



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ**  
**INSTITUTO DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL**

**LAÍS MOTA DE BRITO DA FONSECA**

**ESTUDO DA MICROESTRUTURA, DUREZA E RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE  
LIGAS Al-Mg-Zr**

Belém - PA  
2019

LAÍS MOTA DE BRITO DA FONSECA

**ESTUDO DA MICROESTRUTURA, DUREZA E RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE  
LIGAS Al-Mg-Zr**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Industrial do Instituto de Tecnologia da Universidade Federal do Pará como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestra em Engenharia Industrial. Área de Concentração: Materiais e Metalurgia

Orientador: Prof. Dr. José Carlos de Araújo Cardoso Filho

Belém - Pa  
2019

LAÍS MOTA DE BRITO DA FONSECA

**ESTUDO DA MICROESTRUTURA, DUREZA E RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE  
LIGAS Al-Mg-Zr**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Industrial do Instituto de Tecnologia da Universidade Federal do Pará como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestra em Engenharia Industrial. Área de Concentração: Materiais e Metalurgia

Data de aprovação:

Banca Examinadora:

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. José Carlos de Araújo Cardoso Filho - Orientador  
PPGEI/ITEC/UFPA

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. José Maria do Vale Quaresma - Membro Interno  
PPGEI/ITEC/UFPA

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Sil Franciley dos Santos Quaresma - Membro Externo  
PPGEP/ITEC/UFPA



*Dedico este trabalho ao meu amado esposo, Fernando Cabral da Fonseca.*

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu bondoso Deus pela graça copiosamente derramada nesses dias longe de casa a fim de realizar este sonho. Obrigada, pai querido, pelo precioso cuidado, sustento e amor incondicional.

Ao meu esposo, Fernando, por me permitir voar e, também, por alçar este voo comigo. Obrigada por ser o meu grande incentivador e por acreditar no meu potencial e me apoiar na concretização deste sonho.

Aos meus pais, Manoel e Conceição, pela confiança e terno cuidado.

Ao Instituto Federal do Pará pelo incentivo ao crescimento constante do corpo docente.

Aos colegas de jornada, Professor Dr. Daniel Motinho e Professor MSc. Ricardo Alex pelo apoio e estímulo na busca desta pós graduação.

Ao professor Dr. Adelmo Beserra pela orientação inicial deste trabalho, dedicação e solicitude.

Ao professor Dr. José Carlos pela atenção, compromisso e gentileza na orientação deste trabalho.

Ao professor Dr. José Maria do Vale Quaresma pelas valiosas considerações, apoio, estímulo e exemplo na pesquisa científica e tecnológica.

Ao PPGEI - Programa de Pós Graduação em Engenharia Industrial/UFPA por possibilitar a realização deste trabalho.

Aos colegas do Grupo de Pesquisa em Engenharia de Materiais (GPEMAT) pelas contribuições e parcerias: Clóvis, Mauro, Emerson, Greg, Victor, Gustavo e Carlos.

Ao colega MSc. Fabricio Souza pela disposição no compartilhar do conhecimento.

Ao Professor Dr. Fernando Gonçalves pela solicitude no uso do laboratório de metalografia do IFPA.

À amiga Graziela Lima pela parceria sem medidas.

Às amigas Natália Abucater e Joelma Lopes pela presença e demonstração de cuidado.

À Arlene Baiôco pela prontidão e amizade.

À Ana Cléia e família pelo zelo e por me receberem tão gentilmente em sua casa.

À Josiane e família, pelas orações, cuidado e amor.

À Célula Betesda, pela irmandade.

Este trabalho foi fruto de um conjunto de esforços reunidos, ações colaborativas, renúncias e aceites. Todos mencionados fazem parte desta conquista! Reitero, muito obrigada!

*“Ó profundidade da riqueza, tanto da sabedoria como do conhecimento de Deus! Quão insondáveis são os seus juízos, e quão inescrutáveis, os seus caminhos! Quem, pois, conheceu a mente do Senhor? Ou quem foi seu conselheiro? Ou quem primeiro deu a ele para que lhe venha ser restituído? Porque dele, e por meio dele, e para ele são todas as coisas. A ele, pois, a glória eternamente. Amém!*

Bíblia Sagrada – (Romanos 11:33-36)



## RESUMO

As ligas de alumínio têm sido cada vez mais aplicadas em componentes mecânicos em substituição a materiais metálicos mais tradicionais como os aços, objetivando principalmente a redução de peso e maior resistência à corrosão. Uma análise da literatura permite verificar que apesar da variedade de investigações existentes direcionadas às ligas de Al, alguns sistemas como Al-Mg-Zr não foram, ainda, devidamente estudados, apesar de seu potencial de aplicação decorrente das boas características de fundição e trabalhabilidade. Neste estudo, analisam-se os parâmetros térmicos de solidificação, o arranjo microestrutural, a microdureza Vickers e a resistência à corrosão das ligas Al-3%Mg-0,1%Zr e Al-5%Mg-0,1%Zr solidificadas em um dispositivo de configuração direcional horizontal. As variáveis térmicas tais como a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ) e taxa de resfriamento ( $T_R$ ) foram determinadas experimentalmente a partir das curvas de resfriamento. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) são utilizadas na caracterização das fases intermetálicas previstas na solidificação. A microestrutura de solidificação para as ligas analisadas foi caracterizada por matriz rica em Al de morfologia dendrítica. A avaliação da microdureza para as ligas em diferentes posições ao longo dos comprimentos dos lingotes mostrou a redução dos valores de microdureza com o distanciamento da interface metal/molde justificado pelas alterações microestruturais decorrentes da transformação líquido/sólido, principalmente, com o engrossamento da estrutura dendrítica ao longo do lingote. Observa-se, também, que a microdureza aumenta com o teor de magnésio, devido à maior concentração de soluto em solução sólida na fase  $\alpha$ -Al. Finalmente, a resistência à corrosão é avaliada por meio das técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica e de polarização potenciodinâmica. Os ensaios de corrosão em uma solução 0,2M de HCl mostraram que a morfologia dendrítica mais refinada apresenta maiores resistências à corrosão do que estruturas grosseiras e que o tratamento térmico também promove aumento na resistência à corrosão.

**Palavras-Chave:** Ligas Al-Mg-Zr, Solidificação Horizontal, Variáveis Térmicas, Microestrutura, Resistência à Corrosão.

## ABSTRACT

Aluminum alloys have been increasingly applied to mechanical components in substitution of more traditional metallic materials such as steels, with the main objective being weight reduction and higher resistance to corrosion. A literature review showed that despite the variety of investigations directed to Al alloys, some systems such as Al-Mg-Zr have not yet been properly studied, despite their potential for application due to good casting and workability characteristics. In this study the solidification thermal parameters, the microstructural arrangement, the Vickers microhardness and the corrosion resistance of alloys Al-3% Mg-0.1% Zr and Al-5% Mg-0.1% Zr in a horizontal configuration device. The thermal variables such as the velocity of displacement of the liquidus isotherm ( $V_L$ ) and cooling rate ( $T_R$ ) were determined experimentally from the cooling curves. The Scanning Electron Microscopy (SEM) associated with X-ray Dispersive Energy (EDS) and a spectroscopy was used to characterize the intermetallic phases predicted by the solidification. The solidification microstructure, for the analyzed alloys, were characterized by Al rich matrix of dendritic morphology. The evaluation of the microhardness for the alloys in different positions along the lengths of the ingots showed a reduction of the microhardness values with the distancing of the metal interface / mold justified by the microstructural changes due to liquid / solid transformation, mainly with the thickening of the dendritic structure to the length of the ingot. It can be also perceived that the microhardness increases with the magnesium content, due to a higher concentration of solute in solid solution in the  $\alpha$ -Al phase. Finally, the corrosion resistance is evaluated by means of electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization techniques. Although a corrosion tests in a 0.2M HCl solution showed that the more refined dendritic morphology exhibits higher corrosion resistance than coarse structures and that the heat treatment also promotes increased corrosion resistance.

**Keywords:** Al-Mg-Zr alloys, Horizontal Solidification, Thermal Variables, Microstructure, Resistance Corrosion.

## Lista de Figuras

Figura 2.1 Precipitados esféricos do tipo $Al_3Zr$ .....	28
Figura 2.2 - Precipitados $Al_3Mg_2$ .....	29
Figura 2.3 - Curvas tensão versus deformação para a liga Al-6%Mg-0,18%Zr antes e após tratamento térmico.....	30
Figura 2.4 - Variação da dureza com diferentes concentrações de Zr.....	31
Figura 2.5 - Desenho esquemático (a) gradiente de temperatura entre dois pontos de um elemento de volume L, (b) gráfico do gradiente de temperatura à frente da isoterma liquidus em função da posição. ....	33
Figura 2.6 - Representações esquemáticas da atuação dos fatores de influência na formação das estruturas de solidificação.....	36
Figura 2.7 - Representação dos espaçamentos celulares ( $\lambda_c$ ), espaçamentos dendríticos primários ( $\lambda_1$ ), secundários ( $\lambda_2$ ) e terciários ( $\lambda_3$ ). ....	37
Figura 2.8 – Variação na morfologia da interface sólido/líquido durante a solidificação de uma liga binária Al-Zn. ....	38
Figura 2.9 - Microestruturas dendríticas evidenciando as ramificações primárias das ligas Al-3%Mg (a) e Al-6,5%Mg (b).....	39
Figura 2.10 - Corrosão intergranular da liga Al-7%Si-0,3%Mg observada via MEV em amostra submetida ao ensaio de corrosão.....	42
Figura 2.11 - Exemplo de resposta obtida por EIE: Representação de Nyquist. ....	46
Figura 2.12 - Curva de polarização anódica e catódica e as retas de Tafel em um diagrama monologarítmico.....	47
Figura 3.1 – Fluxograma representativo das etapas executadas nas atividades experimentais. ....	48
Figura 3.2 – Serra de fita (a); Balança de precisão (b) e Forno Tipo Mufla (c).....	49
Figura 3.3 - Cadinho sendo retirado do forno; (b) homogeneização; (c) injeção de gás argônio. ....	50
Figura 3.4 - Molde direcional horizontal (a) molde vista frontal sem os termopares (b) molde vista lateral com os termopares (c) molde sem a parede superior.....	51
Figura 3.5 - Amostra testemunho antes do faceamento (a); mostra testemunho faceada (b); espectrômetro de massa (c) e amostra após a análise química (d).....	52
Figura 3.6 - Lingote após ensaio de Rejeição de soluto.....	52
Figura 3. 7 - Registrador de temperatura.....	53
Figura 3.8 - Esquema representativo do monitoramento da extração direcional de calor.....	54
Figura 3. 9 - Representação esquemática da obtenção dos gráficos das velocidades de solidificação em função do tempo e da posição.....	55
Figura 3.10 - Representação esquemática da obtenção dos gráficos da taxa de resfriamento. ....	56
Figura 3. 11 - Ilustração do procedimento de cortes realizados em cada lingote. ....	57
Figura 3.12 - Lixadeira e politriz. ....	58
Figura 3.13 - Microscópio óptico acoplado a um microcomputador. ....	59
Figura 3.14 - Microscópio eletrônico de varredura acoplado a um microcomputador.....	59
Figura 3. 15 – Esquema representativo para medida dos espaçamentos dendríticos terciários.....	60
Figura 3.16 - Microdurômetro (a); representação da medição (b).....	61
.....	61

Figura 3. 17 - Representação do conjunto que compõe o ensaio eletroquímico. ....	62
Figura 3. 18 - Corpo de prova embutido para ensaio de Polarização e Impedância Eletroquímica. ....	63
Figura 4. 1 - Curvas de solidificação da liga Al-3%Mg-0,1%Zr e Al-5%Mg-0,1%Zr.....	65
Figura 4. 2 - Posição da isoterma <i>liquidus</i> a partir da interface metal/molde em função do tempo (a). Velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i> em função do tempo (b).....	67
Figura 4. 3 - Velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i> em função da posição a partir da interface metal/molde.....	68
Figura 4.4 - Taxa de resfriamento à frente da isoterma <i>liquidus</i> experimental em função da posição a partir da interface metal/molde. ....	69
Figura 4.5- Macrografia da liga Al-3%Mg-0,1%Zr. ....	70
Figura 4.6- Macrografia da liga Al-5%Mg-0,1%Zr. ....	70
Figura 4. 7 - Micrografia das ligas Al-3%Mg-0,1%Zr (a) e Al-5%Mg-0,1%Zr (b). ....	72
Figura 4. 8 - Microestrutura em seção transversal. ....	73
Figura 4. 9 - Correlação da microestrutura com a taxa de resfriamento (a) Liga Al-3%Mg-0,1%Zr e (b) Al-5%Mg-0,1%Zr.....	75
Figura 4. 10 - EDS pontual e mapa composicional em micrografias transversais obtidas por MEV da liga Al-3%Mg-0,1%Zr STT.....	77
Figura 4.11 - EDS pontual e mapa composicional em micrografias transversais obtidas por MEV da liga Al-5%Mg-0,1%Zr STT.....	78
Figura 4.12 - Mapa composicional em micrografias transversais obtidas por MEV das ligas Al-3%Mg- 0,1%Zr e Al-5%Mg-0,1%Zr TT. ....	79
Figura 4. 13 - Diagrama de fases Al-Mg com indicação de 3%Mg e 5%Mg.....	80
Figura 4.14 - Diagrama de fases Al-Zr com indicação de 0,1%Zr.....	80
Figura 4.15 - Diagrama de fases Al-Fe com indicação de 0,13%Fe. ....	81
Figura 4.16 - Taxa de resfriamento em função da posição a partir da interface metal/molde (a) e Espaçamento dendrítico terciário em função da posição da interface metal/molde (b). ....	83
Figura 4.17 – Valores de Microdureza Vickers em função da posição a partir da interface metal/molde. .....	84
Figura 4.18 – Valores de Microdureza Vickers em função da posição a partir da interface metal/molde (a) e Espaçamento dendrítico terciário em função da posição da interface metal/molde (b). ....	85
Figura 4.21 – Potencial de circuito aberto das ligas Al-3%Mg-0,1%Zr e Al-5%Mg-0,1%Zr. ....	88
Figura 4.22 – Curvas de polarização da liga Al-3%Mg-0,1%Zr TT utilizando-se do meio corrosivo HCl (0,2M) a 25 °C. ....	90
Figura 4.23 – (a) Curvas de polarização da liga Al-3%Mg-0,1%Zr STT e TT utilizando-se do meio corrosivo HCl (0,2M) a 25 °C; (b) Zoom.....	91
Figura 4.24 – Curvas de polarização da liga Al-5%Mg-0,1%Zr na STT e TT utilizando-se do meio corrosivo HCl (0,2M) a 25 °C; (b) Zoom.....	92
Figura 4.25 – Diagrama de Nyquist obtidos no ensaio de EIE da liga Al-3%Mg-0,1%Zr STT e TT utilizando-se do meio corrosivo HCl (0,2M) a 25°C.....	94
Figura 4.26 – Diagrama de Nyquist obtidos no ensaio de EIE da liga Al-5%Mg-0,1%STT e TT utilizando-se do meio corrosivo HCl (0,2M) a 25°C.....	95
Figura 4.27 - Microestrutura da liga Al-5%Mg-0,1%Zr TT – após ensaio de EIE.....	97

Figura 4.28 - Microestrutura da liga Al-3%Mg-0,1%Zr TT (a) e Al-5%Mg-0,1%Zr TT (b) após ensaio de EIE.....	97
Figura 4.29 - Micrografia com mapa composicional da liga Al-3%Mg-0,1%Zr STT após ensaio de EIE. .....	98

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Composição das ligas.....	64
Tabela 4.2 - Posição x tempo para liga Al-3%Mg-0,1%Zr .....	66
Tabela 4.3 - Posição x tempo para liga Al-5%Mg-0,1%Zr .....	66
Tabela 4.4 - EDS pontual Al-3%Mg-0,1%Zr – STT; (a) Posição = 7,5 mm (b) Posição = 45 mm .....	76
Tabela 4.5 - EDS pontual Al-5%Mg-0,1%Zr – STT; (a) Posição = 7,5 mm (b) Posição = 45 mm .....	76
Tabela 4.6 Potencial de corrosão em HCl (0,2M) a 25°C, após 400s do início do ensaio. ....	89
Tabela 4.7– Parâmetros obtidos nas curvas de polarização das ligas Al-3%Mg-0,1%Zr e Al-5%Mg-0,1%Zr em meio corrosivo HCl (0,2M) a temperatura de 25 °C.....	93
Tabela 4.8 – Parâmetros resultantes dos diagramas obtidos no ensaio de EIE.....	95

## LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

---

### Letras latinas

---

dP	Derivada da posição	
dT	Derivada da temperatura	
dt	Derivada do tempo	
H <sub>V</sub>	Microdureza Vickers	-
P	Posição dos termopares	[mm]
T <sub>R</sub>	Taxa de resfriamento	[°C/s]
T <sub>L</sub>	Temperatura liquidus da liga	[°C]
G <sub>L</sub>	Gradiente térmico	
R <sub>t</sub>	Resistência à troca de carga	
V <sub>L</sub>	Velocidade da isoterma liquidus	[mm/s]

---

### Letras gregas

---

λ <sub>C</sub>	Espaçamento celular	[μm]
λ <sub>1</sub>	Espaçamento dendrítico primário	[μm]
λ <sub>2</sub>	Espaçamento dendrítico secundário	[μm]
λ <sub>3</sub>	Espaçamento dendrítico terciário	[μm]

---

### Abreviações e siglas

---

E <sub>corr</sub>	Potencial de Corrosão
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
IACS	International Annealed Cooper Standard
IFPA	Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará
GPEMAT	Grupo de Pesquisa em Engenharia de Materiais
HCl	Ácido Clorídrico
LRT	Limite de Resistência à Tração
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura

SRC	Super-resfriamento constitucional
STT	Sem Tratamento Térmico
TCE	Transição Colunar-Equiaxial
TEM	Microscópio Eletrônico de Transmissão
TT	Tratamento Térmico
UFPA	Universidade Federal do Pará



## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	18
1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	18
1.2 OBJETIVO GERAL .....	20
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	20
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	22
2.1 ALUMÍNIO E SUAS LIGAS .....	22
2.2 ELEMENTOS DE LIGA .....	23
2.2.1 Magnésio .....	23
2.2.2 Zircônio .....	24
2.2.3 Influência do Magnésio no Alumínio .....	26
2.2.4 Influência do Zircônio no Alumínio .....	27
2.2.5 Influência do Magnésio e do Zircônio nas ligas de Alumínio .....	27
2.3 PARÂMETROS TÉRMICOS DE SOLIDIFICAÇÃO.....	31
2.3.1 Gradiente Térmico ( $G_L$ ).....	32
2.3.2 Velocidade de Solidificação ( $V_L$ ) .....	33
2.3.3 Taxa de Resfriamento ( $T_R$ ) .....	34
2.4 MORFOLOGIA ESTRUTURAL DE SOLIDIFICAÇÃO .....	35
2.4.1 Crescimento Planar, Celular e Dendrítico .....	37
2.5 O FENÔMENO DA CORROSÃO.....	40
2.5.1 Corrosão em Ligas de Al-Mg .....	43
2.5.2 Morfologia Estrutural de Solidificação e Resistência à Corrosão.....	43
2.5.3 Testes de Corrosão .....	44
2.5.3.1 Técnicas Eletroquímicas.....	45
2.5.3.1.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) .....	45
2.5.3.1.2 Polarização.....	46
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
3.1 PREPARAÇÃO DO MATERIAL, FUNDIÇÃO E SOLIDIFICAÇÃO .....	49
3.1.1 Molde de Solidificação .....	50
3.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA .....	51
3.3 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS TÉRMICOS DE SOLIDIFICAÇÃO ...	53
3.3.1 Tempo de Passagem da Isotherma <i>Liquidus</i> ( $T_L$ ).....	54
3.3.2 Determinação da Velocidade de Solidificação ( $V_L$ ).....	54

3.3.3 Taxa de Resfriamento ( $T_R$ ) .....	56
3.4 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL .....	56
3.4.1 Caracterização Macroestrutural .....	57
3.4.2 Caracterização Microestrutural .....	58
3.5 ENSAIO DE MICRODUREZA VICKERS ( $H_V$ ) .....	60
3.6 TRATAMENTO TÉRMICO .....	61
3.7 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS .....	62
3.7.1- Ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e Polarização Linear .....	62
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	64
4.1 ANÁLISE QUÍMICA .....	64
4.2 VARIÁVEIS TÉRMICAS DE SOLIDIFICAÇÃO .....	64
4.2.1 Curvas de Solidificação .....	65
4.2.2 Deslocamento da Isoterma <i>Liquidus</i> .....	66
4.2.3 Velocidade de Deslocamento da Isoterma <i>liquidus</i> ( $V_L$ ) .....	67
4.2.4 Taxa de Resfriamento ( $T_R$ ) .....	69
4.3 CARACTERIZAÇÃO MACROESTRUTURAL .....	70
4.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL .....	72
4.4.1 Caracterização Microestrutural por Microscopia Óptica .....	72
4.4.2 Caracterização Microestrutural por MEV e EDS .....	75
4.5 MICRODUREZA .....	82
4.6 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS .....	88
4.6.1 Potencial de Corrosão ( $E_{corr}$ ) .....	88
4.6.2 Curvas de Polarização .....	89
4.6.3 Ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) .....	94
4.6.4 Avaliação da Morfologia Estrutural após Ensaio de Corrosão .....	96
5 CONCLUSÕES .....	99
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	101
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	102

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A busca por materiais mais leves tem sido crescente em aplicações para componentes da indústria automobilística, naval e aeroespacial, haja vista que tal condição possibilita reduzir a massa, aumentar a capacidade de carga, aumentar a velocidade e, ainda, otimizar as propriedades mecânicas. Dentre esses materiais as ligas de alumínio têm tido seu campo de aplicação ampliado, substituindo, muitas vezes, componentes tradicionalmente fabricados em aço e ferro fundido (ABAL, 2017).

O conhecimento do comportamento dos efeitos da adição de percentuais controlados de elementos de liga e o controle da cinética do processo de solidificação de metais e ligas metálicas vem a cada dia se consolidando como um objeto de estudo de extrema importância para a obtenção de materiais com propriedades homogêneas e cada vez mais adequadas à sua utilização prática.

A relação entre processamento, estrutura, propriedades e desempenho de materiais metálicos é extremamente importante, sabendo-se que a microestrutura exerce elevada influência nas propriedades futuras de produtos fundidos e que a estrutura irá depender da maneira como este produto é processado e o seu desempenho será uma função das propriedades obtidas.

A formação de defeitos da macroestrutura e da microestrutura é influenciada significativamente pelas características do material e do processo de solidificação, uma vez que as propriedades do produto final são determinadas pela estrutura que se forma imediatamente após a solidificação (GARCIA, 2007). Desta forma, torna-se fundamental a determinação experimental dos parâmetros térmicos de solidificação, tais como velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ) e taxa de resfriamento ( $T_R$ ), no decorrer do processo de solidificação de ligas metálicas, os quais influenciarão os espaçamentos microestruturais (CRUZ; CHEUNG; GARCIA, 2008).

A literatura relata que os espaçamentos microestruturais diminuem com o aumento da  $V_L$  e da  $T_R$  (BOUCHARD; KIRKALDY, 1997; HUNT; LU, 1996). Desta forma, sistemas de solidificação que favoreçam tais condições, ou seja, que promovam a formação de microestruturas refinadas, contribuem para a obtenção de produtos de melhor resistência mecânica (CRUZ; CHEUNG; GARCIA, 2008;) O estudo da solidificação direcional transitória pode ser utilizado para analisar a evolução dos parâmetros térmicos da solidificação e sua correlação com a variação ao longo do tempo, permitindo a correlação destes parâmetros com as microestruturas formadas e, conseqüentemente, com propriedades de aplicação como a resistência mecânica e a resistência à corrosão.

O potencial de ligas de Al para aplicações que exigem resistência à corrosão e que propõe correlações entre parâmetros das microestruturas resultantes com a resistência à corrosão tem despertado um interesse investigativo. Estudos foram realizados a fim de propor correlações entre parâmetros das microestruturas resultantes com a resistência à corrosão de ligas de Al: Al-Cu (Soares, 2016; Osório et al., 2007b), Al-Si (Osório et al., 2007c), Al-Bi, Al-Pb e Al-In (Feitosa, 2013), Al-Mg e Al-Mg-Si (Brito, 2016).

Assim, uma análise da literatura permite verificar que apesar da variedade de investigações existentes direcionadas às ligas de Al, alguns sistemas como Al-Mg-Zr não foram, ainda, devidamente estudados, apesar de seu potencial de aplicação decorrente das boas características de fundição e trabalhabilidade. Pontua-se que para as ligas de Al-Mg-Zr, não se encontrou estudos que correlacionem a microestrutura com a resistência à corrosão.

## 1.2 OBJETIVO GERAL

Considerando os fatores anteriormente citados, este trabalho objetiva desenvolver um estudo da solidificação direcional horizontal das ligas Al-3%Mg-0,1%Zr e Al-5%Mg-0,1%Zr observando o comportamento das variáveis térmicas de solidificação, os parâmetros microestruturais e de microdureza, a influência do tratamento térmico e a resistência à corrosão, contribuindo, assim, com o setor metalmeccânico tendo em vista a complexa tarefa de projetar adequadamente as condições operacionais de solidificação atendendo características específicas de aplicação dos produtos finais.

## 1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Realizar experimento de solidificação direcional horizontal;
2. Registrar a evolução de temperaturas durante a solidificação a partir de termopares distribuídos ao longo do comprimento dos lingotes;
3. Determinar a taxa de resfriamento ( $T_R$ );
4. Determinar velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* ( $V_L$ );
5. Caracterizar a macroestrutura das ligas ao longo do comprimento dos lingotes direcionais;
6. Caracterizar a microestrutura das ligas ao longo do comprimento dos lingotes direcionais;
7. Correlacionar a variação da microdureza Vickers com a taxa de resfriamento;
8. Correlacionar a variação da microdureza Vickers com o espaçamento dendrítico;

9. Realizar ensaios de corrosão eletroquímica;
10. Avaliar os resultados da corrosão eletroquímica entre as ligas em estudo;
11. Avaliar a influência do tratamento térmico na variação da resistência à corrosão;

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 ALUMÍNIO E SUAS LIGAS

O alumínio (Al) é o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre, atrás do oxigênio e silício. Sua concentração na crosta terrestre continental é de 8%. Na formação do nosso planeta, os metais pesados como o ferro se concentraram no centro, enquanto elementos como o magnésio e o alumínio formaram a parte externa da crosta terrestre. O alumínio reagiu com o silício e o oxigênio, formando compostos químicos básicos para maioria das rochas do planeta (SCHMITZ, 2007, p.2, apud VALENTIM, 2011). O alumínio está presente na natureza, principalmente, na forma de óxido de alumínio, sendo a bauxita o principal minério utilizado na produção do alumínio, contendo entre 35% e 55% de óxido de alumínio.

O alumínio é o metal não ferroso mais consumido no mundo. Isso se dá pela apresentação de propriedades físico-químicas excelentes nas quais destacam-se a massa específica relativamente baixa ( $2,7 \text{ g/cm}^3$ ), alta resistência à corrosão em ambientes comuns, alta condutibilidade térmica e elétrica e infinita reciclagem. A ductilidade do alumínio é mantida mesmo em temperaturas muito baixas, uma vez que possui um estrutura cristalina Cúbica de Face Centrada (CFC). Aponta-se como limitação a sua baixa temperatura de fusão,  $660^\circ\text{C}$ , restringindo, assim, a temperatura máxima de trabalho (CALLISTER JR, 2011).

Embora apresente um boa ductilidade é pouco resistente para ser usado em aplicações estruturais que exijam grandes solicitações de esforços. A fim de atender tais solicitações é necessário otimizar as suas propriedades mecânicas através da adição de elementos de liga, submissão do metal a uma deformação mecânica, resultando em um encruamento ou por meio de tratamentos térmicos. Em especial a adição de elementos de liga promove um aumento da resistência mecânica (ABAL, 2017).

Os principais setores da indústria que consomem o alumínio e suas ligas são: embalagens; automotivo e transportes; construção civil; bens e consumos; eletricidade; máquinas e equipamentos (ABAL, 2017).

A maioria dos elementos metálicos formam ligas com o alumínio, mas apenas uma pequena percentagem destas é de interesse comercial. Cita-se como os principais elementos de liga o cobre, o magnésio, o silício, o manganês e o zinco. Tais ligas podem dividir-se em ligas para fundição e em ligas para trabalho mecânico, podendo ou não ser tratadas termicamente (CALLISTER JR, 2011; SILVA, 2010).

## 2.2 ELEMENTOS DE LIGA

### 2.2.1 Magnésio

O magnésio (Mg), é o oitavo elemento mais abundante da Terra atingindo aproximadamente 1,93% em massa da crosta terrestre e 0,13% dos oceanos. Em relação às reservas nacionais, o Brasil detém o 3º lugar com 2,6 bilhões de toneladas, reserva concentrada na região Amazônica, seguido pela Jamaica com 2,0 bilhões e pela Indonésia com 1,0 bilhão de toneladas.

O Mg apresenta diversas características como alta condutividade térmica, boas características de blindagem eletromagnética, altas características de amortecimento (J.E. GRAY, B. LUAN, 2011 apud CORREA 2008). Possui a mais baixa massa específica dentre todos os metais estruturais ( $1,7 \text{ g/cm}^3$ ), o que torna a sua aplicação atrativa onde o baixo peso é um quesito importante, a exemplos de componentes de aeronaves (CALLISTER JR, 2011). Assim como o alumínio, apresenta baixo ponto de fusão, ( $650^\circ\text{C}$ ), é um elemento abundante na natureza e facilmente reciclável (CALDEIRA, 2011). É um metal relativamente mole e maleável, porém sua ductilidade é baixa, assim como sua resistência mecânica e sua tenacidade. As ligas de magnésio exibem a melhor usinabilidade em relação à



qualquer grupo de ligas metálicas comercialmente utilizadas (NADCA, 2006). Pode ser forjado, extrudado, laminado e fundido em areia, em molde permanente e sob pressão (CHIAVERINI, 1986).

A sua estrutura cristalina é hexagonal compacta (HC), tem resistência relativamente baixa e módulo de elasticidade baixo, 45 GPa. É suscetível a corrosão em ambientes marinhos, mas em atmosfera normal apresenta uma resistência à corrosão e oxidação relativamente boa (CALLISTER JR, 2011). Essa tendência à corrosão torna-se uma das maiores limitações para o mais amplo uso de magnésio industrialmente. Assim, muitos estudos se concentram na utilização de camadas de revestimentos para aumentar a sua aplicabilidade. Destaca-se, ainda, que a alta reatividade química do magnésio é o fator limitante mais importante à sua utilização extensiva, criando alguns riscos de segurança relacionados com o manuseio e a transformação do magnésio (CORREA 2008).

A seleção da liga de fundição requer a avaliação não apenas das propriedades físicas e mecânicas, e da composição química, mas também das características inerentes da liga, do seu comportamento na fundição, bem como, na usinagem e acabamento da superfície (NADCA, 2006).

