniana na interface metal/molde; iii) convecção no metal líquido, e na interface molde/meio

ambiente; iv) e a radiação térmica partindo também da interface molde/ambiente. Cada uma dessas transferências de calor será melhor explicada a seguir, e verificadas se ocorrem do inicial ao final ou se são só transitórias (GARCIA, A., 2007; COUTINHO, M.M., 2018).

Figura 6 - Modos de transferência de calor existentes no sistema de solidificação metal/molde



Fonte - GARCIA, A., 2007

A condução é a forma que o calor é transferido internamente do metal e o molde. Essa transferência é um mecanismo transitório, pois o fluxo de calor e a distribuição das temperaturas é não linear durante a solidificação. Já a convecção são perdas de calor da superfícies externas, como partes do metal que não estejam com isolamento, e do molde ao meio ambiente. O mecanismo da convecção é o que observa-se quando um corpo aquecido se resfria mais rapidamente quando está recebendo correntes de ar, assim ele depende das propriedades do fluido que está em contato, da velocidade do fluido e de sua geometria, e pode ser classificada com convecção natural quando é ocasionada pelo movimento do ar, e forçada quando é realizado por movimentações induzidas (COUTINHO, M.M., 2018; SALES, R.C., 2021).

A radiação é um mecanismo importante principalmente para altas temperaturas, perto do ponto de fusão, associado a perdas de calor para o meio ambiente. Ao contrário da condução e convecção a radiação não precisa de um meio físico para o transporte de calor, e pode ser transferida sob vácuo por radiação eletromagnética. E a transferência newtoniana é conhecida como a resistência térmica ocasionada por uma lacuna entre o material solidificado e molde, essa resistência

pode ser decorrente da diferença entre a afinidade físico-química entre o molde e o metal, molhamento da parede interna, rugosidade, e até mesmo uso de fluidos para facilitar a desmontagem do metal no molde. Assim há uma separação física no sistema metal/molde que juntos com outros fatores como gases aprisionados, a convecção e também a radiação irão interferir nessa transferência de calor, mas que dependerá das circunstâncias encontradas em cada sistema metal/molde ou lingote em que se fará a solidificação (GARCIA, A., 2007; SALES, R.C., 2021).

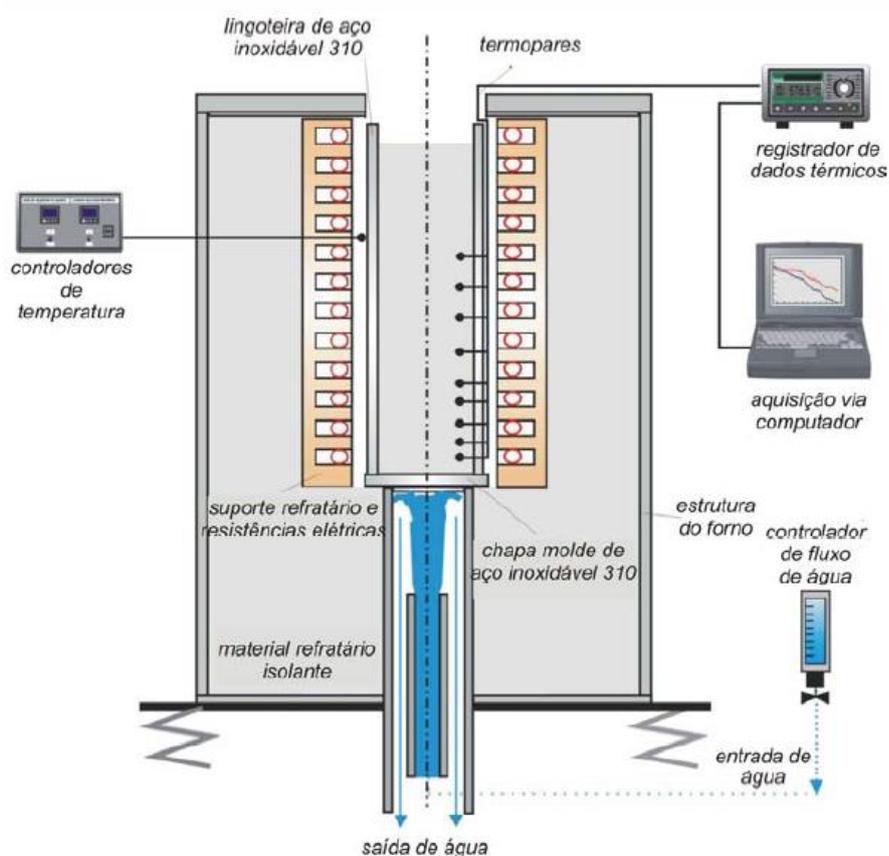
3.2.4. Solidificação unidirecional

A solidificação mais utilizada nos processos industriais é feita por fluxo de calor transitório, pela melhor produtividade e pela possibilidade de se estudar as características finais por meio do fluxo de calor extraído e a passagem da isoterma de solidificação. Por meio desse processo é possível relacionar as variáveis térmicas com as propriedades físico-químicas, características de macro e microestrutura, além da formação de possíveis defeitos, porosidade entre outros. (GARÇÃO, 2018; SALES, R.C., 2021; GOULART, P.R. 2005)

Para a realização da solidificação com fluxo de calor unidirecional é comumente encontrados três dispositivos similares, mudando apenas a direção de solidificação, podendo ser ascendente, descendente e horizontal. Todos os equipamentos utilizados são similares, compostos por uma lingoteira, termopares para controle da temperatura, sistema de arrefecimento, aquisitor de dados e computador para registro do experimento.

Na solidificação ascendente, como mostra a figura 7, o metal fundido será resfriado a partir da base para o topo, no sentido contrário ao da gravidade, assim o peso do material auxilia no contato com a base resfriada. Com isso, também obtém-se um perfil de temperatura crescente quando a solidificação é iniciada, fazendo com que o líquido mais denso esteja junto à interface sólido/líquido, e quando há rejeição de soluto, este forma um líquido interdendrítico que não interfere na estabilidade da solidificação, nem do movimento das interfaces. Outro ponto que vale ser ressaltado é que esse perfil de solidificação crescente ajuda a prevenir correntes convectivas, tanto por diferenças de temperatura quanto por diferença de concentração, e não ter esse tipo de transferência de calor auxilia nas análises experimentais. (BRITO, C. *et al.*, 2015; GOULART, P.R., 2005)

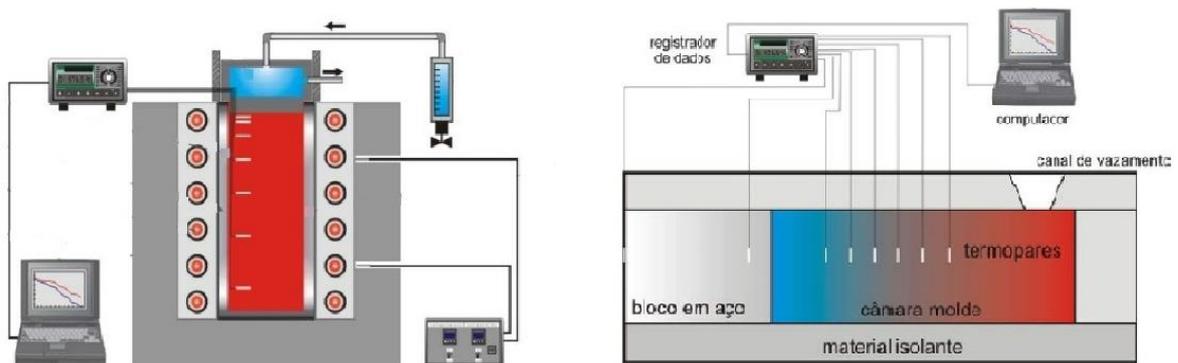
Figura 7 - Dispositivo de solidificação unidirecional ascendente



Fonte - GOULART, P.R., 2005

Para a solidificação descendente é similar a ascendente, porém o arrefecimento é feito de cima para baixo, no sentido da gravidade, e assim há correntes convectivas presentes no processo de solidificação pela base ser isolada termicamente, e o sentido do perfil crescente de temperatura ser descendente. E para a solidificação horizontal, como a refrigeração acontecerá somente por uma das extremidades, pode haver correntes de convecção criadas do vazamento do líquido fundido, durante o resfriamento já que as variáveis térmicas podem não se manter constantes ao longo da seção horizontal, e também por diferenças de massa. A figura 8 mostra os dispositivos descendente e horizontal, respectivamente (SALES, R.C., 2021; BRITO, C. *et al.*, 2015; GOULART, P.R., 2005).

Figura 8 - Dispositivo de solidificação unidirecional descendente e horizontal



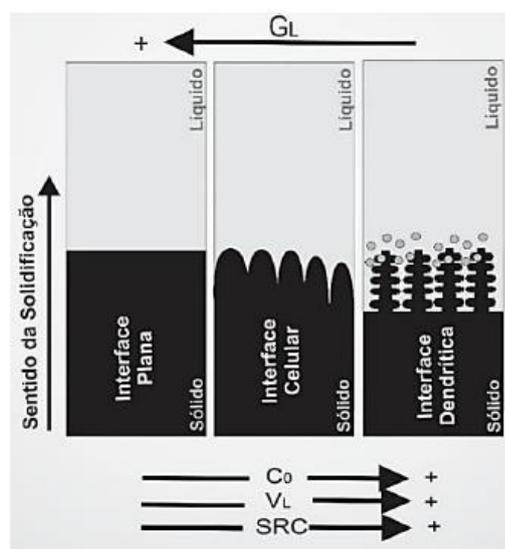
Fonte - Adaptado de GOULART, P.R., 2005

3.3. Variáveis térmicas na solidificação

Na solidificação como já foi dito ocorre um processo de transferência de calor, que pode ocorrer em regime transitório ou regime estacionário, em que a mudança de fase do estado líquido para o sólido acontece por meio do deslocamento de uma fronteira, com liberação de energia térmica separando as fases. Essa liberação de calor deve ser registrada com o objetivo de determinar a distribuição da temperatura no sistema metal/molde em que ele ocorre, e também para calcular a cinética presente na reação de solidificação.

Para essa determinação faz-se necessário ter conhecimento da velocidade de solidificação, do gradiente térmico, e taxa de resfriamento. Porém como foi citado a solidificação pode ocorrer de duas formas, na primeira o regime estacionário a velocidade de solidificação e o gradiente térmico são controlados com condições operacionais e conseguem estabilizar a interface planar. Por outro lado, no regime de extração de calor transitório todas os parâmetros térmicos são interdependentes e assim não os pode controlar durante a solidificação e é necessário analisa-los para entender os processos que ocorrem e saber como eles influenciarão nas estruturas formadas e as propriedades mecânicas apresentados por elas (SALES, R.C., 2021). A figura 9 exemplifica essa diferença na estrutura de solidificação com o sentido em que cada parâmetro térmico influenciará.

Figura 9 - Influência das variáveis térmicas na microestrutura de solidificação

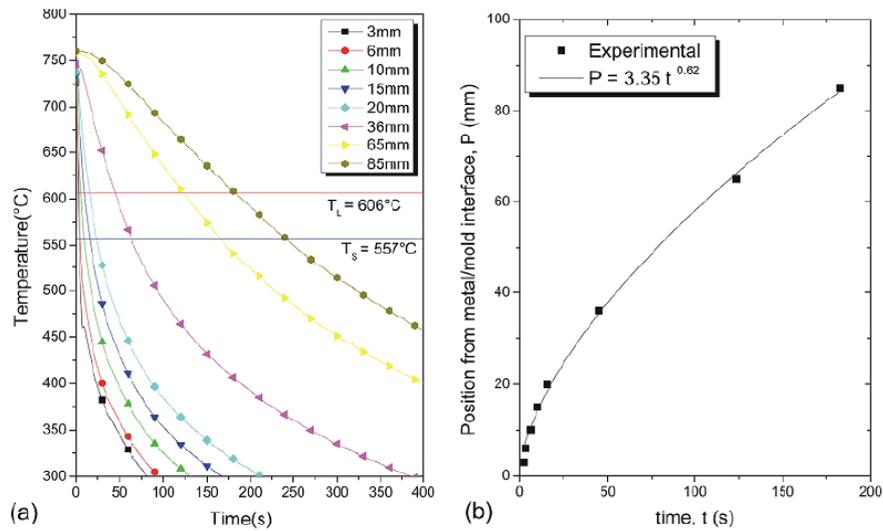


Fonte - Baptista, 2018 apud Sales, 2020

Por ter fundamental importância para a conformação e propriedades físicas, o estudo das condições térmicas tem sido feito para minimizar prejuízos e otimizar ao processo de produção, já que pode-se prever o comportamento mecânico que a peça terá controlando essas variáveis. Porém a determinação desses parâmetros por métodos teóricos exigem métodos numéricos complexos e não lineares, pela liberação de calor que ocorre durante a solidificação. Assim foram desenvolvidos métodos experimentais para se obter os dados durante o processo de resfriamento e determinar os parâmetros desejados (BESKOW, A.B., 2018).

Inicialmente deve-se ter o perfil térmico da solidificação, que através de um gráfico de temperatura versus tempo demonstra o comportamento do metal a cada local que se deseja fazer a aquisição de dados por meio de um termopar. Assim, pode-se obter o tempo através da temperatura que cada local do lingote demorou para se solidificar e com essa informação da passagem da isoterma *liquidus*, sabendo a posição de cada termopar, uma equação da função posição pelo tempo é obtida, na forma $P=f(t)$, e a partir desses dois primeiros gráfico como exemplifica a figura 10, serão calculados os parâmetros térmicos. A seguir serão explicados como cada um deles é obtido e quais informações podem ser concluídas para a solidificação realizada (GOULART, P.R., 2005; SILVA, *et al.*, 2020).

Figura 10 - Perfil térmico e Isoterma de solidificação para liga de Al-7%Si-3%Mg



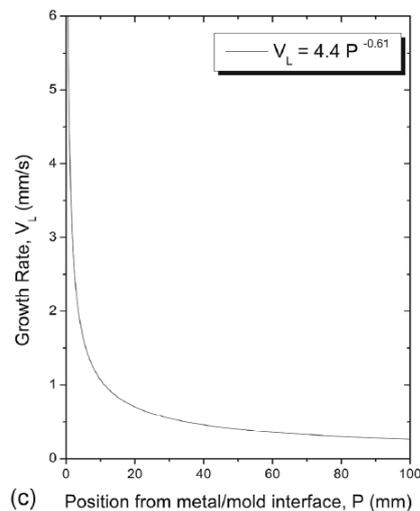
Fonte - Silva et al., 2020

3.3.1. Velocidade da isoterma *liquidus* (V_L)

A velocidade de passagem da isoterma *liquidus* se refere ao deslocamento em função do tempo que a interface sólido/líquido levará para avançar ao longo do lingote. Para obter essa velocidade deve-se derivar a função tempo da passagem da isoterma pelo tempo, como mostra a eq.(3). Assim, a equação nos informará a cada posição qual será a velocidade que a isoterma está passando, a partir da interface metal/molde como mostra a figura 11 (SILVA, et al., 2020).

$$V_L = \frac{dP}{dt} \quad (3)$$

Figura 11 - Velocidade de Solidificação unidirecional para liga Al-7%Si-3%Mg



Fonte - Silva et al., 2020

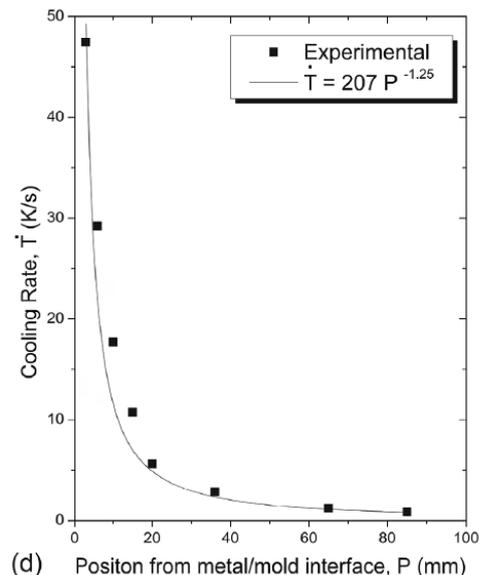
Através do gráfico pode-se perceber que ao longo do processo a velocidade de solidificação irá diminuir para posições mais afastadas da interface metal/molde, e isso é explicado pela resistência térmica que é aumentada a cada camada solidificada, reduzindo a transmissão de energia pelo material (Dantas, P., 2014; SALES, R.C., 2021).

3.3.2. Taxa de resfriamento (\dot{T})

A taxa de resfriamento ou solidificação se refere a diminuição da temperatura em função do tempo, caracterizando assim a quantidade de calor que é extraído em um determinado instante de tempo. Para cada posição do termopar obtém-se através da curva de resfriamento experimental a intersecção da reta de cada temperatura *liquidus*, utilizando-se a temperatura e tempo imediatamente antes e após a T_L consegue-se calcular a taxa de resfriamento pela eq.(4), e a figura 12 exemplifica a forma do gráfico (DANTAS, P., 2014; GOULART, P.R., 2005).

$$\dot{T} = \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad (4)$$

Figura 12 - Gráfico de taxa de resfriamento versus posição



Fonte - SILVA et al., 2020

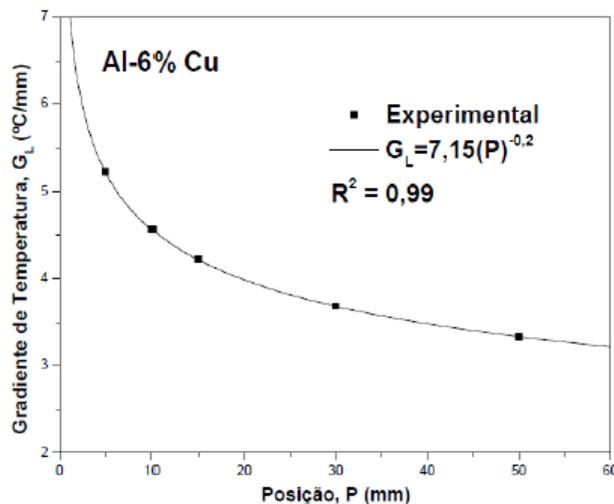
3.3.3. Gradiente térmico G_L

O gradiente térmico de solidificação pode ser definido como a diferença de temperatura entre a fase já solidificada e a fase líquida presente na frente da interface, indicando assim como é a distribuição da temperatura de acordo com o comprimento

da peça. Ele pode ser determinado através da relação das taxas de resfriamento e a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* como mostra a eq.(5). A figura 13 apresenta o perfil de comportamento da curva, que decresce ao longo do tempo, pelo equilíbrio que temperatura alcança no resfriamento (DANTAS, B., 2022; DANTAS, P., 2014; SALES, R.C., 2021).

$$G_L = \frac{\dot{T}}{v_L} \quad (5)$$

Figura 13 - Gráfico de gradiente térmico versus posição

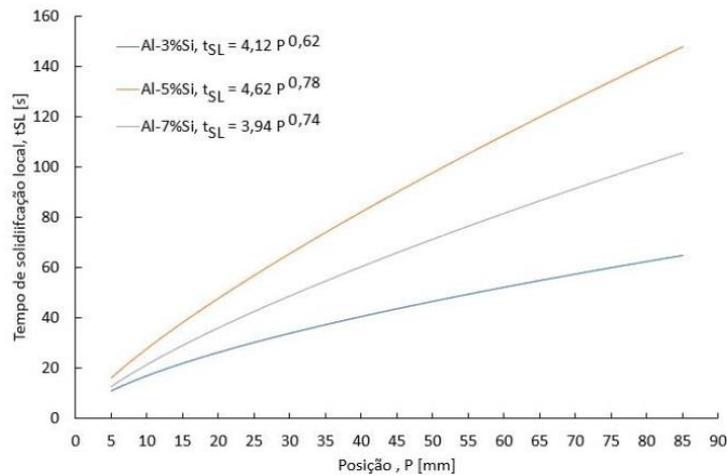


Fonte - DIAS FILHO et al., 2015 apud DANTAS, B., 2022

3.3.4. Tempo de solidificação local

O tempo de solidificação local é dado pela diferença de tempo da passagem da isoterma liquidus e solidus para um determinado ponto. Na solidificação de uma liga, diferente de elementos puros não há uma temperatura de fusão, e sim um intervalo de solidificação definido pela T_L e a T_S . Na figura 14 há a representação de um gráfico de tempo de solidificação local para uma liga de alumínio e silício, com diferentes concentrações de silício (SALES, R.C., 2021; CHRISÓSTIMO, W.B., 2019).

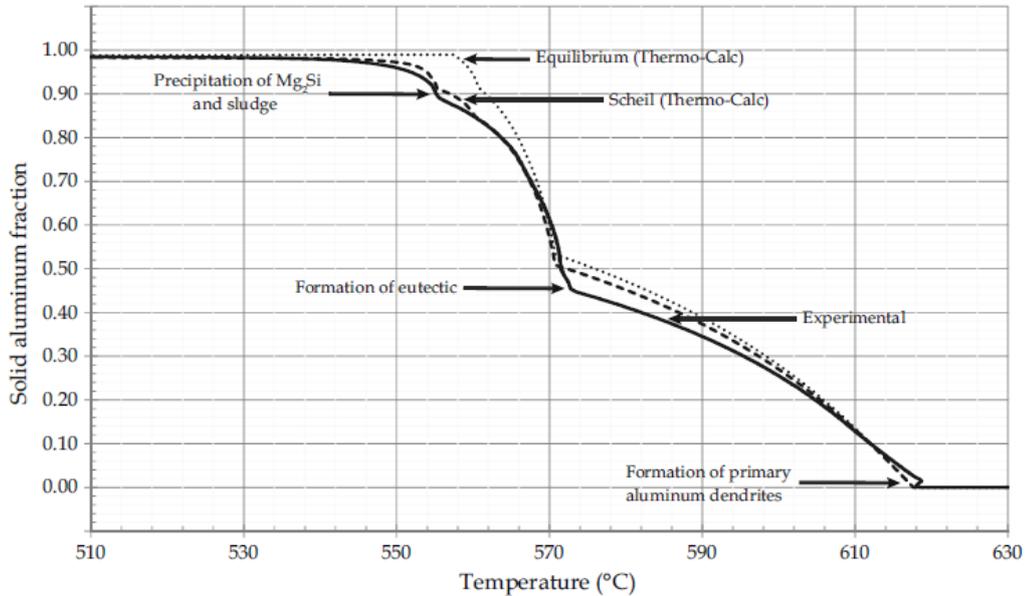
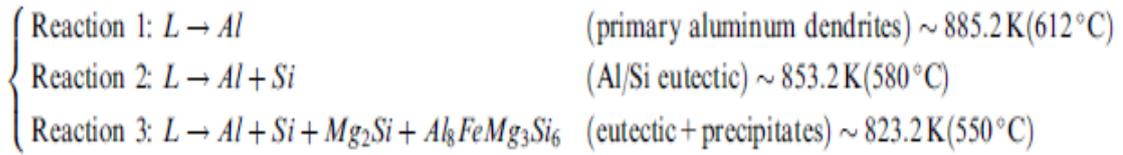
Figura 14 - Tempo de solidificação local para liga alumínio-silício com diferentes concentrações



Fonte - SALES, R.C., 2021

Para as ligas ternárias de alumínio, silício e magnésio, três autores relatam em seus trabalhos perfis térmicos similares que contribuem para a compreensão e comparação dos parâmetros térmicos e suas variáveis. Gol-Kamyabi e Mendez (2015), analisaram a evolução das fases individuais em transformações simultâneas para ligas de alumínio, silício e magnésio, com variações de concentrações e uma abordagem matemática. Eles utilizaram uma liga comercial (Al-7%Si-0,7%Mg) para fazer a variação da concentração de alguns elementos, com dispositivo para simular condições de resfriamento newtonianas. Com taxas de resfriamento de 0,15 a 0,3K/s, e através de um gráfico de fração precipitada por temperatura, os autores plotaram os dados experimentais e os modelos calculados teoricamente por Scheil. Integrando a curva de resfriamento, eles relataram três reações observadas como mostra a figura 15, em que na primeira reação houve a formação de dendritas de alumínio primário, na segunda uma mistura eutética de alumínio e silício, e na terceira a mesma mistura eutética anterior mais a formação de Mg_2Si e de $Al_8FeMg_3Si_6$ (Gol-Kamyabi, A.; Mendez, P., 2015).

