



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

**GISELLE BARATA COSTA**

**VARIÁVEIS TÉRMICAS DE SOLIDIFICAÇÃO, ESPAÇAMENTOS  
DENDRÍTICOS SECUNDÁRIOS E RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE  
LIGAS HIPOEUTÉTICAS AL-NI**

Belém  
2008

GISELLE BARATA COSTA

**VARIÁVEIS TÉRMICAS DE SOLIDIFICAÇÃO, ESPAÇAMENTOS  
DENDRÍTICOS SECUNDÁRIOS E RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE  
LIGAS HIPOEUTÉTICAS AL-NI**

Dissertação apresentada para a obtenção do  
Grau de Mestre em Engenharia Mecânica,  
Instituto de Tecnologia, Universidade  
Federal do Pará.

Área de concentração em Materiais e  
Processos de Fabricação.

Orientador: **Prof. Dr. Fernando Antonio de  
Sá**

Belém  
2008

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP),  
Biblioteca do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Belém-Pa.

---

C 837v Costa, Giselle Barata

Variáveis térmicas de solidificação, espaçamentos dendríticos secundários e resistência à corrosão de ligas hipoeutéticas Al-Ni / Giselle Barata Costa; Orientador Fernando Antonio de Sá. \_\_Belém, 2008.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Pará. Instituto de tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Belém, 2008

1. Solidificação. 2. Microestrutura. 3. Variáveis Térmicas de Solidificação. 4. Ligas Al-Ni. I. Sá, Fernando Antônio. II. Título.

---

CDD 19.620.16.

---

GISELLE BARATA COSTA

**VARIÁVEIS TÉRMICAS DE SOLIDIFICAÇÃO, ESPAÇAMENTOS  
DENDRÍTICOS SECUNDÁRIOS, E RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE  
LIGAS HIPOEUTÉTICAS AL-NI**

Dissertação apresentada para a obtenção do  
Grau de Mestre em Engenharia Mecânica,  
Instituto de Tecnologia, Universidade Federal  
do Pará.

Área de concentração em Materiais e  
Processos de Fabricação.

Belém-Pará, 14 de Agosto de 2008.

BANCA EXAMINADORA:

---

Orientador, Prof<sup>o</sup>. Dr. Fernando Antonio de Sá,  
Universidade Federal do Pará

---

Membro externo, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Margarita Ballester Cardona,  
Universidade Estadual de Campinas

---

Membro interno, Prof<sup>o</sup>. Dr. Antônio Luciano Seabra Moreira,  
Universidade Federal do Pará

---

Membro convidado, Prof<sup>o</sup>. Dr<sup>a</sup>. Carmem Gilda Barroso Tavares Dias,  
Universidade Federal do Pará

À minha avó **Cleide Pirangi Costa** (in  
memorian).

Aos meus primeiros mestres, **Maria da  
Conceição e Woldislan.**

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu grande e eterno Deus que foi, e sempre será fundamental em minha vida.

Aos meus familiares, em especial ao meu pai Woldislan Pirangi Costa, minha mãe Maria da Conceição Barata Costa e minha irmã Cleide Pirangi Costa Neta, que sempre me apoiaram durante minha trajetória estudantil e profissional.

Ao meu namorado Otacílio Fonseca de Oliveira pelo apoio e compreensão e, sobretudo, pelo amor a mim concedido durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu orientador Fernando Antonio de Sá pela oportunidade, pelo voto de confiança, pela paciência e pelo crescimento pessoal e profissional proporcionado.

Ao Professor Hilton Túlio Cost da Microscopia Eletrônica de Varredura do Museu Emílio Goeldi.

À professora Célia Marina de A. Freire da Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp onde foram realizadas as análises eletroquímicas, pelo apoio e hospitalidade.

À professora Margarita Ballester Cardona e aos estimados colegas José Roberto Pereira, Maria Eliziane Pires Souza e Danielle Quemel da FEM - Unicamp pelo apoio nas análises eletroquímicas.

À professora Carmem G. B. T. Dias pela ajuda nesses anos de convivência em Belém.

Aos meus amigos do GAPEMM que, de alguma forma, puderam ajudar-me na conclusão deste objetivo: Marcelo Martins, Heliton Pereira, Leticia Lira, Rafael Coutinho e Poan Paixão.

Aos amigos do Labem: Aline Emanuele, Junilce, Nátali, Valéria, Washington, Emanuelson, Erlison em especial a Raimunda Maia por todo ensinamento proporcionado.

Aos meus amigos técnicos do Labem: Jesus, Odilon, pela ajuda imprescindível na preparação dos corpos de prova; ao amigo Edimundo pela ajuda concedida e consideração.

Às Minhas “Roommates” : Ligia Naia, Simone e Taynã Zanderli pelo companheirismo e paciência durante os anos de convivência em Belém.

À Universidade Federal do Pará (UFPA) por toda colaboração para a realização deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro que foi muito importante para a realização deste projeto de pesquisa.

Por fim, a todas as pessoas que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

Graças, porém, a Deus que em Cristo sempre nos conduz em triunfo, e por meio de nós difunde em todo lugar o cheiro do seu conhecimento;

II Coríntios 2:14

## RESUMO

No presente trabalho, é realizada uma seqüência de experimentos com ligas hipoeutéticas Al-Ni para analisar a solidificação unidirecional vertical ascendente em condições transitórias de fluxo de calor. Abordagens experimentais são desenvolvidas para a determinação quantitativa de variáveis térmicas de solidificação, tais como: tempos locais de solidificação; velocidades de deslocamento das isothermas *liquidus*; taxas de resfriamento à frente da isoterma *liquidus* e gradientes térmicos à frente da interface *sólido / líquido*. O trabalho analisa também a dependência dos espaçamentos dendríticos secundários em relação às variáveis térmicas de solidificação e ao teor de soluto das ligas, além de relacionar estes parâmetros com a resistência à corrosão destas ligas. Esses parâmetros dendríticos experimentais, referentes à solidificação das ligas Al - 1, 1,4 e 1,8 % Ni, não puderam ser comparados com os principais modelos teóricos de crescimento dendrítico da literatura, pois, para as ligas em estudo há uma escassez de propriedades termofísicas, impossibilitando assim esta comparação. O comportamento corrosivo é analisado pela técnica de polarização potenciodinâmica e técnica de polarização potenciodinâmica cíclica conduzidas em solução de 3,5% NaCl em temperatura ambiente, estruturas dendríticas mais grosseiras tendem a aumentar as taxas de corrosão das ligas hipoeutéticas do sistema Al-Ni. Os resultados experimentais obtidos através de ensaios de corrosão são correlacionados com a microestrutura dendrítica. Dessa forma, são determinadas tendências experimentais de crescimento dendrítico e resistência à corrosão para a solidificação unidirecional vertical ascendente.

Palavras-chave: solidificação unidirecional, microestrutura, parâmetros térmicos da solidificação, técnicas eletroquímicas e ligas Al-Ni.



## ABSTRACT

In this research is carried out a sequence of experiments with Al-Ni hypoeutectic alloys to analyze the upward vertical directional solidification on transient conditions of heat flow. Experimental approaches were developed to quantitative the thermal variables of solidification, as follow: local time solidification; dislocation rate of *liquidus* isotherms, tip cooling rates and thermal gradients. This study analyzes the dendrite secondary arms spacing in relation to solidification thermal variables and to alloy composition, beyond link these parameters with corrosion resistance of these alloys. These experimental dendrite parameters, concerning to alloys solidification as Al - 1, 1,4 and 1,8%Ni, couldn't be compared with the main theoretical model of dendrite growth by others researches, because, to alloy studied there shortage of thermophysic properties, impossible this comparison. The corrosive behavior is analyzed by potentiodynamic polarization technique and cyclic polarization technique lead into 3,5%NaCl solution on room temperature, coarse structure dendritics tend to increase the corrosion rates of Al-Ni hypoeutectic alloys. The experimental results obtained by the corrosion tests were correlated with dendrite microstructure. This way, experimental tendencies of growth dendrite were determined to upward vertical directional solidification.

Keywords: Directional solidification, microstructure, solidification thermal parameters, electrochemical techniques and Al-Ni alloys.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	19
1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS .....	19
1.2 OBJETIVOS E CONTRIBUIÇÕES .....	22
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	23
2.1 VARIÁVEIS TÉRMICAS DE SOLIDIFICAÇÃO .....	23
2.2 TIPOS DE DISPOSITIVOS PARA SOLIDIFICAÇÃO UNIDIRECIONAL TRANSITÓRIA.....	26
2.3 MICROESTRUTURAS .....	28
2.3.1 Leis de crescimento dendrítico .....	30
2.3.2 Espaçamentos dendríticos secundários .....	34
2.4 O FENÔMENO DA CORROSÃO.....	36
2.4.1 Corrosão por pite.....	37
2.4.2 Ensaio eletroquímico .....	38
2.4.2.1 Ensaio de polarização .....	38
2.4.2.2 Curvas de polarização experimentais .....	41
2.4.2.3 Técnica potenciocinética ou potenciodinâmica.....	43
2.4.2.4 Técnica potenciodinâmica cíclica.....	44
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	46
3.1 EQUIPAMENTOS E MATERIAIS UTILIZADOS .....	48
3.2 ELABORAÇÃO DAS LIGAS EM ESTUDO .....	50
3.3 DESCRIÇÃO DO DISPOSITIVO DE SOLIDIFICAÇÃO UNIDIRECIONAL VERTICAL ASCENDENTE .....	51
3.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA SOLIDIFICAÇÃO UNIDIRECIONAL VERTICAL ASCENDENTE .....	54
3.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA DETERMINAÇÃO DE VARIÁVEIS TÉRMICAS DE SOLIDIFICAÇÃO.....	56
3.5.1 Tempos de passagem da isoterma <i>Liquidus</i> ( $t_L$ ) e isoterma <i>Solidus</i> ( $t_S$ ) .....	56
3.5.2 Velocidade de deslocamento da isoterma <i>Liquidus</i> ( $V_L$ ) .....	56
3.5.3 Taxas de resfriamento ( $\dot{T}$ ).....	58
3.5.4 Gradientes térmicos à frente da isoterma <i>Liquidus</i> .....	58

3.6 DETERMINAÇÃO DOS ESPAÇAMENTOS DENDRÍTICOS SECUNDÁRIOS.....	59
3.7 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA DETERMINAÇÃO DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO .....	61
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>64</b>
4.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS .....	64
4.2 CURVAS DE RESFRIAMENTO DAS LIGAS .....	65
4.3 DETERMINAÇÃO DAS VARIÁVEIS TÉRMICAS DE SOLIDIFICAÇÃO .....	67
4.3.1 Tempo de passagem das isothermas <i>Liquidus</i> e <i>Solidus</i> em relação às posições específicas .....	67
4.3.2 Determinação da velocidade de deslocamento da isoterma <i>Liquidus</i> ( $V_L$ ).....	69
4.3.3 Determinação das taxas de resfriamento ( $\dot{T}$ ) .....	70
4.3.4 Determinação do gradiente térmico no líquido junto à isoterma <i>Liquidus</i> ( $G_L$ ). .....	71
4.4 ESPAÇAMENTOS DENDRÍTICOS SECUNDÁRIOS ( $\lambda_2$ ).....	73
4.4.1 Correlação entre espaçamento dendrítico secundário (EDS) e velocidade de deslocamento da isoterma <i>Liquidus</i> ( $V_L$ ).....	78
4.4.2 Correlação entre espaçamento dendrítico secundário (EDS) e tempo local de solidificação ( $t_{SL}$ ).....	79
4.5 RESULTADOS DOS ENSAIOS DE CORROSÃO PARA LIGAS.....	80
4.5.1 Liga Al-1%Ni .....	80
4.5.2 Liga Al-1,4%Ni .....	83
4.5.3 Liga Al-1,8%Ni .....	86
<b>5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>90</b>
5.1 CONCLUSÕES .....	90
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	91
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>92</b>
<b>ANEXO A – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS – X DAS LIGAS DO SISTEMA Al-Ni</b>	<b>100</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Encadeamento de fatores e eventos durante a solidificação de um metal (GARCIA, 2001). .....	23
Figura 2.2 - Modos de transferência de calor atuantes no sistema metal/molde (GARCIA, 2001). .....	25
Figura 2.3 - Dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente (GOULART, 2005). .....	28
Figura 2.4 - Representações esquemáticas da atuação dos fatores de influência na formação das estruturas de solidificação: SRC – grau de super-resfriamento; $G_L$ – gradiente térmico à frente da interface; $V_L$ – velocidade da interface; e $C_0$ – concentração de soluto. ....	29
Figura 2.5 - Esquema representativo das ramificações interdendríticas primárias ( $\lambda_1$ ) e secundárias ( $\lambda_2$ ) (GOULART, 2005). .....	30
Figura 2.6 - Representação esquemática de microestrutura de fundidos (SANTOS, 2005). ....	32
Figura 2.7 - Ilustração esquemática de processos alternativos de engrossamento dos braços dendríticos secundários (FLEMINGS, 1974; GARCIA, 2001). .....	34
Figura 2.8 - Esquema ilustrativo da formação das regiões ricas em soluto no fenômeno do coalescimento dos ramos dendríticos secundários (FLEMINGS, 1974; GARCIA, 2001). ....	34
Figura 2.9 - Representação esquemática das curvas de polarização anódica e catódica, ..... evidenciando o potencial de corrosão ( $E^*$ ) e a densidade de corrente de corrosão ( $i^*$ ) (WOLYNEC, 2003). .....	39
Figura 2.10 - Arranjo esquemático para levantamento de curvas de polarização, onde ER é o eletrodo de referência, ET é o eletrodo de trabalho (amostra) e CE é o contra-eletrodo (Platina), mergulhados em solução de 3,5% NaCl (SANTOS, 2005). .....	42
Figura 2.11 - Curvas de polarização esquemáticas de três elementos, exibindo o comportamento mais nobre (curva C) e o mais ativo (curva B) (SANTOS, 2005). .....	43
Figura 2.12 - Curva de polarização típica obtida por meio da técnica potenciocinética ou potenciodinâmica para a determinação do potencial de pite $E_{\text{pite}}$ (WOLYNEC, 2003). .....	44
Figura 2.13 - Representação esquemática de uma curva de polarização potenciodinâmica cíclica (CAHOO <i>et al.</i> , 1975). .....	45
Figura 3.1 - Fluxograma do procedimento experimental .....	46

Figura 3.2 - Diagrama de equilíbrio parcial do sistema Al-Ni obtido pelo software comercial Thermo - Calc.....	50
Figura 3.3 - Temperaturas liquidus em função do teor de Ni na liga (fornecida pelo software comercial Thermo-Calc).....	51
Figura 3.4 - (a) Lingoteira de aço inoxidável (Molde Lateral) e (b) chapa molde de aço carbono (Molde Inferior) utilizada na solidificação ascendente e obtenção dos lingotes resultantes.....	52
Figura 3.5 - Dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente (RIBEIRO, 2007). .....	52
Figura 3.6 - Sistema completo do forno de solidificação ascendente (SANTOS, 2007). .....	53
Figura 3.7 - Vista superior do dispositivo de solidificação vertical ascendente (SILVA, 2008). .....	53
Figura 3.8 - Amostra testemunho .....	54
Figura 3.9 - Esquema representativo da localização dos termopares na massa fundida .....	55
Figura 3.10 - Esquemas representativos para determinação de $t_L$ , $t_S$ , $V_L$ e $\dot{T}$ .....	57
Figura 3.11 - Ilustração esquemática da retirada das amostras para análise metalográfica. ....	59
Figura 3.12 - Amostra retalhada para embutimento e observação por técnica de microscopia óptica. ....	59
Figura 3.13 - Representação esquemática do seccionamento longitudinal para a retirada das amostras da região central adotada para a quantificação de EDS .....	60
Figura 3.14 - Medidas dos espaçamentos dendríticos secundários (ROCHA, 2003).....	61
Figura 3.15 - Ilustração esquemática para os ensaios de polarização potenciodinâmica e polarização potenciodinâmica cíclica.....	62
Figura 3.16 - Ilustração esquemática da retirada das amostras (seção longitudinal) para os ensaios de polarização potenciodinâmica e polarização potenciodinâmica cíclica (dimensões em milímetros).....	63
Figura 4.1 - Fluxograma descritivo dos cálculos e discussões dos resultados. ....	64
Figura 4.2 - (a), (b) e (c) Curvas de resfriamento das ligas Al-1%Ni, Al-1,4%Ni e Al-1,8%Ni respectivamente. ....	66
Figura 4.3 - (a), (b) e (c) Tempo de passagem das isothermas liquidus e (d), (e) e (f) das isothermas solidus em função da posição para as ligas Al-1%Ni, Al-1,4%Ni e Al-1,8%Ni respectivamente. ....	68

Figura 4.4 – (a),(b) e (c) Representação do tempo local de solidificação para as ligas Al-1%Ni, Al-1,4%Ni e Al-1,8%Ni respectivamente.....	69
Figura 4.5 - Velocidade da isoterma liquidus em função da posição para as ligas (a) Al-1%Ni; (b) Al-1,4%Ni e (c) Al-1,8%Ni.....	70
Figura 4.6 - Taxa de resfriamento em função da posição a partir da interface metal/molde. ..	71
Figura 4.7 - Gráfico do gradiente de temperatura em função da posição dos termopares na liga Al -1%Ni. ....	72
Figura 4.8 - Gráfico do gradiente de temperatura em função da posição dos termopares na liga Al -1,4%Ni. ....	72
Figura 4.9 - Gráfico do gradiente de temperatura em função da posição dos termopares na liga Al -1,8%Ni. ....	73
Figura 4.10 - Equação experimental de $\lambda_2$ em função da posição da interface metal/molde para as Ligas Al -1%Ni, Al - 1,4%Ni e Al - 1,8%Ni. ....	74
Figura 4.11 - Micrografias da Liga Al-1%Ni e respectivas posições relativas, com o mesmo aumento óptico (100 vezes), evidenciando o refino do espaçamento dendrítico secundário (barra de medida com 100 $\mu$ m).....	75
Figura 4.12 - Micrografias da Liga Al-1,4%Ni e respectivas posições relativas, com o mesmo aumento óptico (100 vezes), evidenciando o refino do espaçamento dendrítico secundário (barra de medida com 100 $\mu$ m).....	76
Figura 4.13 - Micrografias da Liga Al-1,8%Ni e respectivas posições relativas, com o mesmo aumento óptico (100 vezes), evidenciando o refino do espaçamento dendrítico secundário (barra de medida com 100 $\mu$ m).....	77
Figura 4.14 - EDS em função da velocidade de deslocamento da isoterma liquidus para as ligas Al-Ni. ....	78
Figura 4.15 - EDS experimental em função do tempo local de solidificação para as ligas do sistema Al-Ni.....	79
Figura 4.16 - (a) Resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica; (b) tendência da taxa de corrosão para liga Al-1%Ni como função das EDS.....	80
Figura 4.17 - Resultados dos ensaios de polarização cíclica da liga Al-1%Ni nas cinco posições. ....	81
Figura 4.18 - Micrografias da liga Al-1%Ni obtidas por MEV com técnica de elétrons retroespalhados, evidenciando o rejeito de Ni (regiões brancas) nos contornos de grão, com aumento de 5000 vezes.....	82

Figura 4.19 - (a) Resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica; (b) tendência da taxa de corrosão para liga Al-1,4%Ni como função das EDS.....	83
Figura 4.20 - Resultados dos ensaios de polarização cíclica da liga Al-1,4%Ni nas cinco posições. ....	84
Figura 4.21 - Micrografia da liga Al-1,4%Ni obtidas por MEV com técnica de elétrons retroespalhados, evidenciando o rejeito de Ni (regiões brancas) nos contornos, aumento de 5000 vezes. ....	85
Figura 4.22 - (a) Resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica; (b) tendência da taxa de corrosão para liga Al-1,8%Ni como função das EDS.....	87
Figura 4.23 - Micrografia da liga Al-1,8%Ni obtidas por MEV com técnica de elétrons retroespalhados, evidenciando o rejeito de Ni (regiões brancas) nos contornos (aumento de 5000 vezes). ....	87
Figura 4.24 - Resultados dos ensaios de polarização cíclica da liga Al-1,8%Ni nas cinco posições. ....	88

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1- Ligas e respectivos fatores de calibração $a_2$ (BOUCHARD; KIRKALDY,1995)	36
Tabela 3.1 - Composições químicas dos materiais.....	50
Tabela 3.2 - Resultados das espectrometrias de massa para as 3 ligas estudadas do sistema Al-Ni.....	55
Tabela 4.1 - Temperaturas liquidus, solidus e de vazamento das ligas Al-Ni.....	65
Tabela 4.2 - Espectroscopia de energia dispersiva da liga Al-1%Ni em 11 posições.....	83
Tabela 4.3 - Espectroscopia de energia dispersiva da liga Al-1,4%Ni em 10 posições.....	86
Tabela 4.4 - Espectroscopia de energia dispersiva da liga Al-1,4%Ni em 11 posições.....	87



## NOMENCLATURA

### *Letras latinas*

a, A, C = constantes

$a_2$  = Fator de calibração utilizados para corrigir os modelos de crescimento dendrítico de Bouchard-Kirkaldy;

$C_E$  = concentração eutética [ % ];

$C_0$  = concentração nominal da liga (soluto) [ % ];

$D_L$  = difusividade do soluto no líquido [ $m^2.s^{-1}$ ];

E = potencial de corrosão [ V ];

$E_a$  = potencial de equilíbrio da reação anódica [ V ];

$E_c$  = potencial de equilíbrio da reação catódica [ V ];

$E_{Corr}$  = potencial de corrosão [ V ];

$E_{pite}$  = potencial de pite [V];

$E_{prot}$  = potencial de proteção ou repassivação [V];

EW = massa equivalente sendo igual à massa atômica do elemento primário da liga dividido pelo número de elétrons envolvidos no processo de oxidação;

G = gradiente térmico [ $K.m^{-1}$ ];

$G_0\epsilon$  = parâmetro característico Bouchard-Kirkaldy [ $K.cm^{-1}$ ];

$G_L$  = gradiente de temperatura no líquido [ $K.m^{-1}$ ];

$h_{amb}$  = coeficiente de transferência de calor molde/ambiente [ $W.m^{-2}.K^{-1}$ ];

$h_i$  = coeficiente de transferência de calor metal/molde [ $W.m^{-2}.K^{-1}$ ];

$i^*$  = taxa ou densidade de corrente de corrosão [ $A/cm^2$ ];

$i_a$  = densidade de corrente anódica [ $A/cm^2$ ];

$i_c$  = densidade de corrente catódica [ $A/cm^2$ ];

$I_{Corr}$  = densidade de corrente de corrosão [ $\mu A/cm^2$ ];

K = constante para cálculo da taxa de corrosão igual à  $3,27.10^{-3}$  [mm g/  $\mu A$  cm ano];

$k_0$  = coeficiente de partição de soluto [adimensional];

K = condutividade térmica [ $W.m^{-1}.K^{-1}$ ];

$K_L$  = condutividade térmica do líquido [ $W.m^{-1}.K^{-1}$ ];

$K_S$  = condutividade térmica do sólido [ $W.m^{-1}.K^{-1}$ ];

$L_V$ = calor latente do material na base volumétrica	[J.m <sup>-3</sup> ];
$m_L = (d T_L / d C_L)$ , inclinação da linha liquidus;	
Me = metal	
P = posição a partir da interface metal/chapa molde	[mm];
t = tempo	[s];
$t_s$ = tempo de deslocamento da isoterma <i>solidus</i>	[s];
$t_L$ = tempo de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i>	[s];
$t_{SL}$ = tempo local de solidificação	[s];
TC = taxa de corrosão	[ mm/ano ];
$T_E$ = temperatura eutética	[°C];
$T_F$ = temperatura de fusão	[°C];
$T_L$ = temperatura <i>liquidus</i>	[°C];
$T_s$ = temperatura <i>solidus</i> em condições de equilíbrio	[°C];
$T_V$ = temperatura de vazamento	[°C];
$\dot{T}$ = taxa de resfriamento	[°C.s <sup>-1</sup> ];
$V_L$ = velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i>	[m.s <sup>-1</sup> ];

### ***Letras Gregas***

$\epsilon$ = emissividade do material do molde;	
$\epsilon$ = fator de tendência de corrosão;	
$\rho$ = massa específica	[kg / m <sup>3</sup> ];
$\lambda_1$ = espaçamento dendrítico primário ( EDP )	[ $\mu$ m ];
$\lambda_2$ = espaçamento dendrítico secundário ( EDS )	[ $\mu$ m ];
$\Gamma = (\sigma_{SL} T_F / L)$ = constante de capilaridade ou de Gibbs-Thomson	[ m K ];
$\Delta t$ = intervalo de tempo	[s];

### ***Abreviações***

ASTM = American Society for Testing and Materials;	
CE = Contra Eletrodo;	
EDP = espaçamento dendrítico primário	[ $\mu$ m]
EDS = espaçamento dendrítico secundário	[ $\mu$ m]

ER = Eletrodo de referência;

ET = Eletrodo de Trabalho (amostra);

ET = Extrapolação de Tafel (ensaio de corrosão);

GAPEMM = Grupo Amazônico de Pesquisa Em Metalurgia e de Meio Ambiente;

LABEM = Laboratório de Engenharia Mecânica;

MEV = Microscópio Eletrônico de Varredura;

SCE = Saturated Calomelano Electrode (Eletrodo Saturado de Calomelano, referência);

SRC = super-resfriamento constitucional;

UFPA = Universidade Federal do Pará.

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A fusão de metais e conseqüente solidificação são etapas importantes na obtenção dos mais variados bens usados em nosso dia-a-dia. O estudo da solidificação de metais e ligas em sistemas metal/molde tem como objetivo encontrar meios de aliar as melhores características desejadas e, ao mesmo tempo, prevenir a ocorrência de defeitos durante o processo de solidificação.

A solidificação inicia-se quando o material no estado líquido atinge, durante o resfriamento, as condições termodinâmicas necessárias à transformação da fase líquida para a sólida. Nessas condições, havendo um gradiente de temperatura entre o material e o meio que absorve o calor, o calor latente liberado é removido através de um ou mais mecanismos de transferência de calor. Industrialmente, a produção de componentes e produtos semi-acabados via solidificação dá-se principalmente pelos processos de lingotamento estático, lingotamento contínuo e fundição (GOULART, 2005).

A técnica de solidificação unidirecional permite obter macroestrutura constituída por grãos colunares alinhados numa única direção ou por macroestrutura constituída por um único grão (monocristalina). Credita-se aos estudos de VerSnyder e Guard, realizados no início dos anos 60 do século XX, o pioneirismo no desenvolvimento do processo de solidificação unidirecional. Utilizando um arranjo experimental bastante simples (cone exotérmico e base refrigerada), obtiveram-se amostras solidificadas unidirecionalmente de liga Ni-21%Cr-3,5%Al. Por meio de ensaios de fluência em corpos-de-prova orientados a 0°, 30°, 45°, 60° e 90° em relação à estrutura direcional, demonstrou-se que a resistência e a ductilidade à fluência são fortemente dependentes da orientação dos contornos de grão em relação à tensão aplicada (MOREIRA *et al.*, 2008).

A maioria das ligas de alumínio mostra resistência mecânica pobre comparada a outras ligas metálicas. Não obstante, por causa da baixa densidade, estas ligas são muito atraentes para um número grande de aplicações. Um dos métodos para aumento das propriedades mecânicas destas ligas é a adição de uma segunda fase com um modulo elástico alto. A liga resultante é uma combinação na qual as propriedades novas podem ser avaliadas pela regra de

misturas (GONZALEZ *et al.*, 2008). Resultados prévios indicando um encarecimento de resistência ao desgaste quando o alumínio de níquel está presente em ligas de alumínio.

Combinações do intermetálico baseado no sistema Al-Ni é caracterizado por baixa densidade, alta resistência mecânica, boa resistência à oxidação e, para alguns deles, uma melhoria na resistência mecânica com temperatura crescente (GHOMASHCHI, 2001) porém, a desvantagem desses intermetálicos é baixa ductilidade a baixa temperatura. A constituição de ligas binárias de alumínio com níquel é bem conhecida; Consiste em duas soluções sólidas, (Al) e (Ni), e as fases intermetálicas  $AlNi_3$ ,  $AlNi$ ,  $Al_3Ni_2$ ,  $Al_3Ni$  e  $Al_3Ni_5$ . Mais adiante informações termodinâmicas dentro do sistema Al-Ni estão disponíveis no trabalho publicado por Chrifi-Alaoui, *et al.* (2004). Entre todas as fases metaestáveis do sistema Al-Ni, a mais rica em alumínio é  $Al_9Ni_2$ . Isto foi primeiro informado por Li e Kuo (1988), que reivindicou que é isoestrutural como o  $Al_9Co_2$ .

Pohla e Ryder (1997) discutem que as duas fases estão bem próximo relacionadas, mas não são idênticas. É bem conhecido que o bom controle das fases intermetálicas na microestrutura é necessário para atingir ligas com adequada ductilidade (KUMAR, 1990). Produtos do sistema Al-Ni são frágeis e inadequados para aplicações estruturais. A pesquisa é focalizada então para a obtenção de uma microestrutura com propriedades melhoradas. Ligas à base de alumínio, como as Al-Ni, são de grande importância científico-tecnológica, combinam alta resistência com baixa densidade. O diagrama de fases destes sistemas binários é bastante complexo, exibindo eutético bem como composições intermetálicas. Como a composição eutética da fase sólida está desestabilizada com relação à fase líquida, isso conduz a um ponto de fusão inferior ao dos seus elementos constitutivos. Após a solidificação unidirecional, a microestrutura de um eutético mostra uma característica estrutural lamelar, indicando uma tendência para a fase de separação (BRILLO, 2006).

A escolha do estudo de ligas do sistema Al-Ni está no fato do alumínio e o níquel serem amplamente utilizados como proteção de materiais além de seus respectivos minérios serem encontrados em abundância no estado do Pará. O alumínio apresenta boa resistência à corrosão, devido a possibilidade de passivação ao ar ou em imersão em solução (WANG *et al.*, 1998), enquanto que o níquel é utilizado principalmente na melhoria de resistência mecânica a altas temperaturas, resistência à corrosão e outras propriedades, para uma ampla faixa de ligas ferrosas e não-ferrosas. Outras propriedades que se destacam são: a condutividade térmica e elétrica, como também uma excelente propriedade magnética (GONZALEZ *et al.*, 2008). Sabe-se que entre o alumínio puro e suas ligas, o alumínio puro apresenta melhor resistência à corrosão, pois apresenta a formação de uma camada de óxido

de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), muito fina, transparente e extremamente aderente que confere essa característica ao evitar o prosseguimento da oxidação e, principalmente, a remoção dos óxidos, ou seja, o fenômeno conhecido como passivação. Essa alta resistência à corrosão pode ser diminuída pela introdução de elementos de liga, principalmente de elementos mais afastados do alumínio na tabela de potencial eletroquímico, como o cobre, por exemplo. Por outro lado, elementos mais próximos do alumínio nesta tabela, como o magnésio, prejudicam muito pouco a resistência à corrosão do alumínio. Por este motivo, as ligas Al-Mg são aquelas que apresentam a maior resistência à corrosão, inferior somente à do alumínio comercialmente puro e muito superior à das ligas Al-Cu, por exemplo (GOMES; BRESCIANI, 1987).

Graças a trabalhos e estudos já realizados, sabe-se que o controle das variáveis térmicas de solidificação definirá as características do produto final através da microestrutura obtida no material. O ponto de partida do processo de solidificação é a temperatura de início de vazamento e, subseqüentemente, as formas de transporte e dissipação da energia térmica a partir daquele instante. Se as condições operacionais de transferência de calor durante o processo se alterarem, as variáveis térmicas de solidificação variarão numa função direta. Essas variáveis térmicas são determinantes da estabilidade da interface sólido/líquido, e condicionam o arranjo microestrutural.

Estudos têm mostrado que as variáveis significativas para o controle da solidificação são: velocidade da solidificação ( $V_L$ ), gradiente térmico à frente da interface sólido/líquido ( $G_L$ ), taxa de resfriamento ( $\dot{T}$ ) e a concentração e redistribuição de soluto ( $C_o$ ), que se interconectam através do super-resfriamento constitucional (GARCIA, 2001). Essas variáveis podem ser correlacionadas com a microestrutura obtida com o uso de técnicas de metalografia.

As microestruturas com menores espaçamentos interdendríticos permitem uma distribuição mais homogênea de produtos segregados, de inclusões e de poros, que não puderam ser completamente eliminados antes da solidificação.

A literatura mostra que os espaçamentos celulares e dendríticos diminuem com o aumento da velocidade de solidificação e da taxa de resfriamento (HUNT, 1979; HUNT ; LU 1996; BOUCHARD; KIRKALDY, 1997). Portanto, sistemas de solidificação que favoreçam essas condições devem em princípio contribuir para a obtenção de produtos de melhor resistência mecânica. Constata-se na literatura uma escassez de trabalhos científicos que enfatizem a solidificação em condições transitórias de extração de calor, correlacionadas a

parâmetros das estruturas celulares e dendríticas. Nesse sentido, o Grupo Amazônico de Pesquisa Em Metalurgia e de Meio Ambiente – GAPEMM – UFPA, estabeleceu um programa de pesquisas teóricas e experimentais, no qual se insere o presente trabalho, com o objetivo de contribuir para a compreensão das interações entre as variáveis térmicas da solidificação transitória, o espaçamento microestrutural gerado e a resistência à corrosão.

## 1.2 OBJETIVOS E CONTRIBUIÇÕES

Tendo em vista a importância da correlação das propriedades de corrosão de uma peça com a morfologia estrutural, nos níveis microestrutural e as condições de solidificação, este trabalho objetiva desenvolver análises qualitativas e quantitativas da evolução da solidificação de ligas hipoeutéticas Al-Ni, estabelecendo correlações entre as variáveis térmicas do processo, características da microestrutura de solidificação e propriedades de corrosão. Dentro da composição do plano de trabalho, os objetivos a serem atingidos são:

- 1 - realização de experimentos de solidificação unidirecional vertical ascendente em condições transitórias de extração de calor e monitoramento das curvas de resfriamento, em ligas hipoeutéticas do sistema binário Al-Ni com teores de 1%; 1,4% e 1,8% de Ni (porcentagem em peso);
- 2 - determinação das variáveis térmicas de solidificação: tempos locais de solidificação ( $t_{SL}$ ) velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*: ( $V_L$ ), taxa de resfriamento junto à isoterma *liquidus*: ( $\dot{T}$ ) e gradiente térmico no líquido junto à isoterma *liquidus*: ( $G_L$ ) a partir dos registros térmicos experimentais;
- 3 - caracterizações experimentais das microestruturas resultantes e quantificação dos espaçamentos dendríticos secundários (EDS), por meio de técnicas metalográficas assim como analisar da influência do teor de soluto nos espaçamentos secundários para as ligas Al-Ni, solidificadas em regime transitório de extração de calor;
- 4 - correlacionar os resultados obtidos de EDS com variáveis térmicas tipo ( $V_L$ ) e ( $t_{SL}$ );
- 5 - determinar, experimentalmente, parâmetros de corrosão, mais especificamente, potenciais de corrosão, taxas de corrosão e potenciais de pite das amostras de ligas escolhidas para estudo, por intermédio dos ensaios de polarização potenciodinâmica e polarização cíclica, respectivamente.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 VARIÁVEIS TÉRMICAS DE SOLIDIFICAÇÃO

O fluxograma da Figura 2.1 apresenta uma seqüência dos principais fatores e eventos que interagem durante a solidificação de um metal, desde o líquido até o produto solidificado.

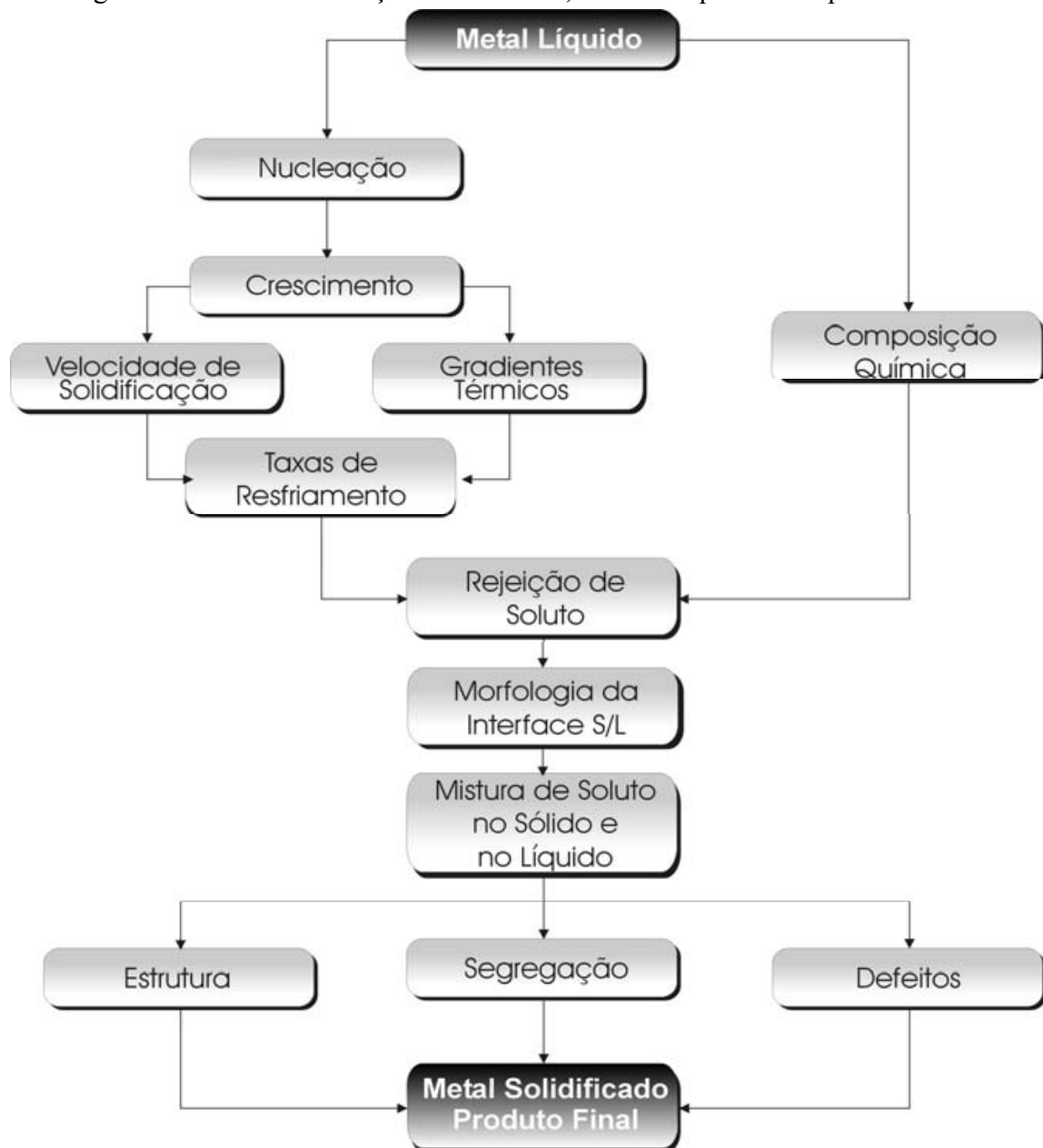


Figura 2.1 - Encadeamento de fatores e eventos durante a solidificação de um metal (GARCIA, 2001).



As características do material e o processo de solidificação influem significativamente na formação da macroestrutura, da microestrutura e de defeitos. No aspecto experimental, a técnica da solidificação unidirecional tem sido bastante utilizada em estudos de caracterização da macroestrutura, da microestrutura e de análise da segregação. Esses estudos podem ser divididos em duas categorias: aqueles que tratam da solidificação em condições estacionárias de fluxo de calor e os que abordam a solidificação em regime transitório. No primeiro caso, o gradiente de temperatura,  $G_L$ , e a velocidade de crescimento,  $V_L$ , são controlados independentemente e mantidos constantes ao longo do experimento, como nos experimentos com a técnica Bridgman/Stockbarger. Esta é uma técnica extremamente útil na determinação de relações quantitativas entre aspectos da microestrutura, já que permite analisar a influência de cada variável de forma independente.

No caso da solidificação em condições transitórias de fluxo de calor, tanto o gradiente de temperatura quanto a velocidade de solidificação variam livremente com o tempo e com a posição dentro do metal. Uma vez que esta classe de fluxo de calor inclui a maioria dos processos industriais que envolvem a solidificação, é de fundamental importância a avaliação teórica e experimental da influência das variáveis térmicas sobre os parâmetros da macroestrutura e da microestrutura para os diversos sistemas metálicos binários. Para tanto, diferentes aparatos experimentais são utilizados, de maneira que permitam mapear termicamente a solidificação, visando correlacionar as variáveis características da evolução do processo com parâmetros da estrutura obtida. No início da solidificação, uma fina camada de metal solidifica junto à parede do molde; porém, à medida que o processo avança, forma-se um espaço físico (*gap*) separando o metal e o molde, o que cria uma resistência térmica à passagem do calor em direção ao molde. O inverso dessa resistência é conhecido como coeficiente de transferência de calor metal/molde ( $h_i$ ). A determinação deste coeficiente pode ser realizada por diversos métodos: *i.* cinética de solidificação unidirecional controlada; *ii.* confronto de perfis térmicos teóricos/experimentais; *iii.* medidas de temperatura e vazão em moldes refrigerados; e *iv.* medidas de parâmetros da microestrutura de solidificação (GARCIA, 2001).