### **2.2.2 Zircônio**

O zircônio (Zr) é o décimo oitavo elemento em abundância na crosta terrestre, em massa (HANZL, 2009). Ocorre normalmente associado ao háfnio, na proporção de 50 para 1. A principal fonte de zircônio é a zirconita, que também é conhecida como zircão, trata-se de um silicato de zircônio de fórmula  $ZrSiO_4$ . As maiores reservas conhecidas no mundo estão localizadas na Austrália, África do Sul, Ucrânia e EUA. As reservas brasileiras de minério de zircônio referem-se a zirconita e caldasito (DNPM, 2001).

O mesmo pode ser classificado como um material reativo, já que se combina com o oxigênio em elevadas temperaturas formando uma camada de óxido muito

estável. Sua densidade é  $6,51 \text{ g/cm}^3$  e temperatura de fusão  $1852^\circ \text{ C}$ . O zircônio apresenta uma estrutura hexagonal compacta (fase  $\alpha$ ) até  $865^\circ \text{ C}$ , na qual sofre uma transformação alotrópica e com isso, transforma-se em uma estrutura cúbica de corpo centrado (fase  $\beta$ ) (ASM HANDBOOK Vol. 2, 1992 apud DNPM, 2001).

Segundo Lee, 2004 apud Hanzl, 2009, zircônio é produzido em baixa escala e tem resistência à corrosão melhor que o titânio, sendo muito utilizado em equipamentos da indústria química. O DNPM 2001, menciona que o referido metal é usado, principalmente, na indústria nuclear, para recobrir as barras de urânio nas pilhas nucleares, na indústria química, usado em equipamento resistente à corrosão, e na indústria eletrônica, compõe-se em placas e filamentos, além de ser aplicado em ligas de ferro, estanho e nióbio, e como metal puro, junto com o háfnio e como aditivos em aços de alta resistência. O mesmo autor cita, ainda, que o minério de zirconita é amplamente utilizada nos setores de fundição, cerâmica e de refratários por causa de seus teores de  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . No setor de fundição, usa-se o minério adicionado à confecção de moldes em fundição de ligas especiais devido à alta refratariedade, baixo coeficiente de expansão térmica, boa estabilidade química e elevada difusibilidade térmica. A indústria cerâmica utiliza-o moído nos opacificantes e cerâmicas, esmaltes vitrificados e materiais cerâmicos especiais. Na indústria de refratários, é utilizado na fabricação de tijolos para fornos de alumínio, vidro e no revestimento de peças para fusão na indústria siderúrgica. Na indústria de vidros, tintas e soldas, aplica-se a zirconita como abrasivo.

A maior parte do consumo de concentrado de zircônio no mundo está voltada para os setores de cerâmicas de revestimento e piso, metalurgia e fundição. No Brasil, do zircônio produzido, 99% é utilizado na fabricação de produtos cerâmicos, pisos e revestimentos.

### 2.2.3 Influência do Magnésio no Alumínio

O alumínio e ligas de alumínio magnésio apresentam boa resistência à corrosão à água do mar e à atmosfera marinha. Sutton (1961) apud Gentil (2012) realizou um estudo com ligas comerciais e experimentais de Al-Mg e observou que após sete anos de imersão em água do mar e após a remoção do *fouling*, as referidas ligas não apresentavam corrosão significativa. Verificou, também, após cinco anos em água do mar, que corpos de prova tensionados dessas ligas não sofreram corrosão sob tensão fraturante. Godard et al. (1967) apud Gentil (2012) mostraram em seus estudos que as ligas binárias contendo magnésio tem alto grau de resistência à corrosão pela água do mar e que na ausência de contato com metais diferentes, estruturas submarinas feitas com ligas Al-Mg devem ter longa duração, mesmo sem utilizar medidas protetoras.

O magnésio é um dos poucos elementos com alta solubilidade sólida em alumínio, sendo seu equilíbrio em torno de 15% a 450°C. O equilíbrio de fases do binário Al-Mg oferece bom potencial para endurecimento por precipitação, contudo o efeito de tais precipitados é pequeno. Assim, o efeito primário resultante das adições de magnésio no alumínio será o endurecimento por solução sólida (metaestável) (KAUFMAN; ROOY, 2004).

Frequentemente, pequenas quantidades de magnésio são utilizadas para melhorar as propriedades mecânicas das ligas de alumínio. Assim, adição do magnésio aumenta o limite de escoamento (DONS et al., 2005 apud FURLAN, 2014) promove um aumento da resistência mecânica e da ductilidade. Porém, teores superiores a 15% começam a reduzir o limite de resistência à tração e alongamento (BARILE, 1978).

A adição do magnésio reduz a densidade da liga (KAUFMAN; ROOY, 2004), a temperatura eutética (MOUSTAFA et al., 2002 apud FURLAN 2014) e para teores até 5% Mg tem-se uma redução drástica da fluidez voltando a aumentar com o aumento da fração da fase eutética (RAVI et al., 2008).

#### **2.2.4 Influência do Zircônio no Alumínio**

Maeng et al. (2003) observaram que o Zr aumenta a resistência mecânica das ligas com matriz de alumínio à medida que promove o refinamento do grão. Fernandes (2015) observou o mesmo efeito na caracterização de liga de alumínio com adições de 0,15%Zr e 0,22%Zr, onde verificou que o tamanho dos grãos adquiriu diferentes configurações à medida que o teor de zircônio é aumentado. A liga com menor teor apresentou grãos de morfologia colunar grosseira, enquanto a de maior expôs uma sensível redução do tamanho de grão, apresentando morfologia colunar delgada. Outros resultados foram observados com o acréscimo no teor de zircônio como o aumento na extensão da região equiaxial e o aumento na resistência mecânica, associado à maior concentração de soluto na matriz de alumínio. As propriedades elétricas são otimizadas com adições de 0,15%Zr. Os parâmetros das propriedades mecânicas e estruturais apresentam o mesmo comportamento para os diferentes teores estudados (FERNANDES, 2015).

No estudo de Al-Aqeeli et al. (2008) verificou-se que o zircônio pode ser adicionado às ligas de Al-Mg para melhorar a corrosão por fadiga e a resistência ao envelhecimento natural. Adições de zircônio na faixa de [0,11 a 0,3]% são usadas para a formação de precipitados finos de partículas intermetálicas, que auxiliam na recuperação e inibem a recristalização (ASM INTERNATIONAL, 1998).

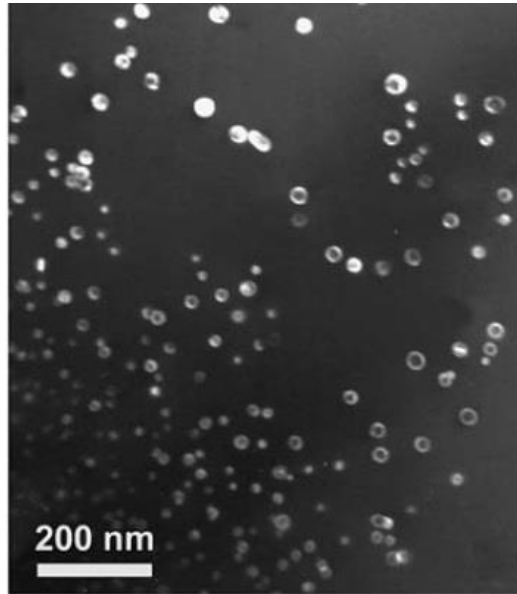
#### **2.2.5 Influência do Magnésio e do Zircônio nas ligas de Alumínio**

A inserção de elementos como o Mg e Zr à matriz de alumínio a altas temperaturas permite a formação de soluções sólidas supersaturadas que, após se decomporem, podem produzir precipitados finamente dispersos, e podem apresentar ou não coerência com a matriz de alumínio (CODARO, 2006).

O dispersóide  $Al_3Zr$  é comum nessas ligas, ele apresenta eficácia na fixação de limites de grãos e suprime o crescimento de grãos em aquecimento ou em

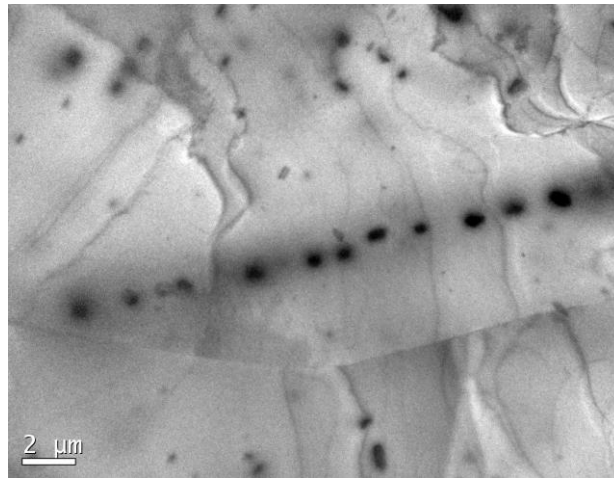
temperatura constante (MAENG et al., 2003; Al-AQEELI, et al., 2008 e GARCIA et al., 2010). Este precipitado, observado na Figura 2.1, ancora as discordâncias em contornos de grão de baixo ângulo, promovendo uma otimização nas propriedades mecânicas (GHALI, 2010; KATGERMAN e ESKIN, 2003).

**Figura 2.1** Precipitados esféricos do tipo  $\text{Al}_3\text{Zr}$



Fonte: Knipling et al., (2007).

As fases intermetálicas  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  e  $\text{Mg}_5\text{Al}_8$  são encontradas nessas ligas, elas possuem um caráter altamente anódico em comparação com a matriz de alumínio, assim, representam os locais onde ocorre o ataque inicial por corrosão (BRAY, 1992; ENGLER e MILLER-JUPP, 2016). Esses precipitados apresentam um parâmetro de rede muito maior do que o do Al:  $a_{\text{Al}} = 4,0495 \text{ \AA}$  (Zedalis e Fine, 1983), já para  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$ :  $a_{\beta} = 28,239 \text{ \AA}$  (Samson, 1965), indicando um elevado desajuste do precipitado com o Al. Portanto, é possível que tais partículas não sejam coerentes. Na Figura 2.2 é observado precipitados  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  próximos de um contorno de grão.

**Figura 2.2 - Precipitados  $Al_3Mg_2$** 

Fonte: Souza (2017).

Buso (2004) produziu ligas de Al-2%Mg-0,6%Zr e Al-4%Mg-0,6%Zr por metalurgia do pó e observou uma distribuição homogênea dos elementos de liga e a presença de uma fase com estequiometria  $Zr_5Al_4Mg$ . Ao tratar as amostras termicamente verificou que a liga com o teor maior de magnésio apresentou menor tamanho médio de grão, resultado este que pode ser atribuído ao fato de que a maior quantidade de magnésio gera uma densidade de discordâncias inicial maior, gerando assim uma maior densidade de núcleos menores para iniciar o processo de recuperação e recristalização.

Sabe-se que o Zr apresenta um intenso efeito de refino de grãos sobre o magnésio. Como o zircônio refina os grãos quando adicionado ao magnésio, o resultado é uma maior integridade da fundição e melhores propriedades mecânicas (GHALI, 2010).

No estudo de Silva (2017a) com as ligas Al-2%Mg-0,18%Zr e Al-6%Mg-0,18%Zr foi observado que o aumento do teor de Mg, também, promove o refinamento de grão.

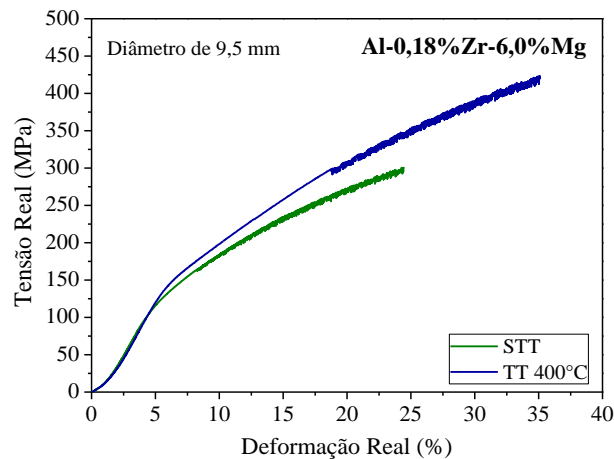
Assim, verifica-se que tanto o Zr quanto o Mg promovem o refinamento de grão e este refino na estrutura promove o comportamento superplástico (MAENG, 2003; AL-AQEELI, et al. 2008; GRIMES et. al 2000).

Grimes et al. (2000), verificaram que o aumento do percentual de zircônio tem o efeito de melhorar o comportamento superplástico a uma taxa de deformação de

$10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , exibindo na liga Al-4%Mg-1%Zr ductilidades superiores a 600%. Dashwood et al. (2001) verificaram que não somente o aumento do conteúdo de Zr, mas a manipulação das condições de processamento termomecânico melhoram o desempenho superplástico.

Para Silva (2017a) o acréscimo de Mg em conjunto com o tratamento térmico promovem o alongamento significativo das ligas de Al-Mg-Zr que podem ser explicados pelo fenômeno da superplasticidade, Figura 2.3.

**Figura 2.3 - Curvas tensão versus deformação para a liga Al-6%Mg-0,18%Zr antes e após tratamento térmico.**

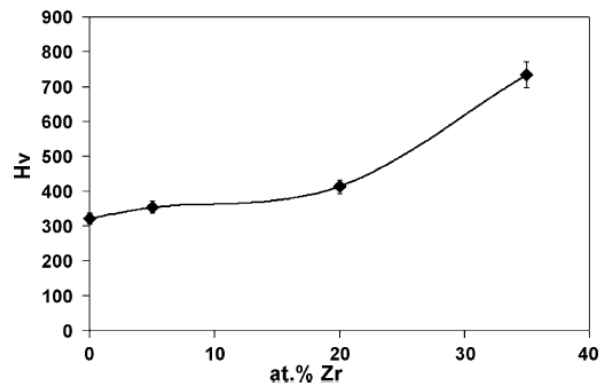


Fonte: Silva (2017a).

Outra característica observada na literatura refere-se ao grau de dureza conforme a variação de Zr. Teores crescente de Zr aumentam a dureza (AL-AQEELI, et al., 2008), conforme Figura 2.4.

Em outro trabalho Al-Aqeeli, et al. (2008) ratificam o aumento da dureza pelo acréscimo de Zr e acrescentam que essa ocorrência não está clara se é atribuída à presença de  $\text{ZrO}_2$ , intermetálicos de Al-Zr ou pela formação de nanocristais. Silva (2017b), além de reafirmar que teores crescentes de Mg ocasionam refinamento de grão, verifica, também, que promove um aumento na microdureza.

**Figura 2.4 - Variação da dureza com diferentes concentrações de Zr.**



Fonte: Al-Aqeeli, et al., (2008).

Codaro (2006) verifica que os precipitados de Zr e Mg podem tornar o alumínio mais endurecido, assim como podem alterar as propriedades do alumínio referentes à corrosão. Como é sabido a adição de Zr em ligas de Al-Mg promove a resistência à corrosão por fadiga (AL-AQEELI, et al. 2008).

### 2. 3 PARÂMETROS TÉRMICOS DE SOLIDIFICAÇÃO

A maioria dos processos industriais ocorre em condições transitórias de fluxo de calor, o que justifica a importância do estudo da solidificação transitória (ROCHA, 2003). Assim, o seu estudo pode ser utilizado para analisar a evolução dos parâmetros térmicos da solidificação e sua correlação com a variação ao longo do tempo, permitindo a correlação destes parâmetros com as microestruturas formadas e, conseqüentemente, com propriedades de aplicação como a resistência mecânica e à corrosão (DUARTE, 2016).

A análise do processo de solidificação compreende, basicamente, a determinação da distribuição de temperaturas no sistema metal/molde e a determinação da cinética envolvida na transformação de estado líquido/sólido (ZHAO et al., 2010; GARCIA, 2007 e ROCHA 2003).

As estruturas e suas morfologias resultantes do processo de transformação líquido/sólido influenciam as propriedades do produto final, tanto em peças de



fundição como naquelas que posteriormente sofrem transformações mecânicas ou térmicas (CANTÉ, 2009).

Nos processos de solidificação, as características mecânicas são fortemente influenciadas pela macroestrutura e microestrutura, e podem ser correlacionada com os parâmetros térmicos de solidificação como a velocidade de solidificação ( $V_L$ ), os gradientes térmicos existentes no metal líquido ( $G_L$ ) e as taxas de resfriamento ( $T_R$ ) (BRITO, 2016).

Para determinação desses parâmetros são comumente utilizados métodos experimentais e, conseqüentemente, desenvolvidos modelos matemáticos para representação mais próxima da realidade.

No estudo da solidificação transitória, tanto o gradiente de temperatura como a velocidade de avanço da isoterma de transformação variam livremente com o tempo e a posição no interior do metal. Observa-se, na literatura, diversos estudos do mecanismo pelo qual o calor é transferido através da interface metal/molde, durante a solidificação, objetivando correlacionar as variáveis do processo com parâmetros da estrutura obtida (DUARTE, 2016; BRITO, 2016; LOBATO, 2016; SOARES, 2016; FERNANDES, 2015; PANTOJA, 2014; BESKOW, 2008; MOUTINHO, 2007).

### 2.3.1 Gradiente Térmico ( $G_L$ )

O gradiente térmico de solidificação é a diferença de temperatura que existe entre a interface já solidificada e o metal líquido logo a frente dessa interface. Em processos de solidificação direcional a existência de elevados gradientes térmicos favorece a formação de grão colunares (GARCIA, 2007).

O gradiente térmico à frente da isoterma *liquidus* pode ser definido pela Equação 2.1 e observado na Figura 2.5

$$G_L = \left( \frac{\partial T_{liq}}{\partial x} \right) = \frac{T' - T_{liq}}{\Delta x} \quad 2.1$$

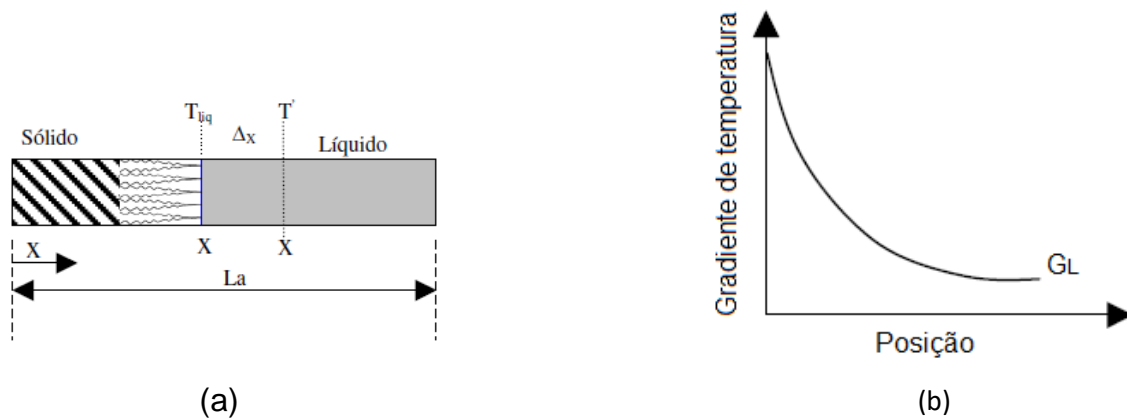
Onde:

$T_{liq.}$  = temperatura *liquidus* correspondente à uma posição seguinte;

$T'$  = temperatura correspondente a posição a frente

$\Delta x$  = a distância entre  $T_{liq.}$  e  $T'$

**Figura 2.5 - Desenho esquemático (a) gradiente de temperatura entre dois pontos de um elemento de volume  $L$ , (b) gráfico do gradiente de temperatura à frente da isoterma *liquidus* em função da posição.**



Fonte: adaptado de Souza (2004).

### 2.3.2 Velocidade de Solidificação ( $V_L$ )

A velocidade de solidificação, também, chamada de velocidade de resfriamento ou velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* refere-se ao deslocamento da interface sólido/líquido com relação ao tempo. Na obtenção experimental da função  $P=f(t)$ , em um processo de solidificação direcional, a velocidade do deslocamento da interface sólido/líquido é determinada através da derivada dessa função, Equação 2.2. Ao longo do processo de solidificação transiente ocorre a diminuição de  $V_L$  para as posições mais afastadas da superfície de extração de calor. Tal fato pode ser

explicado em função do crescente aumento da resistência térmica da camada solidificada com a evolução do processo de solidificação (SILVA, 2006).

$$V_L = \frac{dP}{dt} \quad [mm/s^2] \quad (2.2)$$

onde:

$V_L$  = Velocidade da frente de solidificação [mm/s];

$dP$  = Deslocamento da frente de solidificação [mm];

$dt$  = Intervalo de tempo em que a frente de solidificação se deslocou [s].

### 2.3.3 Taxa de Resfriamento ( $T_R$ )

A taxa de resfriamento ou taxa de solidificação remete a diminuição da temperatura em função do tempo, ou seja, quanto calor está sendo extraído da peça em um determinado instante do processo de solidificação.

A taxa de resfriamento ( $T_R$ ) junto à isoterma *liquidus* pode ser definida como a inclinação da curva de resfriamento no momento da passagem pela temperatura *liquidus*, ou ainda a partir dos valores de  $G_L$  e  $V_L$ , Equação 2.3.

$$T_R = G_L \times V_L \quad (2.3)$$

A taxa de resfriamento, experimental, pode ser calculada pelo módulo da razão entre os intervalos de temperatura e tempo obtidos antes e depois da passagem da isoterma *liquidus* pela Equação 2.4. A metodologia é descrita em Okamoto e Kishitake (1975) e é observado procedimento semelhante nos trabalhos de Lobato (2016), Soares (2016), Fernandes (2015); Moutinho (2007) e Rocha (2003).

$$T_R = \left| \frac{T_2 - T_1}{t_2 - t_1} \right| (\text{°C/s}) \quad (2.4)$$

Onde:

$T_1$  = Temperatura depois da passagem da isoterma *liquidus* [°C];

$T_2$  = Temperatura antes da passagem da isoterma *liquidus* [°C];

$t_1$  = Tempo depois da passagem da isoterma *liquidus* [s];

$t_2$  = Tempo antes da passagem da isoterma *liquidus* [s].

Assim, a taxa de resfriamento pode ser correlacionada com parâmetros térmicos da solidificação, como velocidades de deslocamento de isoterms ( $V_L$ ) e gradientes térmicos ( $G_L$ ) que, por sua vez, estão relacionados com parâmetros operacionais como temperatura de vazamento ( $T_v$ ) e coeficientes de transferência de calor nas interfaces metal/molde ( $h_g$ ) e molde/ambiente ( $h_{amb}$ ). Estas variáveis térmicas estão correlacionadas com os espaçamentos dendríticos que são formados durante a solidificação (CASTANHO, 2013; FEITOSA et al. 2013 e GOULART, 2010).

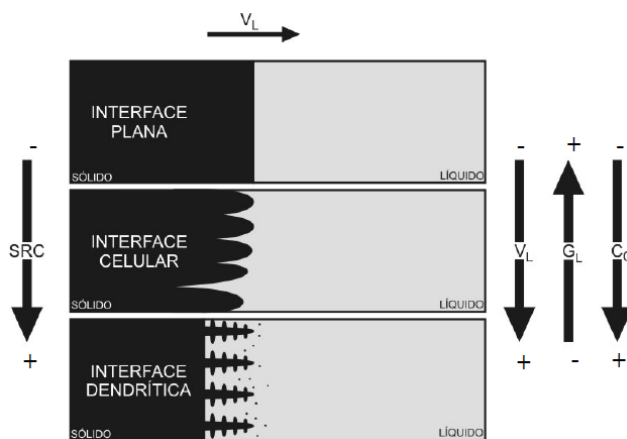
## 2.4 MORFOLOGIA ESTRUTURAL DE SOLIDIFICAÇÃO

A formação da morfologia microestrutural bruta de solidificação de uma liga metálica está fortemente relacionada com a forma da interface entre o sólido e o líquido. O soluto ou o solvente é segregado nesta interface sólido/líquido, o que provoca uma distribuição não uniforme no líquido à frente da interface, originando a sua instabilidade.

Este acúmulo de teor de soluto à frente da interface sólido/líquido promove o surgimento de um fenômeno favorável à nucleação e responsável por sua gradativa instabilidade, conhecido como superresfriamento constitucional (SRC).

Assim, dependendo do valor do SRC, a instabilidade causada na interface sólido/líquido dá origem a diferentes morfologias, podendo-se passar da forma plana dos metais puros para estruturas celulares e dendríticas, Figura 2.6.

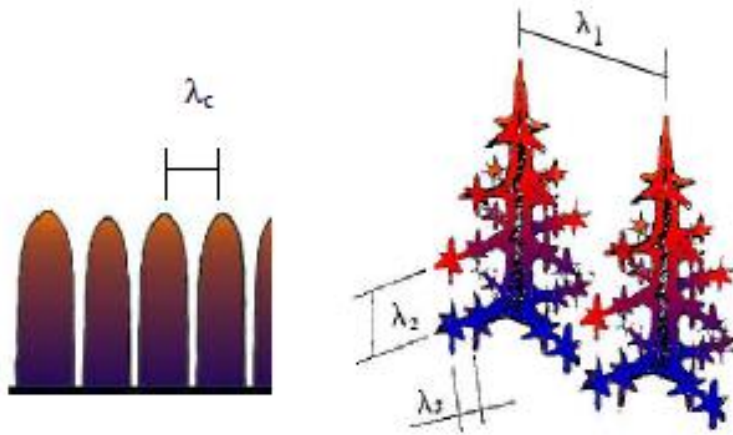
**Figura 2.6 - Representações esquemáticas da atuação dos fatores de influência na formação das estruturas de solidificação.**



Fonte: Goulart (2005).

As distâncias entre centros de células e de ramificações ou braços dendríticos são definidas como espaçamentos intercelulares ( $\lambda_c$ ) e interdendríticos primários ( $\lambda_1$ ), secundários ( $\lambda_2$ ) e terciários ( $\lambda_3$ ) conforme Figura 2.7.

**Figura 2.7 - Representação dos espaçamentos celulares ( $\lambda_c$ ), espaçamentos dendríticos primários ( $\lambda_1$ ), secundários ( $\lambda_2$ ) e terciários ( $\lambda_3$ ).**



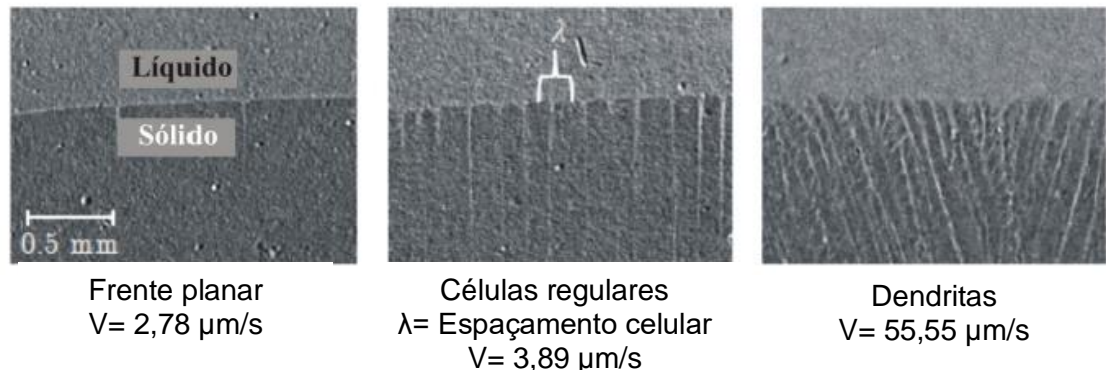
Fonte: Bertelli (2012).

#### 2.4.1 Crescimento Planar, Celular e Dendrítico

Consta na literatura trabalhos demonstrando como ocorre a transição celular/dendrítica, sua dependência da composição e dos parâmetros térmicos de solidificação (HUNT, J e LU, D., 1996) e as condições em que cada tipo de morfologia é estável para crescer e constituir a matriz do arranjo microestrutural de ligas solidificadas em regime transiente (ROCHA et al., 2003; ROSA et al., 2006).

Para melhor compreensão de como ocorre o crescimento da microestrutura de um material exemplifica-se os sistemas que solidificam em regime estacionário. Fixando-se o gradiente térmico  $G_L$  para uma composição nominal  $C_0$ , e fazendo variar a velocidade de crescimento, tem-se que para baixas velocidades a interface sólido/líquido será planar, seguindo a forma da isoterma. Entretanto, ao passo que a velocidade aumenta acima da velocidade crítica, a frente de solidificação começa a apresentar protuberâncias, que podem formar um padrão periódico conhecido como crescimento celular e crescimento dendrítico (com as ramificação secundárias tornando-se definidas). Este comportamento e evolução da interface sólido/líquido em função da variação da velocidade de crescimento é observado na Figura 2.8.

**Figura 2.8 – Variação na morfologia da interface sólido/líquido durante a solidificação de uma liga binária Al-Zn.**



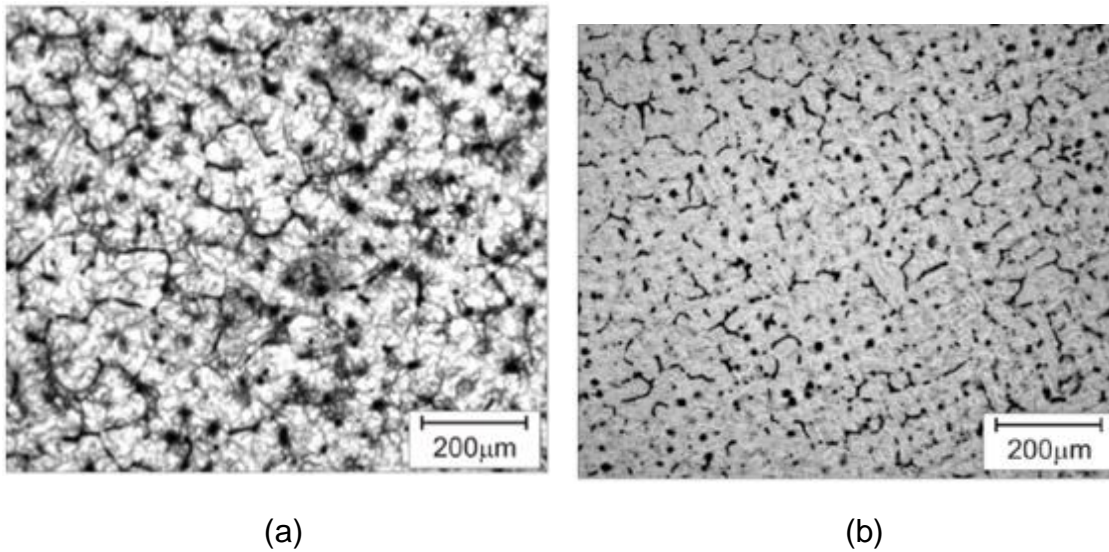
Fonte: Adaptado de Salloum-Abou-Jaoude (2014).

Ao crescer, estas protuberâncias rejeitam soluto, e a concentração lateral é maior do que em qualquer outro ponto do líquido. Nessas condições, a protuberância adquire uma forma instável que se estende por toda a interface, que degenera de uma situação plana a uma morfologia celular.

Portanto, o crescimento de células regulares dá-se a velocidades baixas e perpendicularmente à interface sólido/líquido, e na direção de extração do fluxo de calor, sendo praticamente independente da orientação cristalográfica. Ressalta-se que a transição celular/dendrítica é inicialmente dependente de fatores cristalográficos, e que com o aumento do SRC ou ainda do parâmetro de solidificação  $V_L$ , a interface sólido/líquido tende a avançar em direções cristalográficas definidas (GARCIA, 2007).

