



Emmanuelle Sá Freitas Feitosa

Desenvolvimento de Correlações entre Microestruturas de Solidificação e Resistências ao Desgaste e à Corrosão

95/2013

**CAMPINAS
2013**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**

Emmanuelle Sá Freitas Feitosa

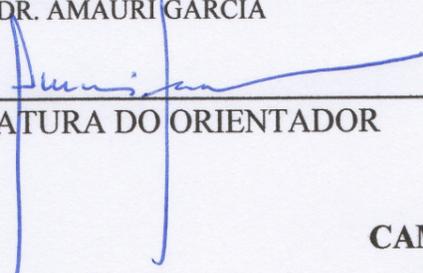
Desenvolvimento de Correlações entre Microestruturas de Solidificação e Resistências ao Desgaste e à Corrosão

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Doutora em Engenharia Mecânica, na Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação.

Orientador: Prof. Dr. Amauri Garcia

Coorientador: Prof. Dr. José Eduardo Spinelli

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA TESE DEFENDIDA PELA ALUNA
EMMANUELLE SÁ FREITAS FEITOSA, E ORIENTADA
PELO PROF. DR. AMAURI GARCIA


ASSINATURA DO ORIENTADOR

**CAMPINAS
2013**

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

F884d Freitas Feitosa, Emmanuelle Sá, 1980-
Desenvolvimento de Correlações entre Microestruturas de Solidificação e Resistências ao Desgaste e à Corrosão. / Emmanuelle Sá Freitas Feitosa. - Campinas, SP: [s.n.], 2013.

Orientador: Amauri Garcia.
Coorientador: José Eduardo Spinelli
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Solidificação. 2. Ligas (Metalurgia). 3. Tribologia. 4. Corrosão. I. Garcia, Amauri, 1949. II. Spinelli, José Eduardo. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em Inglês: Development of Correlations between Solidification Microstructures and Wear and Corrosion Resistances.

Palavras-chave em Inglês:

Solidification

Alloys (metallurgy)

Tribology

Corrosion.

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Doutora em Engenharia Mecânica

Banca examinadora:

Amauri Garcia (Orientador)

Paulo Roberto Mei

Noé Cheung

Carlos de Moura Neto

Luiz Carlos Casteletti

Data da defesa: 05-09-2013

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Mecânica

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

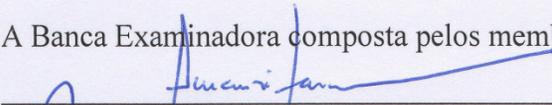
**Desenvolvimento de Correlações entre
Microestruturas de Solidificação e Resistências
ao Desgaste e à Corrosão**

Autora: Emmanuelle Sá Freitas Feitosa

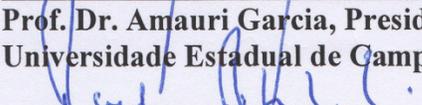
Orientador: Prof. Dr. Amauri Garcia

Coorientador: Prof. Dr. José Eduardo Spinelli

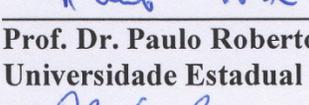
A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Tese:



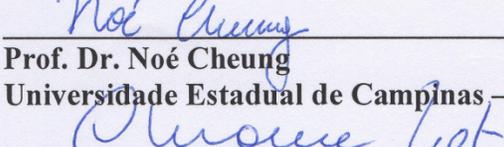
Prof. Dr. Amauri Garcia, Presidente
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP



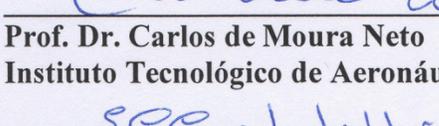
Prof. Dr. Paulo Roberto Mei
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP



Prof. Dr. Noé Cheung
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP



Prof. Dr. Carlos de Moura Neto
Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA



Prof. Dr. Luiz Carlos Casteletti
Escola de Engenharia de São Carlos – EESC/USP

Campinas, 05 de setembro de 2013.

Dedicatória

Dedico este trabalho primeiramente a **Deus**, que me deu coragem pra enfrentar esse desafio, e força pra superar os momentos difíceis.

aos meus pais,

Leônidas Rodrigues de Freitas e Eliana M^a do S. Sá Freitas,

por todo o amor e dedicação, e principalmente por acreditarem e confiarem nos meus objetivos,

ao meu marido,

Marcos Rogério Monteiro Feitosa,

pela grande parceria, amor e dedicação que mesmo de longe se fez presente em todos os momentos difíceis em que precisei de apoio,

aos meus irmãos,

Leandro, Johnatan, Leoni e Leno,

pela amizade que mesmo distantes sei que poderei contar sempre.

aos meus sobrinhos,

Luana, Melyssa e Leoni,

que são os meus novos amores que com seus sorrisos iluminam minha vida.

Agradecimentos

A Deus, que mesmo com a visão muitas vezes turva me fez ter a certeza da vitória;

Aos meus pais, que são verdadeiros heróis, minha mãe por tanto que trabalhou para que pudéssemos (meus irmão e eu) estudar e eu seguir caminhos que ela um dia sonhou seguir;

Ao meu marido Rogério, meu grande amor, pela imensa bondade, compreensão e amor que me dedica;

Aos meus irmãos, primos, tios que mesmo tão longe sempre torceram e me incentivaram a acreditar que esse sonho seria possível;

A toda a minha pequena cidade de Curralinho/Marajó-Pa, de onde tenho muito orgulho de ser filha, cabocla marajoara;

Aos meus grandes amigos: Bianca Pelici, Felipe Bertelli, Lygia Policarpio, Maria Adrina e família e Syme Queiroz e família, pela amizade construída durante esses anos de convivência, e que espero preservar por toda a vida;

Ao Prof. Dr. Amauri Garcia, pelo imenso apoio, confiança e oportunidade de trabalhar ao seu lado, um sonho realizado.

Ao Prof. Dr. José Eduardo Spinelli, pela grande colaboração na realização deste trabalho e pela amizade;

Ao Prof. Dr. Wislei Riuper Osório, da Faculdade de Ciências Aplicadas da UNICAMP, pela colaboração na interpretação e discussão dos resultados dos ensaios de corrosão;

Aos companheiros do Grupo de Pesquisa em Solidificação e DEMA: Felipe Bertelli; Marcelino Dias; Everton Nascimento; Crystopher Brito; Washington Santos, Talita Vida; Thiago Costa; Roberto Duarte; Manuel Canté; e aos que já foram pós-graduados: Raimundo Expedito, Fernando Gonçalves, Laércio Gomes, Daniel Moutinho, Sabina da Memória, Elisângela Meza,

Leandro Peixoto, Leonardo Garcia. Em especial ao Seu Pedro (Pedro Roberto Goulart), super parceiro/paixão, por quem tenho um grande carinho e a minha querida amiga Maria Adrina Paixão de Souza da Silva;

Aos professores, técnicos e funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais, que contribuíram de forma direta e indireta para a minha formação acadêmica, e aos professores Dr. Noé Cheung, Dr^a Maria Clara Filippini Ierardi e a Dr^a Célia Marina Freire pela colaboração e prestatividade em ceder seus equipamentos para a realização dos ensaios de corrosão;

Ao CNPq e à UNICAMP;

A todas as pessoas que torceram por mim, muitíssimo obrigada!

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis”

(José de Alencar)

Resumo

As ligas monotéticas à base de alumínio destacam-se por suas características tribológicas, principalmente as que se caracterizam pela fase minoritária (p. ex. bismuto, chumbo e índio) dispersa na matriz de alumínio, pois essas dispersões de elementos de baixas temperaturas de fusão e dureza, em função de suas propriedades autolubrificantes escoam facilmente em condições de deslizamento, resultando em um comportamento tribológico favorável. Já ligas hipoeutéticas Pb-Sb, mesmo as bem diluídas, possuem aplicações práticas bastante interessantes. Suas características estruturais e mecânicas, fazem com que o uso dessas ligas seja apropriado para a fabricação de conectores e grades positivas de baterias chumbo-ácido. Existe uma falta de estudos consistentes da evolução microestrutural de ligas monotéticas durante condições de solidificação transitória devidamente associada a propriedades de aplicação. Esse tipo de solidificação é de importância primordial, uma vez que engloba a maioria dos processos industriais envolvendo a transformação líquido/sólido. O presente estudo objetiva contribuir para o desenvolvimento de correlações entre microestruturas de solidificação e as resistências ao desgaste e à corrosão. Para o desenvolvimento do presente estudo, foram escolhidas composições representativas de ligas monotéticas Al-Pb; Al-Bi e Al-In, para análise da influência de parâmetros microestruturais sobre as resistências ao desgaste e à corrosão e uma liga hipoeutética Pb-Sb para avaliar as condições térmicas de surgimento de espaçamentos dendríticos terciários e seu efeito sobre a resistência à corrosão. Para tanto foram realizados experimentos de solidificação unidirecional em regime transitório para a caracterização da evolução das condições térmicas e da microestrutura resultante. As variáveis térmicas como velocidades de crescimento e taxas de resfriamento foram determinadas experimentalmente por curvas de resfriamento adquiridas ao longo do comprimento dos lingotes unidirecionais. Amostras das ligas monotéticas com diferentes espaçamentos interfásicos e diâmetros da fase minoritária, foram submetidas a ensaios de resistência ao desgaste em esfera rotativa, e são propostas leis experimentais correlacionando o volume de desgaste com o espaçamento interfásico da microestrutura. Essas mesmas amostras foram também submetidas a ensaios de corrosão em solução de NaCl sendo também estabelecidas correlações entre resistência à corrosão e características paramétricas da

microestrutura. Para uma liga hipoeutética Pb-Sb é desenvolvido um estudo que visa complementar trabalhos anteriores, no sentido de identificar o papel de espaçamentos dendríticos terciários na resistência à corrosão de ligas Pb-Sb. Após a caracterização microestrutural são determinadas sob que condições de solidificação surgem as ramificações terciárias e realizados ensaios de corrosão em amostras representativas em uma solução de H₂SO₄. Mostra-se também como a evolução, o grau e a escala das ramificações dendríticas afeta a resistência à corrosão. Busca-se com esses estudos experimentais estabelecer uma pré-programação das condições de solidificação visando o desenvolvimento de microestruturas mais resistentes ao desgaste e à corrosão.

Palavras-Chave: Solidificação direcional transitória; Sistemas monotéticos Al-Bi, Al-Pb e Al-In; Ligas hipoeutéticas Pb-Sb; Resistência ao desgaste; Resistência à corrosão.

Abstract

Al-based monotectic alloys are particularly important by their tribological characteristics, mainly those having the minority phase (e.g. bismuth, lead and indium) disseminated in particles along the aluminum matrix. These particles have lower melting temperatures and hardness and flow easily due to their inherent self-lubricant properties, leading to good tribological behavior. On the other hand Pb-Sb alloys, even those having low Pb contents, have interesting practical applications. Their intrinsic mechanical and structural characteristics make them appropriate for the manufacture of connectors and positive grids of lead-acid batteries. There is a lack of systematic studies on the microstructural evolution of monotectic alloys under transient solidification conditions associated with application properties. This class of solidification is of prime importance since it encompasses the majority of industrial processes involving the liquid/solid transformation. The present study aims to contribute to the development of correlations between solidification microstructures and wear and corrosion resistances. For this, representative compositions of Al-Pb; Al-Bi e Al-In monotectic alloys have been chosen to permit the effect of microstructural parameters on the wear and corrosion resistances to be analyzed, as well as a hypoeutectic Pb-Sb alloy with a view to evaluating the thermal conditions that are conducive to the development of dendritic tertiary branches and their effect on the corrosion resistance. Directional solidification experiments were carried out under transient conditions to permit the characterization of the thermal evolution and the corresponding as-cast microstructure. The thermal variables, such as the solidification rate and cooling rate have been experimentally determined from the cooling curves acquired along the castings length. Samples of monotectic alloys, having different interphase spacings and diameters of the minority phase, have been subjected to ball crater wear tests, and experimental laws correlating the wear volume with the microstructural interphase spacing are proposed. These samples have also been subjected to corrosion tests in a NaCl solution and correlations between the corrosion resistances and parametric features of the microstructure have also been established. A complementary study on a hypoeutectic Pb-Sb alloy has been developed with a view to identifying the role of tertiary dendritic branches on the corrosion resistances of Pb-Sb alloys. After the microstructural characterization, conditions determining the onset of tertiary dendritic branches have been

determined and corrosion tests were carried out on representative samples in a H₂SO₄ solution. It is also shown how the evolution, the grade and scale of dendritic branches affect the corrosion resistance. The aim of these experimental studies was to establish the pre-programming of solidification conditions in the search of microstructures having higher wear and corrosion resistances.

Key-words: Transient directional solidification; Monotectic systems Al-Bi, Al-Pb and Al-In; Hypoeutectic Pb-Sb alloys; Wear resistance; Corrosion resistance.

Lista de Ilustrações

Figura 2.1. Segregação normal na solidificação de um lingote colunar. Adaptado de Garcia (2007).	8
Figura 2.2. Comparação entre resultados experimentais e calculados relativos à segregação inversa da liga Al 4,7% Cu. Adaptado de Garcia (2007).	9
Figura 2.3. Representação de um diagrama de equilíbrio de fases com transformação monotética (Garcia, 2007).	12
Figura 2.4. Microestruturas obtidas na solidificação direcional da liga monotética do sistema Al-Bi mostrando: (a) fibras formadas pelo bismuto na reação monotética e (b) a fase rica em bismuto arranjada na forma de cordões de pérolas (Ratke e Müller, 2005).	13
Figura 2.5. (a) Estrutura obtida na solidificação direcional da liga Ni-11,56% Pb, mostrando a fase L_2 sendo deformada ou incorporada como partículas dentro da rede dendrítica (Zheng et al., 2003) e (b) Estrutura obtida na solidificação direcional da liga Al-17,5% In, mostrando as partículas de índio sendo incorporadas nos contornos de uma rede celular (Kamio et al., 1984).	13
Figura 2.6. Estrutura obtida na solidificação direcional da liga Al-3,2% Bi solidificada em regime transitório de extração de calor, mostrando a fase L_2 na forma de partículas dispostas irregularmente na matriz (Silva et al., 2009).	14
Figura 2.7. 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 (Garcia, 2007).	16
Figura 2.8. Diferentes estruturas de crescimento para uma liga binária em um processo de solidificação direcional: (a) celular, (b) dendrítica, (c) celular-dendrítica (Trivedi et al., 2003)..	18

Figura 2.9. Representação esquemática de um tribosistema e dos elementos que o constituem. Adaptado de Zum Gahr (1987).	22
Figura 2.10. Representação esquemática dos mecanismos de desgaste (Cruz, 2008).	23
Figura 2.11. (a) Desgaste abrasivo a dois corpos; (b) Desgaste abrasivo a três-corpos (Hutchings, 1992)	25
Figura 2.12. Morfologia da superfície desgastada: (a) Desgaste abrasivo à dois corpos; (b) Desgaste abrasivo a três-corpos (Trezona et al., 1999) de uma amostra de aço-ferramenta temperado e revenido.....	25
Figura 2.13. Representação esquemática do deslizamento de uma aspereza rígida contra um material compósito contendo partículas de segunda fase mole: (a) estado inicial não deformado da fase mole (P, indica o volume de material na zona plástica), (b) a etapa em que a fase mole é comprimida como resultado da deformação plástica da matriz, (c) etapa em que a fase mole é espalhada e um filme mole é formado. Adaptado (Alexeyev e Jahanmir, 1993).....	29
Figura 2.14. representação esquemática do princípio de funcionamento da técnica ensaio de micro-abrasão: (a) Esfera fixa - (1) Corpo de prova, (2) Esfera do ensaio, (3) Solução Abrasiva, (4) Força Normal, (5) Sentido de rotação da esfera, (6) Força de Atrito; (b) Esfera Livre – (1) Amostra, (2) Solução Abrasiva, (3) Esfera, (4) Eixo motor, (Cruz, 2008).	34
Figura 2.15. Configurações dos aparatos para a avaliação da resistência ao desgaste: (a) Esfera fixa e (b) Esfera Livre, (Cruz, 2008).	35
Figura 2.16 .Representação esquemática da calota esférica.	36
Figura 2.17. Diagrama de Bode para um sistema eletroquímico simples. Adaptado (Applocation Note AC1, 1989).....	43
Figura 2. 18. Diagrama de Nyquist para um sistema eletroquímico simples. Adaptado (Application Note AC-1, 1989).....	43
Figura 2.19. Circuito elétrico equivalente geral para metais revestidos (Mansfeld, 1981). 45	

Figura 2.20. Curva de polarização anódica e catódica e as retas de Tafel em um diagrama monologarítmico (Wolyneec, 2003).	46
Figura 3. 1. Fluxograma do procedimento experimental.	48
Figura 3.2. Lingoteira e chapa molde, ambas em aço inoxidável, utilizadas na solidificação ascendente.....	50
Figura 3.3. Vista superior da lingoteira montada mostrando o posicionamento dos termopares.	50
Figura 3.4. Diagrama de fases parcial do sistema Pb-Sb (Thermo-Calc - Sundman et al., 1995).....	52
Figura 3.5. Diagrama de fases parcial do sistema Al-Bi (Thermo-Calc - Sundman et al., 1995).....	52
Figura 3.6. Diagrama de fases parcial do sistema Al-Pb (Thermo-Calc - Sundman et al., 1995).....	53
Figura 3.7. Retirada de cavacos para análise da composição química.....	54
Figura 3.8. Representação esquemática do dispositivo de solidificação vertical ascendente refrigerado a água: 1. Aquisição de dados térmicos via computador; 2. Material refratário isolante; 3. Resistências elétricas (sistema de aquecimento); 4. Lingoteira bipartida; 5. Termopares; 6. Registrador de dados térmicos; 7.Câmara de refrigeração; 8. Rotâmetro; 9. Controle de potência do forno, 10. Metal líquido.....	55
Figura 3. 9. Fluxograma da metodologia experimental.	56
Figura 3.10. Perfil de temperatura indicando o tempo de passagem da isoterma <i>liquidus</i> . .	59
Figura 3.11. Deslocamento da posição da isoterma <i>liquidus</i> em função do tempo.	60
Figura 3. 12. Representação esquemática da obtenção do gráfico das velocidades em função do tempo e em função da posição.....	61

Figura 3.13. Esquema para o cálculo das taxas de resfriamento (T) em função do tempo e da posição.	62
Figura 3. 14. Representação esquemática da obtenção das amostras para caracterizações das ligas analisadas: (a) macroestrutura de uma liga solidificada no dispositivo vertical ascendente; (b) cortes para obtenção de amostras para a metalografia; (c) cortes longitudinais; e (d) cortes transversais (Rosa, 2007).....	64
Figura 3.15. Esquema representativo das técnicas utilizadas para quantificar os espaçamentos celulares, dendríticos (Rosa, 2007) e interfásicos (Silva, 2011): (a) seção transversal de uma estrutura dendrítica para medição de λ_1 ; (b) seção transversal de uma estrutura celular para medição de λ_c ; (c) seção longitudinal de uma estrutura dendrítica para quantificação de λ_2 ; (d) o mesmo corte transversal de uma estrutura dendrítica para a medição de λ_3 ; (e) seção longitudinal de uma estrutura monotética (partículas) para medição de λ e d; e (f) seção longitudinal de uma estrutura monotética (fibras e cordões de pérolas) para medição de λ	67
Figura 3.16. Esquema da obtenção de amostras para análise de: macrossegregação e caracterização microestrutural.....	68
Figura 3.17. Aparato utilizado na avaliação da resistência ao desgaste das ligas estudadas Representação esquemática. Adaptado (Cruz, 2008).	69
Figura 3.18. Equipamento utilizado na avaliação da resistência ao desgaste das ligas estudadas (a) Estrutura física do equipamento e (b) Detalhe da amostra durante realização do experimento.	70
Figura 3.19. Calota produzida em um ensaio de desgaste de micro-abrasão por esfera rotativa fixa.....	71
Figura 3.20. Ilustração de retirada de amostras em posições de interesse para a realização dos ensaios de corrosão, liga Al-2,5% Pb.	72
Figura 3.21. Arranjo esquemático para levantamento de curvas de polarização: 1. Sistema de aquisição dos dados; 2. Analisador de frequência; 3. Potenciostato; 4. Eletrodo de referência	

(calomelano); 5. Célula eletroquímica de vidro pirex; 6. Contra-eletródo (platina); 7. Eletrólito; 8. Eletródo de trabalho (amostra) (Rosa, 2007)..... 74

Figura 4.1. Curvas de resfriamento correspondentes aos termopares posicionados no interior da lingoteira, para a liga Pb-3,5% Sb, solidificada na forma vertical ascendente. 77

Figura 4.2. Curvas de resfriamento correspondentes aos termopares posicionados no interior da lingoteira, para a liga Al-3,2% Bi, solidificada na forma vertical ascendente..... 77

Figura 4.3. Curvas de resfriamento correspondentes aos termopares posicionados no interior da lingoteira, para a liga Al-2,5% Pb, solidificada na forma unidirecional vertical ascendente..... 78

Figura 4.4. (a) tempo de passagem da isoterma *liquidus* (t_L) e (b) velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* em função da posição a partir da interface metal/molde para a liga hipoeutética Pb-3,5% Sb solidificada no dispositivo unidirecional vertical ascendente..... 80

Figura 4.5. Taxa de resfriamento à frente da isoterma *liquidus* experimental em função da posição a partir da interface metal/molde para a liga hipoeutética Pb-3,5% Sb solidificada no dispositivo unidirecional vertical ascendente. 80

Figura 4.6. Gradiente de temperatura à frente da isoterma *liquidus* em função da posição a partir da interface metal/molde para a liga hipoeutética Pb-3,5% Sb solidificada no dispositivo unidirecional vertical ascendente..... 81

Figura 4.7. (a) tempo de passagem da isoterma *liquidus* (t_L) e (b) velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* em função a partir da posição da interface metal/molde para a liga monotética Al-3,2% Bi solidificada no dispositivo unidirecional vertical ascendente. 82

Figura 4.8. Taxa de resfriamento à frente da isoterma *liquidus* experimental em função da posição a partir da interface metal/molde para a liga monotética Al-3,2% Bi solidificada no dispositivo unidirecional vertical ascendente. 83

Figura 4.9. Gradiente de temperatura à frente da isoterma <i>liquidus</i> em função da posição a partir da interface metal/molde para a liga monotética Al-3,2% Bi solidificada no dispositivo unidirecional vertical ascendente.....	83
Figura 4.10. (a) tempo de passagem da isoterma <i>liquidus</i> (t_L) e (b) velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i> em função da posição a partir da interface metal/molde para a liga hipermonotética Al-2,5% Pb solidificada no dispositivo unidirecional vertical ascendente.	85
Figura 4.11. Taxa de resfriamento à frente da isoterma <i>liquidus</i> experimental em função da posição a partir da interface metal/molde para a liga hipermonotética Al-2,5% Pb solidificada no dispositivo unidirecional vertical ascendente.	85
Figura 4.12. Gradiente de temperatura à frente da isoterma <i>liquidus</i> em função da posição a partir da interface metal/molde para a liga hipermonotética Al-2,5% Pb solidificada no dispositivo unidirecional vertical ascendente.	86
Figura 4.13. (a) Macroestrutura, (b) microestruturas transversais e (c) microestruturas longitudinais da liga Pb-3,5% Sb solidificada no dispositivo vertical ascendente.....	88
Figura 4.14. Perfil de macrossegregação da liga Pb-3,5% Sb ao longo do comprimento do lingote solidificado no dispositivo vertical ascendente.	89
Figura 4.15. (a) Macroestrutura, (b) microestruturas longitudinais da liga Al-3,2% Bi solidificada no dispositivo vertical ascendente.	90
Figura 4.16. (a) Macroestrutura, (b) microestruturas longitudinais da liga Al-2,5% Pb solidificada no dispositivo vertical ascendente.	91
Figura 4.17. Microestruturas ao longo do comprimento dos lingotes de ligas Pb-Sb, solidificadas em dispositivo vertical ascendente.	93
Figura 4.18. Espaçamentos de braços dendríticos terciários como uma função da taxa de resfriamento para as ligas hipoeutéticas Pb-Sb.	94

Figura 4.19. Espaçamentos de braços dendríticos terciários como uma função do tempo local de solidificação para as ligas hipoeutéticas Pb-Sb.....	95
Figura 4.20. Diagrama de fases parcial do sistema Pb-Sb.	96
Figura 4.21. Influência do teor de soluto sobre o espaçamento terciário para ligas Pb-Sb e comparação entre as escalas de espaçamentos dendríticos primário (λ_1) e terciário (λ_3).....	97
Figura 4.22. (a) Evolução de braços dendríticos primários e terciários em função da taxa de resfriamento e (b) Microestrutura transversal ao longo do lingote fundido da liga Pb-3,5% Sb. .	98
Figura 4.23. Espaçamento celular experimental (λ_C) como função da taxa de resfriamento (dT/dt) ao longo do comprimento do lingote para a liga Al-2% Bi e micrografias longitudinais.	100
Figura 4.24. Espaçamentos interfásicos em função da posição para a liga Al-3,2% Bi solidificada no dispositivo vertical ascendente.	101
Figura 4.25. Espaçamentos interfásicos em função da velocidade de crescimento para a liga Al-3,2% Bi solidificada no dispositivo vertical ascendente.	102
Figura 4.26. Espaçamentos interfásicos em função da taxa de resfriamento para a liga Al-3,2% Bi solidificada no dispositivo vertical ascendente e micrografias das posições 20 e 60 mm, a partir da superfície refrigerada do lingote.	103
Figura 4.27. Evolução dos espaçamentos interfásicos em função da velocidade de crescimento para a liga monotética Al-1,2% Pb solidificada na forma vertical ascendente, com micrografias da região de glóbulos (10 mm) e região de fibras (40 mm). Adaptado de Silva et al. (2011).	104
Figura 4.28. Espaçamentos interfásicos em função da posição para a liga Al-2,5% Pb solidificada no dispositivo vertical ascendente.	105
Figura 4.29. Espaçamentos interfásicos em função da velocidade de crescimento para a liga Al-2,5% Pb solidificada no dispositivo vertical ascendente.....	106