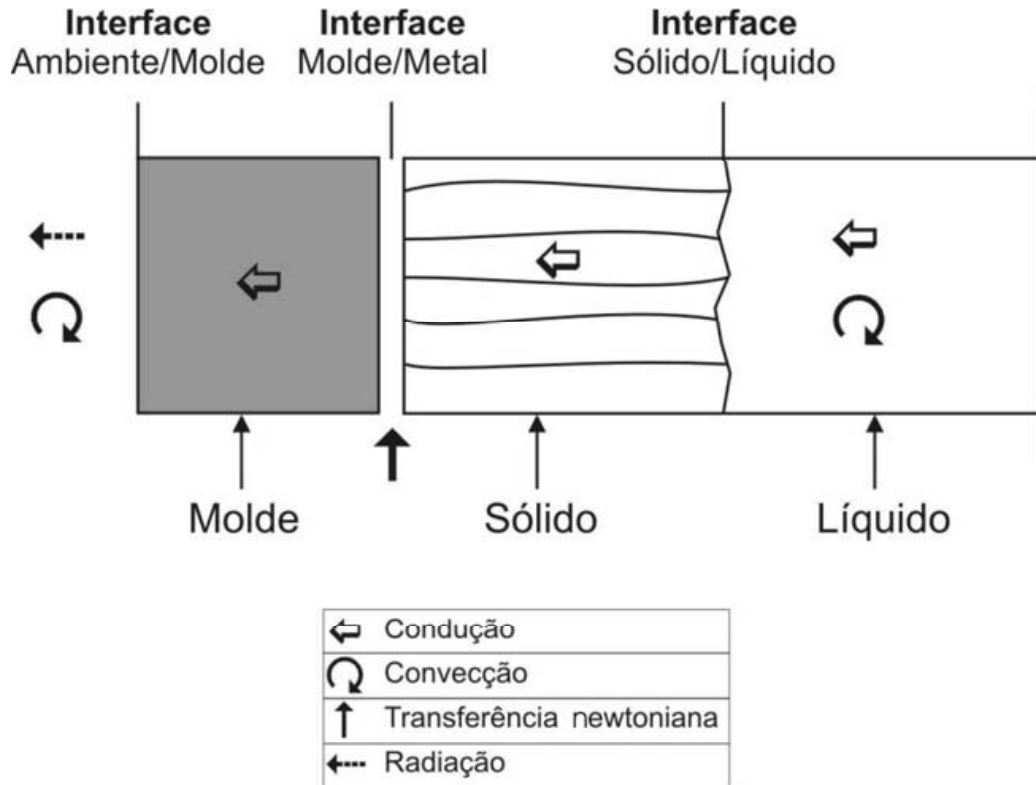


Figura 2.2 - Modos de transferência de calor atuantes no sistema metal/molde (GARCIA, 2001).

A Figura 2.2 apresenta os modos de transferência de calor que podem ocorrer ao longo da solidificação: condução térmica no metal e no molde, transferência newtoniana na interface metal/molde, convecção no metal líquido e na interface molde/ambiente e radiação térmica do molde para o ambiente.

Nas operações de fundição ou lingotamento, dependendo do tipo de molde utilizado, alguns desses modos de transferência de calor podem ser desprezados na análise da energia térmica transferida. Como exemplo, tem-se os moldes refrigerados, onde a sua temperatura externa é mantida constante pela ação do fluido de refrigeração e, no outro extremo, os moldes refratários, como os moldes de areia, que permitem a fundição de geometrias complexas a um baixo custo relativo, mas que não são bons absorvedores de calor.

A partir da caracterização dos perfis transitórios de  $h_i$  ao longo da solidificação, é possível a determinação das velocidades de deslocamento das isoterms *liquidus* e *solidus*, dos gradientes térmicos e das taxas de resfriamento ao longo do processo. Para tanto, além da determinação experimental, pode-se lançar mão de modelos analíticos e numéricos de solidificação, adequando-se a utilização de cada tipo à complexidade do sistema metal/molde e à precisão exigida nos cálculos (GOULART, 2005).

## 2.2 TIPOS DE DISPOSITIVOS PARA SOLIDIFICAÇÃO UNIDIRECIONAL TRANSITÓRIA

Entre os dispositivos de solidificação unidirecional transitória, podemos citar três tipos, estes são:

a) Solidificação unidirecional horizontal

No qual o processo de solidificação pode ser conduzido de duas maneiras distintas: na primeira, a partir do vazamento de metal líquido dentro de molde isolado termicamente, sendo o calor extraído somente por uma das paredes constituída de um bloco maciço metálico ou de uma câmara de refrigeração. Nesse caso, a turbulência do vazamento induz correntes de convecção forçada que levam algum tempo para se dissipar e agem com intensidades diferentes ao longo da secção do lingote. Num segundo caso, o processo é conduzido por um sistema semelhante ao primeiro, porém que permita fundir o metal em seu interior até que uma temperatura seja alcançada, a partir da qual se inicia a solidificação por refrigeração. Nessa situação garante-se, com a fusão do metal dentro do molde, uma maior estabilidade em relação ao movimento de metal líquido. Esse tipo de dispositivo de solidificação foi utilizado por Silva (2007) e Moutinho (2007).

b) Solidificação unidirecional vertical descendente

Neste dispositivo o metal é fundido e, quando a temperatura do metal líquido atinge um determinado valor, inicia-se a solidificação através do acionamento da água na câmara refrigerada localizada no topo do lingote. Nessas condições, a solidificação ocorre no mesmo sentido da ação da força da gravidade, com a força peso atuando no sentido de deslocar o lingote do contato com a base refrigerada. Isto proporciona, mais precocemente no processo, uma situação de maior resistência térmica à passagem de calor do lingote em direção ao fluido de refrigeração, quando comparada com a solidificação ascendente. Esse tipo de dispositivo experimental é importante exatamente para análises comparativas com a solidificação ascendente, permitindo a verificação da influência de correntes convectivas sobre a estrutura de solidificação, mostrando as diferenças entre ambas as configurações quando se solidificam ligas de mesma composição. Autores como Rosa (2004) e Spinelli (2005) efetuaram este tipo de comparação em seus trabalhos.

c) Solidificação unidirecional vertical ascendente

O dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente foi o tipo de dispositivo escolhido para a execução deste trabalho. Na Figura 2.3, apresenta-se um esquema do dispositivo de solidificação vertical ascendente, em que o metal é fundido e, quando a

temperatura do metal líquido atinge um determinado valor, inicia-se a solidificação através do acionamento da água de refrigeração na parte inferior do molde.

Um conjunto de termopares inseridos dentro do metal em diferentes posições a partir da base permite o registro da evolução térmica durante todo o processo, que será utilizado posteriormente para a determinação das variáveis térmicas da solidificação. Nesse tipo de dispositivo, a solidificação se processa em sentido contrário ao da ação da gravidade e, conseqüentemente, o próprio peso do lingote atua no sentido de favorecer o contato térmico com a base refrigerada.

Um aspecto típico desses três dispositivos experimentais citados anteriormente é que, durante o processo de solidificação, o soluto é rejeitado na frente de solidificação. Dependendo do par soluto/solvente, pode ocorrer a formação de um líquido interdendrítico mais denso que o restante do volume global de metal líquido. Na solidificação unidirecional vertical ascendente isso faz com que a solidificação se processe de forma completamente estável sob ponto de vista de movimentação do líquido. Como o perfil de temperaturas no líquido é crescente em direção ao topo do lingote, o líquido mais denso localiza-se junto à fronteira de transformação sólido/líquido, e não ocorrem correntes convectivas nem por diferenças de temperatura e nem por diferenças de concentração. Isso permite uma análise experimental e cálculos teóricos isentos deste complicador, já que a transferência de calor dentro do lingote é realizada essencialmente por condução térmica unidimensional (OSÓRIO, 2003; SIQUEIRA, 2002; ROCHA, 2003 A).

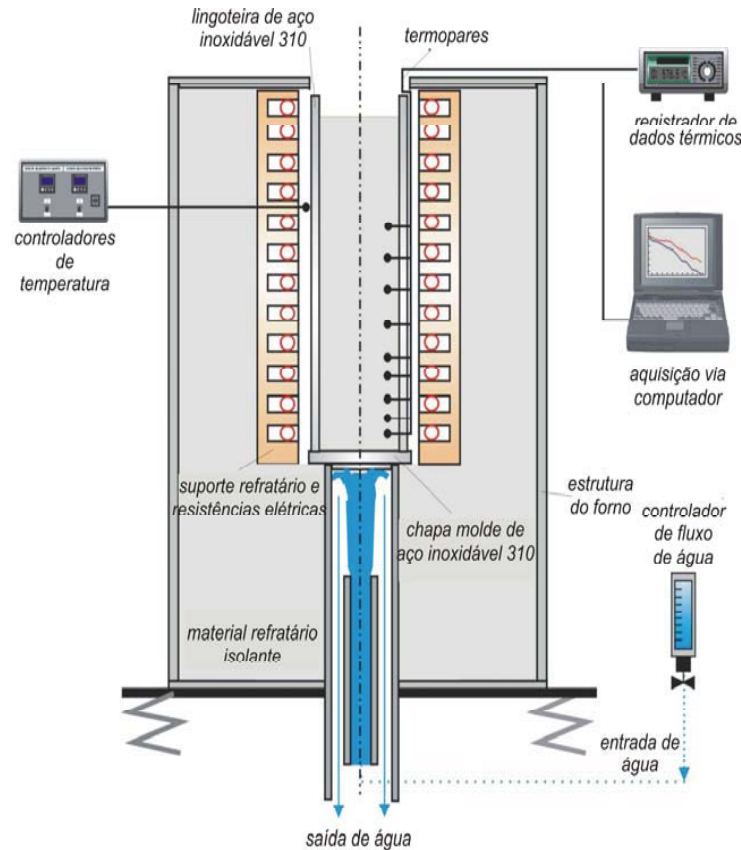


Figura 2.3 - Dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente (GOULART, 2005).

### 2.3 MICROESTRUTURAS

Os tipos de microestruturas presentes em uma liga estão fortemente relacionados com a evolução da forma da interface entre o sólido e o líquido (S/L) durante o processo de solidificação (GOULART, 2005).

Pode-se passar da forma plana dos metais puros para estruturas celulares e dendríticas em decorrência de alterações nos parâmetros térmicos do sistema metal/molde, durante a solidificação. 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 super-resfriamento constitucional. Dependendo do valor do SRC, a instabilidade causada na interface sólido/líquido dá origem a diferentes morfologias que, por ordem crescente desse valor, são denominadas por: planar, celular e dendrítica, conforme esquema apresentado na Figura 2.4.

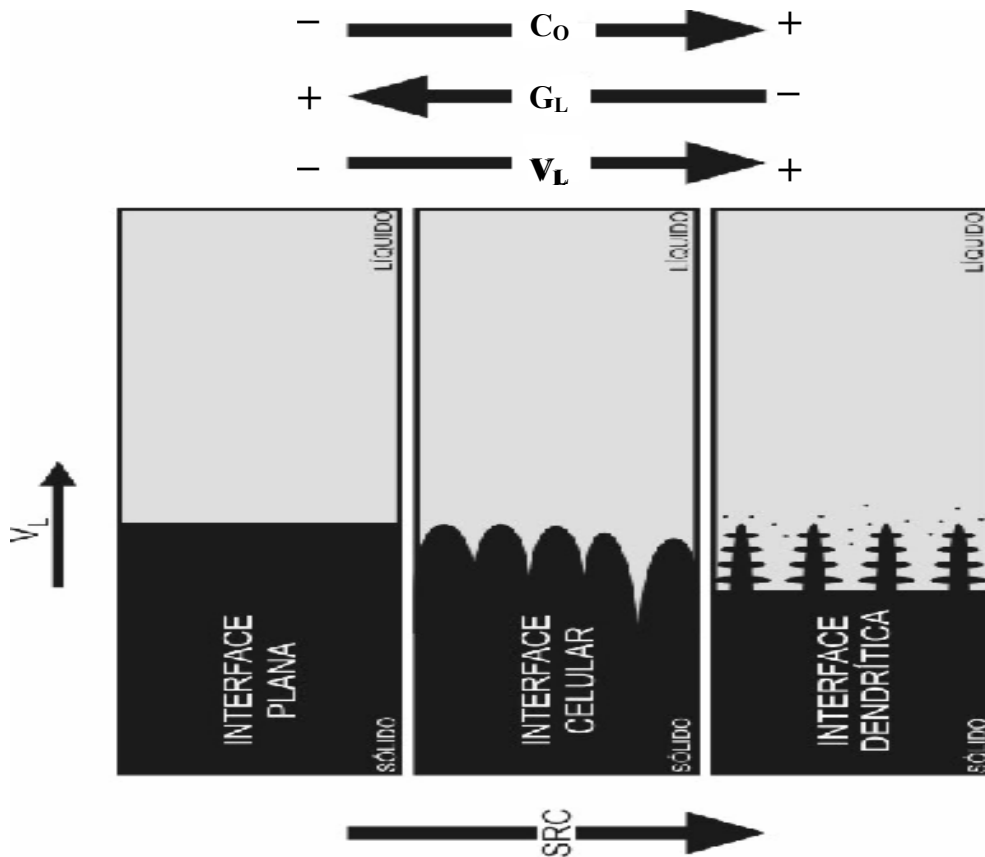


Figura 2.4 - Representações esquemáticas da atuação dos fatores de influência na formação das estruturas de solidificação: SRC – grau de super-resfriamento;  $G_L$  – gradiente térmico à frente da interface;  $V_L$  – velocidade da interface; e  $C_o$  – concentração de soluto.

Quando uma liga binária diluída é solidificada na presença de uma pequena quantidade de super-resfriamento constitucional, a interface sólido/líquido desenvolve, usualmente, uma morfologia celular. Isso é possível devido a esse super-resfriamento ser suficiente para iniciar o processo de instabilização da interface sólido/líquido, acarretando a formação de uma protuberância que se projeta a partir da interface no líquido super-resfriado, até um ponto em que o super-resfriamento seja apenas necessário para manter a força motriz do crescimento. Ao crescer, esta protuberância rejeita soluto e a sua 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.

Com o aumento do grau de super-resfriamento constitucional, ocorrem instabilidades de maior ordem e a estrutura celular de forma circular passa para dendrítica, na forma de cruz

de malta; com os ramos cristalográficos primários em direções cristalográficas próximas ao fluxo de calor e com a rejeição de soluto, aparecem os braços secundários em direções cristalográficas perpendiculares aos ramos primários (CHALMERS, 1968; FLEMINGS, 1974; KURZ; FISHER, 1992; GARCIA 2001; DING; TEWARI, 2002). As distâncias entre centros de células e de ramificações ou braços dendríticos são definidas como espaçamentos intercelulares e interdendríticos, que são utilizados para determinar os efeitos das variáveis de solidificação sobre a microestrutura formada, conforme apresenta a Figura 2.5.

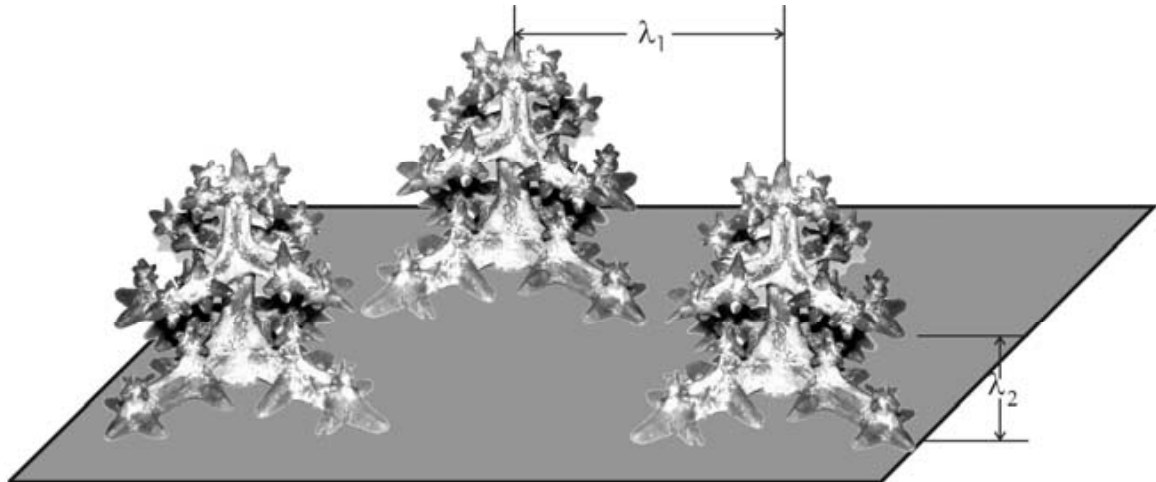


Figura 2.5 - Esquema representativo das ramificações interdendríticas primárias ( $\lambda_1$ ) e secundárias ( $\lambda_2$ ) (GOULART, 2005).

### 2.3.1 Leis de crescimento dendrítico

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 isothermas *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, 2005).

A variação de composição química que ocorre dentro dos limites dos contornos de grão, ou seja, entre ramificações celulares ou dendríticas, é conhecida como microsegregação e tem motivado investigações no sentido do desenvolvimento de ferramentas para sua quantificação (DONS, 1999; MARTORANO; CAPOCCHI, 2000A e 2000B). Entre os fatores que mais contribuem para a dificuldade de quantificação da microsegregação, podem-se citar: o modo de solidificação colunar ou equiaxial, a complexidade da morfologia das ramificações dendríticas, o efeito de diferentes solutos, o engrossamento e refusão de ramos dendríticos, o movimento de soluto no líquido e de retorno no sólido e a dependência do coeficiente de difusão com a concentração e a temperatura.

Para avaliar o perfil de concentração de soluto após a solidificação e, conseqüentemente, permitir a determinação do índice de microsegregação, faz-se uma varredura com uso de microsonda entre dois braços dendríticos primários adjacentes, passando por toda a região interdendrítica, ou através de um braço secundário para uma avaliação mais localizada (GARCIA, 2001). A evolução do perfil de soluto durante a solidificação na interface sólido/líquido é comumente abordada por modelos existentes na literatura como, por exemplo, a equação de Scheil.

A literatura mostra que esses modelos de não-equilíbrio conseguem fazer uma previsão bastante razoável do perfil de soluto para taxas moderadas de resfriamento. Por outro lado, têm sido observados alguns desvios para outras condições de solidificação (SU *et al.*, 1998).

Peças formadas com estruturas completamente dendríticas apresentam parâmetros estruturais denominados espaçamentos interdendríticos primários e secundários que, juntamente com produtos segregados, porosidade e contornos de grão, conforme representação esquemática da Figura 2.6, caracteriza um arranjo estrutural responsável pelas características mecânicas resultantes.



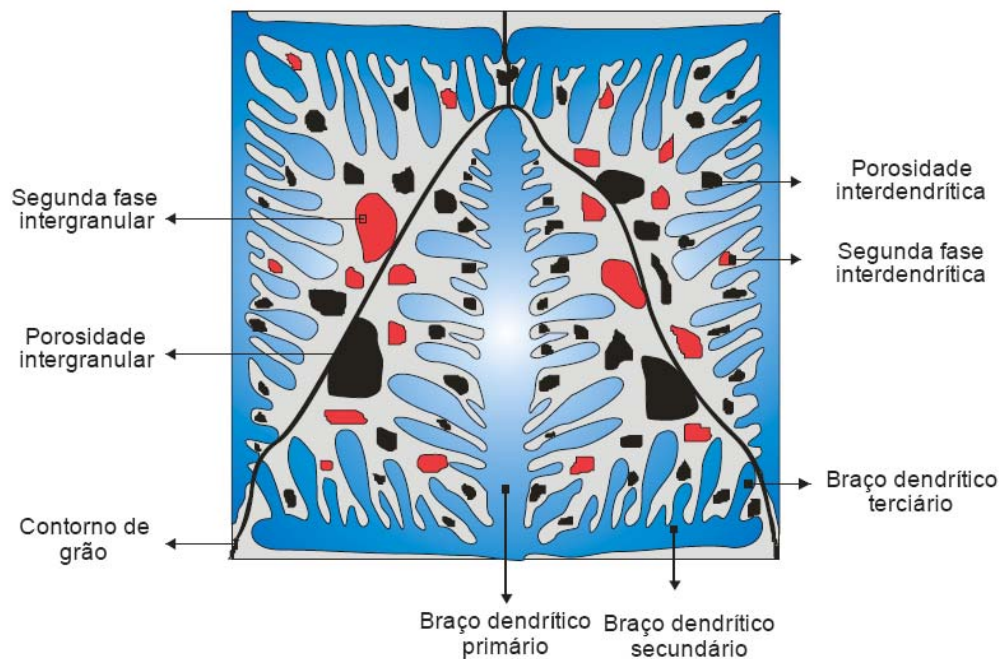


Figura 2.6 - Representação esquemática de microestrutura de fundidos (SANTOS, 2005).

Os espaçamentos dendríticos dependem das condições térmicas durante o processo de solidificação, daí a importância de se poder contar com uma forma quantitativa que permita expressar essa interdependência. A taxa de resfriamento pode ser correlacionada com as variáveis térmicas da solidificação, como velocidades de deslocamento de isothermas características ( $V_L$ ) 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 ( $h_i$ ) e molde/ambiente ( $h_{amb}$ ).

A literatura mostra que os espaçamentos dendríticos diminuem com o aumento da velocidade de solidificação e da taxa de resfriamento (GOULART, 2005). Dessa forma, sistemas de solidificação que favoreçam essas condições contribuem na obtenção de produtos de melhor resistência mecânica, e é por esse motivo que pesquisadores procuram desenvolver modelos matemáticos que permitam prever a microestrutura. Como exemplo, espaçamentos intercelulares e interdendríticos menores apresentam uma distribuição mais uniforme da segregação entre as ramificações celulares ou dendríticas, enquanto espaçamentos maiores podem exigir tratamentos térmicos específicos mais demorados e muito bem elaborados para a homogeneização da composição química. Como é fato conhecido que o tempo exigido à homogeneização em tratamentos térmicos é reduzido com a diminuição desses parâmetros microestruturais, é preferível a adoção de sistemas de solidificação com condições de resfriamento mais eficazes, que permitem a obtenção de materiais com espaçamentos

menores. Nesse sentido, é fundamental a determinação correta das condições que controlam o desenvolvimento desses espaçamentos durante a solidificação.

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 unidirecional. Modelos teóricos, fundamentados nesses sistemas de solidificação (OKAMOTO; KISHITAKE, 1975; HUNT, 1979; KURZ; FISHER, 1992; TRIVEDI *et al.*, 1984; HUNT; LU, 1996; BOUCHARD; KIRKALDY, 1997), desenvolvidos para examinar a influência das variáveis térmicas sobre os espaçamentos celulares e dendríticos primários e secundários. Para espaçamentos interdendríticos primários, somente os modelos de Hunt-Lu e Bouchard-Kirkaldy são elaborados para condições de solidificação em regime transitório de extração de calor; os demais são para regime estacionário. Esses estudos estabelecem relações entre parâmetros estruturais e as variáveis térmicas de solidificação na forma generalizada pela Equação (2.1):

$$\lambda_c, \lambda_1, \lambda_2 = C(G_L, V_L, \dot{T})^{-a} \quad (2.1)$$

em que  $C$  é uma constante que depende do tipo de liga e  $a$  é um expoente que tem sido determinado experimentalmente na literatura para uma série de ligas (HORWATH; MONDOLFO, 1962; COUTHARD; ELLIOTT, 1967; SPITTLE; LLOYD, 1979; MCCARTNEY; HUNT, 1981; BILLIA *et al.*, 1981; TUNCA; SMITH, 1988; KIRKALDY; LIU; KROUPA, 1995; DING *et al.*, 1996; BOUCHARD; KIRKALDY, 1997; RIOS; CARAM, 1997; LAPIN *et al.*, 1997; LEE *et al.*, 1998; LI *et al.*, 1998; LI; BECKERMANN, 1999; LIMA; GOLDENSTEIN, 2000; O'DELL; DING; TEWARI, 1999; LI; MORI; IWASAKI, 1999; ROCHA *et al.*, 2002 e 2003C; FENG *et al.*, 1999; ÇARDILI; GÜNDÜZ, 2000; GÜNDÜZ; ÇARDILI, 2002; DREVET *et al.*, 2000; QUARESMA *et al.*, 2000; HENGZHI; KINGGUO, 2001; OSÓRIO; GARCIA, 2002),  $\lambda_c$ ,  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ , são respectivamente, os espaçamentos celulares, dendríticos primários e secundários,  $G_L$  é o gradiente de temperatura frente à isoterma *liquidus*,  $V_L$  é a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* e  $\dot{T}$  é a taxa de resfriamento. A seguir são descritos alguns dos principais modelos teóricos para crescimento dendrítico secundário.

### 2.3.2 Espaços dendríticos secundários

Os espaçamentos secundários são normalmente correlacionados com o tempo local de solidificação  $t_{SL}$  (diferença entre o tempo de passagem da isoterma *liquidus* e o tempo de passagem da isoterma *solidus* por uma determinada posição), ou com a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*  $V_L$ .

A correlação entre EDS e  $t_{SL}$  deve refletir também a instabilidade dos espaçamentos dendríticos secundários ao longo do intervalo da liga. Essa instabilidade é ocasionada pela diminuição da energia de superfície do sistema metálico (FLEMINGS, 1974; KURZ; FISHER, 1992) que é responsável pelo aumento de EDS, causado pela diluição dos ramos secundários menores. Concomitantemente, ocorre o engrossamento dos ramos secundários maiores, motivo pelo qual é denominado fenômeno de engrossamento. Este comportamento está ilustrado na Figura 2.7.

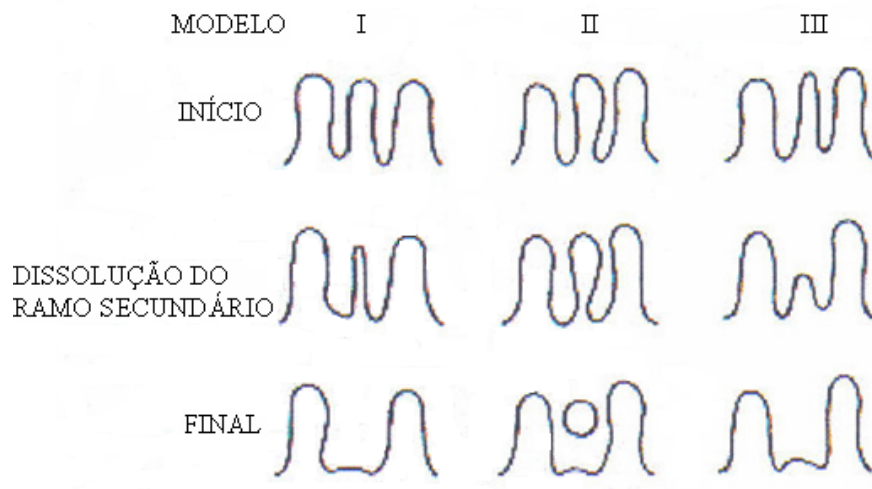


Figura 2.7 - Ilustração esquemática de processos alternativos de engrossamento dos braços dendríticos secundários (FLEMINGS, 1974; GARCIA, 2001).



Figura 2.8 - Esquema ilustrativo da formação das regiões ricas em soluto no fenômeno do coalescimento dos ramos dendríticos secundários (FLEMINGS, 1974; GARCIA, 2001).

A Figura 2.8 apresenta o esquema ilustrativo da formação das regiões ricas em soluto no fenômeno de coalescimento dos ramos dendríticos secundários. Da mesma forma como os espaçamentos dendríticos primários, os espaçamentos secundários são também influenciados fortemente pelas condições térmicas e constitucionais. A literatura mostra que os mesmos diminuem com o aumento da taxa de resfriamento ( $\dot{T}$ ) e aumentam com o aumento do tempo local de solidificação ( $t_{SL}$ ). Ao contrário do espaçamento primário, onde existem controvérsias, todos os relatos da literatura apontam o espaçamento secundário diminuindo com o aumento do teor de soluto. De maneira geral, pode-se quantificar o espaçamento dendrítico secundário pela Equação (2.2) e pela seguinte expressão:

$$\lambda_2 = C(t_{SL})^a. \quad (2.2)$$

Alguns modelos para crescimento dendrítico, aplicáveis tanto para solidificação em condições de regime transitório quanto estacionário, destacam-se na literatura:

a) Kirkwood

Kirkwood (1985) propõe um modelo simples, que inclui a análise do engrossamento dos braços interdendríticos secundários, baseado na dissolução desses braços a partir de suas terminações. Essa solução analítica é desenvolvida para condições estacionárias de fluxo de calor, mas é também aplicável a condições transitórias de fluxo de calor:

$$\lambda_2 = 5,0(Mt_{SL})^{\frac{1}{3}} \quad (2.3)$$

em que,

$$M = -\frac{\Gamma D}{(1 - K_o)m_L(C_E - C_o)} \ln\left(\frac{C_E}{C_o}\right) \quad (2.4)$$

b) Bouchard-Kirkaldy

Bouchard e Kirkaldy estabelecem uma expressão, dada por:

$$\lambda_2 = 2\pi a_2 \left[ \frac{4\sigma_{sl}}{C_o(1 - K_o)^2 L_V} \left(\frac{D_L}{V_L}\right)^2 \right]^{1/3} \quad (2.5)$$

em que  $L_V$  é o calor latente na base volumétrica e  $a_2$  é um fator de calibração que corrige as incertezas devido as simplificações da difusividade térmica e do engrossamento das ramificações secundárias, não previstos na formulação desse modelo, podendo variar de 4 até 11, conforme o sistema binário analisado, apresentado na Tabela 2.1 (BOUCHARD; KIRKALDY,1996) Esse modelo faz uma abordagem teórica apresentando como única variável do controle do crescimento secundário a velocidade de crescimento da ponta da dendrita, definida na equação do modelo por  $V_L$ .

Tabela 2.1- Ligas e respectivos fatores de calibração  $a_2$  (BOUCHARD; KIRKALDY,1995)

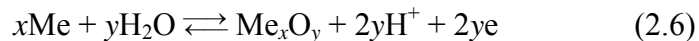
<b>Ligas</b>	<b>Fator de calibração (<math>a_2</math>)</b>
<b>Fe-C</b>	<b>6</b>
<b>Al-Si</b>	<b>9</b>
<b>Al-Ni</b>	<b>4</b>
<b>Al-Cu</b>	<b>5</b>
<b>Sn-Pb</b>	<b>5</b>

## 2.4 O FENÔMENO DA CORROSÃO

O termo corrosão tem derivação do latim “corrodere” (CABRAL; MANNHEIMER, 1979), que significa destruir gradativamente. De modo amplo, o fenômeno da corrosão pode ser entendido como a deterioração do material devido reações químicas e/ou eletroquímicas com o meio em que interage. Os meios de corrosão podem ser inúmeros, mas a incidência da corrosão em meio aquoso é maior. Como exemplo, cita-se a corrosão aquosa que tem a água como o principal solvente e ocorre por intermédio da condensação da umidade em uma superfície. De modo mais específico, o fenômeno corrosivo representa uma situação em que duas ou mais reações eletroquímicas diferentes ocorrem simultaneamente e de forma espontânea, sendo pelo menos uma de natureza *anódica* e outra *catódica*. A reação anódica de dissolução do metal fornece elétrons à reação catódica de redução, gerando uma carga elétrica transferida por unidade de tempo (SCULLY, 1975; EVANS, 1996). Para que a reação de dissolução do metal tenha prosseguimento é necessário que os elétrons produzidos sejam removidos, caso contrário ocorre equilíbrio eletroquímico. A reação de redução de hidrogênio

que ocorre simultaneamente só tem prosseguimento se receber elétrons. Assim, os elétrons produzidos pela reação de dissolução do metal são utilizados pela reação de redução do hidrogênio e simultaneamente as reações têm prosseguimento.

Segundo Wolynech (2003) uma importante reação anódica é a que conduz à passivação do metal, na qual se forma uma película de óxido protetora sobre o metal. Esta reação pode se manifestar em praticamente todos os metais e genericamente ela pode ser escrita como:



O óxido  $\text{Me}_x\text{O}_y$  forma-se diretamente sobre a superfície do metal (Me) e, para uma boa parte dos metais, ele produz uma fina película contínua, da ordem de 4 nm, aderente e protetora. Para alguns metais reativos, como por exemplo o alumínio, a presença dessa película é essencial para viabilizar a sua existência como material no meio ambiente natural. Se o alumínio e as suas ligas não formassem essa película, eles seriam rapidamente oxidados em sua totalidade, através de uma reação que pode chegar a ser explosiva provocada pelo calor gerado durante a reação. A seguir descreve-se o tipo de corrosão mais comum em metais passivados.

#### 2.4.1 Corrosão por pite

A *corrosão por pite*, é caracterizada por um ataque altamente localizado de metais que se apresentam passivados, tais como os aços inoxidáveis, as ligas de alumínio e as ligas de níquel, entre outros, somente ocorre num dado meio em potenciais de eletrodo iguais ou superiores a um determinado potencial, conhecido como *potencial de pite*,  $E_{\text{pite}}$ . Assim, esse potencial tem-se constituído num parâmetro básico na avaliação da resistência de um metal a esse tipo de ataque, bem como a dependência desse potencial para diversas variáveis do metal e do meio, tem sido extensivamente utilizada na investigação do mecanismo dessa forma de corrosão localizada.

O potencial de pite pode ser determinado por meio de várias técnicas de polarização eletroquímica distintas, sendo as mais comuns as que lançam mão da *técnica potenciocinética* ou *potenciodinâmica* e da *técnica potencioestática*.

## 2.4.2 Ensaios eletroquímicos

O desenvolvimento relativamente crescente de novos métodos de produção de componentes resistentes à corrosão requer testes que avaliem o desempenho dos materiais em um intervalo curto de tempo. Além disso, os testes acelerados de corrosão podem mascarar ou equivocar o real desempenho e resposta do material, devido à agressividade excessiva da solução. Citam-se, como exemplo, as ligas de alumínio, mais particularmente as ligas 2024 (Al-Cu-Mg), utilizadas na indústria aeronáutica, nas quais, devido à agressividade excessiva de íons de cloreto, pode-se mascarar o seu real desempenho (CONDE; DAMBORENEA, 1997). Embora os testes de *salt spray* apresentem boa correlação com os resultados reais, alguns pesquisadores consideram importante o uso das técnicas eletroquímicas devido à obtenção mais rápida das informações do comportamento contra corrosão do material em estudo (ALMEIDA *et al.*, 1998). Ultimamente, as técnicas eletroquímicas têm sido mais utilizadas para avaliação do desempenho dos materiais frente ao fenômeno corrosivo (MURAI *et al.*, 1996; CONDE; DAMBORENEA, 1997; ALMEIDA *et al.*, 1998; MAGAINO *et al.*, 1999; SILVA, 2000; BESERRA, 2001; ANTONÑO-LOPEZ *et al.*, 2002; OSÓRIO, 2004).

### 2.4.2.1 Ensaio de polarização

Os fenômenos de polarização promovem a aproximação dos potenciais das áreas anódicas e catódicas e produzem aumento na resistência ôhmica do circuito, limitando a velocidade do processo corrosivo (SANTOS, 2005). Graças à existência destes fenômenos as taxas de corrosão observadas na prática são substancialmente inferiores àquelas que ocorreriam caso as pilhas de corrosão funcionassem ativamente em todas as condições dos processos corrosivos. Quando as reações de corrosão são controladas predominantemente por polarização nas áreas anódicas diz-se que a reação de corrosão é controlada anodicamente e que o eletrodo está sob o efeito de uma polarização anódica. Quando as reações de corrosão são controladas predominantemente por polarização nas áreas catódicas diz-se que a reação é controlada catodicamente e que o eletrodo está sob o efeito de uma polarização catódica. Quando é controlada pelo aumento de resistência de contato das áreas anódicas e catódicas

diz-se que a reação é controlada ohmicamente. De modo geral tem-se um controle misto das reações de corrosão.

Pode-se dizer que a carga elétrica transferida na unidade de tempo da reação anódica é igual a carga elétrica absorvida na unidade de tempo pela reação catódica e isso só é possível se a densidade de corrente anódica ( $i_c$ ) da redução do hidrogênio for igual a densidade de corrente anódica ( $i_a$ ) de dissolução do metal. Para tanto, o sistema assumirá um potencial de eletrodo intermediário entre os dois potenciais de equilíbrio, designado potencial misto e no caso do fenômeno corrosivo é chamado de *potencial de corrosão* ( $E^*$ ) (SANTOS, 2005). Graficamente isso corresponde à intersecção da curva anódica do metal e catódica do hidrogênio ou oxigênio, que corresponderá a uma densidade de corrente de corrosão (taxa de corrosão ou velocidade de corrosão), em que  $i^* = i_a = i_c$ , como pode ser observado na Figura 2.9.

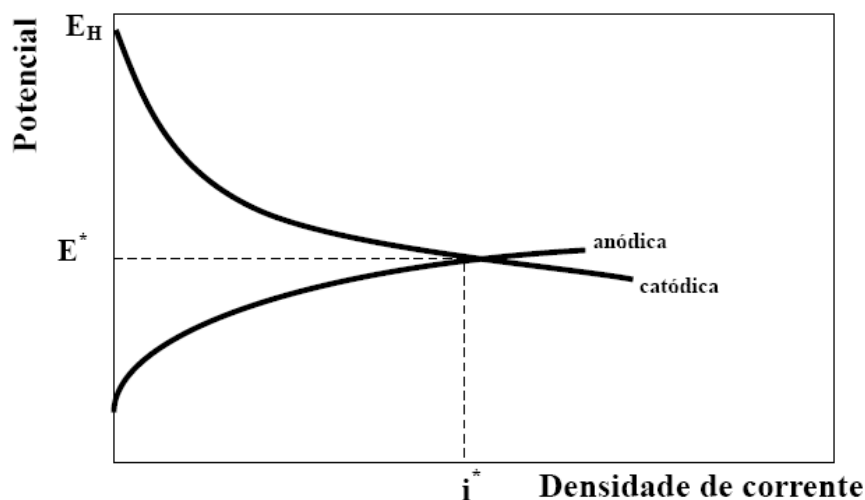


Figura 2.9 - Representação esquemática das curvas de polarização anódica e catódica, evidenciando o potencial de corrosão ( $E^*$ ) e a densidade de corrente de corrosão ( $i^*$ )(WOLYNEC, 2003).

Esta representação esquemática corresponde a uma reação de corrosão em solução desaerada, porém poderão existir casos em que a reação catódica é a reação de redução do oxigênio. Nesse caso, a solução é aerada e a taxa de corrosão dependerá da velocidade com que o oxigênio é transportado até a superfície do metal (GENTIL, 1996).

A velocidade com que se processa a corrosão é dada pela massa de material desgastado, em uma certa área, durante um certo tempo, ou seja, pela taxa de corrosão. Representa-se a taxa de corrosão como função da massa desgastada por unidade de área na unidade de tempo. A massa deteriorada pode ser calculada pela equação de Faraday. A conversão da taxa de corrosão obtida pelas técnicas eletroquímicas em unidades de densidade de corrente, normalmente em  $A/cm^2$  ou suas sub-unidades,  $mA/cm^2$  e  $\mu A/cm^2$ . Para unidades



de profundidade de penetração por unidade de tempo, mm/ano ou mg/dm<sup>2</sup> por dia (mdd), é empregada a norma ASTM G 102. Segundo Santos (2005), um exemplo para a conversão da taxa de corrosão medida na unidade de  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  em mm/ano, pode utilizar-se da relação dada pela Equação 2.7:

$$TC = \frac{K I_{corr} EW}{\rho} \quad (2.7)$$

em que:

TC = taxa de corrosão em mm/ano;

$I_{Corr}$  = densidade de corrente de corrosão em  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ;

$K = 3,27 \cdot 10^{-3}$  mm g/  $\mu\text{A}$  cm ano;

$EW$  = massa equivalente (massa atômica do elemento primário da liga dividido pelo número de elétrons envolvidos no processo de oxidação); e

$\rho$  = massa específica do material em g/cm<sup>3</sup>.

Um metal que sofre corrosão em uma determinada solução (meio aquoso), admitindo-se uma solução desaerada com elevada condutividade de modo que possam ser desprezados os efeitos de uma eventual queda ôhmica, apresenta para cada uma das reações um potencial de equilíbrio característico, designado como potencial de corrosão (WOLYNEC, 2003; GENTIL, 1996). Esse potencial é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental e seu conhecimento pode fornecer informações valiosas, tanto em aplicações práticas de técnicas de proteção contra corrosão, quanto nas investigações de processos corrosivos (SANTOS, 2005). Como se trata de um potencial assumido pelo metal, é suficiente proceder à medida direta desse potencial com relação a um eletrodo de referência (calomelano, prata-cloreto de prata e cobre-sulfato de cobre).