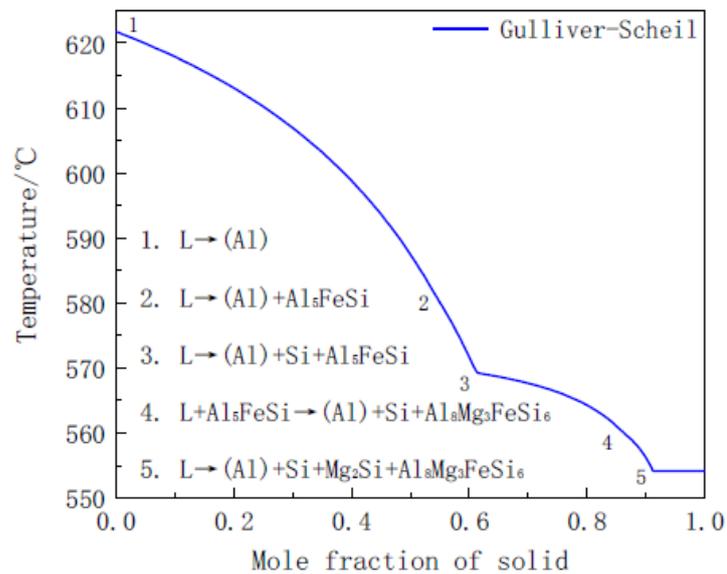
Figura 15 - Gráfico de fração solidificada de alumínio versus temperatura, e as fases formadas durante a solidificação de uma liga comercial A356



Fonte – Adaptada de Gol-Kamyabi e Mendez, 2015

Outro trabalho que teve uma metodologia similar para a quantificação e identificação das fases foi o de Tian *et al.* (2021), que discutiram sobre as fases de formação e evolução da liga Al-5%Si-0,8%Mg com adição de diferentes concentrações de manganês. A título de comparação com o atual trabalho, escolheu-se o gráfico que a liga não possuía Mn, e nele similar ao apresentado por Gol-Kamyabi e Mendez (2015) pôde-se observar o início da solidificação, e as fases formadas durante o mesmo, e como a concentração da liga era diferente obtiveram-se temperaturas um pouco distintas, mas a ocorrência de recalescências ocasionadas pela formação das mesmas fases, como mostra a figura 16.

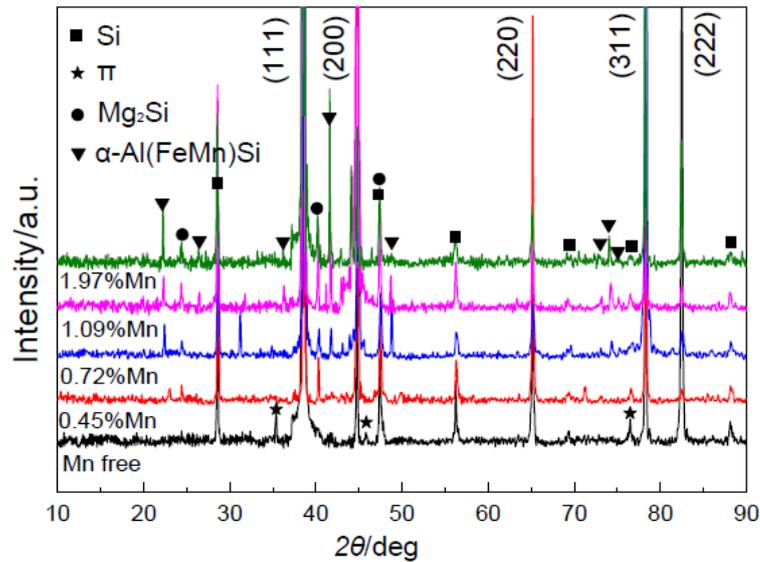
Figura 16 - Curva de solidificação Al-5Si-0,8Mg em condições fora do equilíbrio e calculadas pelo método de Gulliver-Scheil



Fonte - Adaptado de Tian, Ni et al., 2021

E para a confirmação das fases formadas, Tian *et al.* (2021) fizeram a análise por difração de raios x para todas as ligas solidificadas por eles, e compararam como a adição de manganês influenciou nas fases formadas pela liga. Na figura 17 observa-se que as fases previstas por eles estão presentes na liga, e que a adição do manganês diminuiu a formação da fase π ($Al_3Mg_3FeSi_6$), representado por um asterisco na parte inferior do gráfico, em cima dos picos pretos, que se referem a concentração da liga sem adição de manganês, até o ponto de desaparecer alguns picos e favorecer a formação de uma fase α -Al(FeMn)Si, e também aumentou a fase de Mg_2Si . Por razão da sobreposição das perfis de intensidade para várias concentrações a dificultou-se um pouco a visualização da amplitude de cada um dos picos da fase sem manganês, mas pode-se observar que a fase π formada e Mg_2Si se encontram em menor quantidade para a liga solidificada por eles.

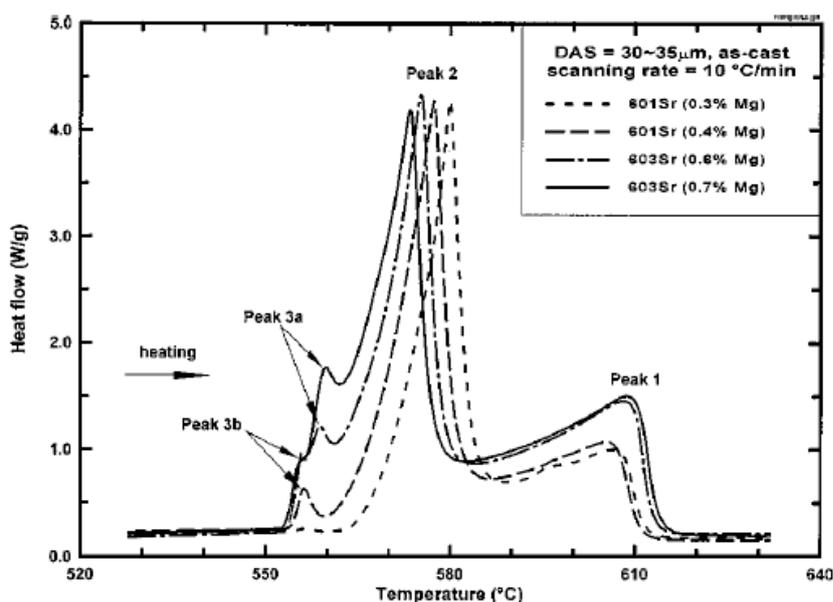
Figura 17 - Padrões de DRX adquiridos para a liga Al-5%Si-0.8%Mg com variação na concentração de Mn de 0 a 1,97%



Fonte – Tian et al., 2021

O terceiro trabalho foi o de Wang e Davidson (2001) que estudaram o comportamento da solidificação e precipitação e também identificaram as fases citadas pelos autores anteriores, mas utilizando-se da técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) para relacionar o calor de reação de cada fase formada, como mostra a figura 18. Na figura percebe-se a presença de quatro picos que representaram a formação das dendritas de alumínio (1), as reações binárias eutéticas do silício e alumínio (2), e os dois menores foram chamados de picos das fases em menor quantidade (3a e 3b), que referem-se as fases de Mg_2Si e $Al_8Mg_3FeSi_6$. Esses dois últimos picos foram explicados baseados na concentração de magnésio da liga, pois nas menores concentrações, abaixo de 0,4% de Mg observou-se apenas um pico 3, e acima disso, os dois picos eram visíveis.

Figura 18 - Curvas de DSC para diferentes concentrações de magnésio



Fonte - Adaptado de Wang e Davidson, 2001

Outra relação feita por Wang e Davidson (2001) foi que aumentando a concentração de magnésio, diminuíram-se as temperaturas *liquidus* e de formação binária eutética de Al e Si. Segundo eles, ligas ternárias com mais de 5% de Mg podem ter uma queda de cerca de 23°C na formação das fases menores, e com isso, a diferença de temperatura encontrada entre os trabalhos pode ocorrer por conta dessa variação nas concentração das ligas analisadas.

3.4. Macroestrutura de solidificação

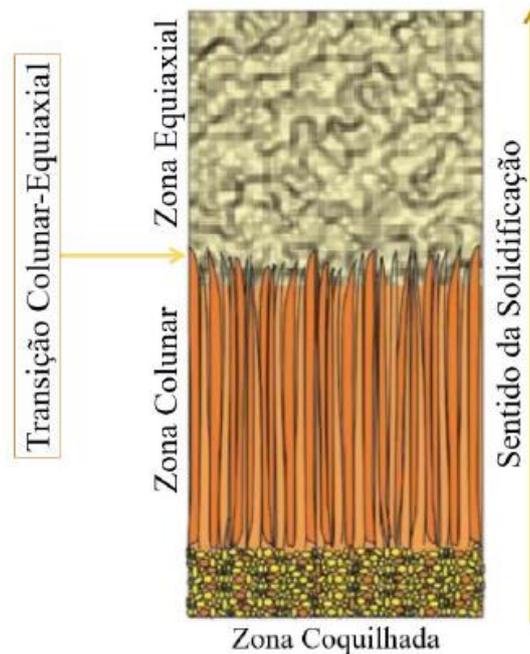
Como foi discutido, a solidificação de um metal por meio de um lingote envolve diversos tipos de troca de calor no sistema metal/molde, e isso envolve diretamente a macroestrutura que será desenvolvida e as propriedades mecânicas que ele apresentará (CANTÉ, M.V., 2009).

O vazamento do metal líquido para a solidificação em lingoteiras pode gerar três tipos característicos de macroestrutura, de acordo com as condições locais de resfriamento que esse metal se solidifica. Essa macroestrutura pode ser separada em zonas, atribuindo-as os nomes de zona coquilhada, colunar e equiaxial, podendo serem observadas a olhos nu, ou com o uso de instrumento óptico de até 10 vezes o aumento (GARCIA, A., 2007).

Outra diferença observada na formação da macroestrutura é que metais puros tendem a ter estruturas exclusivamente colunares por todo seu crescimento, e ligas

com dois ou mais solutos podem apresentar transições da zona colunar para equiaxial (CANTÉ, M.V., 2009). A figura 19 exibe um lingote apresentando as três zonas de macroestrutura, e nas seções seguintes serão explicadas as condições necessárias para o desenvolvimento de cada uma delas (GARCIA, A., 2007).

Figura 19 - Representação de macroestrutura apresentando as zonas coquilhadas, colunares e equiaxial



Fonte - Cruz, 2008

3.4.1. Zona coquilhada

Quando a solidificação do metal ocorre de maneira abrupta, com orientação aleatória e formação de pequenos grãos cristalinos nas paredes do molde, atribui-se a nomenclatura de zona coquilhada, e a espessura dessa zona irá depender da temperatura de vazamento e das condições do molde. Para casos que o metal líquido está perto da temperatura *liquidus* e o molde frio, pode haver a formação de uma grande zona, pela alta taxa de resfriamento. Quando a temperatura está com alto grau de superaquecimento, há a formação de uma pequena zona coquilhada, pela dificuldade de resfriamento abaixo da temperatura de nucleação. E quando o vazamento é realizado em um molde pré-aquecido, a zona coquilhada pode ser muito pequena, a ponto de não ser observada, ou até mesmo não existir (GARCIA, A., 2007; SALES, R.C., 2021).

3.4.2. Zona colunar

A zona colunar caracteriza-se por grãos alongados, podendo ser formados após os grãos coquilhados por meio do crescimento seletivo e preferencial. O crescimento desses grãos ocorrem paralelamente a direção do fluxo de extração de calor, e impede o crescimento dos demais grãos coquilhados formados nas extremidades, pois no centro da lingoteira a temperatura encontra-se maior, e com isso não há a formação dos primeiros grãos no interior, somente com a gradual perda de calor no processo de resfriamento. Os grãos formados possuem dimensão maior do que nas outras zonas e apresentam direções cristalográficas paralelas a extração de calor (CANTÉ, M.V., 2009; DANTAS, P., 2014; GARCIA, A., 2007).

3.4.3. Zona equiaxial

O surgimento da zona equiaxial ocorre pelo super-resfriamento do líquido no interior do lingote, que pode ser gerado tanto por efeito térmico como constitucional. Assim os grãos retornam com o crescimento de forma aleatória, porém maiores que os grãos coquilhados, e essa nucleação ocorre em temperaturas abaixo da *liquidus*, impedindo o crescimento dos grãos da zona colunar. A zona equiaxial central, que ocorre no centro do lingote, costuma acontecer em grandes moldes que possuam perda de calor na forma de radiação em níveis apreciáveis e também em processos de fundição (BESKOW, A.B., 2008; GARCIA, A., 2007).

3.4.4. Transição colunar-equiaxial (TCE)

Como foi visto, dependendo da composição e dos parâmetros térmicos é possível ter um lingote somente com zona colunar, equiaxial ou ambos, e a determinação dos mecanismos que geram essa transição é muito importante para análise e projeção das propriedades mecânicas que o produto será adequado. Essa estrutura mista é dita complexa, e ocorre quando os grão equiaxiais conseguem se nuclear a frente da interface do crescimento colunar, o que gera a transição dos modos de crescimento (DANTAS, P., 2014; GOMES, L.G. *et al.*, 2010).

Alguns fatores que podem justificar e influenciar a TCE são: i) superaquecimento – pode evitar a formação da zona equiaxial, ou somente retardar sua formação, pelo favorecimento do crescimentos dos grãos colunares, assim como o pré-aquecimento do molde podendo ter efeito similar; ii) transferência de calor na interface metal/molde – o coeficiente de transferência de calor também pode retardar

a transição, fazendo-a ocorrer mais ao longo do lingote; iii) velocidade de solidificação – quanto maior a taxa de resfriamento e o gradiente térmico mais favorecido será o crescimento da zona colunar; iv) teor de soluto na composição química – a concentração de soluto irá favorecer a TCE, e pode até impedir a formação da zona colunar, mas os parâmetros térmicos também devem ser avaliados nesses casos; v) convecção no metal líquido – quanto maior a convecção existente, mais a formação da zona equiaxial será favorecida; vi) tamanho do molde – quanto maior a largura interna do lingote, a estrutura colunar será menos favorecida pela perda de calor na forma de radiação (CANTÉ, M.V., 2009; BESKOW, A.B., 2008).

Alguns trabalhos da literatura que discutem a TCE apresentam algumas discordâncias quanto as razões que podem gerar um deslocamento na região de transição, como por exemplo Sales (2021) e Peres *et al.* (2004). Ambos realizam solidificação direcional ascendente de ligas binárias de alumínio e silício com variação de concentração similares, mas há uma divergência de resultado, em que Sales consegue observar a TCE variando de acordo com a concentração de silício adicionado a liga, enquanto Peres *et al.*(2004) também realizam experimento em que há a variação de concentração, porém não é possível atribuir o acréscimo de soluto a deslocamento da TCE como mostram as figuras 20, 21 e 22. Pelos dados mostrados é possível observar que os parâmetros de solidificação foram similares entre, e com isso é necessário que outros trabalhos investiguem melhor essa relação da TCE, por ser um fenômeno complicado, envolvendo múltiplas variáveis e com resultados discrepantes entre si (PERES, M.D. *et al.*, 2004; SALES, R.C., 2021)

Figura 20 - Parâmetros de resfriamento de acordo com a posição e composição da liga de Al-Si para Sales

Sistemas	Posição da TCE (mm)	Velocidade da Temperatura <i>liquidus</i> (mm/s)	Gradiente térmico (°C/mm)	Taxa de Resfriamento (°C/s)
Al-3%Si	130	0,35	1,36	0,64
Al-5%Si	121	0,26	1,02	0,26
Al-7%Si	≈110	0,26	0,56	0,27

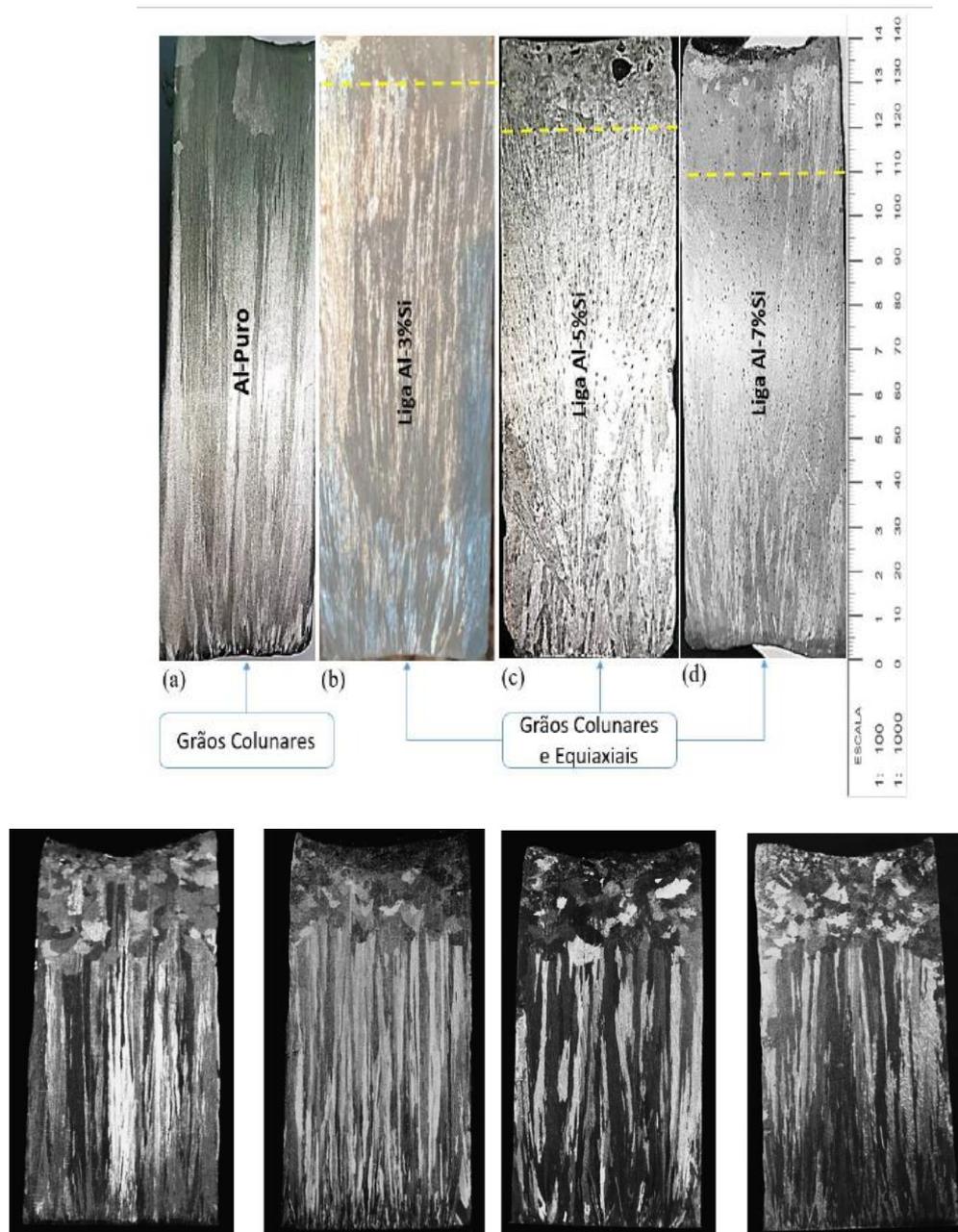
Fonte - SALES, R.C., 2021

Figura 21 - Parâmetros de resfriamento de acordo com a posição e composição da liga de Al-Si para Sales e Peres, respectivamente

Alloys	CET position (mm)	Tip growth rate, experimental (mm/s)	Temperature gradient, experimental (K/mm)	Tip cooling rate, Experimental (K/s)
Al-3 wt.% Si	94	0.50	0.32	0.16
Al-5 wt.% Si	95	0.44	0.34	0.15
Al-7 wt.% Si	95	0.45	0.33	0.15
Al-9 wt.% Si	97	0.39	0.52	0.20

Fonte - Peres, et al., 2004

Figura 22 - Macroestruturas reveladas por Sales e Peres, respectivamente

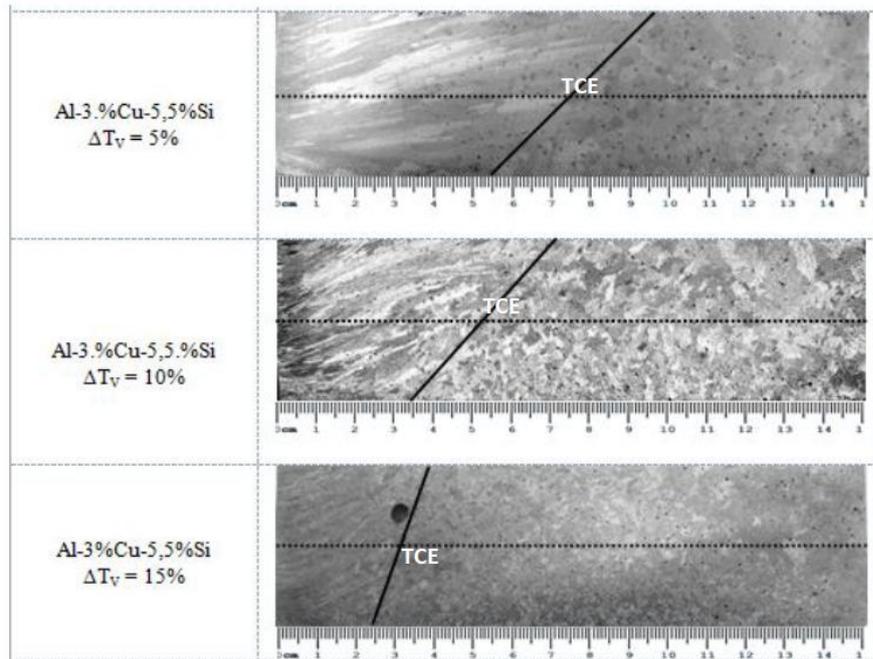


Fonte - Adaptado de Peres, et al., 2004 e Sales, R.C., 2021

Goulart (2005) e Reyes (2016) também apresentam resultados divergentes da macroestrutura esperada para ligas binária de Al-Si, sendo que Goulart realizou a solidificação horizontal também com fluxo de calor transitório e ao analisar a macroestrutura de duas composições diferente, mas com valor próximo de taxa de resfriamento percebeu que a TCE variou de uma transição brusca para outra ocorrendo em uma faixa da região. Enquanto Reyes através de uma variação de superaquecimento com solidificação unidirecional ascendente, obteve grãos equiaxiais por toda a extensão do lingote (GOULART, P.R., 2015; REYES, R.A.V., 2016).

Para ligas ternárias, há menos artigos que discutem sobre a formação macroestrutural de ligas, e três trabalhos consultados demonstram que os parâmetros térmicos influenciam nas estruturas de solidificação como mostram Silva *et al.* (2020), Brito *et al.* (2015) e Gomes (2010). A liga de Gomes era composta de Al-3%Cu-5,5%Si e na caracterização macroestrutural ele utilizou três ensaios variando a temperatura de superaquecimento de 5 a 15%, e nelas o lingote que possuía o menor superaquecimento teve a maior velocidade de deslocamento da isoterma, e com isso a estrutura colunar se apresenta maior nesse primeiro ensaio do que nos outros, apesar de terem uma maior temperatura de superaquecimento como mostra a figura 23.