Uma forma de estudar o crescimento de células e dendritas em peças fundidas é através da análise de estruturas brutas obtidas a partir de sistemas de solidificação direcional (DUARTE, 2016; BRITO, 2016; LOBATO, 2016; SOARES, 2016; FERNANDES, 2015; PANTOJA, 2014; BESKOW, 2008; MOUTINHO, 2007). Na Figura 2.9 observa-se a morfologia microestrutural das ligas Al-3%Mg e Al-6,5%Mg obtidas a partir de sistema direcional de solidificação ascendente. Uma microestrutura com matriz essencialmente dendrítica caracterizou os lingotes das ligas.

**Figura 2.9 - Microestruturas dendríticas evidenciando as ramificações primárias das ligas Al-3%Mg (a) e Al-6,5%Mg (b).**



Fonte: Adaptado de Brito (2016).

Os materiais, de um modo geral, contêm em sua composição química elementos solutos ou impurezas que, ao longo da solidificação, são redistribuídos internamente a partir da superfície de resfriamento. A termodinâmica do processo impõe uma rejeição de soluto ou de solvente que dependerá da posição relativa da liga em seu respectivo diagrama de fases, e que terá como consequência um movimento de espécies associado à transferência de calor que acompanha a transformação líquido/sólido. A redistribuição de soluto ocorre a partir de uma fronteira de solidificação, que pode ser considerada macroscopicamente plana quando se tratar de ligas diluídas ou de um material com pequeno grau de impurezas, ou constituída por uma região confinada entre as isoterms *solidus* e *liquidus* quando se trata da solidificação de ligas mais concentradas. Em ambos os casos, a forma através da qual o soluto e/ou impurezas são distribuídos é fundamental para as propriedades finais da estrutura bruta de solidificação (GARCIA, 2007).



## 2.5 O FENÔMENO DA CORROSÃO

Corrosão é a deterioração dos materiais, especialmente metálicos pela ação eletroquímica ou química do meio. Através do processo corrosivo, o material metálico passa de forma metálica, energeticamente meta estável, à forma combinada, energeticamente mais estável, resultando em desgaste, perda de propriedades e alterações estruturais (NUNES E LOBO, 1998). Em outras palavras, é a tendência natural do metal de retornar à sua forma mais estável termodinamicamente. Para a maioria dos materiais metálicos, isto significa a formação de óxidos, sulfetos ou outros compostos metálicos (SCHWEITZER, 2007).

As reações de corrosão são espontâneas, o que se sugere como imprópria a aplicação industrial da maioria dos metais. Porém, o uso dos metais é possível graças ao retardamento da velocidade das reações, que se consegue entre outras formas pelos fenômenos de polarização e passivação, os quais associados aos processos de proteção, proporcionam a utilização econômica e segura desses materiais (NUNES E LOBO, 1998).

De uma forma ampla classificam-se os tipos ou formas de corrosão em: uniforme ou ataque generalizado, galvânica, por depósito, localizada, intergranular, corrosão seletiva, por erosão, sob tensão e por ação do hidrogênio. Essas formas são aproximadamente inter-relacionadas e abrange quase todos os tipos de falhas que podem ocorrer em consequência do fenômeno corrosivo (CHIAVERINI, 1986).

Os materiais metálicos apresentam defeitos cristalinos, tais como lacunas e discordâncias e apresentam, também, heterogeneidades químicas, como impurezas, precipitados, inclusões e microsegregações. De acordo com o potencial dos defeitos cristalinos e heterogeneidade química, o material pode ser atacado nos contornos de grão, fenômeno denominado de corrosão intergranular (GEMELLI, 2001). Assim, os contornos de grão servem como anodo, em virtude dos átomos aí presentes possuírem maior energia (VAN VLACK, 1970).

A corrosão intergranular é uma corrosão eletroquímica que se processa entre os grãos da rede cristalina do material metálico, o qual perde suas propriedades mecânicas. Como a trinca é do tipo intercristalino, a corrosão intergranular é também chamada de corrosão intercristalina (GENTIL, 2012).

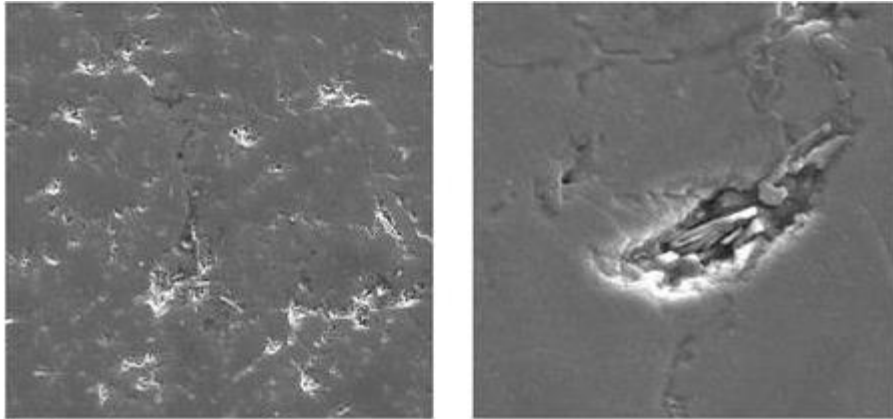
Dillon, C. P. (1995) apud Higa (2011) também menciona que a corrosão intergranular é um processo de corrosão seletiva nos contornos de grão, cita que sua ocorrência é devida a alterações em sua composição química ou microestrutura e acrescenta que a mesma ocorre durante tratamento térmico e soldagem.

A corrosão intergranular (e transgranular) é um tipo de corrosão particularmente perigosa, pois a quantidade de metal oxidado é pequena mas as características mecânicas dos material são alteradas pelas fissuras produzidas em profundidade. A carga de ruptura e o alongamento dos corpos de prova corroídos diminuem com relação ao mesmo material não atacado. Esse tipo de corrosão localizada constitui o modo de ataque preferencial de certas ligas como os aços inoxidáveis e algumas ligas de alumínio após tratamentos térmicos de envelhecimento (GEMELLI, 2001).

A corrosão de uma liga de alumínio solubilizada é pequena, entretanto, a velocidade de corrosão aumenta significativamente com a precipitação da segunda fase. Uma aglomeração do precipitado torna a diminuir a velocidade de corrosão, embora esta não volte mais a ficar tão baixa quanto na liga solubilizada (VAN VLACK, 1970).

A Figura 2.10 apresenta uma amostra submetida ao ensaio de corrosão intergranular, onde se pode observar a ocorrência de corrosão intergranular evidenciada pela retirada de material nos contornos dos grãos da fase rica em alumínio (solução sólida).

**Figura 2.10 - Corrosão intergranular da liga Al-7%Si-0,3%Mg observada via MEV em amostra submetida ao ensaio de corrosão.**



Fonte: Adaptado de Verran et al., (2004).

É importante destacar que a maior parte das ligas de alumínio está sujeita a algum tipo de tratamento térmico, comumente o de precipitação (envelhecimento). Este tratamento permite o aumento da resistência mecânica, mas conduz, também, a uma maior sensibilidade à corrosão intergranular (GEMELLI, 2001).

Os problemas de corrosão são frequentes, e ocorrem nas mais variadas atividades: na indústria química, petrolífera, petroquímica, transportes, sistemas de telecomunicações, na odontologia, medicina, em obras de artes, entre outros. Promovem perdas econômicas diretas como custos de substituição de peças ou equipamentos e custos de implantação e manutenção dos processos de proteção, bem como perdas indiretas, tais como paralizações acidentais, perda de produto, diminuição da eficiência, contaminação de produto e superdimensionamento de projetos (GENTIL, 2012).

Assim, verifica-se a necessidade da compreensão dos mecanismos de corrosão com a finalidade de minimizar os seus efeitos de tal forma a evitar condições de corrosão severas.

### 2.5.1 Corrosão em Ligas de Al-Mg

As ligas de Al-Mg são apontadas como um promissor sistema de liga devido ao seu baixo potencial de eletrodo, alta capacidade de corrente a ser utilizada como ânodo galvânico (BARBUCCI et al., 1997). A aplicação de alumínio e suas ligas em meios corrosivos é frequentemente possível devido à tendência natural do alumínio de formar uma camada de óxido passivo,  $Al_2O_3$ . No entanto, em meios agressivos, a camada de passivação pode ser destruída e um ataque corrosivo pode ocorrer.

As ligas de Al-Mg contendo mais de 3% de Mg tornam-se suscetíveis a corrosão sob tensão devido à supersaturação da solução sólida e ao aumento da tendência de os átomos de Mg se precipitarem nos contornos dos grãos como uma fase  $\beta$  ( $Al_8Mg_5$  ou  $Al_3Mg_2$ ) altamente anódica (DAVIES, 1999; SAMPATH, et.al, 2000; ROMHANJI, 2004 e GHALI, 2010). O aumento no conteúdo de Mg leva a aumentar a presença de partículas de  $Al_3Mg_2$  e  $Al_8Mg_5$  nas ligas Al-Mg (ROMHANJI, 2004).

Essas ligas possuem compostos intermetálicos grosseiros, tais como partículas constituintes de Al6 (Mn, Fe) que atuam como sítios catódicos. Ligas contendo magnésio em solução sólida, ou em uma fase separada tal como as partículas de  $Al_8Mg_5$  dispersas uniformemente através da matriz, são geralmente tão resistentes à corrosão quanto o alumínio comercialmente puro (GHALI, 2010).

Vrsalovic (2009) observou que em solução 3,5% NaCl a suscetibilidade à corrosão localizada para a liga Al-2,5%Mg é maior do que para a liga Al-0,8%Mg. Já Baldwin verificou que em meio salino a densidade de corrente de corrosão aumenta com o aumento do teor de Mg de 2-20%.

### 2.5.2 Morfologia Estrutural de Solidificação e Resistência à Corrosão

As morfologias macro e microestruturais apresentam forte influência na resistência à corrosão (ROCHA et al., 2003; SONG et al., 2004; OSÓRIO et al., 2008 e BRITO, 2016).

É conhecido que a resistência à corrosão depende da natureza eletroquímica do par soluto/solvente (GENTIL, 2012). Esse aspecto evidencia o papel da redistribuição do soluto durante a solidificação em decorrência do comportamento anódico ou catódico dos componentes de cada liga, sabendo que o fenômeno de rejeição de soluto ou solvente pode segregar o componente para os contornos e regiões intercelulares ou interdendríticas durante o processo de solidificação.

Estudos mostraram os efeitos da microestrutura de ligas de alumínio sobre a resistência à corrosão (OSÓRIO et al., 2011 e OSÓRIO et al. 2008). Observa-se que a tendência de melhora da resistência à corrosão depende da taxa de resfriamento imposta durante a solidificação, que afeta no tamanho dos braços dendríticos, na redistribuição de soluto, e no comportamento eletroquímico do soluto e solvente dependendo de como são distribuídos.

Embora, haja estudos que apontam a influência que o arranjo microestrutural possui sobre a resistência à corrosão, pouco é explicado quais são os mecanismos que iniciam o processo de corrosão, promovendo falhas em serviço de componentes mecânicos pela perda das suas características de projeto. As informações contidas na literatura, em alguns casos, são contraditórias, assim, são citados os trabalhos realizados por Song et al., (1999) e Yu e Uan, (2005) com a liga AZ91D (Mg-8,4%Al-0,3%Zn). O primeiro trabalho conclui que uma microestrutura mais refinada mostrou-se mais resistente ao processo de corrosão em solução NaCl 1M e pH 11. Já o outro trabalho mostra que para a mesma liga uma morfologia mais grosseira tornou-se mais resistente à corrosão em meio salino de NaCl 0,5M e pH 6,1.

### **2.5.3 Testes de Corrosão**

Estudos têm sido realizados no intuito de obter condições de retardo ou minimização dos efeitos prejudiciais do fenômeno de corrosão (OSÓRIO, 2004). Assim, técnicas analíticas têm sido empregadas para se avaliar o desenvolvimento dos processos corrosivos em ligas de alumínio. A espectroscopia de impedância eletroquímica tem sido muito utilizada para identificação e caracterização dos

produtos de corrosão, e para a avaliação da morfologia estrutural a microscopia eletrônica de varredura é a técnica mais empregada (BARROS, 2018; SOARES, 2016; OSÓRIO, 2011).

### *2.5.3.1 Técnicas Eletroquímicas*

As técnicas eletroquímicas são amplamente utilizadas a fim de promover a obtenção rápida das informações do comportamento corrosivo dos materiais (ALMEIDA et al., 1998).

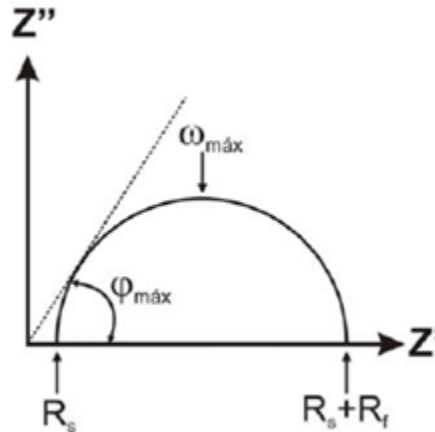
Dentre essas técnicas tem-se a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (ASTM G-106, 2004) e o método de Extrapolação de Tafel (ASTM G-59, 2003) que avaliam o fenômeno corrosivo em intervalos de tempo curtos, sem elevada agressividade na amostra (OSÓRIO, 2004). Por esse motivo, os testes de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e Extrapolação de Tafel são utilizados para auxiliarem na investigação do comportamento frente ao fenômeno corrosivo das ligas do presente trabalho.

#### ***2.5.3.1.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)***

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica é utilizada, em conjunto com análise de superfície, para investigar as propriedades de proteção de variados tipos de materiais (BONORA et al., 1996). Em razão de ser um ensaio não destrutivo, essa técnica possibilita a realização de ensaios em função do tempo, possibilitando prever o comportamento do sistema em ensaios de curta e longa duração. Devido à complexidade das superfícies dos materiais, vários parâmetros podem influenciar o comportamento eletroquímico medido por EIE, como no caso de ligas obtidas por fundição que refletem a heterogeneidade dos arranjos microestruturais (FEITOSA, et al. 2013).

Os resultados podem ser representados pelo diagrama de Nyquist, Figura 2.11, onde são plotadas as respostas da componente real ( $Z'$ ) versus a componente imaginária ( $-Z''$ ) da impedância do sistema (AOKI e MELO, 2009; ASTM, 2010).

**Figura 2.11 - Exemplo de resposta obtida por EIE: Representação de Nyquist.**



Fonte: Adaptado de Soares (2013).

### 2.5.3.1.2 Polarização

Dentre as técnicas eletroquímicas mais conhecidas e utilizadas estão as curvas de polarização de Tafel (ASTM G-59, 2003), que permitem a avaliação de parâmetros cinéticos de corrosão. Por meio dessa técnica é possível determinar a taxa de corrosão e a susceptibilidade à corrosão de materiais específicos em diferentes meios eletrolíticos (MASCAGANI, 2009).

A partir das curvas de polarização, determinam-se a corrente e o potencial de corrosão através da equação de Tafel. O modelo de Tafel mostra que medidas de polarização anódica e catódica podem ser representadas como uma função linear da corrente (Equação 2.5).

$$\eta = a + b \log(i) \quad (2.5)$$

Onde:

$\eta$  = sobrepotencial,

$i$  = densidade de corrente

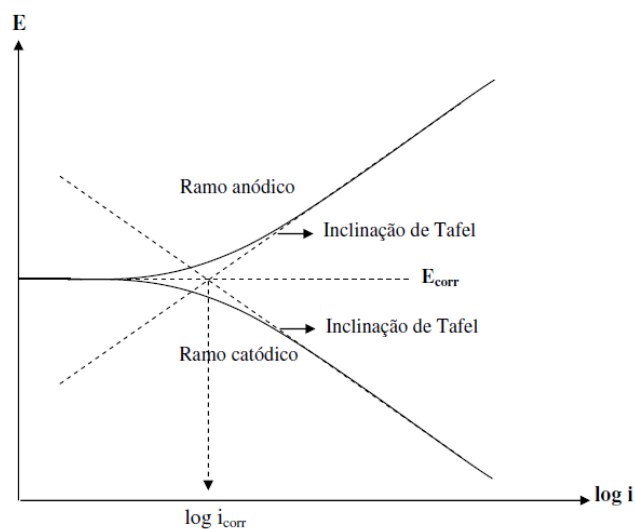
$a$  e  $b$  = constantes

Nota: A constante 'b' se refere à inclinação da curva, que é característica de um processo anódico ( $b_a$ ) ou catódico ( $b_c$ ) (FONTANA, 1986).

Assim, a partir do potencial de corrosão são feitas duas varreduras distintas, uma para o sentido catódico e outra para o sentido anódico (OSÓRIO et al, 2011), medindo para cada sobrepotencial a corrente característica.

A relação entre a corrente e a sobretensão de ativação é verificada empiricamente por Tafel. A partir da extrapolação das retas de Tafel de uma curva de polarização (Figura 2.12) é possível encontrar o potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) e a corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ). A partir do valor de  $E_{\text{corr}}$  é possível avaliar se o material é nobre, ou seja, se apresenta uma tendência de não reagir com o meio e atuar como uma camada passiva. Já a partir da  $i_{\text{corr}}$  é possível analisar a intensidade da permeação de espécies corrosivas no material (WOLYNEC, 2003).

**Figura 2.12 - Curva de polarização anódica e catódica e as retas de Tafel em um diagrama monologarítmico.**



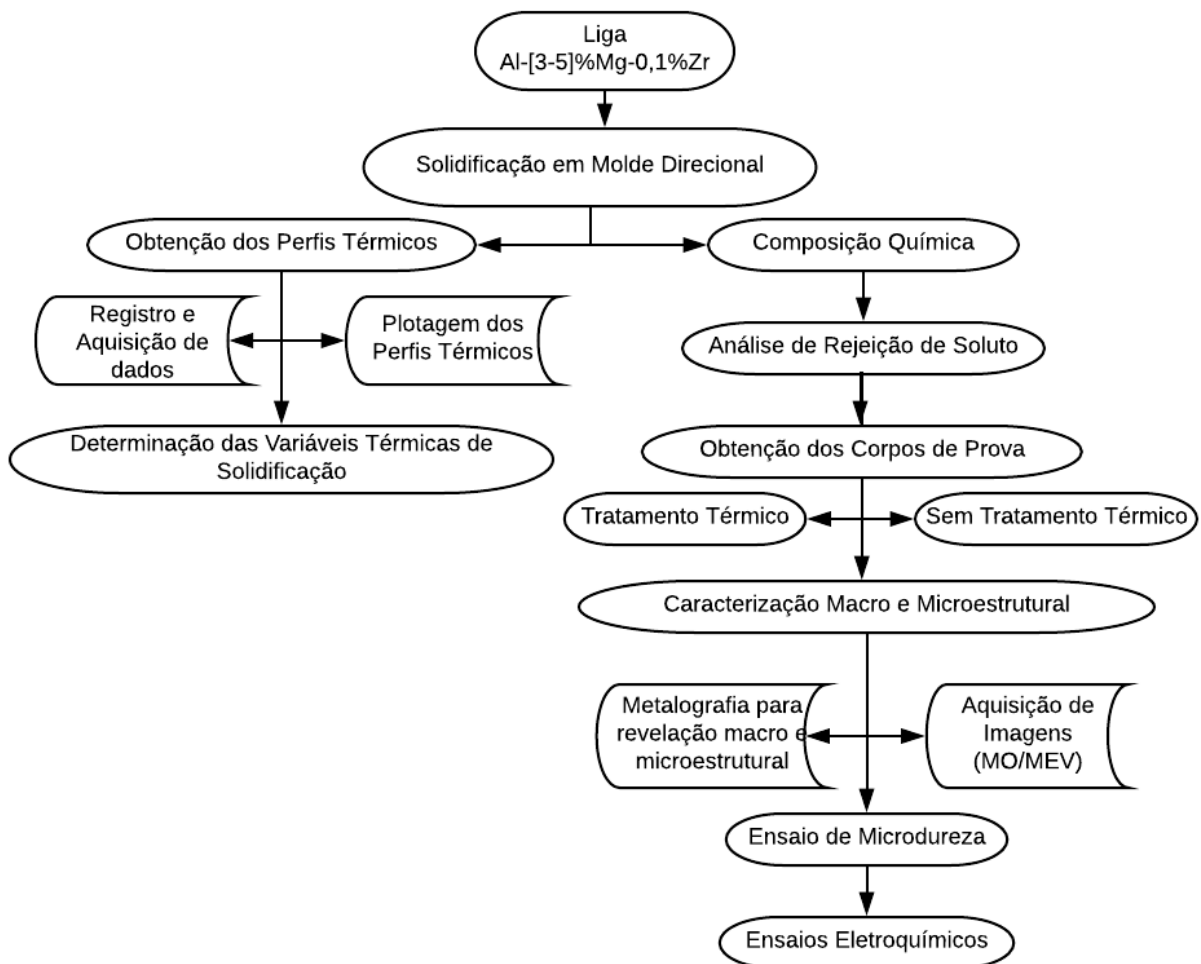
Fonte: Wolyneec (2003).



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta as metodologias e equipamentos utilizados na obtenção e caracterização das ligas em estudo. O fluxograma apresentado na Figura 3.1 ilustra, esquematicamente, a descrição das etapas realizadas no decorrer das atividades experimentais.

Figura 3.1 – Fluxograma representativo das etapas executadas nas atividades experimentais.



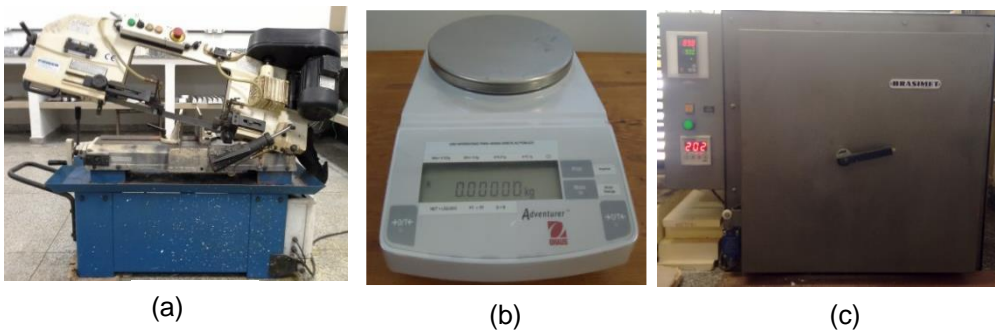
Fonte: Arquivo Pessoal.

### 3.1 PREPARAÇÃO DO MATERIAL, FUNDIÇÃO E SOLIDIFICAÇÃO

As ligas foram obtidas a partir dos elementos Al e Mg comercialmente puros e da ante-liga Al-Zr. O procedimento para a fundição se iniciou pelo cálculo estequiométrico a fim de quantificar os percentuais em massa para cada elemento. Posteriormente, foi realizado o corte em um serra de fita e pesagem das secções em uma balança eletrônica com precisão de 0,01g, Figura 3.2 (a) e (b).

A fusão dos metais foi realizada no forno tipo MUFLA, Figura 3.2 (c) da marca BRASIMET à temperatura de 900°C, garantindo a fusão completa dos metais.

**Figura 3.2 – Serra de fita (a); Balança de precisão (b) e Forno Tipo Mufla (c).**



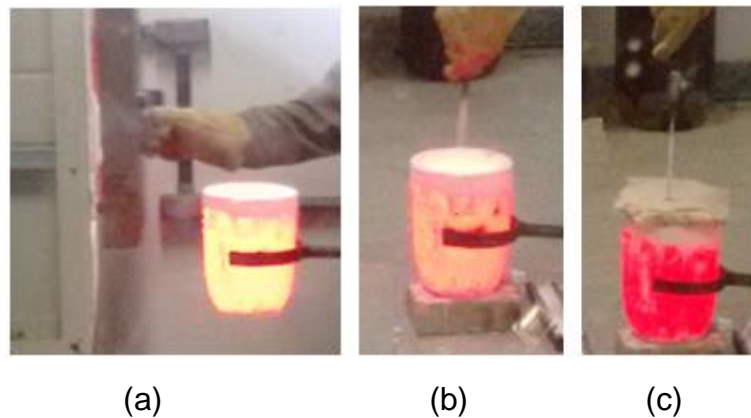
Fonte: Arquivo Pessoal.

O Al foi introduzido em um cadinho de carbetto de silício pré-aquecido à 130 °C por 25 min e revestido internamente com uma solução de alumina, para evitar contaminação e, em seguida, conduzido até o forno tipo mufla. Após a fusão total do Al, o cadinho foi retirado do forno e foi adicionado o Zr ao Al líquido, em seguida o cadinho foi novamente introduzido no forno mufla a fim de se obter o segundo elemento constituinte da liga. Constatada a fusão total do Zr a quantidade em massa calculada de Mg, envolvida em papel alumínio, foi adicionada ao metal líquido.

Após constatada a fusão total do metal, o cadinho foi retirado do forno, Figura 3.3 (a), e executado a homogeneização do metal fundido, Figura 3.3 (b), através de agitação manual, utilizando-se uma espátula de aço.

Após a homogeneização da liga foi realizada a injeção de gás inerte (argônio) a uma vazão entre 0,2 e 0,4 L/s, Figura 3.3 (c), através de um tubo de aço inoxidável ligado a um cilindro de 10m<sup>3</sup>. A injeção de argônio no metal líquido foi realizada por aproximadamente 1 min para se remover os gases e as impurezas de baixa densidade.

**Figura 3.3 - Cadinho sendo retirado do forno; (b) homogeneização; (c) injeção de gás argônio.**



Fonte: Arquivo Pessoal.

Iniciou-se o vazamento da liga com obtenção de uma amostra testemunho, utilizando-se um molde de aço previamente preparado: lixado, aquecido e pintado com solução de alumina.

Após a retirada da amostra testemunho para análise química, foi introduzido um termopar no cadinho a fim de verificar a temperatura do metal, assegurando-se um superaquecimento de 10% acima da temperatura *liquidus* para cada liga, faixa de temperatura prevista para a realização do vazamento.

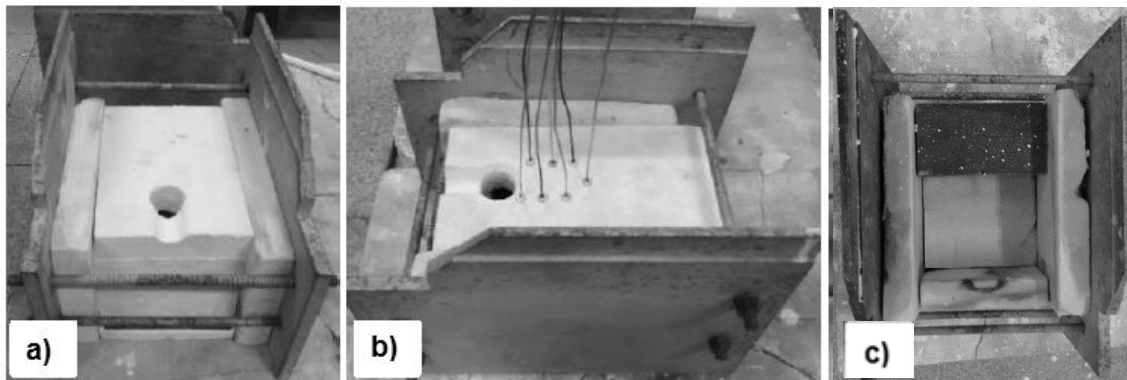
### 3.1.1 Molde de Solidificação

Na Figura 3.4 observa-se o molde direcional horizontal utilizado para a solidificação, desenvolvido no trabalho de Quaresma (1999) e utilizado em diversos trabalhos (LOBATO, 2016; FERNANDES, 2015; LOBATO et al. 2014; PANTOJA,

2014). O molde possui as dimensões internas [60x60x110] mm. Uma de suas paredes constitui-se de um bloco de aço SAE 1010, nas dimensões [63x60x110] mm, o qual atua como intermediário na dissipação do calor liberado pelo metal líquido. As demais paredes são de fibra cerâmica (material refratário) e possuem 25,4mm de espessura. A parede do bloco em contato com o metal, assim como a parede oposta em contato com o ambiente foram lixadas para facilitar as trocas térmicas

A partir do topo da parede superior do molde foram posicionados os termopares para medir a temperatura. Foram acoplados seis (6) termopares tipo “K” no registrador de temperatura nas posições, da câmara de vazamento, 7,5; 15,0; 22,5; 30,0; 37,5 e 45,0 mm em relação à interface metal-molde. Além desses termopares, um termopar foi posicionado no molde a 3 mm da interface metal/molde e outro foi posicionado na interface molde-ambiente.

**Figura 3.4 - Molde direcional horizontal (a) molde vista frontal sem os termopares (b) molde vista lateral com os termopares (c) molde sem a parede superior.**



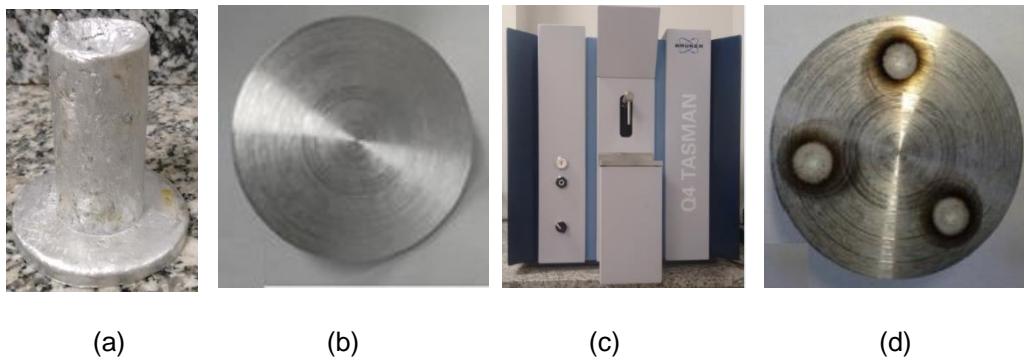
Fonte: Arquivo GPEMAT.

### 3.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Análise através de espectrometria de emissão óptica foram realizadas para verificação da composição química das ligas produzidas, utilizou-se o espectrômetro óptico da Brucker, modelo Q4 Tasman, conforme Figura 3.5(c).

As amostras testemunho, vazadas em molde de aço, foram faceadas em torno mecânico antes da realização do ensaio. Os resultados apresentados foram obtidos a partir da média de no mínimo três leituras da composição química. A sequência do ensaio é observada na Figura 3.5.

**Figura 3.5 - Amostra testemunho antes do faceamento (a); mostra testemunho faceada (b); espectrômetro de massa (c) e amostra após a análise química (d).**



Fonte: Arquivo Pessoal.

O espectrômetro de emissão óptica também foi utilizado para analisar variações na composição química, consequência da distribuição dos elementos solutos ao longo dos lingotes. Com essa finalidade, foram retirados corpos de prova dos lingotes, os mesmos foram faceados e, posteriormente, realizou-se, no mínimo, 4 (quatro) medidas em posições pré-determinadas: 7,5; 22,5; 37,5 e 52,5 mm, a partir da interface metal/molde, como ilustra a Figura 3.6.