Figura 4.30. Espaçamentos interfásicos em função da taxa de resfriamento para a liga Al-2,5% Pb solidificada no dispositivo vertical ascendente e micrografias das posições 20 e 60 mm a partir da superfície refrigerada do lingote.	107
Figura 4.31. Microestruturas ópticas típicas da liga Al-In em cinco amostras de posições diferentes, a partir da superfície de resfriamento: (a) 10, (b) 15, (c), 50, (d) 60 (e) 70 mm, e (f) Espaçamento celular e espaçamento interfásico experimental em função da posição no lingote. Adaptado de Silva (2011).	109
Figura 4.32. (a) Distribuição bimodal dos diâmetros dos glóbulos de índio na microestrutura de solidificação da liga Al-5,5% In em função da posição ao longo do lingote e (b) correlação de λ_G e d em função da posição para a região apenas com glóbulos de índio.	112
Figura 4.33. Impressão das calotas resultantes do ensaio de desgaste para a liga Al-2% Bi na posição 20 mm para os tempos de ensaio: (a) 10, (b) 20, (c) 30 e (d) 40 minutos, vista geral e aumento do centro.	115
Figura 4.34. Imagem em elétrons secundários da superfície desgastada e composição (EDX) de área rica em bismuto (espectro 1) e rica em alumínio (espectro 2), evidenciando a ação do lubrificante sólido (área rica em bismuto) espalhada sobre a matriz de alumínio.	116
Figura 4.35. (a) Volume de desgaste em função de λ_c e t, (b) Volume de desgaste em função de $\lambda_c^{-0,5}$ e t, para a liga Al-2% Bi.	117
Figura 4.36. Impressão das calotas resultantes do ensaio de desgaste para a liga Al-3,2% Bi na posição 20 mm para os tempos: (a) 10, (b) 20, (c) 30 e (d) 40 minutos, vista geral e aumento do centro.	120
Figura 4.37. Imagem em elétrons secundários da superfície desgastada e composição (EDX) de áreas rica em bismuto (espectro 1) e rica em alumínio (espectro 2), evidenciando a ação do lubrificante sólido (área rica em bismuto) espalhada sobre a matriz de alumínio.	121
Figura 4.38. (a) Volume de desgaste em função de λ_G e t, (b) Volume de desgaste em função de $\lambda_G^{-0,5}$ e t, para a liga Al-3,2% Bi.	122

Figura 4.39. Impressão das calotas resultantes do ensaio de desgaste para a liga Al-1,2% Pb na posição 20 mm para os tempos: (a) 10, (b) 20, (c) 30 e (d) 40 minutos, vista geral e aumento do centro, região de glóbulos.....	125
Figura 4.40. (a) Volume de desgaste em função de λ_G e t, (b) Volume de desgaste em função de.....	126
Figura 4.41. Impressão das calotas resultantes do ensaio de desgaste para a liga Al-1,2% Pb na posição 40 mm para os tempos: (a) 10, (b) 20, (c) 30 e (d) 40 minutos, vista geral e aumento do centro, região de fibras.	129
Figura 4.42. Imagem em elétrons secundários da superfície desgastada e composição (EDX) de áreas rica em chumbo (espectro 1) e rica em alumínio (espectro 2), evidenciando a ação do lubrificante sólido (área rica em chumbo) espalhado sobre a matriz de alumínio.	130
Figura 4.43. Volume de desgaste em função de λ_F e t na região de fibras.....	131
Figura 4.44. Impressão das calotas resultantes do ensaio de desgaste para a liga Al-5,5% In na posição 30 mm (região de transição célula/glóbulo) para os tempos: (a) 10, (b) 20, (c) 30 e (d) 40 minutos, vista geral e aumento do centro.	133
Figura 4.45. (a) Volume de desgaste em função de λ_C e t, (b) Volume de desgaste em função de $\lambda_C^{-0,5}$ e t, região de células.	134
Figura 4.46. Impressão das calotas resultantes do ensaio de desgaste para a liga Al-5,5% In na posição 50 mm para os tempos: (a) 10, (b) 20, (c) 30 e (d) 40 minutos, vista geral e aumento do centro, região de glóbulos.....	136
Figura 4.47. Imagem em elétrons secundários da superfície desgastada e composição (EDX) de áreas rica em índio (espectro 1) e rica em alumínio (espectro 2), evidenciando a ação do lubrificante sólido (área rica em índio) espalhado sobre a matriz de alumínio, posição 50 mm.	137
Figura 4.48. (a) Volume de desgaste em função de λ_G e t, (b) Volume de desgaste em função de $\lambda_G^{-0,5}$ e t, região de glóbulos.	139

Figura 4.49. Diagramas de impedância para a liga Pb-3,5% Sb em solução 0,5 M H ₂ SO ₄ em diferentes posições ao longo do lingote: (a) Bode e Bode fase, (b) Resultados experimentais e simulados de Nyquist e (c) Detalhe do diagrama de Nyquist para frequências menores que 78 Hz.	142
Figura 4.50. Representação esquemática evidenciando a formação de braços dendríticos primários e terciários para amostras da liga Pb-3,5% Sb nas posições P1, P2 e P3.....	144
Figura 4.51. Circuito equivalente usado para obter parâmetros de impedância.	145
Figura 4.52. Curvas de polarização potenciodinâmica exibindo densidades de corrente e potenciais de corrosão para amostras da liga Pb-3,5% Sb em uma solução 0,5 M H ₂ SO ₄ a 25°C: (a) a partir de -0,75 a -0,35 V (SCE) e (b) a partir de -0,55 a 0,45 V (SCE).....	147
Figura 4.53. Porcentagem de regiões interdendríticas para posições P2 e P3 do lingote da liga Pb-3,5% Sb.	149
Figura 4.54. Diagramas de impedância para a liga Al-2% Bi em solução 0,5 M NaCl em diferentes posições ao longo do lingote: (a) Bode e Bode fase, (b) Resultados experimentais e simulados de Nyquist.	151
Figura 4.55. Circuito equivalente usado para obter parâmetros de impedância.	152
Figura 4.56. Curvas de polarização potenciodinâmica de amostras da liga monotética Al-2% Bi em uma solução 0,5 M NaCl a 25°C nas posições: (a) para as três posições estudadas do lingote e isoladamente para (b) P1, (c) P2 e (d) P3 a partir da superfície refrigerada.....	156
Figura 4.57. Micrografias obtidas por MEV pós-ensaios de corrosão em amostras nas posições: P1, P2 e P3 da liga Al-2% Bi.....	159
Figura 4.58. Micrografia de típica obtida por MEV na posição P3, mostrando três espectros distintos com suas composições químicas correspondentes.....	160
Figura 4.59. Microestrutura típica de uma liga monotética Al-1,2% Pb nas seções longitudinais das superfícies das amostras usadas nos testes de corrosão e os espaçamentos	

interfásicos (λ) correspondentes às posições (a) P1, (b) P2 e (c) P3, partículas de chumbo na forma de glóbulos. 163

Figura 4.60. (a) Curvas experimentais de Bode e Bode fase e (b) curvas experimentais e simuladas de Nyquist em uma solução 0,5M NaCl a 25°C para amostras da liga Al-1,2% Pb correspondendo às posições P1 (1 mm), P2 (10 mm) e P3 (15 mm) a partir da superfície refrigerada..... 165

Figura 4.61. (a) Circuito equivalente usado para obter parâmetros de impedância e (b) parâmetros de impedância obtidos em ensaios de EIE para uma liga Al-1,2% Pb, mostrados de forma gráfica..... 166

Figura 4.62. Curvas de polarização potenciodinâmica de amostras da liga monotética Al-1,2% Pb evidenciando faixa de potencial de -1.050 mV a -500mV (SCE) em solução 0,5 M NaCl em 25°C..... 168

Figura 4.63. Curvas de polarização potenciodinâmica de amostras da liga monotética Al-1,2% Pb em uma solução 0,5 M NaCl a 25°C nas posições: (a) P1 (1 mm), (b) P2 (10 mm) e (c) P3 (15 mm) a partir da superfície refrigerada..... 170

Figura 4.64. Micrografia obtida por MEV pós EIE + polarização (\pm 2 h) da liga Al-1,2% Pb, evidenciando a morfologia cristalográfica dos pites, algumas áreas preservadas e filamentos conectando os pites..... 172

Figura 4.65. Imagens típicas obtidas por MEV pós-corrosão da liga Al-1,2% Pb de amostras nas posições: P1, P2 e P3. 173

Figura 4.66. Resultados experimentais de densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), resistência de polarização (R_2) e potencial de pite (E_{Pit}) obtidos para as amostras da liga Al-1,2% Pb em uma solução 0,5M NaCl a 25°C, correlacionados com o espaçamento interfásico (λ).... 174

Figura 4.67. (a) Curvas experimentais de Bode e Bode fase e (b) Curvas de Nyquist para cinco amostras da liga Al-5,5% In, e (c) Circuito equivalente usado para obter parâmetros de impedância..... 178

Figura 4.68. Curvas de polarização potenciodinâmica para amostras da liga hipomonotética Al-5,5% In em: (a) -1,5 e -0,9 V (SCE), e (b) -1,2 e -1,1 V (SCE) em uma solução 0,5 M de NaCl..... 181

Figura 4.69. Micrografias de MEV/BSD (análise de elétrons retroespalhados) pós-ensaios de EIE + polarização das cinco amostras da liga Al-5,5% In em uma solução 0,5 M NaCl a 25°C. 182

Figura 4.70. Micrografias de MEV/SE (elétrons secundários) pós-ensaios de EIE + polarização das cinco amostras da liga Al-5,5% In em uma solução 0,5 M NaCl a 25°C. 183

Figura 4.71. Correlação de parâmetros de impedância (R_1 , R_2) e densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) com o diâmetro (d) dos glóbulos de índio para amostras da liga Al-5,5% In. 185

Lista de Tabelas

Tabela 2.1. Representação dos elementos de circuitos equivalente e suas equações de impedância.....	44
Tabela 3.1. Composições químicas analisadas.	54
Tabela 3.2. Ensaios realizados com ligas dos sistemas Pb-Sb, Al-Bi e Al-Pb.	57
Tabela 4.1. Parâmetros de impedância obtidos por análise de circuito equivalente utilizando o software Zview para a liga Pb-3,5% Sb em 0,5 M H ₂ SO ₄	146
Tabela 4.2. Parâmetros de impedância obtidos por análise de circuito equivalente utilizando o software Zview para a liga Al-2% Bi em 0,5 M NaCl.	153
Tabela 4.3. Parâmetros de impedância obtidos por análise de circuito equivalente utilizando o software Zview para a liga Al-1,2% Pb em 0,5 M NaCl.....	167
Tabela 4.4. Parâmetros de impedância obtidos por análise de circuito equivalente utilizando o software Zview para a liga Al-5,5% In em 0,5 M NaCl.....	179

Lista de Abreviaturas e Siglas

Letras Latinas

C	Composição	[% em peso]
C	Constante	[m ³ /s]
C _L ou c _L	Percentagem de soluto na fase líquida	[% em peso]
C _o	Concentração de soluto	[% em peso]
C _M ou c _m	Composição monotética	[% em peso]
c _S	Percentagem de soluto na fase sólida	[% em peso]
D	Diâmetro da calota (ensaio desgaste)	[mm]
R	Raio da esfera (ensaio desgaste)	[mm]
G	Gradiente térmico	[K/m]
G _L	Gradiente térmico frente à isoterma <i>liquidus</i>	[K/m]
L	Líquido	[adimensiona 1]
L ₁	Fase líquida	[adimensiona 1]
L ₂	Fase líquida	[adimensiona 1]
P	Posição	[m]
R ²	Coefficiente de determinação	[adimensiona 1]
R ₁	Resistência à corrosão da amostra	Ω cm ²
R ₂	Resistência à corrosão devido à participação da adsorção de intermediários	Ω cm ²
R _{el}	Resistência do eletrólito	Ω cm ²
S	Sólido	[adimensiona 1]
\dot{T}	Taxa de resfriamento	[K/s]
T	Temperatura	[K]
T	Tempo	[s]
t _{SL}	Tempo local de solidificação	[s]
T _M	Temperatura monotética	[K]
T _e	Temperatura eutética	[K]
T _L	Temperatura da isoterma <i>liquidus</i>	[K]
T _v	Temperatura de vazamento	[°C]

V_L	Velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i>	[m/s]
V	Voltagem	[V]
V	Volume de desgaste	[mm ³]
Z	Impedância	$\Omega \text{ cm}^2$

Letras Gregas

ΔT_V	Superaquecimento	[K]
α	Fase sólida	[adimensional]
B	Fase sólida	[adimensional]
λ_1	Espaçamento dendrítico primário	[μm]
λ_2	Espaçamento dendrítico secundário	[μm]
λ_3	Espaçamento dendrítico terciário	[μm]
λ	Espaçamento interfásico	[μm]
λ_C	Espaçamento entre células	[μm]
λ_G	Espaçamento interfásico na forma de glóbulo	[μm]
λ_F	Espaçamento interfásico na forma fibra	[μm]
θ	Ângulo de fase	[graus]
$\frac{\partial T}{\partial t}$	taxa de resfriamento	[K.s ⁻¹]
$\frac{dP}{dt}$	velocidade da isoterma <i>liquidus</i>	[K.s ⁻¹]

Subscritos

C	Célula
G	Glóbulo
F	Fibra
M ou m	Monotético
S ou s	Sólido
L	Líquido
SL	Sólido-líquido

Abreviações

Max.	Máximo
Min.	Mínimo
CFC	Cúbico de faces centradas
ICP-AES	Espectrometria de Emissão Atômica
LPM	Litros por minuto
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
SRC	Super-resfriamento constitucional
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
SCE	Eletrodo saturado de calomelano
HV	Dureza Vickers
HB	Dureza Brinell

Siglas

AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ASM	<i>American Society for Metals</i>
ANSI	<i>American National Standards Institute</i>
FEM	<i>Faculdade de Engenharia Mecânica</i>
GPS	<i>Grupo de Pesquisa em Solidificação</i>

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Considerações Iniciais	1
1.2. Objetivo	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1. Estruturas de Solidificação	7
2.1.1. Macrossegregação.....	7
2.2. Microestruturas de Solidificação	10
2.2.1. Considerações Gerais.....	10
2.2.2. Estruturas de Ligas Monotéticas.....	11
2.2.3. Estruturas de ligas Eutéticas	16
2.3. Fundamentação Teórica dos Mecanismos de Desgaste.....	20
2.3.1. Considerações Gerais.....	20
2.4. Microestrutura e Comportamento Tribológico de Materiais Metálicos	27
2.4.1. Considerações Gerais.....	27
2.4.2. Compatibilidade de Metais para Aplicação em Rolamentos	28
2.4.3. Comportamento Tribológico de Ligas para Mancais de Deslizamento.....	29
2.5. Ensaio de Desgaste por Micro-abrasão	33
2.5.1. Cálculo do Volume de Desgaste (V)	35
2.6. Microestrutura e Resistência à Corrosão	37
2.7. Técnicas para Caracterização da Resistência à Corrosão de Ligas Metálicas.....	41
2.7.1. Considerações Gerais.....	41
2.7.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	41
2.7.3. Polarização.....	45
3. MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	47
3.1. Materiais e Equipamentos Utilizados	48
3.2. Metodologia experimental.....	56
3.2.1. Ensaio Realizados	57
3.2.2. Determinação das Variáveis Térmicas de Solidificação.....	58

3.2.3. Caracterizações Macro e Microestruturais	63
3.2.4. Procedimentos Metalográficos para a Revelação das Macroestruturas.....	64
3.2.5. Procedimentos Metalográficos para a Revelação das Microestruturas	65
3.2.6. Análise da Macrossegregação.....	68
3.2.7. Ensaio de Desgaste	69
3.2.8. Ensaio de Corrosão	72
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	76
4.1. Variáveis Térmicas de Solidificação	76
4.1.1 Curvas de Resfriamento.....	76
4.1.2. Determinação das Velocidades, Taxas de Resfriamento e Gradientes de Temperaturas.....	78
4.2. Macroestruturas e Microestruturas das Ligas.....	86
4.3. Correlações entre Variáveis Térmicas de Solidificação e Parâmetros Microestruturais.....	92
4.3.1. Liga Pb-Sb: Surgimento de λ_3 na liga Pb-3,5% Sb.....	92
4.3.2. Ligas Al-Bi	99
4.3.3. Ligas Al-Pb.....	104
4.3.4. Ligas Al-In.....	108
4.5. Correlação entre Parâmetros Microestruturais e Resistência ao Desgaste	113
4.5.1. Ligas Al-Bi	113
4.5.2. Ligas Al-Pb.....	123
4.5.3. Liga Al-In	131
4.6. Correlação entre Parâmetros Microestruturais e Resistência à Corrosão.....	140
4.6.1. Liga Pb-Sb	140
4.6.2. Ligas Al-Bi	150
4.6.3. Ligas Al-Pb.....	161
4.6.4. Liga Al-In	175
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	186
5.1. Conclusões.....	186
5.2. Sugestões para Trabalhos Futuros	190
6. TRABALHOS PUBLICADOS/APRESENTADOS RELACIONADOS DIRETAMENTE OU INDIRETAMENTE COM A PRESENTE TESE.....	191

6.1. Artigos completos publicados em periódicos:.....	191
6.2. Trabalhos publicados em anais de congressos:	192
Referências	193

1. INTRODUÇÃO

1.1. Considerações Iniciais

Ligas à base de alumínio têm significativo potencial de aplicação como materiais para mancais de deslizamento devido principalmente a características como baixo peso e possibilidade de composições com elementos solutos de propriedades autolubrificantes. Nessas ligas, metais como chumbo, estanho, índio, bismuto ou cádmio com baixos pontos de fusão, entram nas composições como elementos de liga que atuam como lubrificantes sólidos. Durante o movimento de escorregamento, esses metais formam um filme fino na interface das superfícies em contato para restringir o contato metal/metal, e conseqüentemente diminuindo o atrito e melhorando a resistência ao desgaste. As ligas Al-Sn são bastante empregadas na aplicação para mancais, porém o chumbo tem menor custo, e garante um melhor filme de lubrificante interfacial do que o estanho na interface de contato (Srivastava et al., 1994).

Ligas monotéticas à base de alumínio, como componentes imiscíveis, tais como Al-Pb, Al-Bi e Al-In, tendo a fase minoritária tipificada por fibras e/ou como formas de glóbulos, têm um potencial significativo não somente para aplicações tribológicas, como também para materiais de contato elétrico e na fabricação de materiais porosos. Porém, na fundição convencional pode ocorrer severa segregação gravitacional, devido às grandes diferenças de massas específicas entre as fases líquidas (Liu et al., 2001; Yasuda et al. 2006; Kaban et al. 2011; Silva et al., 2012). É importante salientar que as ligas monotéticas à base de alumínio têm uma fase líquida rica em alumínio, na temperatura monotética, a qual se decompõe em uma fase sólida rica em alumínio e uma fase líquida L_2 . Durante o resfriamento, a concorrência entre o crescimento da fase minoritária e a velocidade de deslocamento da frente de solidificação irá determinar se a morfologia prevalente da microestrutura será caracterizada por fibras ou glóbulos (Ratke e

Müller,2006; Silva et al., 2012). A compreensão da evolução das microestruturas monotéticas é essencial para a concepção de componentes com características tribológicas adequadas, além de possibilitar, também, o entendimento do comportamento quanto à corrosão eletroquímica.

Kamio et al. (1984) relatam o desenvolvimento da microestrutura de uma liga monotética Al 17,5 %In durante o crescimento em estado estacionário, sob várias velocidades de crescimento e gradientes de temperatura. As microestruturas resultantes apresentam-se formadas quer por pequenas gotículas de índio, ou por finas fibras alinhadas regularmente ao longo da direção de crescimento disseminadas na matriz de alumínio, o que depende da faixa de gradientes térmicos e taxas de crescimento impostas durante a solidificação. Relataram que a morfologia de glóbulos prevalece a partir de uma velocidade de crescimento de cerca de $1,1 \times 10^{-6}$ m/s. Também comparam seus resultados experimentais de espaçamento interfásico e velocidades de crescimento com os relatados nos estudos de Grugel e Hellawell (1981) e Grugel et al., (1984). Mostra-se que o espaçamento interfásico diminui com o aumento da velocidade de crescimento (Grugel e Hellawell, 1981; Kamio et al., 1984; Grugel et al., 1984). Yasuda et al. (2006) utilizaram um campo magnético estático, a fim de controlar a solidificação monotética de ligas Al-In e observam-se a presença tanto de bastões como de glóbulos de índio segregados na parte inferior do lingote.

O conhecimento do efeito da taxa de resfriamento aplicada na solidificação sobre a morfologia da matriz microestrutural resultante, e desta sobre o comportamento eletroquímico, permitiria prescrever orientações com vista à pré-programação de microestruturas que apresentem desempenhos otimizados quanto às resistências ao desgaste e à corrosão. A literatura relata que a susceptibilidade de corrosão das ligas à base de alumínio, em várias formas de ataque de corrosão localizada, é um dos aspectos mais importantes a ser considerado em aplicações industriais.

O desgaste abrasivo tem sido bastante estudado nos últimos anos, por mais de vários tipos de ensaios, os que têm como objetivo principal determinar os parâmetros quantificadores da resistência ao desgaste ou o fator de desgaste. Mikhail Lomonosov, membro da Academia Científica de Moscou, realizou um dos primeiros ensaios de abrasão entre 1745 e 1765. Esse ensaio resumia-se em um rebole de cerca de 46 cm de diâmetro, fixo em uma manivela. Por meio de um peso-morto, aplicava-se a força normal sobre o corpo-de-prova, sobre o qual era gerada

uma impressão de desgaste. Anos mais tarde, em 1921, o ensaio foi aprimorado por Brinell, que substituiu o rebolo por um disco de ferro de 10 cm de diâmetro e inseriu partículas de quartzo entre a amostra e o disco (Rutherford e Hutchings, 1997).

Com o advento de processos de produção de filmes finos, surgiu a necessidade de se adaptar os ensaios de desgaste à avaliação desses revestimentos. Ao mesmo tempo surgiu, também, a necessidade de diferenciar “desgaste abrasivo” e “desgaste micro-abrasivo”. Na literatura, de acordo com a norma ASTM G40-96, não se tem uma definição clara sobre o conceito de cada um dos dois tipos de desgastes. Mas, baseando-se em parâmetros como taxa ou coeficiente de desgaste e tamanho médio das partículas abrasivas, pode-se identificar a diferença entre desgaste abrasivo e micro-abrasivo. Em suma, o desgaste micro-abrasivo pode ser visto como um desgaste abrasivo, que quando avaliado por meio de um ensaio, fornece parâmetros quantificadores da resistência ao desgaste em escalas menores (Hutchings, 1992). Enquanto que no desgaste micro-abrasivo o coeficiente de desgaste varia entre 1.10^{-6} e $2,5.10^{-4}$ mm/N.m (Kattamis et al., 1994; Trezona, Allsopp e Hutchings, 1999; Shipway e Howel, 2005) no desgaste abrasivo observam-se valores até 100 mil vezes maiores, variando entre 1.10^{-2} e $1,2.10^{-1}$ (Hutchings, 1992).

Embora as ligas Al-Pb possam ser consideradas como alternativas promissoras de ligas para mancais de deslizamento, a literatura é escassa em estudos inter-relacionando os efeitos microestruturais, tais como a morfologia da fase rica em Pb e espaçamento interfásico com o comportamento eletroquímico correspondente. A literatura relata (Yu et al., 2005; Graver et al., 2010) que baixos teores de chumbo (da ordem de ppm) promovem ativação de pites em ligas diluídas Al-Pb.

Sabe-se ainda que a morfologia dendrítica é a microestrutura mais prevalente em ligas metálicas e espaçamentos de braços dendríticos primários (λ_1) e secundários (λ_2) e terciários (λ_3) são os principais parâmetros que caracterizam a microestrutura e o campo de microsegregação. No entanto, se essas ramificações de maior ordem estão presentes na microestrutura passam a ter papel fundamental no controle das propriedades mecânicas, sendo responsáveis pela efetiva distribuição das segundas fases ou partículas intermetálicas (Campbell, 2003). É o caso dos espaçamentos dendríticos terciários, λ_3 , que apesar de também assumirem papel fundamental de influência nas características mecânicas, são muito pouco abordados na literatura especializada.

Não existem modelos teóricos bem como são escassos na literatura estudos experimentais que visam a caracterização e quantificação dos espaçamentos dendríticos terciários (λ_3). Contudo, em trabalhos realizados (Sá et al., 2002; 2004; Rocha et al., 2003a) em um sistema de solidificação unidirecional refrigerado à água em regime transitório de extração de calor, são obtidas expressões experimentais para λ_3 em função das variáveis térmicas de solidificação para ligas dos sistemas Sn-Pb e Al-Cu. Os resultados obtidos por estes autores permitem concluir que pode existir uma correlação entre a composição química e as variáveis térmicas, velocidade de solidificação e taxa de resfriamento (V_L e \dot{T}), capazes de explicar o mecanismo de surgimento das ramificações terciárias em uma estrutura dendrítica.

Características estruturais e mecânicas devidamente associadas à resistência à corrosão são pontos de atenção na produção de grades para baterias. Ligas dos sistemas Pb-Sn e Pb-Sb são comumente usadas na produção de grades positivas e negativas, conectores e outros componentes de aplicação em baterias ácido chumbo. Existem vários processos de fabricação usados para produzir esses componentes que geram microestruturas de diferentes características (Prengaman, 1997; 2001). Sabe-se também que o teor de antimônio em um eletrodo de Pb-Sb afeta as propriedades mecânicas, a microestrutura, o comportamento eletroquímico de materiais ativos e das camadas de corrosão no eletrodo (Prengaman, 2001; Rezaei e Damiri, 2005).

Os espaçamentos celulares, dendríticos ou interfásicos são parâmetros microestruturais importantes que afetam a segregação e as propriedades mecânicas. Em particular, a escala desses espaçamentos oferece forte influência na resistência à corrosão de ligas binárias à base de chumbo como vem sendo mostrado em trabalhos recentes (Osório et al., 2008, 2009, 2010, 2011, 2012; Peixoto et al., 2010).