Figura 23 - Macroestruturas da liga Al-3%Cu-5,5%Si com variações no superaquecimento e suas leis experimentais obtidas em casa ensaio

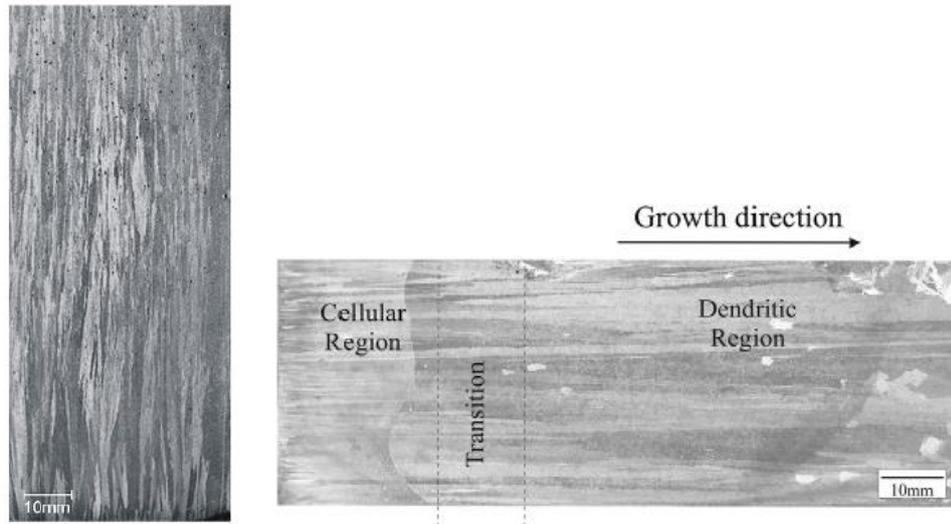


Ligas	ΔT_V [%]	Leis experimentais obtidas			
Al-3.%Cu-5.5.%Si (Deste trabalho)	5	$P = 1.9(t)^{0.83}$	$V_L = 1.8(P)^{-0.20}$	$T_R = 490(P)^{-1.14}$	$G_L = 272(P)^{-0.94}$
	10	$P = 1.1(t)^{0.76}$	$V_L = 0.9(P)^{-0.32}$	$T_R = 1639(P)^{-2.11}$	$G_L = 1821(P)^{-1.79}$
	15				

Fonte - Adaptado de Gomes, 2010

E Silva *et al.* (2020) e Brito *et al.* (2015), ambos com ligas ternárias de alumínio, silício e magnésio, e através da solidificação ascendente com fluxo de calor transitório alcançaram uma estrutura totalmente colunar como mostra a figura 24. A composição da liga apresentava composições diferentes de cada elemento, sendo a composição de Silva Al-7%Si-3%Mg, e de Brito Al-3%Mg-1%Si. Além da composição com os mesmo elementos, ambos apresentaram altas taxas de resfriamento, o que segundo a literatura favorece a formação de grãos colunares e podem até suprimir a formação dos equiaxiais, que foi o caso de ambas as ligas solidificadas.

Figura 24 - Macroestrutura colunar obtida pelo resfriamento ascendente unidirecional da liga Al-7%Si-3%Mg e Al-3%Mg-1%Si com altas taxas de resfriamento



Fonte - Adaptado de Silva et al., 2020; Brito, C. et al., 2015

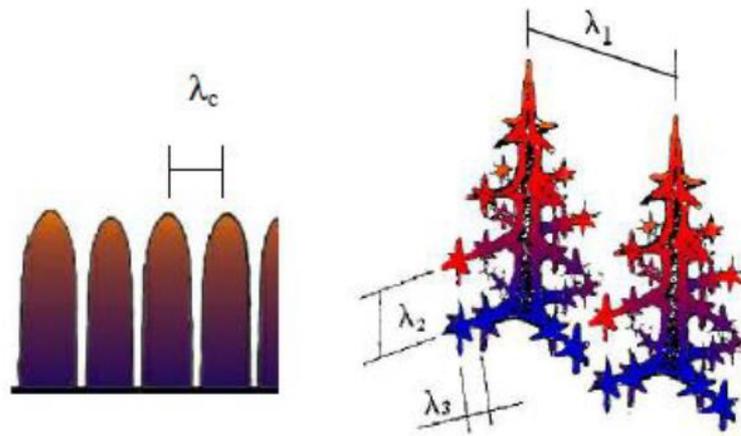
3.5. Microestrutura de solidificação

As microestruturas apresentadas por ligas estão intimamente ligadas com a forma de evolução da interface sólido/líquido durante sua solidificação. Os metais puros costumam apresentar formas planas, enquanto as ligas podem variar de estruturas celulares a dendríticas como a figura 15 mostrou, em que os parâmetros térmicos do sistema influenciam diretamente em sua formação (GOULART, P.R., 2015).

Durante a solidificação o soluto ou o solvente pode ser segregados dependendo de sua concentração na interface, o que gera uma distribuição não uniforme no líquido a frente da interface, e esse acúmulo ocasiona um fenômeno que favorece a nucleação e gera uma instabilidade gradativa chamado de super-resfriamento constitucional (SRC). Assim, quanto maior o SRC, a velocidade de deslocamento da interface e a concentração de soluto, maior será a tendência dessa microestrutura crescer de forma dendrítica, o crescimento das dendritas primárias ocorrem na direção próximas ao fluxo de calor, e com a rejeição de soluto aparecem os braços secundários em direções perpendiculares aos primários. Para ligas diluídas e com pequenas quantidades de SRC, é iniciado o processo de instabilização na interface e criada uma morfologia celular, nesse processo o SRC é suficiente apenas para manter a força motriz do crescimento, e com isso não é evoluído para a estrutura dendrítica (GOULART, P.R., 2015).

O crescimento da morfologia gera espaços entre as formações das células, e as ramificações das dendritas, e esses são chamados espaçamentos intercelulares e interdendríticos como mostra a figura 25, em que nela são representados os espaçamentos celulares por λ_c e os espaçamentos dendríticos primários, secundários e terciários por λ_1 , λ_2 e λ_3 .

Figura 25 - Representação do espaçamento celular e dendrítico



Fonte - SILVA, et al., 2020

Os espaçamentos celulares e dendríticos menores apresentam a distribuição da segregação mais uniforme entre as ramificações, enquanto os que possuem maiores tamanhos são mais difíceis de se alcançar a homogeneização da composição química, podendo ser necessário várias horas de tratamento térmico. Essa redução dos espaçamentos se faz necessária para atingir menores espaçamentos, que está diretamente ligado as melhores propriedades mecânicas da liga (GOULART, P.R., 2015; SILVA, et al., 2020).

3.6. Anodização

Uma das técnicas mais utilizadas para acabamentos e recobrimentos de superfície de alumínio e suas ligas tem sido a anodização eletroquímica, em que nela é possível melhorar a resistência do material a corrosão, dureza e a obter novos nanomateriais (BENEA, L. et al., 2022; RHEIMA, A.M. et al., 2023). Algumas soluções comuns para a anodização do alumínio são os ácidos: oxálicos, sulfúricos e fosfórico; em que as camadas criadas dão características de superhidrofobicidade ou superhidrofilicidade. Ao se executar a anodização, este é um processo de dissolução desigual dos ácidos, assim não é possível controlar com precisão a morfologia das nanofibras de alumínio formadas (Nakajima, D. et al., 2019).

No processo de anodização as nanofibras são sintetizadas através da dissolução química da alumina porosa presente na superfície da liga de alumínio, e que com o tempo e tensão aplicados originam uma superfície revestida de nanofibras de óxido de alumínio (Al_2O_3). Os parâmetros utilizados na anodização, como o tipo de eletrólito, tempo e tensão influenciam diretamente nas características, espessura e tamanho da camada obtida (BENEA, L. *et al.*, 2022).

Um detalhe importante a se destacar é que ao contrário de outros processos feito com o alumínio como revestimento em pó ou tinta, que são camadas separadas, na anodização ela faz parte do alumínio, sendo assim o óxido acaba tendo uma superfície maior que o próprio substrato. Essa é uma das principais razões para o aprimoramento das propriedades mecânicas do material (BENEA, L. *et al.*, 2022).

A estrutura formada pelas camadas de alumina anódica porosa é considerada um conjunto de células hexagonais compactadas, que possuem sua cavidade centrada no centro de uma célula. Cada camada cresce dentro de um estado estacionário, em que há o equilíbrio dinâmico entre as velocidades de crescimento da camada e da taxa de dissolução da superfície do alumínio. Assim, a densidade de corrente anódica permanece aproximadamente constante, por ser executado em potencial constante (RHEIMA, A.M. *et al.*, 2023).

Ao que se refere as reações ocorridas durante a anodização, inicia-se com a liberação de íons hidróxido na solução eletrolítica, pela decomposição da molécula de água como mostra a eq.(6) (RHEIMA, A.M. *et al.*, 2023).



Como a anodização do alumínio é feita em meio ácido, há a formação de uma camada de óxido amorfa como mostra a eq.(8), eq.(9) e a eq.(10). Há também a formação do superóxido O^{2-} na interface óxido-eletrólito, que auxilia na adsorção dos íons OH^- , o que acarreta em que quanto mais moléculas água a se decomponem quanto na reação da água com íons adsorvidos (RHEIMA, A.M. *et al.*, 2023).



Durante a anodização, uma das reações mais importantes é a ionização do alumínio, mostrado na eq.(11), que deixará ele disponível para interação com o oxigênio e para formação do óxido de alumínio, que constituem as camadas de nanotubos. Dependendo do eletrólito utilizado, o comportamento do íons de oxigênio podem ser

distintos próximo da fronteira óxido-metal, como mostra a eq.(12) e a eq.(13). Devido a presença de impurezas, há a formação de bolhas de oxigênio como mostra a eq.(14), e essas bolhas são responsáveis pelo caráter poroso das camadas de alumina formada (RHEIMA, A.M. *et al.*, 2023).

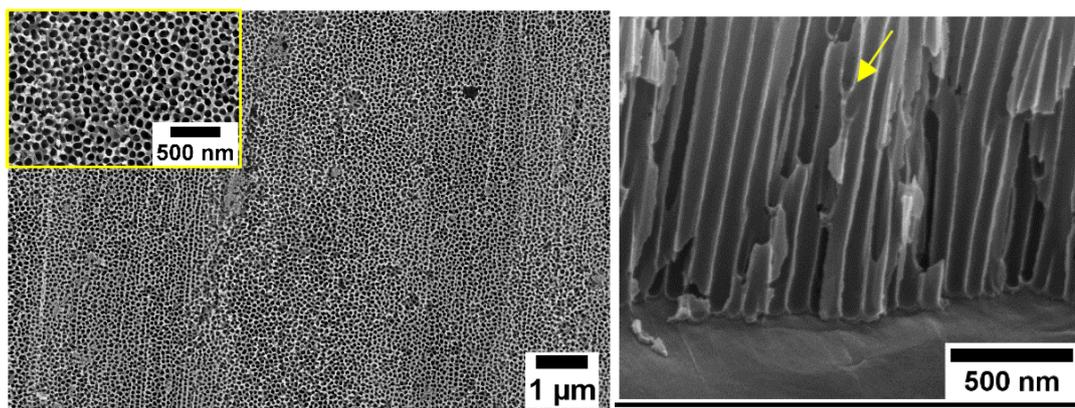


A estrutura e as propriedades do óxido formado nas camadas de nanotubos são dependentes do tipo de eletrólito utilizado no processo de anodização. As propriedades mecânicas como estabilidade, rigidez e resistência a abrasão são afetadas diretamente pelo comportamento dos ânions. Uma escala de força dos ácidos foi feita em que a espessura da camada interna aumenta de acordo com o aumento da força dos ácidos, sendo ela: $\text{H}_2\text{SO}_4 < \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 < \text{H}_3\text{PO}_4 < \text{H}_2\text{CrO}_4$ (BELAUD, C. *et al.*, 2020; RHEIMA, A.M. *et al.*, 2023).

Belaud *et al.* (2020) em seu artigo discutem a utilização de nanotubos de óxido de alumínio em superfícies icéfóbicas para aplicação aeroespacial. Eles partem de uma liga de alumínio e cobre 2024, geralmente utilizada em peças aeroespaciais e fazem o crescimento de nanotubos partindo de duas soluções ácidas, que são o ácido oxálico e o ácido sulfúrico, e utilizando diferentes parâmetros para comparar seu resultados e desempenhos, e também fizeram um pós tratamento de aumento dos poros.

Testes de adesão do gelo e molhabilidade em baixa velocidade foram executados nas amostras, e as que apresentaram melhor desempenho para as características procuradas foram as amostra anodizada em ácido oxálico 0,3M com tensão aplicada de 40V em temperatura ambiente por 10 min, apresentou superfície mais homogênea e densa, propriedades repelentes de gelo promissoras, diâmetro dos poros dentro do esperado, espessura de 1 μm , tempo inferior a 30 min e ser uma técnica segura e fácil para operadores realizarem. A figura 26 mostra a imagem superior e transversal da amostra obtida em seus ensaios (BELAUD, C. *et al.*, 2020).

Figura 26 - Visão superior e seção transversal da amostra OA-5 anodizada com ácido oxálico



Fonte - Adaptada de Belaud, C. et al., 2020

Rheima *et al.* (2023) discutem em seu artigo de revisão como a variação de parâmetros e condições de anodização influenciam nas propriedades geométricas da alumina porosa formada. Diferentes potenciais aplicados, temperatura e a concentração da solução eletrolítica são capazes de chegar a estrutura com as características distintas. A relação obtida para o potencial é que quanto maior a tensão utilizada, maior será a distância entre os poros; para a temperatura, o seu aumento tem efeito diretamente proporcional ao aumento do diâmetro dos poros, na grossura das paredes formadas, na porosidade e na densidade das cavidades, enquanto para a distância entre os poros e a grossura da camada de barreira não possuem efeito direto; já para o tipo de eletrólito, o ácido sulfúrico que é classificado como um dos mais fracos gera maior densidade de cavidades, enquanto que para os ácidos fortes a camada de óxido produzida será mais porosa (RHEIMA, A.M. *et al.*, 2023).

Além disso, o tipo de eletrólitos penetrados nas paredes do óxido e sua distribuição durante sua anodização também são determinantes para as características da camada porosa, sendo responsáveis por afetar as propriedades mecânicas, como a estabilidade e a resistência a abrasão (RHEIMA, A.M. *et al.*, 2023).

3.7. Molhabilidade

Recentemente, uma característica que tem sido investigada nas superfícies de ligas de alumínio são sua afinidade com a água. Existem superfícies que apresentam propriedades hidrofílicas e hidrofóbicas sendo cada uma delas interessante para diferentes propósitos, como proteção contra gelo, corrosão e para troca de calor (NAKAJIMA, D. *et al.*, 2019). Um dos métodos mais robusto e simples para se verificar essa interação do líquido com o sólido, é pela medição do ângulo de contato de uma

gota de água (*Contact Angle – CA*) com a superfície do material. Altos valores de CA tratam-se de gotas com formato esférico e que molham parcialmente a superfície do material, sendo chamados de hidrofóbicos por repelir a água; já em casos com valores baixos, a gota toma uma forma mais achatada, se espalhando mais na superfície, e conseqüentemente molhando mais a superfície ocupada, sendo chamados hidrofílicos por sua afinidade com a água (KHAJAVIAN, E. *et al.*, 2022; RODRIGUES, S.P. *et al.*, 2017).

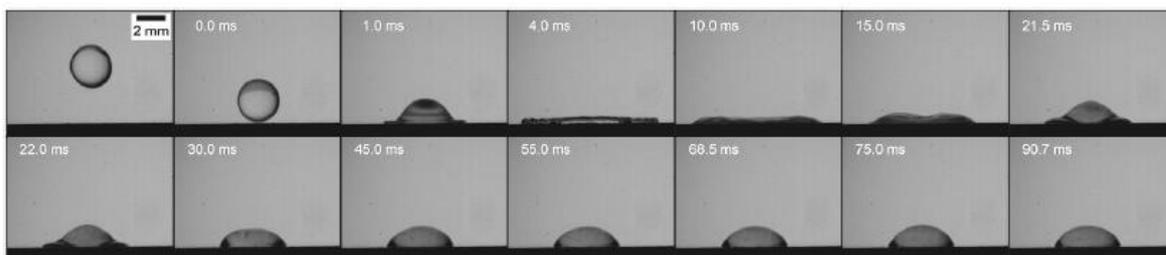
Para discussão dos resultados são adotados dois modelos principais, sendo eles de Wenzel e Cassie-Baxter. O primeiro modelo de Wenzel é utilizado para superfícies que possa se assumir homogeneidade química, em que assim a rugosidade será o fator determinante para a molhabilidade, o líquido se espalhará pela superfície caso o ângulo encontrado for menor que 90°, ou ele será repelido caso o ângulo seja maior que 90°. Enquanto o modelo de Cassie-Baxter, utiliza-se para superfícies heterogêneas, e nele tanto a rugosidade, quanto a energia superficial são levadas em conta para se determinar a molhabilidade (KHAJAVIAN, E. *et al.*, 2022; RODRIGUES, S.P. *et al.*, 2017).

Ao se inspirar na natureza, cientistas utilizaram a flor de lótus, que possui uma estrutura biomimética que combina propriedades repelentes, em que as gotículas de água assumem uma forma esférica e deslizam para fora da planta. Utilizando dessa combinação de morfologia e química da superfície, vários métodos foram desenvolvidos para dar essas características repelentes as ligas metálicas e melhorar o revestimento das ligas de alumínio. Alguns deles foram: aplicação de polímeros, processamento a laser, oxidação de micro-arco, revestimentos, dentre outro; porém esses métodos não são ideais por serem prejudiciais ao meio ambiente e ao operador, possuírem altos custos, longos tempos para aplicação e problemas em execução em grandes escalas. Mas para o caso do alumínio e suas ligas, que já forma uma camada de óxido de alumínio em contato com ar, para proteger da oxidação, objetivou-se aumentar essa camada de óxido, para proteger contra corrosão local em ambientes ácidos ou alcalinos, dando um caráter mais hidrofóbico para as superfícies (KHAJAVIAN, E. *et al.*, 2022; RODRIGUES, S.P. *et al.*, 2017).

Belaud *et al.* (2020) em seu artigo realizaram o ensaio de molhabilidade dinâmico das superfícies por impactos de queda em baixa velocidade, comparando os resultados obtidos na liga sem revestimentos, e na liga anodizada por ácido oxálico e ácido sulfúrico com posterior tratamento para aumento dos poros. A figura 27 mostra

de acordo com o tempo, o comportamento de uma gota na superfície do alumínio sem tratamento. No trabalho ele analisa três amostras: uma liga sem tratamento, o ângulo encontrado foi de 68° que caracteriza uma superfície hidrofílica; uma superfície tratada com ácido sulfúrico; e outra tratada com ácido oxálico. Essas duas últimas superfícies apresentam uma fase de espalhamento e recuo, em que a gota se projeta para cima e há a quebra durante o recuo, o que forma gotículas satélites menores. A partir dessas gotículas satélite reportadas percebe-se que a liga tratada com ácido sulfúrico possui características mais repelentes, o que geram menores velocidades causadas por bolsas de ar que resultam no estado Cassie-Baxter mais estável. E assim, pelo ácido oxálico possuir maior área, há uma maior interação, maior adesão, entre a gota e a superfície do metal (BELAUD, C. *et al.*, 2020).

Figura 27 - Gota de água impactando a aprox. 1,4 m/s na liga de referência AA2024 (a), superfície tratada com H_2SO_4 - SA-2 (b) e $C_2H_2O_4$ - OA-5(c)



Fonte – Adaptada de BELAUD, C. *et al.*, 2020

3.8. Corrosão

A corrosão pode ser definida como um processo que causa a deterioração de um metal ou ligas por interações químicas ou eletroquímicas, por meio de uma reação em que um estado não metálico e de menor energia é alcançado, perdendo assim as propriedades mecânicas características, como ductilidade, elasticidade e resistência. A microestrutura do metal influencia no tipo de células eletroquímicas que são favorecidas, como a presença de impurezas, segregação e presença de fases secundárias. O processo de corrosão é em geral espontâneo e gera produtos de corrosão, passivantes ou não, e a liberação de energia (ARAÚJO, *et al.*, 2022; GENTIL, 1996; SILVA, R.N.; GONÇALVES, R.P., 2012).

O alumínio é um metal com boa resistência à corrosão devida a película de óxido de alumínio (Al_2O_3) formado em sua superfície quando exposto ao ar ou a um processo de anodização. Entretanto, quando há a presença de poluentes ácidos, como ácido clorídrico, ocorre a solubilização da camada de óxido, e do alumínio

formando cloreto de alumínio ($AlCl_3$) e também em caráter muito básico, o óxido é atacado formando aluminato (GENTIL, V., 1996).

Como dito nas seções anteriores, o alumínio puro não consegue alcançar as propriedades mecânicas requeridas para o uso na indústria, e a formação de ligas é uma alternativa para melhorar essas propriedades. Mas quando se considera a corrosão deve-se atentar a presença de alguns elementos, como o ferro, que aumentam significativamente a taxa de corrosão, apesar da maioria dos metais quando adicionadas as ligas em pequenas quantidades influenciarem mais nas propriedades mecânicas do que nas taxas de corrosão (CODARO, E.N.,2006). A figura 28 exhibe como é a resistência de cada uma das series da liga de alumínio.

Figura 28 - Resistência a corrosão de ligas de alumínio

Série	Tratamento * típico	Elementos de liga	Resistência à corrosão**			
			Geral	Pite	Esfoliação	CST***
1xxx	Todos	Impurezas naturais	E	E	E	I
2xxx	T3, T4,	Cu	F	P	P	MS
	T8		F	P	F	R
3xxx	Todos	Mn, Mn+Mg	E	E	E	I
4xxx	Todos	Si	F	B	B	B
5xxx	A maioria	Mn, Mg, Cr	E	B	B	I-R
6xxx	Todos	Mg, Si	E	B	E	I
7xxx	T6,	Zn, Mg, Mn,	F	F	F-P	S-MS
	T73	Cu	F	F	B	R

* T3, T4, T6: endurecido por envelhecimento; T8, T73: superenvelhecimento.

** E = excelente, B = bom, F = razoável, P = pobre, I = imune,

***R = resistente, S = susceptível, MS = muito susceptível,

***CST = corrosão sob tensão.

Fonte - CODARO, E.N., 2006

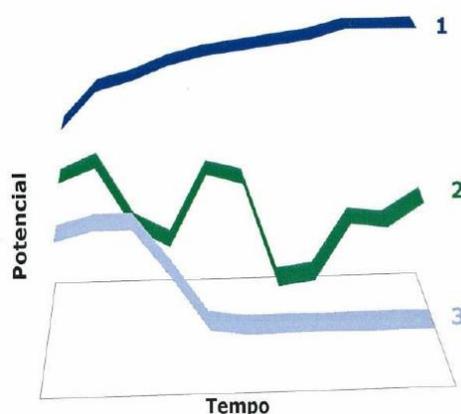
O problema com a corrosão é uma constante para a indústria, por isso para a aplicação e novas aquisições de ligas deve-se saber como o material se comportará para as condições que ele está sendo planejado, e para estimar a sua resistência são feitos ensaios de corrosão. Esses ensaios podem ser feitos em laboratório ou em campo, de acordo com os resultados esperados. Para análises em laboratório utilizam-se pequenos corpos de prova e uma composição do meio corrosivo conhecida e constantes, podendo-se até acelerar a simulação para obter-se resultados mais rápidos. Enquanto os ensaios de campo a peça será submetida a condições reais do meio corrosivo por um longo tempo, e muitas vezes as condições não podem ser controladas (GENTIL, V., 1996).

Para os metais há dois mecanismos principais de corrosão, que são o eletroquímico e o químico, como já havia sido mencionado anteriormente. Os mecanismos eletroquímicos se caracterizam pela transferência de carga ou elétrons durante as reações por meio de eletrólitos ou da interface, enquanto os mecanismos químicos necessariamente ocorre uma reação química entre o material com o meio corrosivo, e não há correntes elétricas envolvidas (ARAÚJO, *et al.*, 2022; GENTIL, V., 1996; SILVA, R.N., GONÇALVES, R.P., 2012).

Existem várias técnicas químicas e eletroquímicas que podem ser utilizadas para estudo do processo corrosivo dos materiais, porém nesse trabalho o foco será nas técnicas eletroquímicas, com ênfase no potencial de circuito aberto (OCP) e na espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

No potencial em circuito aberto, é feita uma medição de potencial para um metal em contato com uma solução eletroquímica, esse potencial é chamado de potencial característico ou potencial de corrosão, e é obtido pela intersecção da curva de polarização anódica com a catódica. Esse potencial é de fácil aquisição experimental, e é medido diretamente utilizando um eletrodo de referência, a figura 29 exemplifica três tipos de curvas para diferentes estados no metal, a primeira curva o material se encontra no estado passivado, possui alto valor de potencial, e este aumenta ao longo do tempo, na segunda curva o material sofre corrosão localizada, exibindo fenômenos de ruptura e repassivação durante o aumento e diminuição de potencial, enquanto a terceira curva se refere a um material que sofreu corrosão generalizada, pelo baixo potencial apresentado (TORRES, G.R., 2019).