Para que ocorra corrosão é necessário que o potencial de equilíbrio da reação catódica seja maior que o da anódica. Assim o valor da *tendência à corrosão* ( $\epsilon$ ) é a diferença entre o potencial de equilíbrio da reação catódica ( $E_c$ ) e anódica ( $E_a$ ) (WOLYNEC, 2003). O valor de tendência à corrosão é utilizado na previsão da possibilidade termodinâmica de ocorrência de corrosão.

Assim:

- se  $\epsilon \leq 0$ , não ocorre corrosão; e
- se  $\epsilon > 0$ , existe a possibilidade da ocorrência do fenômeno corrosivo.

Salienta-se que a última condição não assegura a ocorrência da corrosão, mas apenas a possibilidade, uma vez que metais que se encontram passivados, praticamente não sofrem corrosão.

#### 2.4.2.2 Curvas de polarização experimentais

Conhecendo-se as curvas de polarização das reações envolvidas no processo corrosivo, pode-se calcular o valor do potencial e da taxa de corrosão. Entretanto, o método mais conveniente de fazê-lo, consiste em utilizar inicialmente a solução gráfica a partir do diagrama mono logarítmico  $E = f(\log i)$ . Para o levantamento das curvas de polarização, no intuito da determinação do potencial e taxa de corrosão de um determinado material, normalmente as amostras são preparadas para um ensaio que determina o comportamento eletroquímico dessas amostras. Nesse caso, não se consegue manter um controle desse potencial. Um controle adequado do potencial de eletrodo é conseguido com um potenciostato (ROOYEN, 1979). Com o auxílio desse equipamento eletrônico mede-se a corrente de polarização como função do potencial, obtendo-se as curvas de polarização experimentais, que representam a relação entre o potencial de eletrodo aplicado e a correspondente corrente medida no potenciostato. A polarização de um eletrodo por meio de um potenciostato conduz ao levantamento de uma curva de polarização, que não é mais representativa da polarização de uma única reação, mas sim do efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente sobre o eletrodo.

Se o potencial aplicado for igual ao potencial de corrosão  $E^*$ , nenhuma corrente será detectada pelo potenciostato, pois nesse potencial a corrente anódica é totalmente neutralizada pela corrente catódica. Contudo, num potencial anódico ( $E_a$ ) maior que  $E^*$ , a densidade de corrente anódica ( $i_a$ ) supera em magnitude o valor da corrente catódica ( $i_c$ ) e nesse caso, o potenciostato supre e registra a diferença:

$$\Delta i_a = i_a - i_c > 0 \quad (2.8)$$

De forma análoga, num potencial catódico ( $E_c$ ) menor que  $E^*$ , a densidade de corrente catódica ( $i_c$ ) supera em magnitude o valor da corrente anódica ( $i_a$ ) e nesse caso o potenciostato supre e registra a diferença:

$$\Delta i_c = i_c - i_a > 0 \quad (2.9)$$

Estendendo esse procedimento a uma faixa de potenciais, pode-se traçar um gráfico de  $E$  em função de  $\Delta i$ . As curvas de polarização podem ser levantadas a partir das técnicas potenciodinâmica e os potenciais e taxas de corrosão ser levantado por extrapolação das retas de Tafel, as técnicas potenciodinâmicas consistem em uma análise de voltametria de dissolução anódica, utilizando-se um eletrólito, mais usualmente uma solução de cloreto de sódio, por exemplo, solução 3,5 %NaCl e um potenciostato que registra os sinais elétricos gerados no ensaio devido à transferência de cargas. Na Figura 2.10, observa-se uma ilustração esquemática do arranjo experimental para o levantamento dessas curvas. No arranjo utiliza-se de um eletrodo de referência de calomelano (ER), localizado dentro de um capilar de Luggin, um eletrodo de trabalho (ET), sendo a amostra e um contra-eletródo (CE), constituído de placa fina de Platina.

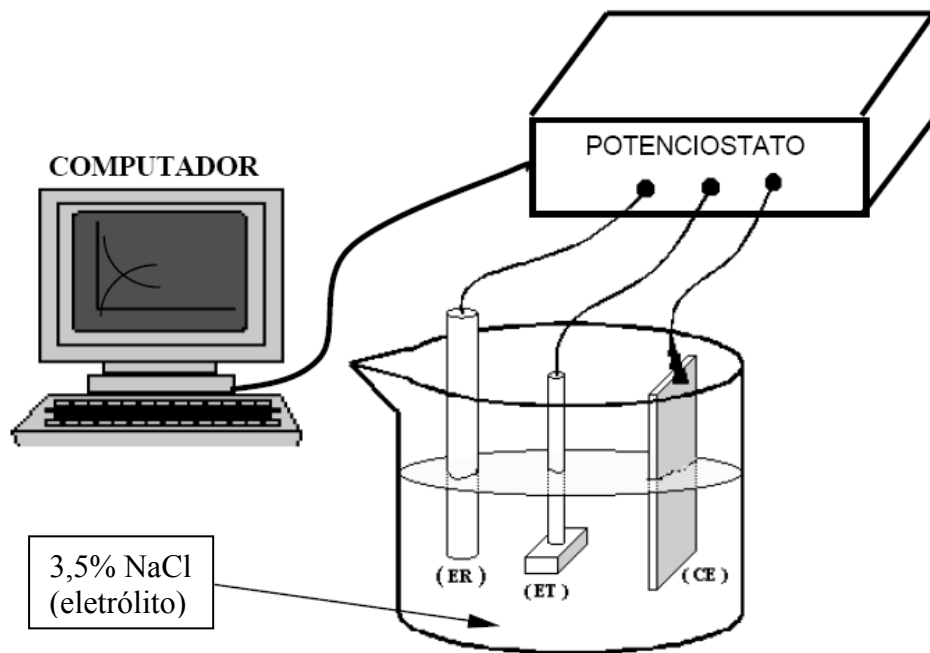


Figura 2.10 - Arranjo esquemático para levantamento de curvas de polarização, onde ER é o eletrodo de referência, ET é o eletrodo de trabalho (amostra) e CE é o contra-eletródo (Platina), mergulhados em solução de 3,5% NaCl (SANTOS, 2005).

Esse ensaio traz informações que, a partir de uma análise qualitativa e comparativa entre duas ou mais distintas curvas de matérias em condições diferentes, permite averiguar aquele que possui um comportamento mais nobre ou ativo, apresentando uma melhor ou pior resposta ao fenômeno de corrosão. Pode-se ainda determinar quantitativamente os valores do potencial e densidade de corrente de corrosão (taxa de corrosão). Como exemplo, observa-se na Figura 2.11 que o material correspondente à curva C apresenta um comportamento mais

nobre em relação às curvas A e B e também exibe uma menor taxa de corrosão, além de um potencial mais nobre.

Quanto às curvas A e B, observa-se que apesar da curva A apresentar um potencial mais ativo em relação à curva B, ela exibe uma menor taxa de corrosão. Seguramente pode-se afirmar que os elementos correspondentes às curvas A e B podem funcionar como uma proteção catódica ao elemento da curva C.

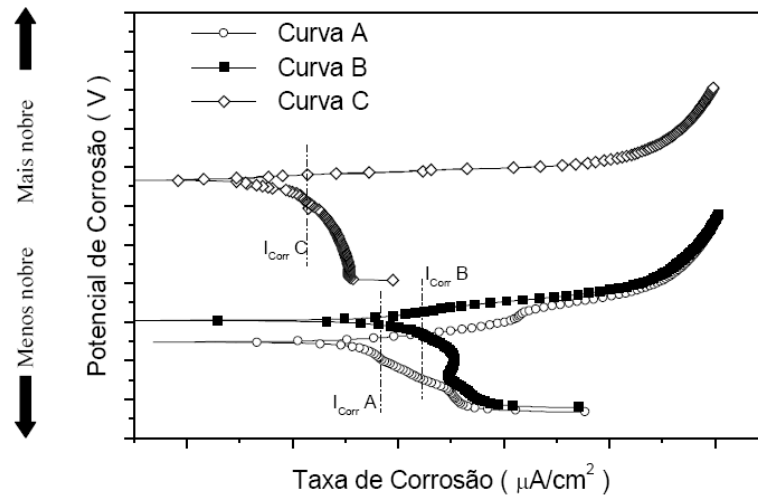


Figura 2.11 - Curvas de polarização esquemáticas de três elementos, exibindo o comportamento mais nobre (curva C) e o mais ativo (curva B) (SANTOS, 2005).

A seguir têm-se uma descrição mais detalhada das técnicas potenciocinéticas ou potenciodinâmicas.

#### 2.4.2.3 Técnica potenciocinética ou potenciodinâmica

Na técnica potenciocinética ou potenciodinâmica efetua-se o levantamento da curva de polarização conforme descrito no tópico anterior, a partir de um certo potencial (em geral a partir do potencial de corrosão  $E^*$ ) e com uma velocidade de varrimento padronizada. Por se tratar de metal passivo, como é o caso do alumínio, a densidade de corrente é inicialmente bastante pequena (da ordem de  $10^{-6}$  a  $10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>) e a mesma varia muito pouco com o aumento do potencial. Quando se atinge o potencial de pite, ocorre um brusco aumento no valor da densidade de corrente, conforme ilustrado na figura 2.12 (WOLYNEC, 2003).

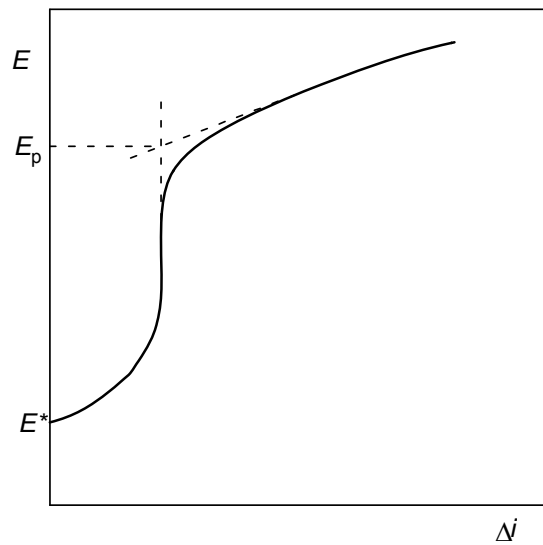


Figura 2.12 - Curva de polarização típica obtida por meio da técnica potenciocinética ou potenciodinâmica para a determinação do potencial de pite  $E_{\text{pite}}$  (WOLYNEC, 2003).

O potencial de pite é normalmente considerado como sendo a intersecção da reta definida pela curva antes do aumento brusco da densidade de corrente com a reta definida pela curva após esse aumento.

Devido à sua simplicidade, esta técnica tem sido a preferida na determinação do potencial de pite. Contudo, em alguns casos, mesmo ocorrendo a corrosão por pite, não se observa o aumento brusco da densidade de corrente, conforme ilustrado na figura 2.12, o que torna a determinação desse potencial extremamente difícil ou mesmo impossível. Nesses casos, tem-se em geral um contínuo, porém não brusco aumento da densidade de corrente desde o potencial em que se iniciou o levantamento da curva de polarização até o provável potencial de pite. Além disso, tem-se argumentado também que, devido à inércia do processo de varrimento de potencial, o potencial de pite medido por esse método é normalmente maior do que o seu valor verdadeiro (WOLYNEC, 2003).

#### 2.4.2.4 Técnica potenciodinâmica cíclica

A técnica potenciodinâmica é frequentemente estendida para a técnica de polarização potenciodinâmica cíclica, pela qual, além do potencial de pite  $E_{\text{pite}}$ , pode também ser determinado o potencial de proteção,  $E_{\text{prot}}$ . Os procedimentos dessa técnica estão especificados na norma ASTM G61 (1993). Essa técnica consiste inicialmente no mesmo procedimento ao

descrito acima e quando a densidade de corrente, após o aumento brusco, atinge um determinado valor, faz-se a reversão da direção de varrimento do potencial. Com isso, a densidade de corrente em geral volta a diminuir e o varrimento na direção catódica é continuado até a curva descendente cruzar com a curva ascendente (obtida durante o varrimento inicial na direção anódica), ou até passar a assumir valores negativos.

O potencial de proteção  $E_{\text{prot}}$  corresponde ao potencial em que a curva descendente cruza o eixo dos potenciais de eletrodo (WOLYNEC, 2003).

A figura 2.13 mostra um esquema representativo de curva de polarização potenciodinâmica cíclica.

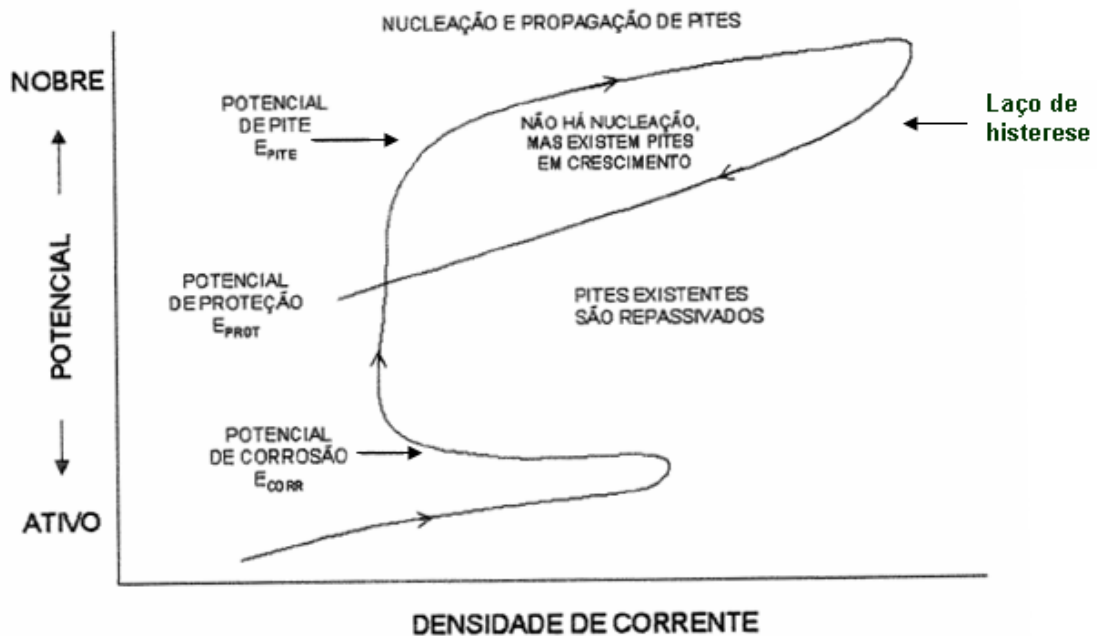


Figura 2.13 - Representação esquemática de uma curva de polarização potenciodinâmica cíclica (CAHOO *et al.*, 1975).

Na Figura 2.13 têm-se uma representação esquemática de uma curva de polarização potenciodinâmica cíclica ilustrando o potencial crítico de pite ( $E_{\text{pite}}$ ), o potencial de proteção ( $E_{\text{prot}}$ ) e o potencial de corrosão.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento experimental é representado pelo fluxograma apresentado na Figura 3.1

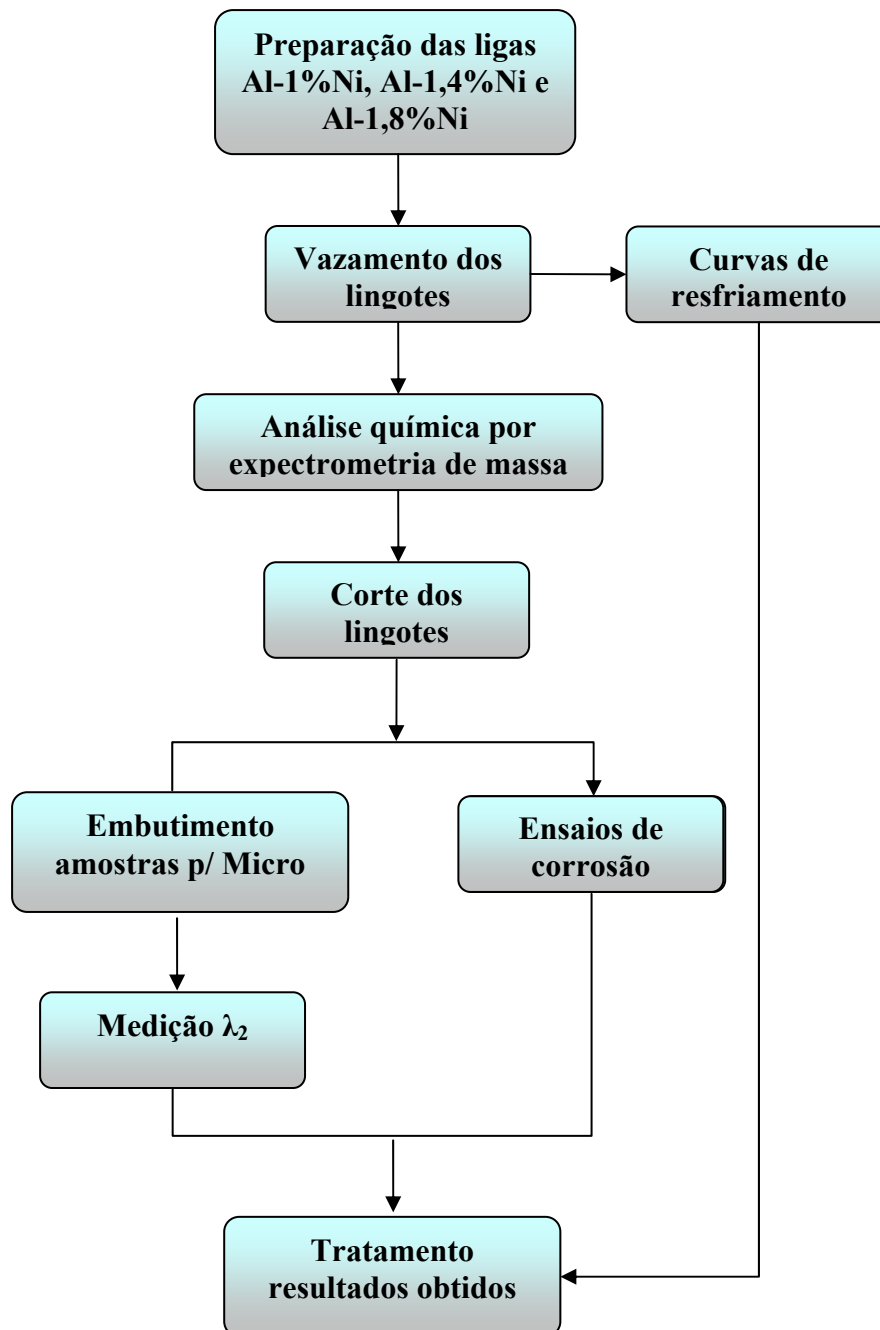


Figura 3.1 - Fluxograma do procedimento experimental

Na seqüência, descrevem-se as etapas da análise experimental deste trabalho:

1. obtenção das ligas do sistema binário Al-Ni na forma de lingotes solidificados unidirecionalmente;
2. registro das curvas de resfriamento das ligas;
3. determinação das variáveis térmicas da solidificação: tempo de passagem da isoterma *liquidus* e *solidus* por posições específicas e tempo local de solidificação ( $t_{SL}$ ), velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*: ( $V_L$ ), taxa de resfriamento junto à isoterma *liquidus*: ( $\dot{T}$ ) e gradiente térmico no líquido junto à isoterma *liquidus*: ( $G_L$ ) a partir dos registros térmicos experimentais;
4. análise da microestrutura e medição dos espaçamentos dendríticos secundários (EDS ou  $\lambda_2$ ) e determinação das equações experimentais de ( $\lambda_2$ ) = f (posição);
5. determinação das curvas de polarização potenciodinâmica e polarização potenciodinâmica cíclica das ligas determinação das taxas de corrosão para as ligas em estudo.

Para o desenvolvimento das etapas citadas, utilizaram-se equipamentos e materiais descritos a seguir.



### 3.1 EQUIPAMENTOS E MATERIAIS UTILIZADOS

Nas fases de fusão e solidificação do material, elaboradas no Laboratório de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Pará, foram utilizados os seguintes equipamentos e materiais:

- Forno de Mufla: O material foi fundido num Forno Tipo Mufla, marca Brasimet, de temperatura máxima 1300°C, com interior revestido por placas refratárias e equipado com controle de temperatura.
- Cadinhos: Foram utilizados cadinhos de carbetto de silício, marca Salamander, modelo AS6, protegidos internamente com uma solução aquosa de alumina, para evitar a retenção do material solidificado no interior dos mesmos.
- Lingoteira: Confeccionada em aço inoxidável 310, apresenta uma região interna cônica, com diâmetro maior de 42 mm, diâmetro menor de 40 mm e altura de 150 mm.
- Chapa molde: Fabricada em aço 1020, apresenta em sua base, a qual será a responsável pela extração de calor do metal líquido, uma espessura de 3 mm.
- Câmara de aço para contenção de argônio: confeccionada em aço inoxidável 310, é acoplada à lingoteira, para auxiliar no processo de solidificação, favorecendo a retirada do hidrogênio e minimizando o aparecimento de porosidades.
- Termopares tipo K: Estes sensores são classificados por letras pela I.S.A. (Instrument Society of America) e sua adoção como padrão americano deu-se através da norma ANSI C96 – 1994. Foram usados neste trabalho termopares do tipo K, com diâmetro da bainha de aço inoxidável de 1,5 mm.
- Sistema de aquisição de dados para registro dos perfis térmicos, marca ALMEMO modelo 2290-8 AMR, que apresenta uma configuração que permite a leitura e aquisição direta dos dados de temperatura, através de cinco canais de entrada e dois de saída, fato que possibilita o monitoramento das temperaturas em diferentes posições do metal.
- O AMR-Software, marca ALMEMO Data-Control: É o software usado para fazer o monitoramento, registro e armazenamento de todos os dados obtidos durante o experimento.
- Forno de Solidificação Unidirecional Vertical Ascendente: Utilizado para a obtenção de lingotes solidificados unidirecionalmente. Permite obter diferentes níveis de superaquecimento no metal líquido, sendo utilizado para obtenção dos perfis térmicos e do lingote resultante. Apresenta um bom isolamento térmico para evitar perdas de calor pelas

laterais e impedir a possibilidade de nucleação de cristais nas paredes e à frente da interface de crescimento.

- Controlador de temperatura: Empregado para o controle e monitoramento da temperatura interna no forno de solidificação unidirecional, marca QUIMIS, modelo LDI-K 1200.
- Régua de precisão para medir a posição dos termopares em relação à chapa molde.
- Prensa manual: Utilizada para retirar os lingotes da lingoteira
- Serra: Empregada para cortar os metais, uma serra de fita, marca Fanho.
- Ferramenta rotativa de alta velocidade, da marca Dremel, modelo MultiPro 395CT: para efetuar os cortes mais precisos na preparação dos corpos de prova.
- Lixas: Lixas d'água para metais de granulometrias diversas (80, 100, 220, 320, 400, 600, 1200).
- Politrizes: Utilizou-se uma politriz manual e uma rotativa na preparação dos lingotes para o ataque químico.
- Panos para polimento
- Alumina Líquida 1003-0,3 $\mu$ m marca Fortel
- Computadores: Usaram-se os computadores à disposição do GAPEMM, sob diversas configurações, para monitorar o processo de solidificação, efetuar os cálculos referentes e imprimir os resultados.
- Equipamentos de Proteção Individual: Avental, luvas e perneiras de raspa de couro, gorro de pano, óculos e máscaras verdes, máscaras contra gases.
- Balança: É do tipo eletrônico, marca Bioprecisa, modelo JA 3003N, apresenta elevada precisão (0,01g), sendo utilizada para pesagem do material: Al e Ni.
- Haste de aço inoxidável: pintada com solução aquosa de alumina para evitar a contaminação da mesma. Utilizada para homogeneização do metal fundido.
- Garra metálica: para manuseio dos cadinhos, quando do vazamento.
- Tenaz: para manuseio de material à alta temperatura.

### 3.2 ELABORAÇÃO DAS LIGAS EM ESTUDO

Para a obtenção das ligas estudadas neste trabalho foram utilizados alumínio (Al) e níquel (Ni) comercialmente puros, com cerca de 99,73% de pureza para o alumínio e 99,8% para o níquel, atestado através de caracterização química feita em um espectrômetro de massa, disponibilizado pela Alubar Cabos S.A., localizada na cidade de Barcarena, Pará. O espectrômetro encontra-se conectado a um computador e através deste, utilizando-se de um software adequado, fornece a composição química do material. Na Tabela 3.1 tem-se as referidas composições:

Tabela 3.1 - Composições químicas dos materiais.

Composição (% em peso)						
Metais	S	Fe	O	Ni	Al	Outros
Níquel	0,001	0,01	0,15	99,8	-	-
Alumínio	-	0,175	-	0,0197	99,73	0,06196

A Figura 3.2 apresenta o diagrama de equilíbrio parcial do sistema Al-Ni. O diagrama foi gerado através do software para cálculos termodinâmicos Thermo-Calc for windows versão DEMO.

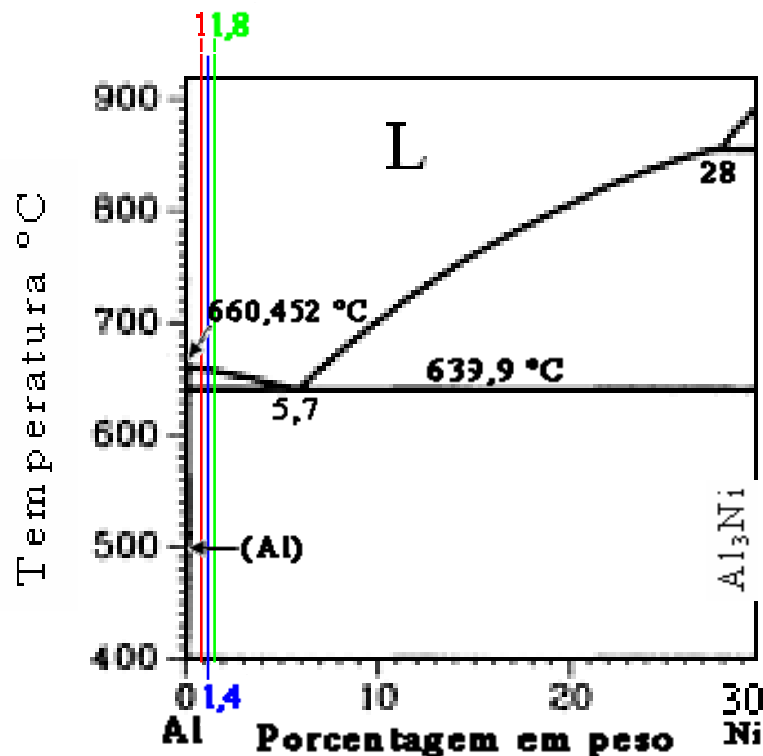


Figura 3.2 - Diagrama de equilíbrio parcial do sistema Al-Ni obtido pelo software comercial Thermo - Calc

A Figura 3.3 mostra a linha *liquidus* gerada através da utilização do software ThermoCalc. Dessa forma, foram adotadas as temperaturas *liquidus* 659,48°C, 658,62°C e 657,94°C respectivamente para as ligas Al-1%Ni, Al-1,4%Ni e Al-1,8%Ni.

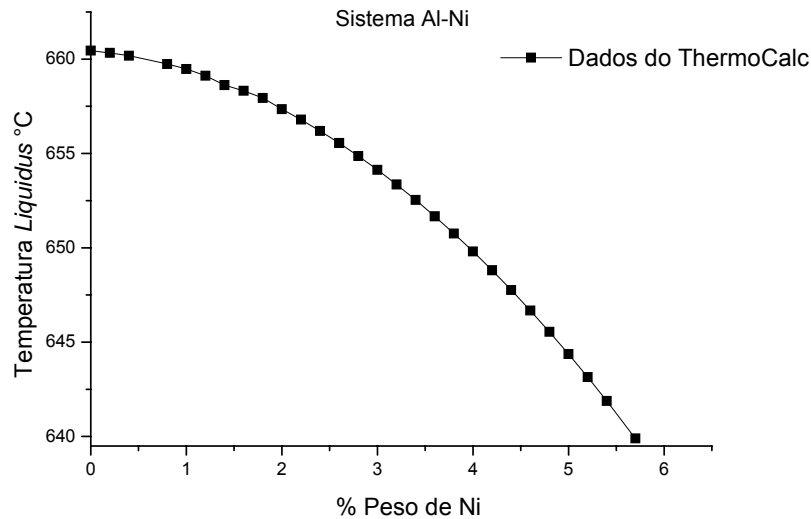


Figura 3.3 - Temperaturas liquidus em função do teor de Ni na liga (fornecida pelo software comercial ThermoCalc).

### 3.3 DESCRIÇÃO DO DISPOSITIVO DE SOLIDIFICAÇÃO UNIDIRECIONAL VERTICAL ASCENDENTE

Este dispositivo é composto por uma lingoteira de aço inoxidável AISI 310 com diâmetro interno maior de 42mm, diâmetro interno menor de 40mm, altura de 150mm e espessura de 8mm, introduzida em seu interior para receber o metal líquido e permitir a solidificação em seu centro. A extração de calor é realizada pela base da lingoteira através da chapa molde refrigerada à água. A Figura 3.4 mostra a lingoteira de aço inoxidável e a chapa molde de aço carbono utilizada.

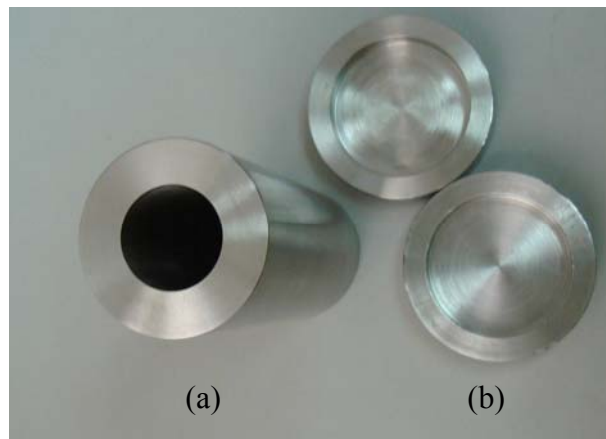


Figura 3.4 - (a) Lingoteira de aço inoxidável (Molde Lateral) e (b) chapa molde de aço carbono (Molde Inferior) utilizada na solidificação ascendente e obtenção dos lingotes resultantes.

O forno de solidificação unidirecional vertical ascendente, constituído de resistências elétricas laterais com potencia controladas, permite obter diferentes níveis de superaquecimento no metal líquido. Esse dispositivo, mostrado na Figura 3.5, deve apresentar um bom isolamento para evitar perdas de calor pelas laterais da lingoteira e impedir a possibilidade de nucleação de cristais nessas paredes e à frente da interface de crescimento.

O sistema completo do processo de solidificação ascendente deste trabalho se encontra esquematizado na figura 3.6.



Figura 3.5 - Dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente (RIBEIRO, 2007).

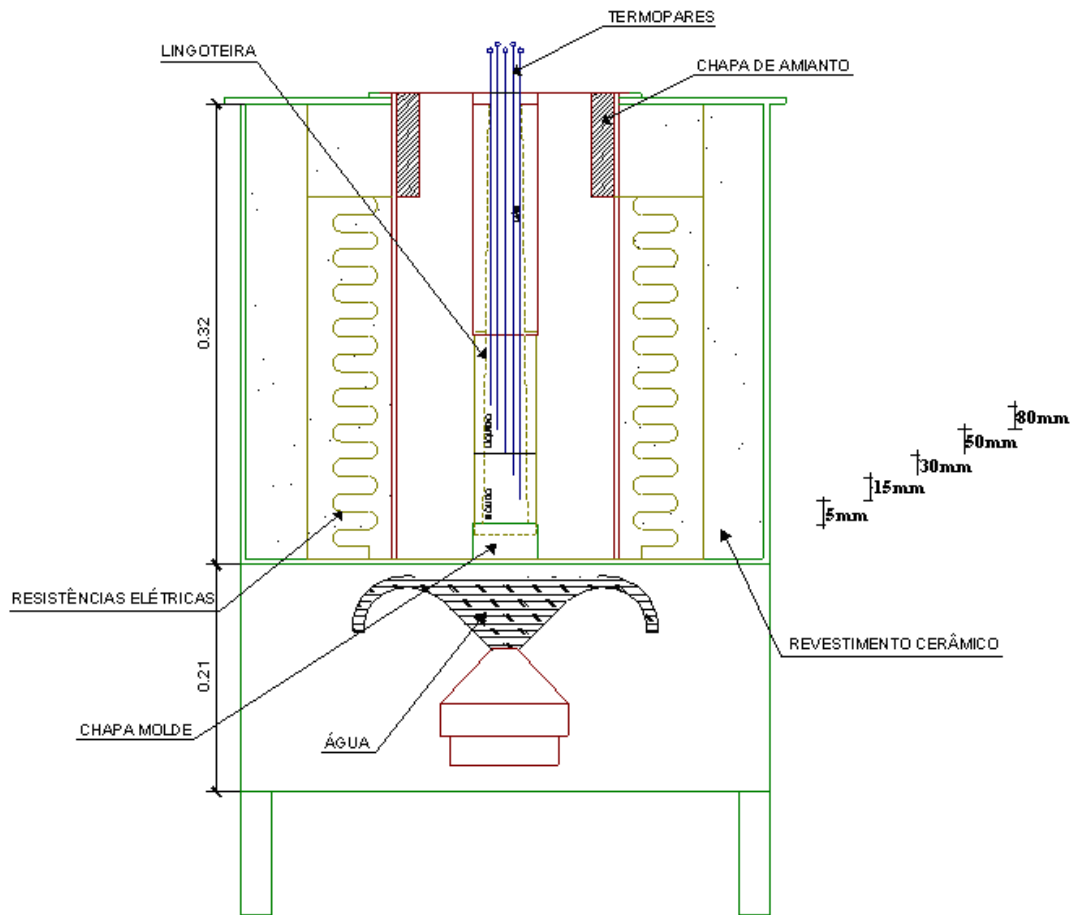


Figura 3.6 - Sistema completo do forno de solidificação ascendente (SANTOS, 2007).

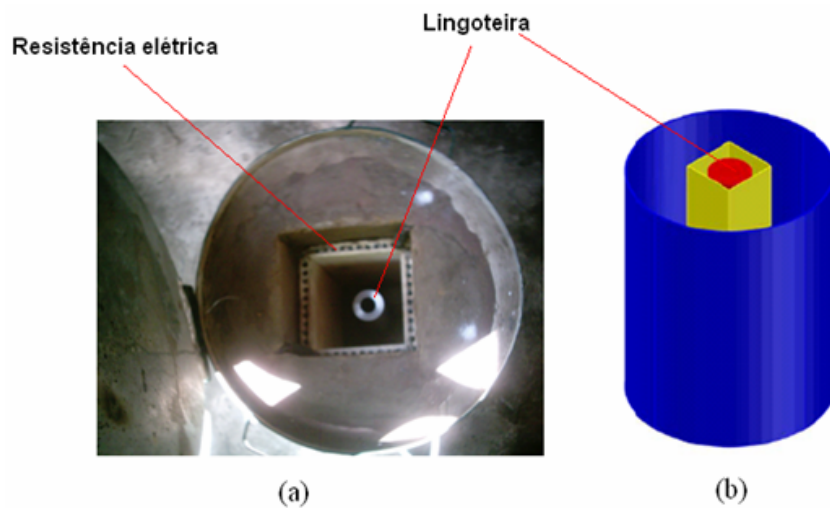


Figura 3.7 - Vista superior do dispositivo de solidificação vertical ascendente (SILVA, 2008).

Na Figura 3.7 temos a vista superior do forno de solidificação unidirecional vertical ascendente.

### 3.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA SOLIDIFICAÇÃO UNIDIRECIONAL VERTICAL ASCENDENTE

Este procedimento foi efetuado no LABEM (Laboratório de Engenharia Mecânica) da Ufpa. Primeiramente, efetuaram-se o corte dos materiais para fundição, Al e Ni comercialmente puros. Em seguida, os mesmos foram pesados para a confecção da liga em seus diversos teores aqui estudados.

Depois de pesado, o material foi fundido em um forno tipo mufla, em seguida, retirado do forno e inseriu-se argônio no banho com uma vazão de 2 L/Min por aproximadamente 3 minutos, cuja finalidade foi a remoção de gases contidos na liga. Após a injeção de argônio foi efetuada a retirada de escória, a seguir, ocorreu a deposição do material líquido na lingoteira, que se encontrara no interior do forno de solidificação unidirecional vertical ascendente. Para as ligas do sistema Al-Ni o superaquecimento foi de cerca 10 % acima da temperatura *liquidus*, (GOULARD, 2005). Ao ser alcançada a temperatura desejada, as resistências elétricas que compõe o forno foram desligadas e o fluxo de fluido refrigerante, neste caso água, foi liberado. Ao solidificar o material, obtiveram-se lingotes com uma altura média de 150 mm.

Em todos os vazamentos foi retirada amostra testemunho conforme apresentado na Figura 3.8, amostra essa que posteriormente foi analisada por espectrometria de massa e os resultados estão apresentados na Tabela 3.2.



Figura 3.8 - Amostra testemunho

A configuração deste equipamento experimental, projetado, construído e aferido pelo Grupo Amazônico de Pesquisa em Engenharia de Materiais e Meio Ambiente – GAPEMM da Universidade Federal do Pará nos possibilita uma solidificação unidirecional vertical

ascendente, o que minimiza a influência de correntes convectivas ao longo do processo, simplificando em muito o seu estudo e caracterização.

O monitoramento do perfil de temperatura é feito através de cinco (5) termopares, previamente aferidos, e que se localizam na massa fundida a distâncias pré-determinadas da interface metal/chapa-molde conforme mostrado na Figura 3.9. Estas distâncias, que são medidas com uma régua de precisão de aço, são: 5 mm, 15 mm, 30 mm, 50 mm e 80 mm. Os termopares são conectados ao sistema de aquisição de dados para registro dos perfis térmicos, da marca ALMEMO e este encontra-se interligado a um computador. Os dados que compõe os perfis de temperatura são monitorados e armazenados no programa AMR-Software, da marca ALMEMO Data-Control.

Tabela 3.2 - Resultados das espectrometrias de massa para as 3 ligas estudadas do sistema Al-Ni.

Composição (% em peso)							
Metals	Al	Ni	Fe	Si	Sb	V	Outros
Al - 1%Ni	98,54	1,01	0,29	0,04	0,02	0,01	0,07
Al - 1,4%Ni	98,19	1,42	0,27	0,04	0,01	0,01	0,03
Al - 1,8%Ni	97,87	1,81	0,23	0,04	0,01	0,01	0,01

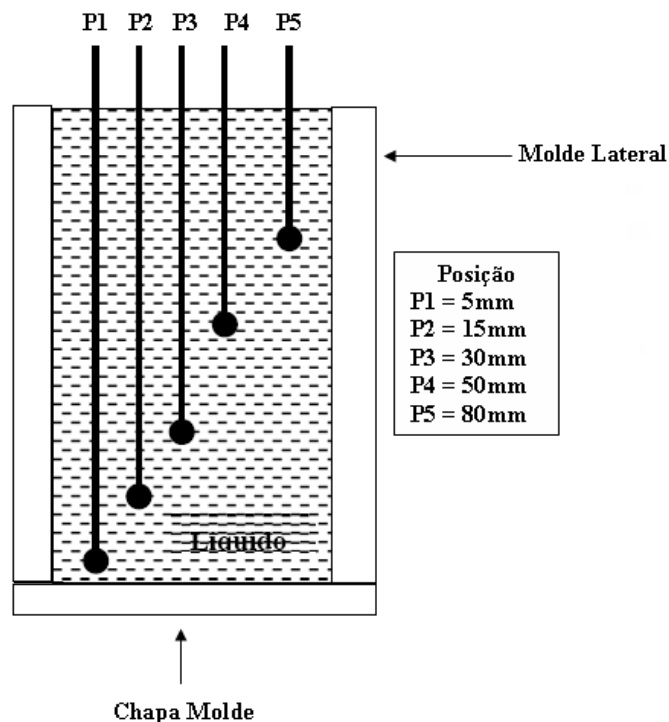


Figura 3.9 - Esquema representativo da localização dos termopares na massa fundida



### 3.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA DETERMINAÇÃO DE VARIÁVEIS TÉMICAS DE SOLIDIFICAÇÃO

As variáveis térmicas do processo são determinadas após a obtenção dos perfis de temperatura e de acordo com o seguinte procedimento:

#### 3.5.1 Tempos de passagem da isoterma *Liquidus* ( $t_L$ ) e isoterma *Solidus* ( $t_S$ )

Os resultados dos pares ordenados, posição e tempo (P,t), obtidos a partir do procedimento experimental permitem, que sejam traçados gráficos da posição da isoterma *liquidus* com o tempo. As funções  $P = f(t)$  são obtidas a partir da intersecção da reta de cada temperatura *liquidus* ( $T_L$ ) com as curvas de resfriamento de cada posição dos termopares (P), ou seja, a partir da  $T_L$  da liga analisada traça-se uma reta paralela ao eixo dos tempos, conforme apresentado na Figura 3.10. Através das intersecções dessa reta com as respectivas curvas de resfriamento, em cada uma das cinco posições, obtêm-se os tempos correspondentes. Esses tempos definem-se como sendo os tempos de passagem da isoterma *liquidus* ( $t_L$ ) em cada posição monitorada pelo termopar.