1.2. Objetivo

O presente trabalho tem como objetivo geral desenvolver correlações entre microestruturas de solidificação e resistências ao desgaste e à corrosão. Inicialmente identificou-se uma lacuna em estudo anterior de ligas hipoeutéticas Pb-Sb, que foram investigadas quanto à resistência à

corrosão no que tange às morfologias celular e dendrítica, essa última restrita à existência de ramificações primárias e secundárias. Planejou-se então preliminarmente determinar sob quais condições de resfriamento e composição química dessas ligas, os braços dendríticos terciários surgiriam, e qual seria a influência dessas ramificações terciárias sobre a resistência à corrosão. Na continuidade do trabalho o estudo foi focado na correlação entre parâmetros microestruturais de ligas monotéticas dos sistemas Al-Bi; Al-Pb e Al-In e a resistência ao desgaste. Estas ligas apresentam grande potencial de aplicação de materiais para mancais de deslizamento e na literatura não se encontram estudos desse tipo de correlação. Além disso, considerando-se a possibilidade de aplicação dessas ligas em ambientes quimicamente agressivos, objetivou-se também a avaliação da resistência à corrosão eletroquímica, devidamente correlacionada com parâmetros quantitativos da microestrutura. Para tanto, foram estabelecidas os seguintes objetivos específicos para atingir o já referido objetivo geral:

- 1) Elaborar uma revisão da literatura no que tange: *i.* Microestruturas de solidificação de ligas Pb-Sb e monotéticas; *ii.* Mecanismos de desgaste micro-abrasivo e *iii.* Corrosão eletroquímica;
- 2) 2. Determinar as variáveis térmicas da solidificação (V , \dot{T} , t_{SL} e G) a partir dos registros térmicos experimentais da solidificação unidirecional em regime transitório de extração de calor para as ligas (Al-3,2% Bi; Al-2,5% Pb e Pb-3,5% Sb);
- 3) Analisar e medir os espaçamentos intercelulares, interdendríticos e interfásicos das microestruturas das ligas obtidas experimentalmente (Al-3,2% Bi; Al-2,5% Pb e Pb-3,5% Sb);
- 4) Correlacionar os espaçamentos com os parâmetros térmicos de solidificação para as ligas analisadas experimentalmente;
- 5) Avaliar as condições que determinam o crescimento de braços dendríticos terciários no arranjo microestrutural da liga Pb-3,5% Sb;
- 6) 6. Avaliar os efeitos da segregação e de espaçamentos dendríticos terciários no arranjo microestrutural da liga Pb-3,5% Sb sobre sua resistência à corrosão;

- 7) Determinar, experimentalmente, o volume de desgaste em amostras representativas de microestruturas de ligas monotéticas obtidas por solidificação direcional, neste trabalho: Al-3,2% Bi; Al-2,5% Pb e/ou em amostras de ligas Al-2% Bi; Al-1,2% Pb e Al-5,5% In obtidas em trabalho anterior do grupo de pesquisa (Silva, 2008 e 2011), correlacionando-o com parâmetros microestruturais e tempo de ensaio;
- 8) Determinar, experimentalmente, a resistência à corrosão em amostras de representativas de microestruturas de ligas obtidas por solidificação direcional, neste trabalho: Al-3,2% Bi; Al-2,5% Pb; e Pb-3,5% Sb, e/ou em amostras de ligas Al-2% Bi; Al-1,2% Pb e Al-5,5% In obtidas em trabalho anterior do grupo de pesquisa (Silva, 2008 e 2011), correlacionando-a com parâmetros microestruturais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Estruturas de Solidificação

2.1.1. *Macrossegregação*

A segregação na solidificação pode ser entendida como qualquer diferença de concentração produzida em relação a uma distribuição uniforme de elementos químicos. Ela manifesta-se em uma liga como resultado da rejeição de soluto na fronteira sólido/líquido, seguida por sua redistribuição durante a evolução do processo de solidificação através de mecanismos de transporte de massa. A macrossegregação é a segregação de longo alcance causada pelo movimento de líquido ou sólido e que provoca uma composição química que difere da composição média. Os fatores que influenciam o surgimento desse tipo de segregação são (Garcia, 2007):

- ✓ Contração da solidificação e movimento de líquido interdendrítico;
- ✓ Diferenças de massa específica causadas pela formação de uma fase sólida ou por diferenças de composição;
- ✓ Forças de origem externa ao sistema metal/molde como a ação de forças centrífugas ou a aplicação de campos eletromagnéticos;
- ✓ Deformação da fase solidificada por ação de tensões térmicas ou pressão.

A macrossegregação é avaliada normalmente pela relação:

$$\Delta C = \bar{C}_S + C_0 \quad 2.1$$

onde C_0 é a composição inicial da liga e \bar{C}_s é a composição média em determinado ponto após a solidificação. Pode também ser avaliada por um índice de segregação dado por C_{max}/C_{min} ou por $(C_{max} - C_{min})/C_0$ ou ainda pelo grau de segregação \bar{C}_s/C_0 . A segregação é considerada *positiva* quando $\bar{C}_s > C_0$ e *negativa* quando $\bar{C}_s < C_0$.

A segregação pode ser classificada em:

a) Segregação normal: Quando a solidificação ocorre com uma interface sólido/líquido plana, o mecanismo de macrossegregação é bastante simples e pode ser descrito em função da redistribuição de soluto. A variação final de composição da superfície ao centro de um lingote que se espera no caso de segregação normal está esquematizada na Figura 2.1.

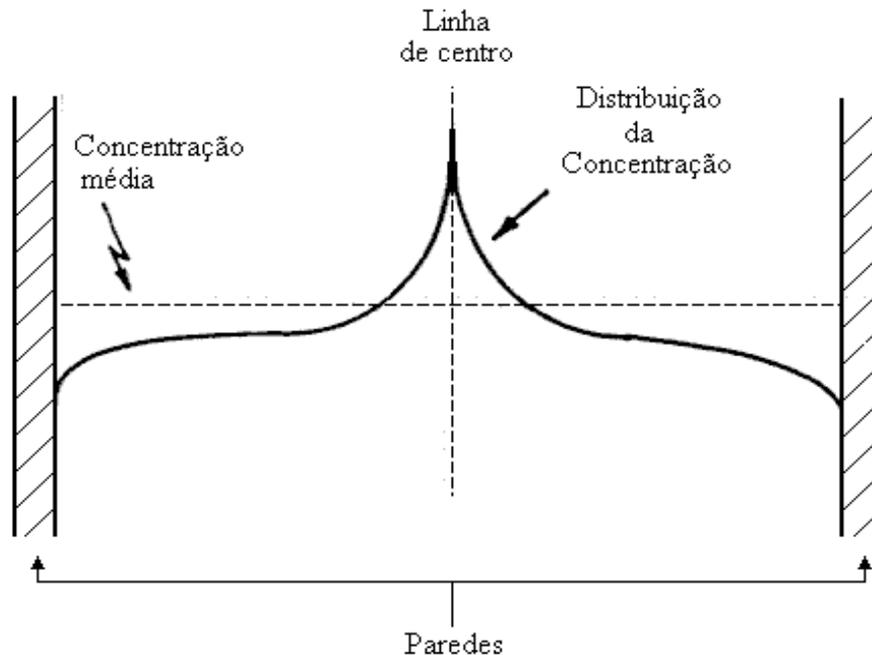


Figura 2.1. Segregação normal na solidificação de um lingote colunar. Adaptado de Garcia (2007).

b) Segregação por gravidade: Quando constituintes líquidos ou sólidos se separam em função de diferenças de massa específica, provocam a formação de um tipo de segregação conhecido como segregação por massa específica. Essas diferenças em massa específica causam a flutuação ou a decantação de fases líquidas ou sólidas de diferentes composições (Garcia, 2007).

c) Segregação inversa: Sob determinadas condições de solidificação, pode-se observar uma variação de composição média com a distância a partir da superfície da peça, contrária àquela observada no caso de segregação normal. A segregação inversa é causada pelo movimento do fluxo de líquido interdendrítico em sentido contrário ao da evolução da frente sólido/líquido. A Figura 2.2 mostra um exemplo de resultados experimentais do perfil de segregação de uma liga Al-Cu, solidificada unidirecionalmente (Garcia, 2007).

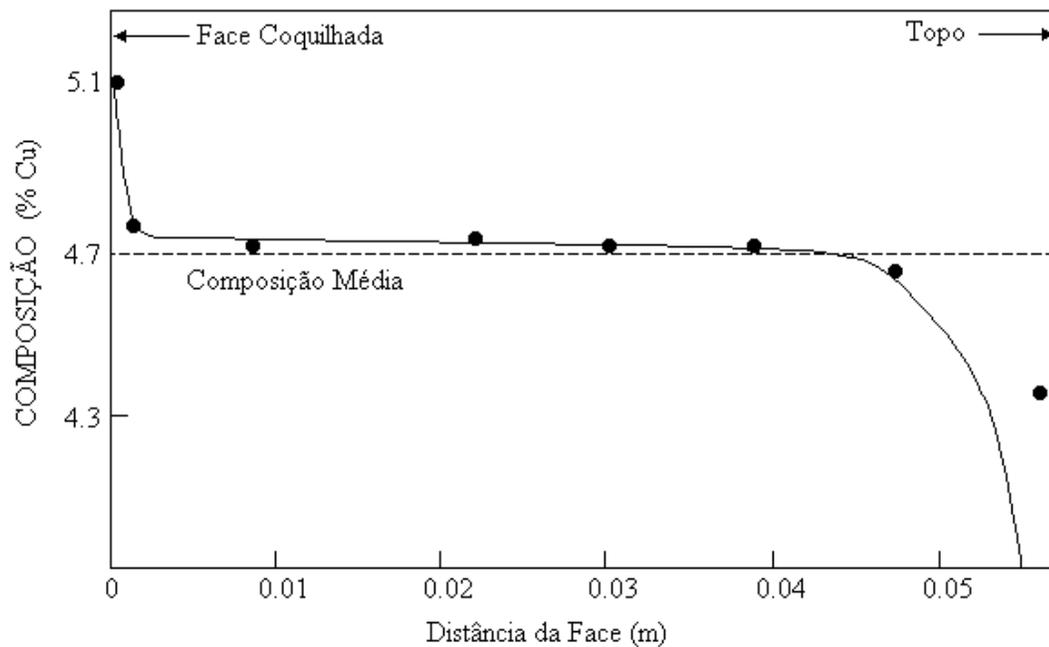


Figura 2.2. Comparação entre resultados experimentais e calculados relativos à segregação inversa da liga Al 4,7% Cu. Adaptado de Garcia (2007).

2.2. Microestruturas de Solidificação

2.2.1. Considerações Gerais

Os materiais de um modo geral contêm elementos solutos ou impurezas em sua composição química 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 depende da posição relativa da liga no respectivo diagrama de equilíbrio de fases, e que tem 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 trata 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 tratar da solidificação de ligas mais concentradas. Em ambos os casos, a forma através da qual os solutos/impurezas são distribuídos é fundamental para as propriedades finais da estrutura bruta de solidificação (Garcia, 2001).

Um modo conveniente e muito utilizado na determinação dos efeitos das condições de solidificação, e conseqüentemente das variáveis térmicas sobre a microestrutura formada, consiste na medida de espaçamentos intercelulares e interdendríticos, ou seja, a distância entre células (λ_c) ou braços dendríticos primários (λ_1), secundários (λ_2) ou de maior ordem (λ_3). A literatura relata que os espaçamentos interdendríticos exercem uma influência significativa sobre as propriedades mecânicas de ligas em seu estado bruto de solidificação, já que espaçamentos menores permitem que a microestrutura seja caracterizada por uma distribuição mais uniforme da segregação microscópica que existe entre as ramificações celulares ou dendríticas, que favorece o comportamento mecânico (Spinelli, 2005). Também exercem forte influência sobre sua resistência à corrosão; nesse sentido, é fundamental a determinação correta dos parâmetros que controlam esses arranjos microestruturais durante a solidificação.

2.2.2. Estruturas de Ligas Monotéticas

Alguns diagramas de fases de sistemas metálicos que contêm ligas de interesse em engenharia podem apresentar características de solubilidade limitada no estado líquido, os quais são chamados sistemas monotéticos. Esses sistemas formam um conjunto extenso de ligas, em que algumas delas possuem um conjunto de interessantes propriedades físicas e químicas, como as ligas de alumínio dispersas com chumbo, bismuto e índio. Recentemente, as ligas monotéticas atraíram atenção devido aos seus potenciais únicos de aplicações, incluindo materiais para mancais, catalisadores, ímãs permanentes e finas partículas supercondutoras, fabricação de alumínio poroso entre outras (Zhao et al., 2000; Zheng et al., 2003; Yasuda et al. 2006; Ran et al., 2006).

Em ligas que possuem essa peculiaridade, a reação monotética acontece quando um líquido de concentração M é resfriado através do patamar monotético T_m e o líquido de composição L_1 se decompõe em uma fase sólida α e uma fase líquida de composição L_2 , ou seja:



Conforme pode ser observado no esquema de um sistema monotético simples da Figura 2.3 (Garcia, 2007), os sistemas monotéticos assemelham-se aos eutéticos, onde um líquido se decompõe em duas fases sólidas (Derby e Favier, 1983; Stöcker e Ratke, 1999).

O líquido homogêneo L_1 , ao atingir a composição monotética, transforma-se em uma fase sólida rica em A e líquido L_2 rico em B. As ligas monotéticas possuem características próprias, com os elementos A e B sendo praticamente insolúveis um no outro no estado sólido, e os líquidos L_1 e L_2 com massas específicas bastante diferentes. Há também a ocorrência de um amplo *gap* de miscibilidade no estado líquido no diagrama, nas ligas hipermonotéticas. Dessa maneira, é difícil obter uma fundição homogênea de ligas desse sistema, com composições dentro do intervalo líquido imiscível de solidificação, acompanhada de densa segregação gravitacional antes do começo da solidificação monotética (Suh e Lee, 1995; Yang e Liu, 2001; He et al., 2008).

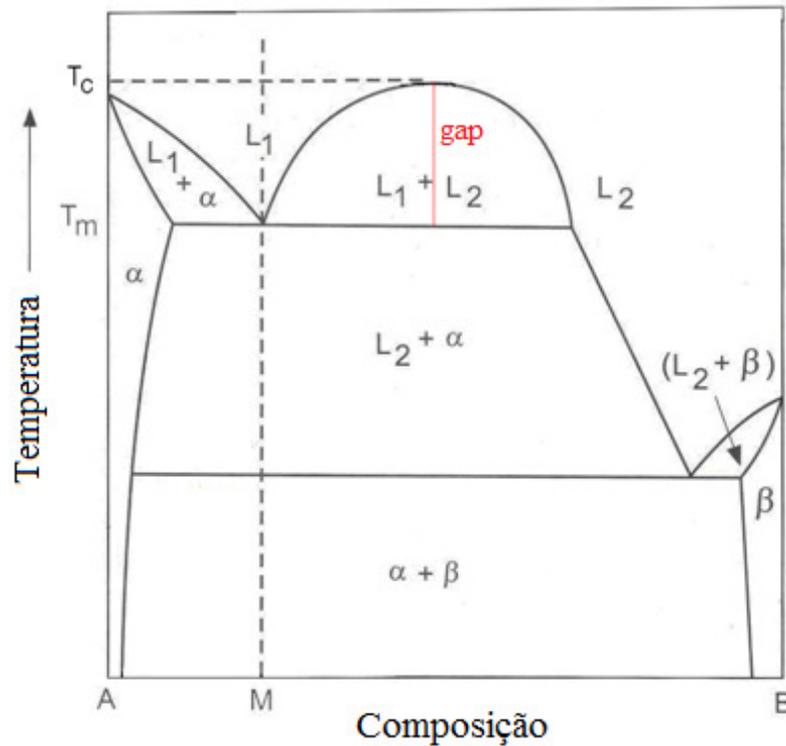
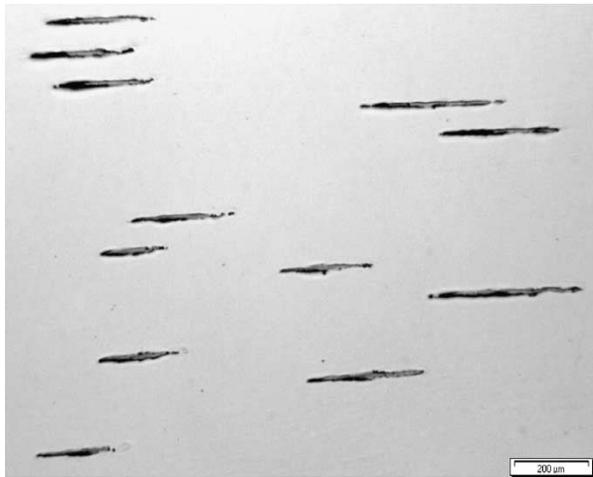
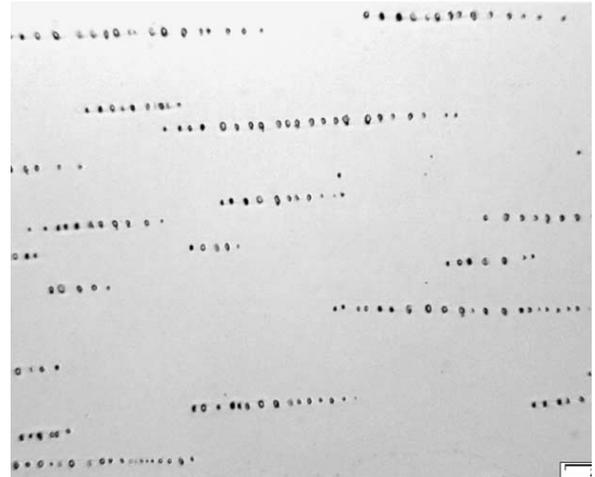


Figura 2.3. Representação de um diagrama de equilíbrio de fases com transformação monotética (Garcia, 2007).

Ligas de composição monotética podem ser solidificadas direcionalmente, desenvolvendo uma microestrutura fibrosa (como em alguns eutéticos). O regime de crescimento fibroso é restrito a velocidades baixas e altos gradientes de temperatura à frente da interface sólido/líquido. Frequentemente, entretanto, as fibras da fase minoritária L_2 aparecem na forma de *cordões de pérolas*. Dependendo da forma da binodal (curva que separa a região de duas fases da região homogênea) e das variáveis de solidificação, podem ser observados alguns regimes de crescimento: crescimento fibroso composto ou cordões de pérolas (Figura 2.4), crescimento dendrítico (ou celular) com a fase L_2 sendo deformada ou incorporada como partículas dentro da rede dendrítica (ou celular) - também chamado crescimento irregular - (Figura 2.5), e uma mistura dos dois tipos e partículas dispostas irregularmente na matriz (Figura 2.6) (Ratke, 2005, Kamio et al., 1984; He et al., 2008; Stöcker e Ratke, 1999).

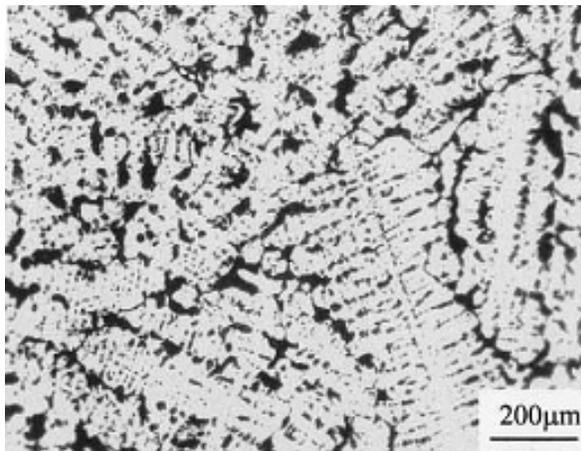


(a)

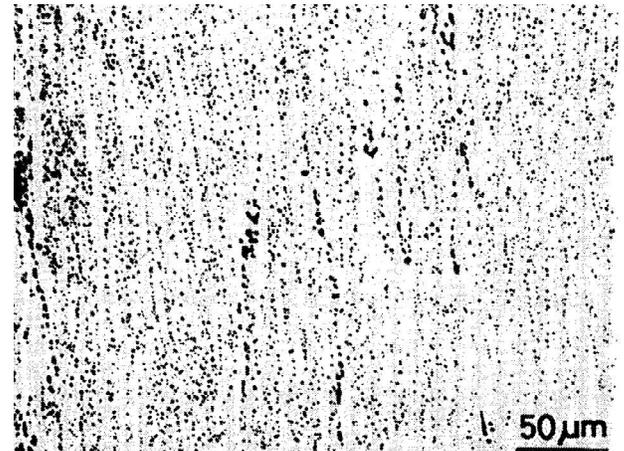


(b)

Figura 2.4. Microestruturas obtidas na solidificação direcional da liga monotética do sistema Al-Bi mostrando: (a) fibras formadas pelo bismuto na reação monotética e (b) a fase rica em bismuto arranjada na forma de cordões de pérolas (Ratke e Müller, 2005).



(a)



(b)

Figura 2.5. (a) Estrutura obtida na solidificação direcional da liga Ni-11,56% Pb, mostrando a fase L_2 sendo deformada ou incorporada como partículas dentro da rede dendrítica (Zheng et al., 2003) e (b) Estrutura obtida na solidificação direcional da liga Al-17,5% In, mostrando as partículas de índio sendo incorporadas nos contornos de uma rede celular (Kamio et al., 1984).

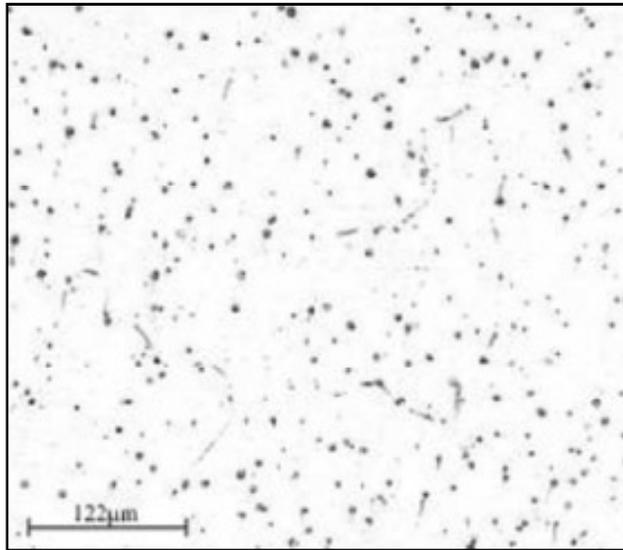


Figura 2.6. Estrutura obtida na solidificação direcional da liga Al-3,2% Bi solidificada em regime transitório de extração de calor, mostrando a fase L2 na forma de partículas dispostas irregularmente na matriz (Silva et al., 2009).

Grugel e Hellawell (1981), em estudos sobre a reação monotética, descobriram que a maioria dos monotéticos obedece à relação entre os espaçamentos interfásicos (λ) e a velocidade de crescimento (v), quando solidificados direcionalmente. A relação

$$\lambda^2 v = C \quad (C = \text{constante}) \quad (2.3)$$

é a mesma obedecida por eutéticos regulares e prevista pela solução de Hunt e Jackson (1967) do modelo de crescimento eutético. Os sistemas monotéticos podem ser divididos em dois tipos. O primeiro de sistemas monotéticos que obedecem ao modelo com concordância razoável e o segundo, embora obedecem à relação da equação 2.3, possuem constantes C determinadas experimentalmente de ordens de magnitude diferentes daquelas previstas pelo modelo em questão. Em relação aos dois tipos de sistemas monotéticos, o primeiro grupo forma estrutura regular fibrosa, enquanto o segundo forma somente fibras de uma ramificação irregular acima de uma velocidade de crescimento crítica. Esses monotéticos irregulares parecem estar associados a pequenos *gaps* de miscibilidade no líquido (Silva, 2011).

O índio, quando combinado com o alumínio, forma uma liga de sistema imiscível caracterizada por uma reação monotética ($L_1 > \alpha\text{Al} + L_2$) para uma composição de 17,3% In, em uma temperatura de cerca de 910 K. A microestrutura resultante é formada por uma matriz de alumínio com uma dispersão de partículas de In (Ozawa et al., 2004; Silva et al., 2012). A magnitude e distribuição dessas partículas dependerão da taxa de deslocamento da interface sólido/líquido durante a solidificação e o movimento de tais partículas, que podem, eventualmente, ser aprisionadas pela frente de crescimento.

Silva et al. (2012) analisam a evolução microestrutural de uma liga hipomonotética Al-In e relatam que, para velocidade de crescimento (v) maior do que 0,95 mm/s, a matriz de alumínio tinha uma morfologia celular com partículas de índio de diferentes tamanhos remanescentes nas regiões intercelulares. Por outro lado, para $v < 0,95$ mm/s, a microestrutura é caracterizada por glóbulos de índio disseminados na matriz de alumínio. Ozawa et al. (2004) examinam a microestrutura do monotético (Al-17,3% In) e ligas hipermonotéticas Al-In (Al-20 e 25% In) solidificadas em um sistema de fundição contínua. Esses autores relatam uma estrutura muito homogênea de esferoides de índio na matriz de alumínio, que aumenta com o aumento do teor de índio na liga.

Estudos recentes para diversos sistemas metálicos salientam o efeito do tamanho de grão e da escala de parâmetros microestruturais, tais como os espaçamentos celulares, dendríticos e interfásicos, sobre a resistência mecânica, resistência à corrosão e ao desgaste (Osório et al., 2008; Cruz et al., 2010; Abdi et al., 2012; Li et al., 2012). Correlações tipo Hall-Petch também têm sido recentemente propostas descrevendo a dependência da evolução da dureza em função do espaçamento celular e do espaçamento dendrítico (Brito et al., 2012; Kaya et al., 2013). Apesar do potencial para a utilização de ligas de Al-In em aplicações tribológicas, estudos detalhados sobre a interação entre o desgaste e a microestrutura destas ligas não são encontrados na literatura.

2.2.3. Estruturas de ligas Eutéicas

2.2.3.1. Células e Dendritas

A rejeição do teor de soluto ou do solvente dá origem ao superesfriamento constitucional (SRC) pela formação de um gradiente térmico à frente dessa interface menor que o gradiente térmico do perfil de temperaturas *liquidus*. Dependendo do valor do SRC, a instabilidade dá origem a diferentes morfologias e que, por ordem crescente desse valor, são denominadas na literatura por: planar, celular e dendrítica, conforme esquema apresentado na Figura 2.7. No entanto, a transição morfológica da interface planar a dendrítica não depende só do gradiente térmico G_L , ela está fortemente associada à diminuição da razão G_L/V_L , isto é, à medida que o valor dessa relação cair abaixo de um valor crítico a instabilidade da interface é inevitável e estruturas celulares e dendríticas serão formadas (Kurz e Fisher, 1992; Koseki e Flemings, 1995; Hunt e Lu, 1996; Trivedi et al., 2001).

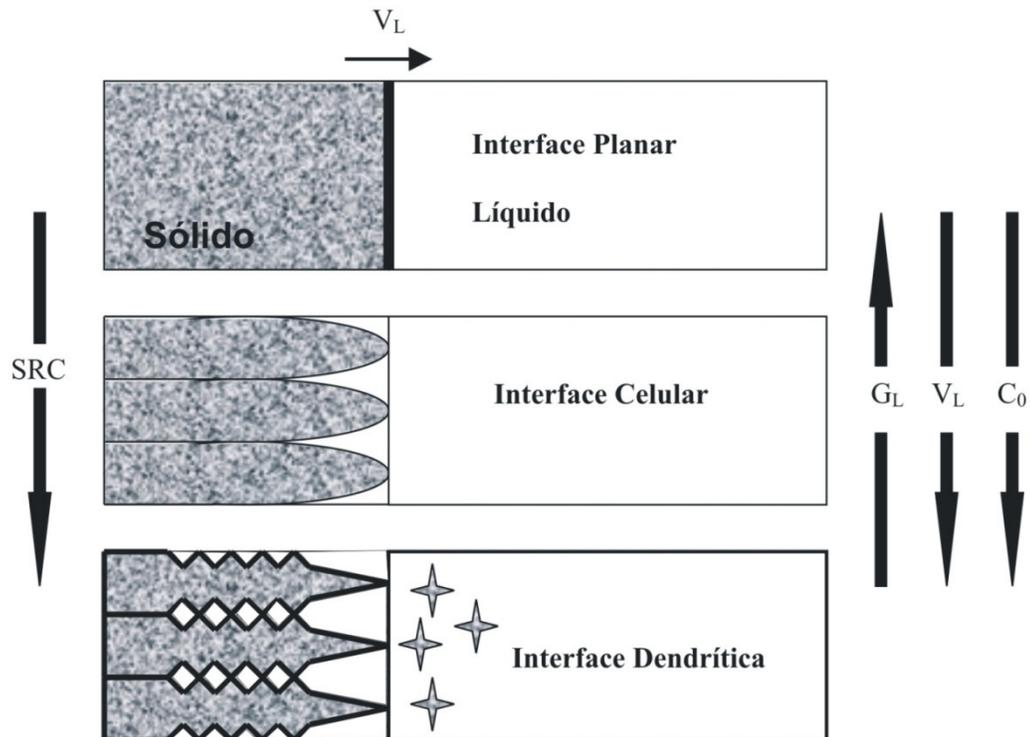


Figura 2.7. Representações esquemáticas da atuação dos fatores de influência na formação das estruturas de solidificação: SRC – grau de super-resfriamento; G_L – gradiente térmico à frente da interface; V_L – velocidade da interface e C_0 – concentração de soluto (Garcia, 2007).