Figura 29 - Representação de vários tipos de curva de OCP

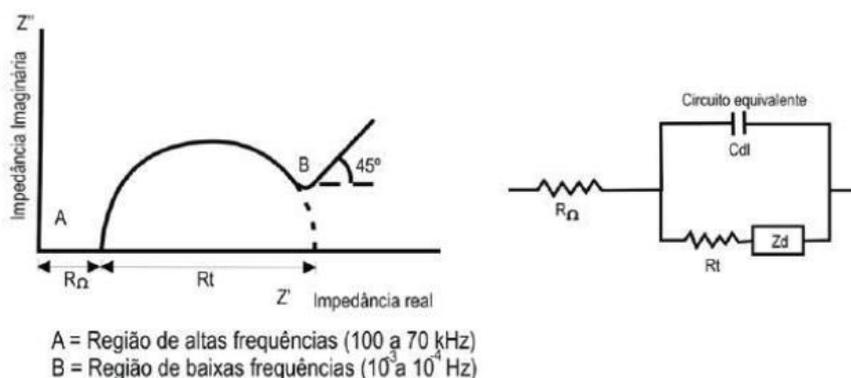


Fonte - CALDEIRA, 2011 apud TORRES, G.R., 2019

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica que utiliza de pequenas perturbações para a obtenção de uma corrente de resposta, como uma função frequência. Nesse sistema, um pequeno potencial de corrente, de 5 a 20mV, na faixa de frequência de 10MHz a 100KHz medirá a corrente resposta como a função frequência, e para auxiliar na interpretação dos resultados um circuito equivalente para as condições da liga analisadas. Essa técnica apresenta vantagens em comparação com as outras, tais como seus sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo, a oportunidade de estudar reações de corrosão e medir as taxas de corrosão por meio de baixa condutividade, mas ela também apresenta uma desvantagem, em que não é possível calcular os declives de Tafel, necessitando de outro método eletroquímico para isto (MIRANDA, M.C. *et al.*, 2018).

Segundo Miranda (2018) uma representação gráfica comum para expressar os resultados obtidos por EIS é uma representação linear e a monologarítmica, em que os diagramas de Nyquist e Bode foram utilizados em seu trabalho. O diagrama de Nyquist relaciona a impedância real com a imaginária, consistindo em uma série de pontos que representa uma grandeza e a direção do vetor impedância para cada frequência. O eixo das abscissas representa a parte real, em unidades de resistência, e as ordenadas a parte imaginária, em termos capacitivos e indutivos como mostra a figura 30.

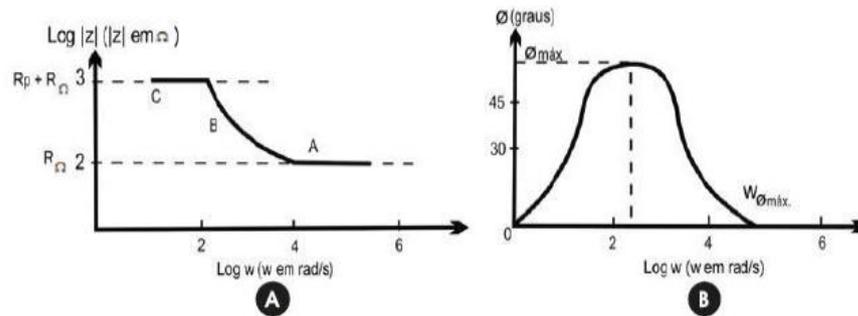
Figura 30 - Diagrama de Nyquist e circuito equivalente para o efeito da impedância difusional



Fonte - Miranda, M.C. *et al.*, 2018

E o diagrama de Bode utiliza-se duas grandezas no eixo das ordenadas, o logaritmo da impedância ($\log|Z|$) e ângulo de fase (ϕ), pelo logaritmo da frequência ($\log f$) no eixo das abscissas. Assim a figura 31 mostra os gráficos em que é possível determinar a capacitância da dupla camada.

Figura 31 - Diagrama de Bode representando a impedância (módulo e ângulo de fase) de um sistema eletroquímico em função da frequência angular.

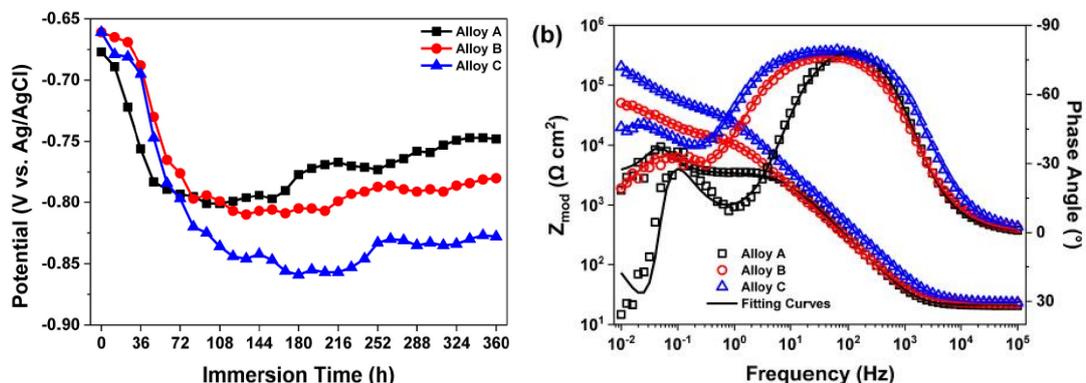


Fonte - MIRANDA, M.C. et al., 2018

Kim *et al.*(2022) utilizaram técnicas eletroquímicas para correlacionar a resistência a corrosão pelo tempo de uma liga hipoeutética de Al-Si-Mg, utilizando-se da variação da razão entre silício e magnésio, estudando-se suas fases intermetálicas, produtos gerados e sua resposta a corrosão para a expansão do uso de alumínio reciclado. Na figura 32 pode-se perceber que através do tempo escolhido para se observar o OCP as ligas primeiro apresentam uma diminuição no potencial causada pela presença das fases intermetálicas anódicas e a falta de fases intermetálicas catódicas, e o aumento do OCP foi atribuído ao enobrecimento da superfície, em que houve a redução da cinética anódica com a formação do filme passivo dentro do eletrólito. Ao final do tempo observou-se que o aumento da razão Mg/Si ajuda na maior deposição de produtos na superfície, fazendo que assim seja mais difícil a dissolução do alumínio na superfície.

Ainda para figura 32, no gráfico de impedância essa técnica foi escolhida para estudar a passivação da liga estimar os mecanismos de corrosão interfaciais, e as reações eletrolíticas. No gráfico de Bode, o valor do módulo de Z em baixas frequências percebeu-se um aumento progressivo entre as ligas, da A à C, que era o comportamento esperado pela comparação com a resistência de polarização (KIM, J. *et al.*, 2022).

Figura 32 - Gráfico de OCP em solução 3,5wt% NaCl por 360h e Espectro de Impedância Eletroquímica de bode em solução 3,5wt% NaCl com amplitude de 20mV para as ligas de alumínio, silício e magnésio hipoeutética.

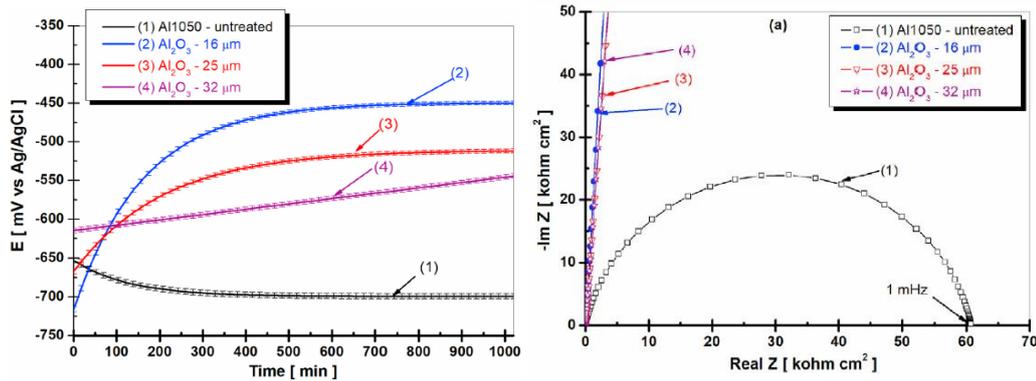


Fonte – Adaptada de KIM *et al.*, 2022

Benea *et al.* (2022) utilizaram a técnica eletroquímica de impedância para a verificação da resistência a corrosão em superfícies anodizadas com ácido sulfúrico comparando seus resultados por meio da variação da tempo de oxidação em solução de 3,5% em peso de NaCl, e também comparando com a liga original de alumínio Al1050. A figura 33 exibe os potenciais registrados de OCP, que foi feito por 17h com potencial de 21V nas amostras selecionadas. Nele foi observado que para a liga sem tratamento que houve uma estabilização em cerca de 700mV, causado pela penetração dos íons cloreto na fina camada de óxido formada pela liga de alumínio. E nas amostras que possuíam as camadas nanoporosas de alumínio foi observado um potencial mais positivo, e esse comportamento ocorreu independente da espessura da camada de óxido.

Para a impedância foi escolhido o diagrama de Nyquist, que apresenta a forma de arcos circulares, que caracterizam o comportamento próximo ao caráter capacitivo, e que sua altura aumenta de acordo com a duração do processo de oxidação anódica. Assim, percebe-se que a única curva que representa um semicírculo completo é obtido pela liga de alumínio sem tratamento de anodização, o que indica uma resistência a corrosão muito menor em comparação com as outras amostras com superfície anodizada. E utilizando-se do circuito equivalente, observou-se que a resistência à corrosão para amostras anodizadas eram muito superiores, e que quanto maior a espessura da camada de oxido formada, também foram os seus valores de resistência específica (BENEA, L. *et al.*, 2022).

Figura 33 - Gráfico de OCP e EIS para ligas anodizadas e pura de Al1050



Fonte - Adaptado de Benea et al., 2022

3.9. Dureza

A dureza é uma das propriedades mecânicas muito importantes para se analisar nos materiais a capacidade de o mesmo resistir a deformações e forças aplicadas sobre ele e manter um controle de qualidade. Se trata de um ensaio destrutivo mas relativamente simples e sua medida é feita através de um indentador que inflige uma deformação plástica sobre a superfície lisa do metal, com uma carga conhecida e padronizada. A deformação formada vai variar de acordo com a estrutura e organização atômica do material, que é medida pela profundidade ou área deixada para se obter um valor de dureza do material investigado (SALES, R.C., 2021; FILHO, R.M.O., 2017).

Para a medição da dureza existe algumas técnicas que se diferenciam basicamente por suas escalas, e geometria dos indentadores. Os ensaios padronizados são chamados Brinell, Rockwell, Knoop e Vickers, nesse trabalho optou-se por utilizar a dureza Vickers que se encaixou melhor na faixa de trabalho utilizada, e pela continuidade na escala.

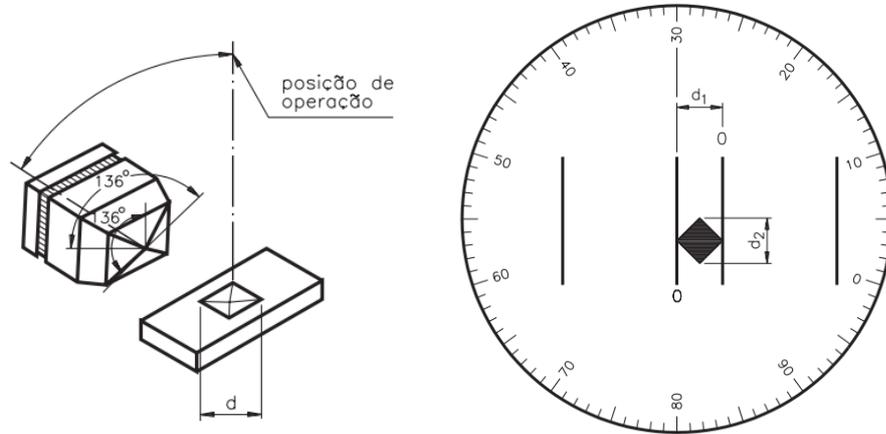
Na dureza Vickers o indentador tem o formato de uma pirâmide de diamante de base quadrada e ângulo de 136° entre as faces opostas, e pode utilizar uma carga de 1 a 100kgf. O valor de dureza obtido do ensaio de dureza Vickers (HV) é calculado pelo quociente da carga aplicada (F), pela impressão de área deixada no corpo ensaiado (A) como mostra a eq.(15) (REPOSITÓRIO UFPR, 2023).

$$HV = \frac{F}{A} \quad (15)$$

Algumas máquinas não fornecem o valor da área de impressão dos lados da pirâmide, mas podem ser obtidas utilizando um microscópio acoplado. Essa medição

é exemplificada pela figura 34, que mostra a posição de operação da máquina e a marcação feita para sua medição.

Figura 34 - Esboço de como é feita a medição Vickers em sua operação, e medição das diagonais da pirâmide



Fonte - REPOSITÓRIO UFPR, 2023

E conhecendo-se as medidas das diagonais pode-se calcular a área da pirâmide através da eq.(16).

$$A = \frac{d^2}{2\text{sen}\left(\frac{136^\circ}{2}\right)} \quad (16)$$

E substituindo a equação 16 na 15 obtém-se uma forma simplificada como mostrada na equação 17 (REPOSITÓRIO UFPR, 2023).

$$HV = \frac{F}{\frac{d^2}{2\text{sen}68^\circ}} \rightarrow HV = \frac{F \times 2\text{sen}68^\circ}{d^2} \rightarrow HV = \frac{1,8544F}{d^2} \quad (17)$$

Sendo F a carga aplicada na unidade de quilograma-força (kgf), e d a média aritmética entre as duas diagonais medidas em milímetro (mm). O corpo de prova antes de passar por esse ensaio deve ser preparado por meio de lixamento e polimento, e apesar de ser um ensaio destrutivo, a impressão deixada são bem pequenas, então não inutilizam a amostra totalmente (SALES, R.C., 2021).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Elaboração da liga

Para elaboração da liga Al-3%Si-2%Mg foram inicialmente separadas as matérias primas, sendo o alumínio advindo de um tarugo comercial com 99% de pureza, o magnésio metálico, e o silício em grãos que foram macerados e peneirados

para pesagem e posterior fusão e solidificação unidirecional ascendente da liga ternária hipoeutética proposta neste trabalho.

O tarugo de alumínio foi cortado com uma serra fita modelo FM500, da marca Franho, com refrigeração durante o corte. Com o auxílio de uma balança de precisão da marca Uni Bloc, modelo UW6200H, pesou-se a massa de 864,84g e a partir dela calculou-se a quantidade necessária dos outros elementos para se obter a liga pretendida. Para o silício pesou-se 25,95g e o magnésio foi cortado com uma serra de mão, e pesou-se uma massa de 17,29g.

A fusão desses materiais foi feita dentro de um cadinho de carvão de silício, revestido de material refratário em sua parede interna, e levado a um forno elétrico do tipo mufla da marca Jung, presente no laboratório de Solidificação da EEIMVR-UFF, revestido interiormente de placas refratárias e com controle de processamento de temperatura. O alumínio e o magnésio foram alocados dentro do cadinho e posicionados dentro do forno para se iniciar o processo de fusão e preparação da liga.

4.2. Fusão do lingote

Ao ligar o forno, a temperatura de trabalho foi programada para 800°C, a fim de garantir a fusão de todos os elementos da liga. O cadinho foi levado ao forno e inicialmente continha o alumínio e o magnésio, para que pudessem se fundir, retirou-se o cadinho do forno após 1h30min, homogeneizou-o utilizando-se uma haste metálica revestida também de material refratário para que não houvesse contaminação da liga, e adicionou-se o silício, pois o mesmo estava em pó, e não foi adicionado inicialmente para que não houvesse perda de massa. Após a adição do silício o material fundido foi homogeneizado novamente e retornou ao forno por mais 30min. O cadinho foi retirado do forno e foi feita outra homogeneização, agora contendo todos os elementos da liga.

Em seguida o cadinho foi posicionado na zona de proteção, em que foi inserido em seu interior um termopar do tipo k, com 6mm de diâmetro, que estava conectado a um sistema de aquisição de dados acoplado ao computador para registrar o processo de resfriamento com as respectivas temperaturas pelo tempo. O sistema utilizado foi o modelo ADS500 da marca Lynx, e foi usado para registrar o resfriamento lento, com taxas inferiores a 1°C/min, para a verificação das temperaturas experimentais de fusão e solidificação da liga.

Logo após a finalização da aquisição de dados do resfriamento lento, o cadinho ainda com o termopar em seu interior foi recolocado no forno tipo mufla para retirá-lo por meio da fusão do material, e também para que fosse iniciada a preparação para a solidificação unidirecional. Para isso, utilizou-se um conjunto de aparatos mostrados na figura 35, em que há um forno tipo mufla (1), a zona de proteção (2), a lingoteira bipartida (3), que é conectada a um controlador de temperatura (4) para fazer o pré-aquecimento do molde, e também um sistema de arrefecimento feito por água, um aquisitor de dados (5) acoplado a 8 termopares que fazem o acompanhamento do resfriamento em oito posições do lingote, partindo da base com as distâncias de 5, 10, 15, 20, 35, 45, 60, 85mm, e um computador (6) para o registro dos dados obtidos durante o experimento.

Figura 35 - Imagem dos equipamentos utilizados para a solidificação unidirecional composto pelo forno (1), zona de segurança (2), lingoteira bipartida (3), controlador de temperatura (4), aquisitor de dados (5), e computador (6)



Fonte - Próprio autor, 2023

Dentro da lingoteira havia um molde feito de aço inoxidável AISI 310 e uma base de aço carbono 1020. Preparou-se o molde com uma cobertura interna e externa de cimento de fibra cerâmica da marca Termofrax, e esse recobrimento foi feito para a fixação dos 8 termopares, e também para a vedação para evitar que trocas de calor fossem realizadas e também o vazamento do material da liga que seria vertido em seu interior.

Após o material ter sido refundido, foi feita a homogeneização e o líquido fundido foi vertido dentro da lingoteira. Aguardou-se que a temperatura dentro da lingoteira fosse estabilizada, e isso pôde ser acompanhado pelo controlador de temperatura que mostra a temperatura em tempo real. Quando a temperatura estava próxima a 750°C desligou-se o aquecimento e ao mesmo tempo ligou-se o sistema de arrefecimento e iniciou-se a captação dos dados. Com o software Aqdados foi gerado um arquivo txt com o tempo e a temperatura para cada um dos 8 termopares, para que com esses dados fosse possível fazer a determinação dos parâmetros térmicos da solidificação, como velocidade da isoterma, tempo de solidificação local, taxa de resfriamento e gradiente térmico.

4.3. Preparação da Amostra

Com o lingote solidificado iniciou-se a preparação do mesmo inicialmente para a caracterização macroestrutural e em seguida microestrutural. A imagem do lingote assim que abriu-se o molde da lingoteira foi mostrado pela figura 36, em que foi possível observar todos os termopares ainda inseridos em cada uma de suas posições no canto inferior direito da figura.

Figura 36 - Lingote sendo retirado do molde

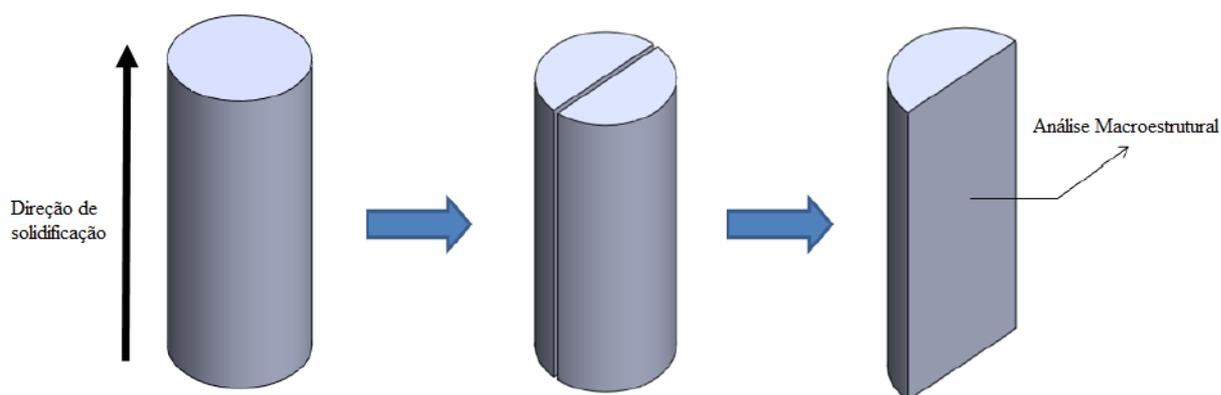


Fonte - Próprio autor, 2023

4.3.1. Macroestrutura

A figura 37 exemplifica como foram feitos os cortes para a primeira etapa, em que o primeiro corte foi feito pela serra fita da direção longitudinal visando remover a parte que continha os termopares para a não destruição dos mesmos. E a face obtida foi utilizada para fazer a caracterização macroestrutural.

Figura 37 - Posição do corte no sentido longitudinal a solidificação



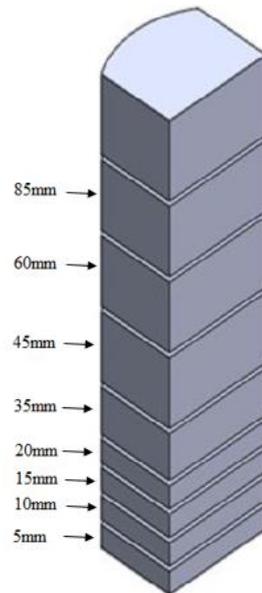
Fonte - Adaptado de Rodrigues, J.R.P., 2017

Após realizado o corte, iniciou-se a preparação da face para revelar a macroestrutura para verificação e quantificação da existência de região colunar e/ou equiaxial, e para isso utilizaram-se os processos de lixamento, polimento e ataque químico. Como o corte da serra fita não é de muita precisão, utilizou-se primeiramente uma lixa grossa para retirar as ranhuras mais profundas feitas pela serra, e depois usou-se lixas mais finas para melhor acabamento da superfície. Uma lixadeira politriz marca Arotec, modelo Aropol W foi usada para realizar o lixamento e polimento, a ordem das lixas utilizadas foi 120, 220, 400, 600 e 1000 mesh, sempre virando a amostra em sentido horário para iniciar a próxima lixa. O polimento foi feito com pasta de diamante de $6\mu\text{m}$, pano de polimento e fluido de refrigeração, nessa etapa não houve necessidade de trocar o ângulo de polimento. E para finalizar foi feito o ataque químico com o reagente de Poulton's, solução feita com 5mL de ácido fluorídrico (HF), 30mL de ácido nítrico (HNO_3), 60mL de ácido clorídrico (HCl) e 5mL de água, em que o lingote foi imerso na solução por cerca de 30s, depois retirado e lavado com água corrente, o banho foi feito três vezes, até que se conseguiu visualizar a macroestrutura a olhos nu.

4.3.2. Microestrutura

Depois de revelada a macroestrutura, com a mesma parte o lingote, foi feito o segundo corte, utilizou-se primeiro a serra fita para retirada das laterais do lingote, e logo após uma serra de precisão para fazer os cortes transversais na altura de cada um dos termopares como mostra a figura 38.

Figura 38 - Posição dos cortes no lingote com a serra de precisão na posição transversal a solidificação



Fonte - Adaptado de Rodrigues, J.R.P., 2017

A serra de precisão utilizada foi o modelo IsoMet 1000, da marca Buehler, em que cada corte era feito utilizando 2mm de acréscimo do que a posição de interesse, para que houvesse uma margem para o trabalho de lixamento e que não atrapalhasse ou ultrapassasse a posição de interesse do estudo.

Após o corte, fez-se o embutimento das 8 posições de análise da amostra (5, 10, 15, 20, 35, 45, 60 e 85mm), que foram realizados para facilitar o manuseio durante a preparação metalográfica e evitar danos durante a realização da mesma. O embutimento foi feito envolvendo a amostra metálica por um material adequado, podendo ser por resinas sintéticas de rápida polimerização, chamado de embutimento a frio ou com materiais termoplásticos com a utilização de prensas e aquecimento para realizar a polimerização do embutimento a quente (ROHDE, R.A., 2010). No embutimento escolhido, utilizou-se o método a frio, a fim de não prejudicar a microestrutura a ser analisada.