**Figura 3.6 - Lingote após ensaio de Rejeição de soluto.**

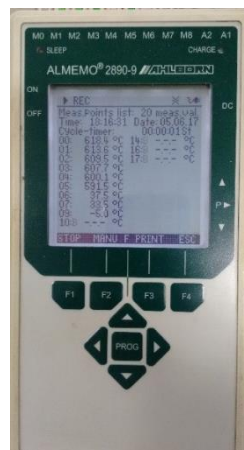


Fonte: Arquivo Pessoal.

### 3.3 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS TÉRMICOS DE SOLIDIFICAÇÃO

Os parâmetros térmicos de solidificação foram determinados experimentalmente após a obtenção das respectivas curvas de resfriamento durante a solidificação. Os dados obtidos, relacionados à temperatura em função do tempo, foram armazenados em um registrador de temperaturas do tipo “Almemo”, modelo 2890-9, Figura 3.7, possibilitando posterior construção gráfica das curvas de resfriamento para cada liga, tempo de passagem da isoterma *liquidus* ( $T_L$ ) para cada posição, velocidade de solidificação ( $V_L$ ) e da taxa de resfriamento ( $T_R$ ).

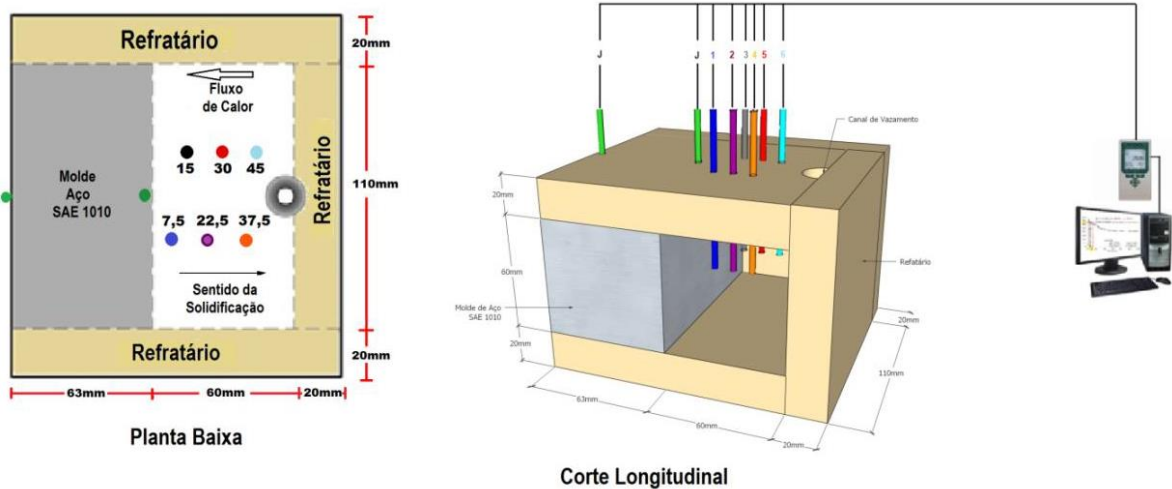
**Figura 3.7 - Registrador de temperatura.**



Fonte: Arquivo Pessoal.

O monitoramento da extração direcional de calor foi realizado a partir do posicionamento de termopares tipo K, na câmara de vazamento, a 7,5; 15,0; 22,5; 30,0; 37,5 e 45,0 mm em relação à interface metal/molde, além de um termopar posicionado no molde a 3 mm da interface metal/molde e outro posicionado na interface molde/ambiente, conforme esquema da Figura 3.8.

Figura 3.8 - Esquema representativo do monitoramento da extração direcional de calor.



Fonte: Fernandes (2015).

### 3.3.1 Tempo de Passagem da Isoterma *Liquidus* ( $T_L$ )

A posição da isoterma *liquidus* em função do tempo para cada liga estudada foi obtida experimentalmente a partir da interseção de uma linha horizontal, indicativa da  $T_L$ , com as curvas de resfriamento geradas pelos termopares.

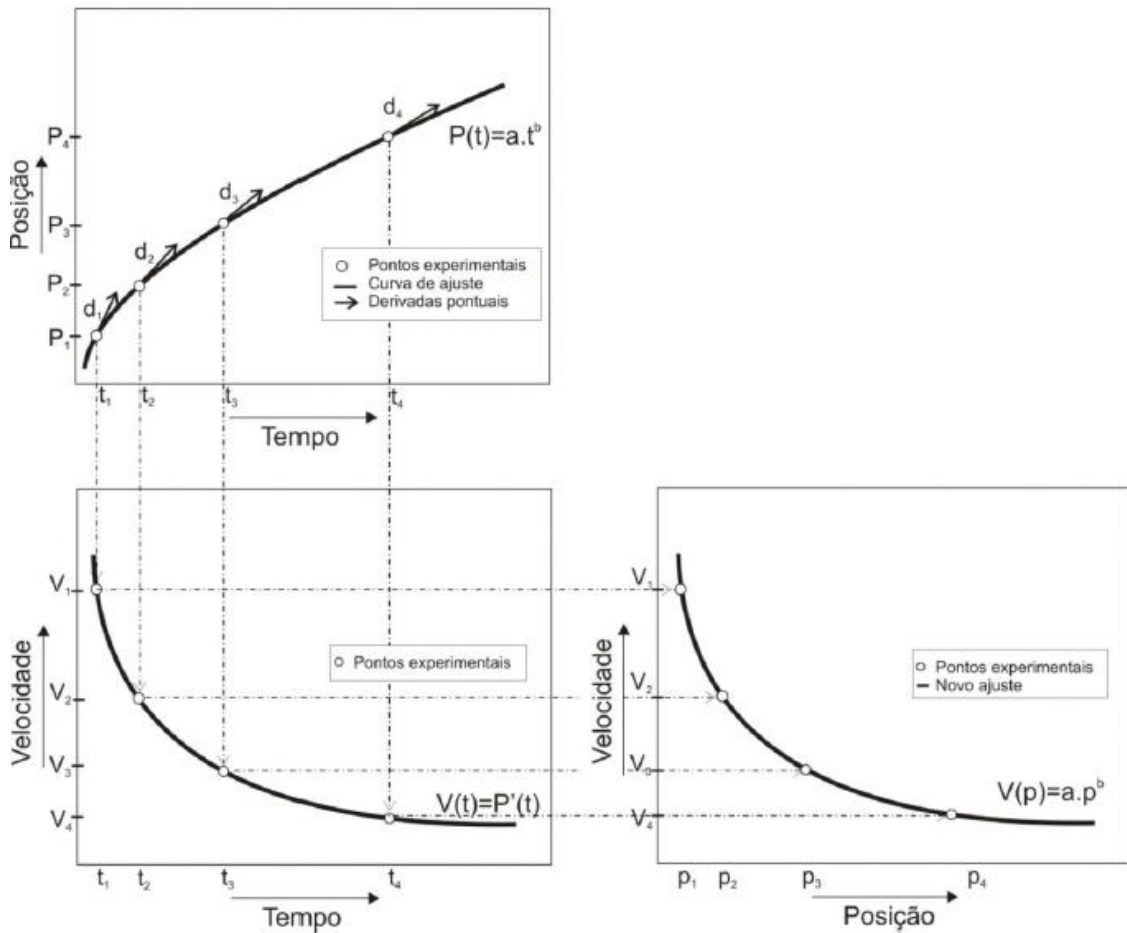
Os resultados dos pares ordenados posição-tempo ( $P,t$ ) possibilitou a construção de um gráfico experimental da posição da isoterma *liquidus* em função do tempo processados através do software Origin 2008, obtendo-se uma lei de potência  $P= f(t)$  que melhor se ajusta aos pontos experimentais.

### 3.3.2 Determinação da Velocidade de Solidificação ( $V_L$ )

Para a determinação da velocidade de solidificação, tomou-se como base a temperatura *liquidus*, definindo, assim, o instante da passagem da isoterma *liquidus* em cada termopar, obtendo-se pares ordenados de posição e tempo ( $P, t$ ).

Assim, a velocidade de solidificação foi calculada através da derivada da função  $P = f(t)$ , isto é,  $V_L = dP/dt$ . A derivada da função  $P = f(t)$  foi aplicada em cada instante de tempo de passagem da isoterma *liquidus* correspondente a cada termopar. Para a obtenção do gráfico de velocidade em função da posição  $V_L = f(P)$ , a variável tempo foi substituída pela posição, isolando o tempo da equação  $P = f(t)$  e, após, realizando a substituição na equação  $V_L = f(t)$ , como representado na Figura 3.9.

**Figura 3.9 - Representação esquemática da obtenção dos gráficos das velocidades de solidificação em função do tempo e da posição.**



Fonte: Dias Filho (2012).

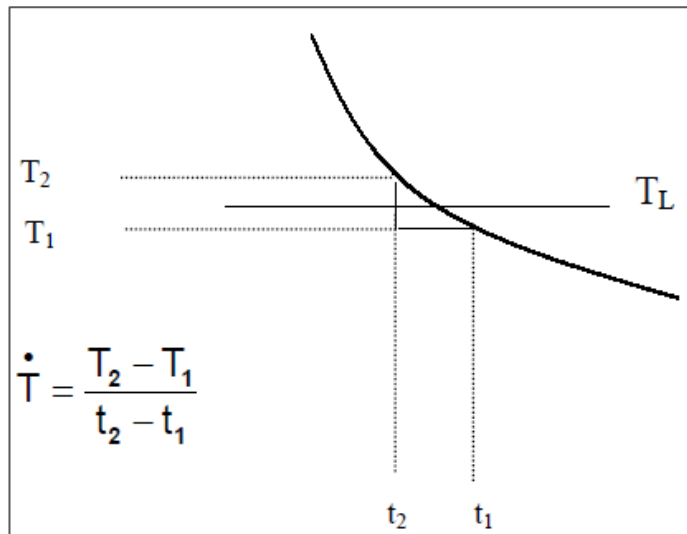


### 3.3.3 Taxa de Resfriamento ( $T_R$ )

A taxa de resfriamento experimental, foi calculada pelo módulo da razão entre a variação de temperatura e o intervalo de tempo, obtidos antes e depois da passagem da isoterma *liquidus* para cada termopar, como indicado pela Equação 5 e representado na Figura 3.10. A metodologia utilizada é descrita em Okamoto e Kishitake (1975) e observada nos trabalhos de Lobato (2016), Soares (2016), Fernandes (2015); Moutinho (2007) e Rocha (2003);

$$T_R = \left| \frac{T_2 - T_1}{t_2 - t_1} \right| \text{ (}^\circ\text{C/s)} \quad (5)$$

Figura 3.10 - Representação esquemática da obtenção dos gráficos da taxa de resfriamento.



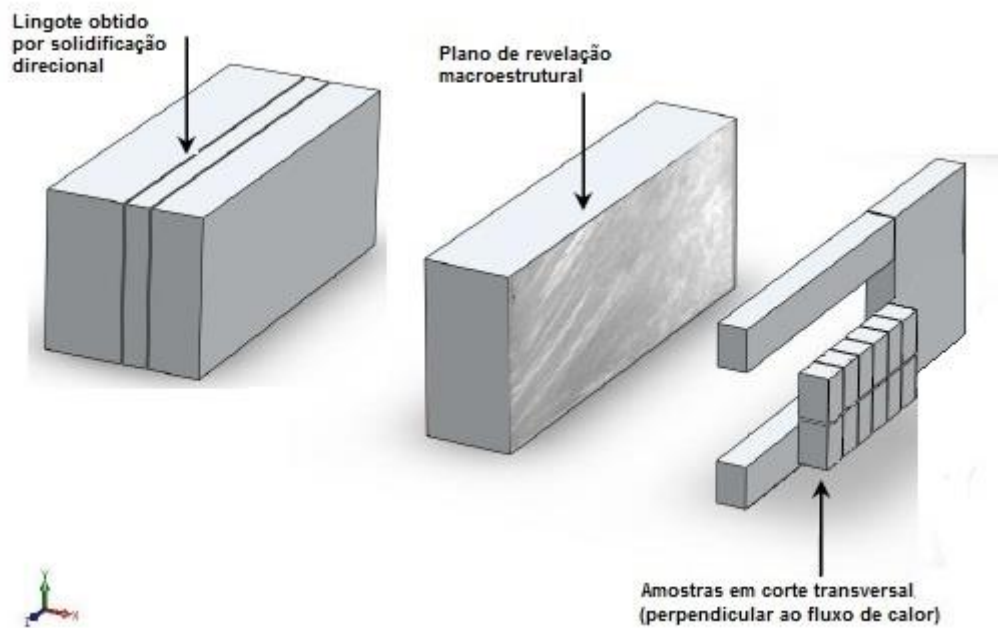
Fonte: Rocha (2003).

## 3.4 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

Na Figura 3.11 está ilustrada esquematicamente a sequência de cortes realizados nos lingotes das ligas em estudo, que permitiram a caracterização das

macroestruturas e microestruturas resultantes, análises em MEV/EDS, realização dos ensaios de microdureza Vickers, aplicação do tratamento térmico e avaliação da resistência à corrosão.

**Figura 3. 11 - Ilustração do procedimento de cortes realizados em cada lingote.**



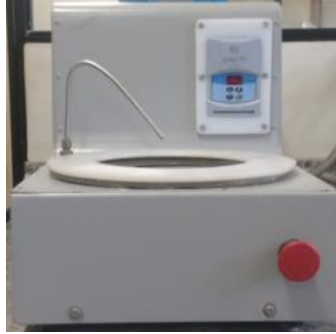
Fonte: Arquivo Pessoal.

### 3.4.1 Caracterização Macroestrutural

Para analisar a macroestrutura, as amostras foram cortadas na secção transversal, perpendicular ao fluxo de calor conforme Figura 3.11 e, em seguida, lixadas (usando uma lixadeira e politriz, conforme Figura 3.12) utilizando-se lixas d'água com granulometrias crescentes correspondentes a 80, 120, 180, 320, 400, 600 e 1200 *mesh*. O ataque químico para revelar a macroestrutura foi feito com o reagente Tucker (45ml HCl + 15mL HNO<sub>3</sub>+ 15mL HF e 25mL de H<sub>2</sub>O) por imersão pelo tempo de 10s. Após o ataque químico, as superfícies dos corpos de prova foram lavadas em

água corrente abundante, aspergidas com álcool etílico e secadas com um secador de ar quente.

**Figura 3.12 - Lixadeira e politriz.**



Fonte: Arquivo Pessoal.

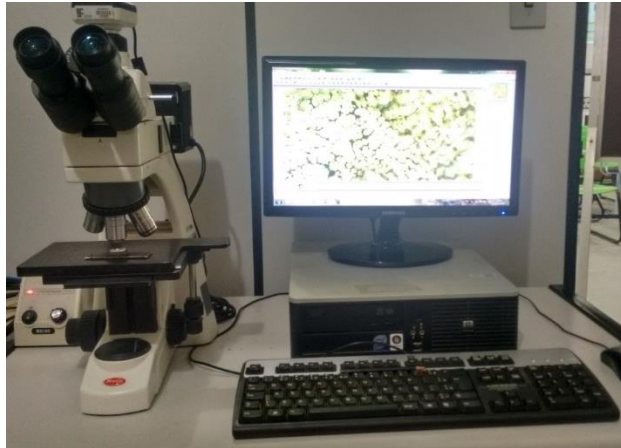
### **3.4.2 Caracterização Microestrutural**

Para a análise microestrutural os lingotes foram cortados na secção transversal, perpendicular ao fluxo de calor, como esquematizado na Figura 3.11. Cada amostra com a dimensão 10x7,5x15 mm, foi embutida a frio, e submetida ao lixamento abrasivo com lixas de gramaturas: 80, 120, 180, 220, 320, 400, 600 e 1200 *mesh*, em seguida, as amostras foram polidas por um feltro com adição de pasta de diamante em granulometrias de 1,0 $\mu$ m e 0,3 $\mu$ m. Após o polimento as amostras foram retiradas do embutimento e o ataque químico foi realizado utilizando reagente Tucker por imersão pelo tempo médio de 5s para cada posição em relação a interface metal/molde. Após o ataque químico, as superfícies dos corpos de prova foram lavadas em água corrente abundante, aspergidas em álcool etílico e secadas com um secador de ar quente.

As imagens das micrografias foram obtidas no Instituto Federal do Pará IFPA – Campus Belém por microscopia óptica, utilizando o microscópio da marca Moticam modelo BA310Met, como mostrado na Figura 3.13, e por microscopia eletrônica de varredura com microscópio modelo VEGA 3 LMU DA TESCAN com um sistema de

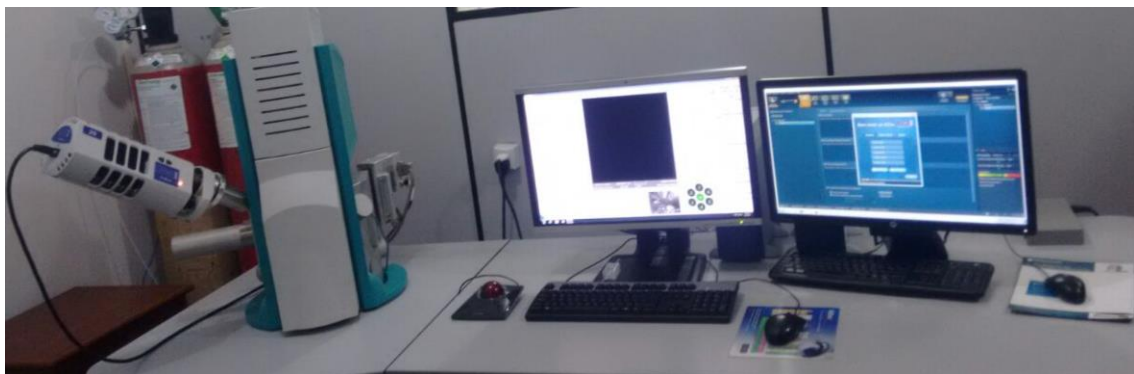
micro análise EDS, modelo AZTec Energy X-Act, resolução 129Ev, da marca OXFORD, como mostrado na Figura 3.14, ambos acoplados a um microcomputador.

**Figura 3.13 - Microscópio óptico acoplado a um microcomputador.**



Fonte: Arquivo Pessoal.

**Figura 3.14 - Microscópio eletrônico de varredura acoplado a um microcomputador.**



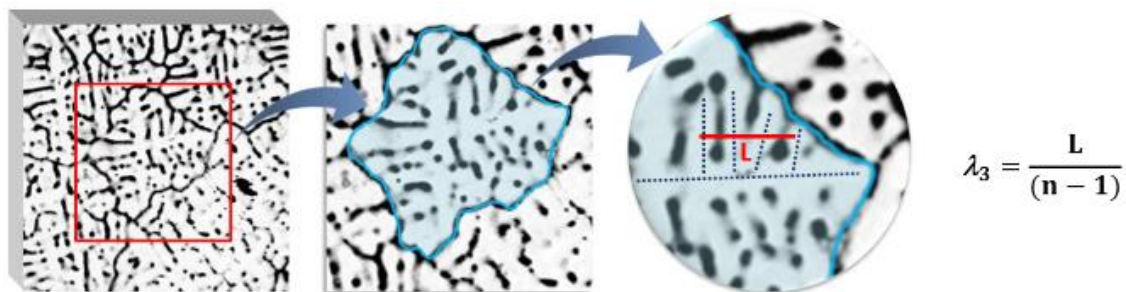
Fonte: Arquivo Pessoal.

As medidas dos espaçamentos dendríticos terciários foram realizadas utilizando-se o software ImageJ. Os valores de  $\lambda_3$  foram medidos sobre a seção transversal (perpendicular ao fluxo de calor) do corpo de prova.

O procedimento para quantificar os valores desses espaçamentos foi utilizado por Sá *et al.* (2004), Rosa *et al.* (2006), McCartney e Hunt (1981) e recentemente por

Dias Filho *et al.* (2015) e Silva (2015), que se baseia em calcular o valor de  $\lambda_3$  pela média das distâncias entre os braços adjacentes ao longo do comprimento “L” sobre a seção transversal do lingote, aproximadamente no mesmo sentido da ramificação dendrítica primária. O espaçamento terciário expressa a razão entre essa dimensão total e o número de distâncias centro a centro percorridas (n). Observa-se na Figura 3.15 o esquema representativo das medições espaçamentos dendríticos terciários. Foram realizadas em média 20 medidas para cada posição considerada.

**Figura 3. 15 – Esquema representativo para medida dos espaçamentos dendríticos terciários.**



Fonte: Barros (2018)

Onde: L = Comprimento total  
n= número de distâncias centro a centro percorridas

### 3.5 ENSAIO DE MICRODUREZA VICKERS ( $H_V$ )

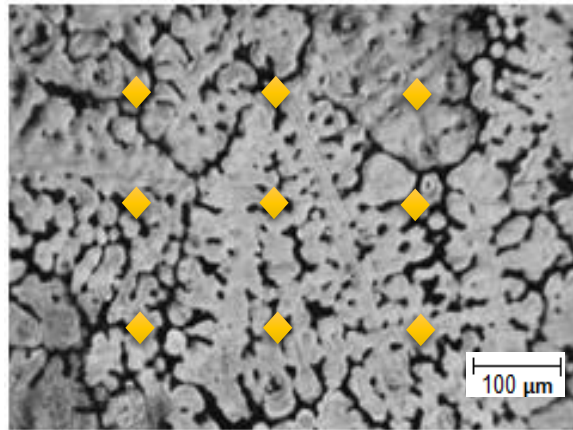
Os ensaios de Microdureza Vickers foram realizados no microdurômetro  $H_V$ -1000B, conforme a Figura 3.16 (a), nas mesmas amostras utilizadas para caracterização metalográfica. O equipamento dispõe de um penetrador de diamante, na forma de uma pirâmide de base quadrada que foi pressionado sobre a superfície das amostras e seguido da medição do comprimento da diagonal da impressão deixada na superfície após a remoção da carga de 200gf durante o tempo de 15s. Para cada amostra foi realizada uma média de 9 indentações, conforme

esquemático na Figura 3.16 (b). As distâncias mínimas foram definidas em conformidade com a norma ASTM E384.

**Figura 3.16 - Microdurômetro (a); representação da medição (b).**



(a)



(b)

Fonte: Arquivo Pessoal.

### 3.6 TRATAMENTO TÉRMICO

O tratamento térmico foi realizado a fim de verificar o comportamento qualitativo dos espaçamentos interdendríticos e da resistência à corrosão. Assim, utilizou-se o forno tipo MUFLA, (o mesmo utilizado para a obtenção das ligas) à temperatura de 400°C por 6h com resfriamento em água. O referido tratamento foi aplicado nas amostras das ligas Al-3%Mg-0,1%Zr e Al-5%Mg-0,1%Zr, nas posições mais próxima e mais afastada da interface metal molde, P= 7,5mm e P= 45mm, cada uma apresentando a dimensão 10x7,5x15mm.

Utilizou-se a temperatura de 400 °C a fim de obter a solubilização das composições 3%Mg e 5% Mg, e para a composição de 0,1%Zr obter a precipitação do zircônio.

Após a aplicação do tratamento térmico as amostras foram submetidas à caracterização microestrutural, a ensaio de microdureza e corrosão.

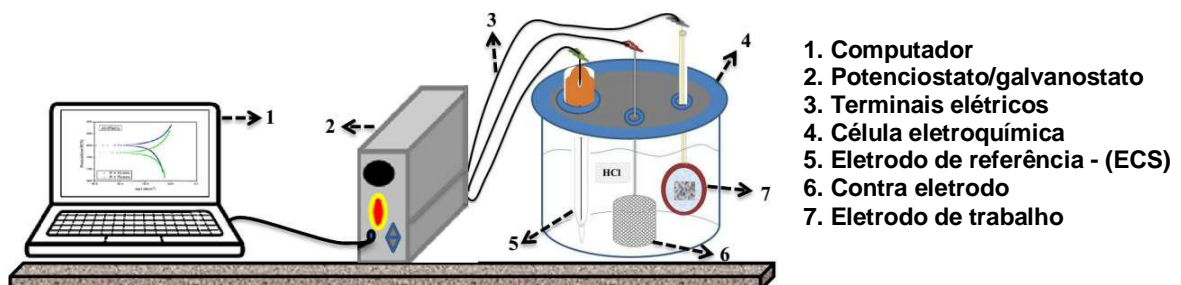
### 3.7 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Foram realizados ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e Polarização Linear nas amostras tratadas e não tratadas termicamente das ligas Al-3%Mg-0,1%Zr e Al-5%Mg-0,1%Zr.

#### 3.7.1- Ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e Polarização Linear.

Os ensaios ocorreram mediante o uso de uma célula eletroquímica de 500 mL, com eletrólito HCl (0,2mol/L). Para as medições foi utilizado um sistema com três eletrodos: um eletrodo de calomelano saturado - (ECS), usado como eletrodo de referência; um contra-eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho, constituído das ligas Al-3%Mg-0,1%Zr e Al-5%Mg-0,1%Zr. Na Figura 3.17, observa-se o esquema do conjunto que compõe o ensaio eletroquímico.

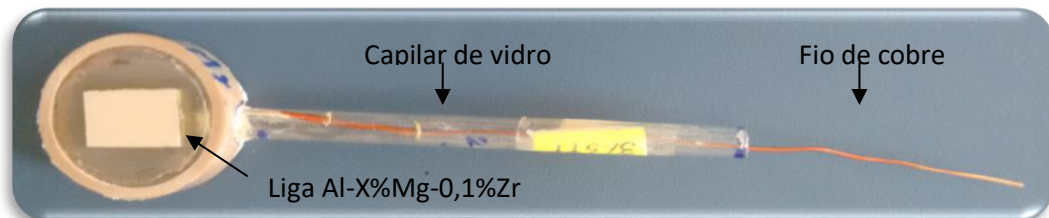
**Figura 3. 17 - Representação do conjunto que compõe o ensaio eletroquímico.**



Fonte: Adaptado de Soares (2016).

Os ensaios foram conduzidos em duplicata a uma temperatura de 25°C e efetuados com o auxílio de um potenciostato/galvanostato acoplado ao microcomputador com software ESA 400 da Gamry Instruments. As amostras foram soldadas a um fio de cobre para fornecer contato elétrico entre as mesmas e os terminais elétricos do potenciostato/galvanostato, como apresentado na Figura 3.18. Posteriormente foram embutidas a frio e, para obtenção de uma superfície de ensaio homogênea, lixadas em lixas de 80, 120, 180, 320, 400 e 600 mesh seguidas de limpeza em água destilada e secadas ao ar.

**Figura 3. 18 - Corpo de prova embutido para ensaio de Polarização e Impedância Eletroquímica.**



Fonte: Arquivo Pessoal.

Antes do ensaio de polarização linear, as amostras foram submetidas a medições em potencial de circuito aberto por 600 segundos. Os ensaios de polarização linear foram conduzidos a uma velocidade de varredura de 5 mV/s .

Os valores da densidade de corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ) foram calculados em todas as amostras através do método de extrapolação de Tafel (WOLYNEC, 2003).

Os ensaios de impedância foram realizados em uma faixa de frequência entre 10kHz a 0,1 Hz, obtendo-se 10 leituras por década logarítmica com amplitude de tensão de 5 mV. Os resultados obtidos por EIE foram analisados através do diagrama de Nyquist.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 ANÁLISE QUÍMICA

A Tabela 4.1 apresenta de forma quantitativa a composição química das ligas em análise neste trabalho, sendo que o resultado expressa a média de no mínimo três análises para cada liga. Os resultados estão em porcentagem em peso de cada elemento.

**Tabela 4.1 - Composição das ligas.**

LIGA	ELEMENTOS DE LIGA (%P)		
	Mg	Zr	Fe (residual)
Al-3%Mg-0,1%Zr	3,093	0,129	0,131
Al-5%Mg-0,1%Zr	5,177	0,111	0,131

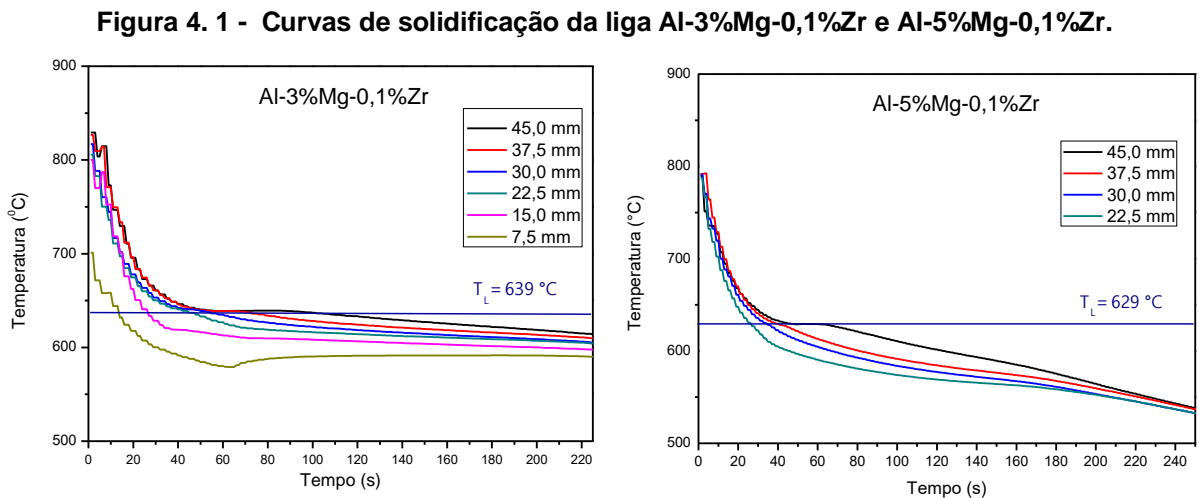
Fonte: Arquivo Pessoal.

### 4.2 VARIÁVEIS TÉRMICAS DE SOLIDIFICAÇÃO

As ligas Al-3%Mg-0,1Zr e Al-5%Mg-0,1Zr foram solidificadas direcionalmente e caracterizadas sob ponto de vista térmico e microestrutural. Para cada liga solidificada foram obtidos os mapeamentos de temperaturas considerando-se termopares posicionados ao longo do comprimento dos lingotes, através dos quais foram determinadas experimentalmente as velocidades de resfriamento ( $V_L$ ) e as taxas de resfriamento ( $T_R$ ).

#### 4.2.1 Curvas de Solidificação

Na Figura 4.1 observam-se as curvas de solidificação obtidas para diferentes posições ao longo do comprimento dos lingotes direcionais, para as ligas Al-3%Mg-0,1%Zr e Al-5%Mg-0,1%Zr.



Fonte: Arquivo Pessoal.

A obtenção desses dados foi realizada através de um mapeamento da evolução de temperaturas dos diferentes termopares posicionados ao longo do comprimento dos lingotes, em função do tempo e nos permitem determinar os parâmetros térmicos de solidificação, tais como, a taxa de resfriamento ( $T_R$ ) e velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ) e, ainda, estabelecer correlações com a evolução microestrutural.

#### 4.2.2 Deslocamento da Isoterma *Liquidus*

A partir das curvas de solidificação foram obtidas expressões matemáticas que definem a cinética de solidificação em função do tempo correspondente à passagem da isoterma *liquidus* por cada termopar,  $P = f(t)$ , apresentando-se sob a forma de uma função potência do tipo  $P = C \cdot (t)^n$ , onde “C” e “n” são constantes para cada liga.