Conforme apresentado no esquema da Figura 2.7, 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 ao mesmo 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, essa 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 estável que se estende por toda a interface, que degenera de uma situação plana a uma rede de protuberâncias, conforme apresenta a Figura 2.8 (a), e que é conhecida como interface ou estrutura celular. Portanto, o crescimento de células regulares dá-se a velocidades baixas e perpendicular à interface sólido/líquido e na direção de extração do fluxo de calor, sendo praticamente independente da orientação cristalográfica (Garcia, 2001).

A transição entre células e dendritas é relativamente difusa e ocorre a partir do início da influência do fator cristalográfico e termina quando a direção preferencial de crescimento é atingida (Ding et al., 1996/1997; Yu et al., 1999; Ding e Tewari, 2002) e os braços dendríticos secundários já estejam perfeitamente definidos (Figura 2.8(b)). Nessa faixa de transição, costuma-se definir a estrutura como celular/dendrítica, embora essa situação só ocorra para estreitas faixas de valores de gradiente e de velocidade de deslocamento da interface como apresentado na Figura 2.8 (c).

As distâncias entre centros de células e de ramificações ou braços dendríticos são definidas como espaçamentos intercelulares e interdendríticos, que são muito utilizadas para determinar os efeitos das condições de solidificação sobre a microestrutura formada.

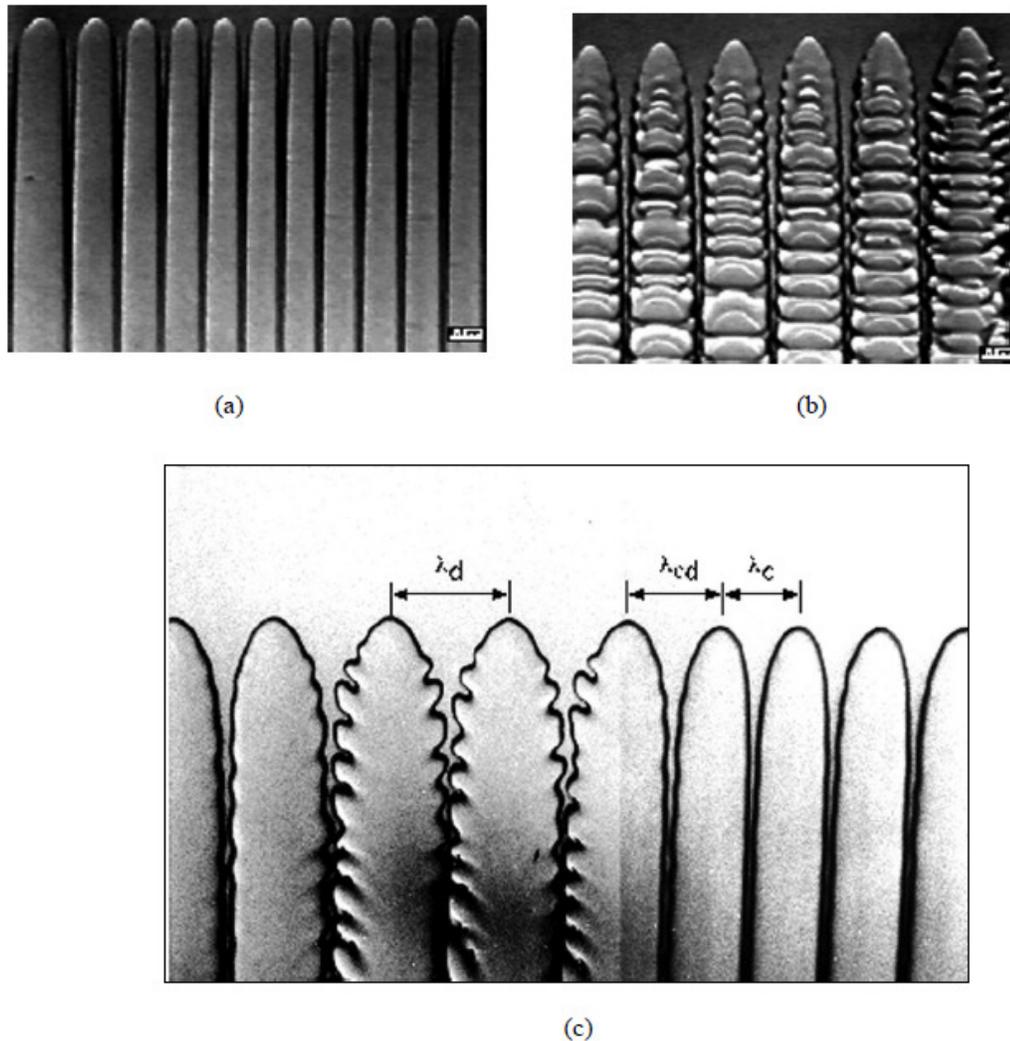


Figura 2.8. Diferentes estruturas de crescimento para uma liga binária em um processo de solidificação direcional: (a) celular, (b) dendrítica, (c) celular-dendrítica (Trivedi et al., 2003).

2.2.3.2. Crescimento Dendrítico Terciário

Uma interessante forma de estudar o crescimento de células e dendritas em peças fundidas é por meio da análise de estruturas brutas obtidas a partir de sistemas de solidificação unidirecional. Modelos teóricos (Okamoto e Kishitake, 1975; Hunt, 1979; Kurz e Fisher, 1981/1992; Hunt e Lu, 1996; Bouchard e Kirkaldy, 1997), fundamentados nesses sistemas de solidificação, foram desenvolvidos para examinar a influência das variáveis térmicas da solidificação 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 da Equação 2.4:

$$(\lambda_C, \lambda_1, \lambda_2) = C.(G_L, V_L, \dot{T})^{-a} \quad (2.4)$$

Espaçamentos dendríticos terciários, λ_3 , têm influência semelhante aos demais espaçamentos dendríticos nas características mecânicas da liga fundida. No entanto, se essas ramificações de maior ordem estão presentes na microestrutura passam a ter papel fundamental no controle das propriedades mecânicas, sendo responsáveis pela efetiva distribuição das segundas fases ou partículas intermetálicas (Campbell, 2003).

Não existem modelos teóricos bem como são escassos na literatura estudos experimentais que visam a caracterização e quantificação dos espaçamentos dendríticos terciários (λ_3), que igualmente aos primários e secundários, exercem uma forte influência nas propriedades dos materiais fundidos, tendo em vista sua importância sobre as propriedades finais dos mesmos. Contudo, em trabalhos realizados (Sá et al., 2002, 2004; Rocha et al., 2003a) utilizando um sistema de solidificação unidirecional refrigerado à água em regime transitório de extração de calor obteve para ligas dos sistemas Sn-Pb e Al-Cu, expressões experimentais para λ_3 em função das variáveis térmicas de solidificação. Os resultados obtidos por esses autores permitem concluir que pode existir uma correlação entre a composição química e as variáveis térmicas (V_L e \dot{T}) capaz de explicar o mecanismo de surgimento das ramificações terciárias em uma estrutura dendrítica. Grugel (1993), utilizando um sistema de solidificação Bridgman para regime estacionário de extração de calor, em ligas Al-Si, encontrou uma expressão experimental de λ_3 em função do tempo local de solidificação. As equações experimentais para os sistemas Sn-Pb e Al-Cu, encontradas por Sá et al. (2004), e as obtidas por Grugel (1993) para o sistema Al - Si, são:

Ligas hipoeutéticas Sn - Pb:

$$\lambda_3 = 13 (\dot{T})^{-0,55}, \text{ para } 15, 20, \text{ e } 25\% \text{ Pb} \quad (2.5)$$

$$\lambda_3 = 4,4 (\dot{T})^{-0,55}, \text{ para } 30\% \text{ Pb} \quad (2.6)$$

Ligas hipoeutéticas Al-Cu:

$$\lambda_3 = 13 (\dot{T})^{-0,55} \quad (2.7)$$

Ligas hipoeutéticas Al-Si:

$$\lambda_3 = 10 (t_{SL})^{1/3} \quad (2.8)$$

em que λ_3 é o espaçamento dendrítico terciário [μm]; \dot{T} a taxa de resfriamento [K/s]; e t_{SL} tempo local de solidificação [s].

Sá et al. (2004) demonstram que a lei -0,55 caracteriza a variação de espaçamento terciário com a taxa de resfriamento para as ligas hipoeutéticas Sn-Pb e Al-Cu solidificadas em condições transientes de fluxo de calor ascendente. Do mesmo modo, uma lei de potência -0,55 é mostrada para caracterizar a variação de espaçamento terciário com a velocidade de resfriamento para ligas hipoeutéticas Al-Si (5, 7 e 9)% Si examinadas sob solidificação transiente ascendente e descendente, e λ_3 foi encontrado para ser independente da composição da liga. (Spinelli et al., 2005). De acordo com Rosa (2007), a convecção à frente das pontas das dendritas podem contribuir para a redução do espaçamento dendrítico primário durante a solidificação de ligas hipoeutéticas Al-Si, mas pode ter pouca ou nenhuma influência sobre o desenvolvimento do espaçamento dendrítico terciário.

2.3. Fundamentação Teórica dos Mecanismos de Desgaste

2.3.1. Considerações Gerais

Durante o século XX, houve um interesse crescente nas características de atrito e de desgaste dos materiais. A ciência do atrito e desgaste dos materiais foi chamada de Tribologia. Foram realizadas muitas pesquisas, o que resultou em avanços significativos na compreensão dos

princípios fundamentais de atrito e desgaste de vários materiais. O objetivo mais importante da pesquisa em tribologia é reduzir o atrito e o desgaste, bem como outros modos de falha em rolamentos. Por outro lado, há muitas aplicações importantes, em que é desejável para maximizar o atrito, tal como em freios e no atrito entre os pneus e estrada (Harnoy, 2003).

Em um sistema mecânico, vários subsistemas trabalham harmonicamente para produzir trabalho. Estes subsistemas podem estar sujeitos a desgaste tribológico, levando a um problema no funcionamento geral de um equipamento. Um subsistema pode ser denominado de tribosistema ou sistema tribológico, o qual pode ser descrito estruturalmente ou funcionalmente (Zum Gahr, 1987). A análise funcional do sistema tribológico está direcionada em avaliar a relação que o sistema tribológico tem com os elementos que o cercam, ou seja, com os outros subsistemas que constituem o sistema geral. A descrição estrutural de um sistema tribológico está relacionada aos elementos que o constituem, ou seja, à sua natureza, propriedades e interação, assim como ao ambiente no qual este sistema está inserido.

Na Figura 2.9, tem-se a representação esquemática do sistema tribológico. Basicamente, o sistema tribológico é formado por quatro elementos: corpo desgastado (que sofre o desgaste), o contra-corpo, elemento interfacial e o ambiente. O contra-corpo pode estar no estado sólido, líquido ou gasoso, assim como o elemento interfacial pode ser um lubrificante líquido, uma solução abrasiva, uma camada depositada ou até uma partícula estranha inserida na região de contato. Em alguns casos o elemento interfacial pode estar ausente.

Ambiente

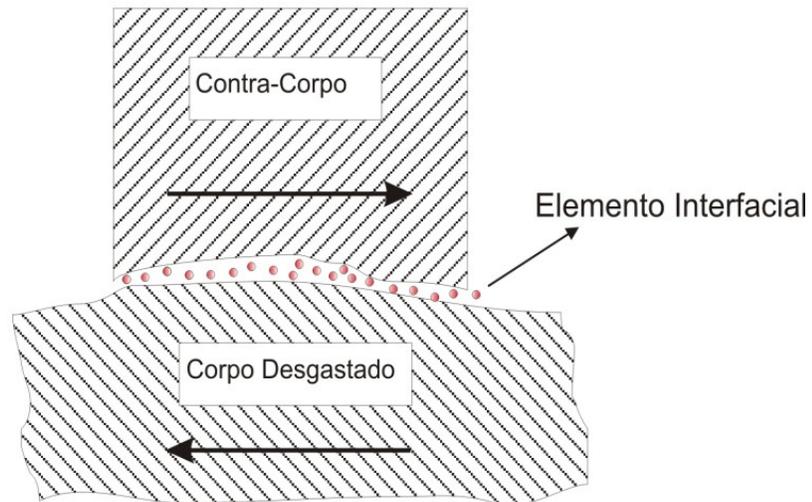


Figura 2.9. Representação esquemática de um tribosistema e dos elementos que o constituem.

Adaptado de Zum Gahr (1987).

A ação dos elementos do sistema tribológico e a maneira como os mesmos interagem variam bastante. Esta ação pode ser por deslizamento, rolagem, oscilação, impacto e erosão, ou seja, estas ações se fundamentam na cinética do sistema tribológico. Outros tipos de classificações com relação à interação entre os elementos do sistema tribológico podem levar em consideração o estado físico do contra-corpo ou o ângulo de ação do contra-corpo. Com relação ao elemento interfacial, pode-se ter um processo de desgaste a seco ou lubrificado.

Segundo Zum Gahr (1987), os mecanismos de desgaste podem ser classificados em quatro principais grupos:

- a) Desgaste Adesivo;
- b) Desgaste Abrasivo;
- c) Fadiga Superficial;
- d) Reação Triboquímica.

Esta classificação é adotada pela norma DIN 50320 (1979) e os mecanismos estão esquematicamente representados na Figura 2.10 e, em seguida, comentados individualmente nos tópicos (a), (b), (c) e (d).

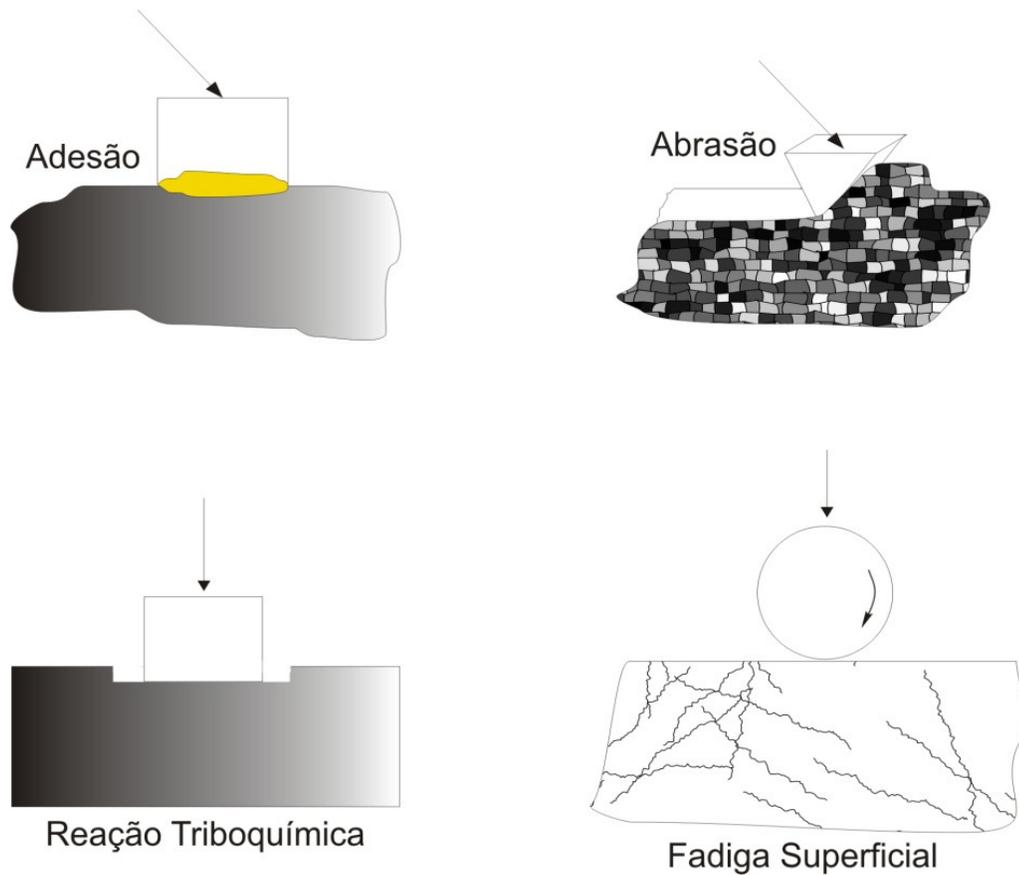


Figura 2.10. Representação esquemática dos mecanismos de desgaste (Cruz, 2008).

a) Desgaste adesivo

Este tipo de desgaste ocorre quando duas superfícies que são postas em contato ficam sujeitas a forças interatômicas e intermoleculares nas zonas de contato real (topo das rugosidades microscópicas das superfícies). Se essas zonas de contato estiverem extremamente limpas, livre de películas contaminantes, e sujeitas a uma elevada pressão localizada, as forças interatômicas e intermoleculares elevam-se provocando o surgimento de junções geradas por adesão.

No momento em que se inicia o movimento de uma superfície em relação à outra, as junções se rompem, gerando uma transferência de material de um elemento para outro do par tribológico. Dependendo da resistência da interface, a ruptura pode se dar em um plano próximo

à interface, gerando desgaste em um dos elementos do par. Essa situação ocorre quando a resistência da interface é maior do que a de um dos elementos do par tribológico.

A ocorrência do desgaste adesivo é função das propriedades físicas e químicas dos materiais em contato, o modo e valor da carga aplicada nas superfícies, assim como do estado da superfície (rugosidade e presença de películas contaminantes).

b) Desgaste abrasivo

O desgaste abrasivo se fundamenta no deslocamento ou perda de material em decorrência da presença de partículas duras, sendo que estas partículas podem estar entre ou alojadas em uma ou em ambas as superfícies que estão em movimento relativo. O desgaste abrasivo pode ser causado também pela presença de protuberâncias de elevada dureza em ambas ou em uma das superfícies que estão em movimento relativo.

As partículas duras podem ser oriundas da irregularidade superficial do material de maior dureza, ou pode ser uma partícula solta proveniente de desgaste por adesão e/ou corrosão, ou ainda resultante de partículas dispersas no ambiente (poeira ou material particulado em suspensão no ambiente) alheias ao sistema tribológico.

O desgaste abrasivo pode ser classificado como: desgaste abrasivo a três-corpos ou desgaste por rolamento e desgaste abrasivo a dois-corpos ou por riscamento (Hutchings, 1992), como ilustrado na Figura 2.11.

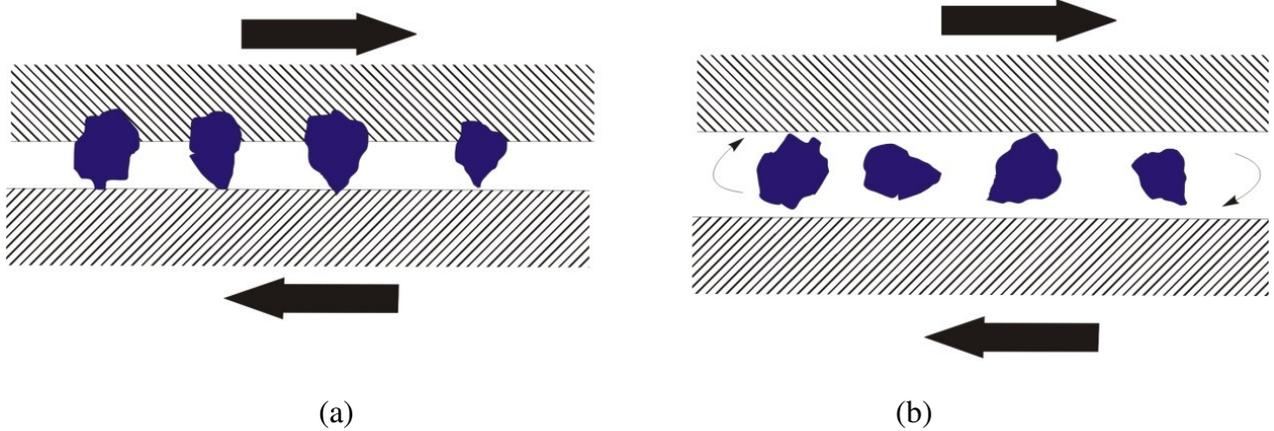


Figura 2.11. (a) Desgaste abrasivo a dois corpos; (b) Desgaste abrasivo a três-corpos (Hutchings, 1992)

De forma geral, a superfície submetida a um desgaste abrasivo a três corpos apresenta sulcos ou riscos demonstrando uma orientação aleatória, Figura 2.12(b), denotando a presença de partículas livres agindo na região de contato entre a superfície dos elementos do sistema tribológico. Já em uma superfície submetida a um desgaste a dois corpos, a superfície desgastada apresenta sulcos paralelos, indicando que partículas duras estavam alojadas em uma das superfícies do sistema tribológico, Figura 2.12 (a).

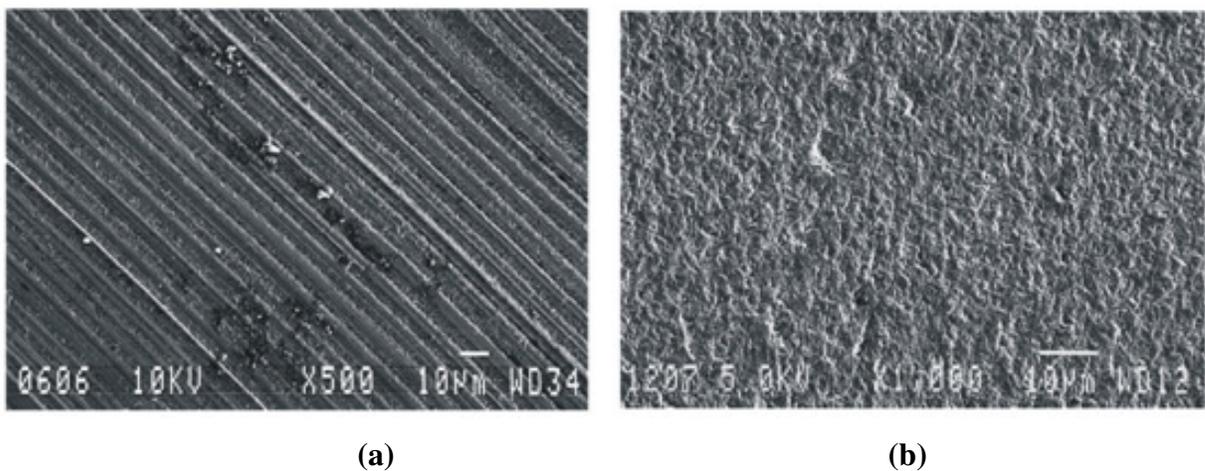


Figura 2.12. Morfologia da superfície desgastada: (a) Desgaste abrasivo à dois corpos; (b) Desgaste abrasivo a três-corpos (Trezona et al., 1999) de uma amostra de aço-ferramenta temperado e revenido.

Na literatura (Ohring, 1995; ASTM G40-96; ASM Handbook, 1998), podem-se encontrar termos como “desgaste abrasivo” e “desgaste micro-abrasivo”, mas não se tem uma confirmação da definição isolada destes termos, pois desgaste micro-abrasivo encontra-se inserido no conceito de desgaste abrasivo.

c) Desgaste por fadiga superficial

Desgaste por fadiga superficial pode ser considerado aquele que ocorre através da formação de trincas e/ou fraturas em escamas (*flaking*) do material causadas pela ação repetida de carregamento recíproco atuante nas superfícies envolvidas no sistema tribológico. O contato por deslizamento ou por rolagem, ou até mesmo por impacto, pode gerar esse tipo de mecanismo de desgaste. O desgaste por fadiga superficial pode surgir também quando se tem um elemento líquido ou gasoso no par tribológico.

A fadiga localizada pode ocorrer em escala microscópica devido a um contato repetido das asperezas das superfícies envolvidas em movimento relativo. A fadiga do material acontece na sequência de deformações elásticas e plásticas, encruamento e/ou amaciamento por deformação, nucleação e propagação da trinca. Essas trincas podem surgir na superfície ou em regiões logo abaixo da superfície.

d) Desgaste por reação triboquímica

O desgaste por reação triboquímica pode ser caracterizado pela exposição do sistema tribológico a um ambiente reativo, ou seja, as superfícies em contato reagirão com o ambiente que as cercam. O processo desenvolve-se através da remoção contínua de material formado sobre uma ou ambas as superfícies do par tribológico gerando uma camada, e a formação de mais material nessa camada, que é resultado da ação corrosiva do meio sobre as superfícies em contato.

A remoção de material metálico, que é resultante do arrancamento das asperezas da rugosidade superficial do elemento de menor dureza do par, e a ruptura da camada superficial formada pela reação do ambiente sobre as superfícies em contato, geram os microfragmentos de

desgaste (*wear debris*), que são formados por partículas metálicas e não-metálicas, aumentando a ação abrasiva do desgaste.

A formação das partículas não-metálicas é função da cinética de formação das camadas superficiais resultantes da ação corrosiva do ambiente, além das propriedades mecânicas da camada, assim como da aderência que a mesma tem com o substrato. A reatividade química exerce influência na espessura da camada superficial formada, parâmetro que interfere na quantidade de partículas não-metálicas que atua na zona de contato das superfícies do sistema tribológico.

2.4. Microestrutura e Comportamento Tribológico de Materiais Metálicos

2.4.1. Considerações Gerais

Até a década de 40, a maioria dos materiais metálicos utilizados em aplicações tribológicas resumiam-se às ligas a base de estanho e chumbo (*white metals*) e ligas a base de cobre. Devido ao surgimento da necessidade de materiais com elevada resistência à fadiga para serem aplicados em sistemas mecânicos motorizados de mais elevada potência, as ligas de alumínio passaram a ser vastamente utilizadas em aplicações tribológicas (Lepper et al., 1997).

O estudo e a pesquisa da influência da microestrutura do material sobre a resistência ao desgaste são de grande interesse, tendo em vista a possibilidade da pré-programação da microestrutura na fabricação de componentes. A microestrutura depende de parâmetros relacionados ao seu histórico de produção, ou seja, composição química, taxa de resfriamento durante o processo de solidificação, tratamentos térmicos ou mecânicos. Estes parâmetros definem não só a morfologia microestrutural, mas também a formação das fases que causam influência na resistência ao desgaste do material (Zum Gahr, 1987).

2.4.2. Compatibilidade de Metais para Aplicação em Rolamentos

Uma combinação dos dois metais é compatível para aplicações em rolamentos se resultar em um baixo coeficiente de atrito a seco e se existir uma baixa taxa de desgaste. Metais compatíveis são muitas vezes referenciados como resistentes a impressão, no sentido de que o rolamento resista a rápida impressão, sob a forma de riscos profundos da superfície, o que resulta em falha no rolamento.