Para a obtenção dos tempos de passagem das Isotermas *Solidus* ( $t_S$ ) emprega-se da mesma metodologia utilizada para a obtenção dos tempos de passagem da Isoterma *Liquidus*, porém a reta utilizada como referencia passa a ser a reta da temperatura *Solidus* ( $T_S$ ), conforme apresentado na Figura 3.10.

#### 3.5.2 Velocidade de deslocamento da isoterma *Liquidus* ( $V_L$ )

As velocidades experimentais de deslocamento da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ), para todas as ligas, são determinadas pela derivada da função  $P = f(t)$ , isto é  $V_L = dP/dt$ .

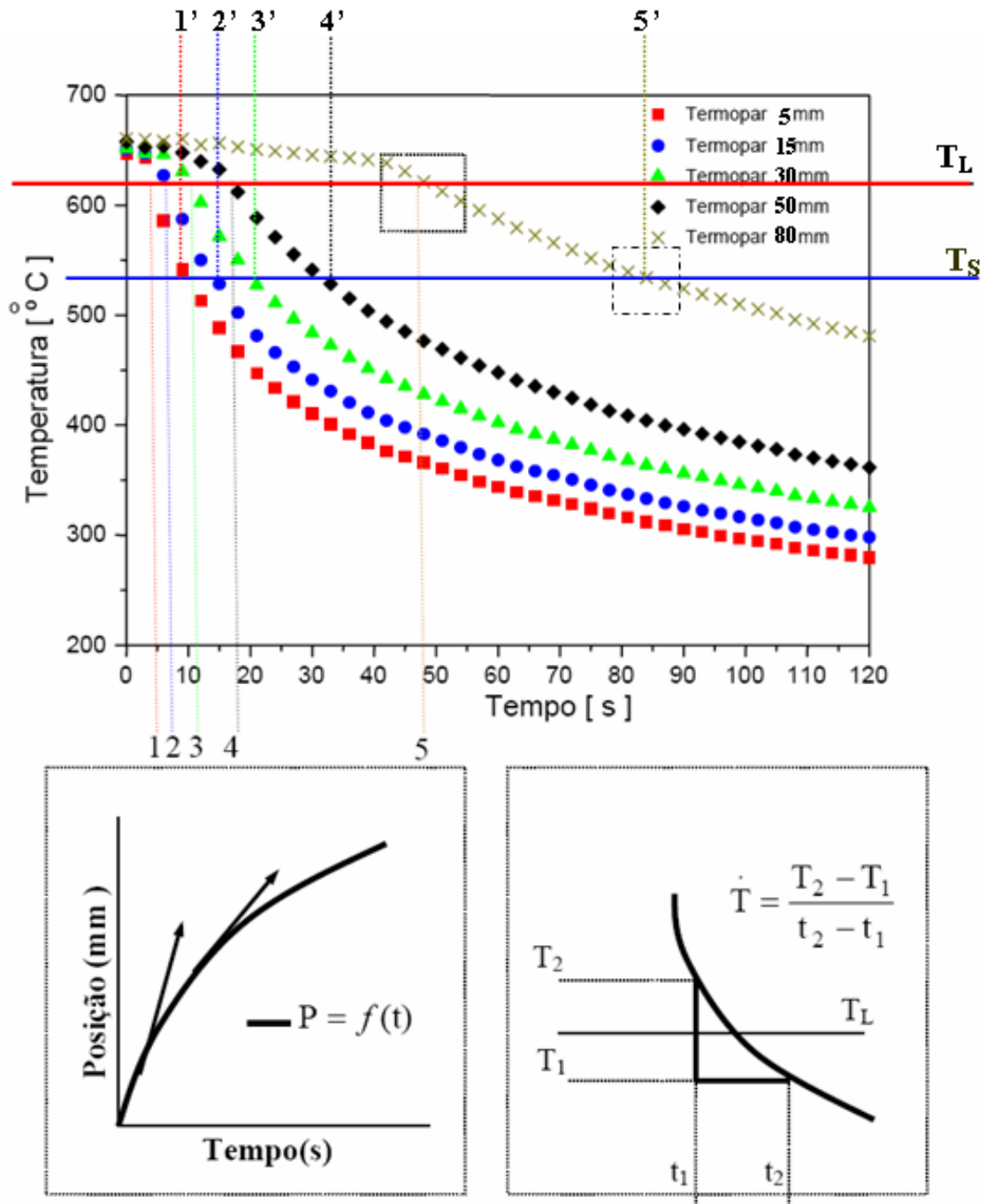


Figura 3.10 - Esquemas representativos para determinação de  $t_L$ ,  $t_s$ ,  $V_L$  e  $\dot{T}$ .

### 3.5.3 Taxas de resfriamento ( $\dot{T}$ ).

As taxas de resfriamento ( $\dot{T}$ ), para cada posição dos termopares, são obtidas experimentalmente a partir da intersecção da reta de cada temperatura *liquidus* ( $T_L$ ) com as curvas de resfriamento para cada posição dos termopares através do resultado da leitura direta do quociente das temperaturas, imediatamente antes e depois da  $T_L$  e dos tempos correspondentes, isto é  $\dot{T} = \Delta T / \Delta t$  conforme apresentado na Figura 3.10, procedimento utilizado por Okamoto e Kishitake (1975).

### 3.5.4 Gradientes térmicos à frente da isoterma *Liquidus*

Os gradientes térmicos à frente da isoterma *liquidus* podem ser obtidos a partir dos valores experimentais da velocidade e da taxa de resfriamento, pela relação  $\dot{T} = G_L \cdot V_L$ . Igualmente como na taxa de resfriamento é possível o cálculo dos gradientes térmicos para cada posição dos termopares. Assim, o gradiente térmico apresenta uma mesma tendência à taxa de resfriamento, pois o mesmo é diretamente proporcional a taxa.

### 3.6 DETERMINAÇÃO DOS ESPAÇAMENTOS DENDRÍTICOS SECUNDÁRIOS

Para a análise micrográfica dos lingotes obtidos conforme descrito anteriormente, um por liga estudada, foram extraídas amostras da parte central dos mesmos, conforme ilustrado nas Figuras 3.11 e 3.12.

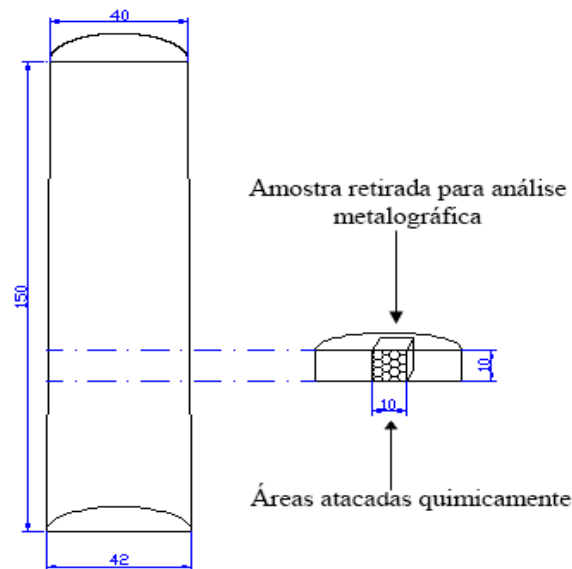


Figura 3.11 - Ilustração esquemática da retirada das amostras para análise metalográfica medidas em milímetro.



Figura 3.12 - Amostra retalhada para embutimento e observação por técnica de microscopia óptica.

As amostras foram mapeadas, devidamente identificadas conforme as posições no lingote a partir da interface metal/chapa molde (Figura 3.13), sendo a seguir seccionadas, embutidas, preparadas com lixas de granulação de 100, 220, 320, 400, 600, 800 e 1200 mesh, polidas com alumina de 1  $\mu\text{m}$  e posterior ataque químico para revelar a microestrutura com solução de 0,5% de HF por 40 segundos.

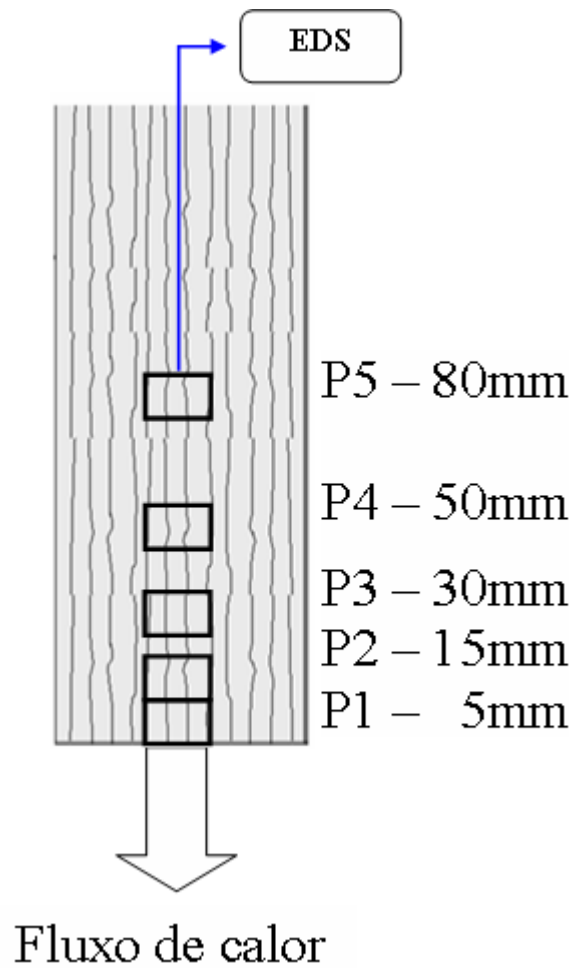


Figura 3.13 - Representação esquemática do seccionamento longitudinal para a retirada das amostras da região central adotada para a quantificação de EDS.

As medidas dos espaçamentos dendríticos secundários (EDS ou  $\lambda_2$ ) foram realizadas utilizando-se o software Leica Quantimet Q500 MC (Leica Imaging Systems Ltd. Cambridge, Inglaterra), interconectado ao microscópio óptico Leica.

Os valores de  $\lambda_2$  foram medidos sobre a secção longitudinal à direção do fluxo de calor, conforme esquema da Figura 3.14, medindo a extensão entre o centro de um braço determinado até outro centro alinhado com o primeiro (GÜNDÜZ; ÇARDILI, 2000) .

O espaçamento expressa a razão entre essa dimensão total e o número de distâncias centro a centro percorridas. Foram executadas 20 medidas para cada posição selecionada, sendo que, ao final, obteve-se a média dos valores e o intervalo de dispersão.

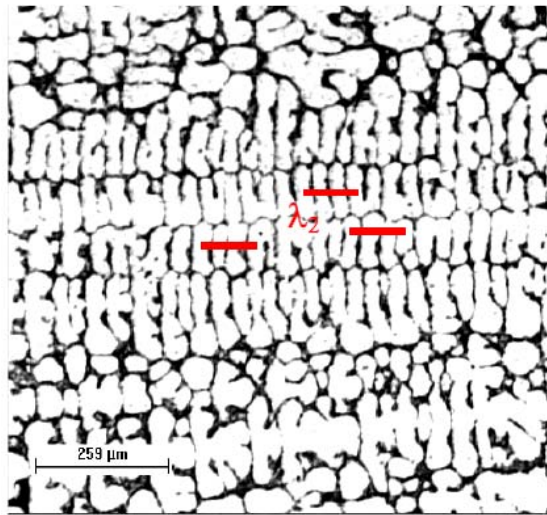


Figura 3.14 - Medidas dos espaçamentos dendríticos secundários (ROCHA, 2003).

Os valores de  $\lambda_2$  obtidos foram correlacionados com as posições de leitura ao longo do lingote.

### 3.7 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA DETERMINAÇÃO DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO

Este procedimento foi realizado no Laboratório de Engenharia de Corrosão (Engecorr) da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas.

Primeiramente, foi necessário preparar as amostras para a obtenção dos dados. Os lingotes das diversas composições, com altura média de 150 mm, foram cortados longitudinalmente e em seguida foram retiradas amostras do material, nas cinco posições monitoradas pelos termopares: 5 mm, 15 mm, 30 mm, 50 mm e 80 mm. Para retirada destas amostras, foi efetuado um corte longitudinal em cada uma destas posições conforme ilustrado na Figura 3.11. Cada amostra apresentou em média uma área superficial de 100 mm<sup>2</sup> para análise.

Após o corte, passou-se à fase de lixamento, utilizando-se lixas d'água para metais das seguintes granulometrias: 80, 220, 320, 400, 600. Em seguida, as amostras foram limpas em solução de 1:1 de álcool e água em aparelho de limpeza por ultra-som e posteriormente secas. Foram produzidos 30 corpos de prova, dois para cada posição, composição conforme ilustrado na Figura 3.16. A técnica eletroquímica de polarização potenciodinâmica foi

utilizada em 15 dos corpos de prova e a técnica de polarização potenciodinâmica cíclica nos 15 restantes. Em seguida, passou-se à utilização do equipamento experimental. Neste trabalho todos os testes de corrosão foram conduzidos sempre em um volume de 500ml de solução aquosa, 3,5% NaCl (eletrólito), em temperatura ambiente (25°C). Para o emprego das técnicas eletroquímicas utilizou-se um potenciostato da EG & G Princeton Applied Research, modelo 273A, uma célula eletroquímica contendo eletrodo de trabalho (amostra), um contra-eletródo na forma de chapa fina de platina com área aproximada de 0,5 cm<sup>2</sup> e eletrodo de referência padrão (SCE), conforme esquema da Figura 3.15, segundo sugestões e descrições contidas na norma ASTM G3/89. Para a polarização potenciodinâmica a amostra (Figura 3.16) foi exposta e ensaiada a partir de uma área superficial circular de aproximadamente 1cm<sup>2</sup>. Os testes de polarização potenciodinâmica foram realizados com taxa de varredura de 3 mV/s de -1 V para 1,6 V em relação ao potencial em circuito-aberto. As curvas de polarização são expressas como função da densidade de corrente e potencial de eletrodo, determinando-se densidade ou taxa de corrosão ( $I_{Corr}$ ) e potencial de corrosão ( $E_{Corr}$ ).

Na polarização potenciodinâmica cíclica utilizou-se do mesmo esquema apresentado para a polarização potenciodinâmica, porém para a polarização potenciodinâmica cíclica os testes foram realizados com taxa de varredura de 10 mV/s de 0 V a 3V em relação ao potencial de circuito aberto. Os tempos dos ensaios foram de 10 a 15 minutos respectivamente. Salienta-se que precedendo os ensaios as amostras foram imersas no eletrólito (solução de 3,5% NaCl) por um tempo de 30 minutos para estabilização do potencial (ZHANG, 2007). O eletrólito foi trocado sempre no início de cada ensaio.

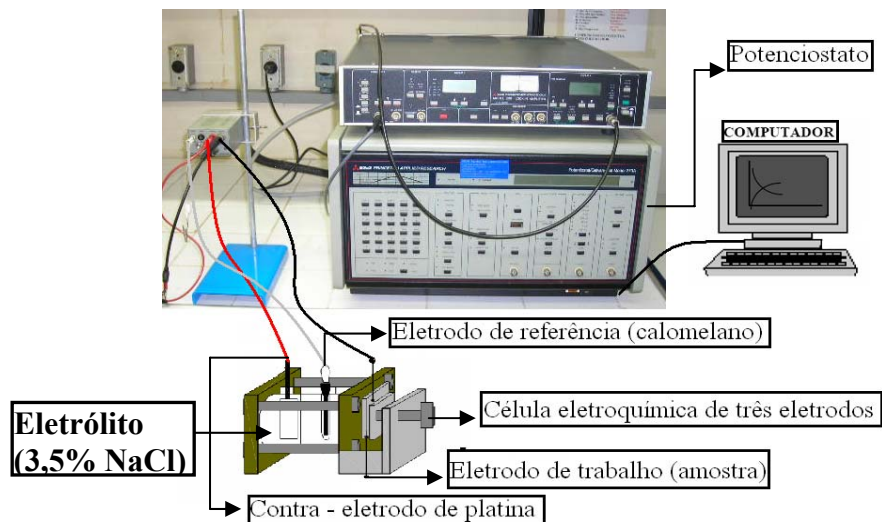


Figura 3.15 - Ilustração esquemática para os ensaios de polarização potenciodinâmica e polarização potenciodinâmica cíclica.

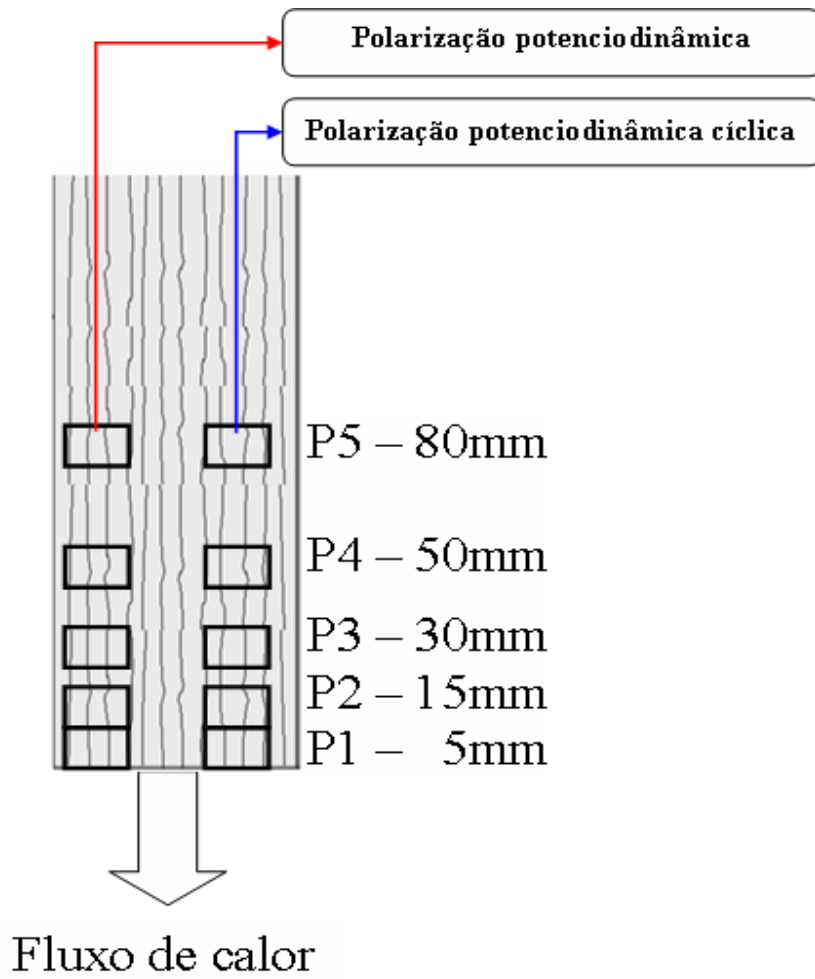


Figura 3.16 - Ilustração esquemática da retirada das amostras (seção longitudinal) para os ensaios de polarização potenciodinâmica e polarização potenciodinâmica cíclica (dimensões em milímetros).



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

O procedimento experimental foi desenvolvido como descrito anteriormente, nas ligas Al-1%Ni, Al-1,4%Ni e Al-1,8%Ni, sendo que a análise dos resultados obtidos seguiu o planejamento mostrado na Figura 4.1.

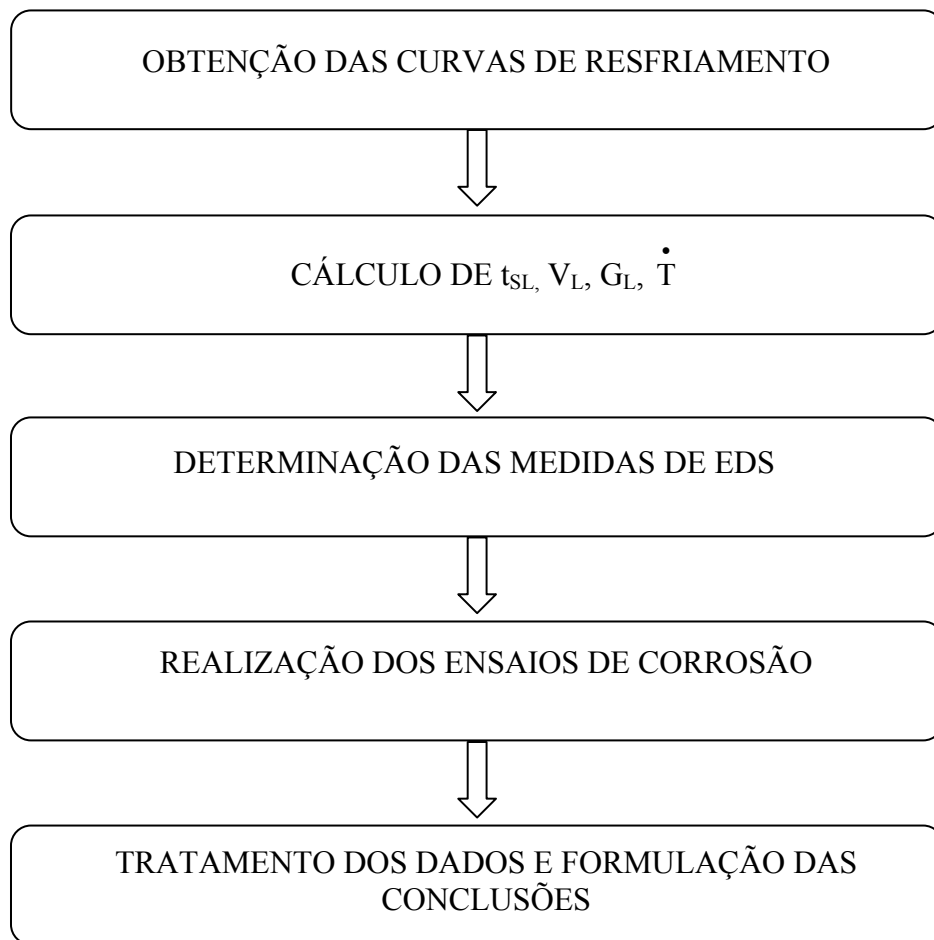


Figura 4.1 - Fluxograma descritivo dos cálculos e discussões dos resultados.

## 4.2 CURVAS DE RESFRIAMENTO DAS LIGAS

A Figura 4.2 apresenta os perfis térmicos ou curvas de resfriamento das ligas Al-1%Ni, Al-1,4%Ni e 1,8%Ni, obtidos experimentalmente, por intermédio do registro da variação da temperatura em função do tempo, utilizando-se equipamentos e procedimentos citados no capítulo anterior. Em determinadas posições específicas da cavidade de vazamento foram posicionados os termopares, no propósito de se registrar o histórico térmico em cada uma dessas posições. No caso da Figura 4.2, todos os termopares estão posicionados a uma distância aproximada de 10 mm da parede lateral do molde, cada um com suas posições P1, P2, P3, P4, P5 respectivamente em relação à interface metal/ chapa molde. As temperaturas liquidus, solidus e de vazamento das ligas estão apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Temperaturas liquidus, solidus e de vazamento das ligas Al-Ni.

Temperaturas Ligas	Temperatura <i>Liquidus</i> ( $T_L$ )	Temperatura <i>Solidus</i> ( $T_S$ )	Temperatura de Vazamento( $T_V$ )
Al – 1% Ni	659,48 °C	639,9 °C	725,4 °C
Al – 1,4% Ni	658,62 °C	639,9 °C	724,4 °C
Al – 1,8% Ni	657,94 °C	639,9 °C	723,7 °C

A partir dos perfis térmicos, foi possível obter o tempo de passagem da isoterma *liquidus* ( $t_L$ ) e da isoterma *solidus* ( $t_S$ ) para as ligas aqui estudadas em cada posição específica. Observa-se, na Figura 4.2, que quanto mais distante da interface metal/chapa molde estiver posicionado o termopar, maior será o tempo por ele registrado, quanto à passagem da ponta da dendrita ( $t_L$ ) e quanto à passagem da raiz da dendrita ( $t_S$ ).

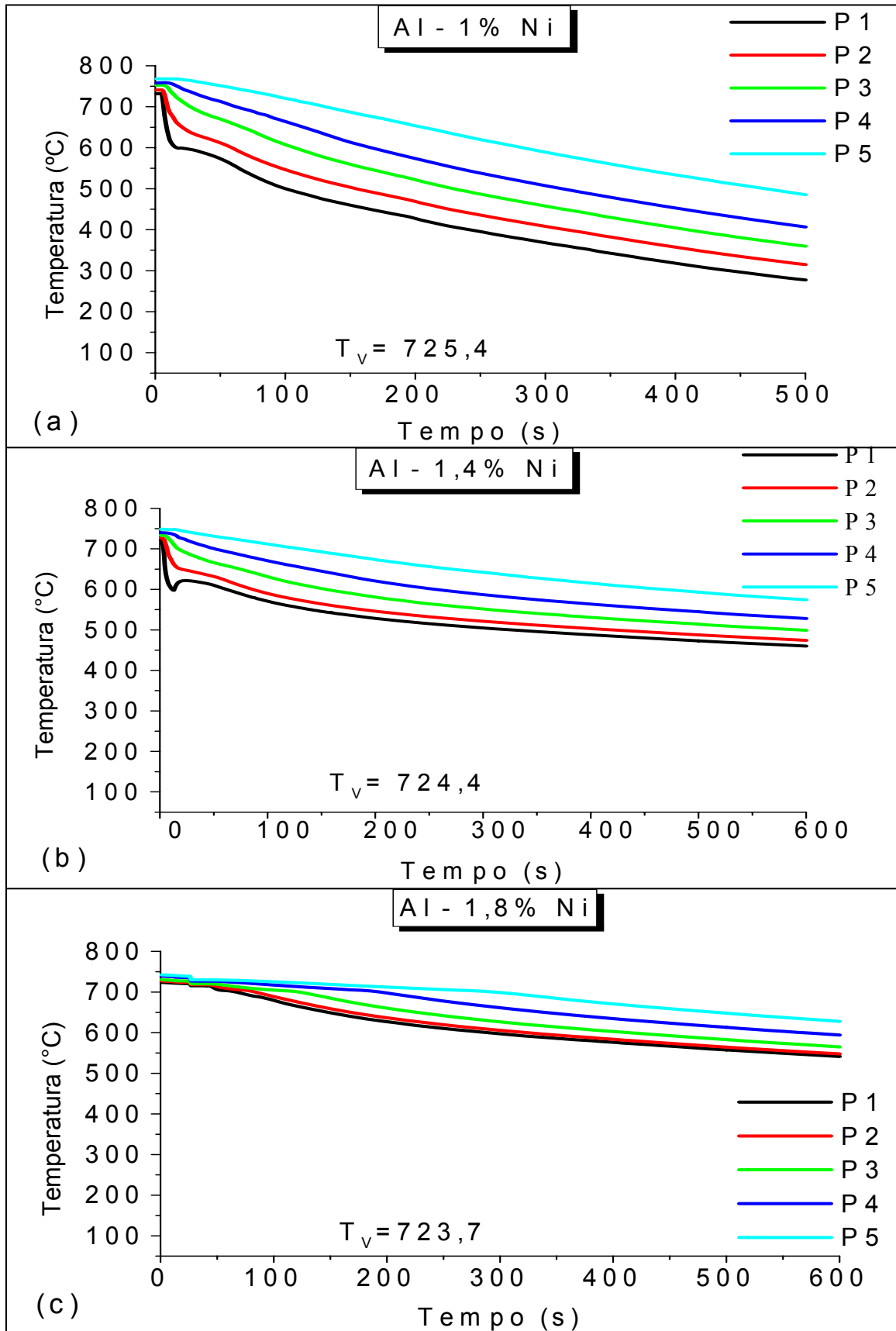


Figura 4.2 - (a), (b) e (c) Curvas de resfriamento das ligas Al-1%Ni, Al-1,4%Ni e Al-1,8%Ni respectivamente.

### 4.3 DETERMINAÇÃO DAS VARIÁVEIS TÉRMICAS DE SOLIDIFICAÇÃO

As variáveis térmicas do processo são determinadas após a obtenção dos perfis de temperaturas de acordo com o seguinte procedimento:

#### 4.3.1 Tempo de passagem das isothermas *Liquidus* e *Solidus* em relação às posições específicas.

A partir dos registros das curvas de resfriamento apresentadas na Figura 4.2 deste capítulo, é possível determinar os perfis que correlacionam o tempo de passagem da ponta e raiz da dendrita com as posições específicas, onde se encontram posicionados os termopares.

Pode ser observado na Figura 4.3 que a derivada do perfil das posições específicas em função do tempo corresponde à velocidade, que vai decaindo com o decorrer do tempo, mostrando assim a alta eficiência na extração de calor nos instantes iniciais. Nessa análise, tem que ser considerada também a influência do coeficiente de extração de calor da interface metal/molde, uma vez que, nos instantes iniciais da solidificação, esse coeficiente atua como um agente colaborador à extração da carga térmica. Além disso, existe uma melhor (maior) molhabilidade entre metal e molde.

Na Figura 4.3 obtêm-se leis que permitem a estimativa dos tempos de passagem das isothermas para as ligas estudadas em função das posições específicas. Essas leis são representadas por equações no formato potencial:

$$P = C.(t_{S:L})^n \quad (4.1)$$

em que: P = posição específica em estudo [mm];

C = valor constante para a liga, resultante de coeficientes da equação;

$t_{S:L}$  = tempo de passagem das isothermas solidus ou liquidus numa posição [s]; e

n = expoente com valor sempre menor que 1.

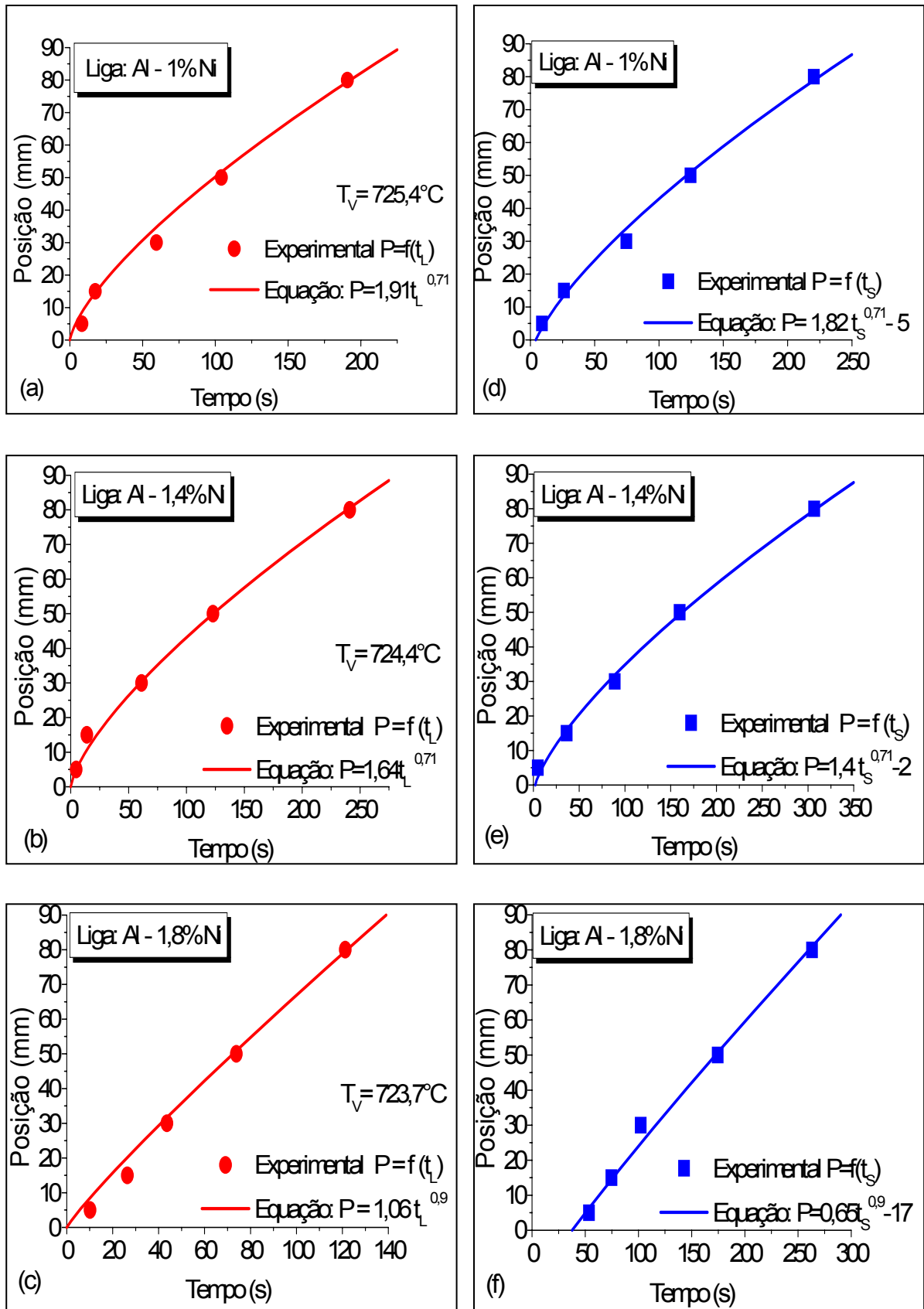


Figura 4.3 - (a), (b) e (c) Tempo de passagem das isotermas liquidus e (d), (e) e (f) das isotermas solidus em função da posição para as ligas Al-1%Ni, Al-1,4%Ni e Al-1,8%Ni respectivamente.

Ainda na Figura 4.3, nota-se a concordância de caráter físico do fenômeno de deslocamento das isothermas, onde primeiramente a isoterma *liquidus* passa por uma determinada posição específica, sendo seguida pela isoterma *solidus*, deixando claro que a isoterma *liquidus* possui uma velocidade de deslocamento maior.

A Figura 4.4 apresenta o intervalo de solidificação, ou tempo local de solidificação ( $t_{SL}$ ), para as ligas estudadas. A liga Al-1,8%Ni apresenta intervalo de solidificação elevado; isso ocorre devido à grande diferença entre  $T_L$  e  $T_S=T_E$  da liga, conforme Diagrama de Fases ilustrado na Figura 3.2.

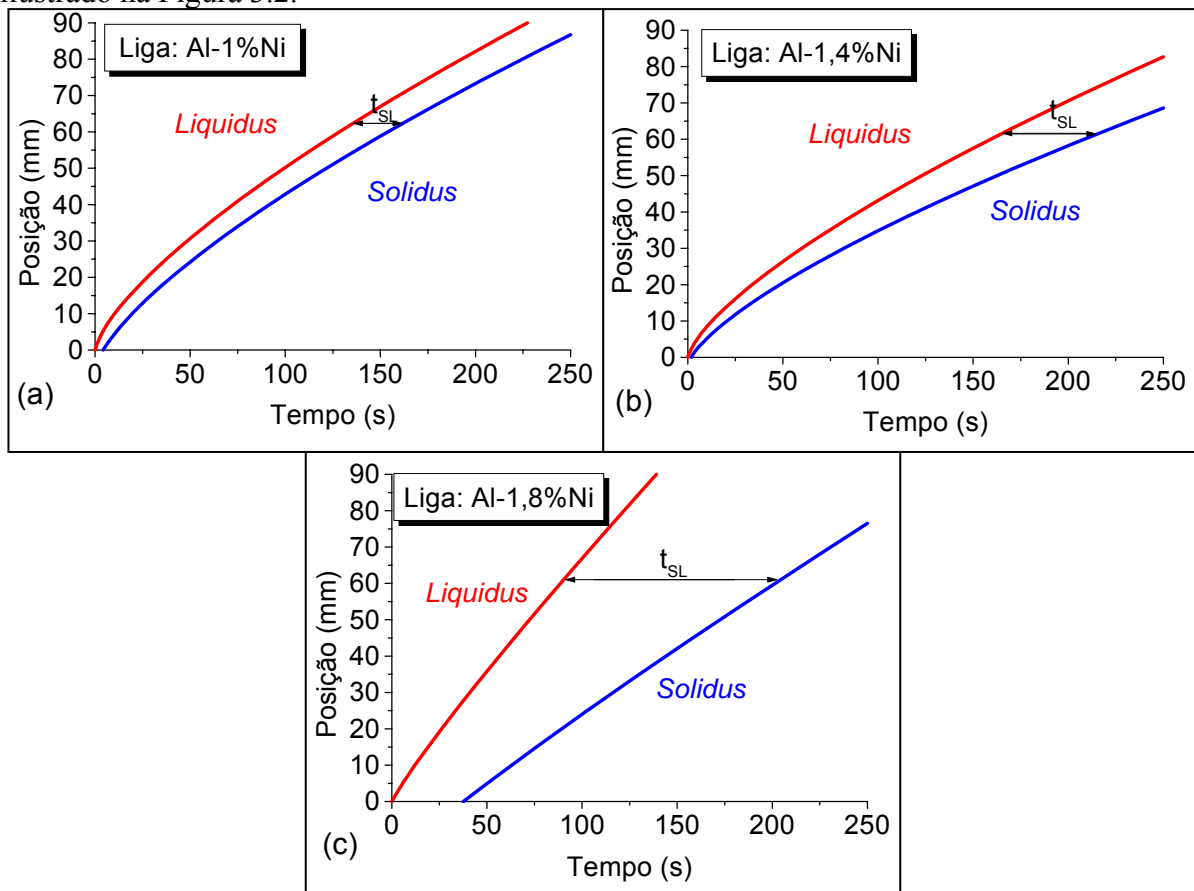


Figura 4.4 – (a),(b) e (c) Representação do tempo local de solidificação para as ligas Al-1%Ni, Al-1,4%Ni e Al-1,8%Ni respectivamente.

#### 4.3.2 Determinação da velocidade de deslocamento da isoterma *Liquidus* ( $V_L$ )

As velocidades ( $V_L$ ) experimentais são determinadas por meio da derivada da função  $P = f(t)$  obtida experimentalmente, isto é,  $V_L = dP/dt$ . Observa-se pelos gráficos das Figuras

4.5(a), 4.5(b) e 4.5(c) a diminuição da velocidade da isoterma *liquidus* para as posições mais afastadas da interface metal/chapa molde.

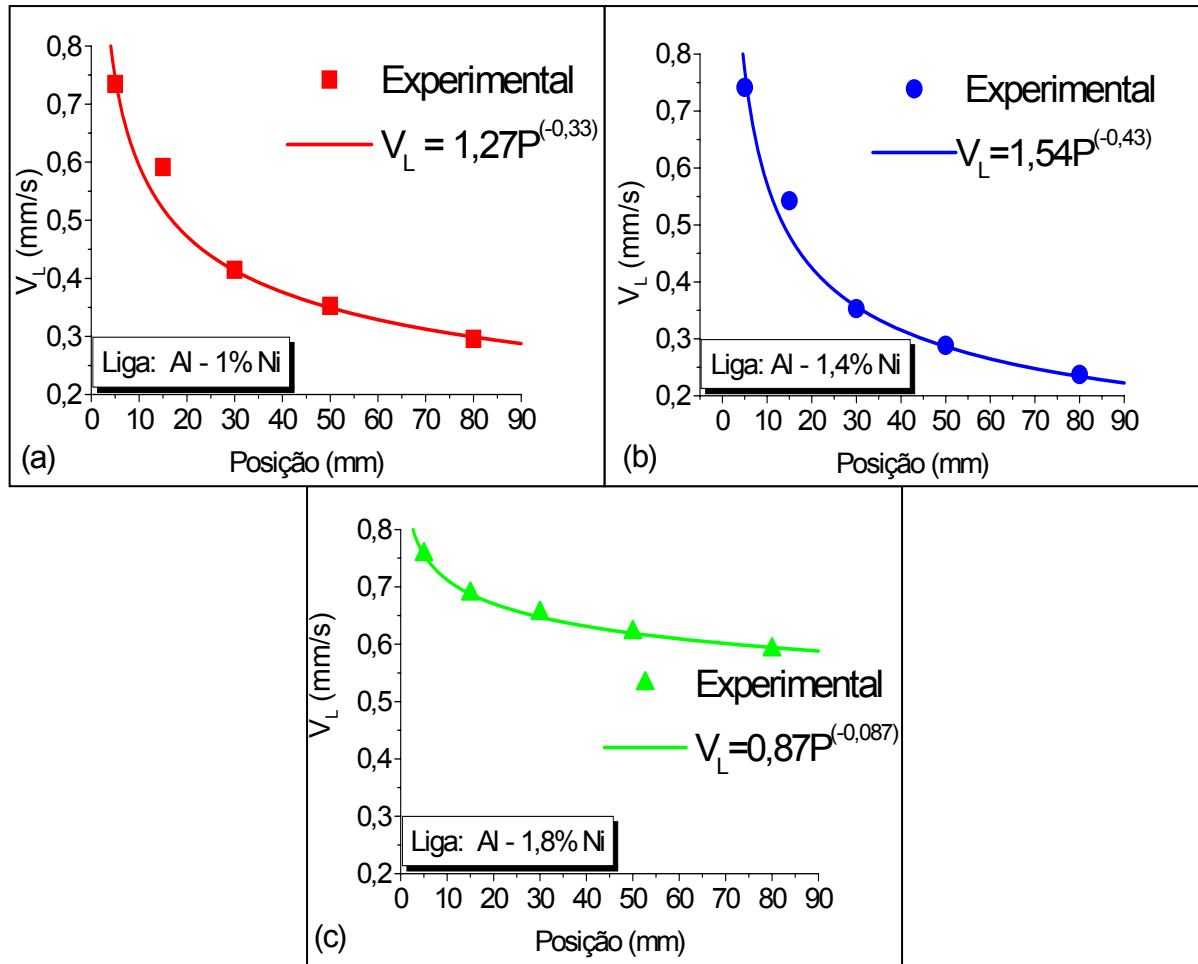


Figura 4.5 - Velocidade da isoterma liquidus em função da posição para as ligas (a) Al-1%Ni; (b) Al-1,4%Ni e (c) Al-1,8%Ni.