Observam-se na Tabela 4.2 e Tabela 4.3 os pares ordenados (P,t), utilizados para gerar as curvas do tempo de passagem da isoterma *liquidus*, ou seja, a linha acima da qual só existe líquido no sistema, para cada liga corresponde, observadas na Figura 4.2.

**Tabela 4.2 - Posição x tempo para liga Al-3%Mg-0,1%Zr**

Al-3%Mg-0,1%Zr						
Posição (mm)	7,5	15,0	22,5	30,0	37,5	45,0
Tempo (s)	13	26	44	52	65	88

Fonte: Arquivo Pessoal.

**Tabela 4.3 - Posição x tempo para liga Al-5%Mg-0,1%Zr**

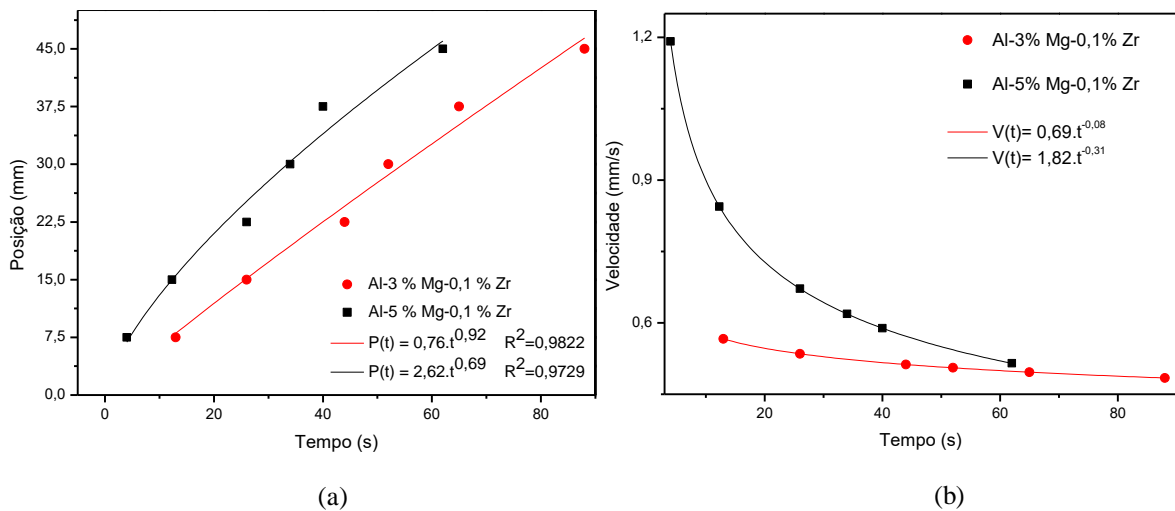
Al-5%Mg-0,1%Zr						
Posição (mm)	7,5	15,0	22,5	30,0	37,5	45,0
Tempo (s)	4	12	26	34	40	62

Fonte: Arquivo Pessoal.

Cabe mencionar que os termopares nas posições  $P = 7,5\text{mm}$  e  $P = 15\text{mm}$  da liga Al-5%Mg-0,1%Zr não realizaram o registro de temperatura. Assim, para essas duas posições a posição da isoterma *liquidus* a partir da interface metal/molde em função do tempo, bem como os demais parâmetros de solidificação, foram obtidos por extrapolação a partir dos pontos experimentais das demais posições. Assim, os pontos representam os valores experimentais e/ou calculados para cada posição a

partir da interface metal/molde, enquanto que as curvas representam equações experimentais que caracterizam esses conjuntos de pontos. O grau de ajuste entre cada equação e os respectivos valores experimentais/calculados foi parametrizado em termos do coeficiente de determinação do método dos mínimos quadrados,  $R^2$ , o qual se encontra representado na legenda. Observa-se para ambas as ligas o valor de  $R^2 > 0,9$ .

**Figura 4. 2 - Posição da isoterma *liquidus* a partir da interface metal/molde em função do tempo (a). Velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* em função do tempo (b).**

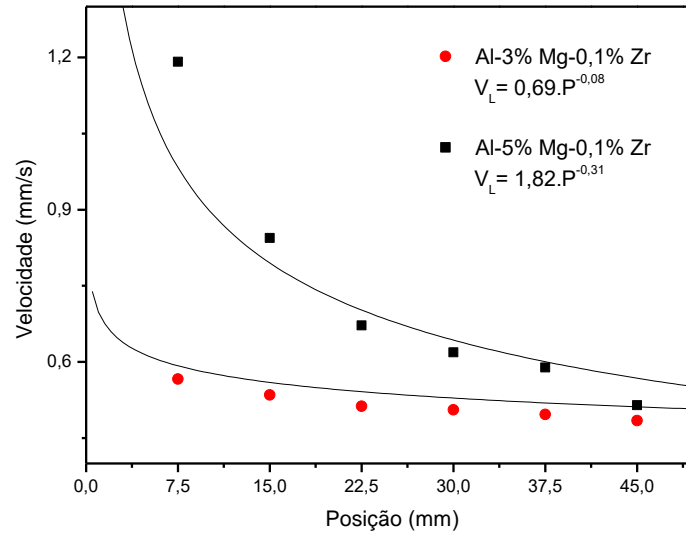


Fonte: Arquivo Pessoal.

#### 4.2.3 Velocidade de Deslocamento da Isotherma *liquidus* ( $V_L$ )

A partir da derivada da função potência da posição com relação ao tempo, ou seja,  $dP/dt$ , observada na Figura 4.2 e breve manipulação numérica, conforme descrito em Materiais e Métodos, são obtidos os respectivos valores para as velocidades de deslocamento da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ), o que corresponde à passagem da frente líquida por cada termopar, como é observada na Figura 4.3.

**Figura 4. 3 - Velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* em função da posição a partir da interface metal/molde.**



Fonte: Arquivo Pessoal.

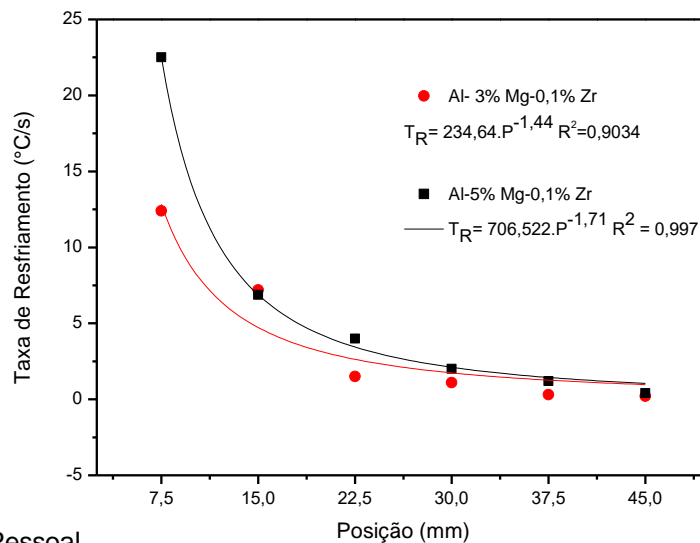
Observa-se que as ligas apresentaram maior valor de  $V_L$  no início da solidificação, ou seja, na região mais próxima da interface metal/molde. A liga com o teor de 5% Mg apresentou maior velocidade de solidificação em relação à liga com 3% Mg. Isso pode ser explicado pela maior fluidez que a liga com 5% Mg apresentou e relação à liga com 3% Mg. A fluidez e o intervalo de solidificação longo indicam melhor molhabilidade do metal com o molde (QUARESMA et al, 2006). Assim, desse contato mais íntimo é formada uma camada sólida mais delgada, que preenche totalmente a superfície do molde e provoca um súbito aquecimento do molde. Esse aquecimento faz com que a camada sólida seja mais delgada e se mantenha em íntimo contato com o molde, pela ação da pressão metalostática, aquecendo-o e, como consequência, diminuindo a velocidade de solidificação.

Em ambas as ligas observou-se a diminuição da velocidade de resfriamento à medida que a frente de solidificação se afasta da interface metal/molde, justificado pelo aumento da resistência térmica imposta pela formação gradativa da camada de metal solidificado.

#### 4.2.4 Taxa de Resfriamento ( $T_R$ )

Na Figura 4.4 é apresentada a taxa de resfriamento de cada liga estudada e a equação que descreve o perfil dessa taxa no momento da passagem da isoterma *liquidus* em função da posição.

**Figura 4.4 - Taxa de resfriamento à frente da isoterma *liquidus* experimental em função da posição a partir da interface metal/molde.**



Fonte: Arquivo Pessoal.

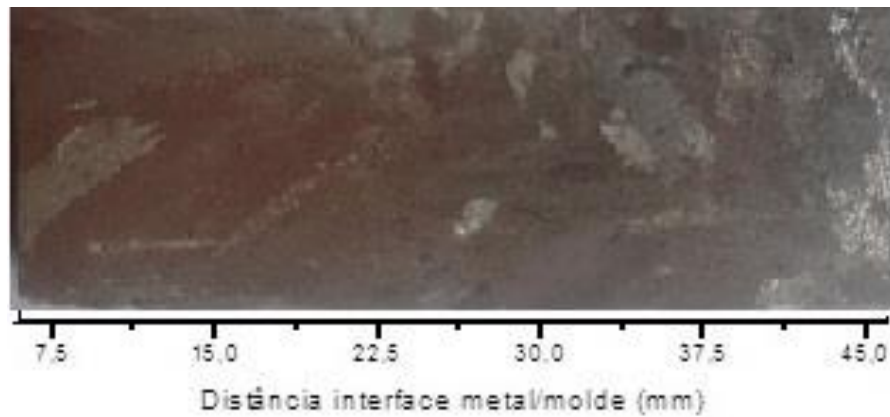
Observa-se para ambas as ligas que os valores de  $T_R$  são maiores para posições da isoterma *liquidus* ( $P$ ) mais próximas da interface metal/molde. A diminuição dos valores de  $T_R$  ocorre devido às novas resistências térmicas que são incorporadas ao longo do processo de solidificação, ou seja, as camadas sólidas que se formam continuamente durante a evolução da solidificação a partir da interface metal/molde.

Verifica-se que há uma considerável variação de  $T_R$  entre as primeiras posições e as últimas posições, isso, por sua vez, implica em faixa de variação microestrutural, que permitirá caracterizar o efeito da microestrutura sobre as propriedades das ligas em estudo.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO MACROESTRUTURAL

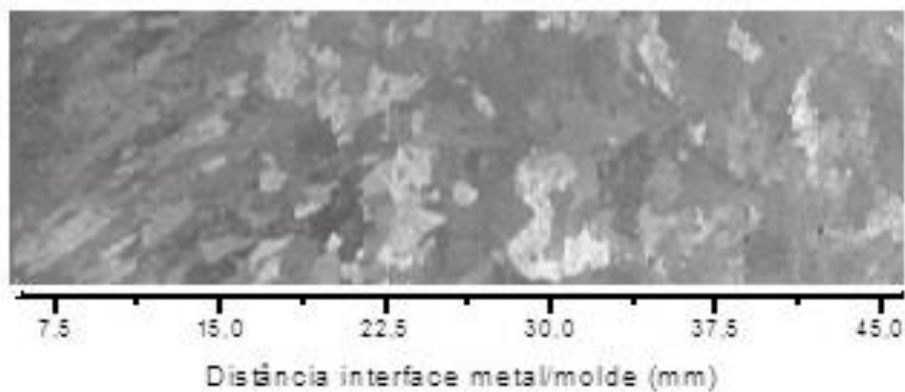
As macroestruturas das ligas solidificadas foram caracterizadas na condição bruta de fusão e são apresentadas nas Figuras 4.5 e 4.6.

**Figura 4.5- Macrografia da liga Al-3%Mg-0,1%Zr.**



Fonte: Arquivo Pessoal.

**Figura 4.6- Macrografia da liga Al-5%Mg-0,1%Zr.**



Fonte: Arquivo Pessoal.

Nas Figuras 4.5 e 4.6 verifica-se o crescimento de grãos colunares paralelamente à direção do fluxo de calor evidenciando-se, portanto, a direcionalidade

da extração de calor para ambas as ligas. A liga com 3% Mg apresentou região colunar até uma distância aproximada de 22,5mm da interface metal/molde, em contrapartida, a liga com 5% Mg apresentou região colunar até uma distância aproximada de 15mm da interface metal/molde, ou seja, a liga com maior teor de magnésio apresentou uma região colunar menor em relação à liga com menor teor. Isso está em concordância com a literatura que afirma que o aumento do teor de soluto pode inibir o crescimento colunar (DOHERTY *et al.*, 1977).

Assim, na macroestrutura verifica-se que para a liga com 3% Mg tem-se a presença de grãos colunares com morfologia grosseira e posterior presença de grãos equiaxiais. Já a liga com o teor de 5% Mg apresenta no início da solidificação grãos colunares delgados e posterior presença de grãos equiaxiais. Os grãos equiaxiais exercem um crescimento competitivo com a frente colunar, de tal forma que, se os cristais equiaxiais forem pequenos, eles são adicionados a essa frente e passam a crescer de forma colunar dendrítica, entretanto, se a zona super-resfriada à frente da interface colunar for relativamente grande e com alta densidade de cristais, esses grãos equiaxiais dispõem de tempo suficiente para formar uma fração volumétrica suficientemente alta a ponto de bloquear o crescimento colunar (GARCIA, 2007).

As macroestruturas reveladas apresentam grãos colunares inclinados para cima. De acordo com Murakami *et al.* (1983) este fenômeno de deflexão dos grãos colunares pode ser considerado como um indício convincente de que durante a solidificação houve um fluxo convectivo à frente da interface mushy/líquido. Tal fenômeno também foi observado em outros estudos que apresentam macroestruturas de ligas solidificadas direcionalmente em dispositivos de configuração horizontal (CAROZZANI *et al.*, 2013; COSTA *et al.*, 2015 e BARROS, 2018).

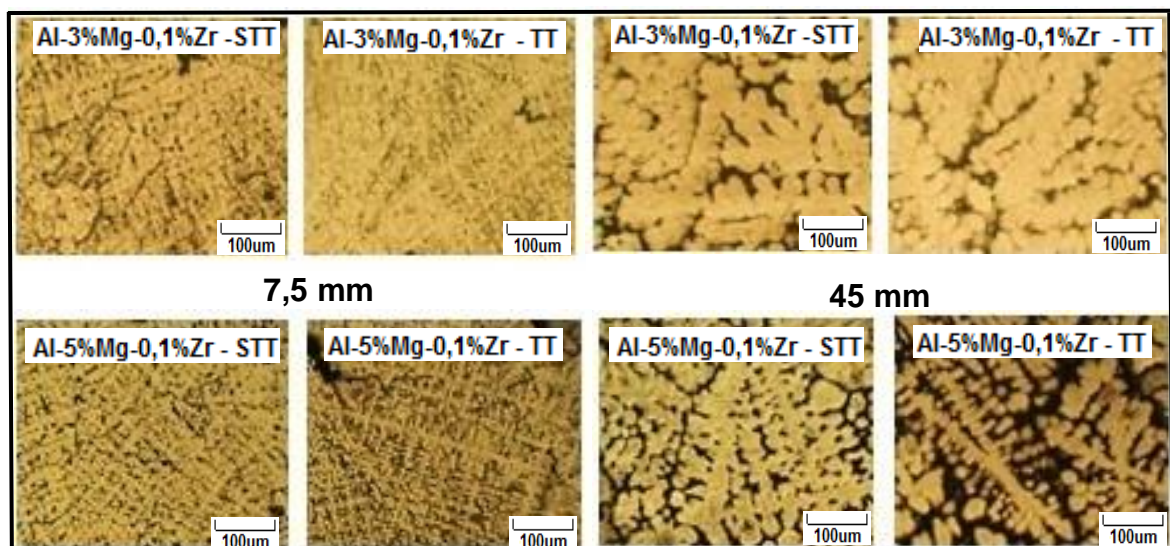


## 4.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

### 4.4.1 Caracterização Microestrutural por Microscopia Óptica

Na Figura 4.7, têm-se as micrografias obtidas por microscopia óptica, de ambas as ligas analisadas, para as posições mais próxima e mais distante da interface metal/molde, ou seja,  $P = 7,5 \text{ mm}$  e  $P = 45 \text{ mm}$ , tanto na condição bruta de fusão como após tratamento térmico.

Figura 4. 7 - Micrografia das ligas Al-3%Mg-0,1%Zr (a) e Al-5%Mg-0,1%Zr (b).



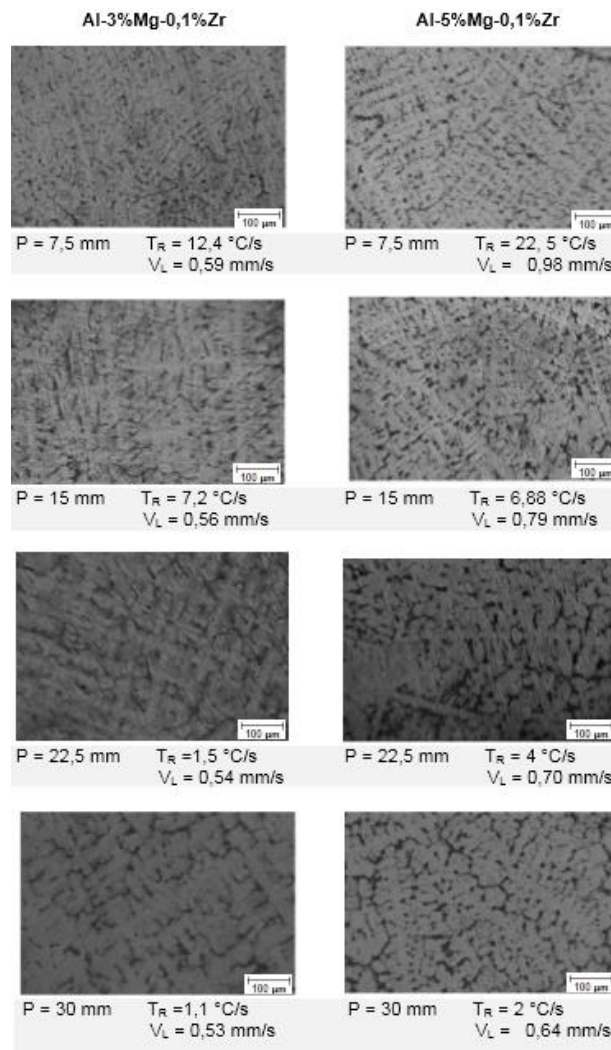
Fonte: Arquivo Pessoal

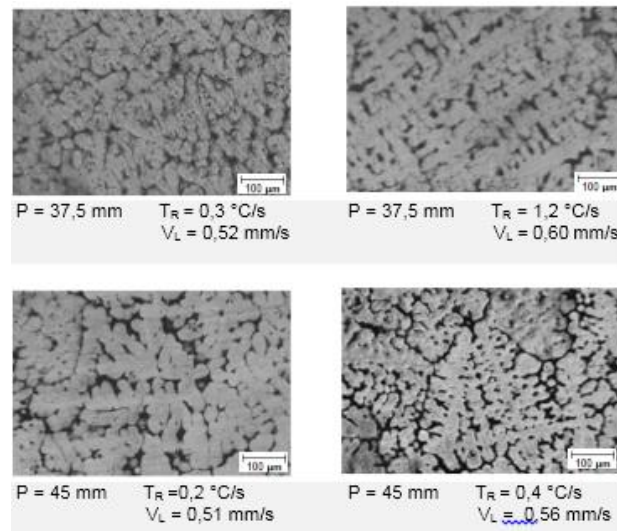
Observa-se, qualitativamente, que as ligas tratadas termicamente apresentaram microestruturas mais refinadas. Esse comportamento pode ser atribuído à precipitação de  $\text{Al}_3\text{Zr}$  que possui um parâmetro de rede coerente com a matriz de Al, servindo como núcleos heterogêneos efetivos para refino de grão (FURLAN, 2014; DANG et. al, 2009).

Verifica-se, ainda, que após o tratamento térmico a liga com o teor maior de magnésio apresentou grãos mais refinados, resultado este que pode ser atribuído ao fato de que a maior quantidade de magnésio gera uma densidade de discordâncias inicial maior, gerando assim uma maior densidade de núcleos menores para iniciar o processo de recuperação e recristalização (BUSO, 2004).

Na Figura 4.8 é possível observar a evolução microestrutural e verificar o efeito da variação/evolução das variáveis térmicas de solidificação, ao longo do comprimento do lingote, sobre a microestrutura resultante, verifica-se que as posições próximas à interface metal/molde, promovem estruturas mais refinadas.

**Figura 4. 8 - Microestrutura em seção transversal.**



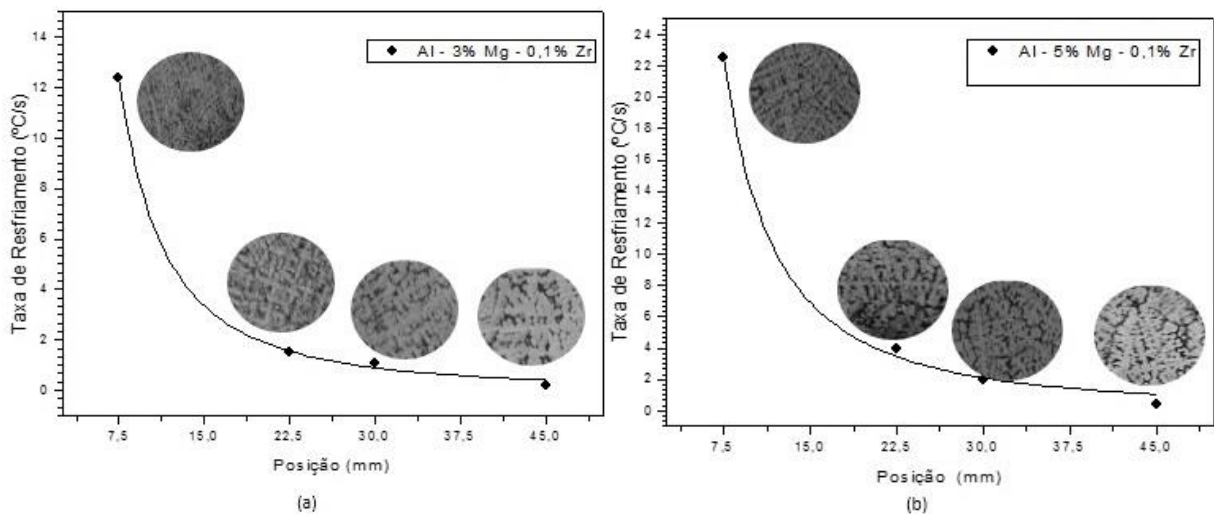


Fonte: Arquivo Pessoal.

É possível avaliar as variáveis térmicas de solidificação, ao longo do comprimento do lingote, sobre a microestrutura resultante. Sabe-se que as taxas de resfriamento nas regiões mais próximas da interface metal/molde são mais elevadas e cria-se um perfil que diminui ao longo do comprimento do lingote, devido ao aumento da resistência térmica formada pela evolução da camada solidificada. Essa influência reflete-se em arranjos microestruturais mais refinados, quanto mais próximos da base de resfriamento e mais grosseiros, em posições mais afastadas da base, em direção ao topo do lingote, conforme observado na Figura 4.9.

Verifica-se, que os maiores valores de  $T_R$ , impostos, proporcionaram estruturas dendríticas mais refinadas próximas à interface metal/molde. Em concordância com o estudo de Garcia (2007) que aponta que esse efeito pode ser explicado pela direcionalidade da solidificação, a qual tende a formar grãos menores em ambientes com maiores taxas de resfriamento e/ou velocidades de solidificação.

**Figura 4.9 - Correlação da microestrutura com a taxa de resfriamento (a) Liga Al-3%Mg-0,1%Zr e (b) Al-5%Mg-0,1%Zr.**



Fonte: Arquivo Pessoal.

#### 4.4.2 Caracterização Microestrutural por MEV e EDS

As Figuras 4.10 a 4.12 apresentam as micrografias transversais obtidas por MEV para posições P= 7,5mm e P= 45 mm das ligas Al-3%Mg-0,1%Zr e Al-5%Mg-0,1%Zr tanto na condição bruta de fusão como após tratamento térmico.

Utilizou-se o MEV a fim de observar na microestrutura as fases e precipitados presentes. Foi realizada espectroscopia de energia dispersiva (EDS) com imagem em camadas, bem como, mapas composicionais a fim de identificar qualitativamente as composições das fases e quantificar as concentrações de Mg e Zr na matriz das ligas estudadas.

Nas tabelas 4.4 e 4.5 são observados os percentuais, pontuais, de cada elemento obtidos por MEV/EDS.

**Tabela 4.4 - EDS pontual Al-3%Mg-0,1%Zr – STT; (a) Posição = 7,5 mm (b) Posição = 45 mm**

Pontos	Elementos (%)			
	Al	Mg	Zr	Fe
<b>1</b>	96,68	3,2	0,08	0,05
<b>2</b>	65,89	0,61	0,26	33,23
<b>3</b>	95,82	3,94	0,24	0,0
<b>4</b>	85,94	4,27	4,84	4,95

(a)

Pontos	Elementos (%)			
	Al	Mg	Zr	Fe
<b>1</b>	97,74	2,2	0,01	0,05
<b>2</b>	86,71	12,9	0,38	0,01
<b>3</b>	48,88	3,58	46,46	1,08
<b>4</b>	67,08	0,09	0,0	32,02

(b)

Fonte: Arquivo Pessoal.

**Tabela 4.5 - EDS pontual Al-5%Mg-0,1%Zr – STT; (a) Posição = 7,5 mm (b) Posição = 45 mm**

Pontos	Elementos (%)			
	Al	Mg	Zr	Fe
<b>1</b>	94,84	5,01	0,02	0,13
<b>2</b>	81,1	17,66	0,18	1,06
<b>3</b>	58,31	41,32	0,37	0,0
<b>4</b>	70,7	2,48	0,12	26,7

(a)

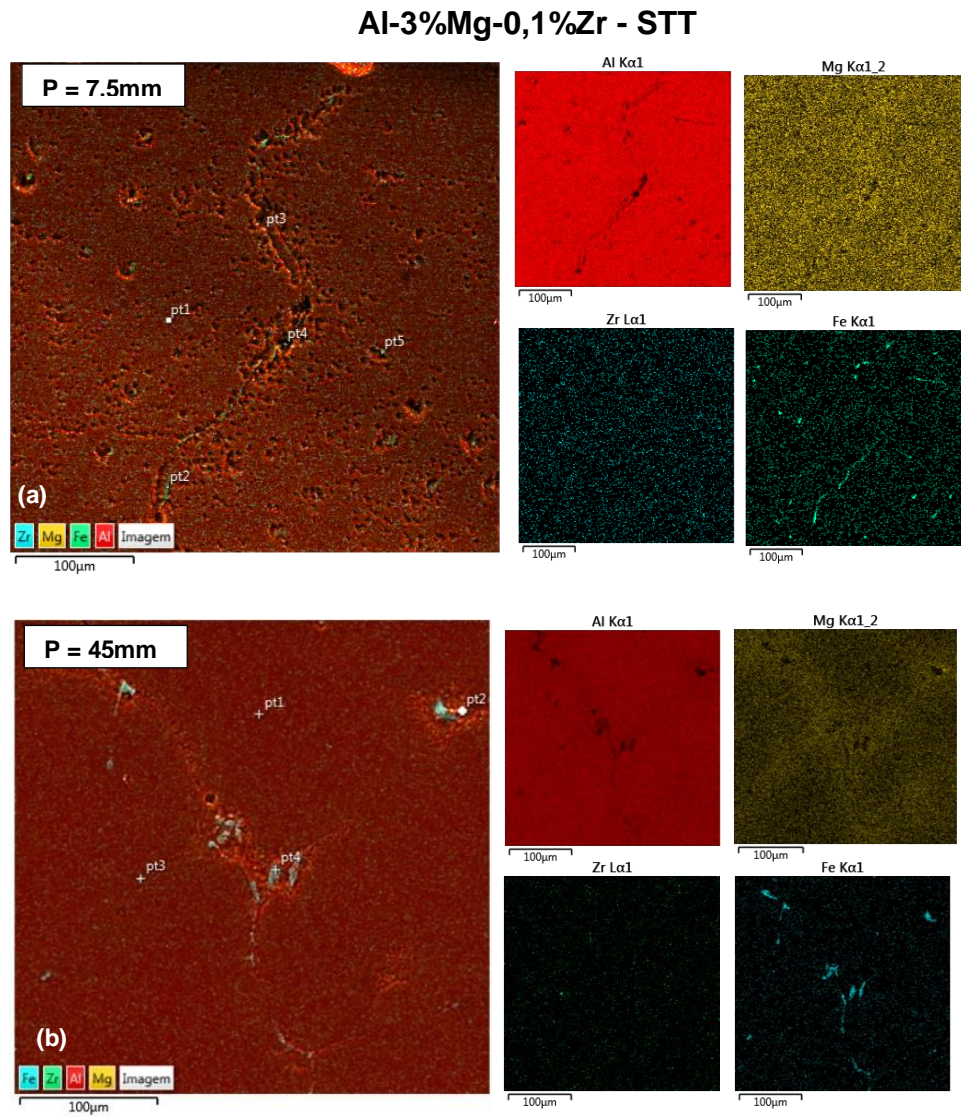
Pontos	Elementos (%)			
	Al	Mg	Zr	Fe
<b>1</b>	95	4,84	0,08	0,08
<b>2</b>	70,34	3,87	0,0	25,79
<b>3</b>	53,46	3,01	43,16	0,36
<b>4</b>	95,6	4,4	0,0	0,0

(b)

Fonte: Arquivo Pessoal.

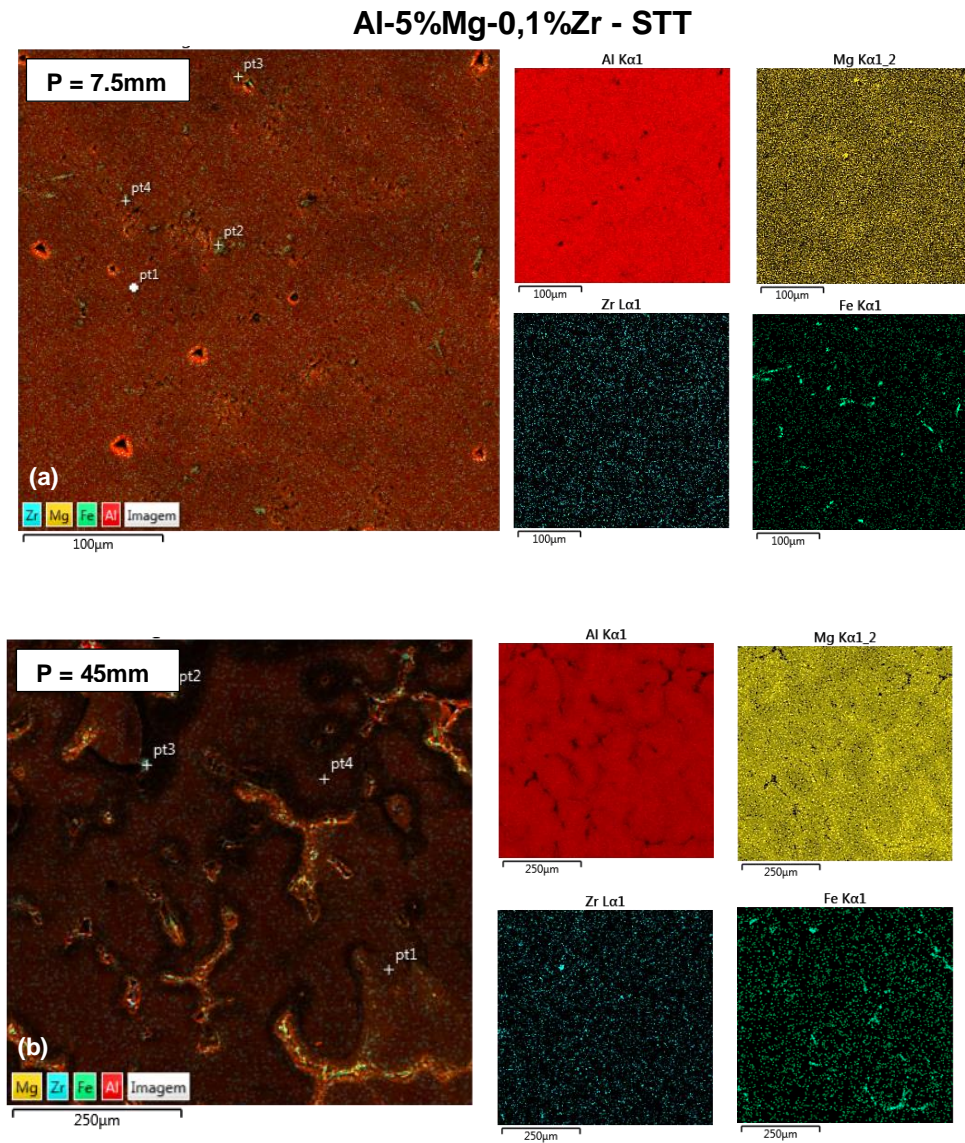
Nas Figuras 4.10 e 4.11, o ponto 1 apresenta a análise pontual de EDS realizada na fase  $\alpha$ -Al.