Utilizou-se uma proporção de 3:1 de resina epóxi 2004 e de endurecedor epóxi 3154 ambos da marca Redelease, sendo cerca de 90g de resina e 30g do catalisador, homogeneizou-os bem e em seguida com as amostras posicionadas no fundo do molde de silicone, com a face que seria feita a análise voltada para baixo, preencheu-se os moldes com a mistura para embutimento e esperou 48h para desenforma-los. A figura 39 mostra as amostras posicionadas no molde, o molde com a solução de

resina assim que foi preenchido, e as amostras retiradas do molde com o embutimento pronto.

Figura 39 - Fotos da preparação para o embutimento antes, durante e após a colocação da resina



Fonte - Próprio Autor, 2023.

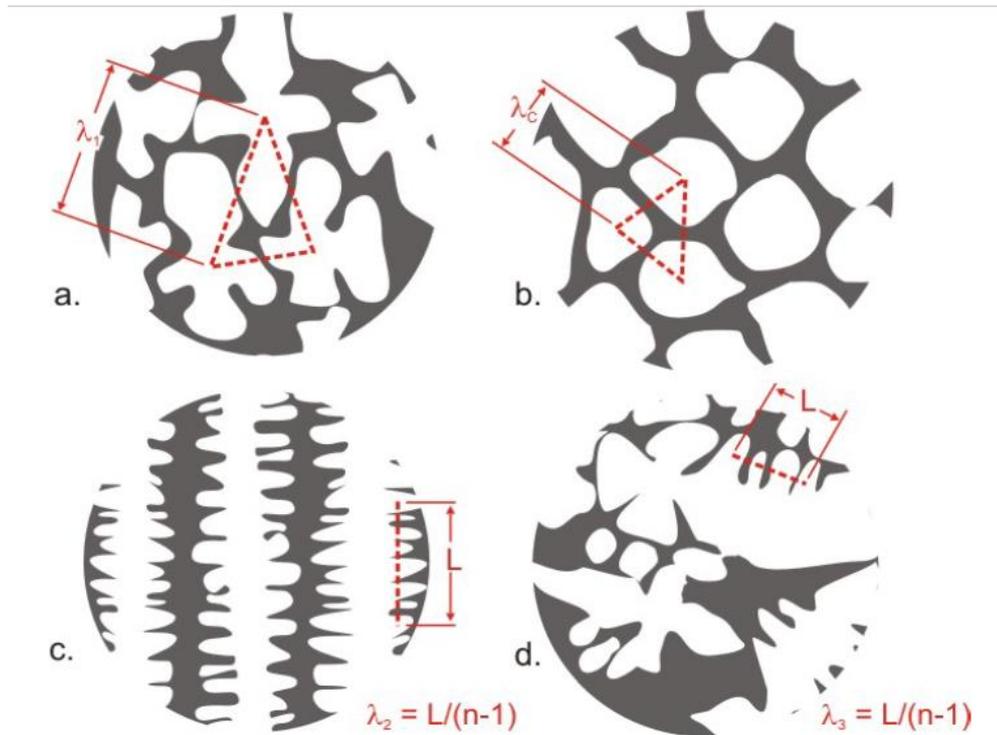
Após o embutimento fez-se o lixamento, dessa vez iniciando de uma lixa menos grossa pois a serra de precisão não deixou ranhuras tão grosseiras nas amostras, porém a resina ultrapassou um pouco o limite das amostras então teve-se que nivelá-la, com isso utilizaram-se as lixas de granulometria 300, 400, 600, 800, 1000 e 1200. O polimento foi feito com pasta de diamante de 6 e 1 μm , cada um com seu pano de polimento e fluido de refrigeração. O ataque químico foi feito utilizando-se solução de 0,5% de HF em água, em que foram realizadas as imersões das amostras no líquido de ataque por 5s, seguidos por lavagem com água corrente por 30s e em seguida secou-se a amostra utilizando-se álcool isopropílico e uma fonte de calor. Foi necessário fazer o ataque duas vezes em cada amostra para obter a microestrutura, observando-se sempre após a secagem se a microestrutura já havia sido revelado utilizando-se um microscópio óptico.

Finalizada a preparação das amostras, levaram-se as amostras para serem analisadas no microscópio óptico, modelo LV150 da marca Nikon, do laboratório de preparação de amostras da UFF, em que as imagens foram capturadas pelo software *stream basic* instalado no computador ligado ao microscópio. Com as imagens da micrografia de cada uma das 8 amostras utilizou-se o software *Image J* para fazer a medição dos espaçamentos dendríticos primários, secundários e terciários observados.

4.4. Medições de espaçamentos dendríticos

Devido as condições transitórias de fluxo de calor, e o crescimento irregular das microestrutura utilizou-se o método do triangulo de Gündüz (2002), em que a medição foi feita direta para os espaçamentos primários como mostra a figura 40.

Figura 40 - Representação da técnica para medição de espaçamentos celulares e dendríticos, sendo a. Seção transversal dendritica para medição de λ_1 ; b. Seção transversal celular para medição λ_c ; c. seção longitudinal dendritica para medição de λ_2 ; d. mesmo corte transversal para medição λ_3



Fonte - ROSA, 2007

Para a quantificação de λ_1 realizou-se a medida por triangulação em cada uma das amostras como mostrada na letra a da figura 40. Foram feitas a média global dos valores para a obtenção do espaçamento dendrítico primário.

Para o λ_2 utilizou-se a formula como mostra a letra c da figura, que foi proposto por McCartney e Hunt (1981), em que foi medida a distância entre os braços secundários sobre a seção longitudinal, que é paralela ao crescimento secundário, e divide-se por $n-1$, em que n é o número de braços secundários da seção medida.

Para λ_3 a metodologia utilizada foi também a de McCartney e Hunt (1981), como mostrada na letra d e foi calculado para λ_2 . As medições foram feitas para as oito amostras embutidas e com cerca de 30 medidas para cada um dos espaçamentos dendríticos primários, secundários e terciários.

4.5. Anodização

Para a anodização foram escolhidas 4 amostras, sendo elas de posição 10, 20, 45, 85mm do lingote, sem embutimento e preparadas com lixamento e polimento. Cada amostra foi posicionada em um setup como mostrado na figura 41, em que utilizaram-se duas fontes em série para produzir uma tensão de 40V, uma célula de Tait em que amostra estava em contato com uma solução de ácido oxálico 0,3M, a temperatura ambiente e utilizando um multímetro para aferição da corrente durante a anodização.

Figura 41 - Setup para anodização das amostras



Fonte - Próprio autor, 2024

As amostras ficaram por 14 minutos sendo monitoradas pela corrente com a aplicação da tensão escolhida. Após finalizado foram levadas ao MEV-FEG para obtenção de imagens para a constatação da formação dos nanotubos de alumínio.

4.6. Molhabilidade

Para o ensaio de molhabilidade foi utilizado o goniômetro da marca First Angstrom, modelo FTA100, localizado no Instituto Militar de Engenharia, em que as 4 amostras anodizadas foram analisadas. Os testes foram feitos na parte anodizada e em uma parte da liga sem anodização para confronto dos resultados de afinidade da água para cada posição de acordo com sua superfície.

O ângulo de contato da superfície das amostras foram medidas para cada uma das condições utilizando-se de uma seringa de vidro e seringa de bico G22 de 0,41 mm. O recipiente da seringa foi preenchido com água destilada e ajustado para a emissão de gota de 1 μ L por aplicação. As amostras foram posicionadas e niveladas no suporte e foi realizada a medição de 5 ângulos de contato por amostra. Entre a uma medida e outra, as amostras eram secadas com papel absorvente.

4.7. Ensaio de corrosão

Para os ensaios de corrosão foram analisadas as 4 amostras anodizadas, nas posições 10, 20, 45, 85mm, para verificar o comportamento corrosivo da liga anodizada. As amostras anodizadas não foram lixadas nem polidas para não retirar a superfície de interesse, ou modificar a estrutura gerada pelos nanotubos.

Foi utilizada uma célula de Tait com uma solução de Cloreto de Sódio (NaCl) 0,1M, um potenciostato da marca PalmSens modelo EmStat4S, e o software *PSTrace* 5 para a aquisição de dados.

4.7.1. Potencial em circuito aberto (OCP)

A medição do potencial de circuito aberto foi realizada utilizando-se uma célula eletroquímica do tipo Tait com eletrodo de trabalho sendo as amostras da liga, o eletrodo de referência Ag|AgCl|KCl_{sat} e o contra eletrodo auxiliar de platina, além de um potenciostato e solução 0,1M de cloreto de sódio (NaCl) como solução. Foi executado o OCP por 3600s.

4.7.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

As curvas de polarização foram obtidas utilizando a mesma célula eletroquímica do tipo Tait montadas, logo após a finalização do ensaio de OCP, com a frequência tipo scan, sendo $n=67$ equivalente a 9,9/decade, com frequência de 50kHz a 10mHz.

4.8. Microdureza

Foram realizados dois ensaios de microdureza Vickers, em que no primeiro foram analisadas todas as 8 amostras solidificadas e embutidas no microdurômetro localizado na UFF vila. No segundo ensaio as amostras analisadas foram as amostras anodizadas sem embutimento, e para isso utilizou-se o ultramicrodurômetro localizado na UFF aterrado, modelo DUH201S da shimadzu.

Para o ensaio realizado nas oito amostras do lingote sua dureza foi medida por meio da impressão feita pelo microdurômetro com carga de 0,1 kgf aplicado em todos os ensaios por um tempo de 15 segundos. Foram realizadas 15 medições ao longo de cada amostra para obter um valor que represente melhor a dureza da amostra, de acordo com a norma.

Para a realização do ensaio, a superfície da amostra foi preparada realizando-se o lixamento e polimento, assim como foram feitos para a análise de micrografia, e para as impressões feitas pelo microdurômetro deixou-se uma distância mínima de três vezes a área da pirâmide entre cada uma das medições de acordo com a norma de realização do ensaio.

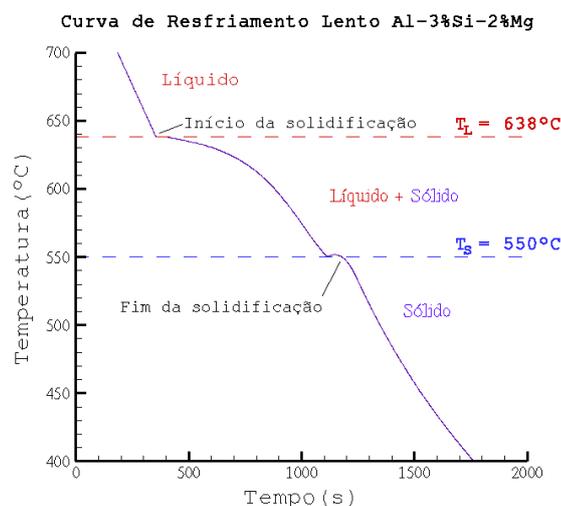
Para o segundo ensaio das amostras anodizadas, foram analisadas as posições 10, 20, 45 e 85mm com uma carga de 0,05kgf por 15s e realizando 5 repetições por amostra. As amostras não foram preparadas para não comprometer a superfície de nanotubos criadas na anodização.

5. RESULTADOS

5.1. Solidificação Unidirecional e variáveis térmicas

De acordo com o resfriamento lento realizado da liga de Al-3%Si-2%Mg, em que o cadinho foi posto na zona de segurança sem sistema de refrigeração, pôde-se obter a seguinte curva como mostrada na figura 42. O alumínio puro possui temperatura de fusão de 660°C, e segundo Peres *et al.* (2004) a liga binária de Al-3%Si possui temperatura de fusão de 646°C, percebeu-se assim que ao adicionar um terceiro elemento na liga, essa temperatura diminui. Como pode ser observado a temperatura *liquidus* (T_L) registrada foi de 638°C, em que acima dela tudo se encontra em fase líquida, e nela inicia-se a solidificação. A solidificação continuou até atingir a temperatura *solidus* (T_S) de 550°C, e abaixo dela toda a matéria encontra-se no estado sólido.

Figura 42 - Curva de Resfriamento Lento da liga Al-3%Si-2%Mg



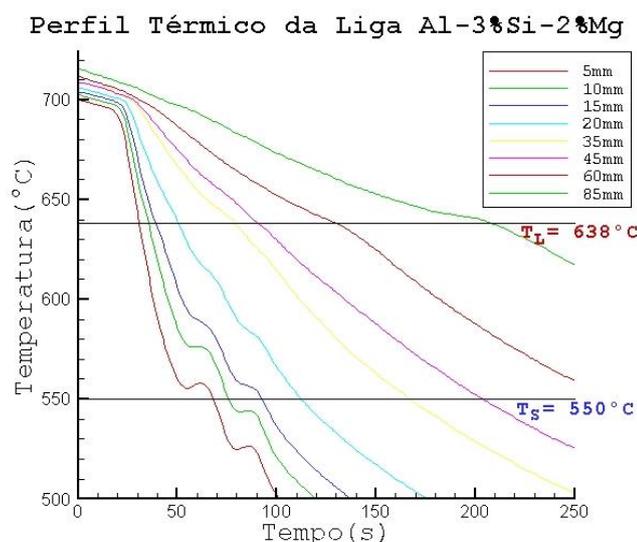
Fonte - Próprio Autor, 2023

Pela figura 42 também pode-se observar que houve uma pequena recalescência antes da T_s , de acordo com a literatura pode-se associá-lo a solidificação de fases de misturas eutéticas de regiões interdendríticas da liga, e com isso houve a liberação de calor latente que pode ser percebida no gráfico, no momento antes da solidificação total.

Após a verificação das temperaturas *liquidus* e *solidus* para a liga, pôde-se fazer a solidificação unidirecional ascendente para a determinação das variáveis térmicas. A liga de Al-3%Si-2%Mg foi vazada com a temperatura de 750°C, aproximadamente 15% acima da temperatura *liquidus*. Como foi visto, essa T_v acima da temperatura de fusão da liga fez-se necessária para o melhor acondicionamento do metal líquido ao molde, sem que ele inicie seu processo de solidificação. Percebe-se uma queda de temperatura similar nos termopares na temperatura próxima de 700°C, que aconteceu pelo desligamento da função de aquecimento da lingoteira e o acionamento da refrigeração.

Com os dados obtidos no resfriamento, traçou-se o perfil térmico experimental para a liga, plotando-se a temperatura versus tempo para cada um dos termopares durante o processo de solidificação como mostra a figura 43. A partir do gráfico observa-se o comportamento térmico no lingote em cada uma das posições escolhidas (5, 10, 15, 20, 35, 45, 60 e 85mm), e também pôde-se visualizar quanto tempo cada termopar levou para passar pela temperatura *liquidus* e *solidus*.

Figura 43 - Perfil Térmico da Liga Al-3%Si-2%Mg



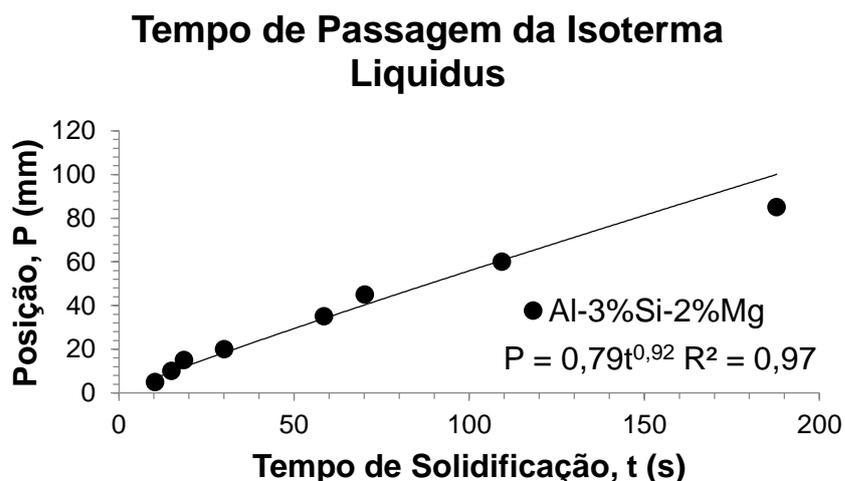
Fonte - Próprio Autor, 2023

Assim como na figura 42 que representa o gráfico do resfriamento lento, no perfil térmico, figura 43, também foi possível observar recalescências nas primeiras posições dos termopares para as curvas do perfil térmico, e atribui-se essa variação de temperatura pelas fases que se solidificaram. Os trabalhos de Gol-Kamyabi e Mendez (2015), Tian *et al.* (2021) e Wang e Davidson (2001), discutem a caracterização das fases sólidas obtidas por meios de gráficos teóricos/experimentais utilizando o modelo de Scheil, padrões de DRX, e curvas de DSC, em que conseguiram atribuir as recalescências notadas à formação de precipitados das fases Mg_2Si e $Al_3FeMg_3Si_6$. E ainda segundo a afirmação de Wang e Davidson (2001), um percentual de magnésio alto poderia ocasionar uma grande queda na formação de fases menores. Assim a diferença percebida nas temperaturas do trabalho atual com os da literatura, podem ser atribuídos pela maior concentração de magnésio da liga fundida.

5.1.1. Tempo de passagem da isoterma *liquidus*

Com a T_L obtida no resfriamento lento, pôde-se pegar o gráfico do perfil térmico obtido anteriormente e plotar um gráfico para a determinação do tempo da passagem da isoterma *liquidus*, utilizando-se a posição de cada dos termopares da solidificação unidirecional ascendente, e o tempo em que cada um levou para passar pela T_L , como mostra a figura 44.

Figura 44 - Gráfico do tempo da passagem da isoterma *liquidus*



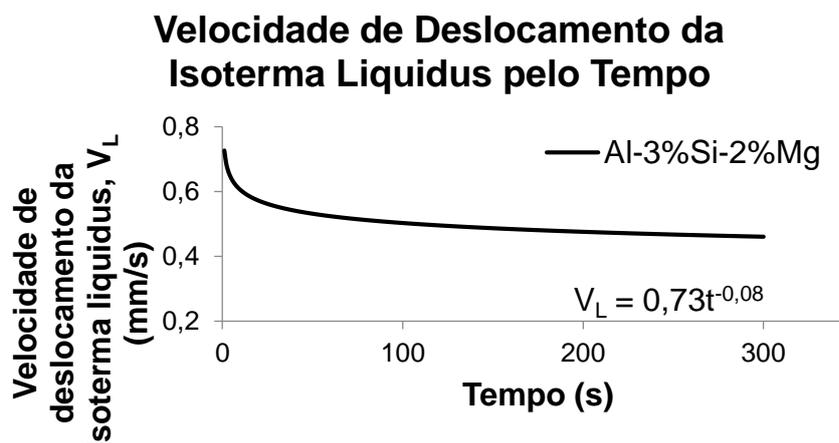
Fonte - Próprio Autor, 2023

Por meio do gráfico foi possível perceber que as primeiras posições de termopares alcançaram a T_L mais rapidamente, por suas posições estarem perto da fonte de refrigeração havendo uma perda de temperatura mais rápida, e assim os últimos termopares que se encontram mais longe, levaram um tempo maior para se resfriar e alcançar a T_L .

5.1.2. Velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*

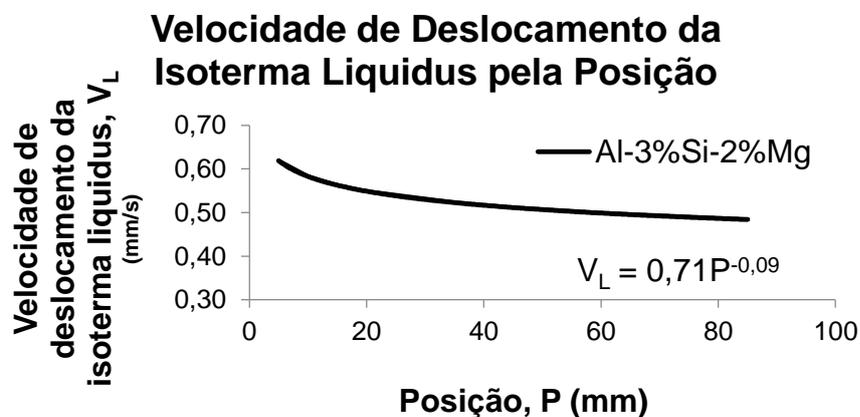
Sabendo-se a equação que rege a passagem da isoterma pelo tempo, pôde-se utiliza-la e por meio da derivação em função do tempo, encontrou-se a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*, que foi primeiramente obtida em função do tempo, mas que através de manipulação algébrica, obteve-se a equação da isoterma, velocidade em função da posição, como mostram as figuras 45 e 46.

Figura 45 - Gráfico da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* pelo tempo



Fonte - Próprio Autor, 2023

Figura 46 - Gráfico da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* pela posição



Fonte - Próprio Autor, 2023

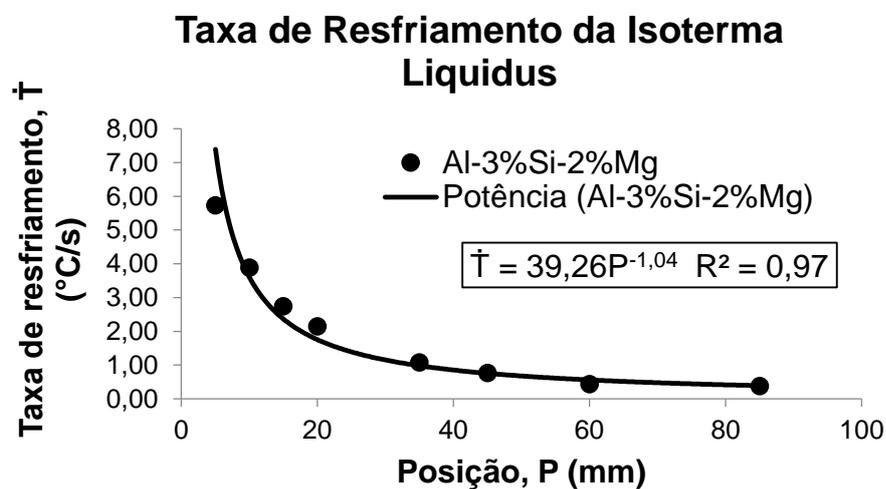
Pôde-se perceber observando a velocidade de deslocamento da isoterma, que na primeira posição ela possuía uma velocidade alta, próxima de 0,65mm/s já que o arrefecimento conseguiu extrair mais calor da liga que estava mais próxima da base, com mais rapidez. E ao longo do comprimento do lingote, a velocidade decaiu para próximo de 0,45mm/s, pois quanto mais longe da base refrigerada mais obstáculos a dissipação de calor encontrou devido a parte solidificada que atua como resistência térmica e diminuiu a velocidade de solidificação.

Comparando-se os gráficos de velocidade da isoterma pelo tempo e pela posição, notou-se que ambos tiveram uma maior velocidade de deslocamento, pela proximidade com a base de refrigeração, e que gradualmente diminuíram até cerca de 0,45mm/s.

5.1.3. Taxa de resfriamento da isoterma *liquidus*, \dot{T}

Para a obtenção da taxa de resfriamento fez-se necessário retornar a figura 43 em que através do perfil térmico de cada um dos termopares calculou-se o quociente da diferença das temperaturas imediatamente antes e após a T_L , pela diferença do tempo em que cada termopar levou para essas temperaturas serem atingidas. A figura 47 mostra como a taxa de resfriamento comportou-se ao longo dos termopares.