Considerando a compatibilidade de metais para aplicação em rolamentos, em geral, dois materiais são compatíveis se formarem duas fases separadas depois de serem fundidos e misturados em conjunto, ou seja, os dois metais têm muito baixa solubilidade sólida. Em tais casos, a força de adesão é uma ligação relativamente fraca entre as duas superfícies dos metais de deslizamento, que por sua vez, há uma força de atrito relativamente baixa entre os materiais compatíveis. Por outro lado, quando os dois metais apresentam alta solubilidade uns com os outros podem formar uma liga, os metais não são compatíveis, e um coeficiente de atrito elevado é esperado na maioria dos casos. Por exemplo, os metais idênticos são completamente solúveis e, portanto, eles não são compatíveis com aplicações em rolamentos, tais como o aço em aço e cobre em cobre. Alumínio e aço “doce” são solúveis e têm um coeficiente de atrito elevado. Por outro lado, metal branco (*babbitt*), que é uma liga Sn - Sb - Pb - Cu, é compatível com o aço. Camisas de cilindro e rolamentos de metal branco têm baixo atrito à seco e demonstram excelente resistência à impressão, ou seja, ao desgaste (Harnoy, 2003).

Estudos de atrito em materiais auto-lubrificantes apresentam resultados em que o coeficiente de atrito está relacionado com a formação de filmes interfaciais, muitas vezes chamados de "terceiro corpo". A localização dos processos de atrito em camadas finas é causada pelo fato de que a estrutura do filme interfacial difere das dos corpos de contato. A estrutura do filme interfacial depende da deformação plástica das camadas de superfície durante o atrito como um resultado das interações entre as asperezas dos dois sólidos deslizantes.

A interação de uma aspereza rígida com um material heterogêneo é esquematicamente mostrado na Figura 2.13. Quando as asperezas entram em contato, tendem a deformar-se de tal maneira que o campo de deslocamento resultante é compatível com a direção de deslizamento.

Além disso, a soma dos componentes verticais das trações de superfície em contato com as asperezas deve ser igual à carga normal aplicada.

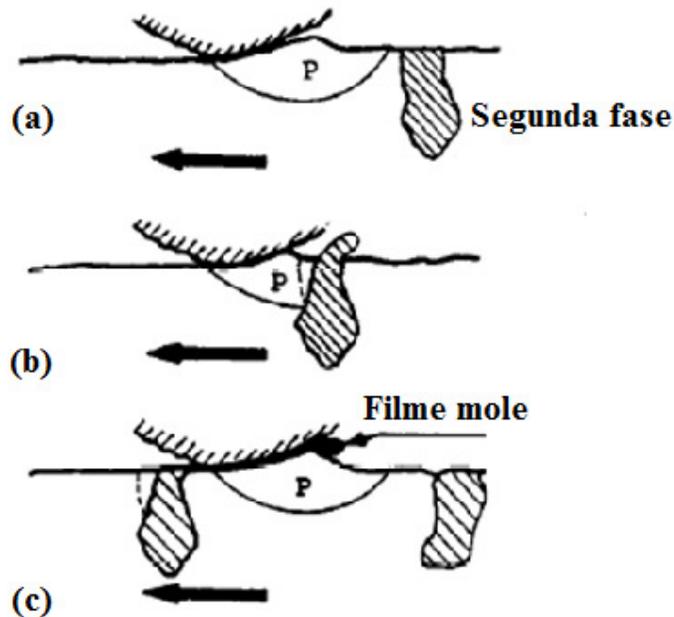


Figura 2.13. Representação esquemática do deslizamento de uma aspereza rígida contra um material compósito contendo partículas de segunda fase mole: (a) estado inicial não deformado da fase mole (P, indica o volume de material na zona plástica), (b) a etapa em que a fase mole é comprimida como resultado da deformação plástica da matriz, (c) etapa em que a fase mole é espalhada e um filme mole é formado. Adaptado (Alexeyev e Jahanmir, 1993).

2.4.3. Comportamento Tribológico de Ligas para Mancais de Deslizamento

As primeiras ligas para rolamentos, designadas por triboligas moles (patenteadas por Isaac Babbitt em 1839 (Khonsari e Booser, 2001) foram baseadas no sistema Pb-Sb-Sn. Todas as triboligas moles importantes foram desenvolvidas na primeira metade do século 20, ou seja, antes da introdução da teoria de discordâncias e microscopia eletrônica de varredura na metalurgia convencional. Mais surpreendentemente, pouca ou nenhuma evolução tem sido vista em seu processamento e propriedades, como pode ser verificado a partir de comentários sobre o assunto ao longo dos anos, bem como de alguns dos poucos trabalhos técnicos disponíveis na literatura aberta (Schouwenaars et al., 2007).

A utilização de ligas à base de alumínio como materiais de rolamento tem sido bastante empregada. O uso de alumínio (ou ligas que contêm adições de liga para produzir uma matriz dura) com adições de metais moles tais como estanho, chumbo, cádmio, bismuto e índio, tem aumentado nas últimas décadas. Durante muito tempo, as ligas usadas para rolamento à base de alumínio foram ligas à base de Al-Sn. No entanto, considerando que o chumbo é mole e fácil de formar filme lubrificante, e de custo econômico muito menor do que o estanho, a literatura relata estudos feitos para usar chumbo para substituir o estanho em ligas de rolamentos. Nas últimas décadas, as ligas de mancais Al-Pb têm sido utilizadas, especialmente na indústria automotiva (Mohan et al., 1985; Pathak et al., 1986; Ogita et al., 1991). Por adição de elementos de liga, tais como silício, cobre e magnésio, para reforçar a matriz de alumínio, as propriedades de desgaste de ligas Al-Pb podem ser melhoradas (Srivastava et al., 1994). No entanto, são encontrados problemas na preparação da liga Al-Pb utilizando a técnica de fundição convencional, devido ao fato de que o alumínio e chumbo são mutuamente imiscíveis no estado sólido, e eles também têm um *gap* de imiscibilidade muito amplo no estado líquido, mesmo em temperatura muito elevada. Devido à grande diferença de massa específica entre alumínio e chumbo e da largura do *gap* de imiscibilidade, o chumbo tem tendência muito forte a sedimentar durante a solidificação (Zhu et al., 2000).

A fim de preparar ligas Al-Pb com microestrutura homogênea e sabendo-se que as propriedades de desgaste destas ligas dependem fortemente da microestrutura, em particular, do tamanho e da distribuição das partículas de chumbo, diferentes técnicas têm sido desenvolvidas. Alguns dos métodos desenvolvidos foram: incluindo a solidificação rápida (Ojha et al., 1993), stircast (fundição por agitação) (Mohan et al., 1992), reofundição (Garg et al., 1993), metalurgia do pó (P/M) (Mackay, 1977) e extrusão a quente (Ogita et al., 1991). Foi observado nos estudos que utilizam estes métodos, que a homogeneidade das ligas Al-Pb melhora. Portanto, Zhu et al. (2000), estudaram o efeito na melhoria das propriedades de desgaste de ligas binárias Al-Pb, com variações de (10-18)% Pb preparadas por sinterização de pó a vácuo e ligadas mecanicamente (MA). Os resultados obtidos das propriedades de desgaste da liga mecânica, ligas Al-Pb, foram comparados com os das ligas similares preparadas por metalurgia do pó e por fundição. O estudo mostra que o método MA é uma forma eficaz de melhorar a microestrutura e conseqüentemente, as propriedades de desgaste de ligas Al-Pb. Também se observa que a taxa de desgaste diminui, aumentando o teor de chumbo.

Ligas monotéticas (especialmente Al-Pb e ligas Al- Bi) são potencialmente mais atrativas como materiais para rolamento de deslizamento do que as ligas convencionais Al-Cu-Sn ou ligas Sn-Pb, se fases moles de chumbo ou bismuto fossem dispersas na microestrutura sólida. Ligas com composições médias acima da monotética seriam muito favoráveis, porque as frações de volume das inclusões moles seriam suficientemente elevadas para produzir rolamentos deslizantes com um coeficiente de atrito muito menor e uma resistência ao desgaste muito elevada quando comparada com as ligas padrão utilizadas nos motores de veículos (Prinz et al., 1995). Geralmente, a decomposição líquido-líquido de um líquido inicialmente homogêneo para as ligas citadas começa com a nucleação da fase minoritária líquida sob a forma de glóbulos. Estes glóbulos crescem por difusão de soluto na matriz, e também podem se acomodar devido à gravidade ou migrar devido a um gradiente de temperatura ou concentração. Comumente, grandes diferenças de composição e massa específica invariavelmente existem entre as duas fases líquidas que levam a uma separação de fases espacial rápida ou macrossegregação durante a solidificação da liga (Zhao et al., 2000).

Hang-Moule et al. (2000), examinaram os efeitos das alterações microestruturais e propriedades mecânicas, especialmente quanto ao comportamento ao desgaste de ligas Al-Pb como uma função da composição na faixa de 10-20% Pb. Avaliaram também os efeitos das adições do ternário (Cu) e quaternários (Cu e Mg). Essas adições foram feitas para aumentar a resistência da matriz por meio do endurecimento por precipitação. Pathak et al. (1993) mostram que a resistência mecânica de ligas Al-Pb pode ser aumentada por 2-2,5 vezes por adição de 4,5% Cu.

As excelentes propriedades tribológicas de ligas do sistema Al-Si decorrem da fase rica em silício, que apresenta uma elevada dureza, produzindo boa resistência mecânica, ao desgaste e à fadiga. Já as ligas Al-Sn, contém fases ricas em estanho de baixa dureza, apresentando boas propriedades anti-emperramento por falta de lubrificação, devido à ação do estanho como lubrificante sólido, ação que possibilita a utilização dessa liga em sistemas tribológicos sujeitos a lubrificação pobre ou ausência total da mesma (Yuan et al., 2000).

Cruz et al. (2010) mostram que o volume de desgaste diminui com o aumento do espaçamento dendrítico primário para ligas Al-Sn (15 e 20)%. Esse comportamento está relacionado com a intensificação do efeito lubrificante das regiões interdendríticas ricas em

estanho, que aumentam com a elevação do espaçamento dendrítico. Já para ligas Al-Si (3 e 5)%, esses autores mostram que o volume de desgaste diminui com a redução do espaçamento dendrítico primário, já que, para arranjos dendríticos refinados, tem-se uma distribuição mais homogênea das partículas de silício da fase eutética localizada na região interdendrítica.

As ligas do sistema Al-Sn possuem uma presença significativa em aplicações tribológicas, o limite de solubilidade sólida do estanho no alumínio é cerca de 0,09% (0,02% atômica). Portanto, as ligas Al-Sn, que possuem teores acima de 0,09% Sn, são formadas por partículas de estanho disseminadas sobre uma matriz rica em alumínio. Como já mencionado, essa estrutura gera um bom comportamento tribológico, já que possibilita a ação harmônica entre a matriz tenaz rica em alumínio com as partículas moles de estanho, funcionando como lubrificante sólido (Perrone et al., 2002).

Schouwenaars et al. (2007) desenvolveu um estudo avaliando o comportamento de resistência ao desgaste de ligas dos sistemas Al-Sn e Cu-Pb, já que são sistemas que possuem características semelhantes e de boas propriedades anti-atrito, fato este que ajuda em aplicações onde se quer uma elevada resistência ao emperramento por falta de lubrificação.

Lepper et al. (1997) concluem, em estudo desenvolvido para avaliar o desempenho de ligas que contêm elementos de ação lubrificante, tais como: Al-Sn, Al-Pb e Al-Bi, em situações de desgaste tribológico sem lubrificação, que as condições ambientais (vácuo ou ao ar) exercem uma influência maior sobre a resistência ao desgaste do que a composição química e a microestrutura. Tripathy et al. (2007) avaliam o desgaste concernente ao fenômeno conhecido como *fretting* das ligas Al-10% Sn e Al-20% Sn utilizadas como revestimento interno em substrato de aço. Nesse trabalho observou-se, por microscopia eletrônica de varredura, que o mecanismo de desgaste altera-se com a adição de estanho, já que, para alumínio puro, o mecanismo predominante é tribo-oxidação e, para as ligas, além da tribo-oxidação, observa-se o desgaste adesivo.

Kong et al. (2004) estuda o efeito da solidificação rápida na estrutura da liga Al-12% Sn, depositada em um substrato de aço através de processos de *sputtering*. Apesar do grande uso de ligas Al-Sn em aplicações tribológicas, estudos correlacionando resistência ao desgaste e microestrutura são muito escassos. Ligas Al-Sn de alto teor de estanho como a Al-20% Sn são muito utilizadas na Europa (Lepper et al., 1997). Noskova et al. (2006) avaliam a evolução

microestrutural de uma liga Al-30% Sn, e outras duas ligas Al-Sn modificadas com chumbo, em um processo de conformação plástica severa (ECAP). Neste estudo, o autor verifica que não há modificação significativa na resistência ao desgaste adesivo e no coeficiente de atrito das ligas estudadas.

2.5. Ensaio de Desgaste por Micro-abrasão

Com o objetivo de estudar a abrasão de metais, minerais e vidros, Mikhail Lomonosov, membro da *Academia de Ciências de Moscou*, realizou um dos primeiros ensaios de abrasão, entre 1745 e 1765. Desde então, apenas em 1996, Rutherford e Hutchings (1996) desenvolveram o ensaio de micro-abrasão por esfera rotativa. A finalidade dessa nova configuração era apenas medir a espessura de revestimentos. Entretanto, devido ao excelente potencial desta técnica de ensaio, a mesma é aplicada para avaliar o desgaste abrasivo de materiais (Kusano e Hutchings, 2005) metálicos e não-metálicos, sob várias condições de ensaio. Atualmente, não há nenhuma norma que regulamente esse tipo de ensaio. Porém, alguns estudos objetivam normalizar o mesmo (Gee et al., 2004, 2005).

O princípio do ensaio fundamenta-se em uma esfera rotativa, que é posta em contato com um corpo de prova, na presença de uma solução abrasiva, produzindo uma impressão superficial, a qual possui uma morfologia de calota. A impressão é avaliada qualitativa e quantitativamente, gerando dados que identificam a resistência ao desgaste da amostra testada.

Os equipamentos utilizados para realizar esse ensaio podem se apresentar em duas configurações: *i)* máquina de ensaio de desgaste micro-abrasivo por esfera rotativa fixa e *ii)* máquina de ensaio de desgaste micro-abrasivo por esfera rotativa livre.

As Figuras 2.14 e 2.15 ilustram o princípio de funcionamento do equipamento de ensaio de desgaste micro-abrasivo por *esfera fixa e esfera livre*. No caso do ensaio de esfera fixa, aplica-se inicialmente uma força normal pré-determinada sobre o par tribológico, que é formado pela esfera de ensaio e a amostra. Tanto o contato quanto o movimento relativo entre esses dois elementos produz uma força de atrito. Com essa disposição, é possível controlar a

rotação da esfera, distância de deslizamento, concentração da pasta abrasiva que é introduzida na zona de contato e vazão da solução abrasiva.

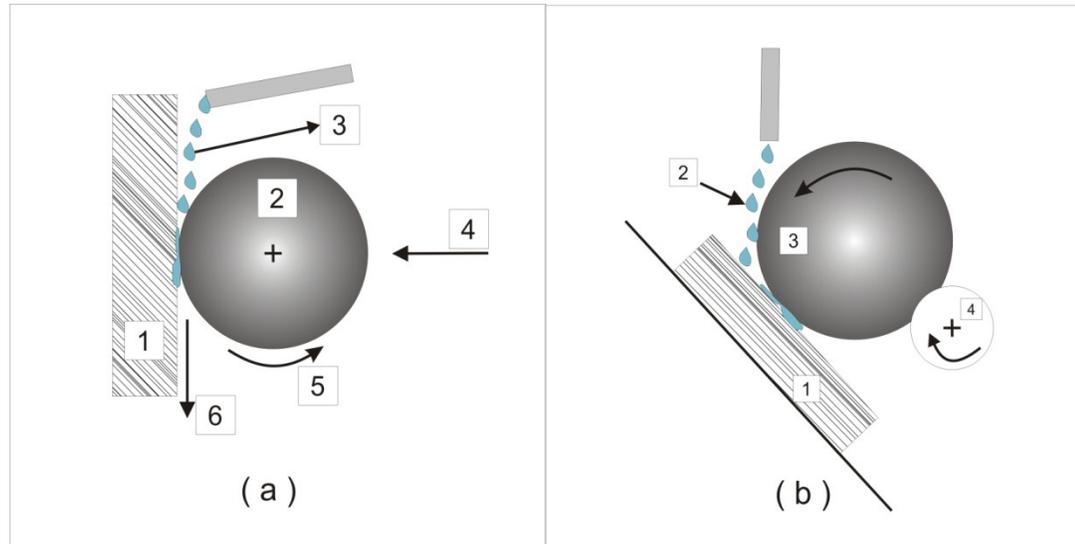
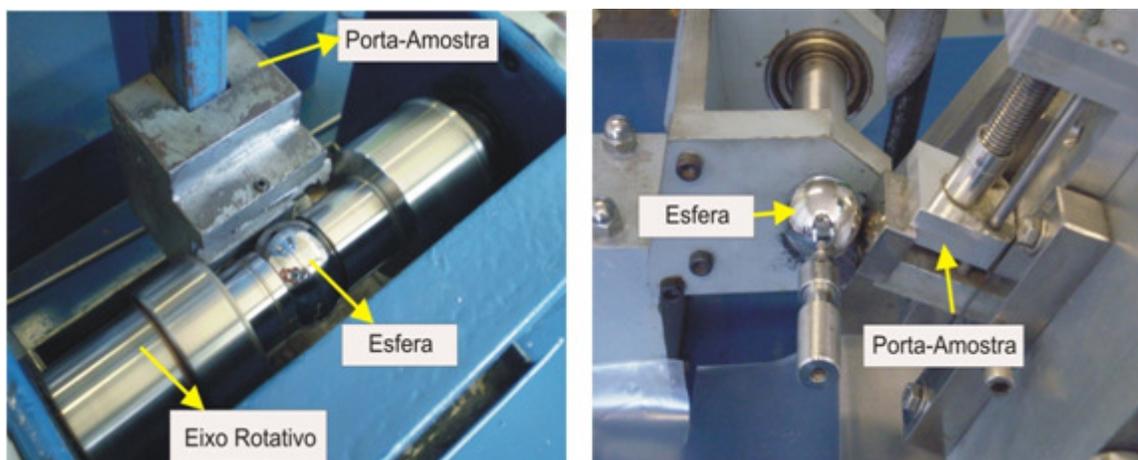


Figura 2.14. apresentação esquemática do princípio de funcionamento da técnica ensaio de micro-abrasão: (a) Esfera fixa - (1) Corpo de prova, (2) Esfera do ensaio, (3) Solução Abrasiva, (4) Força Normal, (5) Sentido de rotação da esfera, (6) Força de Atrito; (b) Esfera Livre – (1) Amostra, (2) Solução Abrasiva, (3) Esfera, (4) Eixo motor, (Cruz, 2008).

Na técnica de ensaio por esfera rotativa livre, a carga normal é o próprio peso da esfera. O posicionamento do corpo de prova, pela inclinação, também influencia na carga aplicada. Apesar de não ser normalizada, a técnica do ensaio de micro - abrasão por esfera rotativa mostra-se muito eficiente para se realizar um estudo da resistência ao desgaste de pares tribológicos dos mais diversos tipos. Aços H13 e AISI M2 submetidos a um tratamento com bórax (borato de sódio) foram avaliados através da técnica do ensaio abrasivo por esfera rotativa fixa de aço inoxidável 52100 (Oliveira et al., 2005, 2006), demonstrando que o ensaio de micro-abrasão não exige a presença de solução abrasiva no caso de esfera fixa. O uso do abrasivo dependerá das condições a serem simuladas durante o ensaio.



(a)

(b)

Figura 2.15. Configurações dos aparatos para a avaliação da resistência ao desgaste: (a) Esfera fixa e (b) Esfera Livre, (Cruz, 2008).

2.5.1. Cálculo do Volume de Desgaste (V)

Como resultado da ação da esfera e, dependendo da situação, de partículas abrasivas da solução sobre a superfície da amostra ensaiada, tem-se a produção de uma calota esférica, devido à perda de material. A partir do volume da calota, é possível calcular o volume de desgaste (V), o fator de desgaste (K) ou a taxa de desgaste (Q), que são os parâmetros quantificadores da resistência ao desgaste (Colaço, 2001; Pinto, 2004).

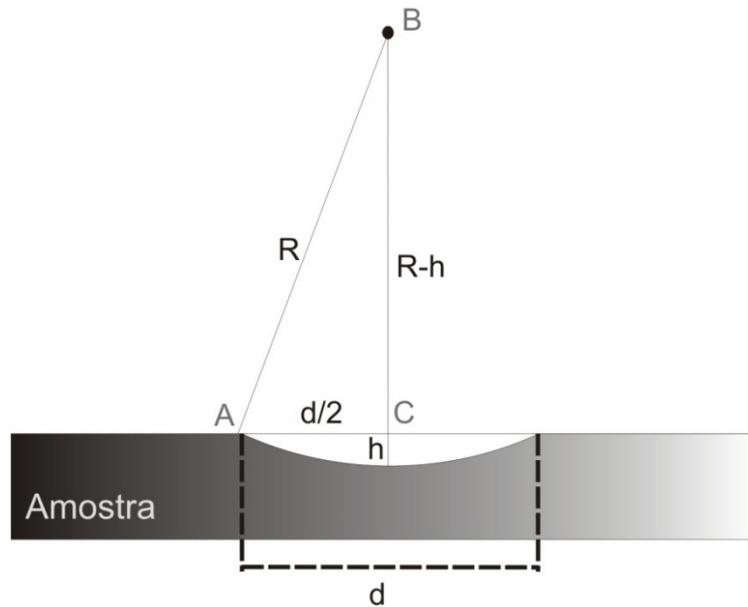


Figura 2.16 .Representação esquemática da calota esférica.

Na Figura 2.16, tem-se a representação esquemática da calota impressa pelo contra-corpo esférico do ensaio. Partindo do volume da calota, tem-se:

$$V_c = \frac{\pi}{3} \cdot h^2 \cdot (3R - h) \quad (2.9)$$

onde V_c é o volume da calota, h é a profundidade ou altura da calota, R é o raio da esfera ou contra-corpo.

Na Figura 2.16, considerando o triângulo ABC, e a partir do ponto B, como o centro da esfera, tem-se:

$$\left(\frac{d}{2}\right)^2 + (R - h)^2 = R^2 \quad (2.10)$$

onde d é o diâmetro da calota esférica impressa na amostra. Desenvolvendo a Equação 2.10, chega-se a:

$$\frac{d^2}{4R} - 2h + \frac{h^2}{R} = 0 \quad (2.11)$$

Se $R \gg h$, então tem-se:

$$h \approx \frac{d^2}{8R} \quad (2.12)$$

Substituindo a Equação 2.12 na Equação 2.9, tem-se o volume de desgaste (V), que é o volume da calota em função dos diâmetros da calota impressa (d) e do raio da esfera utilizada (R):

$$V = \frac{\pi}{3} \frac{d^4}{64R^2} (3R - h) \quad (2.13)$$

Sendo, $R \gg h$, chega-se à equação geral para o cálculo do volume de desgaste (Equação 2.14):

$$V = \frac{\pi d^4}{64R} \quad (2.14)$$

2.6. Microestrutura e Resistência à Corrosão

A corrosão é um fenômeno de superfície que ocorre de maneira espontânea e, no que diz respeito a quase todos os metais e ligas, como consequência de sua própria instabilidade termodinâmica. Por outro lado, o avanço tecnológico obriga a trabalhar os materiais em condições cada vez mais extremas e agressivas (desgaste, corrosão, oxidação, fadiga) (González e Vaamonde, 2000). Por isso, resulta a grande importância em se pesquisar os novos materiais e submetê-los a condições de solicitações extremas em caracterização mecânica e exposição a ambientes diversos.

A corrosão pode ocorrer sob diferentes formas e o conhecimento das mesmas é muito importante no estudo dos processos corrosivos. As formas (ou tipos) de corrosão podem ser

apresentadas considerando-se a aparência ou forma de ataque e as diferentes causas da corrosão e seus mecanismos. Assim, a caracterização segundo a morfologia pode auxiliar bastante no esclarecimento do mecanismo e na aplicação de medidas adequadas de proteção, que são classificadas nas diferentes formas: uniforme, por placas; alveolar; puntiforme ou por pite; intergranular (ou intercristalina); intragranular (ou transgranular ou transcristalina); filiforme; por esfoliação; gráfitica; dezincificação; empolamento pelo hidrogênio e em torno de cordão de solda (Gentil, 2012).

Na última década, foram realizados vários estudos que propuseram correlações entre parâmetros das microestruturas resultantes com as resistências à corrosão de algumas ligas dos sistemas: Zn-Al (Osório et al., 2006; Osório et al., 2007a; Santos et al., 2007), Al-Cu (Osório et al., 2007b), Al-Si (Osório et al., 2007c), Ti-Nb (Martins et al., 2008; Cremasco et al., 2008); Pb-Sb (Rosa et al., 2006a, 2006b; Osório et al., 2008a, 2008b, 2008c); Pb-Ag e Pb-Bi (Peixoto, 2013).

Osório et al. (2008a), mostram que as estruturas celulares grosseiras tendem a proporcionar maior resistência à corrosão do que as estruturas celulares finas para uma liga diluída Pb-0,8% Sb, submetida ao ensaio de corrosão eletroquímica em solução 0,5 M H₂SO₄. Esta tendência foi associada com a redução dos contornos celulares, quando comparada com as células mais finas, uma vez que o contorno prova ser mais susceptível à corrosão. Sabe-se que o antimônio, que é segregado para os contornos das células e regiões interdendríticas durante a solidificação das ligas Pb-Sb, exerce um papel importante no comportamento da corrosão (Osório et al., 2008a, 2008b). Conclui-se também que estruturas dendríticas mais finas de ligas Pb-Sb tendem a gerar resistência à corrosão mais elevadas do que as estruturas dendríticas grosseiras. A morfologia de estrutura dendrítica possui as regiões ricas em antimônio localizados na mistura eutética lamelar. As lamelas ricas em antimônio irão envolver a fase rica em chumbo de forma mais eficiente, quando a microestrutura é caracterizada por espaçamentos dendríticos mais finos, devido à melhor distribuição da mistura eutética, e assim contribuindo para a proteção da matriz rica em chumbo contra a ação da corrosão (Osório et al., 2008b).

Estudos posteriores (Osório et al., 2011, 2012) evidenciam que as amostras com células grosseiras estão associadas com melhor resistência à corrosão do que as amostras com células finas considerando estudos experimentais com as ligas Pb-Sb, submetida ao ensaio de corrosão

eletroquímica em solução 0,5 M H₂SO₄. Em outro artigo recente (Osório et al., 2011), verifica-se que a densidade de corrente experimental aumenta tanto com o aumento do teor de antimônio como do espaçamento dendrítico, quando são comparadas as matrizes morfológicas dendríticas das ligas Pb-2,2 e 6,6% Sb. Conclui-se que, independentemente da estrutura micromorfológica, a amostra da liga Pb-2,2% Sb tem uma melhor resistência à corrosão do que as ligas Pb-1,0 e 6,6% Sb.