### 4.3.3 Determinação das taxas de resfriamento ( $\dot{T}$ )

As taxas de resfriamento foram determinadas considerando-se os dados térmicos coletados imediatamente após a passagem da isoterma *liquidus* por cada termopar. A Figura 4.6 apresenta a consolidação das curvas experimentais que representam a taxa de resfriamento em função da posição para as ligas Al-Ni solidificadas conforme descrito anteriormente. Observa-se, também, a diminuição progressiva desta variável térmica para as posições mais afastadas da interface metal/molde, isso se deve pela diminuição do coeficiente de extração de calor Metal/ Molde ( $h_i$ ) a medida que há um afastamento desta interface. Dentre as ligas

estudadas, a taxa de resfriamento apresentou um pequeno aumento entre as ligas Al-1%Ni e Al-1,4%Ni, esse aumento não se manteve com relação à liga Al-1,8%Ni que teve os menores valores de taxa de resfriamento.

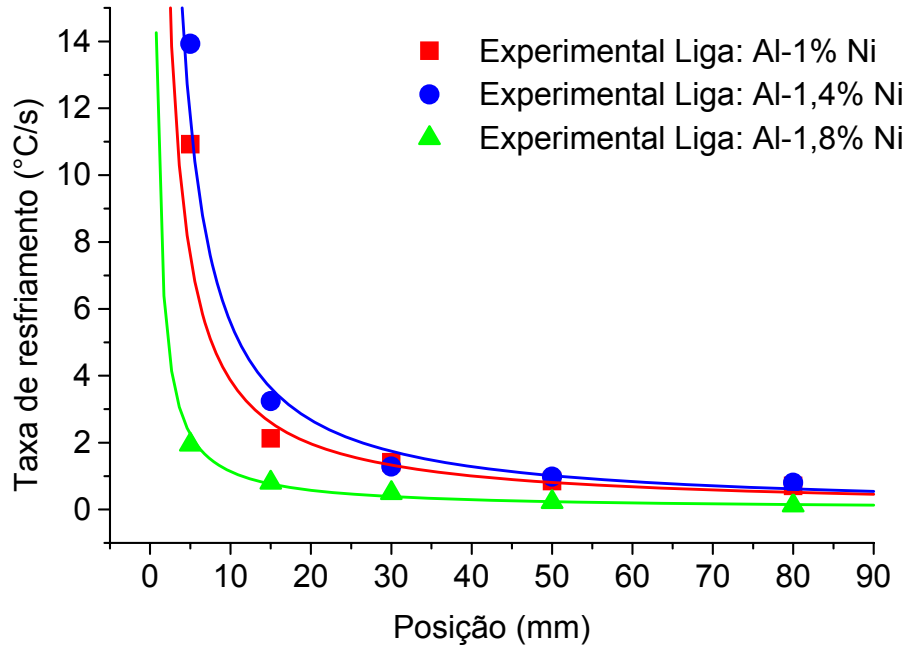


Figura 4.6 - Taxa de resfriamento em função da posição a partir da interface metal/molde.

#### 4.3.4 Determinação do gradiente térmico no líquido junto à isoterma *Liquidus* ( $G_L$ ).

Os gradientes térmicos foram obtidos a partir dos valores da velocidade obtidos experimentalmente e da taxa de resfriamento, através da relação  $\dot{T} = G_L \cdot v_L$ . A seguir temos os gráficos que demonstram a relação entre o gradiente de temperatura e as diversas posições monitoradas no lingote durante a solidificação para as ligas em estudo.



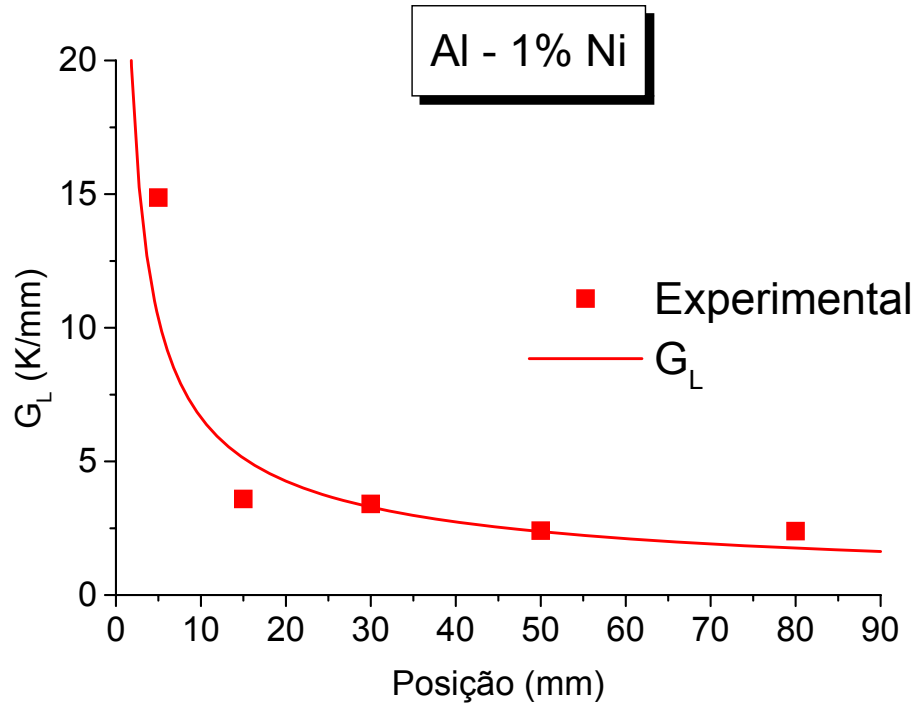


Figura 4.7 - Gráfico do gradiente de temperatura em função da posição dos termopares na liga Al -1%Ni.

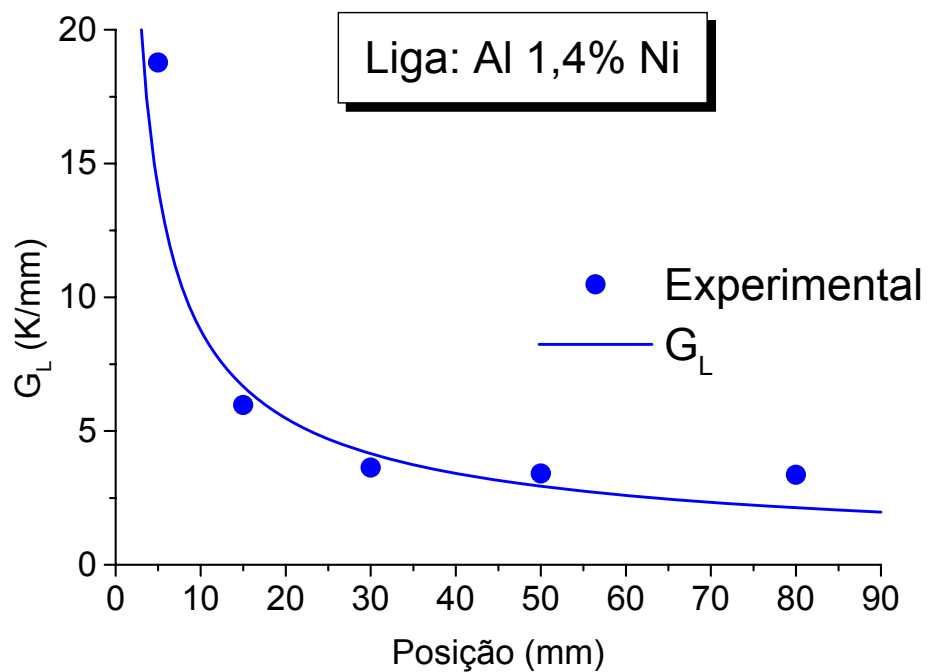


Figura 4.8 - Gráfico do gradiente de temperatura em função da posição dos termopares na liga Al -1,4%Ni.

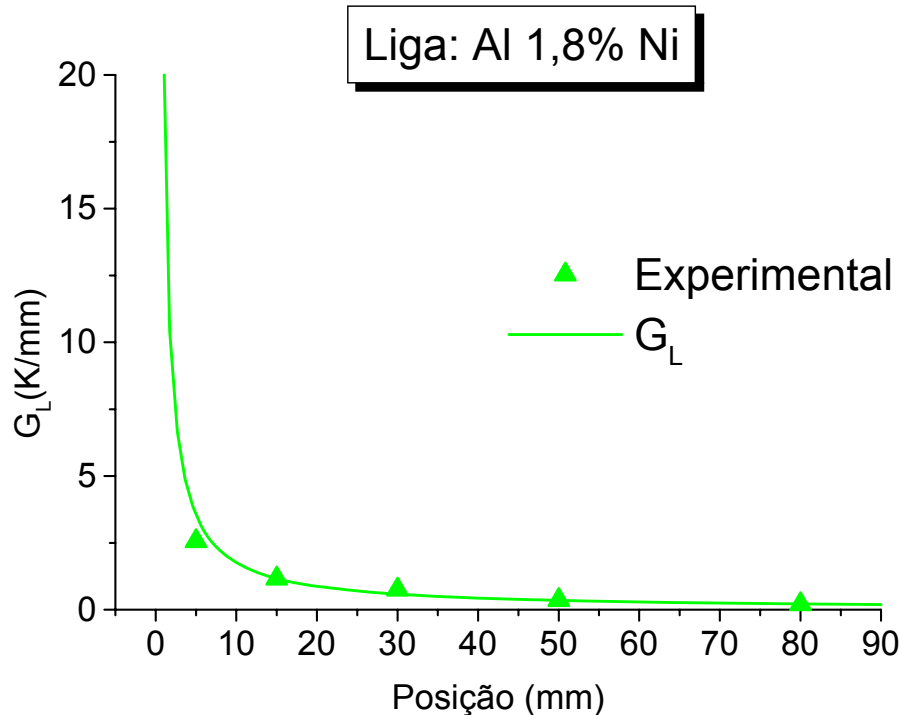


Figura 4.9 - Gráfico do gradiente de temperatura em função da posição dos termopares na liga Al-1,8%Ni.

Nota-se que nas três composições há um decréscimo do gradiente em função da posição, ou seja, quanto maior a posição em relação à interface metal/ chapa molde menor será os gradientes térmicos no líquido junto à isoterma *liquidus*.

#### 4.4 ESPAÇAMENTOS DENDRÍTICOS SECUNDÁRIOS ( $\lambda_2$ )

Utilizando-se equipamentos e métodos descritos no Capítulo 3, foram realizadas as medições dos espaçamentos dendríticos secundários em posições específicas a partir da interface metal/chapa molde. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 4.10, podendo-se notar que, quanto maior o teor de soluto, menor o EDS, para uma mesma posição a partir da interface metal/chapa molde. A Figura 4.10 apresenta a equação experimental que correlaciona os espaçamentos dendríticos secundários e a posição relativa à interface metal/chapa molde, de onde se obteve a lei experimental, determinada a partir de valores médios dentro de uma dispersão das medidas efetuadas para as ligas estudadas.

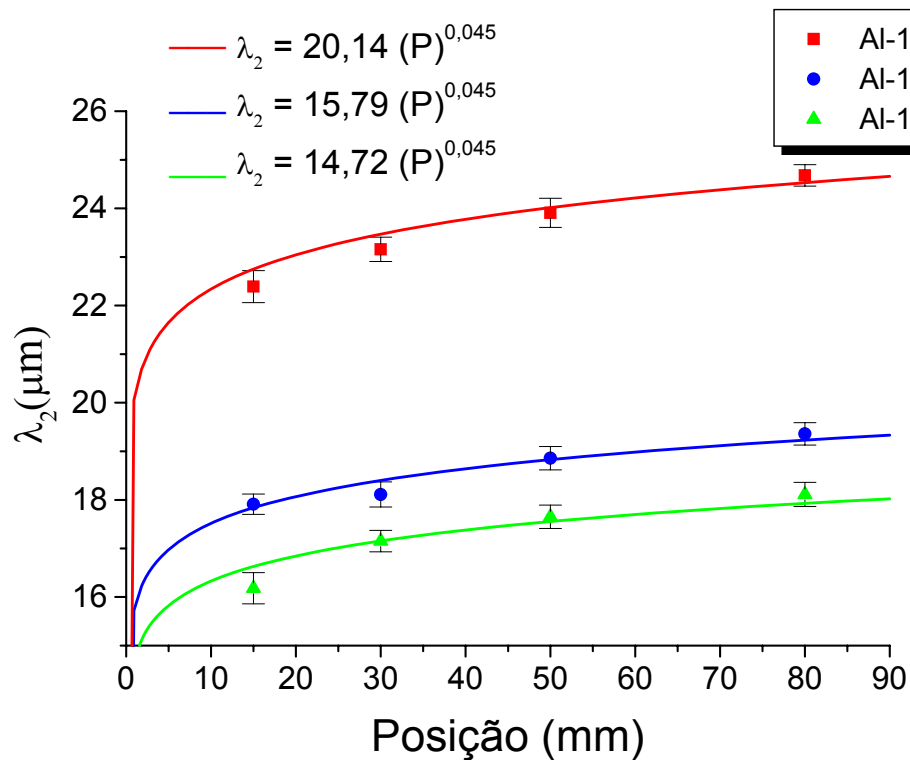


Figura 4.10 - Equação experimental de  $\lambda_2$  em função da posição da interface metal/molde para as Ligas Al - 1%Ni, Al - 1,4%Ni e Al - 1,8%Ni.

Nas Figuras 4.11, 4.12 e 4.13 estão representadas as micrografias das ligas Al-1%Ni, Al-1,4%Ni e Al-1,8%Ni respectivamente. Pode-se perceber que as figuras apresentadas referem-se às posições relativas a partir da interface metal/chapa molde. Nota-se também que as posições P1 referente a posição 5mm a partir da interface metal/chapa molde não indicam unidirecionalidade. Isso deve-se ao fato de que nesta posição há uma presença de zona coquilhada devido a rápida extração de calor nesta região, formando-se assim grãos refinados, não permitindo a visualização definida de espaçamentos dendríticos secundários e, conseqüentemente, impossibilitando suas medições.

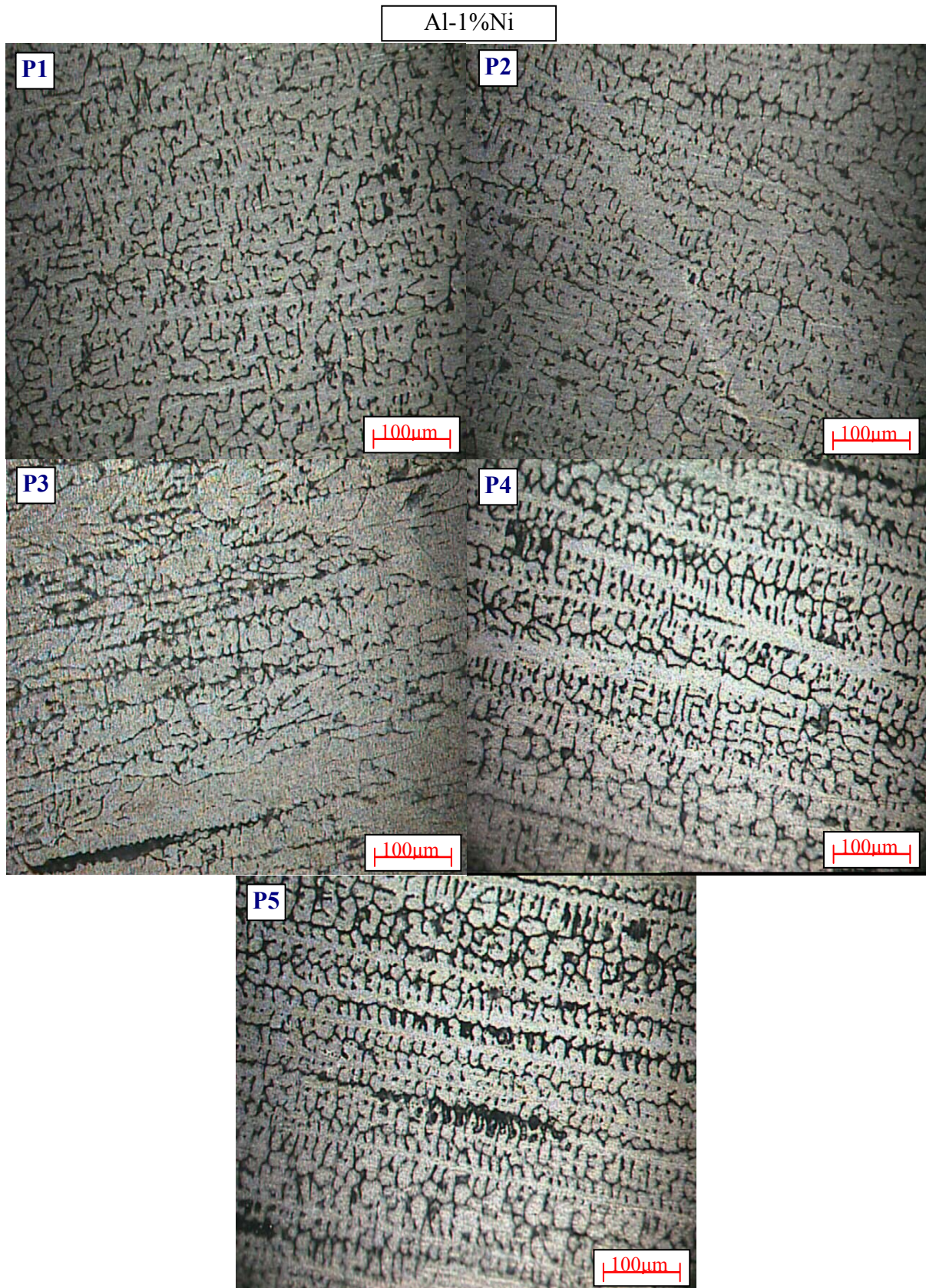


Figura 4.11 - Micrografias da Liga Al-1%Ni e respectivas posições relativas, com o mesmo aumento óptico (100 vezes), evidenciando o refino do espaçamento dendrítico secundário (barra de medida com 100µm).



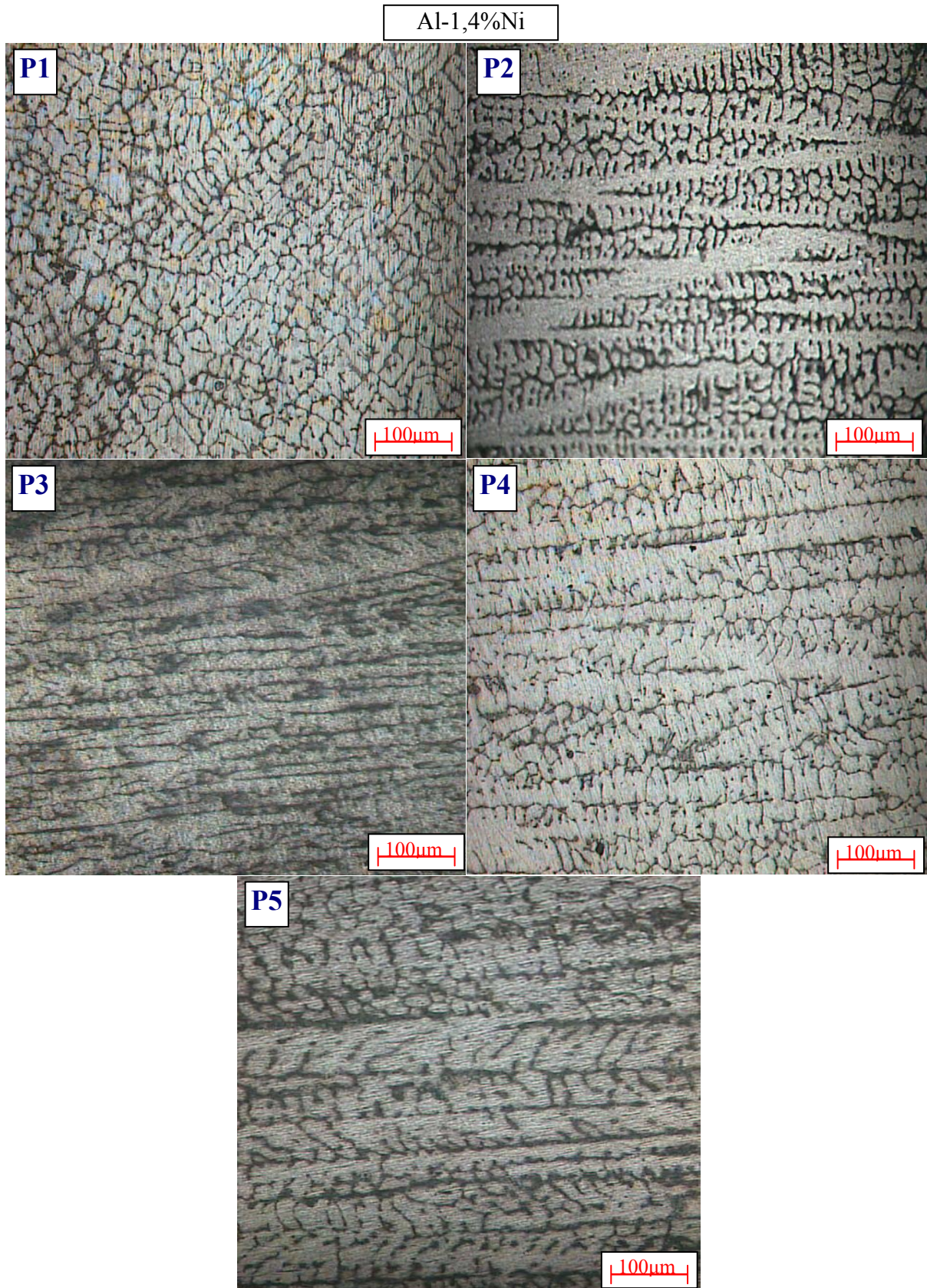


Figura 4.12 - Micrografias da Liga Al-1,4%Ni e respectivas posições relativas, com o mesmo aumento óptico (100 vezes), evidenciando o refino do espaçamento dendrítico secundário (barra de medida com 100µm).



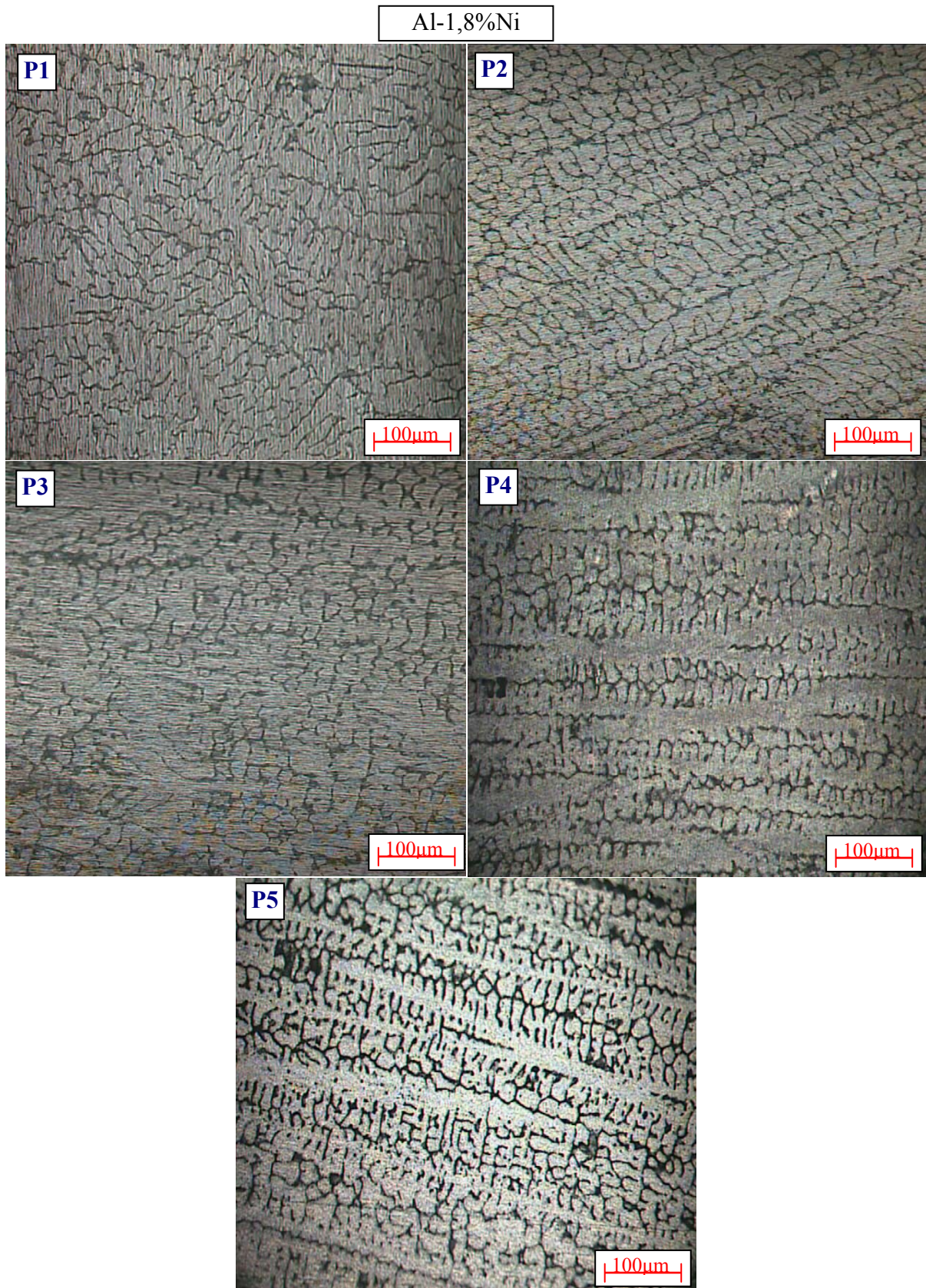


Figura 4.13 - Micrografias da Liga Al-1,8%Ni e respectivas posições relativas, com o mesmo aumento óptico (100 vezes), evidenciando o refino do espaçamento dendrítico secundário (barra de medida com 100µm).

#### 4.4.1 Correlação entre espaçamento dendrítico secundário (EDS) e velocidade de deslocamento da isoterma *Liquidus* ( $V_L$ ).

A Figura 4.14 apresenta correlação entre os espaçamentos dendríticos secundários (EDS) e a velocidade da isoterma *liquidus* para as ligas estudadas. Observa-se que expressões do tipo  $[\lambda_2 = A(V_L)^{-2/3}]$  caracterizam a variação experimental dos espaçamentos dendríticos secundários em função da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*.

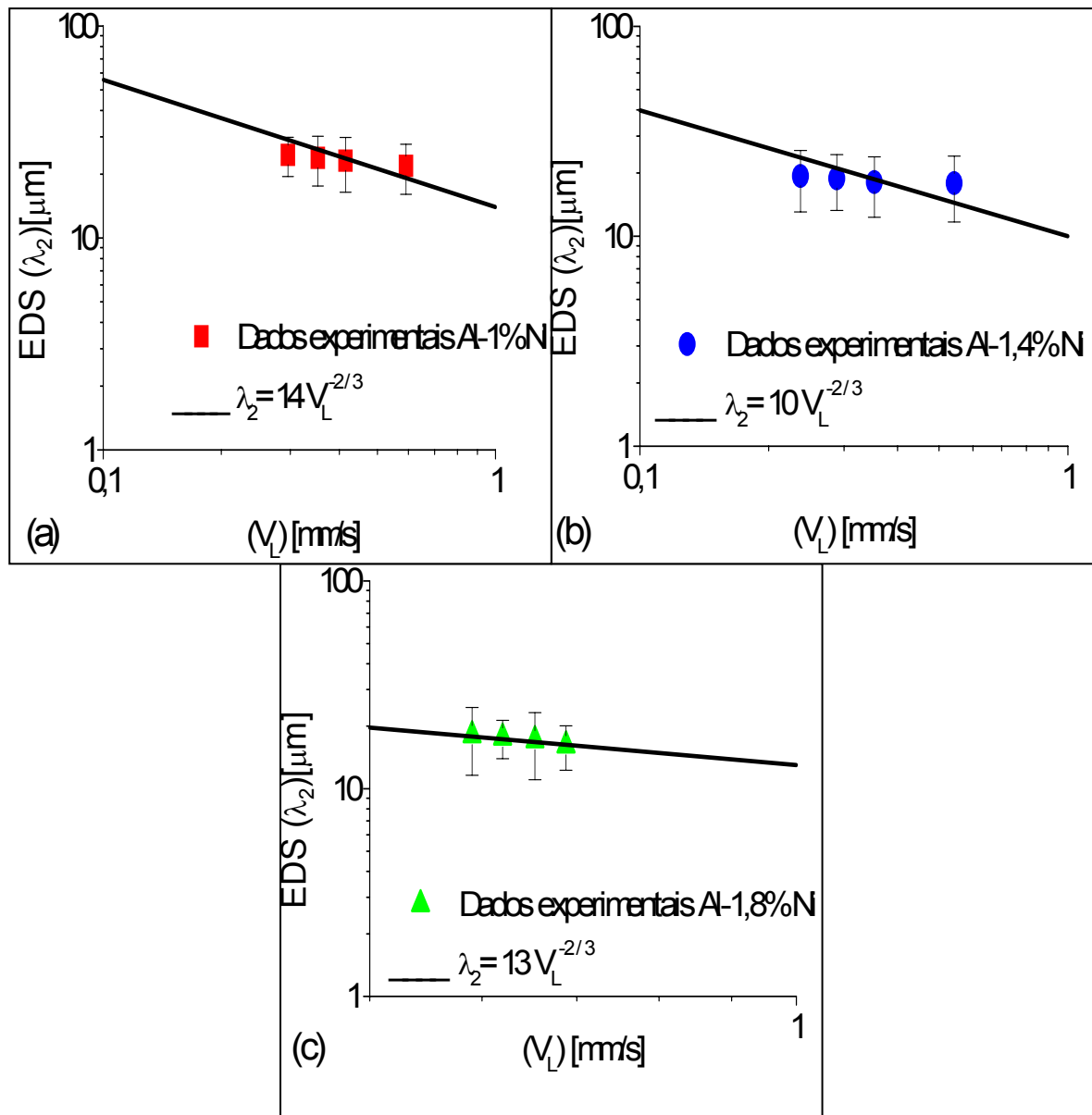


Figura 4.14 - EDS em função da velocidade de deslocamento da isoterma liquidus para as ligas Al-Ni.

#### 4.4.2 Correlação entre espaçamento dendrítico secundário (EDS) e tempo local de solidificação ( $t_{SL}$ ).

A Figura 4.15 apresenta conjuntamente os espaçamentos dendríticos secundários obtidos neste trabalho em relação ao tempo local de solidificação. Pode-se verificar que existe uma lei diferente para cada composição experimental representando a variação de EDS para as ligas, além de que com o aumento de soluto as relações  $\lambda_2 = f(t_{SL})$  diminuem.

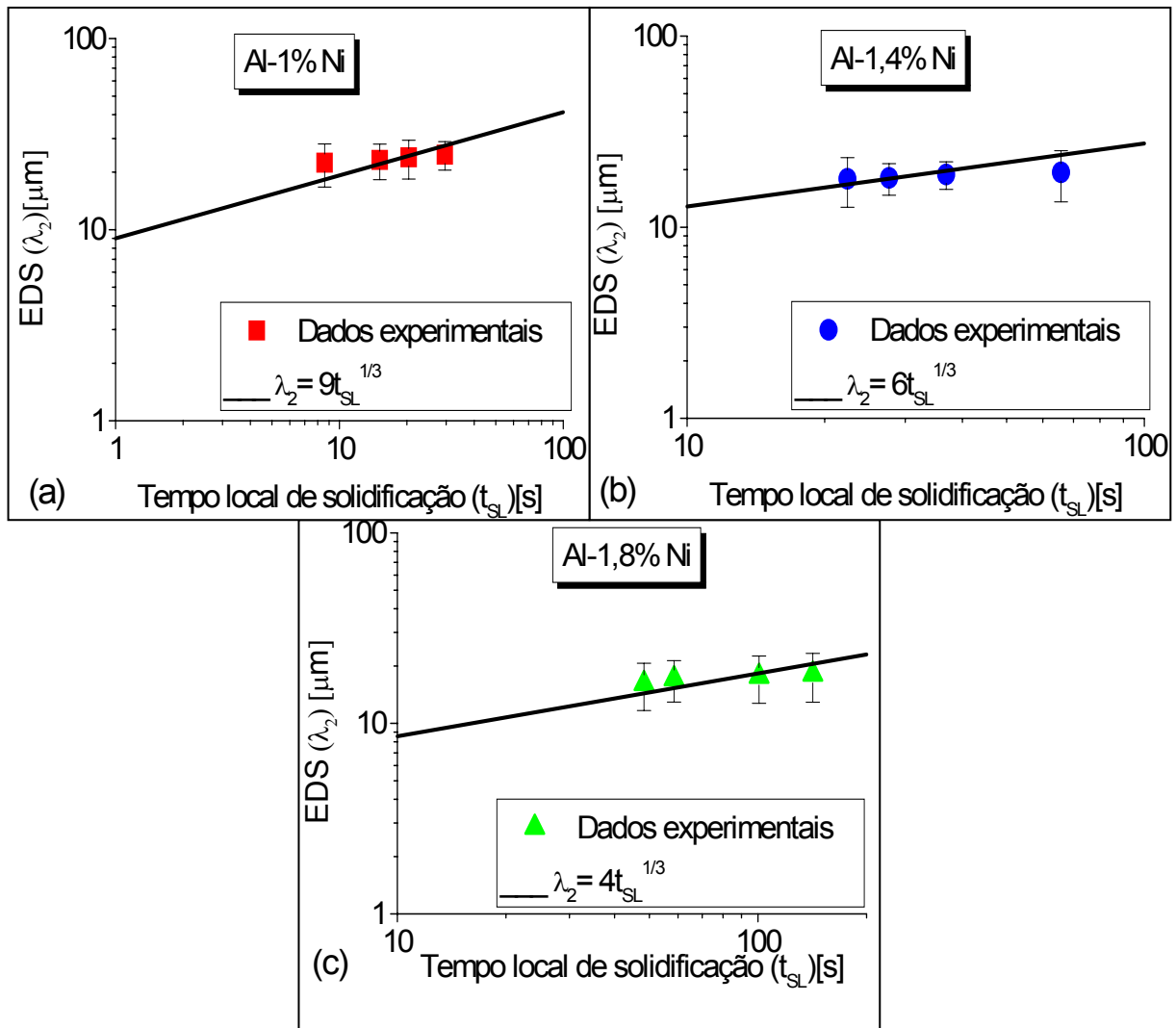


Figura 4.15 - EDS experimental em função do tempo local de solidificação para as ligas do sistema Al-Ni.

Nota-se que neste trabalho não estão apresentadas as correlações entre os dados obtidos experimentalmente e os modelos teórico/ experimentais exibidos na literatura. Isso se deve ao fato de que na literatura há escassez de propriedades termofísicas da ligas em estudo, impossibilitando assim o cálculo dos modelos numéricos mais utilizados.



## 4.5 RESULTADOS DOS ENSAIOS DE CORROSÃO PARA LIGAS.

### 4.5.1 Liga Al-1%Ni

Nas Figuras 4.16(a) e 4.17 observam-se os resultados das polarizações potenciodinâmica e potenciodinâmica cíclica, respectivamente, para a liga Al-1%Ni em cinco posições diferentes a partir da interface metal/chapa molde. Cada posição está relacionada a uma distância da interface, conforme representado na Figura 3.15. Na Figura 4.16 (b) percebe-se que os gráficos das taxas de corrosão ( $I_{corr}$ ) pela posição apresentam uma tendência significativa de se tornarem mais elevadas à medida que se afastam da interface metal/chapa molde, ou seja, à medida que os espaçamentos dendríticos secundários crescem, porém essa regra não pode ser estendida para os potenciais de corrosão conforme apresentados na Figura 4.16(a). Lê-se E1 o potencial de corrosão para a posição P1 e assim sucessivamente.

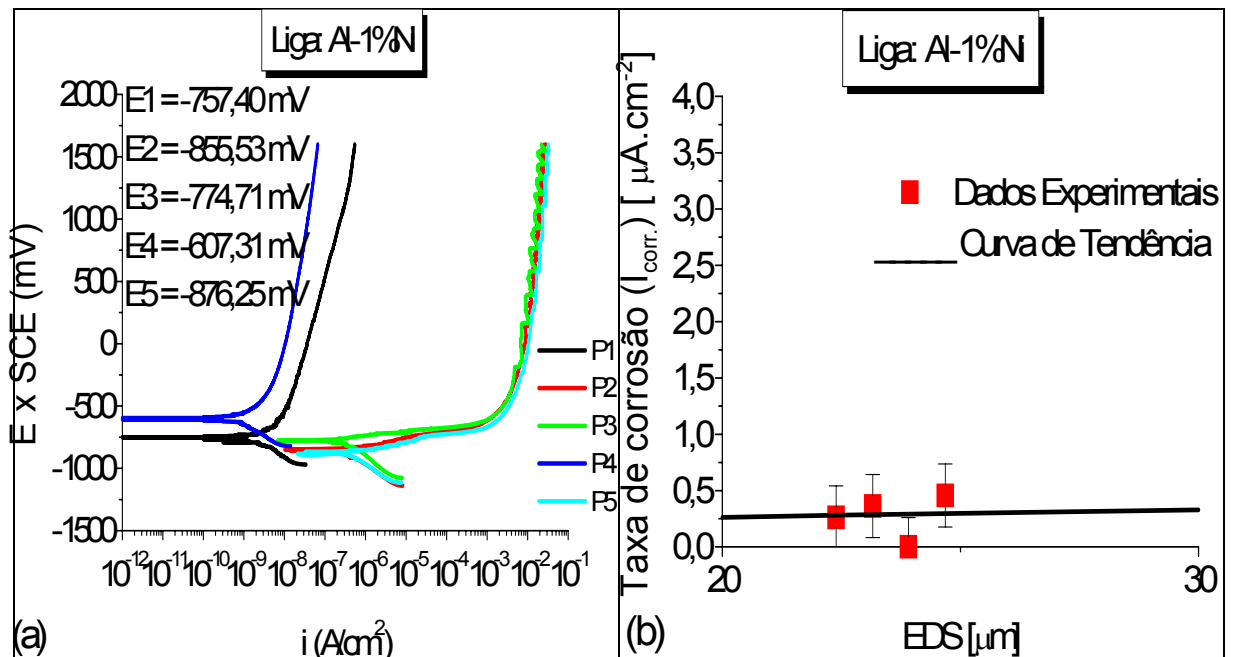


Figura 4.16 - (a) Resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica; (b) tendência da taxa de corrosão para liga Al-1%Ni como função das EDS.

Na análise de polarização cíclica apresentada na Figura 4.17 percebe-se que as curvas não apresentam laço de histerese, a ausência de histerese na curva de polarização cíclica exclui a possibilidade de corrosão por pite (GUIMARÃES, 2002). Assim o potencial de pite ( $E_{pite}$ ) não foi atingido durante os ensaios, esse fato foi confirmado nos ensaios de polarização indicados na Figura 4.16 (a), pois na mesma não se nota potencial de pite definido.