Figura 47 - Gráfico da Taxa de Resfriamento da Isotherma *Liquidus* pela posição



Fonte - Próprio Autor, 2023

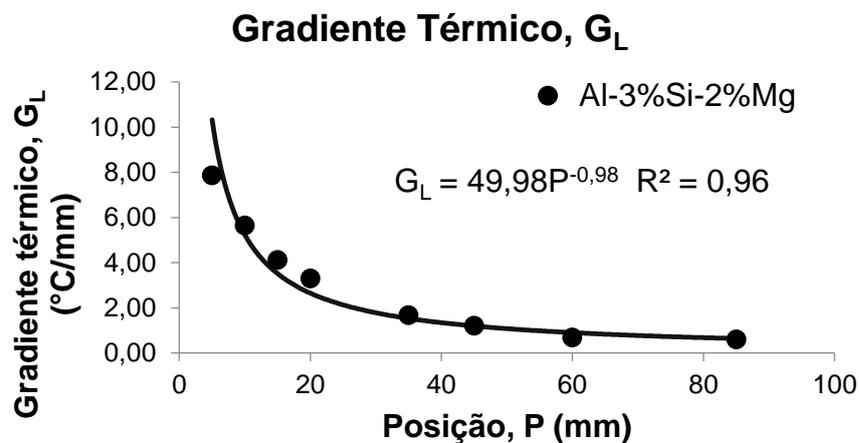
Assim como esperado, a taxa de resfriamento similar a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* apresentou um alto valor na base do lingote, já que ele resfria-se mais rapidamente perto da base de arrefecimento, e quando afasta-se suas taxas e velocidades de deslocamento da isoterma também diminuem por

estarem mais afastadas da refrigeração, devido à resistência térmica encontrada da parte já solidificada do lingote.

5.1.4. Gradiente térmico, G_L

O gradiente térmico foi obtido pela relação da taxa de resfriamento pela velocidade de deslocamento da isoterma. A figura 48 mostra o gráfico plotado para o gradiente térmico da liga solidificada.

Figura 48 - Gráfico do Gradiente térmico pela posição



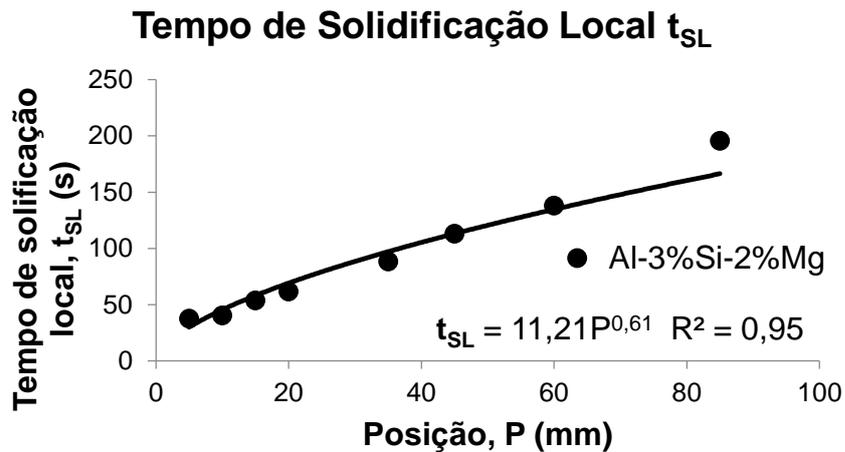
Fonte - Próprio Autor, 2023

Analisando o comportamento do gráfico ele apresentou resultados esperados com altos valores para as posições iniciais, ocasionado pela proximidade do arrefecimento, ocorrendo a redução gradual ao longo do lingote pelo aumento da resistência térmica, gerado pelas camadas solidificadas e a diminuição dos mecanismos de transmissão de calor a medida que a interface sólido-líquido se desloca ao longo do lingote.

5.1.5. Tempo de solidificação local, t_{sL}

A obtenção do tempo de solidificação local fez-se pela diferença de tempo da passagem das isothermas líquido e sólido pela posição dos termopares analisados, os tempos em que as temperaturas *liquidus* e *solidus* passavam por cada termopar foram registrados utilizando-se uma ferramenta do software Tecplot e sua diferença foi plotada no gráfico versus posição, como mostra a figura 49.

Figura 49 - Gráfico do tempo de solidificação local t_{SL} pela posição



Fonte - Próprio Autor, 2023

Para o intervalo de solidificação, a tendência apresentou-se contrária a dos outros gráficos vistos, em que o perfil iniciava-se alto e foi decrescendo, com a perda de calor. Como esperado, quanto maior a taxa de resfriamento e velocidade de deslocamento da interface, menor apresentou-se o intervalo de solidificação, porque nesse ponto ele solidificou-se mais rapidamente, e assim quanto menor as taxas de resfriamento e velocidade da isoterma, maiores foram os intervalos de solidificação, caracterizado pelo sentido crescente dos valores até o último termopar.

Assim, após analisar todas as variáveis térmicas, suas equações foram sumarizadas na tabela 2, em que pôde-se perceber a dependência existente entre elas com comportamentos similares durante a solidificação. A velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*, taxa de resfriamento e valores para o gradiente térmico mostraram-se decrescentes, e o comportamento crescente foi percebido para o tempo de solidificação. Todas essas análises de solidificação foram baseadas partindo-se dos termopares que iniciavam na base que ocorria o resfriamento, até o último termopar no topo do lingote.

Tabela 2 - Dados das variáveis térmicas sumarizados pela posição de solidificação da base ao topo

Posição do termopar (mm)	Tempo da Isotherma <i>Liquidus</i> (s)	Velocidade de Solidificação (mm/s)	Taxa de Resfriamento (°C/s)	Gradiente Térmico (°C/mm)	Tempo de Solidificação Local (t _{SL})
5	10,3	0,73	5,73	7,88	37,3
10	15	0,69	3,89	5,66	40,2
15	18,6	0,66	2,75	4,13	53,5
20	30,1	0,65	2,15	3,31	61,6
35	58,5	0,64	1,08	1,69	88,1
45	70,2	0,63	0,77	1,22	113
60	109,3	0,62	0,43	0,70	137,8
85	187,8	0,61	0,38	0,62	195,6
Função	$P=0,79t^{0,92}$	$V_L=0,71P^{-0,09}$	$\dot{T}=39,26P^{-1,04}$	$G_L=49,98P^{-0,98}$	$t_{SL}=11,21P^{0,61}$

Outro aspecto a ser ressaltado dá-se na influência na macro e microestrutura, que de acordo com esse padrão observado, no início da solidificação as altas taxas de resfriamento e maiores velocidades da isoterma espera-se a formação de estruturas colunares e mais refinadas, e elevados tempos de solidificação local podem gerar transição na estrutura de crescimento e microestruturas mais grosseiras, como abordado nas próximas seções.

5.2. Caracterização da Macroestrutura

Na macroestrutura revelada para a liga solidificada, mostrada na figura 50, percebe-se que houve o crescimento majoritário de estruturas colunares, mas também equiaxial ao final do lingote. A estrutura colunar apareceu no início da solidificação até acima de sua metade, confirmando-se que a transferência de calor de ocorreu de forma unidirecional durante a solidificação. Outra característica de sistemas binários Al-Si e terciários de Al-Si-Mg são as transições do crescimento estrutural de colunar para equiaxial (TCE), que segundo Sales, ligas com até 5% de Si em sua composição, a TCE costuma ocorrer de forma suave, e bem perceptível, o que não seria possível para porcentagens maiores (SALES, R.C., 2021;).

Figura 50 - Imagem da macroestrutura revelada no lingote após lixamento, polimento e ataque químico



Fonte - Próprio Autor, 2023

Ainda segundo Sales (2021), a TCE pode ocorrer mais perto da base do lingote com o aumento da concentração de silício da liga, porém além da concentração deve-se observar também os parâmetros de solidificação. Silva *et al.* (2020) em seu trabalho obtiveram uma estrutura completamente colunar na liga Al-7%Si-3%Mg, e ao verificar suas variáveis térmicas percebeu-se que com altas taxas de resfriamento, foi revelada uma estrutura totalmente colunar mesmo com ligas ternárias (SILVA, C. *et al.*, 2020; SALES, R.C., 2021).

Segundo Peres *et al.* (2004), a TCE depende de muitos fatores associados na solidificação, como a composição da liga, tamanho do lingote, forma e material da lingoteira a ser utilizada, temperatura de superaquecimento, transferências de calor, presença de agentes nucleantes, entre outros. Então o estabelecimento de uma comparação para esse caso foi feito somente com o trabalho de Sales (2021), em que

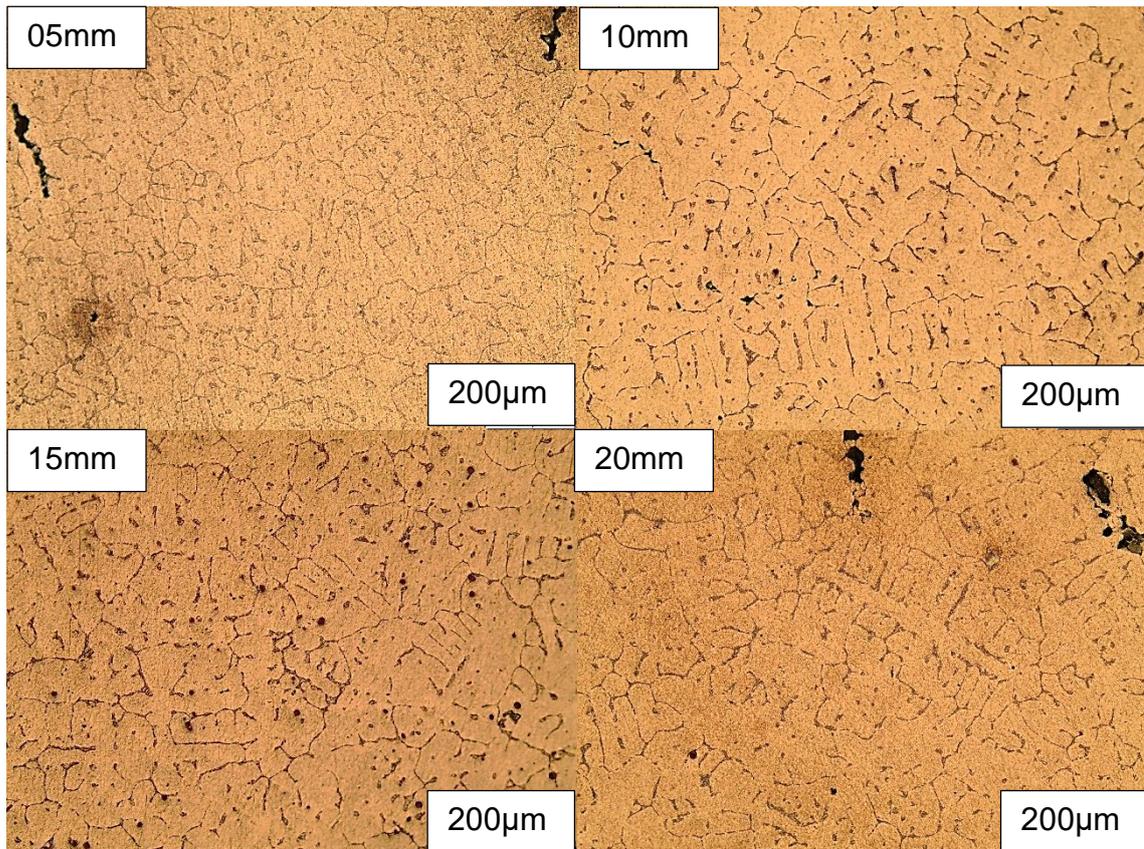
os lingotes foram solidificados em condições similares, ao utilizar os mesmos equipamentos, ainda que com composição de liga distinta.

5.3. Caracterização da Microestrutura

Após a preparação das amostras com o lixamento, polimento e ataque químico as imagens obtidas para a caracterização das microestruturas foram condensadas nas figuras 51 e 52, organizadas com as amostras partindo da base do molde até o topo. Pode-se observar que a morfologia característica foi a dendrítica, ocasionada pelo super resfriamento constitucional, que gerou uma distribuição não uniforme do líquido na interface sólido-líquido. As velocidades de deslocamento da interface e a concentração do soluto também influenciaram no crescimento das dendritas que ocorreram na direção do fluxo de calor, e a rejeição de soluto ocasionou no crescimento dos braços secundários e terciários em direções perpendiculares (GOULART, P.R., 2015). Ao observar sua dimensão, percebe-se que houve um crescimento do tamanho das dendritas ao longo das posições, essa observação pôde ser feita pois todas as imagens foram capturadas com a mesma ampliação de 10 vezes.

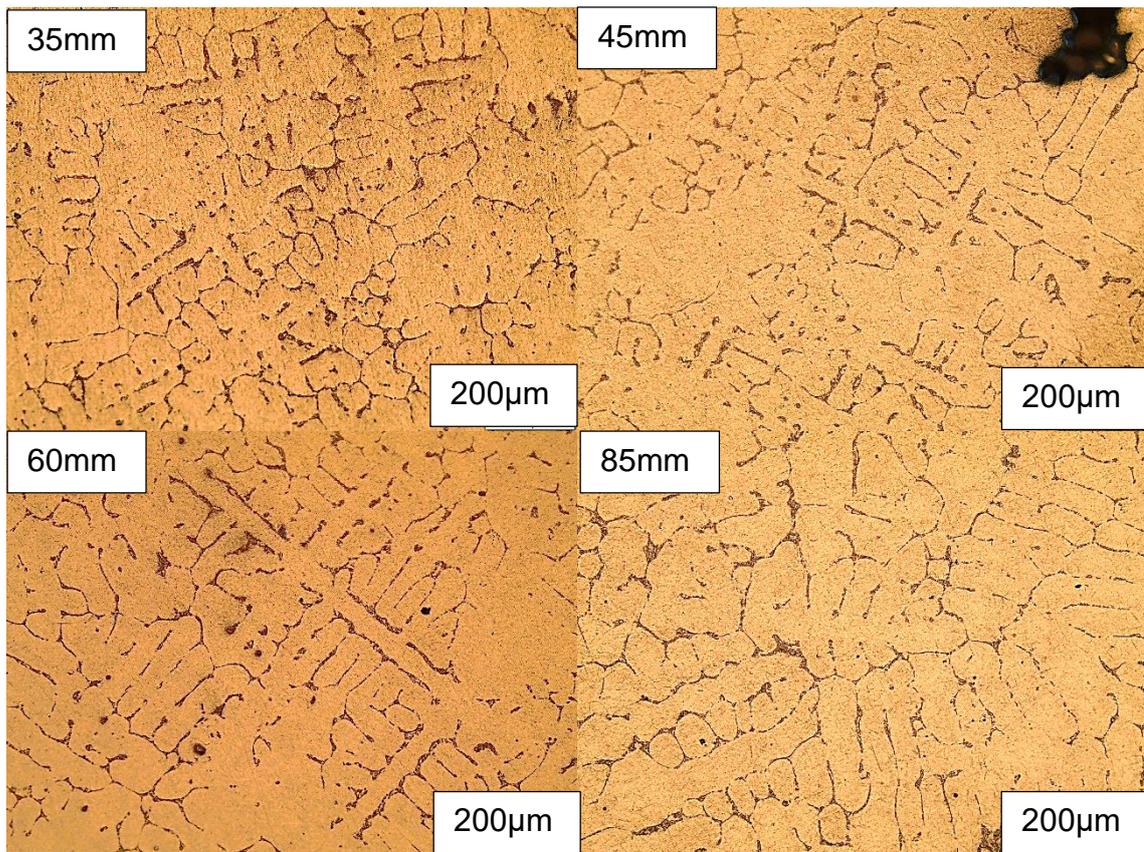
Notou-se então que ao longo do lingote a estrutura solidificou-se de forma mais refinada no início e mais grosseira ao final, por conta da taxa de resfriamento e da velocidade de passagem da isoterma *liquidus* que eram altas no começo e diminuíram ao se distanciar da base de arrefecimento.

Figura 51 - Imagens das microestruturas nas posições 05, 10, 15 e 25mm, com ampliação de 10x (200µm) da liga Al-3%Si-2%Mg



Fonte - Próprio Autor, 2023

Figura 52 - Imagens das microestruturas nas posições 35, 45, 60 e 85mm, com ampliação de 10x (200 μ m) da liga Al-3%Si-2%Mg



Fonte - Próprio Autor, 2023

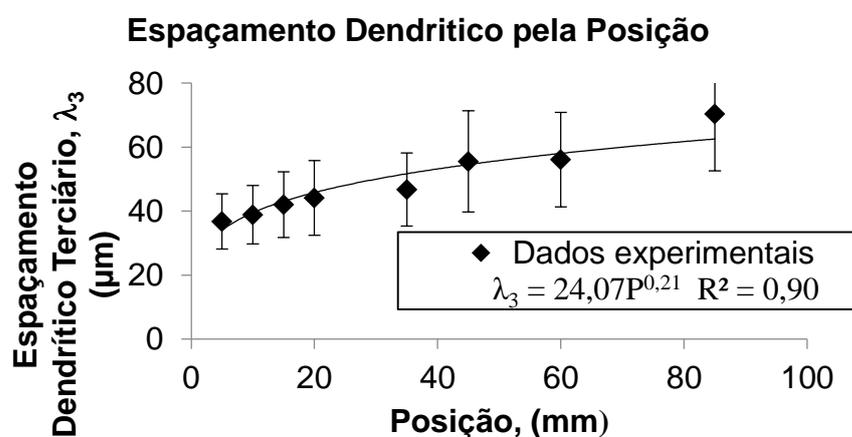
Para a quantificação e medição do espaçamento dendrítico utilizou-se o método de Gündüz (2002) para os primários, e McCartney e Hunt (1981) para as medidas terciárias, e os valores obtidos foram sumarizados na tabela 3, juntamente com a velocidade de deslocamento da isoterma e taxa de resfriamento. Na coluna de espaçamento dendrítico calculou-se também o desvio padrão em cada posição, como forma de verificar a uniformidade das medidas realizadas.

Tabela 3 - Medidas do espaçamento dendrítico primário e terciário para as posições de solidificação da liga Al-3%Si-2%Mg

Posição (mm)	Espaçamento Dendrítico Primário (μm)	Espaçamento Dendrítico Terciário (μm)	Taxa de Resfriamento ($^{\circ}\text{C/s}$)	Velocidade da Isoterma (mm/s)
5	195,1 \pm 52,6	36,8 \pm 8,6	5,73	0,73
10	296,0 \pm 89,1	38,9 \pm 9,2	3,89	0,69
15	403,6 \pm 145,2	42,0 \pm 10,3	2,75	0,66
20	408,5 \pm 133,6	44,1 \pm 11,7	2,15	0,65
35	420,9 \pm 123,2	46,7 \pm 11,4	1,08	0,64
45	521,8 \pm 178,2	55,5 \pm 15,8	0,77	0,63
60	534,5 \pm 157,7	56,1 \pm 14,8	0,43	0,62
85	700,6 \pm 187,3	70,3 \pm 17,7	0,38	0,61

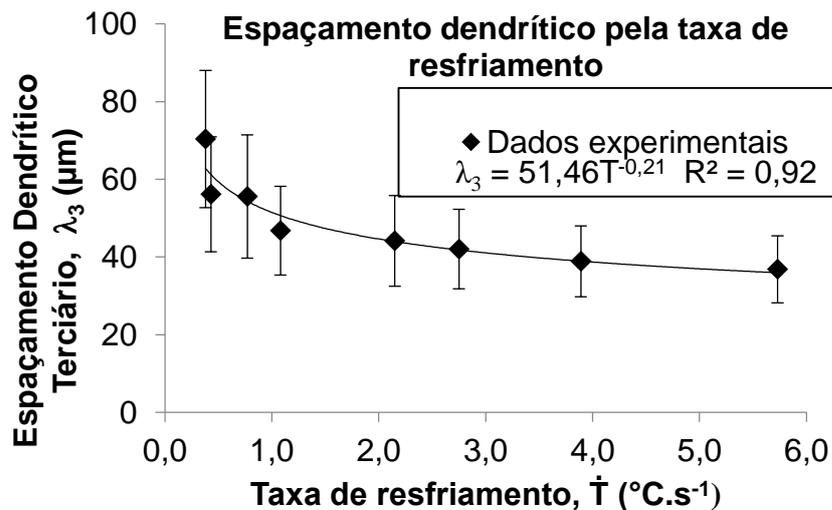
Segundo Cruz (2008) recomenda-se que ao analisar os espaçamentos dendríticos de um processo de solidificação, deve-se utilizar a medição dos braços de maior grau para a análise de propriedades. No caso desse trabalho, usou-se as medições terciárias, as figuras 53 e 54 foram a representação gráfica dos espaçamentos dendríticos terciários pela posição e pela taxa de resfriamento. No gráfico da figura 53 confirmou-se a observação feita pela micrografia das figuras 51 e 52, que quanto mais longe da base, maiores foram os espaçamentos dendríticos, pois eles apresentaram estruturas maiores e mais grosseiras.

Figura 53 - Gráfico de distribuição do espaçamento dendrítico terciário pela posição



Fonte - Próprio Autor, 2023

Figura 54 - Gráfico de espaçamento dendrítico terciário pela taxa de resfriamento



Fonte - Próprio Autor, 2023

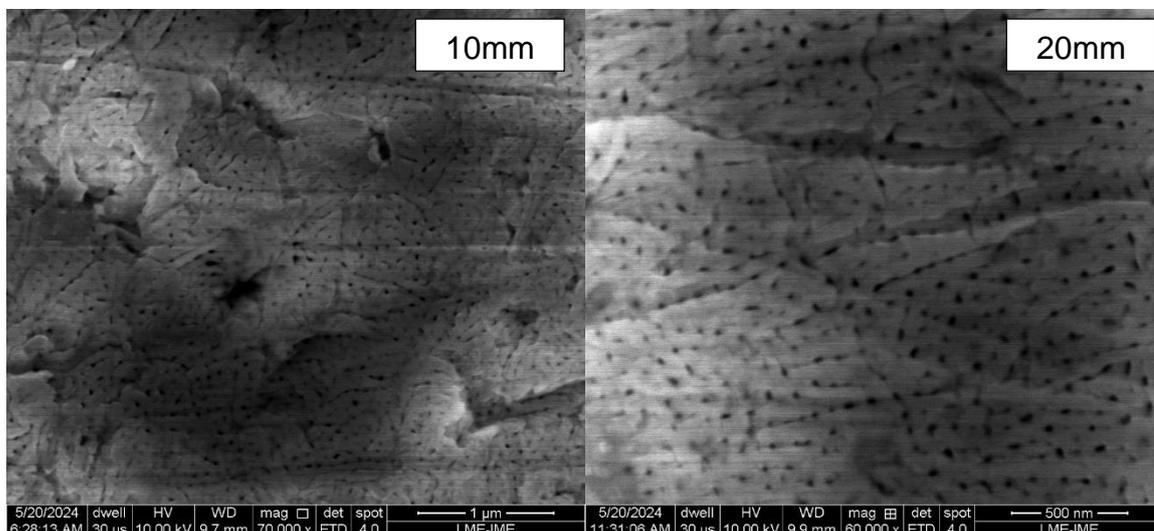
Como pôde ser observado pela figura 54 a equação de crescimento dendrítico terciário em função da taxa de resfriamento foi dada por $\lambda_3=51,46T^{-0,21}$, e comparado com a equação de crescimento da literatura como Rosa (2007) e Silva *et al.* (2020), o expoente encontrado por eles (-0,55) foi maior que o deste trabalho (-0,21), mas atribuiu-se esse menor valor as altas taxas de resfriamento alcançado por eles. Comparando também os espaçamentos dendríticos, Rosa (2007) encontrou a variação de tamanho λ_3 de 16,5 a 34,4 μm , enquanto no trabalho desenvolvido essa faixa foi de 36,8 a 70,3 μm . Então atribui-se essa variação pelas menores taxa de resfriamento e velocidade de deslocamento obtidas nesse trabalho, que como foi visto maiores taxas de resfriamento e velocidade de deslocamento da interface produzem estrutura menores e mais refinadas, o que devido a menores \dot{T} e V_L do mesmo resultaram em estruturas mais grosseira e maiores. Mas apesar dos valores um pouco distintos, ambos seguiram o mesmo comportamento da curva, confirmando que as variáveis térmicas influenciaram diretamente na solidificação estrutural da liga.