Rocca e colaboradores (2006), estudando ligas Pb-0,6%Sn e Pb-2,0%Sn, ambas contendo 0,08%Ca, mostram que com o aumento no teor de estanho para um tamanho de grão similar (~120µm), obtém-se uma menor perda de massa associada à uma menor evolução de O₂. Conclui também que existe correlação com a segregação de estanho na matriz de chumbo, uma vez que as amostras das ligas foram tratadas termicamente (envelhecimento). Comparando-se os resultados experimentais obtidos por Rocca e Simon (2006), percebe-se uma contradição no que diz respeito ao teor de estanho e a resistência à corrosão das ligas Pb-Sn, embora não tenham sido produzidas em mesmas condições e com exatas composições químicas. No entanto, pelo fato de tratar-se da mesma solução eletrolítica, esperava-se mesma tendência do comportamento eletroquímico com o aumento do teor de Sn.

Rezaei e Damiri (2005) constatam que o controle da taxa de resfriamento é muito importante no processo de fundição das grades para baterias para a obtenção de melhor comportamento eletroquímico. Verificam-se que baixas taxas de resfriamento na fundição de ligas Pb-Sb proporcionam forte segregação de antimônio para o interior do fundido, levando à escassez desse elemento na superfície do chumbo.

Características estruturais e mecânicas são pontos de atenção na produção de grades para baterias. Ligas dos sistemas Pb-Sn e Pb-Sb são comumente usadas na produção de grades positivas e negativas, conectores e outros componentes na aplicação de baterias de chumbo ácido de válvula regulável (VRLA – *Valve-regulated lead acid*), e nas baterias livres de manutenção, iluminação e ignição (SLI – *Starting, Lighting and Ignition*). Existe certo número de processos de fabricação geralmente usados para produzir esses componentes que geram diferentes microestruturas resultantes (Prengaman, 1997, 2001). Sabe-se também que o teor de antimônio em um eletrodo de Pb-Sb afeta as propriedades mecânicas, a microestrutura, o comportamento

eletroquímico de materiais ativos e as camadas de corrosão no eletrodo (Prengaman, 2001; Rezaei e Damiri, 2005)

Apesar do potencial de ligas monotéticas para a utilização em uma série de aplicações industriais, a literatura é escassa em estudos que inter-relacionam os efeitos microestruturais, tais como a morfologia microestrutural do bismuto, chumbo e índio e o espaçamento de interfaces com o correspondente comportamento à corrosão electroquímica. Espera-se que o controle do arranjo microestrutural resultante de ligas monotéticas dos sistemas Al-Bi, Al-Pb e Al-In permitiria prescrever orientações, com vista à pré-programação de uma resistência à corrosão apropriada à aplicação.

Embora as ligas Al-Pb possam ser consideradas como alternativas promissoras de ligas para rolamentos deslizantes, a literatura é escassa em estudos inter-relacionando os efeitos microestruturais, tais como a morfologia da fase rica em chumbo e espaçamento da interface ao comportamento electroquímico correspondente (Nisancioglu et al., 2006). A literatura relata (Nisancioglu et al., 2006; Graver et al., 2010) que baixos teores de chumbo (da ordem de ppm) promovem ativação de pite em ligas Al-Pb diluídas. Espera-se que o controle da morfologia das partículas ricas em chumbo, por manipulação das variáveis de processamento de solidificação pelo controle da taxa de resfriamento e da velocidade de crescimento (Osório et al., 2008, 2010, 2011a, 2011b, 2011c), possam ser utilizados como uma forma alternativa para influenciar a resposta electroquímica resultante da liga monotética Al-Pb. Isso permitiria prescrever orientações, com vistas à pré-programação de um desempenho à corrosão desejada em termos das propriedades finais requeridas de componentes para rolamentos, com base no arranjo microestrutural.

2.7. Técnicas para Caracterização da Resistência à Corrosão de Ligas Metálicas

2.7.1. Considerações Gerais

As técnicas estacionárias, tal como as curvas de polarização, permitem estudar o comportamento macroscópico de interface metal/eletrólito. Porém, o acesso às informações sobre a cinética das reações que ocorrem nessa interface não é possível pelas curvas de polarização, pois tem-se conhecimento apenas sobre a etapa lenta dos processos de eletrodo. Em razão disso, foram desenvolvidas técnicas não estacionárias, entre elas a de impedância eletroquímica, para permitir uma melhor compreensão dos processos eletroquímicos (Jambo, 2008). A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE - ASTM G-106, 2004), análise de circuitos equivalentes e método de Extrapolação de Tafel (ET - ASTM G-59, 2003), podem avaliar o fenômeno corrosivo em intervalos de tempo curtos, sem elevada agressividade na amostra.

2.7.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica tem sido amplamente utilizada nas últimas décadas como uma ferramenta, em conjunto com análise de superfície, para investigar as propriedades de proteção de variados tipos de materiais (Bonora et al., 1996), por fornecer uma visão completa e detalhada das características elétricas da interface eletrodo/solução, é comumente utilizada para monitorar a degradação de revestimentos metálicos, revestimentos não metálicos inorgânicos e revestimentos não metálicos orgânicos, quando em meio aquoso. Em razão de ser um ensaio não destrutivo, essa técnica possibilita a realização de ensaios em função do tempo, possibilitando prever o comportamento do sistema em ensaios de curta e longa duração. Devido à complexidade das superfícies dos materiais, vários parâmetros podem influenciar o comportamento electroquímico medido por EIE, como no caso de ligas obtidas por fundição que refletem a heterogeneidade dos arranjos microestruturais.

A impedância eletroquímica estuda a resposta do sistema diante da aplicação de uma perturbação periódica de potencial ou de corrente alternada, sendo uma delas a variável controlada. No caso de uma perturbação no potencial, a resposta do sistema é obtida em termos

da intensidade e da diferença de fase da corrente em relação ao potencial. Essa perturbação é feita em diferentes faixas de frequência. Por meio das relações entre o potencial aplicado e a corrente são obtidos os valores de impedância do sistema e o ângulo de fase (defasagem da corrente em relação ao potencial aplicado). A partir desses parâmetros é possível obter informações sobre a interface do sistema, condutividade dos filmes e as reações que estão ocorrendo na interface superfície/eletrólito (Halliday, 1996).

Experimentos de impedância envolvem a conversão de sinais do domínio de tempo de entrada e de saída em uma quantidade de complexo que é uma função da frequência. Um gerador de sinal é utilizado para acionar um potenciostato para induzir uma perturbação no sinal. O sinal de entrada e o sinal de saída resultante são processados por instrumentação para se obter uma função de transferência dependente da frequência. Se a função de transferência converte a forma de uma razão de potencial sobre corrente, a função de transferência é chamada de impedância.

A análise dos resultados de impedância pode ser feita por meio da interpretação dos diagramas de Bode e Nyquist, linear e monologarítmica, ou por meio de circuitos equivalentes. Os diagramas de Bode $|Z|$ e Bode Fase são as representações mais utilizadas e possibilitam maiores informações sobre reações de corrosão em poros e defeitos, e da interface eletrólito/filme (Mascagani, 2009). Os diagramas de Bode e Bode fase (Figura 2.17) consistem nas representações da frequência (Hz) em função do logaritmo do módulo da impedância ($|Z|$) e do ângulo de fase (θ), respectivamente. Já o diagrama de Nyquist pode ser traçado em termos da parte real (Z') e da parte imaginária (Z'') da impedância (Z), conforme pode ser visto na Figura 2.18.

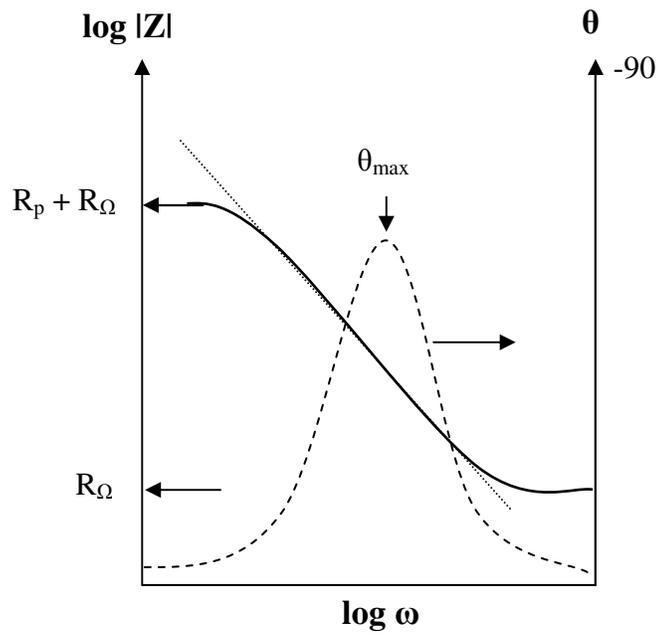


Figura 2.17. Diagrama de Bode para um sistema eletroquímico simples. Adaptado (Application Note AC1, 1989).

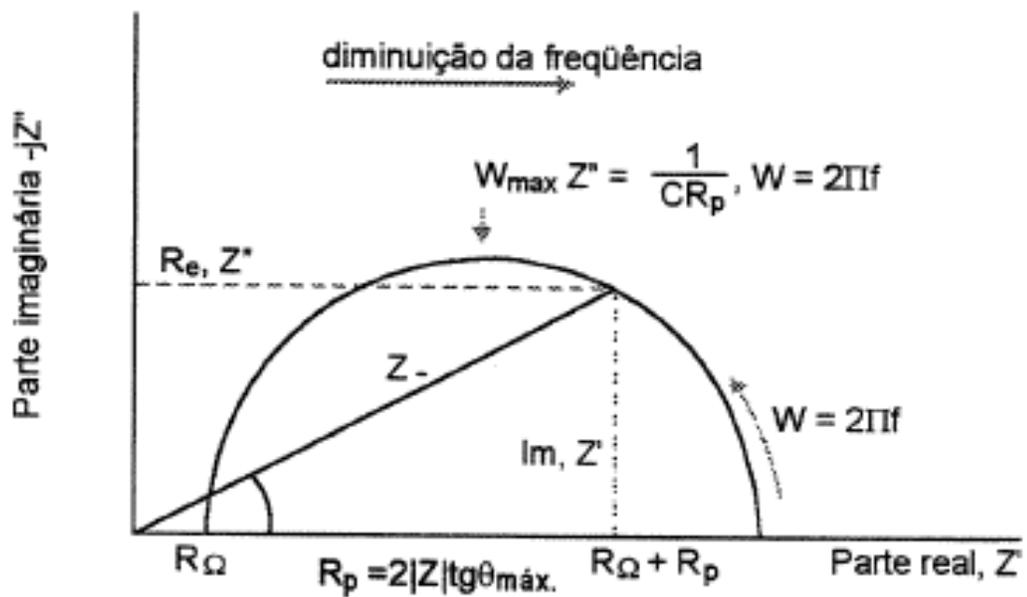
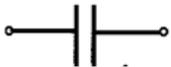


Figura 2. 18. Diagrama de Nyquist para um sistema eletroquímico simples. Adaptado (Application Note AC-1, 1989).

Em baixas frequências (10^{-1} Hz), pode-se encontrar, a partir do diagrama de Nyquist, a resistência total R_t que representa a soma da resistência do eletrólito, da resistência à polarização e da resistência de poros, ou seja, a resistência à corrosão. Já em altas frequências (10^5 Hz), a resistência encontrada dependerá do material analisado, podendo ser atribuída em alguns casos apenas a resistência do eletrólito analisado (Wolyneec, 2003). Sendo assim, o diagrama de Nyquist pode apresentar mais de uma concavidade voltada para o eixo de frequência. Uma concavidade em altas frequências pode dar indicativo de reações entre o eletrólito e o filme. Já a concavidade em frequências mais baixas indica que o eletrólito pode estar interagindo também com o metal.

Outra forma de interpretar os resultados obtidos pela técnica de impedância eletroquímica consiste em ajustar os resultados a um circuito elétrico equivalente, fornecendo modelos que permitem descrever a resposta da interface eletroquímica em termos de elementos passivos de um circuito elétrico (resistor, capacitor, indutor). Essa aproximação é uma ferramenta valiosa quando o objetivo é estudar os efeitos que variáveis como tempo de imersão e tratamento superficial, têm na resistência à corrosão (Assis, 2006). A Tabela 2.1 mostra os símbolos e as equações de impedância para os elementos passivos de um circuito equivalente.

Tabela 2.1. Representação dos elementos de circuitos equivalente e suas equações de impedância.

Elemento	Símbolo	Equação da Impedância
Resistor (R)		$Z = R + 0j; j=\sqrt{-1}$
Capacitor (C)		$Z = 0 - j/\omega C; \omega=2\pi f$
Indutor (L)		$Z = 0 + j\omega L$

Um grande inconveniente do uso de circuitos elétricos equivalentes é que diferentes circuitos elétricos podem ajustar igualmente bem o mesmo conjunto de dados experimentais. Portanto, antes de propor um circuito elétrico equivalente para representar o comportamento de

uma interface é necessário o conhecimento das propriedades e da estrutura do sistema a ser estudado (Assis, 2006; Pelici, 2012).

Mansfeld (1981) sugere um modelo geral de um circuito elétrico equivalente a partir do qual um grande número de outros modelos podem ser derivados, Figura 19. Este circuito é composto da resistência do eletrólito, seguido por uma capacitância (capacitância de um revestimento C_c) em paralelo com uma resistência (de um revestimento ou resistência de poro R_p) e finalmente um elemento Z que representa o processo eletroquímico na interface do metal.

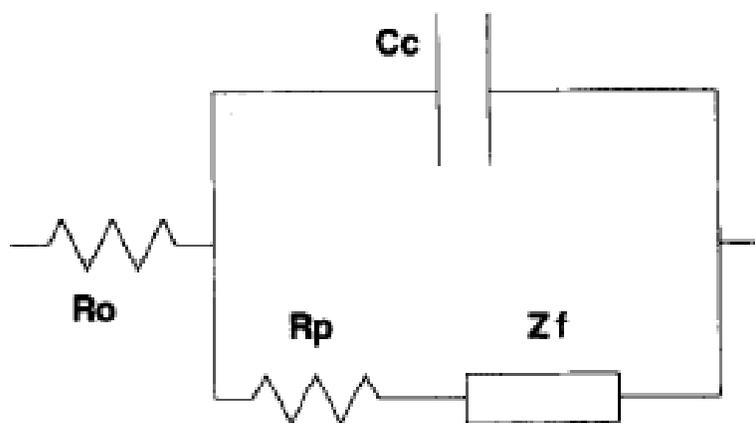


Figura 2.19. Circuito elétrico equivalente geral para metais revestidos (Mansfeld, 1981).

2.7.3. Polarização

A polarização é um método baseado em conceitos eletroquímicos que permite determinar a taxa de corrosão e a susceptibilidade à corrosão de materiais específicos em diferentes meios eletrolíticos (Mascagani, 2009).

A relação entre a corrente e a sobretensão de ativação foi verificada empiricamente por Tafel. A partir da extrapolação das retas de Tafel de uma curva de polarização (Figura 2.20) é possível encontrar o potencial de corrosão (E_{corr}) e a corrente de corrosão (i_{corr}). A partir do valor de E_{corr} é possível avaliar se o material é nobre, ou seja, se apresenta uma tendência de não reagir com o meio e atuar como uma camada passiva. Já a partir da i_{corr} é possível analisar a intensidade da permeação de espécies corrosivas no material (Wolyne, 2003).

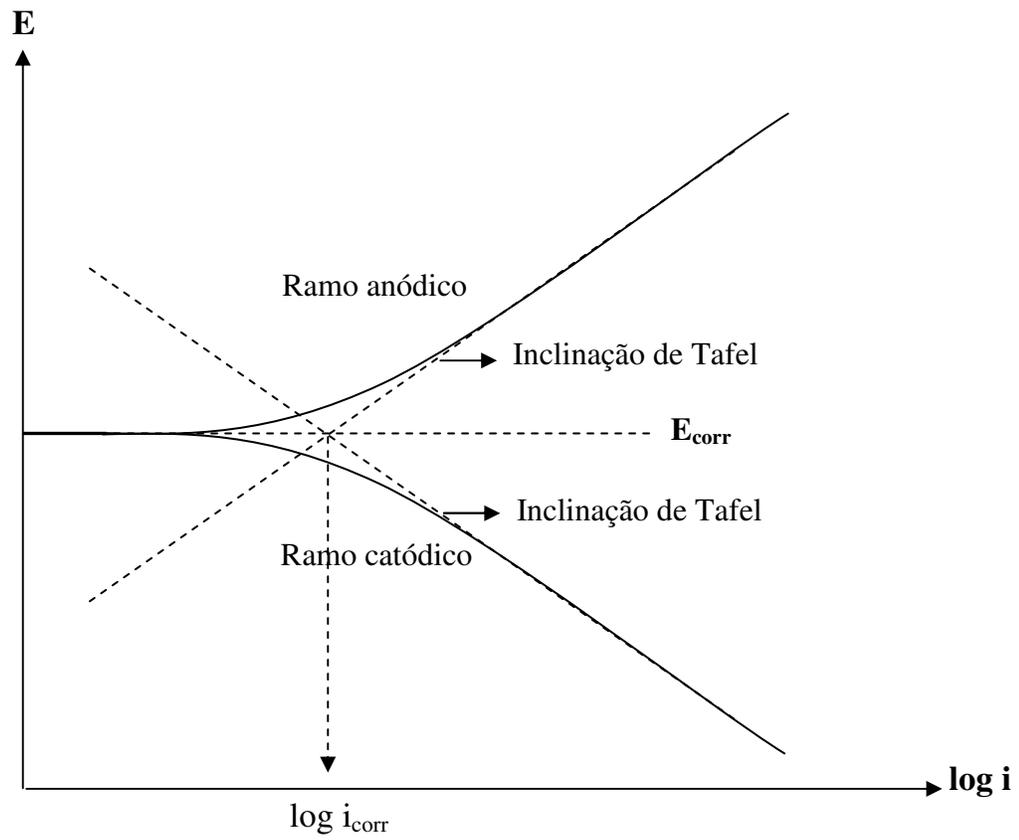


Figura 2.20. Curva de polarização anódica e catódica e as retas de Tafel em um diagrama monologarítmico (Wolyneć, 2003).

3. MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Para a realização do presente estudo, foi necessária a obtenção de ligas por meio do processo de solidificação unidirecional vertical ascendente, com posterior caracterização das ligas resultantes, quanto a: *i.* Características macro/microestruturais; *ii.* Resistência ao desgaste (desgaste micro-abrasivo com esfera rotativa fixa); *iii.* Resistência à corrosão (espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização). Foram obtidas e estudadas ligas de diferentes sistemas, entre eles: sistema Pb-Sb (Pb-3,5% Sb); sistema Al-Bi (Al-2% Bi e Al-3,2% Bi); sistema Al-Pb (Al-1,2% Pb e Al-2,5% Pb) e sistema Al-In (Al-5,5% In). Os sistemas foram escolhidos devido à importância das ligas em aplicações tribológicas e em grades de baterias chumbo-ácido.

Algumas ligas caracterizadas quanto à resistência ao desgaste e resistência à corrosão neste trabalho foram obtidas experimentalmente durante o trabalho de doutorado de Silva (2011). Foram caracterizadas amostras das ligas: Al-2% Bi; Al-1,2% Pb e Al-5,5% In.

Visto a necessidade de estudos na literatura que contemplem a correlação de caracterização de ligas fundidas (Pb-Sb, Al-Bi, Al-Pb), quanto aos aspectos da resistência ao desgaste e resistência à corrosão com os aspectos microestruturais, este trabalho por meio de três vertentes principais (microestrutura, desgaste e corrosão) visa a disponibilização de dados para melhor compreensão destas correlações. A sequência do procedimento experimental para a obtenção dos lingotes solidificados direcionalmente pode ser acompanhada no fluxograma apresentado na Figura 3.1.

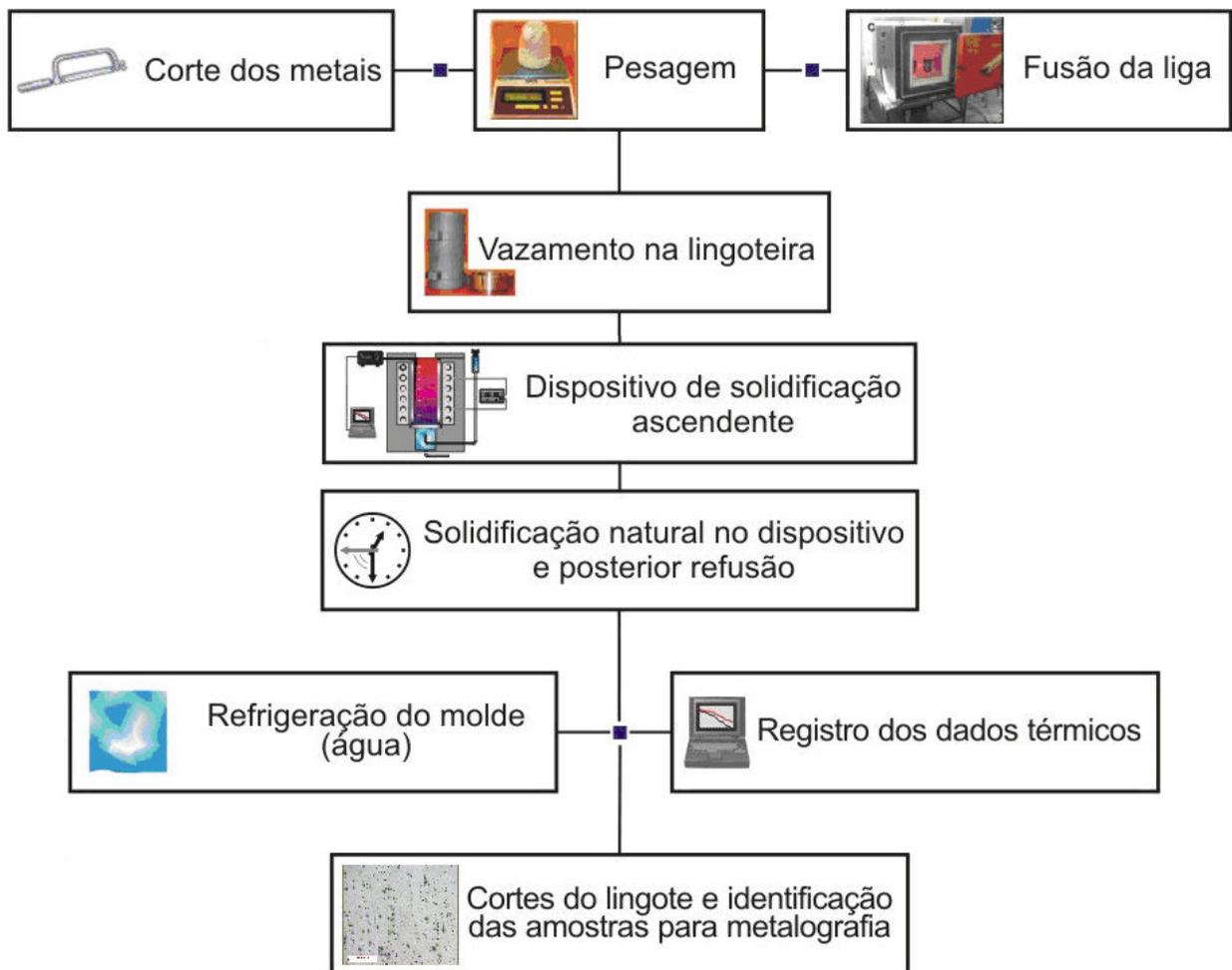


Figura 3. 1. Fluxograma do procedimento experimental.

3.1. Materiais e Equipamentos Utilizados

Na produção das ligas, utilizaram-se os seguintes equipamentos, componentes e materiais:

1. Serra de fita, fabricação Franho, modelo FM-50, com boa capacidade de refrigeração e elevado acabamento superficial, utilizada para os cortes dos metais puros e corte dos lingotes após solidificados.

2. Balança digital, modelo AS 5000, carga máxima 5.000 g e carga mínima 0,25 g, utilizada para a pesagem dos materiais puros para a fabricação das ligas.

3. Cadinho de carbetto de silício, modelo AS-8 da Morganite, revestido internamente com camada de suspensão à base de alumina, na especificação Carborundum modelo QF – 180, para evitar contaminação do banho de metal líquido e aumentar a durabilidade do cadinho.

4. Forno tipo mufla, marca Brasimet, temperatura máxima 1.300 °C, com interior revestido de placas refratárias e controle de processamento de temperatura.

5. Lingoteira bipartida (Figura 3.2), em aço inoxidável AISI 310, com diâmetro interno de 60 mm, altura de 160 mm e espessura de parede de 5 mm, e base (chapa molde) em aço ao carbono AISI 1020 com espessura de 3 mm. A lingoteira possui na sua lateral oito furos de 1,5 mm de diâmetro utilizados para a passagem dos termopares que registram a evolução das temperaturas do metal a ser solidificado. A extração de calor do metal líquido é realizada pela base da lingoteira através da chapa molde refrigerada a água, à qual é proporcionado acabamento até lixa com granulometria de 1.200 *mesh*. A lingoteira e a chapa molde apresentadas foram utilizadas em inúmeros trabalhos desenvolvidos pelo Grupo de Pesquisa em Solidificação - GPS - UNICAMP, ao longo dos últimos anos utilizando esta metodologia (Spinelli, 2005; Rosa, 2007; Goulart, 2010; Silva, 2011; Brito, 2012).



Figura 3.2. Lingoteira e chapa molde, ambas em aço inoxidável, utilizadas na solidificação ascendente.

Na Figura 3.3 é mostrada uma vista superior da lingoteira montada, mostrando o posicionamento dos termopares.



Figura 3.3. Vista superior da lingoteira montada mostrando o posicionamento dos termopares.

6. Termopares, as temperaturas foram registradas com o auxílio de termopares tipo K para todas as ligas analisadas.

7. Haste em aço inoxidável, revestida com suspensão à base de alumina para homogeneização do banho por agitação.

8. Espátula em aço, revestida com suspensão à base de alumina para retirada, antes do vazamento, da camada de óxido formada na superfície livre do banho.

9. Garra metálica, utilizada para introduzir e/ou retirar os cadinhos de dentro do forno durante as operações de fusão e vazamento do metal.

10. Massa refratária QF-180 da carborundum, suspensão à base de alumina utilizada para revestimento interno dos cadinhos, haste, espátula e placas isolantes, com o objetivo de evitar contaminação das ligas em elaboração.

11. Rotâmetro de acrílico, com quilha flutuadora de aço inoxidável 304 e com faixa de medição de 4 a 36 LPM, fabricado pela Key Instruments, utilizado para o controle do fluxo de água que escoar através da câmara de refrigeração dos dispositivos utilizados, controlando a vazão para todos os experimentos.

12. Equipamento de aquisição de dados, o sistema de aquisição de dados da marca Lynx, sistema ADS1000, é usado para registrar as variações de temperatura no metal desde o enchimento do molde até o final da solidificação. O equipamento possui 12 bits de resolução, duas placas: uma para 16 termopares tipo K e outra para 16 termopares tipo J, sendo o primeiro canal da placa K reservado para medir a temperatura do ambiente (junta fria) e acoplado a um computador. Para realização dos experimentos, o equipamento foi programado de modo a obter 10 leituras de temperatura por segundo.