Figura 4. 10 - EDS pontual e mapa composicional em micrografias transversais obtidas por MEV da liga Al-3%Mg-0,1%Zr STT.



Fonte: Arquivo Pessoal.

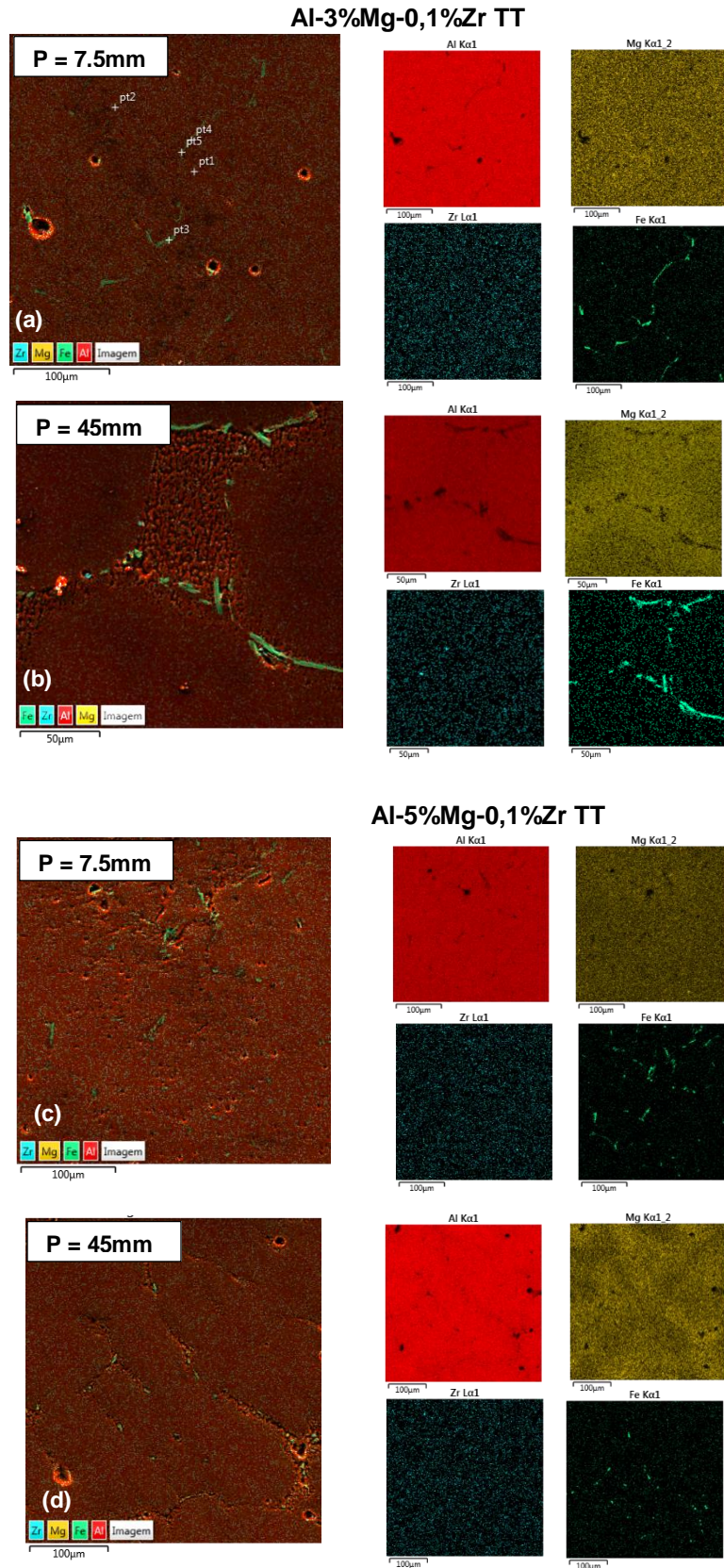
Figura 4.11 - EDS pontual e mapa composicional em micrografias transversais obtidas por MEV da liga Al-5%Mg-0,1%Zr STT.



Fonte: Arquivo Pessoal.

A partir do mapeamento, observados nas Figuras 4.10 e 4.11, apresentados anteriormente, bem como na Figura 4.12, a seguir, é possível verificar que os elementos Mg e Zr, aparentemente, apresentam-se como em estado de solução sólida no Al.

Figura 4.12 - Mapa composicional em micrografias transversais obtidas por MEV das ligas Al-3%Mg-0,1%Zr e Al-5%Mg-0,1%Zr TT.



Fonte: Arquivo Pessoal.

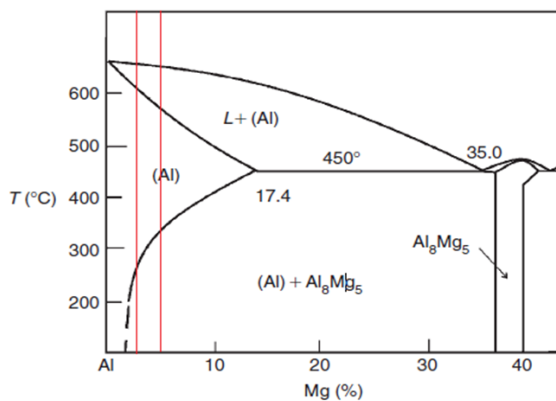


O diagrama de fases Al-Mg, Figura 4.13, não mostra a ocorrência de eutético para as composições de 3%Mg e 5%Mg. Para a condição de tratado termicamente à 400 °C, tem-se, somente, uma região monofásica.

É conhecido que o Zr forma com o alumínio partículas de segunda fase do tipo dispersóides ou tri-alumínios de Zr (KNIPLING, 2007) e que adições de zircônio na faixa de [0,11 a 0,3]% são usadas para a formação de precipitados finos de partículas intermetálicas (ASM INTERNATIONAL, 1998).

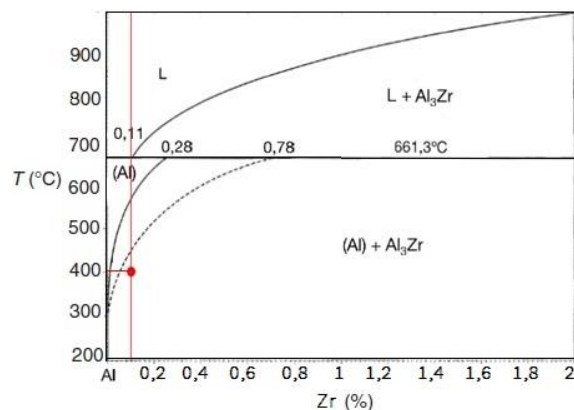
Assim, partículas de  $Al_3Zr$  podem ser precipitadas na matriz após tratamento térmico (DU 2006), coerente com o diagrama de fases Al-Zr, Figura 4.14, que indica a formação de  $\alpha$ -Al +  $Al_3Zr$  para a composição utilizada.

**Figura 4. 13 - Diagrama de fases Al-Mg com indicação de 3%Mg e 5%Mg.**



Fonte: Adaptado de Zolotarevsky et al (2007).

**Figura 4.14 - Diagrama de fases Al-Zr com indicação de 0,1%Zr.**

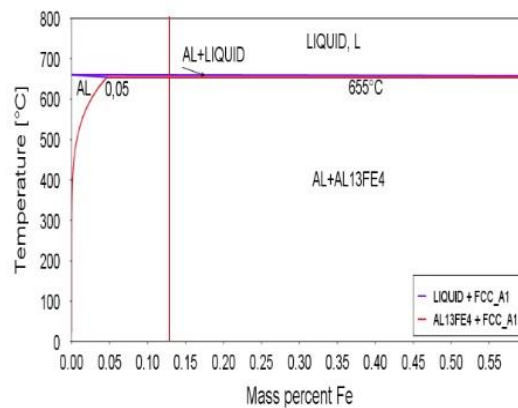


Fonte: Adaptado de Hatch (1984).

As partículas de  $Al_3Zr$  são nano precipitados e não podem ser visualizados pela escala de aumento utilizada. Os intermetálicos de Zr podem ser observados via Microscópio Eletrônico de Transmissão – TEM (SOUZA, 2017 E LITYŇSKA, 2006). O tamanho do precipitado  $Al_3Zr$  para a mesma concentração deste estudo é em torno de 100-200 nm (DU, 2006), já para concentrações maiores de Zr observa-se raios menores, próximo a 7nm (SOUZA, 2017), 10 nm (KNIPLING et al. 2007) e  $10 \pm 15$  nm (LITYŇSKA ET AL. 2006).

Verifica-se, também, a presença de Fe no contorno dos braços dendríticos, cabendo observar que o Fe presente na liga trata-se de uma impureza, no entanto, a sua presença não pode ser negligenciada durante a análise das fases intermetálicas das microestruturas em estudo, pois a sua segregação indica a formação da fase  $\text{Al}_3\text{Fe}$ , Figura 4.15, que é tipicamente encontrada em contornos de grão (ALLEN et al., 1998).

**Figura 4.15 - Diagrama de fases Al-Fe com indicação de 0,13%Fe.**



Fonte: adaptado de Lobato (2016).

Nota-se a presença de fases globulares na Figura 4.10 (a), no ponto 5, similares às observadas por Souza (2017) para uma liga de Al-0,2%Zr e na Figura 4.12 (b) observa-se, com maior evidência, constituintes eutéticos nos contornos de grão em formato de agulha semelhantes às microestruturas encontrados por Lobato (2016). Analisando-se o EDS, qualitativamente, conclui-se tratar de intermetálicos do sistema Al-Fe.

Nas amostras da posição mais afastada da interface metal molde ( $P=45\text{mm}$ ), Figuras 4.10 (b), 4.11 (b) e 4.12 (a) e (b), observam-se regiões de junção tripla de contornos de grão, com a presença de intermetálicos de Fe.

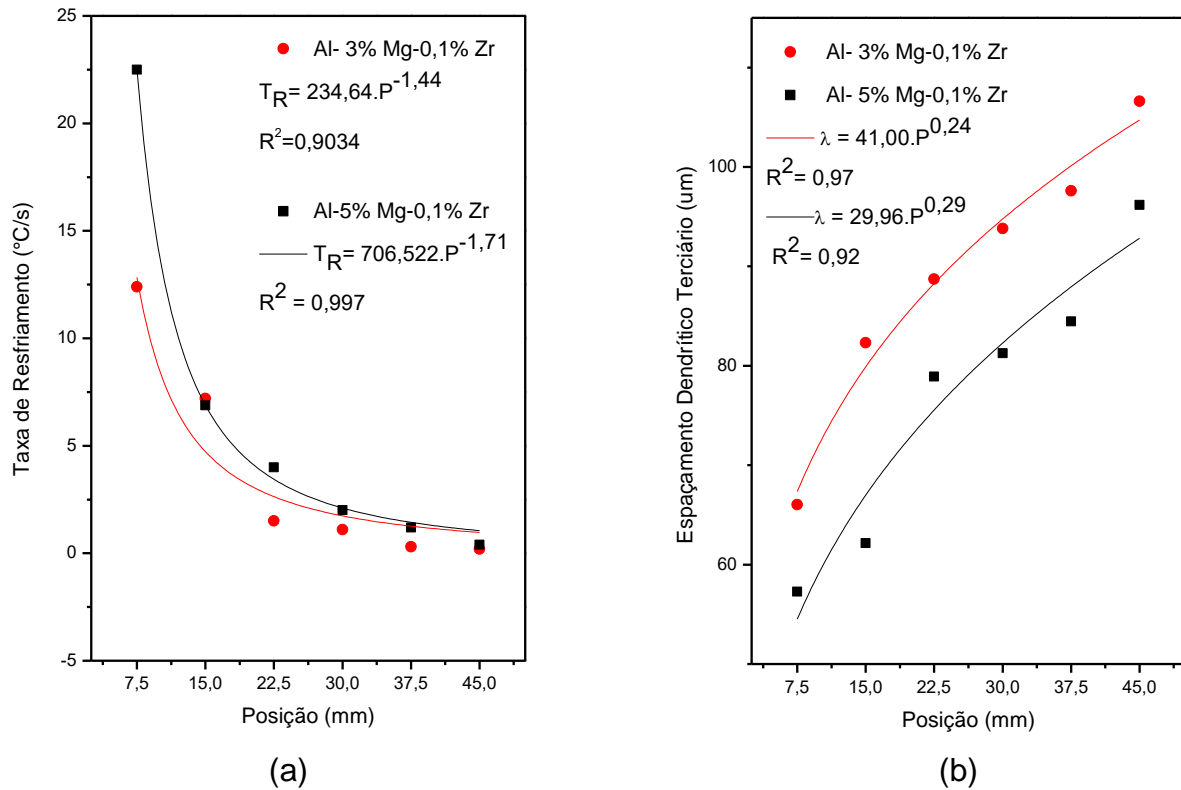
#### 4.5 MICRODUREZA

A microdureza está relacionada, entre outros fatores, ao espaçamento dendrítico, que por sua vez, se apresenta conforme a taxa de resfriamento a ele imposta. Para as ligas Al-3%Mg-0,1%Zr e Al-5%Mg-0,1%Zr a taxa de resfriamento apresentou uma ampla variação entre as primeiras e últimas posições, como observado na Figura 4.16 (a). Tal variação, também, implica em uma faixa de variação microestrutural. Para as posições mais próximas da interface metal/molde, tem-se microestruturas mais refinadas e para as mais distantes, tem-se microestruturas mais grosseiras, conforme discutido no item 4.9, evidenciando a influência dos parâmetros térmicos, como a taxa de resfriamento, na formação microestrutural (DUARTE, 2016).

A microestrutura resultante apresentou morfologia dendrítica ao longo de todo o comprimento do lingote. A medida do espaçamento dendrítico, observada na Figura 4.16 (b), permite investigar de que maneira os parâmetros térmicos de solidificação influenciam na escala da matriz dendrítica.

Assim, conforme os procedimentos descritos em Materiais e Métodos foram realizadas as medições dos espaçamentos dendríticos terciários em posições específicas a partir da interface metal/molde. Os resultados obtidos são apresentados em função da posição na Figura 4.16 (b). Observa-se que os valores experimentais de  $\lambda_3$  aumentam progressivamente para posições mais afastadas da superfície de extração de calor. A análise da Figura 4.16 permite observar que a ação da parede de aço do molde impõe taxas de resfriamento bastante elevadas próximo à interface metal/molde e que estas diminuem gradativamente durante a solidificação em função do aumento da resistência térmica promovida pela progressiva formação do metal sólido. Tal efeito influencia diretamente as ramificações dendríticas (ARAÚJO, 2015) aumentado, portanto, os valores de  $\lambda_3$  para posições mais afastadas da interface refrigerada. Esta evolução indica variações na microdureza conforme a posição (SILVA, 2015).

**Figura 4.16 - Taxa de resfriamento em função da posição a partir da interface metal/molde (a) e Espaçamento dendrítico terciário em função da posição da interface metal/molde (b).**

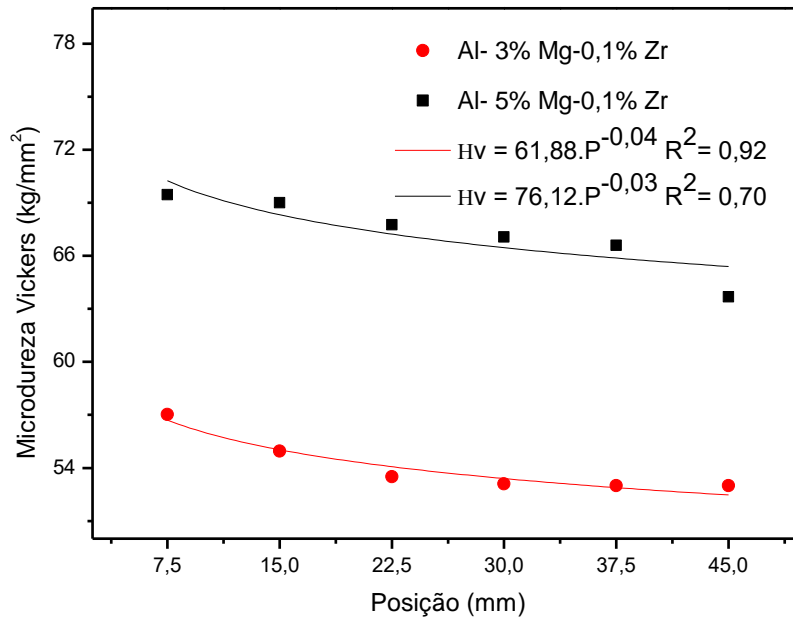


Fonte: Arquivo Pessoal.

Assim, ensaios de microdureza foram realizados nas amostras sem tratamento térmico das ligas Al-3%Mg-0,1%Zr e Al-5%Mg-0,1%Zr, onde é possível correlacionar os valores de dureza com a distância da interface metal/molde, variáveis térmicas de solidificação e espaçamento dendrítico, além de compreender a influência da variação de magnésio entre as ligas em estudo.

A Figura 4.17 apresenta o perfil de microdureza Vickers ( $H_v$ ), para as posições 7,5mm, 15mm, 22,5mm, 30mm, 37,5mm e 45mm, em relação à interface metal/molde, para as ligas Al-3%Mg-0,1%Zr e Al-5%Mg-0,1%Zr. Para a liga com 3% Mg, verificou-se um ajuste adequado da equação não linear aos pontos experimentais ( $R^2 = 0,92$ ), equação dada por  $H_v = 61,88 \cdot P^{-0,04}$ . Para a liga com 5% Mg, a equação gerada  $H_v = 76,12 \cdot P^{-0,33}$ , também, se ajusta aos pontos experimentais ( $R^2 = 0,70$ ).

Figura 4.17 – Valores de Microdureza Vickers em função da posição a partir da interface metal/molde.



Fonte: Arquivo Pessoal.

É observada a redução dos valores de microdureza com o distanciamento da interface metal/molde que pode ser justificado pelas alterações microestrutural decorrentes da transformação líquido/sólido, principalmente com o engrossamento da estrutura dendrítica ao longo do lingote (ÇARDILI, 2013). Além do que, nas posições mais próximas da interface metal/molde têm-se espaçamentos dendríticos menores, grãos mais refinados, que favorecem uma melhor distribuição de soluto e partículas duras de segunda fase, acumulados nos contornos interdendríticos, promovendo um maior impedimento à movimentação de discordâncias durante a deformação tendo, então, nessas posições valores maiores de microdureza.

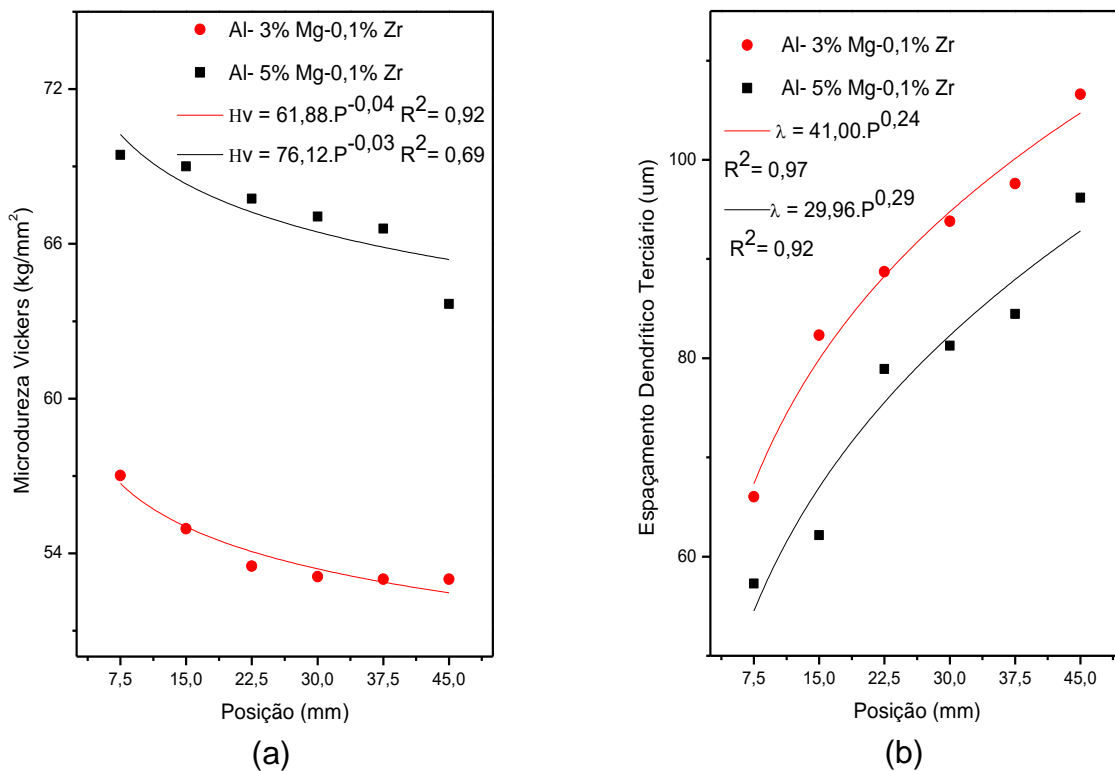
Sabe-se que as variáveis térmicas de solidificação desempenham um papel fundamental para uma boa correlação entre microestrutura e propriedades mecânicas. A dependência da microdureza com parâmetros térmicos e microestruturais em ligas à base de alumínio foi investigada por Kaya et al. (2008), Çadirli (2013), Araújo (2015) e Barros (2018).

Desta forma, e utilizando a Figura 4.16 como referência, é possível constatar que os valores maiores para a taxa de resfriamento para a liga com 5%Mg provoca

menores espaçamentos dendríticos em relação à liga com 3%Mg e, conseqüentemente, maiores valores de dureza. É possível que estes resultados tenham apoio na maior fluidez que este teor de Mg confere ao metal líquido e provoque maior convectividade no metal líquido, molhe melhor o molde (QUARESMA et al., 2006) e quebre as dendritas tornando-as, assim, mais refinadas.

As propriedades dos materiais são relacionadas com o espaçamento dendrítico de maior grau presente na estrutura, Sá et al. (2004) e Garcia (2007), no caso em questão o terciário. Assim, ao se comparar os valores de microdureza e de  $\lambda_3$  em função da posição de  $\lambda_3$ , para as ligas em estudo, como observado na Figura 4.18, pode ser constatado que menores valores de  $\lambda_3$  estão associados a maiores valores de dureza.

**Figura 4.18 – Valores de Microdureza Vickers em função da posição a partir da interface metal/molde (a) e Espaçamento dendrítico terciário em função da posição da interface metal/molde (b).**

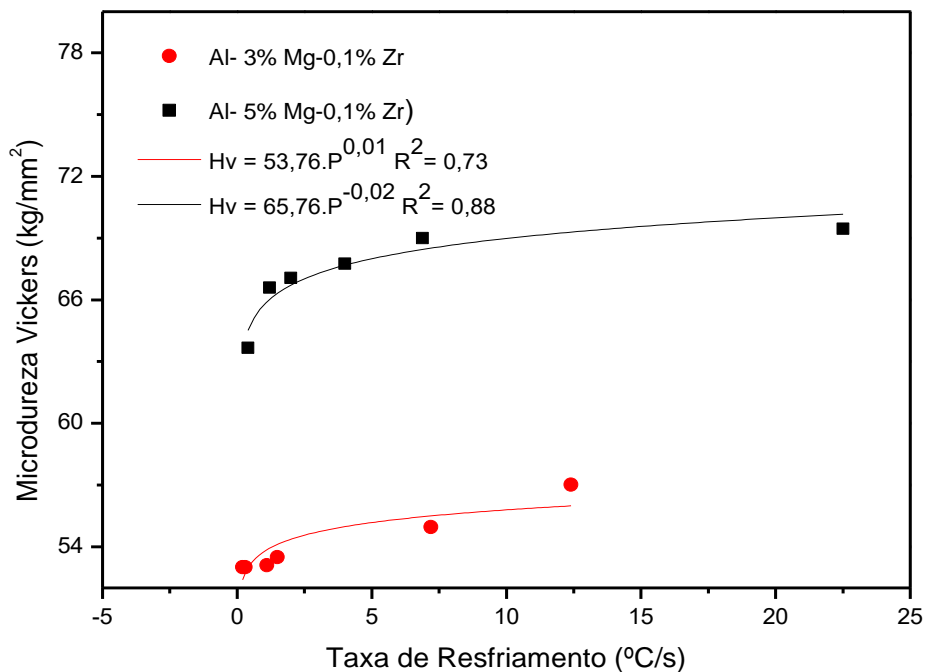


Fonte: Arquivo Pessoal.

É possível verificar que os valores de microdureza da liga Al-5%Mg-0,1% foram maiores que os obtidos para a liga Al-3%Mg-0,1%, concluindo-se que a microdureza ao não depender apenas da magnitude da microestrutura é dependente também de toda a fenomenologia que é capaz de provocar tal condição.

Na Figura 4.19, observa-se a variação da microdureza com a taxa de resfriamento, de modo geral, nota-se a tendência de elevação da microdureza para maiores valores de  $T_R$ , essa tendência, também, se encontra no trabalho de Barros (2018). Observa-se, ainda, que equações experimentais do tipo potência podem ser aplicadas para representar  $H_V = f(T_R)$  tendo em vista que para todos os casos foram encontrados  $R^2 > 0,7$ .

**Figura 4.19 – Valores de Microdureza Vickers em função da Taxa de Resfriamento**



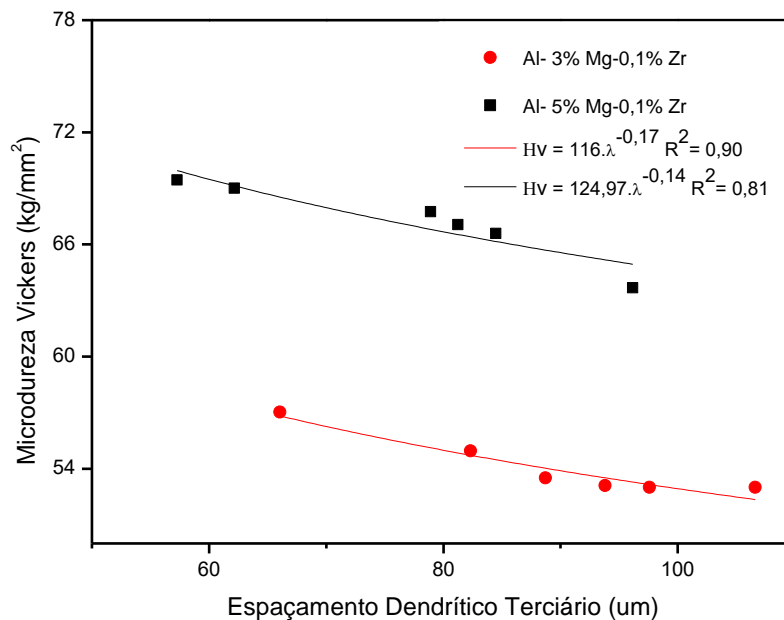
Fonte: Arquivo Pessoal.

Os valores de microdureza em função de  $\lambda_3$ , para as ligas em estudo são observados na Figura 4.20 onde é possível verificar que os valores de microdureza da liga Al-5%Mg-0,1% foram maiores que os obtidos para a liga Al-3%Mg-0,1%.

Os resultados indicam que a variação de  $\lambda_3$  entre as ligas estudadas foi mínima e que, independentemente do valor de  $\lambda_3$ , os valores de  $H_V$  se mantiveram praticamente constantes em torno de 55  $H_V$  para a liga Al-3%Mg-0,1%Zr e 65  $H_V$ , para a liga Al-5%Mg-0,1%. Esse comportamento de pequena variação da microdureza com o espaçamento dendrítico, também, foi encontrado no trabalho de Barros (2018) e Brito (2016).

A correlação entre o espaçamento dendrítico e a microdureza ( $H_V$ ) expressa por equações experimentais do tipo potência  $H_V = f(\lambda)$ , apresentou apropriadamente, a evolução da microdureza em função de  $\lambda_3$ , conforme observa-se  $R^2 > 0,7$ . Verificou-se que o perfil de microdureza diminui com o aumento de  $\lambda_3$ , tanto para a liga Al-3%Mg-0,1%Zr quanto para a liga Al-5%Mg-0,1%, coerente com a definição clássica da literatura para o aumento de dureza em função da redução do tamanho de grão e do espaçamento dendrítico, ou seja, do refino da microestrutura (KAYA et al., 2008; VASCONCELOS et al., 2014).

Figura 4.20 – Valores de Microdureza Vickers em função do Espaçamento Dendrítico Terciário.



Fonte: Arquivo Pessoal.