5.4. Anodização

As imagens obtidas pelo MEV-FEG das amostras anodizadas podem ser observadas nas figuras 55 e 56. Assim como o trabalho feito por Belaud *et al.* (2020) com a anodização utilizando o ácido oxálico, as imagens superiores mostraram um padrão similar de nanotubos formados. Apesar das amostras do presente trabalho não ter passado pela etapa de aumento dos poros, constatou-se a criação dos mesmos

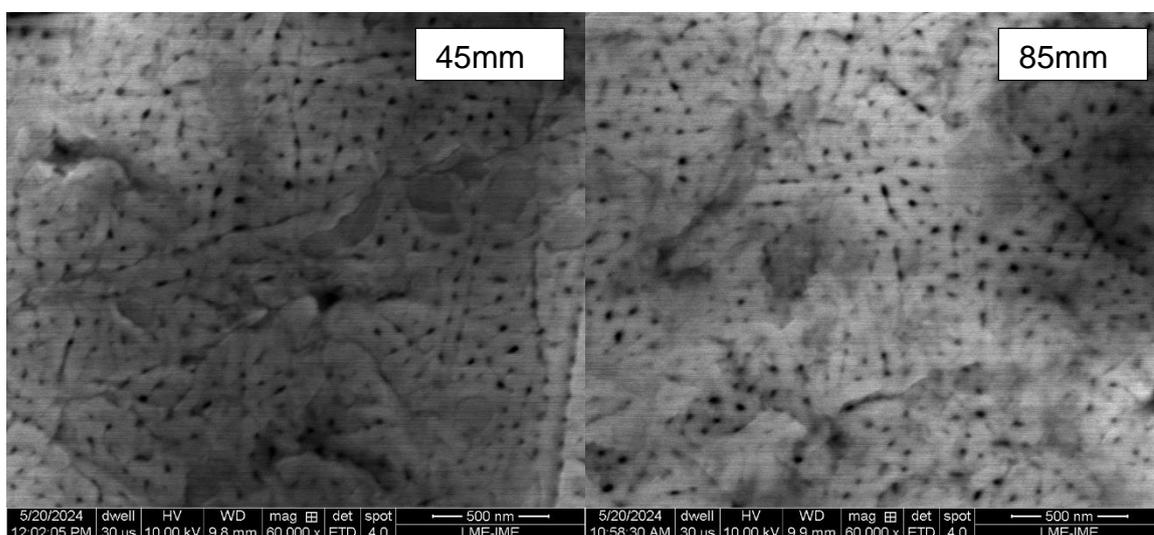
por meio das imagens obtidas, utilizando-se uma ampliação muito similar ao trabalho comparado.

Figura 55 - Microestruturas de MEV nas posições 10 e 20mm com ampliação de 70.000x e 60000x, respectivamente.



Fonte - Próprio autor, 2024

Figura 56 - Microestruturas de MEV nas posições 45 e 85mm com ampliação de 60000x



Fonte - Próprio Autor, 2024

5.5. Molhabilidade

A partir dos resultados obtidos pelo goniômetro montou-se a tabela 4, em que encontram-se valores próximos do ângulo das amostras com e sem anodização. Os ângulos de contato encontrados para a liga sem anodização, possuindo uma média de 85,62°, foram próximos ao de Khajavian *et al.* (2022) que obteve o ângulo de 72,56° para a liga Al-6063, de similar composição deste trabalho, porém com menores

concentrações de silício e magnésio. Os valores encontrados demonstraram uma tendência de aumento do ângulo de contato, o que pode ser justificado pela diferença de rugosidade das superfícies nas posições mais grosseiras do lingote, o que segundo Rodrigues *et al.* (2017), aumenta o poder repelente da superfície para ângulos maiores de 90°.

Para a amostra anodizada os resultados obtidos foram menores do que para a liga sem anodização, o que era esperado pois, segundo Poinern *et al.* (2011) o ângulo de contato para superfícies anodizadas estaria perto de 64°. Dependendo da estrutura obtida pode-se criar até superfícies superhidrofílicas com ângulos menores que 10° com estruturas chamadas *Bird's Nest*, que são obtidas por meio do crescimento até um ponto crítico, em que as nanoestruturas de nanotubos se colapsam. No presente trabalho o tempo utilizado não foi suficiente para a formação dos *Bird's Nest*, e supõe-se que esse maior ângulo de molhabilidade obtido tenha sido por causa do tempo insuficiente, para o crescimento das nanoestruturas (BELAUD, *et al.*, 2020; POINERN, *et al.*, 2011).

Tabela 4 - Média dos ângulos de superfície de contato pela posição no lingote e anodização

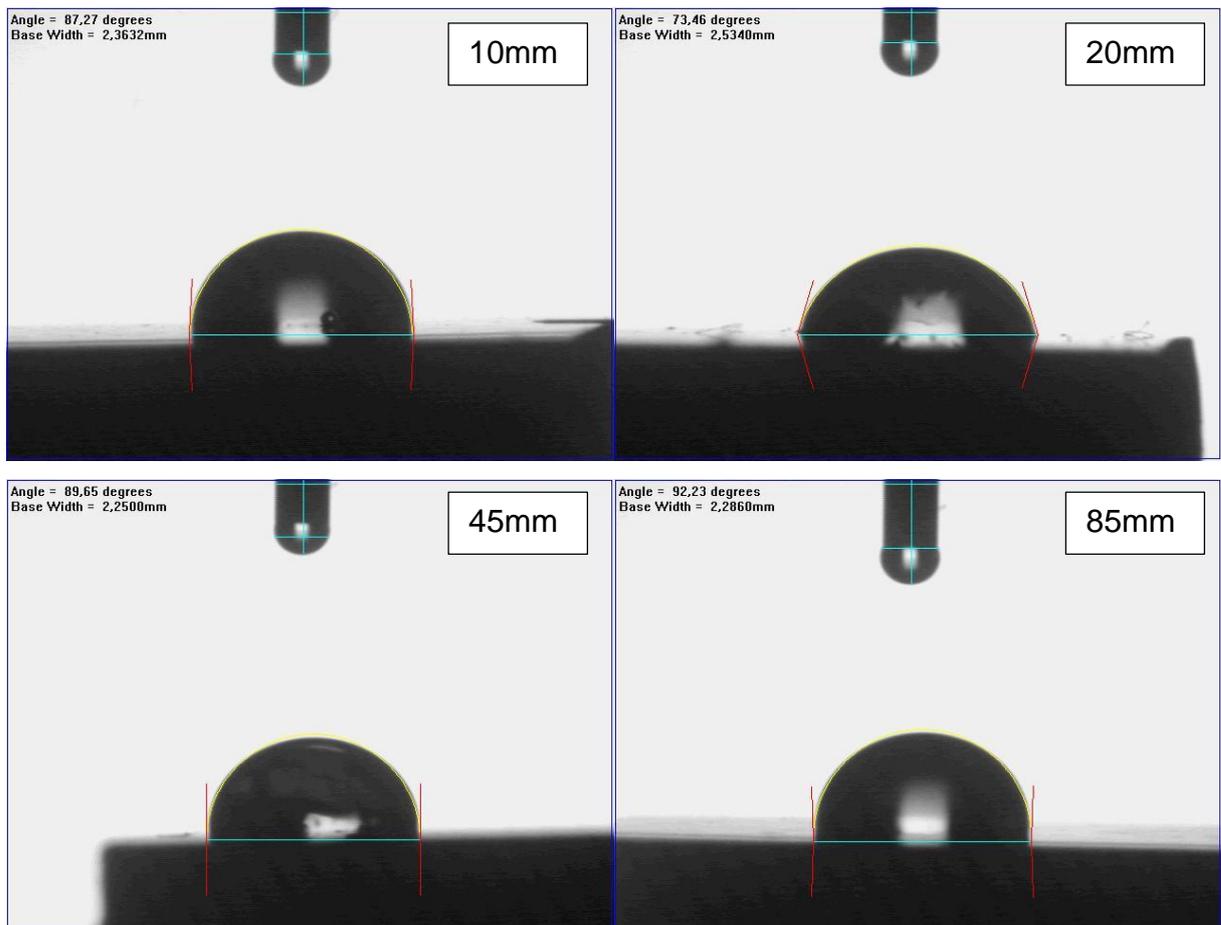
Tratamento/Posição	10mm	20mm	45mm	85mm
Sem Anodização	88,81	70,56	90,85	92,28
Com Anodização	84,49	80,37	78,86	76,77

Fonte - Próprio autor, 2024

A amostra de 20mm sem anodização apresentou resultados fora do esperado e isso pode ter ocorrido devido a algum erro do operador, podendo ter pego uma parte da estrutura com algum dano, como uma má preparação da superfície ou um poro.

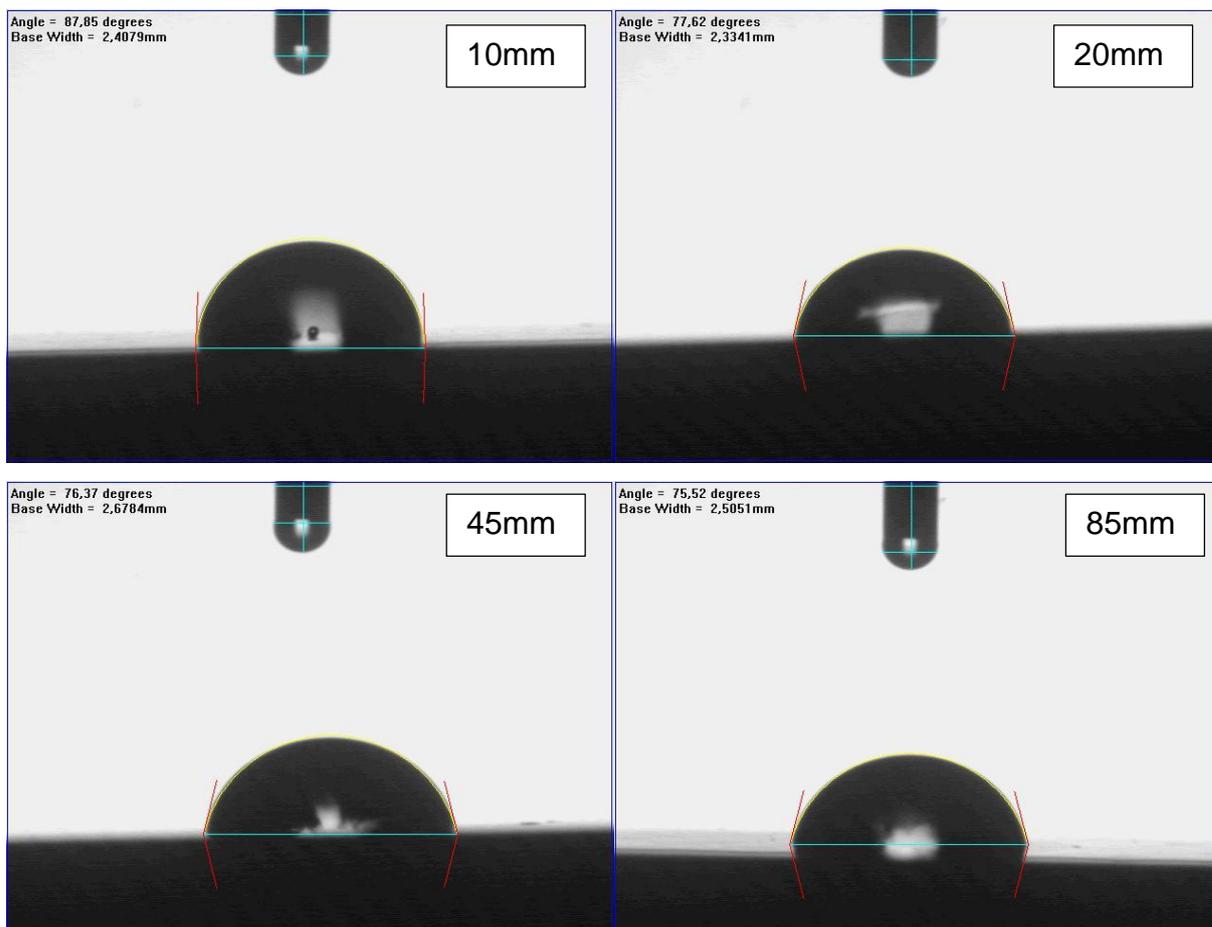
As figuras 57 e 58 mostram as imagens obtidas para as superfícies sem anodização e com anodização, respectivamente durante o teste de molhabilidade para as posições 10, 20, 45 e 85mm.

Figura 57 - Imagens do ensaio de molhabilidade para as posições 10, 20, 45 e 85mm das amostras sem anodização



Fonte - Próprio autor, 2024

Figura 58 - Imagens do ensaio de molhabilidade para as posições 10, 20, 45 e 85mm das amostras com anodização



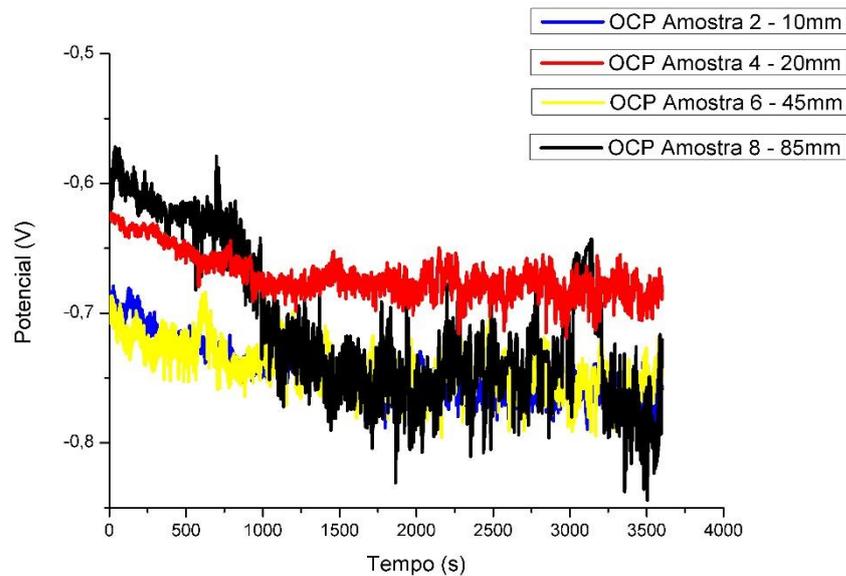
Fonte - Próprio autor, 2024

5.6. Corrosão

5.6.1. Potencial Em Circuito Aberto – OCP

Após a realização do ensaio de 3600s a figura 59 apresentou os resultados, em que pode-se observar uma variação pequena de potencial, ficando na faixa de -0,65 e -0,75V, e que segundo Torres (2019) pode-se considerar uma amostra passivada pela não variação de potencial durante o ensaio.

Figura 59 - Gráfico de Potencial versus tempo para o OCP de 1h para as amostras 10, 20, 45 e 85mm



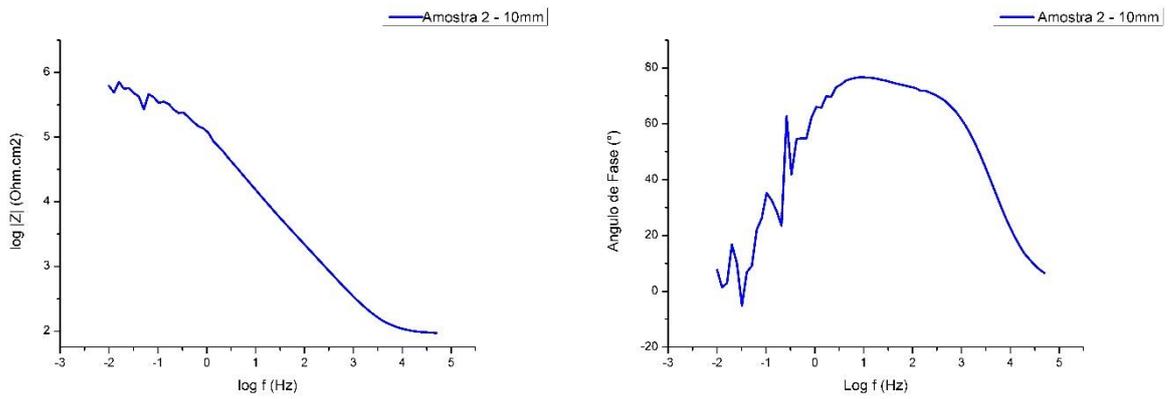
Fonte - Próprio autor, 2024

De acordo com Kim *et al.* (2022), que em seu trabalho também analisou ligas similares contendo silício e magnésio, a diminuição que ocorreu nas medições de potencial foram causadas pela disponibilidade de precipitados e fases intermetálicas, como o Mg_2Si disponível na região eutética. E quando registra-se um aumento de potencial, este pode ser resultado do enobrecimento da superfície, que significa a redução da reação anódica, que forma um filme passivo dentro do eletrólito. No presente trabalho por não acompanhar tantas horas como Kim, não foi possível observar o aumento do potencial, mas por sua estabilização pode-se considerar a passivação da superfície da liga (KIM, J. *et al.*, 2022).

5.6.2. Espectroscopia Impedância Eletroquímica - EIE

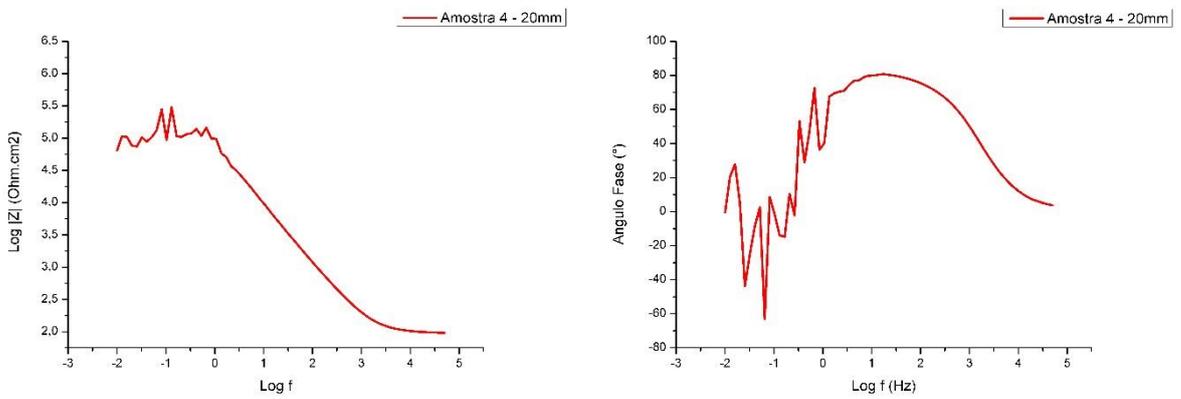
Os resultados de impedância obtidos foram tratados de acordo com o gráfico de bode, exibindo seus resultados em função do logaritmo da frequência versus o módulo de Z, e logaritmo da frequência pelo ângulo de fase. As figuras 60, 61, 62 e 63 representam as amostras 10, 20, 45 e 85mm respectivamente.

Figura 60 - Diagrama de bode para amostra anodizada de 10mm



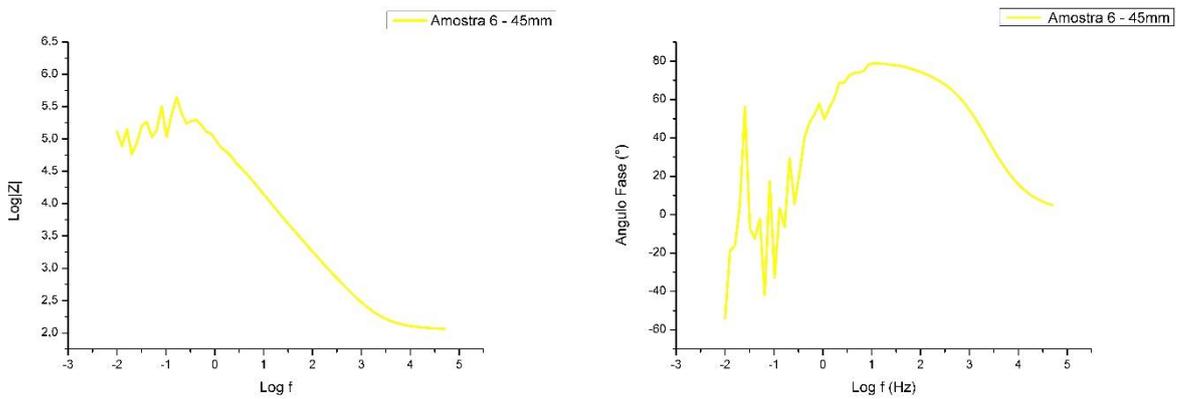
Fonte - Próprio autor, 2024

Figura 61 - Diagrama de bode para amostra anodizada de 20mm



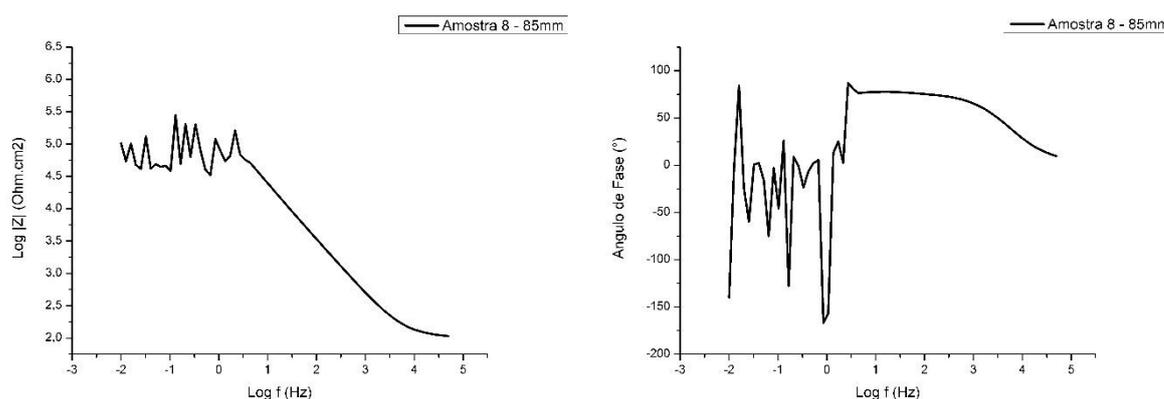
Fonte - Próprio autor, 2024

Figura 62 - Diagrama de bode para amostra anodizada de 45mm



Fonte - Próprio autor, 2024

Figura 63 - Diagrama de bode para amostra anodizada de 85mm



Fonte - Próprio autor, 2024

De acordo com os gráficos e a tabela 5 foi possível perceber partindo de uma análise qualitativa, que a amostra de 10mm apresentou em 10mHz, o maior valor de $\log |Z|$ comparado com as outras amostras. A baixa frequência, foi o parâmetro utilizado para verificar a resistência a corrosão entre as posições. Assim como discutido por Kim *et al.* (2022) que observaram esse maior valor para a liga após um maior tempo de oxidação, em que as fases intermetálicas protegem a superfície, e em Benea *et al.* (2022) que mostrou um baixo valor encontrado para a liga sem tratamento, enquanto as ligas anodizadas possuíam uma resistência muito maior. E comparando os valores, foi possível perceber uma tendência de diminuição da corrosão ao longo das amostras analisadas, o que pode ter ocorrido pelas amostras mais refinadas serem mais resistentes à corrosão por seu arranjo estrutural mais regular, com menos poros e defeitos (KIM, *et al.*, 2022).

Tabela 5 - Valores de $\log|Z|$ para cada posição da liga anodizada

Posição (mm)	Log Z Ohm.cm ²
10	5,79
20	4,81
45	5,11
85	5,13

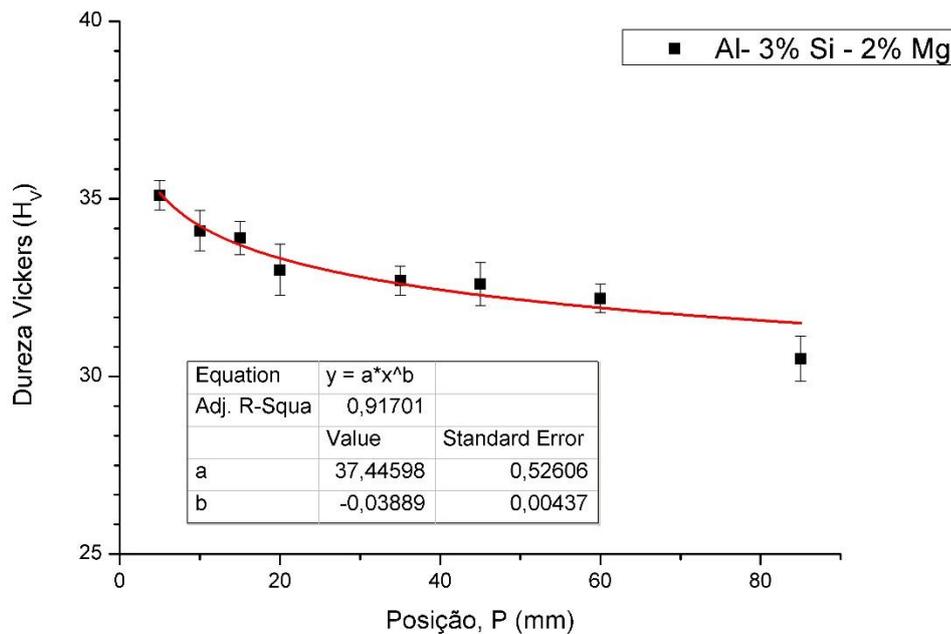
Fonte - Próprio autor, 2024

5.7. Dureza

Após a realização do primeiro ensaio, em que fez-se 15 endentações em cada uma das oito amostras, sem anodização, realizado no laboratório da UFF vila, obteve-

se um gráfico de dureza versus posição como exibido na figura 64. Nele notou-se que as primeiras posições do lingote apresentaram maior dureza e que esta foi diminuindo ao longo do lingote, o que era esperado, pois segundo Silva *et al.* (2020) a dureza apresenta maiores valores para estrutura mais refinadas, com maiores velocidades de solidificação e taxas de resfriamento.