13. Determinação da temperatura *liquidus* das ligas a serem obtidas experimentalmente: fez-se uso de seus diagramas de equilíbrio parciais, como mostrado nas Figuras 3.4 (Pb-Sb), Figuras 3.5 (Al-Bi) e Figuras 3.6 (Al-Pb):

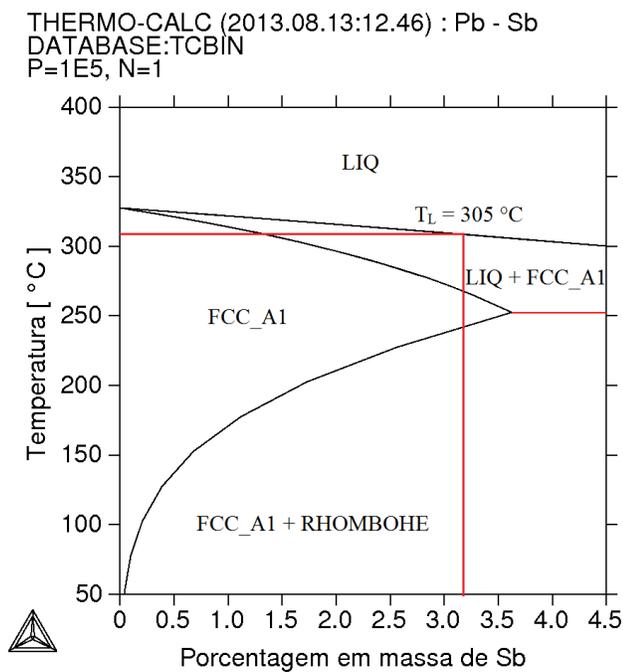


Figura 3.4. Diagrama de fases parcial do sistema Pb-Sb (Thermo-Calc - Sundman et al., 1995).

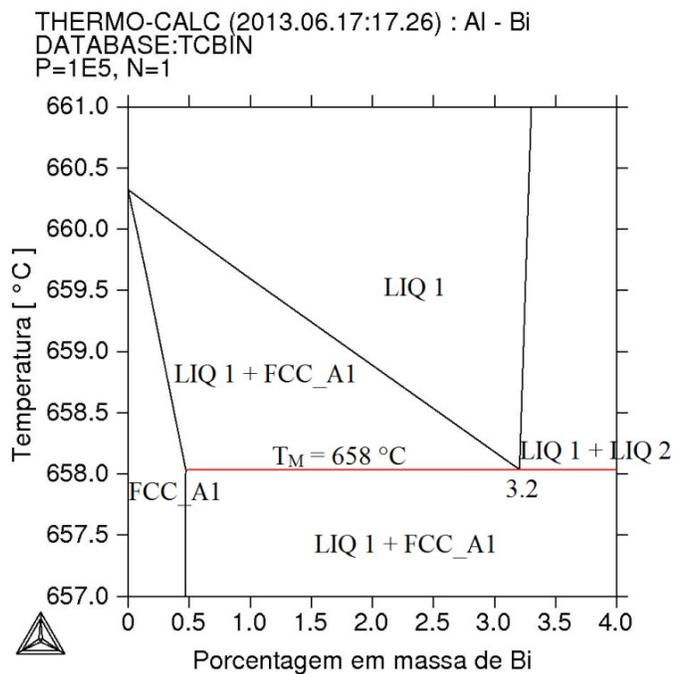


Figura 3.5. Diagrama de fases parcial do sistema Al-Bi (Thermo-Calc - Sundman et al., 1995).

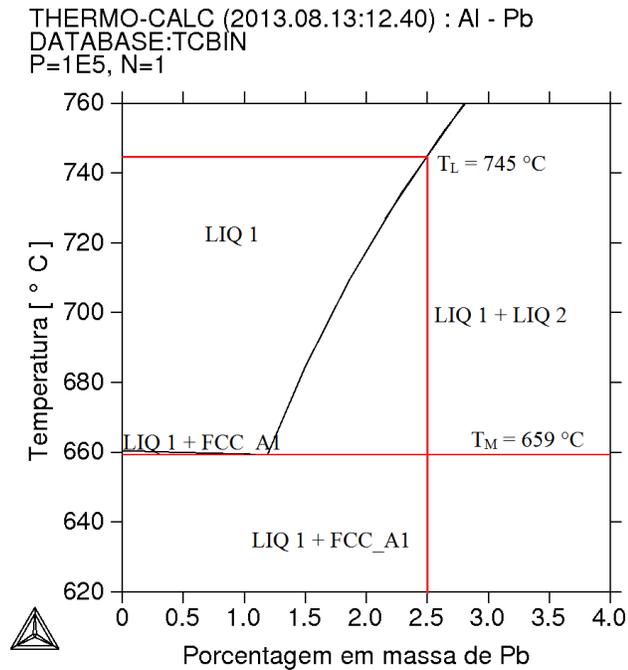


Figura 3.6. Diagrama de fases parcial do sistema Al-Pb (Thermo-Calc - Sundman et al., 1995).

As ligas produzidas em laboratório pelo cálculo do balanço de massa dos metais passaram pelo critério de análise química para aferição da composição do soluto. Esse critério diz respeito à determinação do teor de soluto alcançado pela dissolução de amostras (cavacos), utilizando-se uma furadeira-fresadora de mesa Sanches Blanes modelo FF20 e brocas finas de 2,0 mm de diâmetro. Os cavacos foram retirados de uma posição de aproximadamente 25 mm a partir da base do lingote, como mostrado na Figura 3.7, cujas análises foram realizadas na empresa CQA (Centro de Qualidade Analítica Ltda.), utilizando a metodologia ASTM E34 (2002) - ICP AES (Espectrometria de Plasma Indutivamente Acoplado a Espectrômetro de Emissão Óptica).



Figura 3.7. Retirada de cavacos para análise da composição química.

Oscilações e diferenças de composições podem ser encontradas devido às segregações de soluto que podem ocorrer durante o processo de solidificação. A Tabela 3.1 apresenta os resultados das análises feitas para cada uma das ligas produzidas.

Tabela 3.1. Composições químicas analisadas.

Ligas	Resultados (%) dos elementos de liga
Al - 3,2% Bi	3,2
Al - 2,5% Pb	2,5
Pb -3,5% Sb	3,5

14. Dispositivo de Solidificação Vertical Ascendente, a estrutura do forno consiste em um tubo mecânico de aço carbono sem costura, com parede de 10 mm de espessura e diâmetro externo de 300 mm. O fundo é formado por uma chapa também de aço carbono no formato

circular, soldada no tubo. Este dispositivo possui um furo no centro da base por onde ocorre a entrada de água usada como refrigerante do sistema de solidificação. O dispositivo está montado sobre uma bancada de aço com pés estabilizadores comercialmente conhecidos como *vibrastop*, amenizando os efeitos da vibração durante os experimentos.

O forno é constituído de resistências elétricas laterais com potência controlada, que permitem obter diferentes níveis de superaquecimento no metal líquido. Esse dispositivo, mostrado na Figura 3.8, apresenta um bom isolamento térmico evitando perdas de calor pelas laterais da lingoteira, que impede a possibilidade de nucleação de cristais nas paredes e à frente da interface de crescimento.

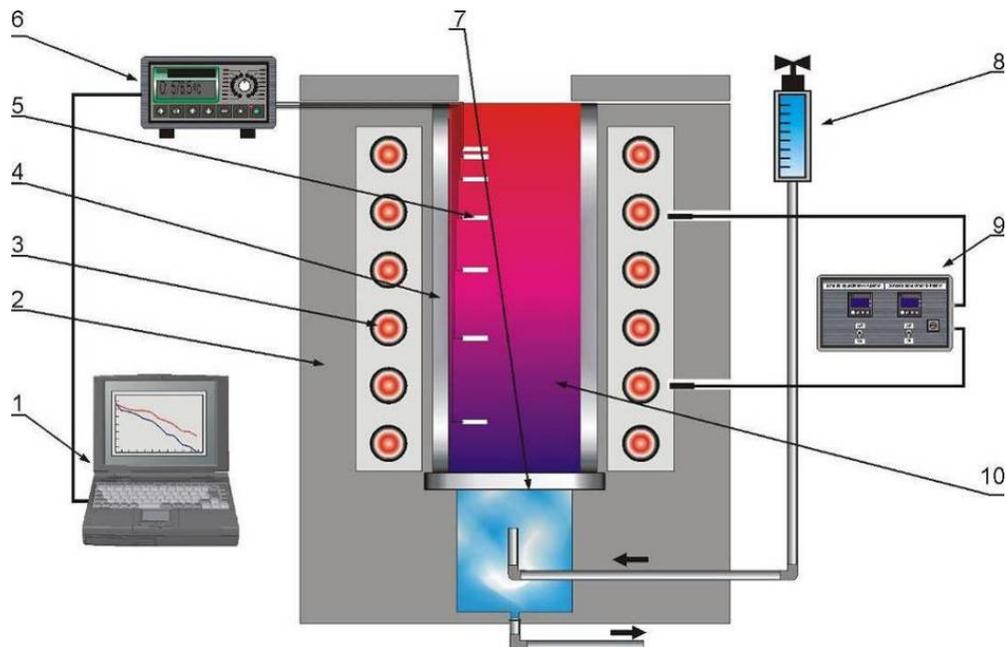


Figura 3.8. Representação esquemática do dispositivo de solidificação vertical ascendente refrigerado a água: 1. Aquisição de dados térmicos via computador; 2. Material refratário isolante; 3. Resistências elétricas (sistema de aquecimento); 4. Lingoteira bipartida; 5. Termopares; 6. Registrador de dados térmicos; 7. Câmara de refrigeração; 8. Rotâmetro; 9. Controle de potência do forno, 10. Metal líquido.

15. Aparato experimental para ensaio de corrosão, potenciostato e um analisador de resposta de frequência; célula eletroquímica; eletrodo de calomelano saturado; lâmina de platina.

16. Aparato experimental para ensaio de desgaste, máquina de desgaste; esfera de aço 52100; tacômetro digital; porta amostras.

3.2. Metodologia experimental

Na Figura 3.9 apresenta-se o fluxograma que apresenta as etapas da metodologia realizada neste trabalho.

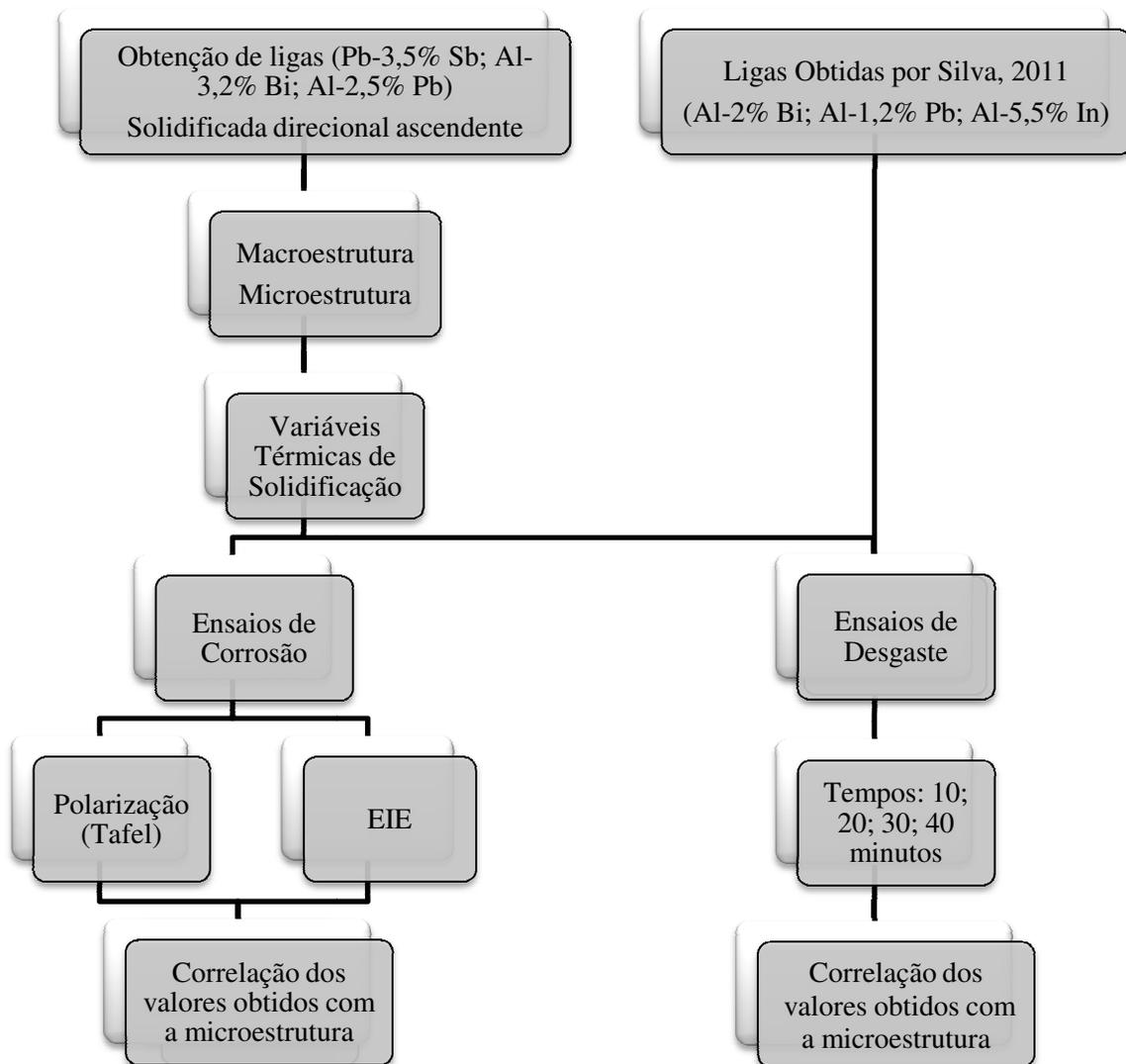


Figura 3. 9. Fluxograma da metodologia experimental.

3.2.1. Ensaios Realizados

Para determinação das variáveis térmicas de solidificação das ligas (velocidade de deslocamento das isothermas *liquidus* (V_L), gradiente térmico (G) e taxa de resfriamento (\dot{T}), caracterização experimental da macroestrutura e microestruturas resultantes, quantificação dos parâmetros microestruturais, e para caracterização dos crescimentos, foram obtidas três ligas experimentalmente: hipoeutética Pb-3,5% Sb; monotética Al-3,2% Bi e a hipermonotética Al-2,5% Pb. Todas em condições de solidificação vertical ascendente.

É importante ressaltar a alta oxidação do índio durante os experimentos de solidificação (em torno de 70% In), valor bastante superior à oxidação do bismuto (em torno de 10% Bi) e de chumbo (em torno de 60% Pb). Os valores de oxidação apresentados foram medidos pela diferença entre os cálculos estequiométricos feitos e a composição química verificada após a realização de experimentos preliminares, sendo necessária a adição de grande quantidade de material além da calculada estequiometricamente para a obtenção de uma liga com a correta composição química, conforme verificado por Silva (2011).

A Tabela 3.2 apresenta a relação dos experimentos de solidificação unidirecional realizados, a composição nominal das ligas, às temperaturas *liquidus* para as ligas em condições de equilíbrio (T_L), as temperaturas de vazamento (T_V) com o respectivo percentual do superaquecimento acima da temperatura *liquidus* (ΔT_V %) e os resultados das macroestruturas obtidas.

Tabela 3.2. Ensaios realizados com ligas dos sistemas Pb-Sb, Al-Bi e Al-Pb.

Ligas	Temperaturas (°C)			Macroestrutura
	T_L	T_V	ΔT_V (%)	
Pb-3,5% Sb	305,0	335,5	10	Direcional
Al-3,2% Bi	658,0	690,9	5	Direcional
Al-2,5% Pb	745,0	782,25	5	Direcional

3.2.2. Determinação das Variáveis Térmicas de Solidificação

As variáveis térmicas de solidificação, tempo de passagem da isoterma *liquidus* (t_L) para cada posição dos termopares dentro dos lingotes, velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L), taxa de resfriamento (\dot{T}) e gradiente térmico (G_L) foram obtidas a partir de análises detalhadas das curvas de resfriamento obtidas durante os experimentos.

A determinação das variáveis deu-se em duas etapas: em um primeiro momento foi feita a coleta dos dados da solidificação onde os termopares enviam as informações ao dispositivo conectado a um computador que transforma a leitura de dados em um arquivo de bloco de notas tabelado em pares ordenados, tempo e temperatura (t, T), para cada termopar. Posteriormente, foram feitos os cálculos dos parâmetros térmicos de solidificação por meio de um programa computacional em linguagem de programação C++ criado pelo Grupo de Pesquisas em Solidificação da Unicamp, GPS, de acordo com os seguintes procedimentos:

(a) **Tempo de passagem da isoterma *liquidus* (t_L):** Os resultados dos pares ordenados, posição do termopar em relação à base refrigerada do lingote e tempo (P, t), obtidos a partir do procedimento experimental, permitem que sejam traçados gráficos experimentais da posição da isoterma *liquidus* com o tempo. Esses tempos são obtidos a partir da interseção de uma horizontal indicativa de cada temperatura *liquidus* (T_L) com as curvas de resfriamento para cada posição dos termopares (P), ou seja, a partir da T_L da liga analisada traça-se uma reta paralela ao eixo dos tempos. Através das intersecções dessa reta com as respectivas curvas de resfriamento, em cada uma das seis posições, obtêm-se os tempos correspondentes. Esses tempos definem-se como sendo os tempos de passagem da isoterma *liquidus* em cada posição monitorada pelo termopar. Os resultados dos pares ordenados obtidos são interpretados pelo software que, para cada coluna de dados de um termopar, reconhece o tempo em que a temperatura *liquidus* foi atingida durante a solidificação e cria um novo arquivo de dados de tempo e posição ($t, \text{posição}$). A Figura 3.10 representa esquematicamente a indicação dos tempos em que a T_L é atingida para diferentes posições de termopares, sendo P_1 o termopar mais próximo da superfície do molde com seu respectivo tempo t_1 e P_4 o mais afastado, com a indicação do tempo t_4 .

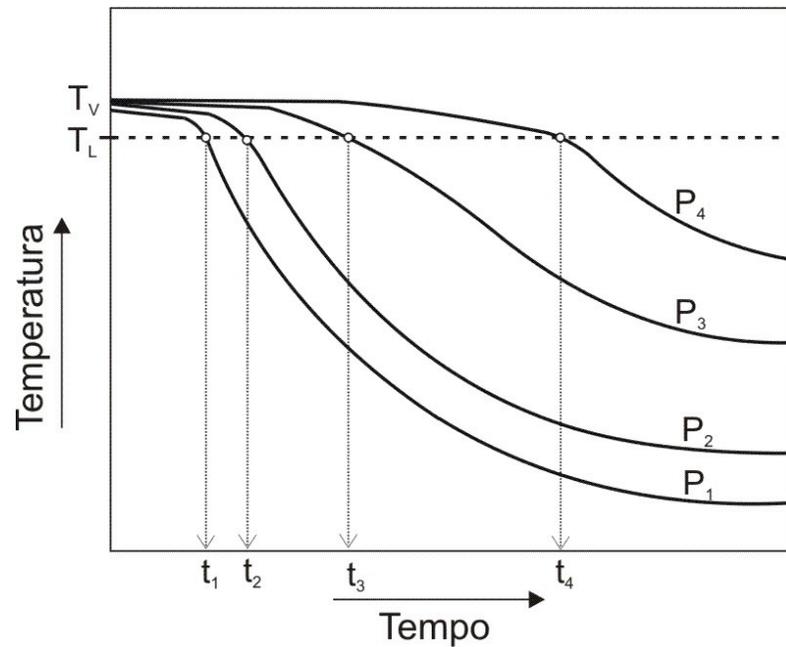


Figura 3.10. Perfil de temperatura indicando o tempo de passagem da isoterma *liquidus*.

(b) A obtenção das coordenadas (posição x tempo) permite que seja traçado o gráfico experimental para o deslocamento da posição da isoterma *liquidus* em função do tempo durante o processo de solidificação. Para gerar uma curva que represente o deslocamento dessa isoterma em todo o lingote solidificado, os dados são ajustados matematicamente pelo programa computacional pelo método dos mínimos quadrados, gerando uma função $P(t) = a.t^b$. A Figura 3.11 apresenta um esquema do gráfico com os pontos experimentais de coordenadas (tempo, posição) e o ajuste matemático gerado pelo programa.

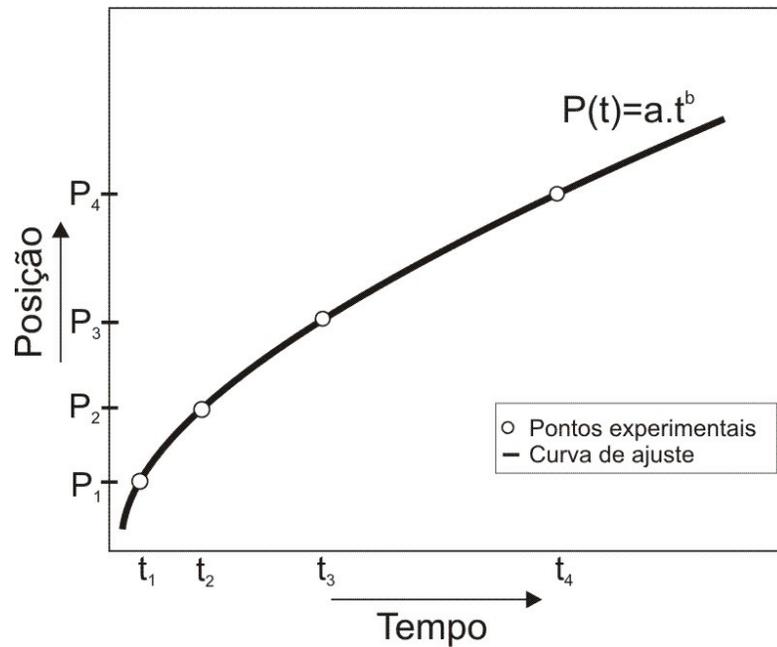


Figura 3.11. Deslocamento da posição da isoterma *liquidus* em função do tempo.

(c) **Velocidade de Deslocamento da Isotherma Liquidus (V_L):** As velocidades experimentais de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L), para todas as ligas, são determinadas pela derivada da função experimental $P(t)$ ajustada anteriormente pelo programa, isto é, $V_L = \frac{dP}{dt}$. A derivada da função P é aplicada em cada instante de tempo de passagem da isoterma *liquidus* correspondente a cada termopar, gerando outro arquivo de dados em bloco de notas com as derivadas pontuais tabeladas com seus respectivos tempos (tempo, $P'(t)$). Para obtenção do gráfico de velocidade em função da posição (posição $P'(t)$), o programa cria um arquivo semelhante ao de velocidade pelo tempo e substitui a variável tempo pela posição. Porém, para obtenção de uma função do tipo potencial que represente esse novo gráfico, é necessário fazer outro ajuste, conforme exemplificado na Figura 3.12.

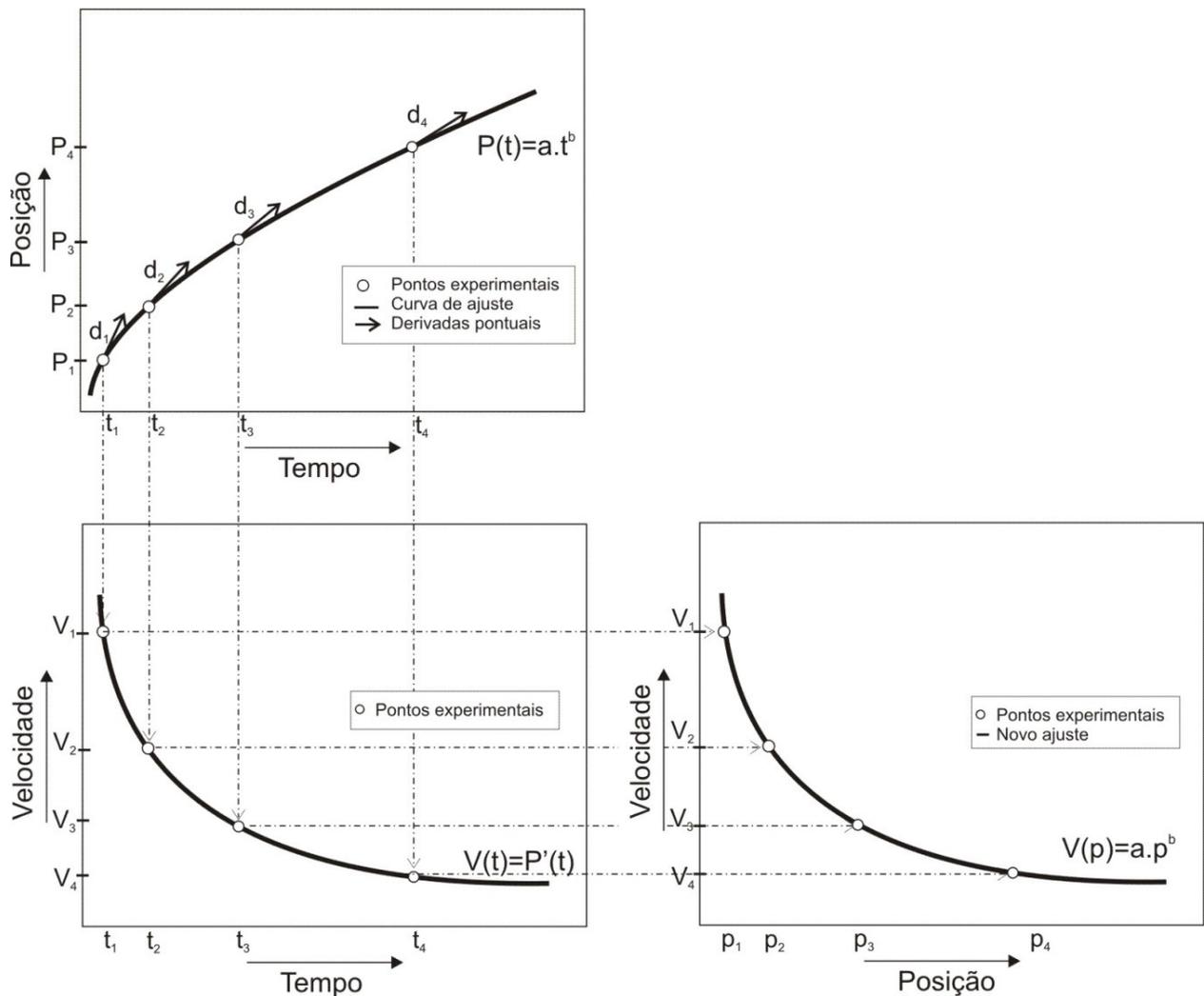


Figura 3. 12. Representação esquemática da obtenção do gráfico das velocidades em função do tempo e em função da posição.