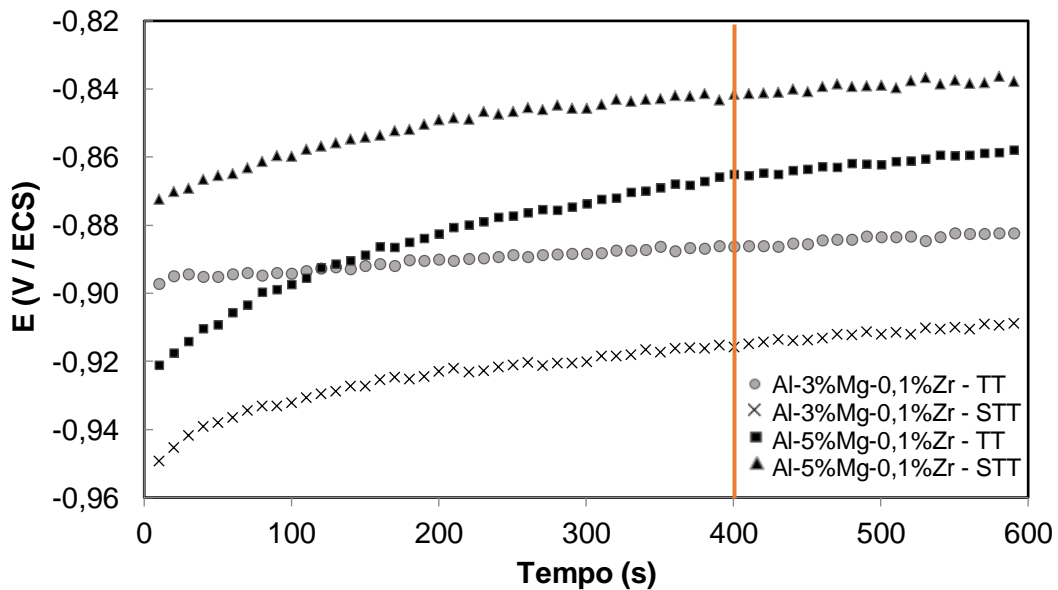
## 4.6 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

O comportamento eletroquímico das ligas Al-3%Mg-0,1%Zr e Al-5%Mg-0,1%Zr foi avaliado a partir de medidas de polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), tanto na condição bruta de solidificação quanto após tratamento térmico de solubilização a 400 °C por 6h.

### 4.6.1 Potencial de Corrosão ( $E_{corr}$ )

As curvas de potencial de circuito aberto na Figura 4.21 apresentam um comportamento similar. Há um deslocamento do potencial para a região anódica com estabilização após 400 s do início do ensaio. O aumento do teor de Mg na liga de Al, faz com que o potencial seja deslocado para maiores valores dessa grandeza. Ao contrário da composição das ligas metálicas, o tratamento térmico não apresenta um comportamento idêntico para ambas as ligas investigadas.

Figura 4.21 – Potencial de circuito aberto das ligas Al-3%Mg-0,1%Zr e Al-5%Mg-0,1%Zr.



Fonte: Arquivo Pessoal.

A Tabela 4.6 apresenta a medida do potencial de circuito aberto com um tempo de imersão de 600s em HCl (0,2M) à temperatura de 25 °C.

**Tabela 4.6 Potencial de corrosão em HCl (0,2M) a 25°C, após 400s do início do ensaio.**

<b>Liga</b>	<b>E<sub>corr</sub> (V/ECS)</b>
Al-3%Mg-0,1%Zr TT	-0,88
Al-3%Mg-0,1%Zr STT	-0,90
Al-5%Mg-0,1%Zr TT	-0,86
Al-5%Mg-0,1%Zr STT	-0,84

Fonte: Arquivo Pessoal.

A liga Al-5%Mg-0,1%Zr, apresenta, um potencial de corrosão  $E_{\text{corr}} \cong -0,84$  V/ECS e  $E_{\text{corr}} \cong -0,86$  V/ECS para as amostras sem tratamento e com tratamento térmico, respectivamente. Já a liga Al-3%Mg-0,1%Zr, apresenta um potencial de corrosão  $E_{\text{corr}} \cong -0,90$  V/ECS e  $E_{\text{corr}} \cong -0,88$  V/ECS para as amostras sem tratamento e com tratamento térmico, respectivamente. Assim, observa-se que a liga com maior teor de magnésio possui um potencial de corrosão levemente superior, o que se pode inferir que o potencial não sofre mudança significativa no intervalo de tempo estudado e ainda que não se pode estender uma relação entre as ligas tratadas e não tratadas termicamente no que tange à mudança de potencial de corrosão.

#### **4.6.2 Curvas de Polarização**

A Figura 4.22 apresenta as curvas de polarização anódica e catódica para a liga Al-3%Mg-01%Zr, tratada termicamente, obtidas em meio de HCl (0,2M) a temperatura de 25 °C. Foi observada reprodutibilidade na região anódica, o que não ocorreu para a região catódica. Por essa razão, o cálculo da densidade de corrente

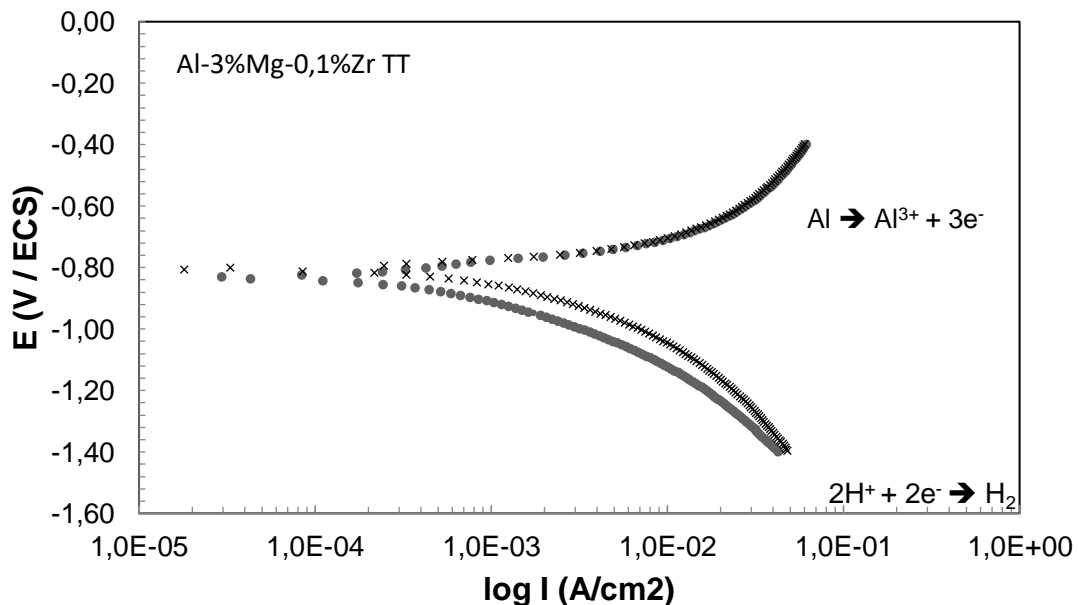
de corrosão em todos os ensaios de polarização foi realizado utilizando as curvas anódicas.

No ensaio eletroquímico observa-se, na curva anódica, a dissolução de íons  $\text{Al}^{3+}$  (equação. 4.1), e, na curva catódica, verifica-se o hidrogênio adsorvendo-se na superfície metálica, sendo representada pela equação 4.2.



Pontua-se que a reprodutibilidade na curva anódica foi observada para todos os ensaios realizados tendo a Figura 4.22 apresentada como evidência.

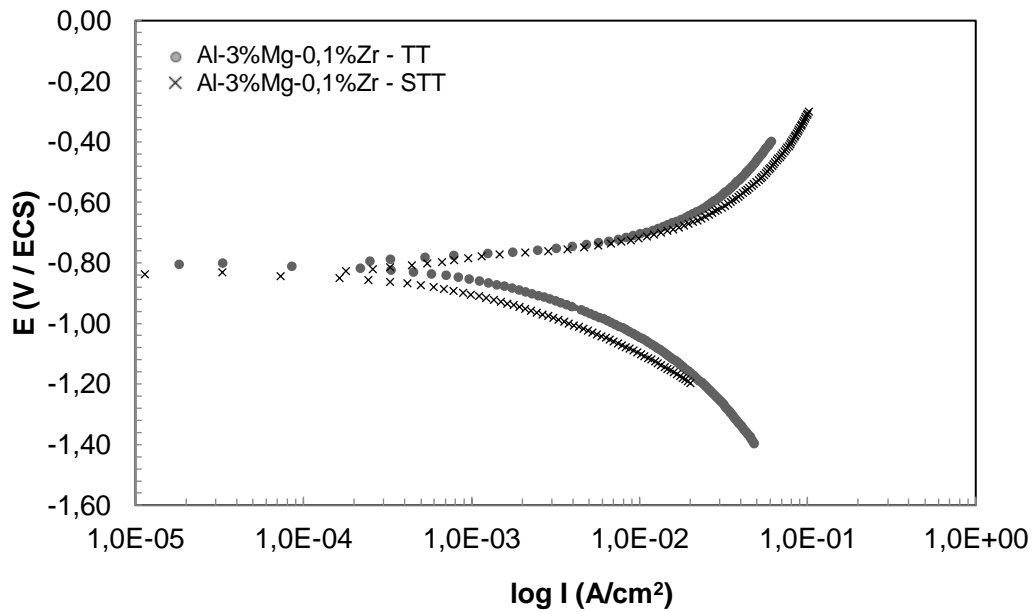
Figura 4.22 – Curvas de polarização da liga Al-3%Mg-0,1%Zr TT utilizando-se do meio corrosivo HCl (0,2M) a 25 °C.



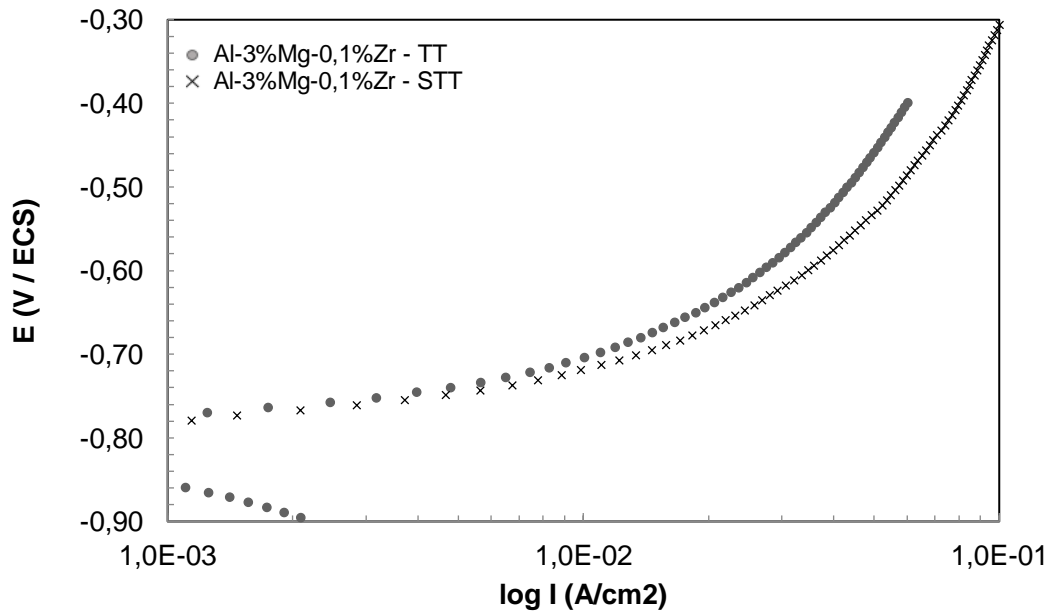
Fonte: Arquivo Pessoal.

As Figuras 4.23 e 4.24 apresentam as curvas de polarização das ligas Al-3%Mg-01%Zr e Al-5%Mg-01%Zr na condição bruta de solidificação e após tratamento térmico a 400 °C por 6 h.

Figura 4.23 – (a) Curvas de polarização da liga Al-3%Mg-0,1%Zr STT e TT utilizando-se do meio corrosivo HCl (0,2M) a 25 °C; (b) Zoom.



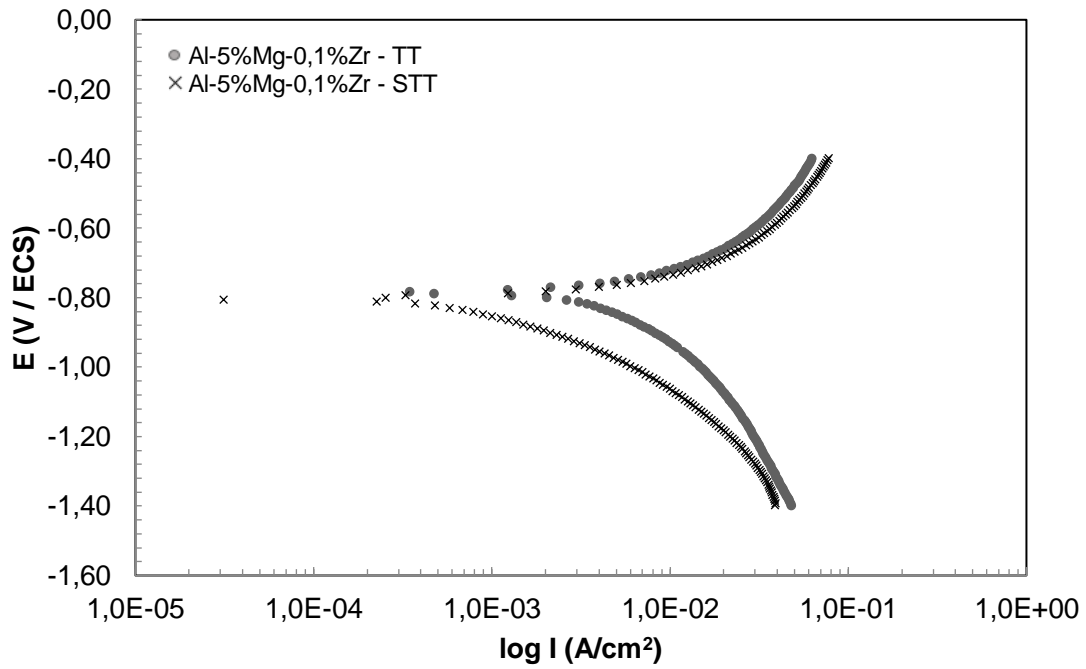
(a)



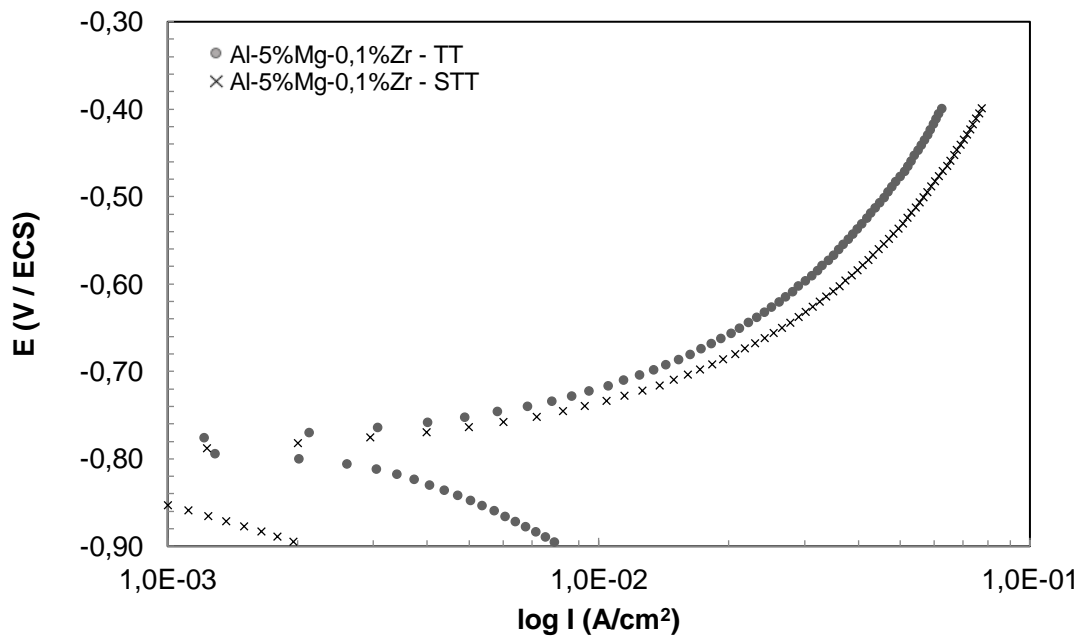
(b)

Fonte: Arquivo Pessoal.

Figura 4.24 – Curvas de polarização da liga Al-5%Mg-0,1%Zr na STT e TT utilizando-se do meio corrosivo HCl (0,2M) a 25 °C; (b) Zoom.



(a)



(b)

Fonte: Arquivo Pessoal.

As referidas curvas de polarização foram utilizadas para determinar experimentalmente, pelo método de extrapolação das curvas de Tafel (ASTM G59, NIKSERESHT *et al.* 2010; OSÓRIO, 2011 e BRITO *et al.*, 2016), os valores dos potenciais de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) e das correntes de corrosão ( $I_{\text{corr}}$ ), para as ligas investigadas. Esses resultados de extrapolação são apresentados na Tabela 4.7.

**Tabela 4.7– Parâmetros obtidos nas curvas de polarização das ligas Al-3%Mg-0,1%Zr e Al-5%Mg-0,1%Zr em meio corrosivo HCl (0,2M) a temperatura de 25 °C.**

Ligas	Al-3%Mg-0,1%Zr		Al-5%Mg-0,1%Zr	
	TT	STT	TT	STT
<b>Condição</b>	TT	STT	TT	STT
<b>E<sub>corr</sub> (ECS/V)</b>	-0,81	-0,84	-0,79	-0,81
<b>I<sub>corr</sub> (A/cm<sup>2</sup>)</b>	4,9 x 10 <sup>-3</sup>	6,1 x 10 <sup>-3</sup>	5,8 x 10 <sup>-3</sup>	7,2 x 10 <sup>-3</sup>
<b>Δ I<sub>corr</sub> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	1,2		1,4	

Fonte: Arquivo Pessoal.

A análise das curvas de polarização permite verificar que os potenciais de corrosão estão bastante próximos para ambas as ligas tanto na condição bruta de solidificação quanto na tratada termicamente. No entanto, observa-se que a densidade de corrente de corrosão medida com as amostras tratadas termicamente tem um decréscimo aproximado de 20% em relação às não tratadas termicamente. Verifica-se que a densidade de corrente de corrosão para liga com o teor de 3% Mg não tratada termicamente é de  $6,1 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$  e quando tratada tem-se uma diminuição para  $4,9 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$  tendo-se, portanto, uma variação de  $1,2 \text{ mA/cm}^2$ . O mesmo comportamento observa-se para a liga com 5% Mg. Antes do tratamento térmico a amostra apresentou a densidade de corrente de corrosão  $7,2 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ , após o tratamento térmico houve redução para  $5,8 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ , tendo-se, então, uma variação de  $1,4 \text{ mA/cm}^2$ .

Deste modo, pode-se concluir que as amostras tratadas termicamente apresentam uma maior resistência à corrosão em relação às não tratadas termicamente.

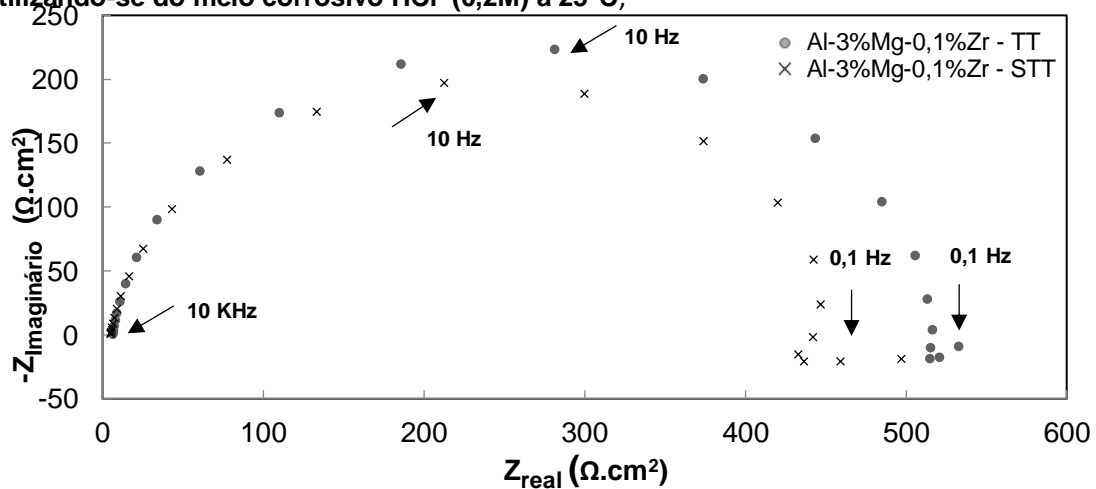
Uma comparação entre as ligas permite verificar que a densidade de corrente de corrosão medida com as amostras com 3%Mg possuem um decréscimo aproximado de 15% em relação às amostras com 5%Mg, concluindo-se, portanto, que a liga Al-3%Mg-0,1%Zr possui maior resistência à corrosão do que a liga Al-5%Mg-0,1%Zr.

As curvas de polarização apresentadas nas Figuras 4.23 e 4.24 mostram que o mecanismo reacional anódico e catódico não sofre alteração com a mudança do teor de Mg.

#### 4.6.3 Ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

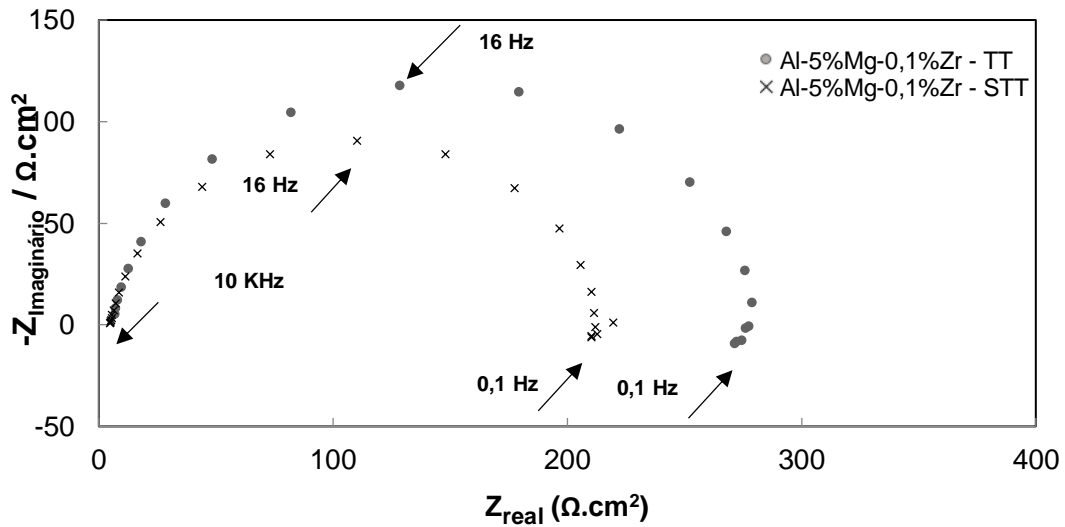
Os resultados dos ensaios eletroquímicos de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) são apresentados nas Figuras 4.25 e 4.26. Os mesmos foram obtidos em HCl (0,2M) a 25 °C utilizando-se as amostras retiradas das ligas Al-3%Mg-0,1%Zr e Al-5%Mg-0,1%Zr na condição bruta de solidificação e após tratamento térmico de solubilização. Optou-se por apresentar os diagramas na forma de Nyquist ( $Z_{\text{imaginário}}$  versus  $Z_{\text{real}}$ ) utilizando-se a faixa de frequência de 10KHz a 0,1Hz. Os parâmetros resultantes dos referidos diagramas são apresentados na Tabela 4.8.

**Figura 4.25 – Diagrama de Nyquist obtidos no ensaio de EIE da liga Al-3%Mg-0,1%Zr STT e TT utilizando-se do meio corrosivo HCl (0,2M) a 25°C;**



Fonte: Arquivo Pessoal

Figura 4.26 – Diagrama de Nyquist obtidos no ensaio de EIE da liga Al-5%Mg-0,1%STT e TT utilizando-se do meio corrosivo HCl (0,2M) a 25°C.



Fonte: Arquivo Pessoal

Tabela 4.8 – Parâmetros resultantes dos diagramas obtidos no ensaio de EIE.

Ligas	$R_{\text{eletrolito}} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	F máx (Hz)	$R_t (\Omega)$
Al-3%Mg-0,1%Zr TT	4,84	10	516,11
Al-3%Mg-0,1%Zr STT	4,84	10	441,99
Al-5%Mg-0,1%Zr TT	4,84	16	277,05
Al-5%Mg-0,1%Zr STT	4,84	16	211,31

Fonte: Arquivo Pessoal.

As Figuras 4.25 e 4.26 apresentam arcos capacitivos próximos a uma semicircunferência. Ribeiro et al. (2015) destacam que quanto maior esta semicircunferência, maior é a resistência à troca de carga ( $R_t$ ) e, conseqüentemente, menor a taxa de corrosão. No ensaio eletroquímico com a liga Al-3%Mg-0,1%Zr verifica-se que o tratamento térmico, proporcionou o aumento da resistência à troca de carga ( $R_t$ ) de 441,99 $\Omega$  para 516,11  $\Omega$ , representando um aumento de 14,36% na resistência à corrosão. Porém, a frequência no ponto máximo tanto no ensaio com a amostra tratada termicamente como na condição bruta de solidificação é de 10 Hz, mostrando que não há mudança no mecanismo eletroquímico, devido ao tratamento térmico. Desta forma, é possível afirmar que no meio investigado o processo corrosivo



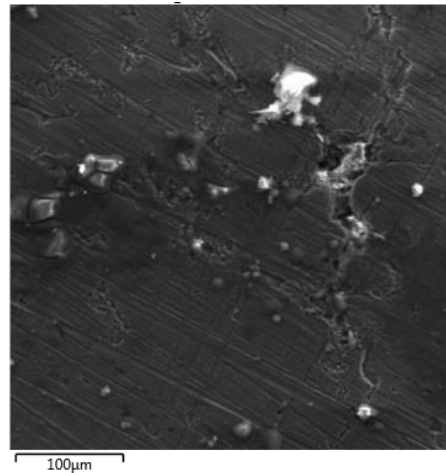
é menor na amostra solubilizada. Analisando o diagrama de Nyquist para a liga Al-5%Mg-0,1%Zr observa-se comportamento análogo. O tratamento térmico aumenta a resistência ao transporte de carga ( $R_t$ ) de  $211,31\Omega$  para  $277,05\Omega$ , conferindo, portanto, um aumento na resistência à corrosão de 23,73%. Verificou-se que a frequência no ponto máximo tanto no ensaio com a amostra tratada termicamente como na condição de solidificação bruta é de 16 Hz, mostrando que não há mudança no mecanismo eletroquímico, devido ao tratamento térmico. Assim, pode-se afirmar que para a liga com o teor de 5% Mg, no meio investigado, o processo corrosivo é menor na amostra tratada termicamente.

As diferenças observadas nos arcos capacitivos entre as duas ligas indicam que a liga Al-3%Mg-0,1%Zr apresenta uma menor tendência à corrosão em relação à liga Al-5%Mg-0,1%Zr. Infere-se o menor diâmetro encontrado para o semicircunferência da liga Al-5%Mg-0,1%Zr ao teor mais elevado de magnésio, pois o mesmo resulta na formação de um filme passivo menos resistente e, conseqüentemente, favorece uma maior susceptibilidade do material à corrosão.

#### **4.6.4 Avaliação da Morfologia Estrutural após Ensaio de Corrosão**

Em ligas de Al-Mg, os contornos de grão e compostos intermetálicos são vistos como os principais locais para início da corrosão anódica e a maioria destes compostos intermetálicos aumentam a taxa de corrosão devido à sua atividade catódica (ECKERMANN et al., 2008; MENG et al., 2014). Segundo Dolić et al. (2011), a susceptibilidade à formação de pites de uma liga de alumínio, pode ser relacionada com a presença de diferentes intermetálicos disseminados na matriz da liga, o que cria um grande número de células locais de corrosão. Na Figura 4.27 verifica-se a microestrutura em MEV da liga AL-5%Mg-0,1%Zr TT, onde é possível observar o ataque preferencial nos contornos de grão.

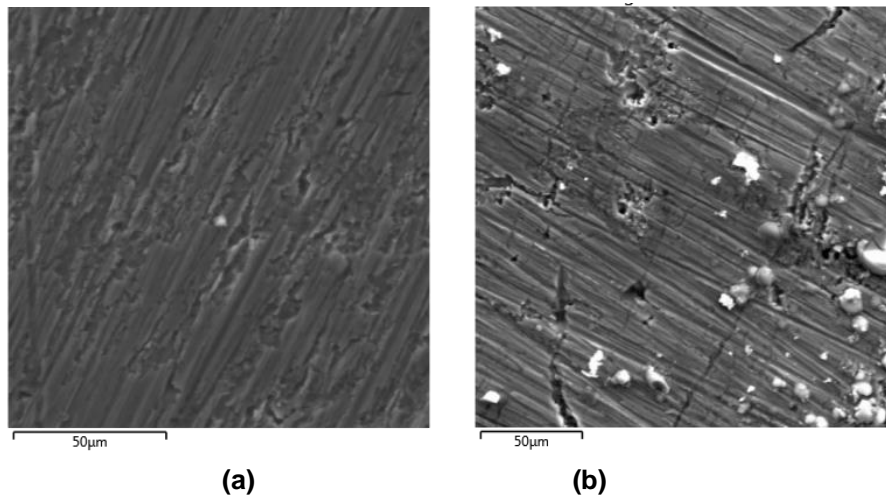
**Figura 4.27 - Microestrutura da liga Al-5%Mg-0,1%Zr TT – após ensaio de EIE.**



Fonte: Arquivo Pessoal.

Na Figura 4.28 os resultados obtidos em MEV mostram que a liga Al-3%Mg-0,1%Zr apresenta maior resistência à corrosão do que a liga Al-5%Mg-0,1%Zr, em concordância com os resultados de potencial e densidade de corrente. Tal comportamento pode ser atribuído à maior distribuição das partículas do intermetálico  $Al_3Zr$ , característico da microestrutura de ligas Al-Mg-Zr, e que apresenta potencial de corrosão mais negativo do que o observado para o Al puro (BIRBILIS e BUCHHEIT, 2005).

**Figura 4.28 - Microestrutura da liga Al-3%Mg-0,1%Zr TT (a) e Al-5%Mg-0,1%Zr TT (b) após ensaio de EIE.**

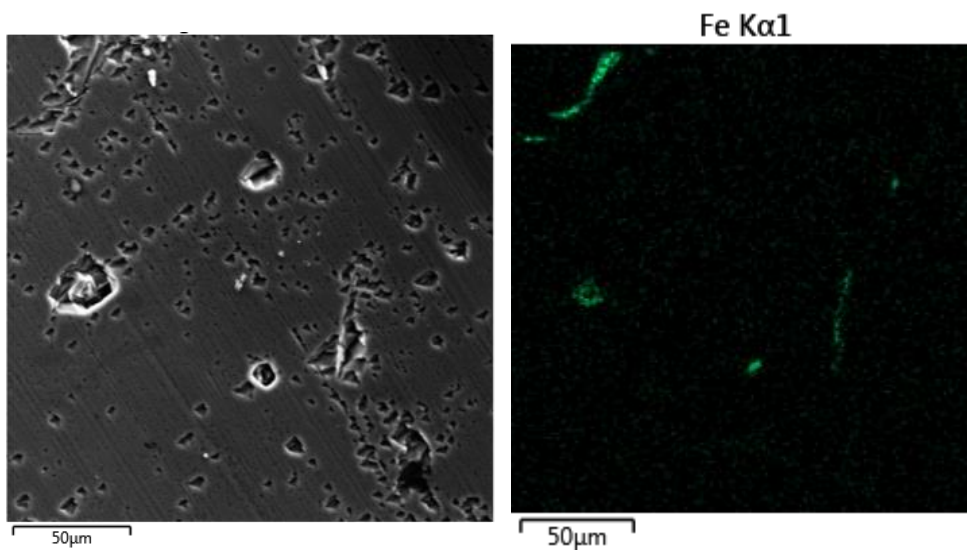


Fonte: Arquivo Pessoal.