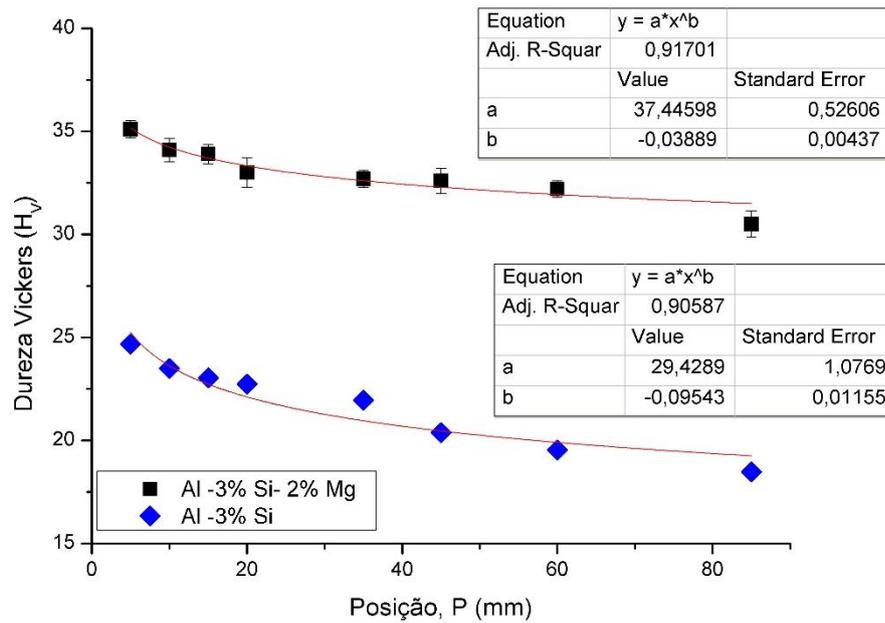
Figura 64 - Microdureza Vickers versus posição para liga Al-3%Si-2%Mg



Fonte - Próprio autor, 2024

A figura 65 mostra a curva de dureza da liga de Sales (2022) juntamente com a deste trabalho, em que percebeu-se que a adição de soluto, no caso de 2% de magnésio, foi suficiente para notar-se o efeito endurecedor, com o aumento de aproximadamente 34% nos valores obtidos para a dureza, em um sistema de solidificação ascendente similar.

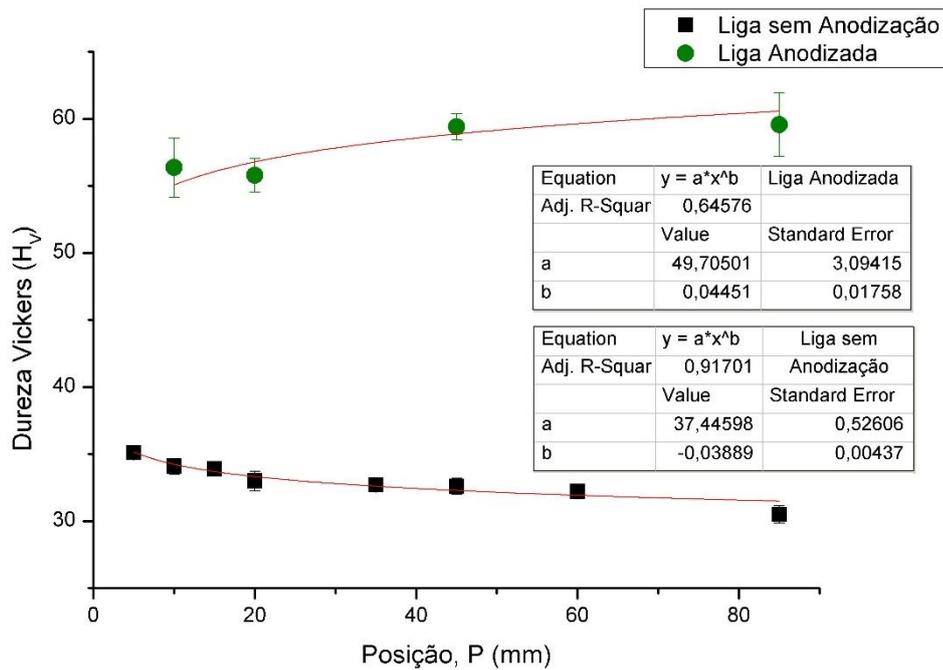
Figura 65 - Microdureza Vickers versus posição para as ligas Al-3%Si-2%Mg e Al-3%Si



Fonte - Próprio autor, 2024

Para a dureza na liga anodizada, em que o ensaio foi feito na UFF aterrado pelas condições das amostras, com o crescimento da camada de nanotubos e sem embutimento, observou-se um valor de dureza maior do que na liga sem anodização, pois os nanotubos formaram uma camada mais espessa de Al_2O_3 , e com isso maiores valores de dureza eram esperados. A figura 66 exibiu em círculos verdes a dureza medida para a liga anodizada, que apresentou resultados de dureza cerca de 55% maiores do que os obtidos para a liga sem tratamento, representada por quadrados pretos. A dureza entre as amostras anodizadas foram próximas, não apresentando a mesma tendência de maiores valores para estruturas mais refinadas, o que presumisse ter ocorrido pela espessura similar em todas as amostras, por terem sido passado pelo processo de anodização, utilizando-se um tempo fixo para todas as amostras.

Figura 66 - Microdureza Vickers para liga com e sem anodização



Fonte - Próprio autor, 2024

Segundo Rheima *et al.* (2023), o aumento dos poros na superfície do óxido, juntamente com o aumento das irregularidades da superfície anodizada diminuem a dureza. Pôr a liga possuir uma superfície mais porosa, e estrutura mais grosseira, poder-se-ia esperar por poros maiores e menor dureza, mas essa diferença de microestrutura e superfície do metal não foi suficiente para apresentar uma variação nos valores de dureza, que considerando-se o erro, tiveram valores bem próximos. Então, baseado no tempo de anodização das amostras, pode-se inferir que as irregularidades da superfície da liga solidificada não influenciaram na dureza medida na camada de óxido de alumínio.

6. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que a solidificação unidirecional ascendente com fluxo de calor transitório realizada para a liga Al-3%Si-2%Mg gerou resultados similares as ligas binárias e terciárias com que se trabalhou algumas comparações de estruturas e variáveis térmicas. Pôde-se perceber que a variação da velocidade de solidificação, taxa de resfriamento e gradiente térmico influenciaram na solidificação, indo de estruturas mais refinadas para mais grosseiras, e com o aumento de sua estrutura de forma similar a diminuição das taxas de resfriamento.

Para a macroestrutura obteve-se a TCE como previsto para elemento de liga Al-Si e Al-Si-Mg, devido as variáveis térmicas não terem alcançados patamares muito altos quanto de Silva *et al.* (2020). Para a microestrutura também encontrou-se formação dendríticas como descreveu a literatura, apenas com espaçamentos interdendríticos maiores, que podem ser explicados pelas menores taxas de resfriamento e velocidade de solidificação.

A anodização proposta conseguiu atingir os objetivos de melhorar a dureza da liga, em cerca de 55%, além de ajudar na proteção contra corrosão. Percebeu-se que a camada de óxido de alumínio para a dureza não foi dependente da microestrutura, mas a corrosão apresentou diferença para diferentes posições anodizadas do lingote, sendo a posição com estrutura mais refinada mais resistente a corrosão.

7. ESTUDO DE VIABILIDADE

O trabalho proposto foi desenvolvido com a infraestrutura existente na EEIMVR-UFF, com colaboração do ICEX-UFF e IME podendo-se considerar viável tecnicamente e economicamente.

8. REFERÊNCIAS

- ALCAN, ALUMÍNIO DO BRASIL S/A. Manual De Soldagem. 1ª Edição, 1993.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBRISO209 – Alumínio e suas ligas – composição química. Rio de Janeiro, 2010.
- ARAÚJO, J.V.S. *et al.* Compreendendo Os Mecanismos De Corrosão De Ligas De Al-Cu-Si: Uma Investigação Através De Técnicas Eletroquímicas Globais E Locais. Química Nova, V.45, n.06, p.680-689, 2022.
- BAPTISTA, L.A.S. *et al.* Experimental Investigation of Ternary Al-Si-Cu Alloy Solidified with Unsteady-State Heat Flow Conditions. Materials Research-Ibero-american Journal of Materials, V. 1, p. 1-1, 2018.
- BAPTISTA, L.A.S. *et al.* Analysis of Microsegregation in Al-Si-Cu Ternary Alloys: Interdependence of Solute Composition at the Solubility Limit during Non-Equilibrium Solidification. Materials Research, v. 23, 2020.
- BELAUD, C. *et al.* Development Of Nanostructured Icephobic Aluminum Oxide Surfaces For Aeronautic Applications. Surface & Coatings Technology, 2020.
- BENEA, L. *et al.* Electrochemically Obtained Al₂O₃ Nanoporous Layers With Increased Anticorrosive Properties Of Aluminum Alloy. Journal of Materials Research and Technology, V.17, p. 2636-2647, 2022.
- BESKOW, A.B. Estudo Da Solidificação Unidirecional Ascendente Para Obtenção De Estruturas Colunares Grosseiras. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande Do Sul: Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais – PGETEMA. Dissertação de Mestrado, Porto Alegre – Rio Grande do Sul, 2008.
- BRITO, C. *et al.* Cellular/Dendritic Arrays And Intermetallic Phases Affecting Corrosion And Mechanical Resistance Of An Al-Mg-Si Alloy. Journal of Alloys And Compounds, V.673, p.220-230, 2016.
- 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, V.636, p.145-149, 2015.
- BURTON, J. A. *et al.* The distribution of solute in crystals grown from the melt. Part I. Theoretical. The Journal of Chemical Physics. V.21, p.1987-1991, 1953.
- CANTÉ, M.V. Solidificação Transitória, Microestrutura e Propriedades de Ligas Al-Ni. Universidade Estadual de Campinas, UNICAMPFEMDEMA. Tese de Doutorado, Campinas – São Paulo, 2009.
- CIMM. Noções Sobre Teoria De Solidificação. Disponível em :<https://www.cimm.com.br/portal/material_didatico/3681-nocoos-sobre-a-teoria-de-solidificacao>. Acesso em: 05 de jun. 2023.

CHE, X. *et al.* A Molecular Beacon Biosensor Based On The Nanostructured Aluminum Oxide Surface. *Biosensors and Bioelectronics*, V.72, 255-260, 2015.

CHRISÓSTIMO, W.B. Efeito Do Superaquecimento Na Microsegregação, Formação Macro E Microestrutural Da Liga Hipoeutética Al-4%Cu. Universidade Federal Fluminense: Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica – PPGEM. Dissertação de Mestrado, Volta Redonda – Rio de Janeiro, 2019.

CODARO, E.N. Estudo Da corrosão em ligas de alumínio utilizadas na indústria aeronáutica. Universidade Estadual Paulista, Tese de Livre-Docência, Guaratinguetá – São Paulo, 2006.

COUTINHO, M.M. Correlação Entre As Propriedades Mecânicas E Microestruturais Da Liga Al0, 4% Nb Em Diferentes Condições De Solidificação. Universidade de Brasília, Dissertação de Mestrado, Brasília – Distrito Federal, 2018.

CRUZ, K. A. S. Microestrutura De Solidificação, Resistências Mecânicas E Ao Desgaste De Ligas AlSn e AlSi. Universidade Estadual de Campinas, UNICAMPFEMDEMA. Tese de Doutorado, Campinas – São Paulo, 2008.

DANTAS, B.S. Análise Experimental Da Formação De Porosidade, Microsegregação E Partículas De Segunda Fase Em Liga Binária Al-1%Fe E Sua Relação Com As Variáveis De Solidificação. Universidade Federal Fluminense: Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica – PPGEM. Dissertação de Mestrado, Volta Redonda – Rio de Janeiro, 2022.

DANTAS, B.S. *et al.* Microstructural Patterns, Microsegregation, Porosity, and Mechanical Properties of Hypoeutectic Al-Fe Alloy, and its Dependency with Solidification Thermal Parameters. *Materials Research*, v. 25, p. 1-13, 2022.

DANTAS, P.P. Caracterização De Ligas Hipereutéticas De Al-Ni Solidificadas Unidirecionalmente. Universidade de Brasília: Programa de Pós-Graduação em Integridade de Materiais da Engenharia. Dissertação de Mestrado, Brasília – Distrito Federal, 2014.

DAVIS, J.R. *Aluminum and Aluminum Alloys – understanding the basics.* ASM Internacional, 2001.

FERREIRA, A.F. *et al.* Microstructural Evolution And Microsegregation In Directional Solidification Of Hypoeutectic Al-Cu Alloy: A Comparison Between Experimental Data And Numerical Results Obtained Via Phase-Field Model. *Transactions Of Nonferrous Metals Society Of China*, v. 31, p. 1853-1867, 2021.

FERREIRA, A.F. *et al.* Investigations On Metallurgical Parameters In Hypoeutectic Al-Si Alloys Under Upward Directional Solidifications. *International Journal Of Advanced Manufacturing Technology*, p. 1-24, 2022.

FLEMINGS, M.C.; SHIOARA, Y. Solidification Of Undercooled Metals. *Materials Science and Engineering*. N.65 V.1 p.157-170, 1984.

FILHO, R.M.O. Correlações Entre Parâmetros Estruturais E Microdureza Em Ligas Al-Si-Cu Obtidas Através Do Processo Squeeze Casting. Universidade Federal da Paraíba: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Dissertação de Mestrado, João Pessoa – Paraíba, 2017.

FURLAN, T.S. Estudo Do Efeito Do Tratamento Térmico E Da Adição De Zircônio, Vanádio, Titânio E Manganês Nas Propriedades Mecânicas De Uma Liga AlSi12CuMgNi Para Aplicação Em Altas Temperaturas. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Tese de Doutorado, São Paulo – São Paulo, 2014.

GARCIA, A. Solidificação: Fundamentos E Aplicações. 2. ed. Campinas: Editora UNICAMP, 2007.

GARÇÃO, W. J. L. Análise Experimental Das Variáveis Térmicas Na Solidificação Do Alumínio E Liga Binária Al-Fe: Efeito Da Taxa De Resfriamento E Concentração E Fe Na Formação Macro/Microestrutural E Propriedades Mecânicas. Universidade Federal Fluminense: Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica – PPGEM. Dissertação de Mestrado, Volta Redonda – Rio de Janeiro, 2018.

GENTIL, V. Corrosão. 3ª Edição. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. Rio de Janeiro – RJ, 1996.

GOL-KAMYABI, A.; MENDEZ, P.F. The Evolution Of The Fraction Of Individual Phases During A Simultaneous Multiphase Transformation From Time-Temperature Data. Metallurgical and Materials Transactions A. V. 46, p.622-638, 2015.

GOMES, L.G. *et al.* Análise Experimental Da Macrossegregação E Porosidade Durante A Solidificação Unidirecional Transitória De Uma Liga Ternária Al-9%Si-3%Cu. 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. p.5291-5297, Campos do Jordão – São Paulo, 2010.

GOULART, P.R. Variáveis Térmicas De Solidificação, Microestrutura E Propriedades Mecânicas De Ligas Hipoeutéticas Al-Si. Universidade Estadual de Campinas: Departamento de Engenharia de Materiais. Dissertação de Mestrado, Campinas – São Paulo, 2005.

GOUVEIA, G.L. Análise Da Microestrutura, Parâmetros Térmicos E De Propriedades Mecânicas Na Solidificação De Ligas Com Alto Teor De Cobre Al-(x)%Cu-7%Si. Universidade Federal de São Carlos: Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. Dissertação de Mestrado, São Carlos – São Paulo, 2019.

GUTERRES, A.M. *et al.* Influência Da Porosidade Em Algumas Propriedades Mecânicas Da Liga Al-6,5%Si-0.6%Mg Fundida E Tratada Termicamente. Revista Matéria, V.24, N.01, 2019

JÚNIOR, P.F. *et al.* Heat-Flow Parameters Affecting Microstructure And Mechanical Properties Of Al-Cu And Al-Ni Alloys In Directional Solidification: An Experimental Comparative Study. International Journal of Materials Research, v. 1, p. 1-13, 2022.

KHAJAVIAN, E. *et al.* Tuning Surface Wettability Of Aluminum Surface And Its Correlation With Short And Long Term Corrosion Resistance In Saline Solutions. *Surface & Coatings Technology*, V.429, 127950, 2022.

KIM, J. *et al.* Correlation Between Microstructural Evolution And Corrosion Resistance Of Hypoeutectic Al-Si-Mg Alloy: Influence Of Corrosion Product Layer. *Materials Characterization*. V. 193, 1122276, 2022.

LIU, Z.T. *et al.* Microstructure And Mechanical Properties Of Al-Mg-Si Alloy Fabricated By A Short Process Based On Sub-Rapid Solidification. *Journal of Materials Science and Technology*, V. 41, N.15, p.178-186, 2019.

MARTORANO, M.A. Efeitos De Algumas Variáveis De Processo Na Microsegregação Da Liga Cu-8%Sn. Universidade Estadual de São Paulo. Tese de Doutorado, São Paulo – São Paulo, 1998.

MIRANDA, M.C. *et al.* Aplicação Da Técnica De Espectroscopia De Impedância Eletroquímica No Estudo De Corrosão De Ligas Metálicas Co-W Em Meios Corrosivos Diversos. Universidade Federal Rural do Semiárido – UFERSA. Trabalho Monográfico, Mossoró – Rio Grande do Norte, 2018.

NAGAUMI, H. *et al.* Mechanical Properties Of High Strength Al-Mg-Si Alloy During Solidification. *Materials Transactions*, V.47, N.12, p.2918-2924, 2006.

NAKAJIMA, *et al.* A Superhydrophilic Aluminum Surface With Fast Water Evaporation Based On Anodic Alumina Bundle Structures Via Anodizing In Pyrophosphoric Acid. *Materials*, V.12, 3497, 2019.

PARADELA, K.G. *et al.* The Effect of the Cooling Rate on the Microstructure and Microsegregation: An Experimental and Numerical Investigation of Solidification in Hypoperitectic Cu – 20 wt.% Sn Alloy. *Materials Research*, v. 23, 2020.

PEREIRA, J.M.M.V. Estudo das ligas de alumínio aplicadas em construção naval nomeadamente na resistência à corrosão em estruturas navais soldadas. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. Dissertação de Mestrado. Caparica – Portugal, 2010.

PERES, M.D. *et al.* Macrostructural And Microstructural Development In Al-Si Alloys Directionally Solidified Under Unsteady-State Conditions. *Journal of Alloys and Compounds*, V. 381, p.168-181, 2004.

POINERN, G.E.F.; ALI, N.; FAWCETT, D. Progress in Nano-Engineered Anodic Aluminum Oxide Membrane Development. *Materials*, V.4, p.487-526, 2011.

REPOSITÓRIO UFPR. Dureza Vickers. Disponível em: <http://ftp.demec.ufpr.br/disciplinas/EngMec_NOTURNO/TM336/durezavickerspdf.pdf>. Acesso em: 29 jun. 2023.

REYES, R.A.V. Influência Da Microestrutura Na Resistência Mecânica De Ligas Hipereutéticas Al-Si Solidificadas Direcionalmente. Universidade Federal de São

Carlos: Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. Dissertação de Mestrado, São Carlos – São Paulo, 2016.

RHEIMA, *et al.* Aluminum Oxide Nano Porous: Synthesis, Properties, And Applications. Case Studies in Chemical And Environmental Engineering, V.8, 100428, 2023.

RODRIGUES, S.P. *et al.* Water And Oil Wettability Of Anodized 6016 Aluminum Alloy Surface. Applied Surface Science, V.422, 430-442, 2017.

RODRIGUES, J.R.P. Efeito Da Composição Nos Parâmetros Térmicos E Estruturais De Ligas Al-Mg Solidificadas Unidirecionalmente. Universidade Estadual de Campinas: Comissão de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica Departamento de Engenharia de Materiais. Tese de Doutorado, Campinas – São Paulo, 2007.

ROHDE, R.A. Metalografia Preparação de Amostras. Universidade Regional Integrada do Alto, LEMM – Santo Ângelo, Rio Grande do Sul, 2010.

ROSA, D.M. Estruturas Celulares, Transição Celular/Dendrítica E Estruturas Dendríticas Na Solidificação Unidirecional Transitória. Universidade Estadual de Campinas: Comissão de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica Departamento de Engenharia de Materiais. Tese de Doutorado, Campinas – São Paulo, 2007.

SALES, R.C. Análise Experimental Dos Efeitos Das Condições De Solidificação De Ligas Hipoeutética De Al-Si Antes E Após Técnica De Prensagem Por Canais Equiangulares (ECAP). Universidade Federal Fluminense: Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica – PPGEM. Tese de Doutorado, Volta Redonda – Rio de Janeiro, 2021.

SALES, R.C. *et al.* Microstructure and Microhardness of Directionally Solidified Al-Si Alloys Subjected to an Equal-Channel Angular Pressing Process. Materials Research, v. 25, 2022.

SILVA, C. *et al.* Dendritic Spacing And Macrosegregation Affecting Microhardness Of An Al-Si-Mg Alloy Solidified Under Unsteady State Conditions. Materials Research, V.22, 2020.

SILVA, R.N.; GONÇALVES, R.P. Análise Da Influência Do Perfil De Revestimento Isolante Em Testes De Corrosão-Erosão Utilizando Eletrodo Disco Rotatório. Universidade Federal do Espírito Santo: Departamento de Engenharia Mecânica. Trabalho Monográfico, Vitória – Espírito Santo, 2012.

SILVA, T.C.S.O. Um Estudo Experimental Do Efeito Da Adição De Sn Em Al Puro Na Formação Da Microestrutura E Microdureza No Processo De Solidificação Unidirecional Em Condições De Extração De Calor Transiente. Universidade Federal Fluminense: Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica – PPGEM. Dissertação de Mestrado, Volta Redonda – Rio de Janeiro, 2019.

SOUSA, N.P. *et al.* Análise Das Variáveis Térmicas E Correlação Com Os Espaçamentos Dendríticos E Microsegregação Na Solidificação Unidirecional Da Liga Binária Al-4%Cu. Cadernos Unifoa (Online), v. 14, p. 5-17, 2019.

THE ALUMINUM ASSOCIATION. Industry Standarts. Condado de Arlington – Virginia. Disponível em:< <https://www.aluminum.org/industry-standards>>. Acesso em:17 mai. 2023.

TIAN, N. *et al.* Phase Formation And Microstructure Evolution of Al-5%Si-0.8%Mg Alloy With Different Mn Concentrations. Metals, V.11, 308, 2021.

TORRES, G.R. Efeito Do Tratamento Térmico Na Resistencia À Corrosão Da Liga De Magnésio Az31 Em Saliva Artificial. Universidade Federal Fluminense: Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica – PPGEM. Dissertação de Mestrado, Volta Redonda – Rio de Janeiro, 2019.

WAHID, M.A. *et al.* Aluminum Alloys In Marine Construction: Characteristics, Application, And Problems From A Fabrication Viewpoint. Marine Systems & Ocean Technology, V.15, p.70-80, 2020.

WANG, Q.G.; DAVIDSON, C.J. Solidification And Precipitation Behavior Of Al-Si-Mg Casting Alloys. Journal of Materials Science, V.36, p.739-750, 2001.