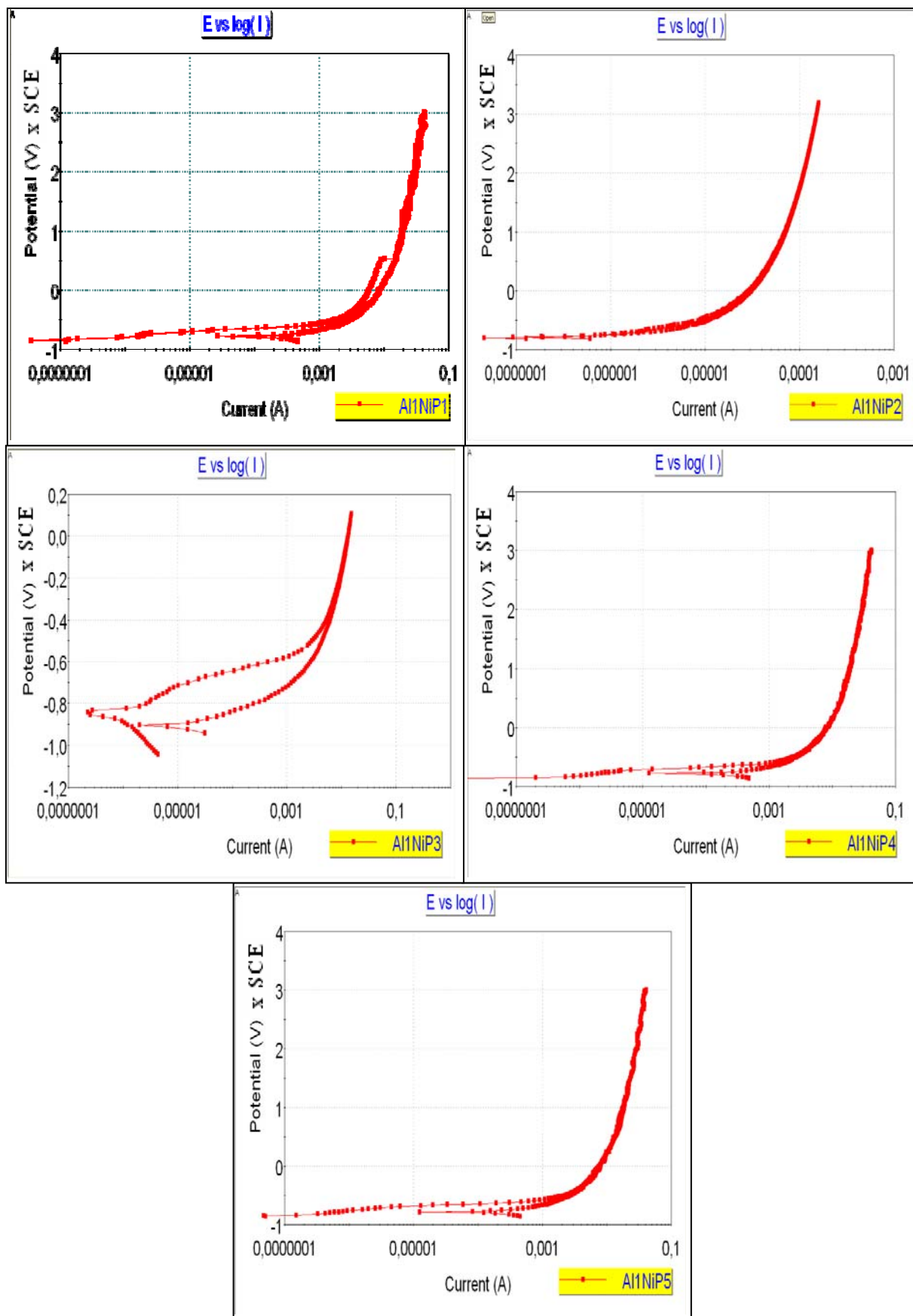


Figura 4.17 - Resultados dos ensaios de polarização cíclica da liga Al-1%Ni nas cinco posições.

A liga Al-1%Ni é uma liga hipoeutética do sistema Al-Ni e dos resultados exibidos apresenta uma clara tendência em aumentar a taxa de corrosão à medida que aumentam os espaçamentos dendríticos secundários. Em outras palavras, uma estrutura dendrítica mais grosseira da liga Al-1%Ni apresenta uma tendência de redução na resistência à corrosão. Isso pode ser entendido pelo fenômeno de rejeição de soluto no processo de solidificação e também pelo aspecto eletroquímico da liga. Quanto ao fenômeno de rejeição de soluto, considera-se que o Níquel é o soluto rejeitado nos contornos dos grãos e nos interstícios dendríticos, enquanto o Alumínio é a matriz, embora com certo percentual de Níquel. A Figura 4.18 mostra a imagem de um interstício dendrítico obtido em MEV através da detecção de elétrons retroespalhados da Liga Al-1%Ni na Posição P4. Nesta mesma Figura foram analisadas marcações em 11 pontos e suas respectivas espectrometrias de energia dispersiva ilustrada na Tabela 4.2, os teores de ferro na liga devem-se ao valor elevado desse metal no alumínio comercialmente puro.

Do ponto de vista eletroquímico, sabe-se que o elemento Ni é mais nobre do que o Al, em torno de 200 mV (SCE) em NaCl, no que diz respeito ao potencial de corrosão.

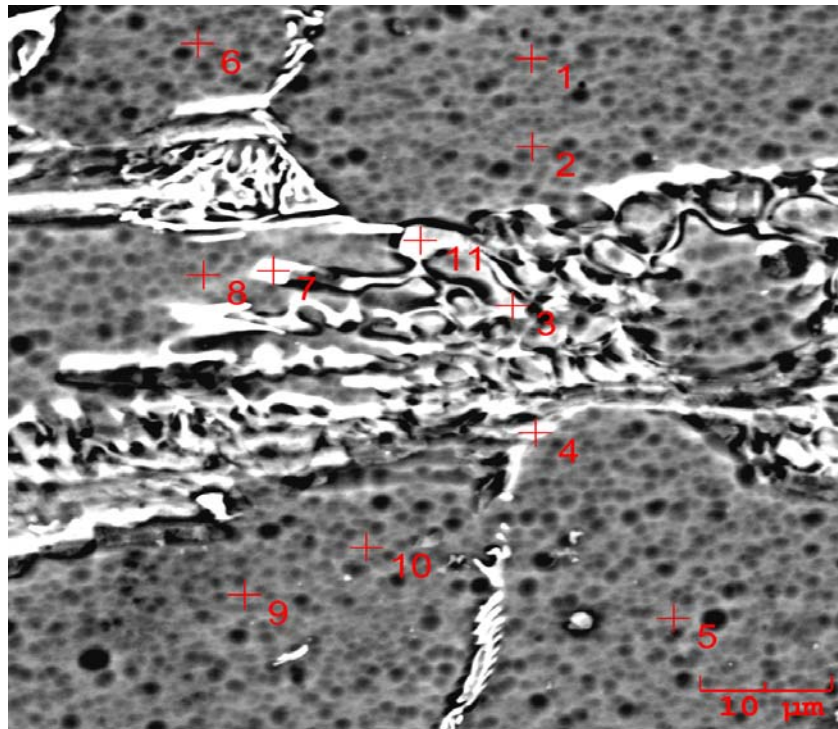


Figura 4.18 - Micrografias da liga Al-1%Ni obtidas por MEV com técnica de elétrons retroespalhados, evidenciando o rejeito de Ni (regiões brancas) nos contornos de grão, com aumento de 5000 vezes.

Tabela 4.2 - Espectroscopia de energia dispersiva da liga Al-1%Ni em 11 posições

Ponto 1	Al	Fe	Ni
1P50 inter 5000x 1-1	99,7	0,06	0,17
1P50 inter 5000x 1-2	99,6	0,18	0,16
1P50 inter 5000x 1-3	94,2	1,94	3,78
1P50 inter 5000x 1-4	87,7	3,31	8,90
1P50 inter 5000x 1-5	99,7	0,08	0,20
1P50 inter 5000x 1-6	99,5	0,18	0,20
1P50 inter 5000x 1-7	76,2	2,48	21,30
1P50 inter 5000x 1-8	96,6	0,20	3,16
1P50 inter 5000x 1-9	99,7	0,13	0,17
1P50 inter 5000x 1-10	99,7	0,11	0,15
1P50 inter 5000x 1-11	75,7	1,90	22,40
Mean	93,5	0,96	5,50
Std. Dev.	9,4	1,20	8,50

#### 4.5.2 Liga Al-1,4%Ni

Assim como foi analisado a liga Al-1%Ni as Figuras 4.19(a) e 4.20 apresentam as polarizações potenciodinâmica e potenciodinâmica cíclica, respectivamente, para a liga Al-1,4%Ni nas cinco posições diferentes conforme citado anteriormente. Na Figura 4.19 (b) observa-se que as taxas de corrosão ( $I_{corr}$ ) pela posição apresentam uma tendência significativa de se tornarem mais elevadas à medida que se afasta da interface metal/chapa molde, fato esse igualmente relatado para a Liga Al-1 % Ni, porém assim como na liga estudada anteriormente essa regra não pode ser estendida para os potenciais de corrosão conforme apresentados na Figura 4.19 (a).

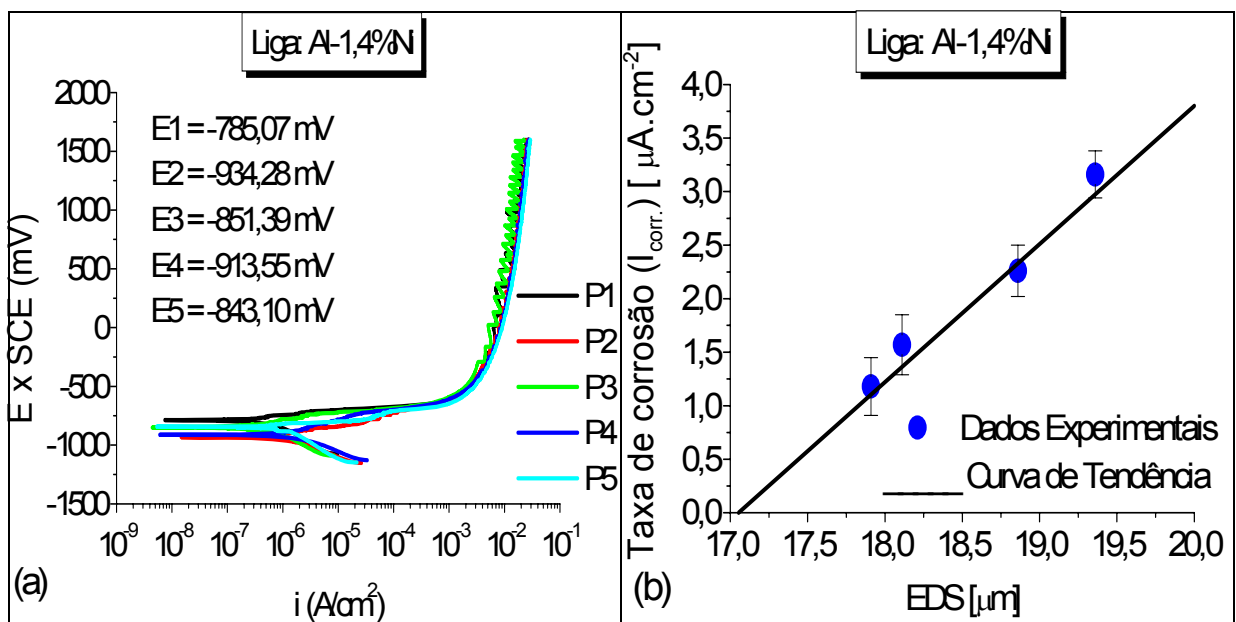


Figura 4.19 - (a) Resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica; (b) tendência da taxa de corrosão para liga Al-1,4%Ni como função das EDS.

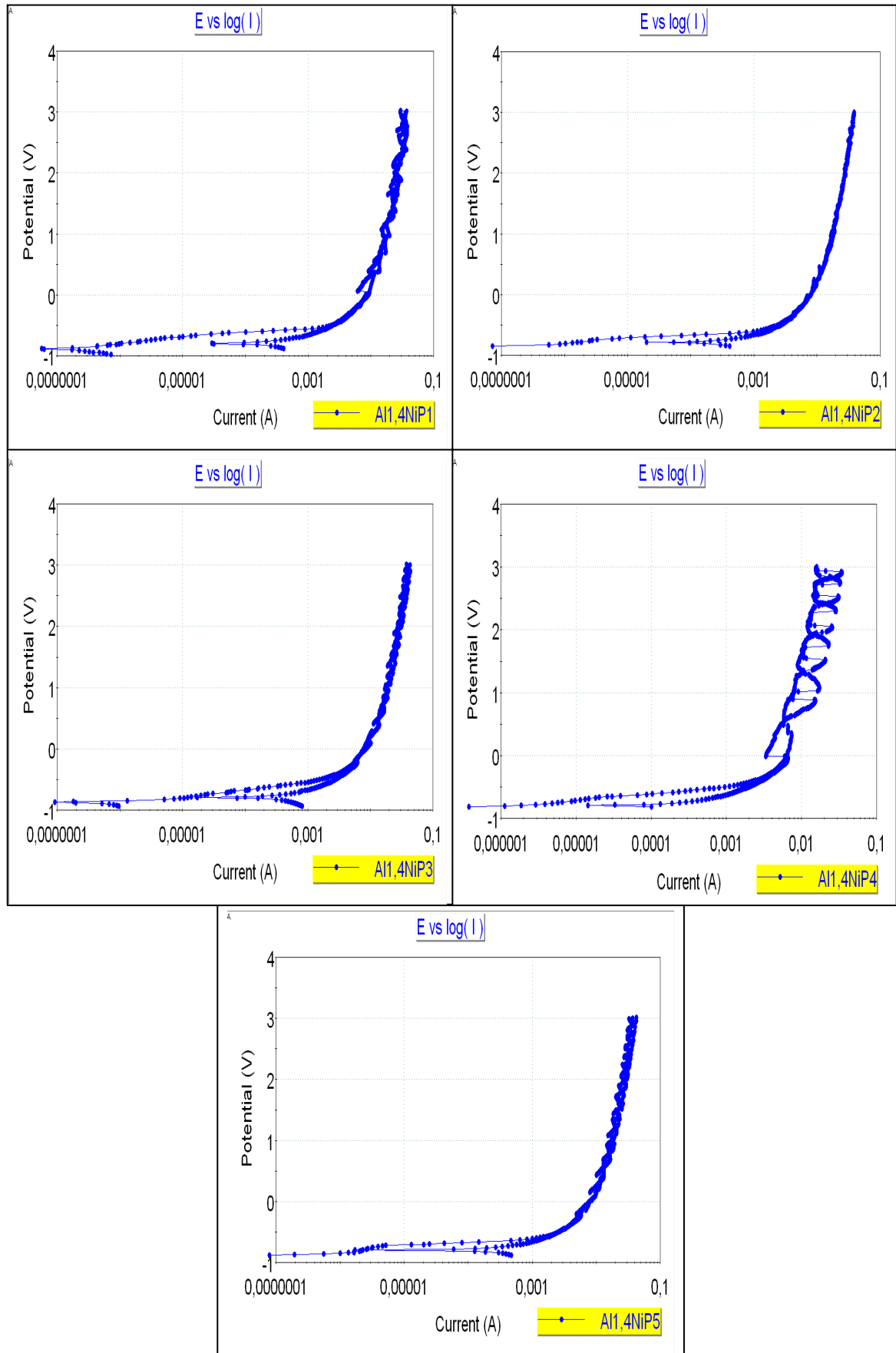


Figura 4.20 - Resultados dos ensaios de polarização cíclica da liga Al-1,4%Ni nas cinco posições.

Na análise de polarização cíclica apresentada na Figura 4.20 nota-se que as curvas a exemplo da liga Al-1%Ni também não apresentam laço de histerese, excluindo assim a possibilidade de corrosão por pite (GUIMARÃES, 2002). O potencial de pite ( $E_{\text{pite}}$ ) não foi atingido durante os ensaios. Ainda na mesma Figura podemos ver para todas as posições relacionadas que a curva descendente cruza a curva original um pouco depois de ser atingida a densidade de corrente de reversão isso indica que existem altos valores de proteção ( $E_{\text{prot}}$ ) na liga estudada, assim como ocorreu na análise para a liga Al-1%Ni .

A liga Al-1,4 %Ni também é uma liga hipoeutética do sistema Al-Ni e dos resultados exibidos apresenta uma clara tendência em aumentar a taxa de corrosão à medida que aumentam os espaçamentos dendríticos secundários. Em outras palavras, uma estrutura dendrítica mais grosseira da liga Al-1,4%Ni também apresenta uma tendência de redução na resistência à corrosão. E assim como no caso da Liga Al - 1%Ni também pode ser entendido pelo fenômeno de rejeição de soluto no processo de solidificação. A Figura 4.21 mostra a imagem de um interstício dendrítico obtido em MEV através da detecção de elétrons retroespalhados da liga Al-1,4%Ni na posição P3. Nesta mesma Figura foram realizadas marcações em 10 pontos e suas respectivas espectroscopias de energia dispersiva ilustradas na Tabela 4.3.

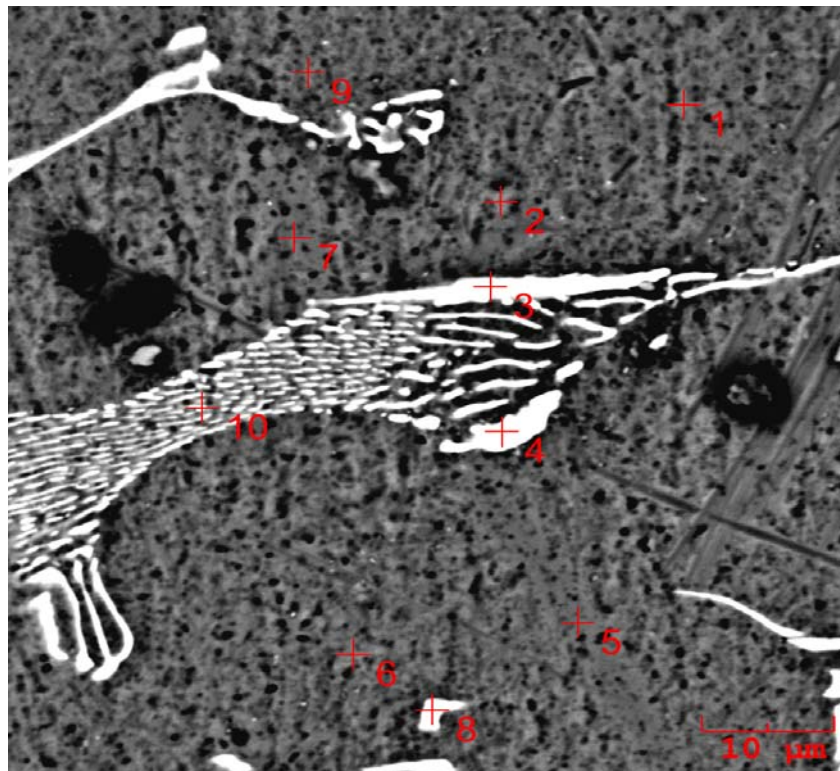


Figura 4.21 - Micrografia da liga Al-1,4%Ni obtidas por MEV com técnica de elétrons retroespalhados, evidenciando o rejeito de Ni (regiões brancas) nos contornos, aumento de 5000 vezes.

Tabela 4.3 - Espectroscopia de energia dispersiva da liga Al-1,4%Ni em 10 posições

Ponto 1	Al	Fe	Ni
14P30 inter 5000x-1	99,70	0,08	0,15
14P30 inter 5000x-2	99,70	0,13	0,15
14P30 inter 5000x-3	78,50	3,87	17,61
14P30 inter 5000x-4	72,32	0,38	27,29
14P30 inter 5000x-5	99,67	0,16	0,17
14P30 inter 5000x-6	99,77	0,06	0,17
14P30 inter 5000x-7	99,61	0,18	0,21
14P30 inter 5000x-8	79,62	4,09	16,28
14P30 inter 5000x-9	99,70	0,10	0,20
14P30 inter 5000x-10	91,31	0,18	8,50
Mean	91,99	0,92	7,07
Std. Dev.	10,95	1,61	9,95

#### 4.5.3 Liga Al-1,8%Ni

Para a confirmação da tendência apresentada pelas liga Al-1%Ni e Al- 1,4%Ni, aplicam-se as mesmas análises feitas a estas ligas, para outra liga do sistema Al-Ni. Trata-se da liga Al-1,8%Ni, uma liga hipoeutética que apresenta também a matriz rica em Al, com rejeição de soluto (Ni) nos contornos e interstícios dendríticos. A partir dos gráficos apresentados na Figura 4.22 que exibem os resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica e os gráficos de taxa de corrosão em relação à posição da interface metal/chapa molde, pode-se notar uma tendência semelhante àquela exibida pelas ligas Al-1%Ni e Al-1,4%Ni, ou seja, uma estrutura com espaçamentos dendríticos menores, apresentando menores taxas de corrosão. Essa tendência de aumento na taxa de corrosão é mostrada na Figura 4.22 (b). Os resultados exibidos apresentam uma clara tendência em aumentar a taxa de corrosão à medida que aumentam os espaçamentos dendríticos secundários. Em outras palavras, uma estrutura dendrítica mais grosseira da liga Al-1,8%Ni também apresenta uma tendência de redução na resistência à corrosão. Assim como nos casos das ligas Al - 1%Ni e Al - 1,4%Ni também pode ser entendido pelo fenômeno de rejeição de soluto no processo de solidificação. A Figura 4.23 mostra a imagem de um interstício dendrítico obtido em MEV através da detecção de elétrons retroespalhados da Liga Al-1%Ni na Posição P5. Nesta mesma figura foram obtidas marcações em 11 pontos e suas respectivas espectroscopias de energia dispersiva ilustradas na Tabela 4.4.

Analogamente ao que ocorreu no caso das ligas Al - 1%Ni e Al - 1,4%Ni também não foi possível estabelecer uma tendência dos potenciais de corrosão com as posições da interface metal/ chapa molde conforme indicado na Figura 4.22 (a).



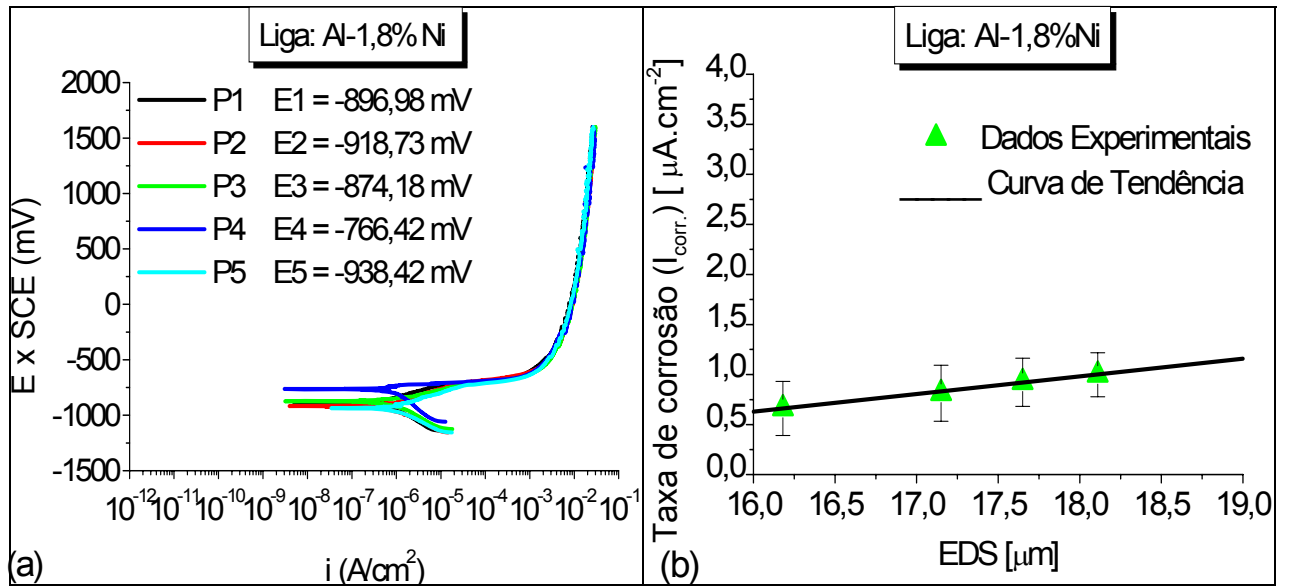


Figura 4.22 - (a) Resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica; (b) tendência da taxa de corrosão para liga Al-1,8%Ni como função das EDS.

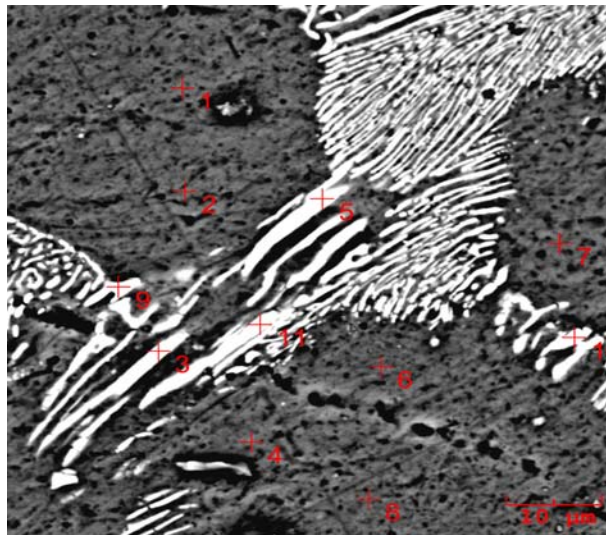


Figura 4.23 - Micrografia da liga Al-1,8%Ni obtidas por MEV com técnica de elétrons retroespalhados, evidenciando o rejeito de Ni (regiões brancas) nos contornos (aumento de 5000 vezes).

Tabela 4.4 - Espectroscopia de energia dispersiva da liga Al-1,4%Ni em 11 posições

Spectrum	Al	Fe	Ni
18P5 5000x 1-1	99,71	0,07	0,21
18P5 5000x 1-2	99,70	0,07	0,22
18P5 5000x 1-3	78,54	2,64	18,81
18P5 5000x 1-4	99,50	0,14	0,35
18P5 5000x 1-5	73,60	2,74	23,65
18P5 5000x 1-6	99,68	0,11	0,19
18P5 5000x 1-7	99,79	0,12	0,08
18P5 5000x 1-8	99,71	0,07	0,21
18P5 5000x 1-9	77,12	0,32	22,54
18P5 5000x 1-10	79,28	0,66	20,04
18P5 5000x 1-11	77,43	2,32	20,24
Mean	89,46	0,84	9,69
Std. Dev.	11,82	1,12	10,95



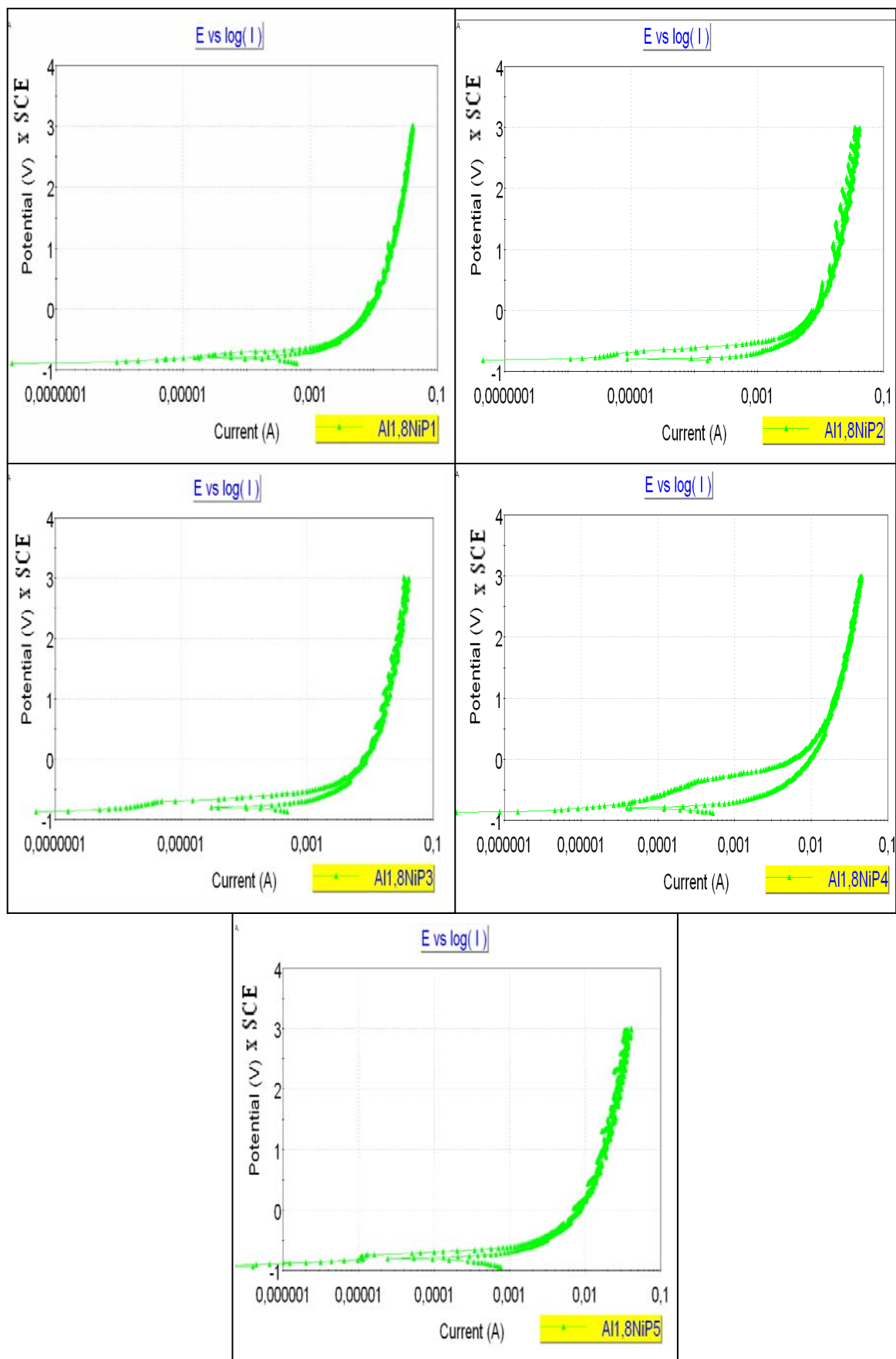


Figura 4.24 - Resultados dos ensaios de polarização cíclica da liga Al-1,8%Ni nas cinco posições.

Na análise de polarização cíclica apresentada na Figura 4.24 percebe-se que as curvas não apresentam laço de histerese, excluindo assim a possibilidade de corrosão por pite (Guimarães, 2002). A exemplo das outras ligas do sistema Al-Ni aqui estudadas, o potencial de pite ( $E_{\text{pite}}$ ) não foi atingido durante os ensaios. Assim como podemos ver para todas as posições relacionadas que a curva descendente cruza a curva original um pouco depois de ser atingida a densidade de corrente de reversão indicando que existem altos valores de proteção ( $E_{\text{prot}}$ ) na liga estudada, assim como ocorreu nas análises para as liga Al-1%Ni e Al1,4% Ni.

De modo geral, embasado nos resultados obtidos experimentalmente nesse estudo, permite-se dizer que para o sistema Al-Ni, uma estrutura dendrítica mais refinada apresenta maior tendência de resistência à corrosão que uma grosseira. Nas ligas, a resistência à corrosão depende principalmente da taxa de resfriamento aplicada ao sistema, do fenômeno de rejeição de soluto e do comportamento eletroquímico dos componentes da liga. Contudo, não se pode generalizar a tendência apresentada pelas ligas hipoeutéticas para as ligas hipereutéticas nem para outros sistemas, a partir dos resultados apresentados.

Em anexo encontram-se as difratografias de raios-X para as 3 ligas do sistema Al-Ni aqui estudadas, para efeito de confirmação do fenômeno de arraste de soluto nas ligas por posição relacionadas à interface metal/ chapa molde

## 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

### 5.1 CONCLUSÕES

As análises experimentais e teóricas desenvolvidas ao longo deste trabalho, durante a solidificação unidirecional vertical ascendente de ligas Al-1%Ni Al-1,4%Ni e Al-1,8%Ni, bem como o monitoramento das variáveis térmicas envolvidas no processo, os espaçamentos dendríticos secundários e a resistência à corrosão permitem as seguintes conclusões:

a) Os teores de Ni nas ligas Al-1%Ni, Al-1,4%Ni e Al-1,8%Ni, obtidas por solidificação unidirecional vertical ascendente em condições transitórias de extração de calor, com monitoramento das curvas de resfriamento, foram confirmadas pelas análises de espectrometria de massa.

b) A análise das variáveis térmicas de solidificação demonstram que não foi possível chegar a um único modelo experimental para as três ligas estudadas, e que  $V_L$ ,  $\dot{T}$  e  $G_L$  mostraram – se independentes do teor de soluto na liga. O tempo local de solidificação ( $t_{SL}$ ) tendeu a aumentar com o aumento do teor de soluto.

c) Com base nas análises microestruturais dos espaçamentos dendríticos secundários podemos relatar que:

- Os espaçamentos dendríticos secundários diminuem consideravelmente com o aumento do teor de níquel, e não podem ser expressos por uma única lei experimental.
- A análise microestrutural das ligas em estudo revela que os espaçamentos dendríticos secundários são mais refinados em distâncias mais próximas da interface metal/molde, o que concorda com trabalhos anteriores (QUARESMA, 1999; OSÓRIO; GARCIA, 2002; OSÓRIO, 2004; GOULART, 2005).
- Sob as condições de solidificação transitória examinadas neste trabalho, os espaçamentos dendríticos secundários diminuem com o aumento da velocidade de

deslocamento da isoterma *liquidus* e tendem a crescer com o aumento do tempo local de solidificação.

- Por falta de propriedades termofísicas da liga, não foi possível o confronto dos resultados de EDS com modelos teórico/experimentais existentes na literatura.

d) Os resultados de resistência à corrosão conseguidos através das técnicas de polarização potenciodinâmica e polarização potenciodinâmica cíclica permitem afirmar que, para as ligas Al-1%Ni, Al-1,4%Ni e Al-1,8%Ni ligas hipoeutéticas do sistema Al-Ni ( $K_0 > 1$ ):

- Os potenciais de corrosão não apresentaram nenhuma tendência definida em relação as posições relativas a interface metal/chapa molde das ligas, porém apresentaram uma tendência a diminuir com o aumento do teor de soluto.
- Os ensaios de polarização não apresentaram em suas curvas, potencial de pite  $E_{\text{pite}}$  significativo.
- As taxas de corrosão apresentaram tendência de se elevarem com o aumento dos espaçamentos dendríticos secundários, mas não demonstraram tendência definida com relação ao aumento do teor de soluto.

## 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base no presente trabalhos, sugerem-se as seguintes linhas de pesquisa a serem desenvolvidas em trabalhos futuros:

- a) Determinação da difusividade térmica, do calor específico e da condutividade térmica do alumínio comercialmente puro e das ligas Al-1%Ni, Al-1,4%Ni e Al-1,8%Ni, como complemento da caracterização dos lingotes preparados no forno de solidificação unidirecional vertical ascendente projetado pelo GAPEMM.
- b) Determinação da resistência à corrosão em outras ligas binárias, solidificadas nas mesmas condições, para caracterização dos diversos materiais.
- c) Determinação da resistência à corrosão em ligas eutéticas e hipereutéticas do sistema Al-Ni.

## REFERÊNCIAS

ALMEIDA, E; FEDRIZZI, L.; 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.

ANTOÑO-LOPEZ, R.; KEDDAM, M.; TAKENOUTI, H. Progress in EIS Investigations of Corroding Interfaces. New Data from the Frequency Response of Their Capacitance IN: INTERNATIONAL CORROSION CONGRESS, Granada, Spain, Sept. 2002.

ASM SPECIALTY HANDBOOK. **Aluminum and Aluminum Alloys**, v.4 ed. United States of America: ASM International, 1998.

BESERRA, A. A. F. **Análise da resistência à corrosão do aço carbono revestido com Al55-Zn após deformação mecânica e tratamento térmico**, 2001. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

BILLIA, B.; JAMGOTCHIAN, H; CAPELLA, L. Unidirectional solidification of dilute Pb-Bi alloys, **Acta Metallurgica**, v. 29, pp. 1785-1789, 1981.

BRILLO, J. Local structure in liquid binary Al-Cu and Al-Ni alloys. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Germany, v.1, n. 352, pp. 4008–4012, 2006.

BOUCHARD, D.; KIRKALDY, J. S. Scaling of intragranular dendritic microstructure in ingot solidification, **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 27B, pp. 101-113, 1996.

BOUCHARD, D.; KIRKALDY, J. S. Prediction of dendrite arm spacings in unsteady and steady-state heat flow of unidirectionally binary alloys, **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 28B, pp. 651-663, 1997.

CABRAL, E. R.; MANNHEIMER, W. A. **Galvanização. Sua aplicação em equipamento elétrico**. Rio de Janeiro: Livro Técnico S/A, 1979.

CAHOON, J. R.; CHATURVEDI, M. C.; TANDON, K. N. The unidirectional solidification of Al-4 wt pct Cu ingots in microgravity. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 29, pp.1101-1110,1998.

ÇARDILI, E. *et al.* Dependence of the microstructure parameters on the solidification for camphene, **Materials Research Bulletin**, v. 35, pp. 985-995, 2000.

ÇARDILI, E.; GÜNDÜZ, M. The directional solidification of Pb-Sn alloys, **Journal of Materials Science**, v. 35, pp. 3837-3848, 2000.

CHALMERS, B. **Principles of Solidification**, New York: John Wiley & Sons, 1964.

CHRIFI-ALAOUI, F.Z. *et al.* Enthalpies of formation of the Al-Ni intermetallic compounds. **Jornal Alloys Compounds**, v. 364 (Issues 1-2), pp.121-126, 2004.

CONDE, A.; DAMBORENEA, J. An Electrochemical Impedance Study of a Natural Aged Al-Cu-Mg Alloy in NaCl, **Corrosion Science**, vol. 39, pp. 295-303, 1997.

COUTHARD, J. O.; ELLIOT, R. The dependence of the cellular interface structure in dilute binary alloys on solidification conditions, **Journal of the Institute of Metals**, v. 95, pp. 21-23, 1967.

DING, G. *et al.* On primary dendritic spacing during unidirectional solidification, **Acta Materialia**, v. 44, n. 9, pp. 3705-3709, 1996.

DING, G. L.; TEWARI, S. N. Dendritic morphologies of directionally solidified single crystal along different crystallographic orientations, **Journal of Crystal Growth**, v. 236, pp. 420-428, 2002.

DONS, A. L.; PEDERSEN, L., ARNBERG, L. The origin of 'anomalous' microsegregation in Al-Si foundry alloys - modelling and experimental verification. **Materials Science and Engineering A**, v. 271, pp. 91-94, 1999.

DREVET, B. *et al.* Solidification of aluminum lithium alloys near the cell/dendrite transition-influence of solutal convection, **Journal of Crystal Growth**, v. 218, pp. 419-433, 2000.

EVANS, U. R. **An Introduction to Metallic Corrosion**. 3<sup>rd</sup> ed., London: Edward Arnold, 1981. predictions, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 27A, pp. 611-623, 1996.

FENG, J. *et al.* Primary cellular/dendrite spacing selection of Al-Zn alloy during unidirectional solidification, **Journal of Crystal Growth**, v. 197, pp. 393-395, 1999.

FLEMINGS, M. C. **Solidification processing**, New York: McGraw-Hill, 1974

GARCIA, A. **Solidificação: Fundamentos e Aplicação**. Campinas: Unicamp, 2001.

GARCIA, A. Influência da variáveis térmicas de solidificação na formação da macroestrutura e da microestrutura e correlação com propriedades decorrentes. **Projeções**, v. 23, p. 13-32, 2005.

GENTIL, V. **Corrosão**, 3ª ed, Rio de Janeiro: Guanabara, 1996.

GHOMASHCHI, M. R. Fabrication of near net-shaped Al-based intermetallics matrix composites. **Jornal of Materials and Processing Technologies**, v. 112, pp. 227–235, 2001.

GOMES, M. R.; BRESCIANI, E. **Propriedades e Usos de Metais Não-Ferrosos**, São Paulo: ABM, 1987.

GONZALEZ, G. et al. The influence of cooling rate on the microstructure of an Al–Ni hypereutectic alloy. **Materials Characterization**, México, v. 10, n. 1016, pp. 1-6, 2008.

GOULART, P. R. **Variáveis térmicas de solidificação, microestrutura e propriedades mecânicas de ligas hipoeutéticas Al-Si**, 2005. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

GUIMARÃES, V. A. **Influência da microestrutura sobre as propriedades mecânicas e resistência à corrosão de um aço inoxidável ISSO 5832-9 – Utilizado na fabricação de implantes ortopédicos**, 2002. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

GÜNDÜZ, M; ÇARDILI, E. Directional solidification of aluminium–copper alloys, **Materials Science and Engineering A**, v. 327, n. 2, pp. 167–185, 2002.

HENGZHI, F.; KINGGUO, G. High rate directional solidification and its application in single crystal super alloys. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 2, pp. 197-204, 2001.

HORWATH, J. A.; MONDOLFO, L. F. Dendrite growth, **Acta Metallurgica**, v. 10, pp.1037-1042. 1962.