O aumento no teor de magnésio provocou a maior susceptibilidade à corrosão das ligas Al-5%Mg-0,1%Zr. Em concordância com Vrsalovic (2009) que verificou que há susceptibilidade ao tipo de corrosão localizada com o aumento do teor de Mg.

Na análise por MEV/EDS observada na Figura 4.29 verifica-se que a presença de intermetálicos do sistema Al-Fe promoveu o comportamento catódico em relação à matriz. Partículas intermetálicas do tipo  $Al_3Fe$  favorecem a formação de células eletroquímicas locais entre elas e a matriz rica em alumínio (DOLIĆ et al., 2011). Assim, a quantidade e a distribuição destes intermetálicos ao longo da matriz afetam o processo de corrosão (WU et al., 2013; AHLATCI, 2010).

**Figura 4.29 - Micrografia com mapa composicional da liga Al-3%Mg-0,1%Zr STT após ensaio de EIE.**



Fonte: Arquivo Pessoal.

## 5 CONCLUSÕES

O estudo realizado sobre os parâmetros térmicos de solidificação, o arranjo microestrutural, a microdureza Vickers e a resistência à corrosão das ligas Al-3%Mg-0,1%Zr e Al-5%Mg-0,1%Zr solidificadas nas condições operacionais apresentadas, permite que sejam obtidas as seguintes conclusões:

Na determinação e comparação das velocidades de solidificação ( $V_L$ ) e as taxas de resfriamento ( $T_R$ ), a partir dos registros térmicos levantados experimentalmente para cada liga, verificou-se que a liga Al-5%Mg-0,1%Zr apresentou maiores resultados de velocidade de solidificação e taxas de resfriamento em todas as posições avaliadas em comparação a liga Al-3%Mg-0,1%Zr.

A caracterização macroestrutural da liga Al-3%Mg-0,1%Zr revelou uma morfologia inicial constituída por grãos colunares com morfologia grosseira e posterior grãos equiaxiais. Já a liga Al-5%Mg-0,1%Zr apresentou no início da solidificação grãos colunares delgados e posterior presença de grãos equiaxiais.

A caracterização metalográfica revelou microestruturas com matriz dendrítica ao longo de todo o comprimento dos lingotes. Nenhuma evidência de transição morfológica da microestrutura da matriz rica em Al foi observada.

Os maiores valores de  $T_R$ , impostos, proporcionaram estruturas dendríticas mais refinadas próximas à interface metal/molde.

Ao tratar as amostras termicamente a liga com o teor maior de magnésio apresentou grãos mais refinados, resultado este que pode ser atribuído ao fato de que a maior quantidade de magnésio gera uma densidade de discordâncias inicial maior, gerando assim uma maior densidade de núcleos menores para iniciar o processo de recuperação e recristalização

A caracterização das fases secundárias mostrou que o arranjo microestrutural das ligas em estudo é muito sensível à presença de teores residuais de Fe.

O acréscimo de Mg, observado na liga Al-5%Mg-0,1%Zr contribuiu para o aumento dos valores de  $H_V$ .

As posições mais próximas da interface metal/molde apresentaram espaçamentos dendríticos menores e grãos mais refinados que favorecem uma melhor distribuição de soluto e partículas duras de segunda fase, acumulados nos contornos interdendríticos, promovendo um maior impedimento à movimentação de discordâncias durante a deformação tendo, então, nessas posições valores maiores de microdureza.

Os maiores valores para a taxa de resfriamento para a liga com 5%Mg provocaram menores espaçamentos dendríticos em relação à liga com 3%Mg e, conseqüentemente, maiores valores de dureza.

Os valores de microdureza da liga Al-5%Mg-0,1% foram maiores que os obtidos para a liga Al-3%Mg-0,1%, concluindo-se que a microdureza não depende apenas da magnitude da microestrutura é dependente também de toda a fenomenologia que é capaz de provocar tal condição.

As amostras tratadas termicamente apresentaram uma maior resistência à corrosão em relação às não tratadas termicamente.

Os contornos de grão apresentaram-se como o local de ataque corrosivo preferencial.

A liga Al-5%Mg-0,1%Zr apresentou uma maior tendência à corrosão em relação à liga Al-3%Mg-0,1%Zr, pois o aumento no teor de Mg resulta na formação de um filme passivo menos resistente e, conseqüentemente, favorece uma maior susceptibilidade do material à corrosão.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base na análise desenvolvida e nos resultados do presente trabalho são sugeridas as seguintes abordagens de pesquisa para a realização de trabalhos futuros:

Realizar análise com difração de raios X (DRX) para caracterização das fases intermetálicas;

Realizar análise microestrutural com microscópio eletrônico de transmissão (TEM) para a observação do precipitado de  $\text{Al}_3\text{Zr}$ ;

Avaliar os parâmetros térmicos, a microestrutura, a microdureza e a resistência à corrosão eletroquímica sem adição de 0,1%Zr;

Avaliar os parâmetros térmicos, a microestrutura, a microdureza e a resistência à corrosão eletroquímica das ligas quando solidificada em outros sistemas direcionais;

Avaliar o desempenho elétrico (IACS) das ligas nas diferentes posições relativas à interface Metal/Molde, pós deformação, antes e após o teste de termorresistividade;

Avaliar o Limite de resistência à tração (LRT) das ligas nas diferentes posições relativas à interface Metal/Molde, pós deformação, antes e após o teste de termorresistividade.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHLATCI, H. Production and corrosion behaviours of the Al–12Si–XMg alloys containing in situ Mg 2 Si particles. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 503, n. 1, p. 122-126, 2010.

AL-AQEELI, N. et al. Development of new Al-based nanocomposites by mechanical alloying. **Mater Sci Eng A**, 480, pp. 392-396, 2008.

ALLEN, C. M., O'REILLY, K. A. Q., CANTOR, B., EVANS, P. V. Intermetallic phase selection in 1XXX Al alloys. **Progress in Materials Science**, 43, pp.89-170, 1998.

ALMEIDA, E, FEDRIZZI, L. AND DIAMANTINO, T. C. Oxidising Alternative Species to Chromium VI in Zinc-Galvanised Steel Surface Treatment. Part 2 – **An Electrochemical Study, Surface and Coatings Technology**, vol. 105, pp. 97-101, 1998.

AMARAL, M. A. **Caracterização Mecânica e Elétrica da Liga Al-0,22%Zr em Função do Grau de Trabalho à Frio Aplicado**. 2014. 68f. (Graduação em Engenharia Mecânica) FEM, ITEC, Universidade Federal do Pará, Belém, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - **ASTM E384**. Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials. ASTM International, 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - **ASTM G-106**. Standard Recommended Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements. ASTM International, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - **ASTM G-59**. Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements. ASTM International, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM INTERNATIONAL. **ASTM G3-89** (Reapproved 2010): standard practice for conventions applicable to electrochemical measurements in corrosion testing. Philadelphia, 2010. 9 p.

AMERICAN SOCIETY OF METALS – ASM International. **Aluminum and aluminum alloys**. New York: Davis & Associates, 1998.

AOKI, I. V.; MELO, H. G. Fundamentos da Técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). **Metalurgia & Materiais**, v. 66, p. 200 – 206, 2009.

ARAÚJO, E. C. C. **Solidificação Direcional Horizontal de uma Liga Al-Cu-Si: Interrelação entre Parâmetros Térmicos, Microestrutura e Microdureza**. 2015. 96f. (Mestrado em Engenharia Industrial) - Área de Concentração Materiais e Processos de Fabricação, ITEC, Universidade Federal do Pará, Belém, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ALUMÍNIO (ABAL 2017). **Aplicações do Alumínio: Automotivo e Transportes**. Disponível em: <<http://abal.org.br/aplicacoes/automotivo-e-transportes/automoveis/>> Acesso: 05 setembro 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ALUMÍNIO (ABAL 2007). **Características Químicas e Físicas**. Disponível em: <<http://abal.org.br/aluminio/caracteristicas-quimicas-e-fisicas/>> Acesso: 03 maio 2017.

BARBUCCI, A; CERISOLA G; BRUZZONE G; SACCONI, A **Electrochimica Acta**. 42 (1997) 2369.

BARILE, N.V. Princípios de Metalurgia. In: **Curso de Metalurgia**. ALCAN ALUMÍNIO DO BRASIL S.A., São Paulo, SP. 1978. 120p.

BARROS, A. **Solidificação Horizontal das Ligas Al-3%Cu e Al-3%Cu-0,5%Mg: Estrutura Dendrítica, Microdureza, Resistência à Corrosão e Aplicação do Tratamento Térmico T6 na Liga Ternária**. 2018. 178f. (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Área de Concentração Materiais e Processos de Fabricação, FEM, ITEC, Universidade Federal do Pará, Belém, 2018.

BERTELLI, F. **Modelagem numérica e análise experimental de parâmetros térmicos e microestruturais na solidificação radial de ligas binárias**. 204p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

BESKOW, A. B. **Estudo da Solidificação Unidirecional Ascendente para Obtenção de Estruturas Colunares Grosseiras**. 2008. 136f. (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre, 2008.

BIRBILIS, N. and BUCHHEIT, R.G. Electrochemical characteristics of intermetallic phases in aluminum alloys an experimental survey and discussion. **Journal of the Electrochemical Society**. v. 152, n. 4, p. B140-B151, 2005.

BONORA, P. L.; DEFLORIAN F.; FEDRIZZI L. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. **Electrochimica Acta**, v. 41, pp. 1073-1082, 1996.

BOUCHARD, D.; KIRKALDY, J. S. Prediction of Dendrite Arm Spacings in Unsteady and Steady-State Heat Flow of Unidirectionally Solidified Binary Alloys. **Metallurgical and Materials Transactions**. Vol. 28B, pp. 651-663. 1997



BRAY, J. W. Aluminum Mill and Engineered Wrought Products. In\_\_\_\_\_ **Handbook, Metals**. vol. 2. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. v. 713. p. 124-148. 1992.

BRITO, C. C. **Parâmetros Térmicos e Microestruturais na Solidificação Transitória de Ligas Al-Mg e Al-Mg-Si e Correlação com Resistências Mecânica e à Corrosão**. 205p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016.

BUSO S. J. **Estudos do Efeito da Composição Química e da Conformação Mecânica na Cinética de Recristalização de Ligas Al-Mg-Zr**. São Paulo. 2004. 119f. Tese (Doutorado em ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais). Instituto de Pesquisas energéticas e nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, 2004

ÇADIRLI, E. Effect of solidification Parameters on Mechanical Properties of Directionally Solidification Al-Rich Al-Cu alloys. **Metals and Materials International**, v, 19, p. 411-422, 2013.

CALDEIRA, J.P.E. **Estudo da Resistência à Corrosão de Ligas de Magnésio para a Indústria Automóvel**. Lisboa. 2011. 90f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Departamento de Engenharia Mecânica, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, 2011.

CALLISTER JR., W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7.ed. Rio de. Janeiro: LTC, 2011.

CANTÉ, M.V. **Solidificação Transitória, Microestrutura e Propriedades de Ligas Al-Ni**. 204p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

CAROZZANI, T.; GANDIN, C. A.; DIGONNET, H.; BELLET, M.; ZAIDAT, K.; FAUTRELLE, Y. Direct Simulation of a Solidification Benchmark Experiment. **Metallurgical and Materials Transactions**. A, v. 44, p. 873-887, 2013.

CASTANHO, M. A. P;. **Solidificação unidirecional transitória de ligas peritéticas do sistema Pb-Bi**. 202p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.

CHIAVERINI, V. **Tecnologia Mecânica: Materiais de Construção Mecânica**. 2. Ed. 3 vol. (Processos de Fabricação e Tratamento) São Paulo: McGraw-Hill, 1986.

CODARO, E. N. **ESTUDO DA CORROSÃO EM LIGAS DE ALUMÍNIO UTILIZADAS NA INDÚSTRIA AERONÁUTICA**. Guaratinguetá. 2006. 209f. Tese de livre docência. Faculdade de Engenharia. Universidade Estadual Paulista. Guaratinguetá. 2006.

CORREA, P. S. **Comportamento Corrosivo da Liga de Magnésio AZ91 Revestida com Filmes de Metiltrietóxi Silano e Íons Cério**. Porto Alegre. 2008. 99f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

COSTA, T. A., MOREIRA, A. L., MOUTINHO, D. J., DIAS M., FERREIRA, I. L., SPINELLI, J. E. ROCHA, O. L. and GARCIA A. Growth direction and Si alloying affecting directionally solidified structures of Al-Cu-Si alloys. **Materials Science and Technology**, v.31, p. 1103-112, 2015.

CRUZ, K. A. S.; CHEUNG, N.; GARCIA, A. Parâmetros térmicos, macroestrutura e microestrutura na solidificação unidirecional da liga Al-20%Sn. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, vol. 4, pp. 21-26, 2008.

DANG, J. Z.; HUANG, Y. F.; CHENG, J. Effect of Sc and Zr on Microstructures and Mechanical Properties of as-cast Al-Mg-Si-Mn Alloys. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China** (English Edition), v. 19, n. 3 p. 540-544, 2009.

DASHWOOD, R.J.; GRIMES, R.; HARRISON, A.W and FLOWER, H.M. The Development of a high strain rate superplastic Al-Mg-Zr alloy. **Materials Science Forum**. V 357-359, pp. 339-344, 2001.

DAVIES J. R. **Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys**, ASM Intl., Materials Park, OH, 1999.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM, 2001). **Balanco Mineral Brasileiro - 2001 (Zircônio)**. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/paginas/balanco-mineral/arquivos/balanco-mineral-brasileiro-2001-zirconio>>. Acesso em: 17 abr. 2017.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM, 2015). **Zircônio - Sumário Mineral 2015**. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2015/view>>. Acesso em: 17 abr. 2017.

DOHERTY, R. D.; COOPER, P. D.; BRADBURY, M. H.; HONEY, F. J. Columnar-toeiquaxed transition in small ingots. **Metallurgical and Materials Transactions A**, vol. 8A, pp. 397-402, 1977.

DOLIĆ, N.; MALINA, J.; BEGIĆ-HADŽIPAŠIĆ, A. Pit nucleation on as-cast aluminium alloy AW-5083 in 0.01 M NaCl. **Journal of Mining and Metallurgy**, Section B: Metallurgy. v. 47, n. 1, p. 79-87, 2011.

DU, X. D. Study on ageing and creep of Al-0,1Zr alloy. **Materials Science and Engineering A**, 432, pp.84-89. 2006.

DUARTE, R. N. **Solidificação Unidirecional Transitória, Microestrutura e Propriedades Termofísicas e Mecânicas de Ligas Al - Ag - (Cu)**. Campinas. 2016. 208f. Tese (Doutorado Engenharia Mecânica, na Área de Materiais e Processos de Fabricação), Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2016.

Ducker Worldwide. Ducker Worldwide Study: **Aluminum Content in Cars (Public Summary)**. Set. 2016. Disponível em: <<https://www.ducker.com/news-insights/ducker-worldwide-study-aluminum-content-cars-public-summary>> Acesso: 05 Setembro 2018.

ECKERMANN, F.; SUTER, T.; UGGOWITZER, P. J.; AFSETH, A.; SCHMUTZ, P. The influence of MgSi particle reactivity and dissolution processes on corrosion in Al-Mg-Si alloys. **Electrochimica Acta**. v. 54. p. 844-855, 2008.

ENGLER, O. e MILLER-JUPP, S. Control of second-phase particles in the Al-Mg-Mn alloy AA 5083. **Journal of Alloys and Compounds** 689 (2016) 998 -1010, 2016.

FEITOSA, E. S. F.; SPINELLI, J. E.; CASTELETTI, L. C.; GARCIA, A. Microstructure wear behavior correlation on a directionally solidified Al-In monotectic alloy. **Tribology International**, vol. 66, pp. 182-186, 2013.

FERNANDES, E. A. **Análise Do Comportamento Termofísico Mecânico e Estrutural da Liga Al-0,05%Cu- [0,35 -0,45]%Fe Modificada com Teores de Zircônio Solidificada Unidirecionalmente**. 2015. 125f. (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Área de Concentração Materiais e Processos de Fabricação, FEM, ITEC, Universidade federal do Pará, Belém, 2015.

FONTANA, M. G. **Corrosion engineering**. 3rd ed., New York:McGraw-Hill, Inc., 1986, 555p.

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**. São Paulo. 2014. 167f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2014.

GARCIA, A. **Solidificação: Fundamentos e Aplicações**. 2. ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 400 p, 2007.

GARCIA, D. A.; Dye, D.; Jackson, M; Grimes, R; Dashwood R. J. Development of microstructure and properties during the multiple extrusion and consolidation of Al-4Mg-1Zr. **Mater Sci Eng. A**, 527, pp. 3358-3364, 2010.

GEMELLI, E. **Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização**. Rio de Janeiro: LTC, 2001.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6ª Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

GHALI, E. **Corrosion Resistance of Aluminum and Magnesium Alloys Understanding, Performance, and Testing**. Wiley Series in Corrosion. Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. 2010.

GOULART, P. R. **Caracterização da Microestrutura De Solidificação de Ligas Al-Fe e Correlação com Propriedades Mecânicas**. 178p. Tese (Doutorado) -Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

GOULART, P. R. **Variáveis Térmicas de Solidificação, Microestrutura e Propriedades Mecânicas de Ligas Hipoeutéticas Al-Si**. 124p. Campinas: 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

GRIMES, R.; DASHWOOD, R.J.; HARRISON, A.W.; FLOWER, H.M. Development of a high strain rate superplastic Al-Mg-Zr alloy. **Materials Science and technology**. V16, pp. 1334-1339 (2000)

HANZL, E. R. **Novas Rotas de Síntese de Óxidos de Titânio e Mistos Titânio-Zircônio Mesoestruturados Via Método Sol-Gel por Template com Surfactantes**. São Paulo. 2009. 90f. Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2009.

HATCH, J. E., **Aluminum Properties and Physical Metallurgy**, ASM, USA, 1984.

HIGA, A. M. **Avaliação da Corrosão Intergranular de Aços Inoxidáveis por meio de Normas e de Ensaio Eletroquímicos em Altos Potenciais**. São Carlos 2011. 97f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.

HUNT, J. D.; LU, S. Z. Numerical modeling of cellular/dendritic array growth: spacing and structure predictions. **Metallurgical and Materials Transactions**. A, vol. 27A, pp. 11-623, 1996.

KATGERMAN, L., ESKIN, D. Hardening, Annealing and Aging. In: Totten, G. E., MacKenzie, D. S. **Handbook of Aluminum: volume1 – Physical Metallurgy and Processes**. CRC Press, 2003, pp. 259-304.

KAUFMAN, J. G.; ROOY, E. L. The Influence and Control of Porosity and Inclusions in Aluminum Castings. In: KAUFFMAN, J. G.; ROOY, E. L. **Aluminum alloy castings: properties, processes and applications**, Materials Park, ASM International, 2004. pp.: 47-54.

KAYA H., ÇADIRLI E., BOYUK U., MARASLI N. Variation of Microindentation Hardness with Solidification and Microstructure Parameters in the Al-Based Alloys. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 3071-3078, 2008.

KNIPLING E. K.; DUNAND C. D.; SEIDMAN D. N.; Nucleation and Precipitation Strengthening in Dilute Al-Ti and Al-Zr Alloys. **Metallurgical and Materials Transactions. A**, v.38 A, p. 2552-2563, October, 2007.

LITYŃSKA, L.; ABOU-RAS, D.; KOSTORZ, G.; DUTKIEWICZ, J. TEM and HREM study of Al<sub>3</sub>Zr precipitates in an Al-Mg-Si-Zr alloy. **Journal of Microscopy**, Vol. 223, Pt 3 September 2006, pp. 182–184.

LOBATO, M. Q. **Avaliação da Influência da Adição de Teores de Zr na Termoresistividade da Liga Al-0,05%Cu-[0,35-0,45]%Fe-0,3%Si, Solidificada em Molde Unidirecional Horizontal**. 2016. 92f. (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Área de Concentração Materiais e Processos de Fabricação, FEM, ITEC, Universidade Federal do Pará, Belém, 2016.

LOBATO, M.Q; PRAZERES, E.R; SOUSA, C.A.; FERNANDES, E.A.; QUARESMA, J.M.V. **Comparação do Efeito da Adição de Teores de Zr nas Propriedades Macroestruturais e Eeletromecânicas de uma Liga Al-0,05%Cu-[0,24-0,28]%Fe-0,3%Si**. 21º CBECIMAT- Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Cuiabá. Novembro 2014.

MAENG , D.Y et. al. The effect of transition elements on the superplastic behavior of Al-Mg alloys. **Mater Sci Eng. A**, 357, pp. 188-195 (2003).

MASCAGANI, D. B. T. **Estudo das propriedades de barreira de filmes depositados a plasma sobre a liga de alumínio 2024**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais -Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho, Sorocaba - SP, 2009.

MENG, C.; ZHANG, D.; CUI, L.; ZHUANG, H.; ZHANG, J. Mechanical properties, intergranular corrosion behavior and microstructure of Zn modified Al–Mg alloys. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 617, p. 925-932, 2014.

MOUTINHO, D. J. C. **Influência dos parâmetros térmicos de solidificação na transição colunar/ equiaxial em ligas do sistema Sn-Pb sob condições transitórias de extração de calor**. Belém: 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém.(2007).

MURAKAMI, K.; FUJIYAMA, T.; KOIKE, A.; OKAMOTO, T. Influence of Melt Flow on The Growth Directions of Columnar Grains and Columnar Dendrites. **Acta Metallurgica**, v. 31, p. 1425-1432, 1983.

NADCA Product Specification Standards for Die Casting. **North American Die Casting Association. Wheeling, IL 60090, 2009.**

NIKSERESHT Z., KARIMZADEH F., GOLOZAR M.A., HEIDARBEIGY M. Effect of heat treatment on microstructure and corrosion behavior of Al6061 alloy weldment. **Materials and Design.** 31 (2010) 2643-2648, 2010.

NUNES, I. P; LOBO, A. C. O. **Pintura Industrial na Proteção Anticorrosiva.** 2. Ed. Rio de Janeiro: Interciência, 1998.

OKAMOTO T.; KISHITAKE K. Dendritic structure in unidirectionally solidified aluminum, tin, and zinc base binary alloys. **Journal of Crystal Growth,** v. 129, pp. 137-146, 1975

OSÓRIO W.R., C.A. SIQUEIRA, C.A. SANTOS, A. GARCIA. The correlation between electrochemical corrosion resistance and mechanical strength of As-cast Al-Cu and Al-Si alloys. **International Journal of Electrochemical Science.** 6 (2011) 6275-6289, 2011.

OSÓRIO, W. R. R., **Análise da Influência de Parâmetros Estruturais da Solidificação de Metais e Ligas na Resistência à Corrosão** - Tese de Doutorado, UNICAMP-FEM-, Campinas- São Paulo.2004.

OSÓRIO, W. R., ROSA, D. M., GARCIA, A. A influência da microestrutura da liga Pb-0,85% Sb em seu comportamento eletroquímico. **Revista Matéria,** v.13 (2), pp. 246-257, 2008.

OSÓRIO, W. R.; CHEUNG, N.; SPINELLI, J. E.; GOULART, P. R.; GARCIA, A. The effects of a eutectic modifier on microstructure and surface corrosion behavior of Al-Si hypoeutectic alloys. **Journal of Solid State Electrochemistry,** v. 11, p. 1421-1427, 2007.

OSÓRIO, W. R.; SPINELLI, J. E.; FREIRE, C. M. A.; BALLESTER, M. C.; GARCIA, A. The roles of Al<sub>2</sub>Cu and dendritic refinement on surface corrosion resistance of hypoeutectic Al-Cu alloys immersed in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. **Journal of Alloys and Compounds,** v. 443, pp. 87-93, 2007.

PANTOJA, S.S. **Análise Da Adição de dois Teores de Zircônio sobre o Comportamento Termofísico, Mecânico e Estrutural da Liga Al-0,05%Cu 0,4%Fe Solidificada Unidirecionalmente.** Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Mecânica) FEM, ITEC, Universidade federal do Pará, Belém, 2014.

QUARESMA, J. M. V. **Correlações entre condições de solidificação, microestrutura e resistência mecânica.** Campinas. 1999. 323f. Tese de Doutorado – FEM/UNICAMP, CAMPINAS, 1999.

QUARESMA, J. M. V.; CHEUNG, N. e GARCIA, A. *The effect of solidification thermal variables on surface quality of Al–Cu ingots*. *Journal of Alloys and Compounds*, 428 (2006) 130–138.

RAVI, K.R.; PILLA, R.M.; AMARANATHANA, K.R.; PAI, B.C.; CHAKRABORTY, M. Fluidity of aluminum alloys and composites: A review. **Journal of Alloys and Compounds**.v. 456, p. 201–210, 2008.

RIBEIRO, D. V.; SOUZA, C. A. C.; ABRANTES, J. C. C. Uso da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) para Monitoramento da Corrosão em Concreto Armado. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 8, p. 529-546, 2015.

ROCHA, O. F. L., **Análise Teórico-Experimental da Transição Colunar/Dendrítica e da Evolução da Morfologia Dendrítica na Solidificação Unidireccional em Condições de Fluxo de Calor Transitório**. Tese de Doutorado. UNICAMP-FEMDEMA, Campinas – São Paulo. 2003.

ROCHA, O.L.; SIQUEIRA, C.A.; GARCIA, A. Cellular/dendritic transition during unsteady-state unidirectional solidification of Sn–Pb alloys. **Materials Science and Engineering: A**. v. 347, n. 1, p. 59-69, 2003.

ROMHANJI, E.; POPOVIĆ, M.; GLIŠIĆ, D.; STEFANOVIĆ, M.; MILOVANOVIĆ, M. On the Al-Mg Alloy sheets for automotive application: Problems and solutions. **Metalurgja** 2004, 10, 205–216, 2004.

ROSA, D. M.; SPINELLI, J. E.; GARCIA, A. Tertiary dendrite arm spacing during downward transient solidification of Al-Cu and Al-Si Alloys. **Materials Letters**, v. 60, pp. 1871-1874, 2006.

SALLOUM-ABOU-JAOUDE, G. **In situ investigation by X-ray radiography of Microstructure Evolution during Solidification of Binary Alloys**. Tèse de Doutorado. Aix-Marseille. 2014.

SAMPATH, D. et.al., **Mater. Sci. Forum**, 331-337 (2000) 1089., 2000.

SAMSON, S. The crystal structure of the phase  $\beta$  Mg<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>. **Acta Crystallographica**. 19, pp. 401-413. 1965.

SCHWEITZER, P.A. **Fundamentals of metallic corrosion: Atmospheric and media corrosion of metals**. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2007.

SEARLES, J. L.; GOUMA, P. I.; BUCHHEIT, R. G. Stress corrosion cracking of sensitized AA5083. **Metall. Mater. Trans. A** 2001, 32, 2859–2867, 2001.

SILVA, N. F. A. **Ligas de Alumínio para o fabrico de rodas de bicicleta**. Porto. 2010. 69f. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2010.

SILVA, R.A., LIMA, R.R., OHANA, G.J., LOBATO, M. Q., SOUZA, P.H.L., QUARESMA, J. M.V., Influence of heat treatment on mechanical properties of Al-Zr and Al-Zr-Mg Alloys. **SAE International**, 2017 (a).

SILVA, R.A., CUNHA, J. N. P., FERNADES, E.A., LOBATO, M. Q., SOUZA, P. H. L., QUARESMA, M. V. Q. Influence of cold working on mechanical properties of Al-Zr and Al-Zr-Mg alloys. **SAE International**, 2017 (b).

SOARES, B. M. C. **Estudo da Resistência à Corrosão de Ligas de Alumínio para Embalagem de Bebidas Carbonatadas**. Campinas. 2013. 229f. Tese. (Doutorado em Tecnologia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas, 2013.

SOARES, D. C. B. L. **Estudo da Resistência à Corrosão em Ligas Hipoeutéticas Al-Cu Solidificadas Direcionalmente em Regime Transitório de Extração de Calor**. 2016. 94f. (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Na área de Processamento e Caracterização de Materiais., FEM, ITEC, Universidade Federal do Pará, Belém, 2016.

SOARES, D. C. B. L. **Estudo da Resistência à Corrosão em Ligas Hipoeutéticas Al-Cu Solidificadas Direcionalmente em Regime Transitório de Extração de Calor**. 2016. 94f. (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Processamento e Caracterização de Materiais., FEM, ITEC, Universidade Federal do Pará, Belém, 2016.

SONG, G., BOWLES, A.L., STJOHN, D.H., Corrosion resistance of aged die cast magnesium alloy AZ91D, **Materials Science and Engineering**. A, v. 366, n. 1, pp. 74-86, February, 2004.

SOUZA, E. N. **Análise Teórica e Experimental do Fluxo de Calor Variacional na Solidificação de Cilindros Horizontais e sua Correlação com Características Estruturais**. Tese de Doutorado, DEMA/FEM/UNICAMP, 2004.

SOUZA, P. H. L. **Endurecimento por Precipitação em Ligas de Al-Zr e Al-Zr-Mg Envelhecidas Artificialmente**. Florianópolis. 2017. 187f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2017.

VALENTIM, A. R. **Construção de um Procedimento para Avaliação da Lucratividade e Produtividade de Ligas de Alumínio Reciclado**. Ponta Grossa, 2011. 121F. Dissertação (Mestrado em Engenharia Produção) - Programa de Pós-



graduação em Engenharia de Produção, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2011.

VAN VLACK, L. H. **Princípios de Ciência dos Materiais**. Tradução de Luiz Paulo Camargo Ferrão. São Paulo: Blucher, 1970.

VRSALOVIC, L; KLISKIC, M; GUDIC, S. INT. J. **Electrochem. Sci.** 4 (2009) 1568, 2009.

VASCONCELOS, A. J.; SILVA, C. V. A; MOREIRA, A. L. S.; SILVA, M. A. P. S., ROCHA, O, L. F. Influence of thermal parameters on the dendritic arm spacing and the microhardness of Al-5.5wt.%Sn alloy directionally solidified. **Metallurgical and Materials**, p. 173-179, 2014.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. Edusp, v. 49. 2003.

WU, Y; LIAO, H. Corrosion Behavior of Extruded near Eutectic Al–Si–Mg and 6063 Alloys. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 29, n. 4, p. 380-386, 2013.

YU, B.L.; UAN, J.Y. Correlating the microstructure of the die-chill skin and the corrosion properties for a hot-chamber die-cast AZ91D magnesium alloy. **Metallurgical and Materials Transactions A**. v.36, p. 2245-2252, 2005.

ZEDALIS, M. S., FINE, M. E. Precipitation and Ostwald Ripening in Dilute Al Base-Zr-V Alloys. **Metallurgical Transactions A**, 17A, pp.2187-2198. 1986.

ZHAO, XINBAO; YU, ZHUHUAN; LIU, LIN; ZHANG, WEIGUO; ZHANG, JUN; FU, HENGZHI. Influence of directional solidification variables on the microstructure and crystal orientation of AM3 under high thermal gradient. **Journal of Materials Science**. Vol. 45, Issue 22, pp 6101-6107, 2010.

ZOLOTOREVSKY, V.S.; BELOV, N.A.; GLAZOFF, M.V. **Casting aluminum alloys**. Elsevier, 2007.