HUNT, J. D. Cellular and primary dendrite spacings, INTERNATIONAL CONFERENCE ON SOLIDIFICATION AND CASTING OF METALS, London, Metals Society, pp. 3-9, 1979.

HUNT, J. D.; LU, S. Z. Numerical modeling of cellular array growth: spacing and structure predictions, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 27A, pp. 611-623, 1996.

KIRKALDY, J. S.; LIU, L. X.; KROUPA, A. Thin film forced velocity cells and cellular/dendrites. Experiments, **Acta Metallurgica Materialia**, v. 43, n. 8, pp. 2891-2904, 1995.

KIRKWOOD, D. H. A Simple model for dendrite arm coarsening during solidification. **Materials Science and Engineering**, v.73, L1 – L4, 1985.

KUMAR, K. S. Ternary intermetallics in aluminium-refractory metal-x systems (x = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn). **International Materials Reviews**,v.35–36, pp. 293–327, 1990.

KURZ, W.; FISHER, D. J. **Fundamentals of solidification**, Switzerland: TransTech Publications, 1992.

LAPIN, J. *et al.* Directional solidification of Ni-Al-Cr-Fe alloy, **Scripta Materialia**, v. 37, n. 1, pp. 85-91, 1997.

LEE, S. M. *et al.* Microstructural transitions in Al-Cu ribbons manufactured by planar flow casting, **Materials Science and Engineering A**, v. 249, pp.233-240, 1998.

LI, J.; YANG, G.; ZHOU, Y. Mode of dendrite growth in undercooled alloy melts, **Materials Research Bulletin**, v. 33, n. 1, pp. 141-148, 1998.

LI, M.; MORI, T.; IWASAKI, H. Effect of solute convection on the primary arm spacing of Pb-Sn binary alloys during upward directional solidification, **Materials Science and Engineering A**, v. 265, pp. 217-223, 1999.

LIMA, M. S. F.; GOLDENSTEIN, H. Morphological instability of the austenite growth front in a laser remelted iron-carbon-silicon alloy, **Journal of Crystal Growth**, v. 208, pp. 709-716, 2000.

LI, Q.; BECKERMANN, C. Evolution of the side branch structure in free dendritic growth, **Acta Materialia**, v. 47, n. 8, pp.2345-2356, 1999.

LI, X.Z.; KUO, K.H. The decagonal quasicrystals with different periodicity. **Philosophical Magazine Letters**, v. 58, pp.167–171,1988.



MARTORANO, M. A.; CAPOCCHI, J. D. T. Mathematical modelling of microsegregation in eutectic and peritectic binary alloys. **Materials Science and Technology**, v.16, pp. 483-490, 2000A.

MARTORANO, M. A.; CAPOCCHI, J. D. T. Effects of processing variables on the microsegregation of directionally cast samples. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.31A, pp. 3137-3147, 2000B.

MAGAINO, S. *et al.* Zinc corrosion in simulated acid rain, **Electrochimica Acta**, vol. 44, pp. 4307-4312, 1999.

MCCARTNEY, D. G.; HUNT, J. D. Measurements of cells and primary dendrite arm spacing in directionally solidified aluminium alloys, **Acta Metallurgica**, v. 29, pp. 1851-1863, 1981.

MOREIRA, M. F.; BOCCALINI, M. J. Solidificação direcional de superligas à base de níquel. **Metalurgia & Materiais**, São Paulo, v. 4, n. 1, p. 1-3, abril, 2008.

MURAI, T.; ISOBE, T.; MAE, Y. – Polarization curves of precipitates in zirconium alloys, **Journal of Nuclear Materials**, v. 230, pp. 178-180, 1996.

O'DELL, S. P.; DING, G. I.; TEWARI, S. N. Cell/dendrite distribution directionally solidified hypoeutectic Pb-Sb alloys, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 30A, pp. 2159-2165, 1999.

OKAMOTO, T.; KISHITAKE, K. Dendritic structure in unidirectionally solidified aluminum, tin, and zinc base binary alloys, **Journal of Crystal Growth**, v. 29, pp. 137-146, 1975.

OSÓRIO, W. R. R.; GARCIA, A. Modeling dendritic structure and mechanical properties of Zn-Al alloys as a function of solidification conditions, **Materials Science and Engineering A**, v. 325, pp. 103-111, 2002.

OSÓRIO, W. R. R. *et al.* Mechanical properties as a function of thermal parameters and microstructure of Zn-Al castings. **Journal of Materials Processing Technology**, v.143/44, n.C, pp.703 - 709, 2003.

OSÓRIO, W. R. R. **Análise da influência de parâmetros estruturais da solidificação de metais e ligas na resistência à corrosão**, 2004. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

POHLA, C.; RYDER, P.L. Crystalline and quasicrystalline phases in rapidly solidified Al–Ni alloys. **Acta Materialia**, v. 45, n. 5, pp. 2155–2166, 1997.

QUARESMA, J. M. V. **Correlação entre condições de solidificação, microestrutura e resistência mecânica**, 1999. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

QUARESMA, J. M. V. et al. Correlação entre microestrutura e parâmetros térmicos no lingotamento contínuo de tiras finas de aços. Congresso Anual da ABM, São Paulo. **Proceedings**. São Paulo: ABM, 1999.

QUARESMA, J. M. V.; SANTOS, C. A.; GARCIA, A. Correlation between unsteady-state solidification conditions, dendrite spacings and mechanical properties, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 31 A, pp. 3167-3178, 2000.

RIBEIRO, A. N. L. **Projeto, construção e aferição de um forno de solidificação unidirecional vertical ascendente**. 2007. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2007.

RIOS, C. T.; CARAM, R. Primary dendrite spacing as a function of directional solidification parameters in a Al-Si-Cu, **Journal of Crystal Growth**, v. 174, pp. 65-69, 1997.

ROCHA, O. F. L. **Análise Teórico-Experimental da Transição Celular/Dendrítica e da Evolução da Morfologia Dendrítica na Solidificação Unidirecional em Condições de Fluxo de Calor Transitório**. 2003. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

ROCHA, O. F. L.; SIQUEIRA, C. A.; GARCIA, A. Thermal parameters affecting spacing and cellular/dendritic transition during unsteady-state solidification Sn-Pb alloys, IN: VI ENCUESTRO DE INGENIERIA DE MATERIALES, (CD-Rom), Havana-Cuba, 2002.

ROCHA, O. F. 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, pp. 59-69. 2003A.

ROCHA, O. F. L.; SIQUEIRA, C. A.; GARCIA, A. Heat flow parameters affecting dendrite spacings during unsteady state solidification of Sn-Pb and Al-Cu alloys, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.34A, pp. 995-1006, 2003B.

ROOYEN, D. V. **The potentiostat and its application to corrosion studies**, In: *SHREIR L.L.*, v. 2 : Corrosion Control, Newnes-Butterworths, London, pp. 123-143, 1979.

SANTOS, C. A.; QUARESMA, J. M. V.; GARCIA, A. Determination of transient interfacial heat transfer coefficients in chill mold castings. **Journal of Alloys and Compounds**, Campinas, v. 319, p. 174-186, 2001.

SANTOS, E. R. **Estudo das variáveis térmicas na solidificação e difusividade de alumínio e ligas Al-Cu**, 2007. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2007.

SANTOS, G. A. **Correlação entre microestrutura, resistência mecânica e resistência à corrosão da liga ZA27**, 2005. Dissertação (Mestrado) – Divisão de Pós - Graduação, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2005.

SCULLY, J. C. **The Fundamentals of Corrosion**, Pergamon Press, 2<sup>nd</sup> ed., Oxford, p. 57, 1975.

SILVA, F. X. **Estudo das variáveis térmicas e densidade do Al comercialmente puro e ligas Al-Cu obtidos por solidificação direcional**, 2008. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2008.

SILVA, S. N. **Estudo da influencia do tratamento térmico sobre a resistência à corrosão do revestimento da liga 55 Al – Zn em Água do mar sintética**, 2000. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

SIQUEIRA, C. A. **Influência de parâmetros térmicos de solidificação na transição colunar/ equiaxial**, 2002. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

SIQUEIRA, C. A.; CHEUNG, N.; GARCIA, A. Solidification thermal parameters affecting the columnar - to - equiaxed transition, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 33, pp. 2107-2118, 2002.

SMITH, W. F. **Princípios de ciência e engenharia de materiais**. Portugal: Mcgraw- Hill, 1998.

SPITTLE, J. A.; LLOYD, D. M. Dendrite arm spacing in hypoeutectic Pb-Sb alloys directionally solidified under steady and non-steady conditions, PROC. INTERNATIONAL CONFERENCE ON SOLIDIFICATION AND CASTING OF METALS, pp. 15-20, 1979.

SU, R. J.; OVERFELT, R. A.; JEMIAN, W. A. Microstructural and compositional transients during accelerated directional solidification of Al-4.5 wt pct Cu. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.29A, pp. 2375-2381, 1998.

TRIVEDI, R. *et al.* Microstructure development in the directionally solidified Al-4.0 wt% Cu alloy system, **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 2, pp. 309-320, 2001.

TUNCA N.; SMITH R. W. Variation of dendrite arm spacing in Al-rich Zn-Al off-eutectic alloys, **Journal of Materials Science**, v. 23, pp. 111-120, 1988.

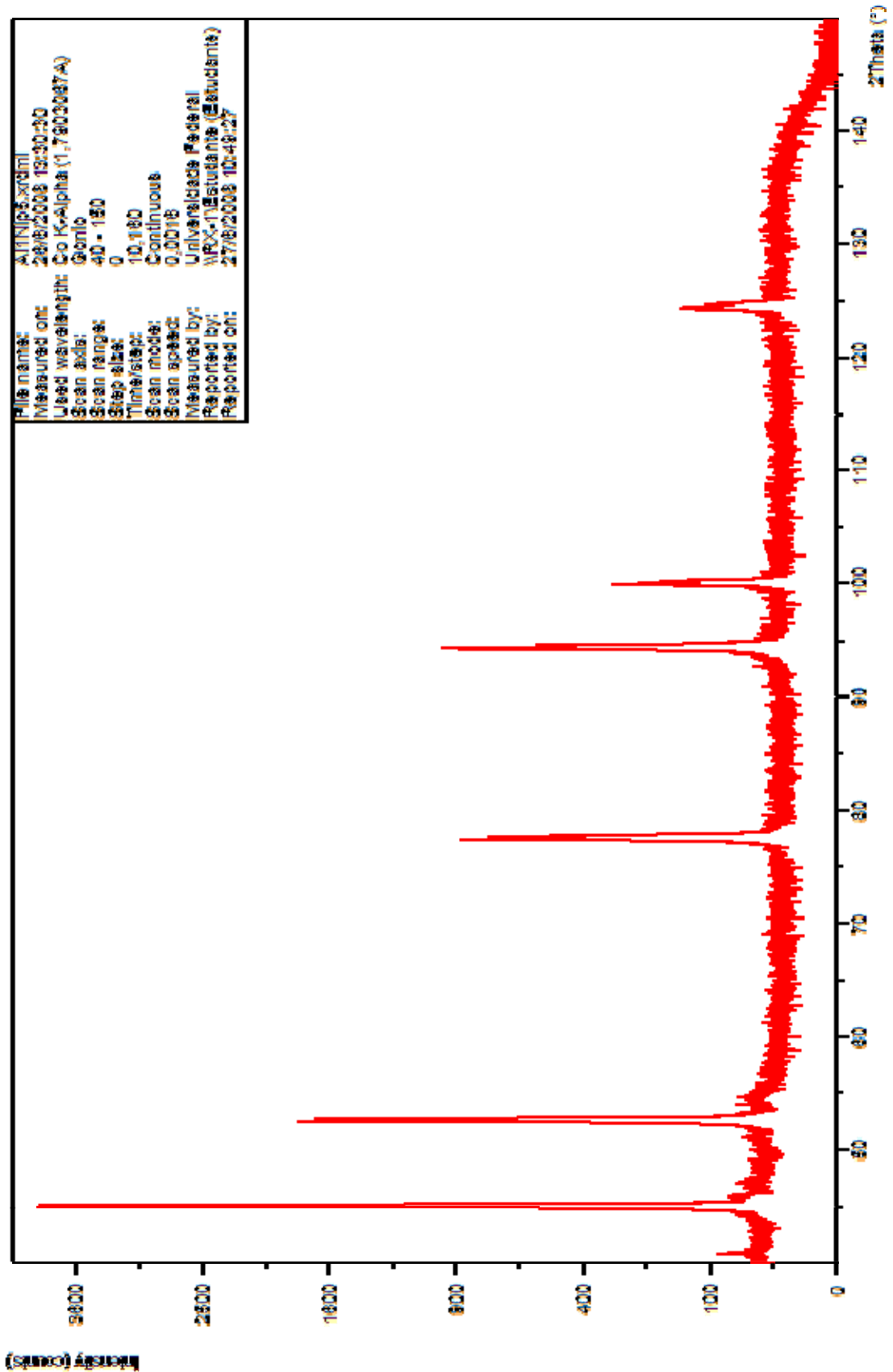
WANG, B.; LAI, Z.W.; JIANG, C. B. Study of the Corrosion Protection Properties of Al-Zn Films Synthesized by IBAD, **Journal of Materials Processing Technology**, vol. 74, pp.122 - 125, 1998.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**, São Paulo: USP, 2003.

ZANG, Z. *et al.* Effect of  $\alpha$ -Al/Al<sub>3</sub>Ni microstructure on the corrosion behaviour of Al-5.4 wt% Ni alloy fabricated by equal-channel angular pressing, **Corrosion Science**, vol. 49, pp. 2962-2972, 2007.

ZIV, I.; WEINBERG, F. The columnar-to-equiaxed transition in Al 3 PCT Cu, **Metallurgical Transactions**, v. 20B, pp. 731- 734, 1989.

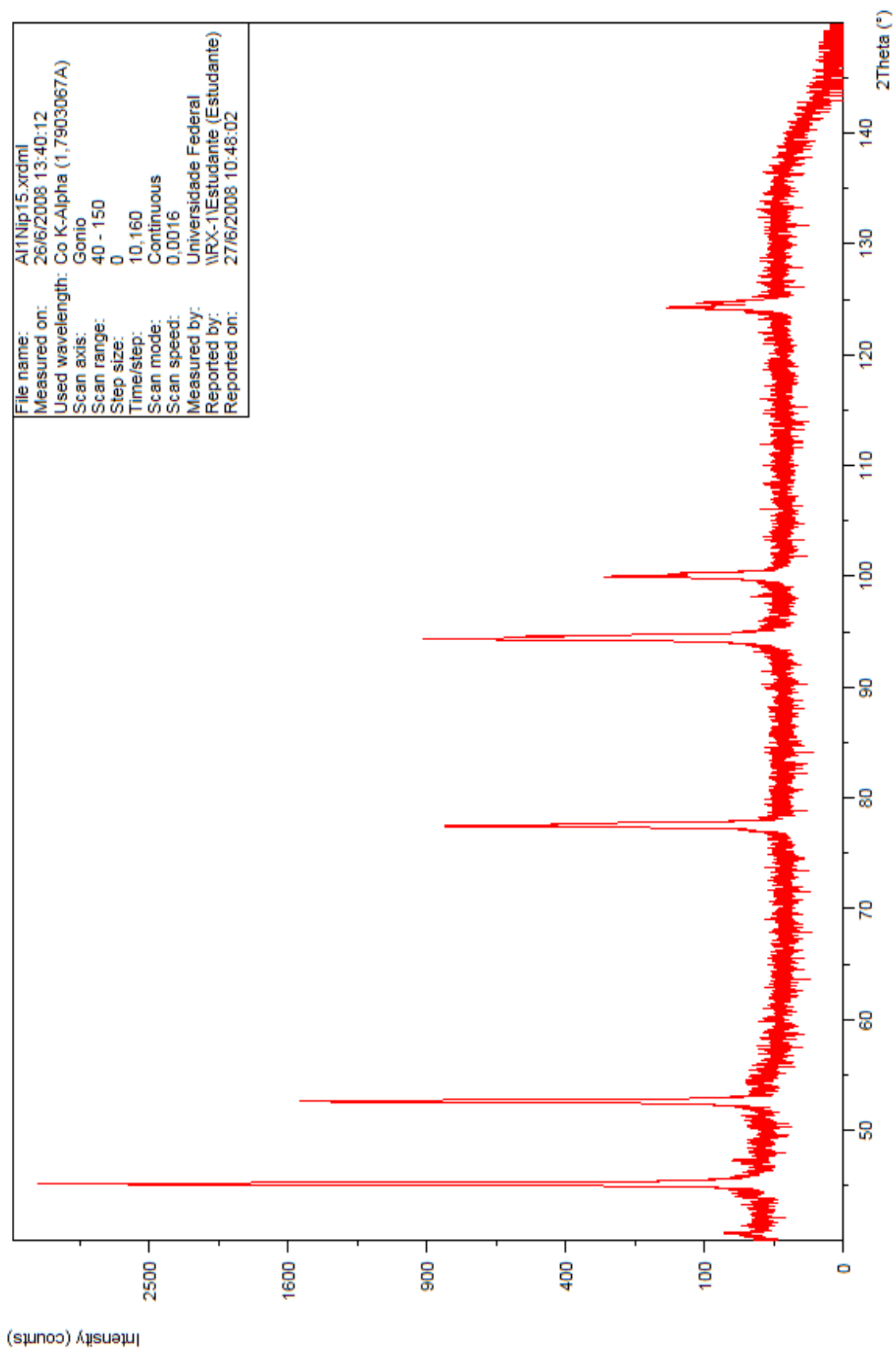
# ANEXO A – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS – X DAS LIGAS DO SISTEMA Al-Ni



Difratograma de raios – X da Liga Al-1%Ni na posição P1 em relação à interface metal/chapa molde.

Dados do difratograma de raios-X da Liga Al-1%Ni na posição P1 em relação à interface metal/chapa molde.

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Tip width [°2Th.]
40,6563	52,08	0,1338	2,57675	1,33	0,1606
45,0906	3919,18	0,1020	2,33300	100,00	0,1224
45,2120	1973,12	0,0612	2,33212	50,35	0,0734
47,2004	22,97	0,4896	2,23430	0,59	0,5875
50,7686	14,53	0,9792	2,08661	0,37	1,1750
52,5371	1746,82	0,1224	2,02112	44,57	0,1469
52,6756	875,05	0,0612	2,02057	22,33	0,0734
54,3775	20,54	1,1424	1,95767	0,52	1,3709
77,4056	841,17	0,1428	1,43057	21,46	0,1714
77,6301	448,78	0,1428	1,43018	11,45	0,1714
94,2835	943,59	0,1428	1,22027	24,08	0,1714
94,5515	550,24	0,1020	1,22028	14,04	0,1224
99,9213	295,99	0,1632	1,16837	7,55	0,1958
100,2202	152,64	0,1632	1,16835	3,89	0,1958
124,1951	130,02	0,2856	1,01217	3,32	0,3427
124,6913	69,82	0,2448	1,01206	1,78	0,2938
126,5843	13,06	0,1224	1,00134	0,33	0,1469
130,7260	15,37	0,1428	0,98409	0,39	0,1714

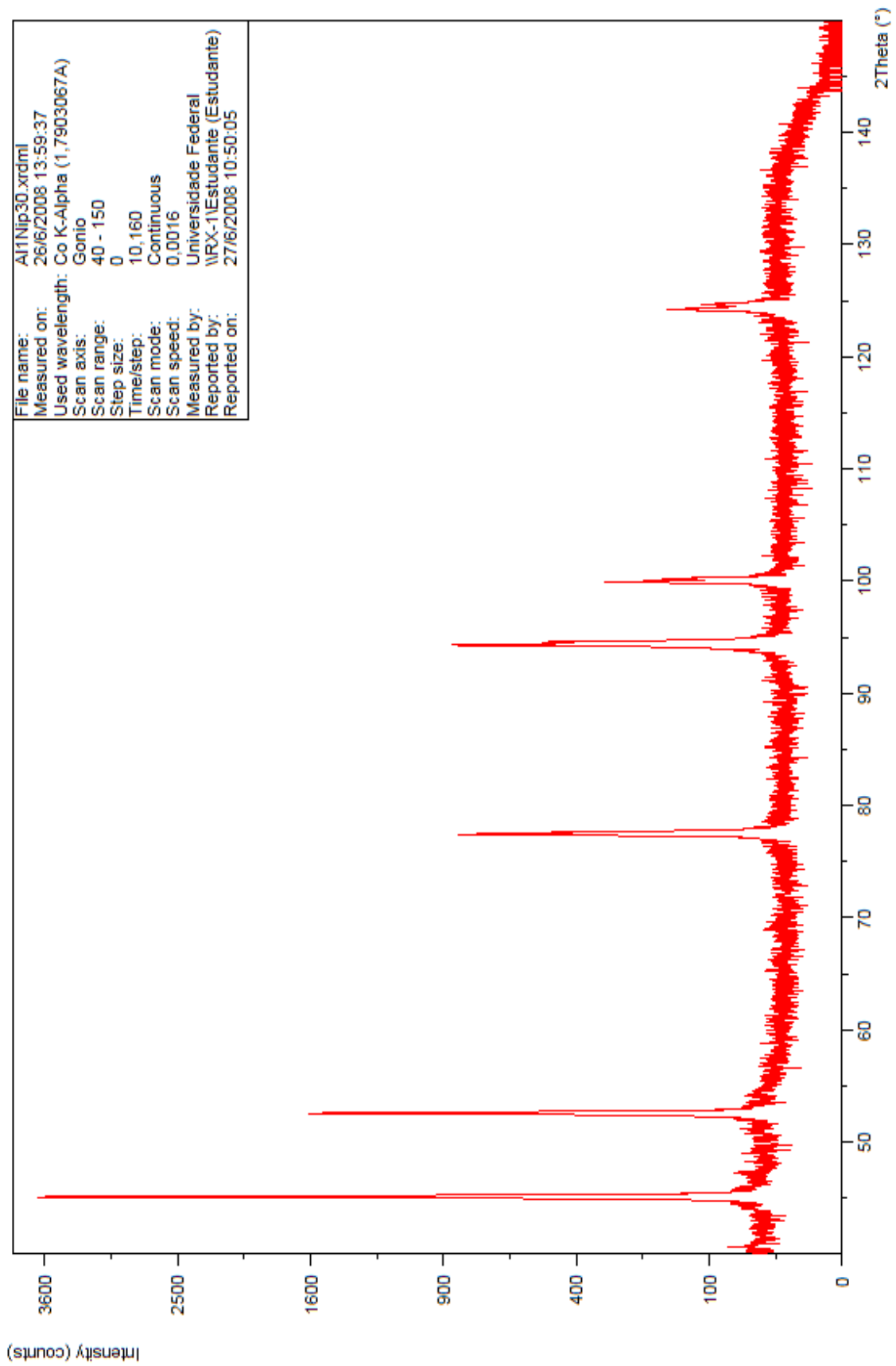


Difratograma de raios – X da Liga Al-1%Ni na posição P2 em relação à interface metal/chapa molde.

Dados do difratograma de raios-X da Liga Al-1%Ni na posição P2 em relação à interface metal/chapa molde.

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Tip width [°2Th.]
40,7299	31,91	0,1338	2,57229	0,97	0,1606
44,0228	12,94	0,2007	2,38841	0,39	0,2409
45,1430	3298,73	0,1632	2,33044	100,00	0,1958
45,2569	1585,01	0,0612	2,32993	48,05	0,0734
47,1706	10,79	0,6528	2,23563	0,33	0,7834
52,5691	1430,41	0,1224	2,01998	43,36	0,1469
52,7074	759,72	0,0816	2,01944	23,03	0,0979
77,4513	781,70	0,1020	1,42985	23,70	0,1224
77,6552	384,68	0,1020	1,42979	11,66	0,1224
94,3143	855,29	0,1224	1,21997	25,93	0,1469
94,5672	472,52	0,1224	1,22012	14,32	0,1469
99,9357	250,05	0,1632	1,16824	7,58	0,1958
100,2529	112,58	0,2040	1,16807	3,41	0,2448
124,2354	123,75	0,1224	1,01199	3,75	0,1469
124,7329	55,91	0,2040	1,00968	1,69	0,2448
126,5355	16,49	0,0612	1,00155	0,50	0,0734

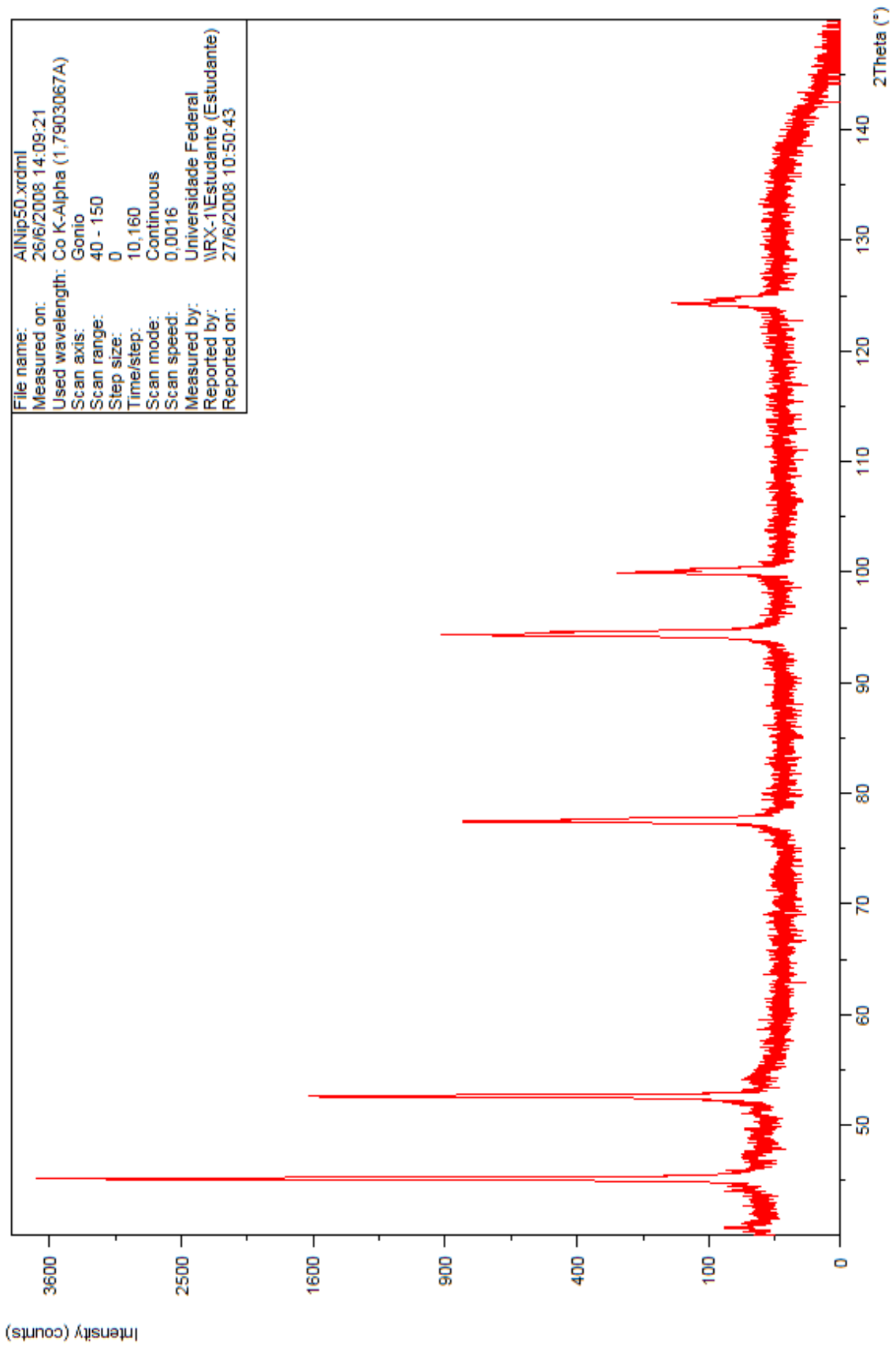




Difratograma de raios – X da Liga Al-1%Ni na posição P3 em relação à interface metal/chapa molde.

Dados do difratograma de raios-X da Liga Al-1%Ni na posição P3 em relação à interface metal/chapa molde.

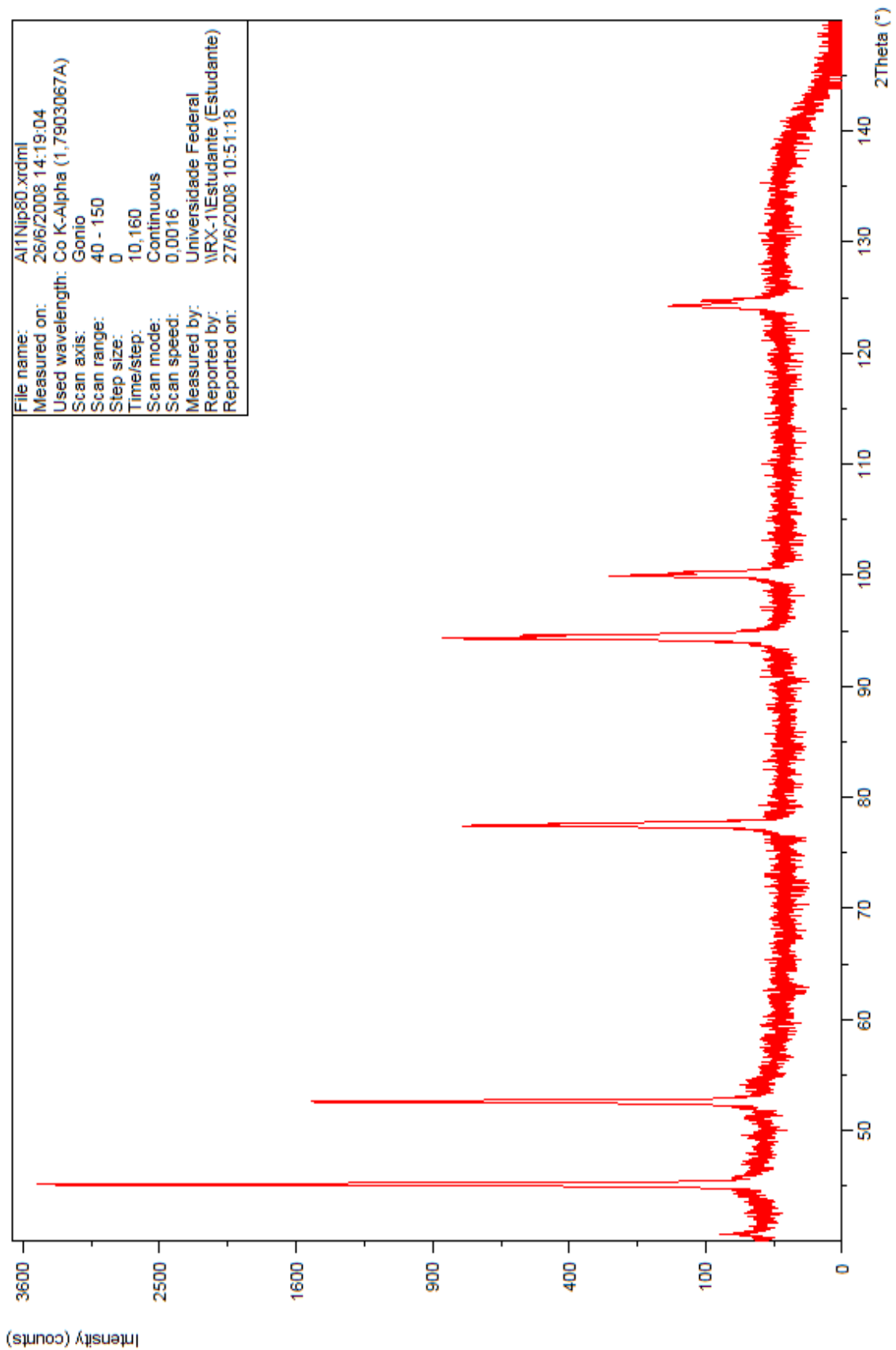
Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Tip width [°2Th.]
40,6650	32,69	0,1673	2,57622	0,90	0,2007
45,0850	3626,23	0,1224	2,33327	100,00	0,1469
45,2096	1757,09	0,0612	2,33224	48,45	0,0734
47,1535	13,46	0,9792	2,23639	0,37	1,1750
52,5246	1558,65	0,1224	2,02157	42,98	0,1469
52,6716	795,58	0,0612	2,02071	21,94	0,0734
54,3131	18,62	0,4896	1,95982	0,51	0,5875
77,4169	796,43	0,1632	1,43039	21,96	0,1958
77,6303	426,39	0,1224	1,43018	11,76	0,1469
94,2439	808,40	0,1632	1,22066	22,29	0,1958
94,5719	454,25	0,1428	1,22008	12,53	0,1714
99,9209	300,27	0,1428	1,16837	8,28	0,1714
100,1965	156,80	0,1632	1,16855	4,32	0,1958
124,1745	132,90	0,3264	1,01227	3,66	0,3917
124,6262	82,74	0,1632	1,01237	2,28	0,1958



Difratograma de raios – X da Liga Al-1%Ni na posição P4 em relação à interface metal/chapa molde.

Dados do difratograma de raios-X da Liga Al-1%Ni na posição P4 em relação à interface metal/chapa molde.

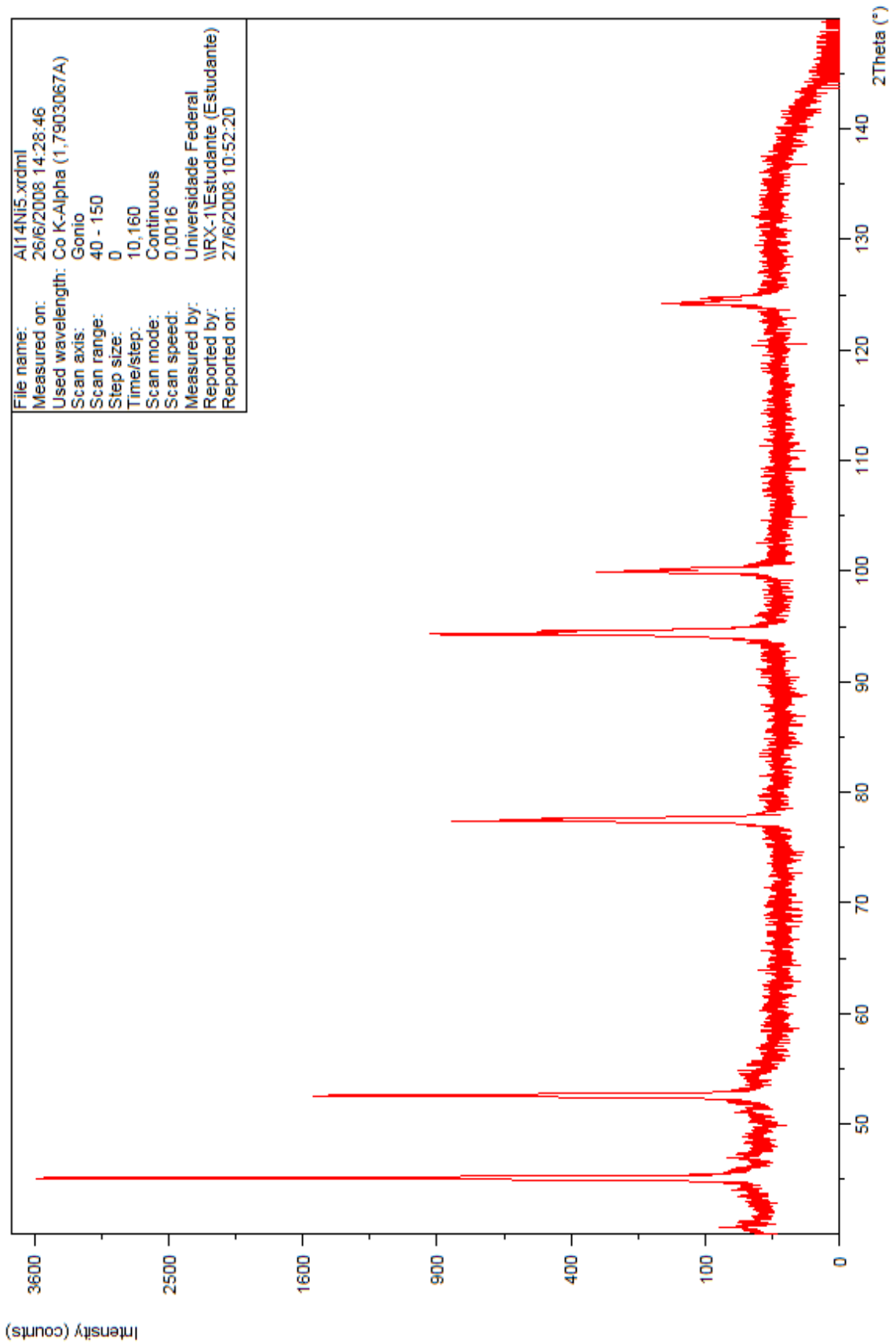
Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Tip width [°2Th.]
40,7126	43,78	0,1004	2,57334	1,20	0,1204
45,1268	3655,82	0,1224	2,33123	100,00	0,1469
45,2467	1692,52	0,0612	2,33043	46,30	0,0734
47,1206	16,63	0,4896	2,23786	0,45	0,5875
49,0388	12,97	0,4896	2,15543	0,35	0,5875
51,0520	22,08	0,3264	2,07580	0,60	0,3917
52,5568	1559,15	0,1428	2,02042	42,65	0,1714
52,7097	728,26	0,0612	2,01935	19,92	0,0734
77,4339	790,19	0,1428	1,43012	21,61	0,1714
77,6724	379,61	0,1224	1,42953	10,38	0,1469
94,3086	899,93	0,1428	1,22002	24,62	0,1714
94,6114	413,96	0,1020	1,21969	11,32	0,1224
99,9658	220,06	0,1836	1,16799	6,02	0,2203
100,2372	130,15	0,1224	1,16821	3,56	0,1469
124,2351	129,11	0,2040	1,01199	3,53	0,2448
124,7092	70,44	0,2040	1,01198	1,93	0,2448



Difratograma de raios – X da Liga Al-1%Ni na posição P5 em relação à interface metal/chapa molde.

Dados do difratograma de raios-X da Liga Al-1%Ni na posição P5 em relação à interface metal/chapa molde.

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Tip width [°2Th.]
40,6383	22,26	0,2676	2,57784	0,66	0,3212
45,1055	3379,86	0,1224	2,33227	100,00	0,1469
45,2277	1650,92	0,0612	2,33136	48,85	0,0734
52,5451	1436,26	0,1224	2,02083	42,49	0,1469
52,6843	803,97	0,0612	2,02026	23,79	0,0734
54,5820	13,39	0,8160	1,95089	0,40	0,9792
77,4104	737,20	0,1428	1,43049	21,81	0,1714
77,6257	427,44	0,1224	1,43025	12,65	0,1469
94,2800	811,43	0,1632	1,22030	24,01	0,1958
94,5560	527,14	0,1224	1,22023	15,60	0,1469
99,9109	273,56	0,1224	1,16846	8,09	0,1469
100,2197	133,68	0,1632	1,16835	3,96	0,1958
124,1874	129,96	0,2448	1,01221	3,85	0,2938
124,6546	74,73	0,1632	1,01223	2,21	0,1958
146,1903	0,33	0,2856	0,93490	0,01	0,3427

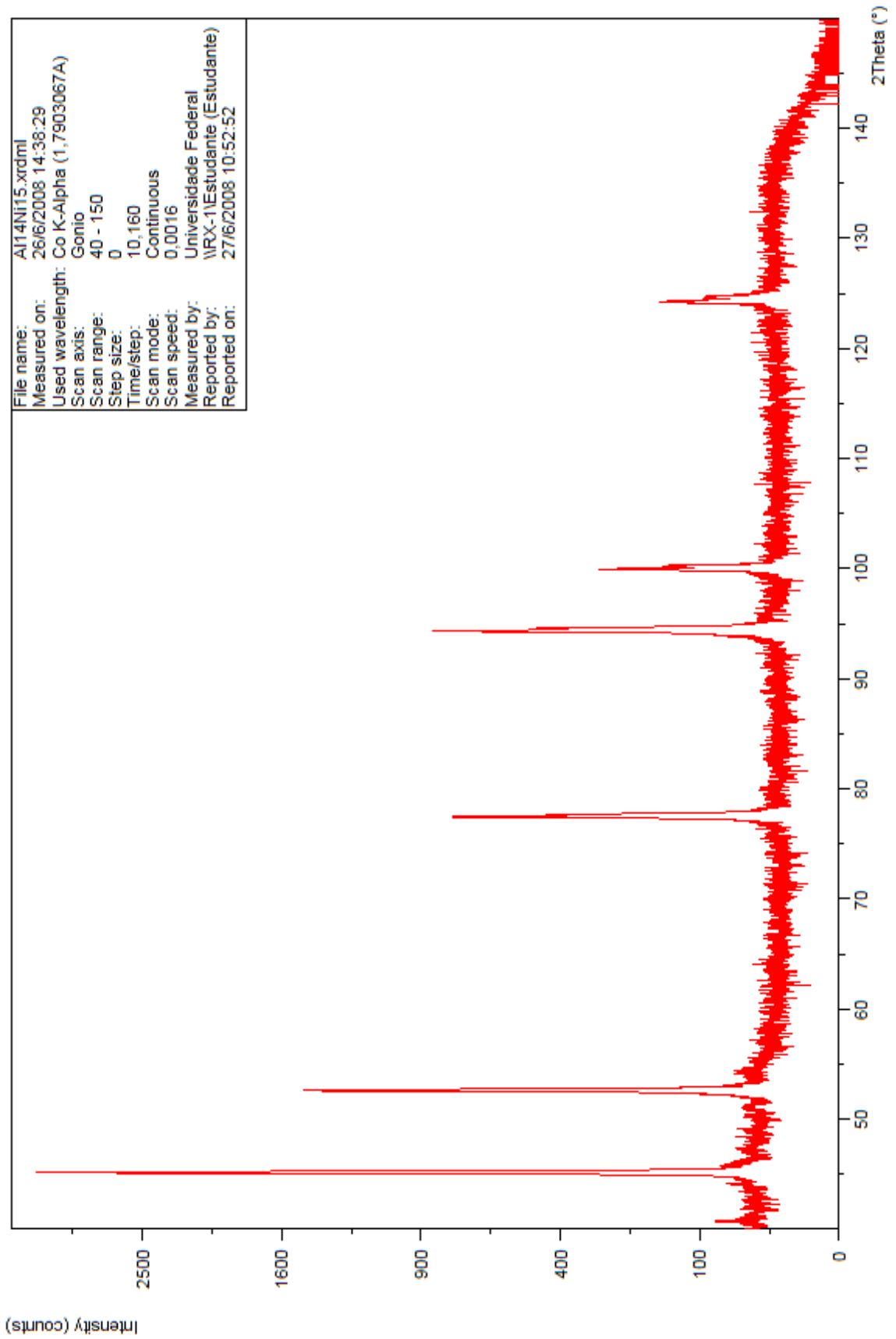


Difratograma de raios – X da Liga Al-1,4%Ni na posição P1 em relação à interface metal/chapa molde.

Dados do difratograma de raios-X da Liga Al-1,4%Ni na posição P1 em relação à interface metal/chapa molde.

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Tip width [°2Th.]
40,6532	38,79	0,1004	2,57694	1,12	0,1204
45,0804	3469,31	0,1224	2,33350	100,00	0,1469
45,2013	1729,82	0,0612	2,33265	49,86	0,0734
47,0551	15,52	0,6528	2,24080	0,45	0,7834
48,9477	9,27	0,9792	2,15919	0,27	1,1750
51,0524	26,23	0,2448	2,07578	0,76	0,2938
52,5269	1507,35	0,1020	2,02148	43,45	0,1224
52,6583	828,91	0,0816	2,02119	23,89	0,0979
54,2972	21,57	0,4896	1,96034	0,62	0,5875
77,3990	829,85	0,1224	1,43067	23,92	0,1469
77,6191	437,46	0,0816	1,43035	12,61	0,0979
83,4235	11,02	0,9792	1,34434	0,32	1,1750
94,2771	883,69	0,1224	1,22033	25,47	0,1469
94,5646	459,28	0,1428	1,22015	13,24	0,1714
99,9003	302,41	0,1020	1,16855	8,72	0,1224
100,1901	158,52	0,1224	1,16861	4,57	0,1469
124,1947	150,03	0,0816	1,01218	4,32	0,0979
124,6402	80,41	0,2040	1,01010	2,32	0,2448

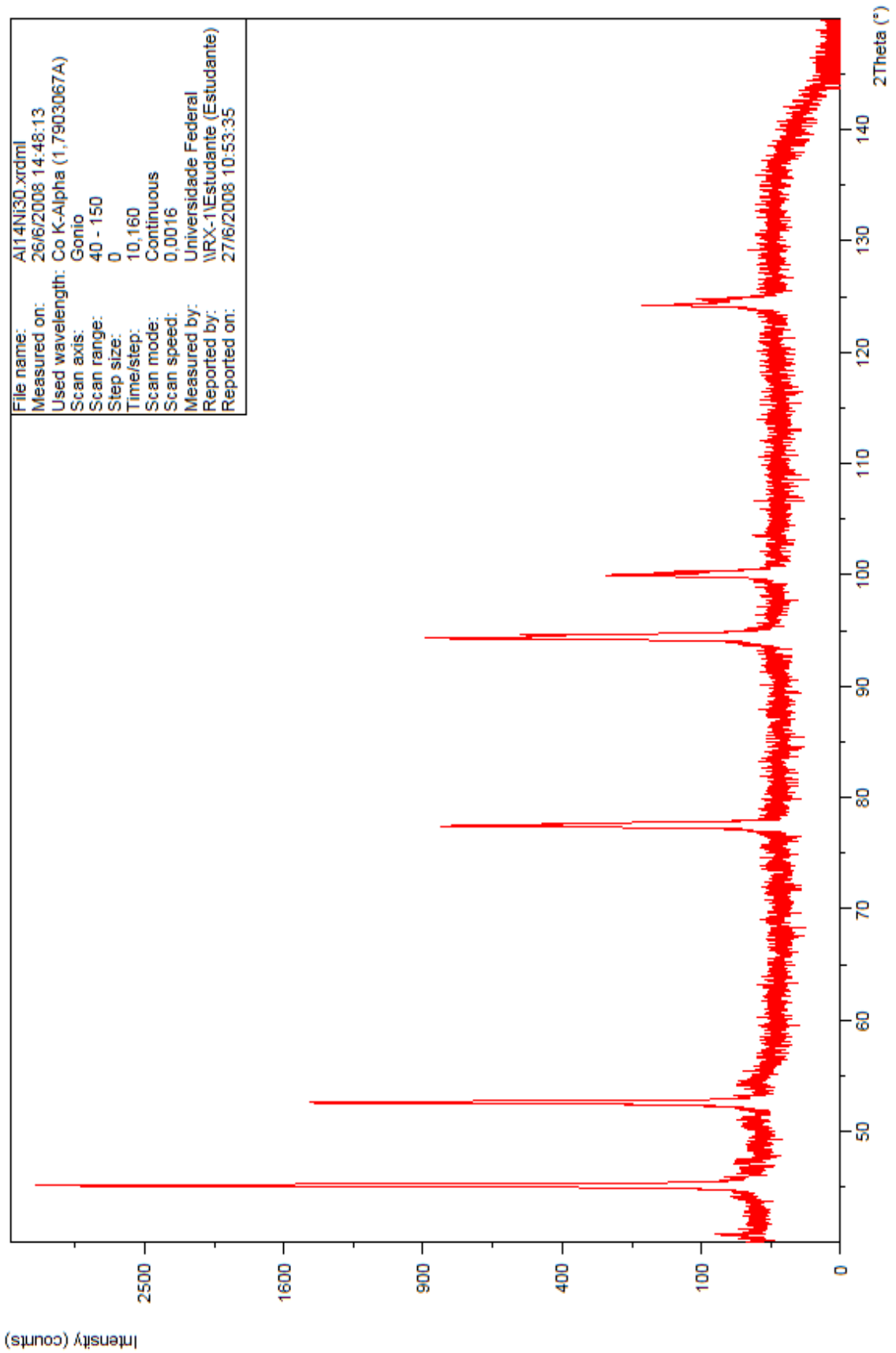




Difratograma de raios – X da Liga Al-1,4%Ni na posição P2 em relação à interface metal/chapa molde.

Dados do difratograma de raios-X da Liga Al-1,4 %Ni na posição P2 em relação à interface metal/chapa molde.

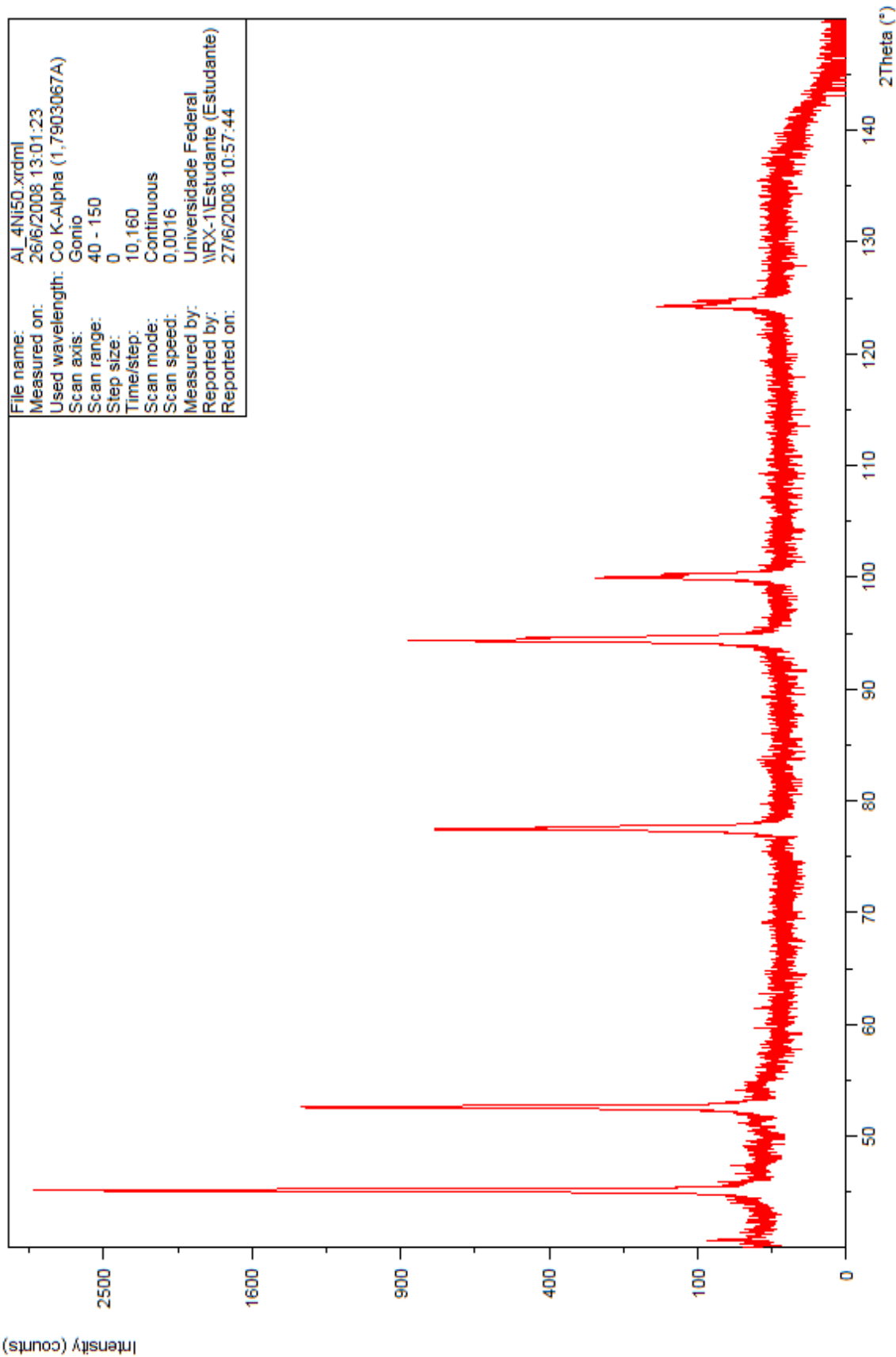
Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Tip width [°2Th.]
40,6902	25,58	0,2007	2,57469	0,79	0,2409
45,1306	3244,95	0,1224	2,33104	100,00	0,1469
45,2507	1557,99	0,0408	2,33024	48,01	0,0490
47,2187	12,50	0,6528	2,23348	0,39	0,7834
51,0399	16,32	0,4896	2,07626	0,50	0,5875
52,5765	1408,12	0,1224	2,01971	43,39	0,1469
52,6961	744,18	0,0816	2,01984	22,93	0,0979
54,4285	16,52	0,8160	1,95598	0,51	0,9792
77,4312	694,70	0,1224	1,43017	21,41	0,1469
77,6483	424,51	0,0816	1,42990	13,08	0,0979
79,7748	8,15	0,9792	1,39487	0,25	1,1750
94,3251	819,55	0,1632	1,21986	25,26	0,1958
94,5905	440,49	0,1020	1,21990	13,57	0,1224
99,9281	271,31	0,1020	1,16831	8,36	0,1224
100,2360	128,46	0,1632	1,16568	3,96	0,1958
124,2189	132,56	0,2856	1,01206	4,08	0,3427
124,7156	69,13	0,2448	1,01195	2,13	0,2938



Difratograma de raios – X da Liga Al-1,4%Ni na posição P3 em relação à interface metal/chapa molde.

Dados do difratograma de raios-X da Liga Al-1,4 %Ni na posição P3 em relação à interface metal/chapa molde.

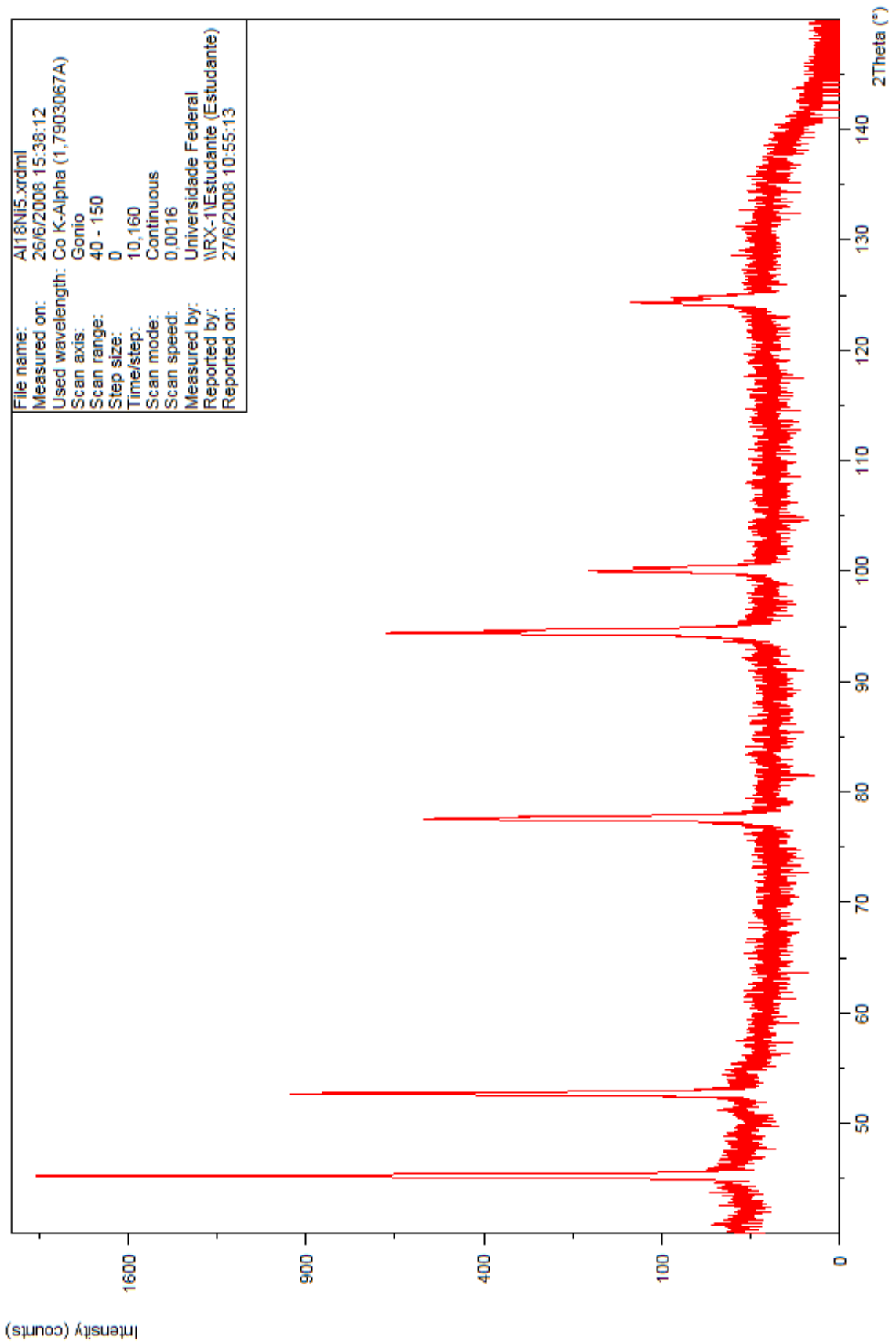
Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Tip width [°2Th.]
40,7065	29,00	0,1004	2,57371	0,89	0,1204
44,0258	21,79	0,3346	2,38825	0,67	0,4015
45,1187	3271,57	0,1224	2,33162	100,00	0,1469
45,2477	1468,61	0,0612	2,33038	44,89	0,0734
47,2692	18,88	0,6528	2,23123	0,58	0,7834
51,2058	21,74	0,3264	2,06999	0,66	0,3917
52,5469	1373,34	0,1428	2,02077	41,98	0,1714
52,7125	644,50	0,0816	2,01925	19,70	0,0979
54,2903	18,60	0,8160	1,96057	0,57	0,9792
74,3812	4,40	1,1424	1,47982	0,13	1,3709
77,4260	808,37	0,1224	1,43025	24,71	0,1469
77,6323	428,17	0,1020	1,43015	13,09	0,1224
94,2793	861,82	0,1836	1,22031	26,34	0,2203
94,5583	498,39	0,1224	1,22021	15,23	0,1469
99,9042	263,90	0,1632	1,16851	8,07	0,1958
100,2179	142,39	0,1632	1,16837	4,35	0,1958
124,1782	140,12	0,1632	1,01225	4,28	0,1958
124,6878	73,62	0,2448	1,00988	2,25	0,2938



Difratograma de raios – X da Liga Al-1,4%Ni na posição P4 em relação à interface metal/chapa molde.

Dados do difratograma de raios-X da Liga Al-1,4 %Ni na posição P4 em relação à interface metal/chapa molde.

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Tip width [°2Th.]
40,6797	50,48	0,0502	2,57533	1,71	0,0602
45,1316	2956,52	0,1632	2,33099	100,00	0,1958
45,2532	1332,57	0,0612	2,33011	45,07	0,0734
49,0047	20,33	0,2040	2,15683	0,69	0,2448
52,5659	1319,97	0,1224	2,02009	44,65	0,1469
54,6616	16,68	0,8160	1,94827	0,56	0,9792
69,0585	9,18	0,4896	1,57809	0,31	0,5875
77,4488	753,73	0,1224	1,42989	25,49	0,1469
77,6378	375,77	0,1224	1,43006	12,71	0,1469
94,3133	815,19	0,2040	1,21998	27,57	0,2448
94,5876	418,32	0,1428	1,21992	14,15	0,1714
99,9696	239,60	0,1428	1,16795	8,10	0,1714
100,2511	135,50	0,1428	1,16809	4,58	0,1714
124,2095	125,46	0,2448	1,01211	4,24	0,2938
124,6951	81,95	0,1632	1,01205	2,77	0,1958

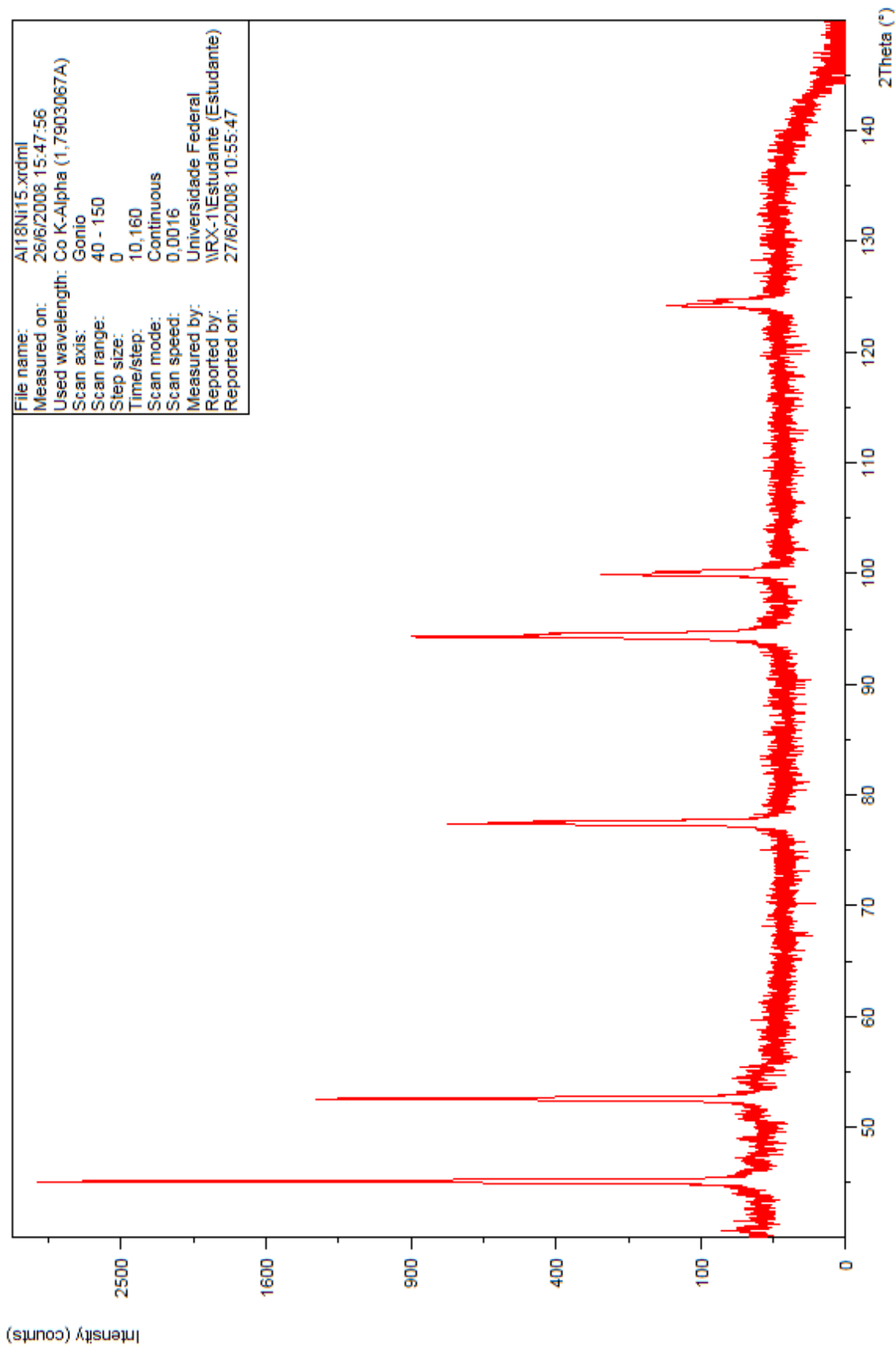


Difratograma de raios – X da Liga Al-1,8%Ni na posição P1 em relação à interface metal/chapa molde.

Dados do difratograma de raios-X da Liga Al-1,8 %Ni na posição P1 em relação à interface metal/chapa molde.

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Tip width [°2Th.]
40,7728	19,24	0,1673	2,56970	1,10	0,2007
45,1955	1751,98	0,1840	2,32956	100,00	0,2208
51,2730	12,96	0,4015	2,06895	0,74	0,4818
52,6430	850,57	0,1338	2,01881	48,55	0,1606
54,4485	7,57	0,8029	1,95673	0,43	0,9635
77,5018	482,59	0,1632	1,42907	27,55	0,1958
77,7502	255,48	0,1224	1,42832	14,58	0,1469
83,2998	5,20	0,9792	1,34598	0,30	1,1750
94,4087	586,36	0,1632	1,21903	33,47	0,1958
94,6233	337,87	0,1428	1,21957	19,28	0,1714
100,0270	167,58	0,1836	1,16746	9,56	0,2203
100,3081	104,62	0,1224	1,16760	5,97	0,1469
124,2830	110,62	0,1224	1,01176	6,31	0,1469
124,6845	58,28	0,1632	1,00990	3,33	0,1958

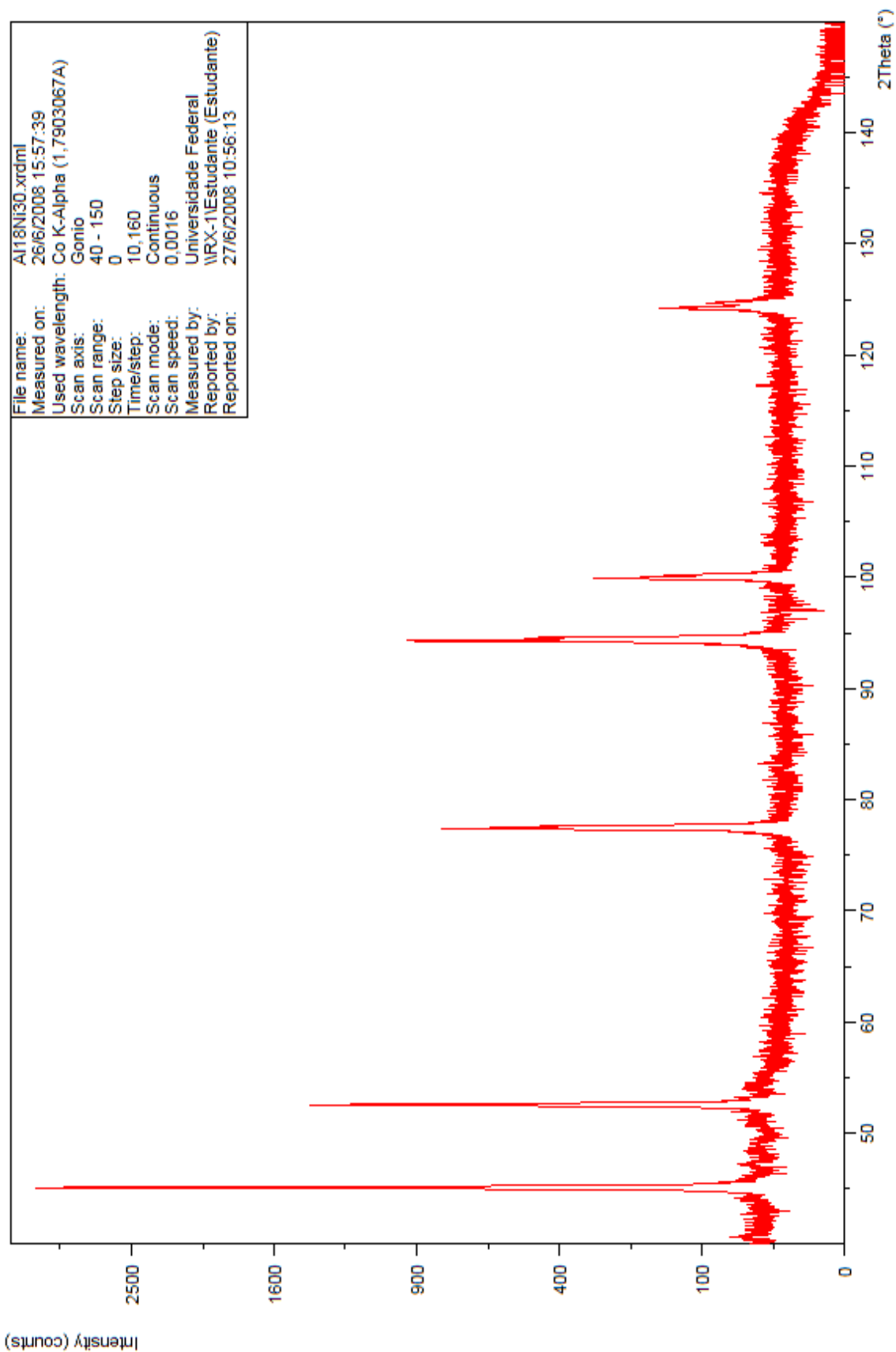




Difratograma de raios – X da Liga Al-1,8%Ni na posição P2 em relação à interface metal/chapa molde.

Dados do difratograma de raios-X da Liga Al-1,8 %Ni na posição P2 em relação à interface metal/chapa molde.

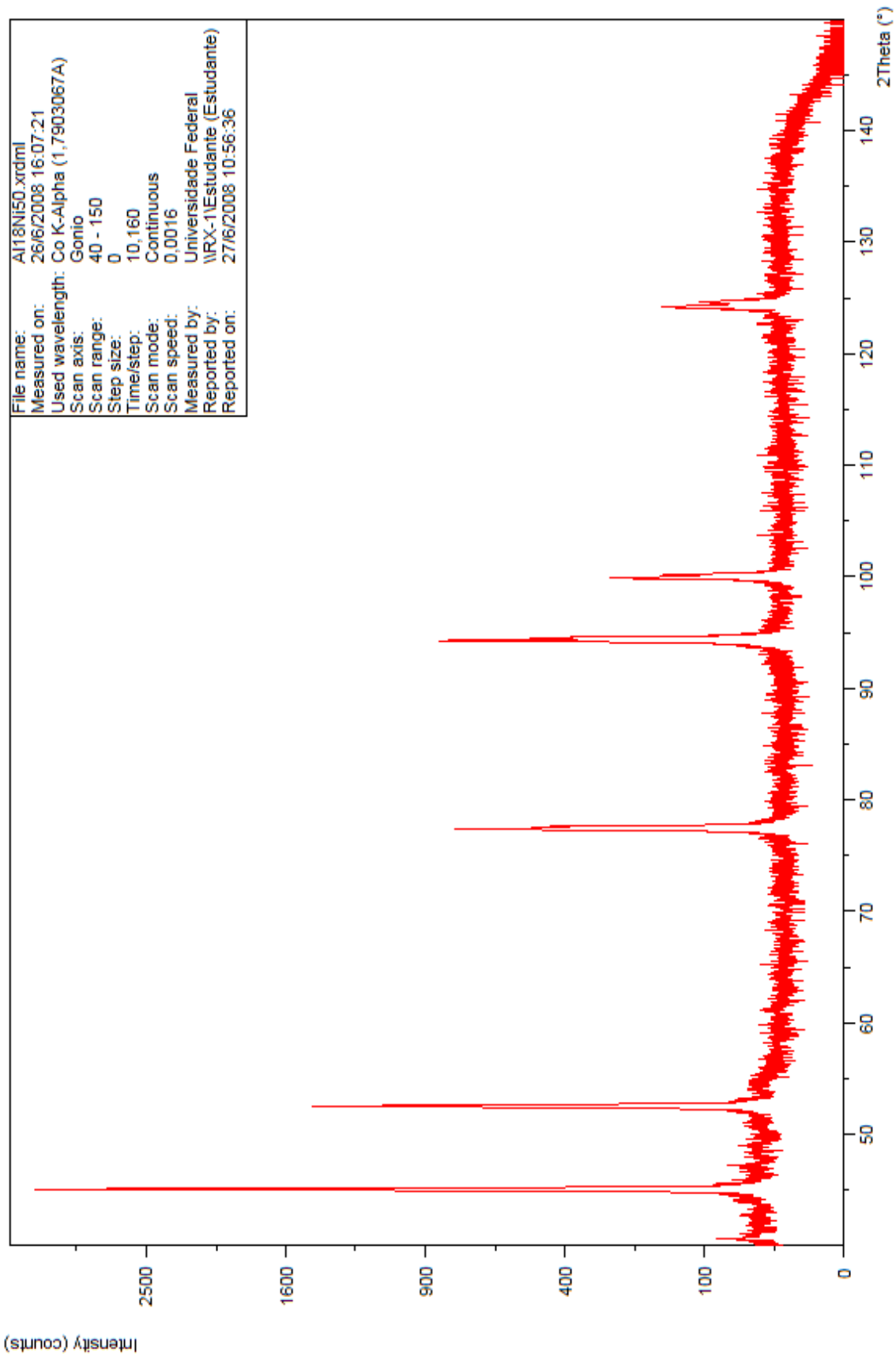
Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Tip width [°2Th.]
40,6298	25,13	0,1004	2,57836	0,84	0,1204
45,0692	2989,74	0,1632	2,33405	100,00	0,1958
45,1632	1939,30	0,0816	2,33451	64,87	0,0979
47,2245	18,50	0,2448	2,23322	0,62	0,2938
48,9433	15,38	0,4896	2,15937	0,51	0,5875
51,1548	18,59	0,2448	2,07191	0,62	0,2938
52,4944	1173,72	0,1428	2,02265	39,26	0,1714
54,2950	10,27	0,8160	1,96042	0,34	0,9792
75,9042	7,81	0,1428	1,45447	0,26	0,1714
77,3677	633,59	0,1632	1,43116	21,19	0,1958
77,5936	402,96	0,1020	1,43075	13,48	0,1224
83,3255	7,40	0,9792	1,34564	0,25	1,1750
94,2433	779,26	0,1836	1,22067	26,06	0,2203
94,4997	434,93	0,1632	1,22079	14,55	0,1958
99,9014	233,50	0,1428	1,16854	7,81	0,1714
100,1515	126,08	0,1224	1,16894	4,22	0,1469
124,1559	117,82	0,2040	1,01236	3,94	0,2448
124,6651	64,64	0,1632	1,00999	2,16	0,1958



Difratograma de raios – X da Liga Al-1,8%Ni na posição P3 em relação à interface metal/chapa molde.

Dados do difratograma de raios-X da Liga Al-1,8 %Ni na posição P3 em relação à interface metal/chapa molde.

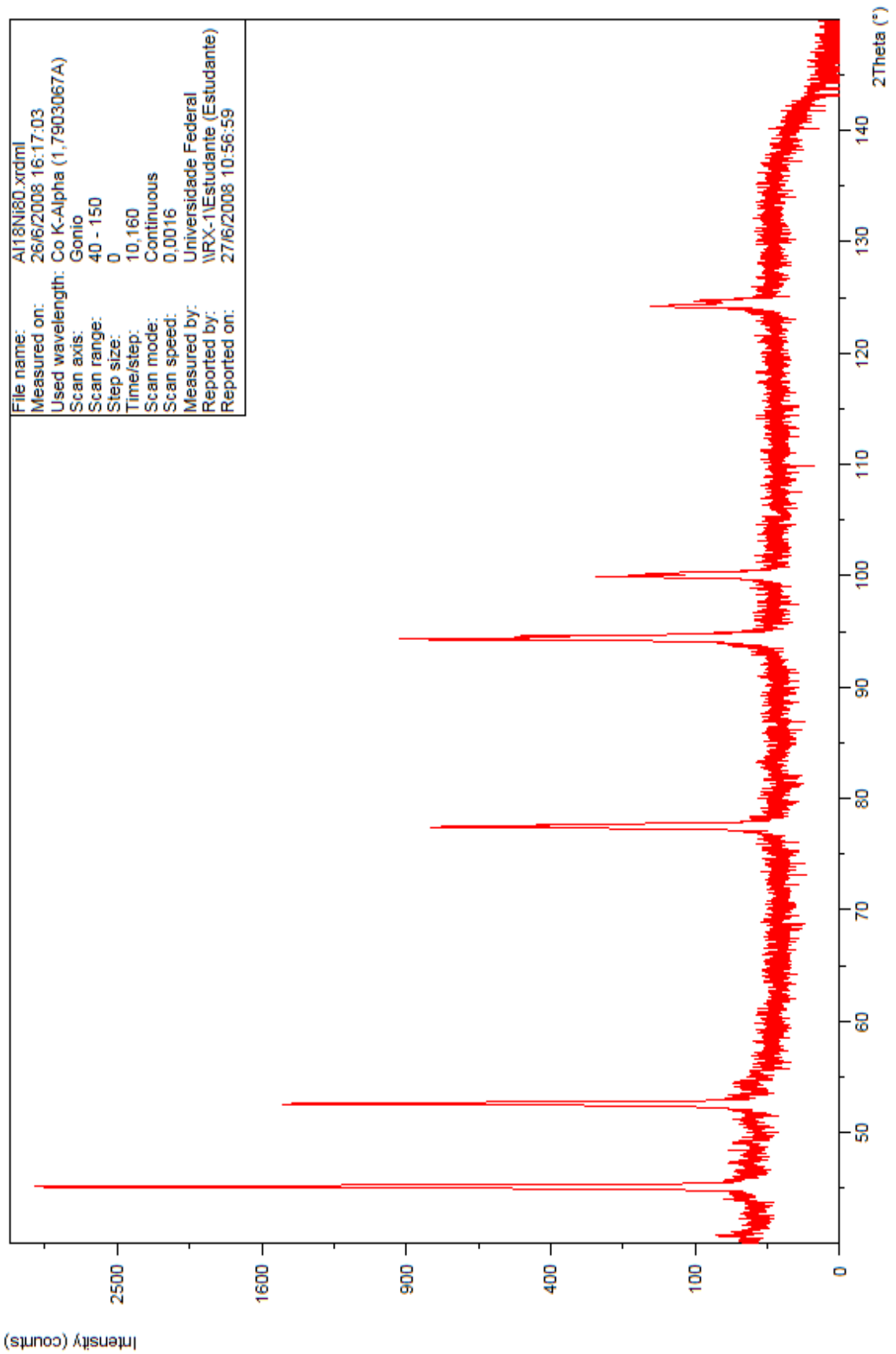
Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Tip width [°2Th.]
40,6567	26,46	0,2007	2,57672	0,84	0,2409
45,0699	3166,76	0,1224	2,33402	100,00	0,1469
45,1920	1629,34	0,0612	2,33310	51,45	0,0734
47,1776	22,82	0,2448	2,23531	0,72	0,2938
48,7415	9,78	0,9792	2,16776	0,31	1,1750
52,5113	1311,12	0,1428	2,02204	41,40	0,1714
52,6486	687,53	0,0612	2,02153	21,71	0,0734
53,9645	12,70	0,8160	1,97151	0,40	0,9792
72,3445	8,85	0,2448	1,51556	0,28	0,2938
77,3992	766,55	0,1632	1,43067	24,21	0,1958
77,6052	410,61	0,1020	1,43057	12,97	0,1224
94,2634	894,25	0,1428	1,22047	28,24	0,1714
94,5380	437,20	0,1428	1,22041	13,81	0,1714
99,8815	280,38	0,1428	1,16871	8,85	0,1714
100,2097	117,05	0,1020	1,16844	3,70	0,1224
124,2242	123,51	0,1428	1,01204	3,90	0,1714
124,6421	62,17	0,2040	1,01010	1,96	0,2448



Difratograma de raios – X da Liga Al-1,8%Ni na posição P4 em relação à interface metal/chapa molde.

Dados do difratograma de raios-X da Liga Al-1,8 %Ni na posição P4 em relação à interface metal/chapa molde.

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Tip width [°2Th.]
40,6350	34,84	0,1673	2,57805	1,08	0,2007
45,0493	3211,88	0,1632	2,33503	100,00	0,1958
45,1775	1428,59	0,0612	2,33381	44,48	0,0734
47,2896	18,53	0,4080	2,23032	0,58	0,4896
48,9987	18,61	0,3264	2,15708	0,58	0,3917
52,4802	1387,96	0,1224	2,02315	43,21	0,1469
61,2288	11,18	0,5712	1,75649	0,35	0,6854
72,0099	5,74	0,2448	1,52164	0,18	0,2938
77,3541	747,18	0,1428	1,43137	23,26	0,1714
77,5666	409,33	0,1224	1,43117	12,74	0,1469
94,2498	790,89	0,1836	1,22060	24,62	0,2203
94,4967	455,20	0,1020	1,22082	14,17	0,1224
99,8372	248,03	0,1020	1,16909	7,72	0,1224
100,1754	142,44	0,1632	1,16620	4,43	0,1958
124,1380	127,96	0,2856	1,01244	3,98	0,3427
124,6635	61,53	0,1632	1,01000	1,92	0,1958



Difratograma de raios – X da Liga Al-1,8%Ni na posição P5 em relação à interface metal/chapa molde.

Dados do difratograma de raios-X da Liga Al-1,8 %Ni na posição P5 em relação à interface metal/chapa molde.

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Tip width [°2Th.]
40,6882	33,58	0,1338	2,57481	1,11	0,1606
45,1105	3030,46	0,1428	2,33202	100,00	0,1714
45,2288	1419,05	0,0612	2,33130	46,83	0,0734
47,1787	15,64	0,4896	2,23527	0,52	0,5875
48,3638	22,93	0,1224	2,18367	0,76	0,1469
49,0837	18,34	0,2856	2,15358	0,61	0,3427
52,5494	1424,89	0,1836	2,02068	47,02	0,2203
52,6947	612,45	0,0612	2,01989	20,21	0,0734
54,5030	16,84	0,2448	1,95351	0,56	0,2938
77,4307	769,97	0,1632	1,43017	25,41	0,1958
77,6343	355,49	0,1224	1,43012	11,73	0,1469
83,0682	6,63	0,9792	1,34904	0,22	1,1750
94,2809	869,08	0,1428	1,22030	28,68	0,1714
94,5394	454,12	0,1224	1,22040	14,99	0,1469
99,9103	229,20	0,1224	1,16846	7,56	0,1469
100,2284	126,24	0,1632	1,16828	4,17	0,1958
124,2117	138,81	0,2040	1,01210	4,58	0,2448
124,6399	69,73	0,2040	1,01011	2,30	0,2448