(d) **Taxa de resfriamento (\dot{T}):** As taxas de resfriamento $\dot{T} = \frac{\Delta T}{\Delta t}$ à frente da isoterma

liquidus são calculadas pelo programa computacional através da derivada de uma pequena curva suave ajustada na região próxima ao instante de tempo onde o perfil térmico atinge a temperatura *liquidus*, como exemplificado na Figura 3.13. Para cada perfil de resfriamento é ajustada uma curva polinomial de segunda ordem pelo ajuste de um pequeno intervalo de pontos experimentais imediatamente anteriores e posteriores ao tempo experimental de passagem da isoterma, de forma que seja obtida uma curva suave. Okamoto e Kishitake (1975) utilizam apenas um ponto anterior e um posterior ao tempo de passagem da T_L . Como a derivada dessa curva proposta pelo

programa computacional é sensível na região de inclinação do gráfico onde ocorre o início da transformação líquido/sólido, calculando através do procedimento do ajuste de uma região de pontos como apresentado, evita-se o erro de se utilizar um tempo que não corresponda ao tempo de passagem da isoterma *liquidus*.

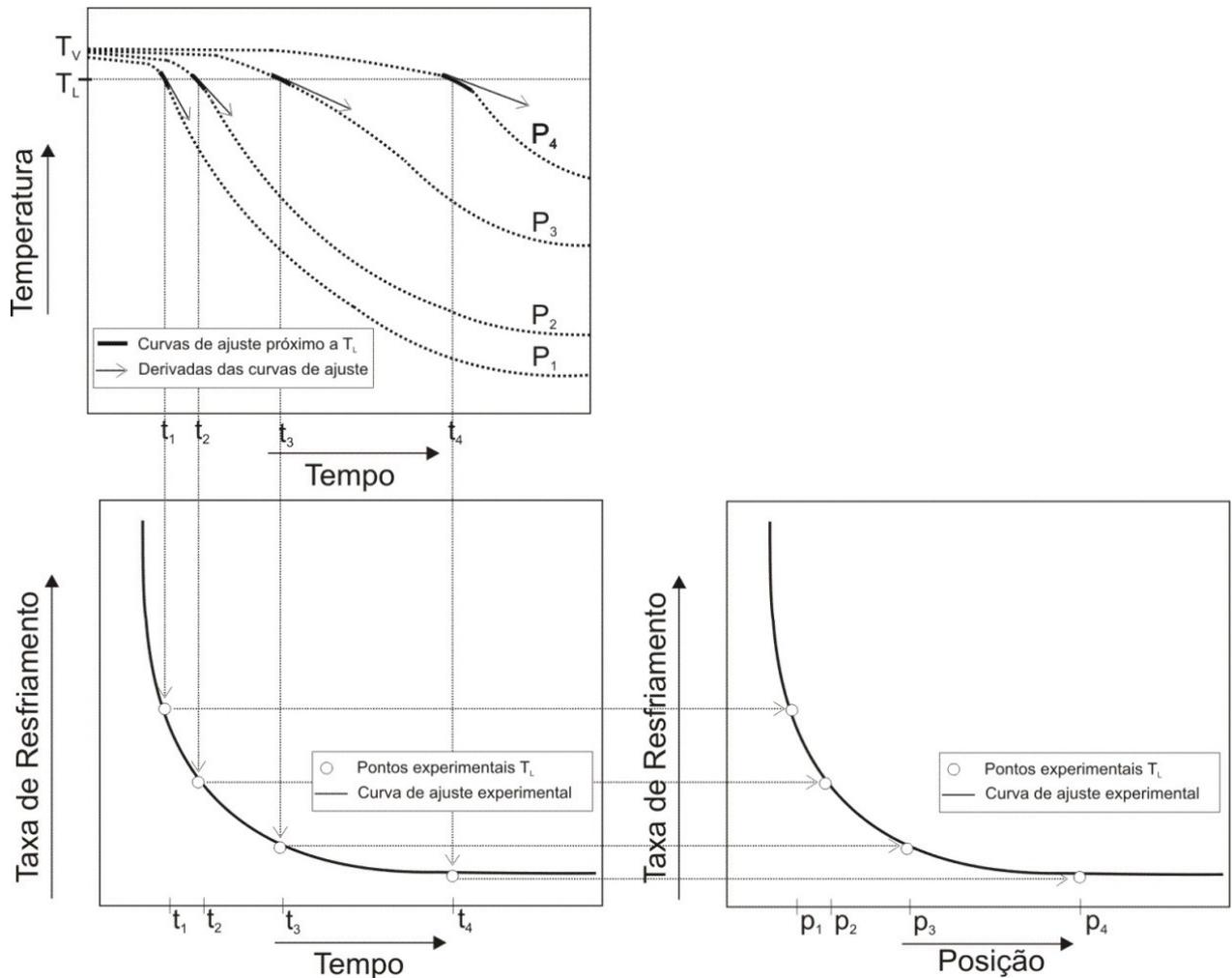


Figura 3.13. Esquema para o cálculo das taxas de resfriamento (\dot{T}) em função do tempo e da posição.

(e) **Gradiente térmico à frente da interface sólido/líquido (G_L):** Os gradientes térmicos são calculados pelo programa por meio da equação $G = \frac{\dot{T}}{V_L}$, sendo gerado automaticamente um arquivo tabelado com os pares ordenados (tempo, gradiente). A obtenção do gráfico do gradiente

em função da posição é realizada semelhantemente à metodologia exemplificada para obtenção das curvas (velocidade x posição) e (taxa x posição).

3.2.3. Caracterizações Macro e Microestruturais

A Figura 3.14 apresenta um lingote cilíndrico seccionado ao meio e a sequência de cortes para obtenção de amostras para a realização das caracterizações: macroestrutura; microestrutura; macrossegregação; ensaios de desgaste e ensaios de corrosão:

(a) Macroestrutura, realizada na superfície de corte do lingote, seção longitudinal;

(b) Microestrutura, escolha da região do lingote para caracterização microestrutural da liga;

(c) Microestrutura, corte das amostras para caracterização da microestrutura no sentido longitudinal ao fluxo de calor para todas as ligas analisadas;

(d) Microestrutura, Macrossegregação, Resistência ao desgaste e Resistência à corrosão, retirada de amostras na seção transversal ao fluxo de calor do lingote.

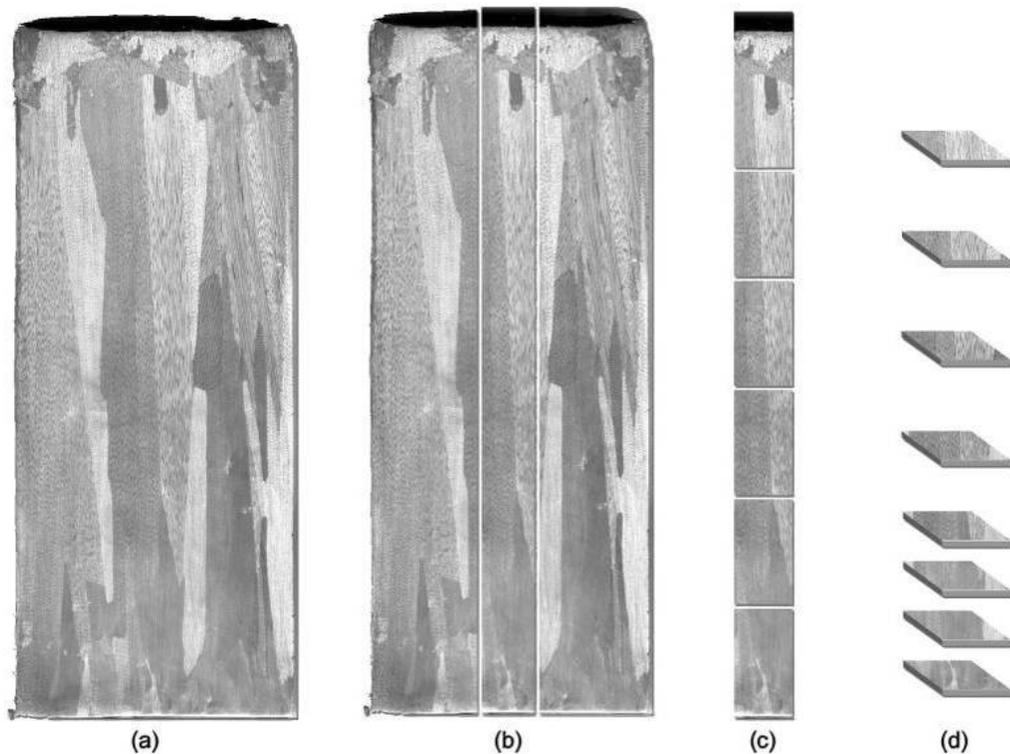


Figura 3. 14. Representação esquemática da obtenção das amostras para caracterizações das ligas analisadas: (a) macroestrutura de uma liga solidificada no dispositivo vertical ascendente; (b) cortes para obtenção de amostras para a metalografia; (c) cortes longitudinais; e (d) cortes transversais (Rosa, 2007).

3.2.4. Procedimentos Metalográficos para a Revelação das Macroestruturas

Após o lingote ser seccionado ao meio, realizou-se o processo de lixamento, com as lixas usadas seguindo a sequência de crescimento da granulometria: (100, 230, 320, 400 e 600 *mesh*) para posterior ataque químico. A solução química utilizada para as ligas de alumínio, sugerida pela norma ASTM - E340 (2000), é constituída de 5 mL de água destilada, 5 mL de ácido fluorídrico (HF), 30 mL de ácido nítrico (HNO₃) e 60 mL de ácido clorídrico (HCl), também chamada de *Poulton*. As amostras foram atacadas por contato na superfície da amostra com algodão umedecido com a solução durante, de 10 a 20 segundos e, logo após, limpas em água corrente.

Para a liga Pb-Sb, a solução química utilizada, sugerida pela ASTM - E 340 (2000), é uma mistura de duas soluções em quantidades iguais: Solução A - 80 mL de ácido nítrico (HNO₃)

concentrado, diluído em 220 mL de água destilada e Solução B - 45 g de molibdato de amônia $[(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4]$ diluído em 300 mL de água destilada. A amostra foi atacada por imersão durante cerca de 60 segundos e, logo após, limpa em água corrente para retirada do óxido formado na superfície. Foi necessária a repetição do ataque químico por algumas vezes até que a estrutura fosse revelada. Após cada ataque químico a amostra foi passada no pano de polimento levemente para limpar o óxido e possibilitar a melhor observação da microestrutura revelada.

3.2.5. Procedimentos Metalográficos para a Revelação das Microestruturas

Após os cortes, as amostras foram identificadas com a posição da superfície a ser analisada em relação à interface metal/molde e embutidas em resina acrílica com baixa temperatura da cura para posterior análise metalográfica.

As ligas dos sistemas Al-Bi, Al-Pb, Al-In e Pb-Sb possuem certa dificuldade de preparação para metalografia, pelo fato de bismuto, chumbo, índio e antimônio serem metais muito moles, o que dificulta a utilização da sequência padrão de crescimento da granulometria durante o lixamento para a preparação das amostras para análise microestrutural. Sendo assim, as amostras embutidas foram lixadas apenas pelas lixas de granulometria 1.200 e 2.500 *mesh*, manualmente com sabão líquido neutro para minimizar o atrito com a lixa, e em seguida lavadas em água corrente.

Com as amostras lixadas e limpas, estas foram polidas com abrasivo (pasta de diamante) de granulometria 0,1 μm . O polimento foi realizado com o auxílio de politrizes rotativas tornando assim a superfície a ser analisada pronta para o ataque químico. Para a revelação das microestruturas das ligas de chumbo e de alumínio, foram utilizadas, respectivamente, as seguintes soluções químicas: 34 mL de ácido acético glacial diluído em 16 mL de H_2O_2 a 30% (ASTM E 407, 1999) imerso de 10 a 15 segundos e 0,5% HF diluído em água imerso por 5 segundos.

Em seguida, foram realizadas análises microscópicas utilizando-se o microscópio óptico Neophot 32, (Carl Zeiss, Esslingen, Germany) e Leica Quantimet 500 MC (Leica Imaging Systems Ltd, Cambridge, England). Os espaçamentos interfásicos e dendríticos foram obtidos

pelo software UTHSCSA ImageTool. Também foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura (MEV) Carl Zeiss EVO MA 15 com detector de microanálise de EDS OXFORD modelo X-Max.

As condições de solidificação com fluxo de calor transitório impõem um crescimento bastante irregular das células ou dendritas, principalmente no início do processo. Por esse motivo, foi utilizado o método do triângulo (Gündüz e Çardili, 2002) para medidas diretas dos espaçamentos celulares nas posições iniciais a partir da base do lingote para a(s) liga(s) em que houve a ocorrência de células. Já para o caso das estruturas monotéticas, onde as condições de solidificação com fluxo de calor transitório impõem uma estrutura formada por fibras ou partículas de bismuto, chumbo ou índio, as medições foram feitas a partir das amostras longitudinais, pela média da distância horizontal entre partículas e/ou fibras ricas em soluto, adotando como referência o centro de cada partícula/fibra. Para esses casos, foram feitas em média 50 medições para cada uma das posições escolhidas na medição dos espaçamentos interfásicos e sua margem de distribuição. Os métodos utilizados para as medições dos parâmetros microestruturais encontram-se esquematizados na Figura 3.15.

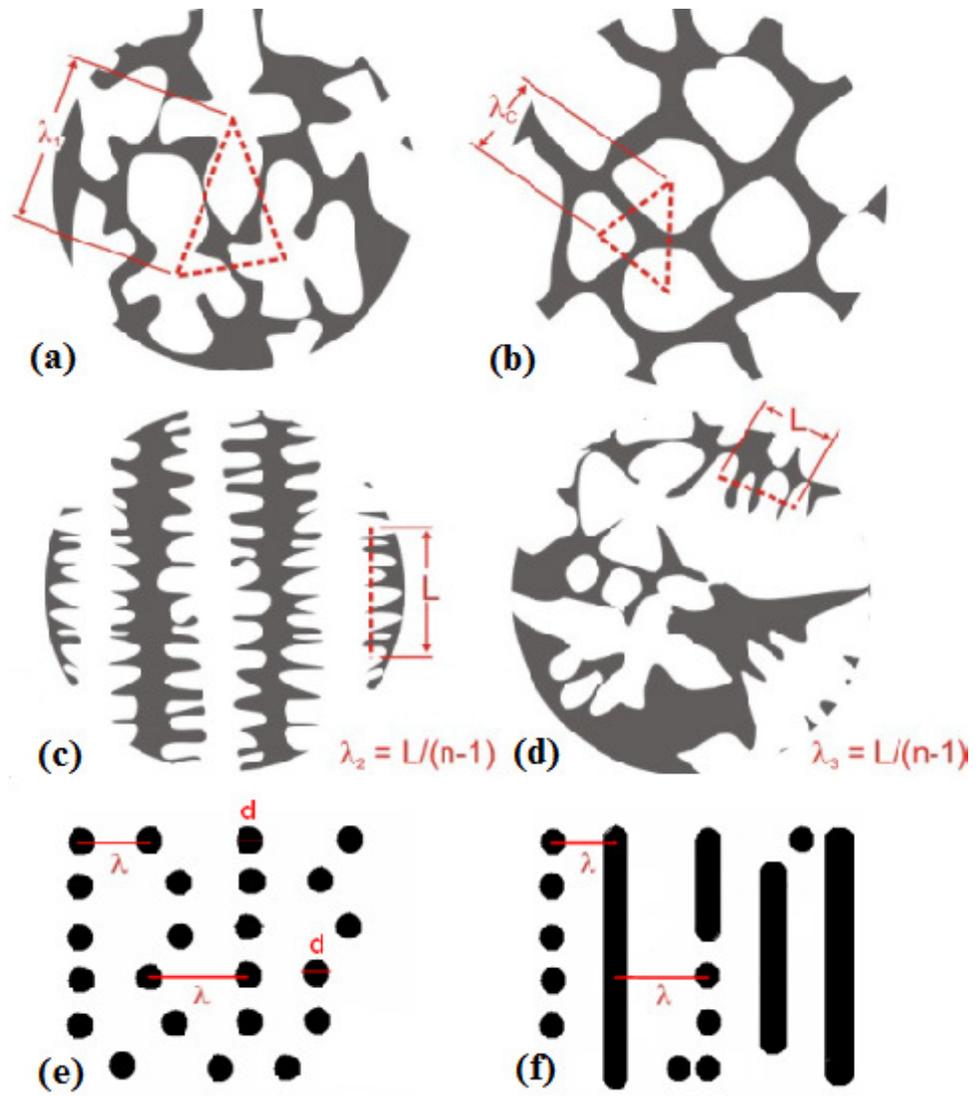


Figura 3.15. Esquema representativo das técnicas utilizadas para quantificar os espaçamentos celulares, dendríticos (Rosa, 2007) e interfásicos (Silva, 2011): (a) seção transversal de uma estrutura dendrítica para medição de λ_1 ; (b) seção transversal de uma estrutura celular para medição de λ_c ; (c) seção longitudinal de uma estrutura dendrítica para quantificação de λ_2 ; (d) o mesmo corte transversal de uma estrutura dendrítica para a medição de λ_3 ; (e) seção longitudinal de uma estrutura monotética (partículas) para medição de λ e d ; e (f) seção longitudinal de uma estrutura monotética (fibras e cordões de pérolas) para medição de λ .

3.2.6. Análise da Macrossegregação

As amostras utilizadas nas análises de fluorescência de raios X foram obtidas a partir do seccionamento do lingote, apenas para a liga Pb-3,5% Sb, no ponto medial na seção longitudinal. Em seguida, uma das metades do lingote obtido foi dividida em três partes: a região central foi seccionada nas posições: 01; 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80 mm a partir da base do lingote, como ilustrado na Figura 3.16. Posteriormente, as amostras foram lixadas sequencialmente por lixas de granulação 100, 220, 320, 400, 600 e 800 *mesh*. O equipamento utilizado um Espectrômetro de Fluorescência, modelo Rigaku RIX 3100.

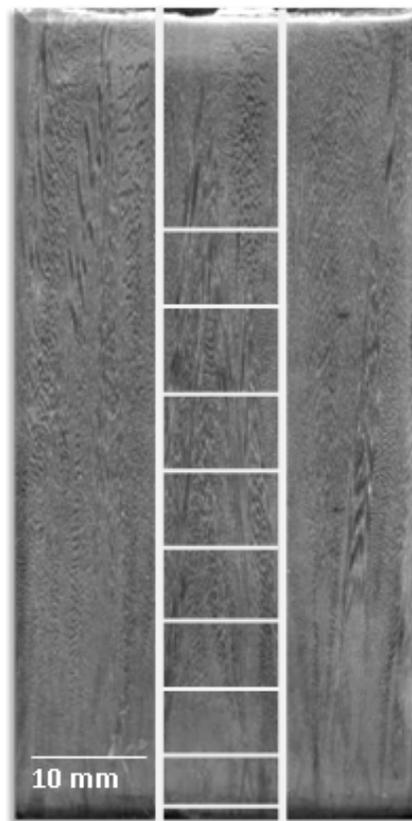


Figura 3.16. Esquema da obtenção de amostras para análise de: macrossegregação e caracterização microestrutural.

3.2.7. Ensaio de Desgaste

Os ensaios de desgaste foram realizados com a colaboração do Laboratório de Engenharia de Superfícies do Departamento de Engenharia de Materiais, Aeronáutica e Automobilística da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo (EESC-USP), em função da experiência desse grupo na análise de resistência do desgaste de materiais, coordenado pelo Prof. Dr. Luís Carlos Casteletti.

Os ensaios de desgaste foram realizados em um aparato que promove o desgaste de micro-abrasão por esfera rotativa fixa, representado na ilustração da Figura 3.17 e, na Figura 3.18 (a) e (b), o equipamento em operação.

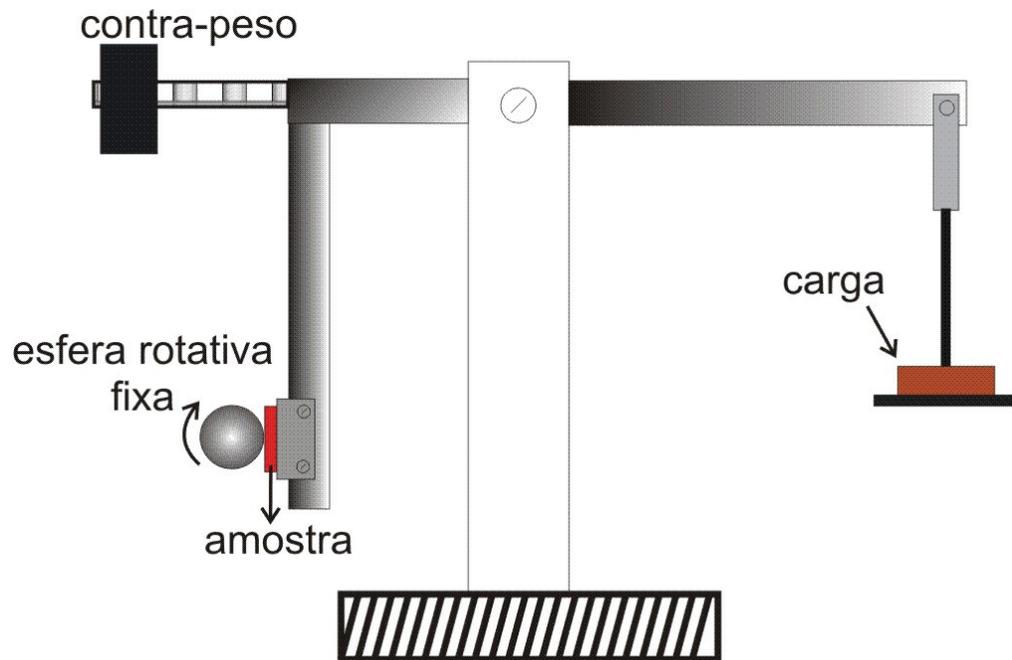


Figura 3.17. Aparato utilizado na avaliação da resistência ao desgaste das ligas estudadas
Representação esquemática. Adaptado (Cruz, 2008).

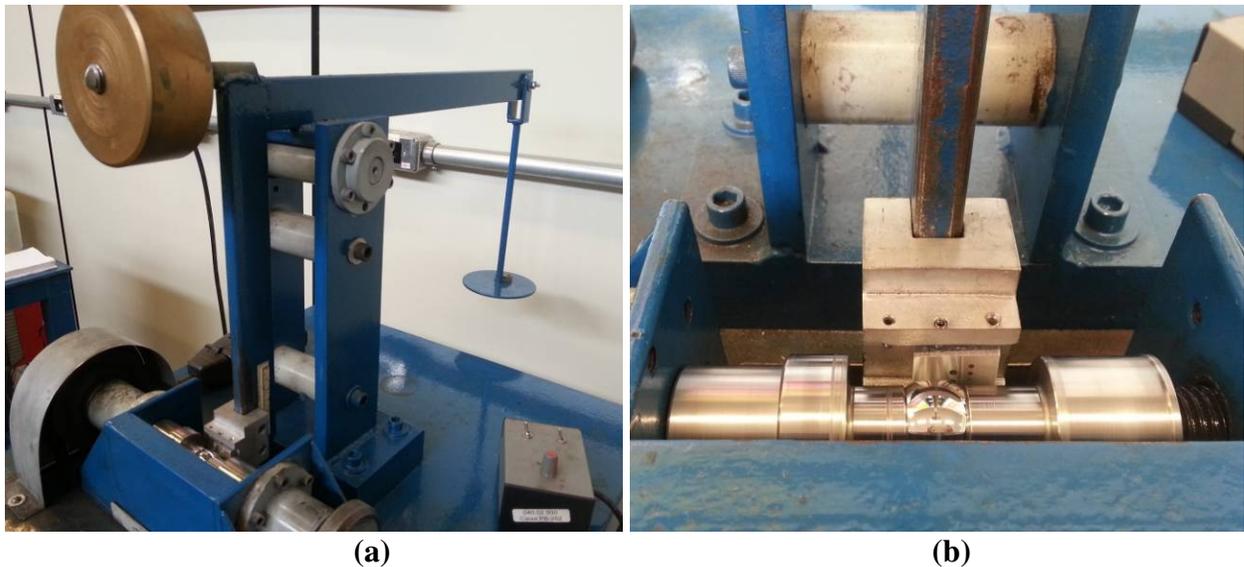


Figura 3.18. Equipamento utilizado na avaliação da resistência ao desgaste das ligas estudadas (a) Estrutura física do equipamento e (b) Detalhe da amostra durante realização do experimento.

Para a realização do ensaio, as amostras são fixadas a um porta-amostra, a cada mudança de tempo de experimento a amostra é limpa e realinhada para uma nova posição de ensaio. A esfera fixa deve ser rotacionada em, aproximadamente, 30° para evitar que o próximo tempo de ensaio seja prejudicado pela marca na esfera do ensaio anterior. Contudo, essa esfera deve ser usada apenas para três ensaios consecutivos, evitando a sobreposição da trilha de desgaste. A limpeza deve ser realizada com álcool etílico a cada mudança de tempo de ensaio, evitando qualquer influência nos resultados.

As amostras retangulares para os ensaios de desgaste foram retiradas dos lingotes na seção transversal ao fluxo de extração de calor, como foi apresentado na Figura 3.14(d) com dimensões (5 X 15 X 20) mm (espessura, largura e comprimento, respectivamente), sendo desta forma os ensaios realizados em uma superfície de parâmetros microestruturais conhecidos para posterior correlação. Devido às diferenças microestruturais apresentadas entre as ligas estudadas, houve a necessidade de se realizarem avaliações de regiões específicas para cada liga. Portanto, as posições de retirada de amostras ao longo dos lingotes solidificados variam de liga para liga, podendo evidentemente coincidir. Tais posições são citadas no capítulo de resultados e discussões para cada liga apresentada.

O volume de desgaste é calculado a partir da calota resultante do ensaio, observada na Figura 3.19, onde se verifica a região de desgaste na qual são realizadas quatro medições do diâmetro. A partir da obtenção do valor da média do diâmetro, faz-se o cálculo do volume de desgaste pela Equação 3.1, onde d é o diâmetro da calota e R é o raio da esfera.

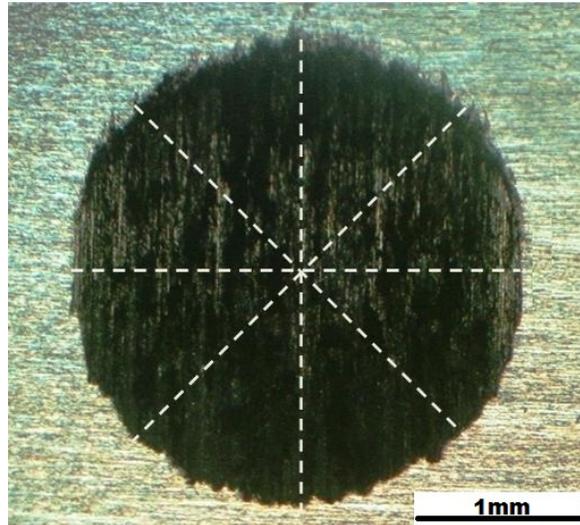


Figura 3.19. Calota produzida em um ensaio de desgaste de micro-abrasão por esfera rotativa fixa.

$$V = \frac{\pi d^4}{64 R} \quad (3.1)$$

As esferas utilizadas nos ensaios foram de aço AISI 52100 (usadas para rolamento) com dureza de 850 HV, diâmetro 25,4 mm. A carga utilizada foi de 0,2 N, rotação de 260 RPM e tempos de ensaio de: 10, 20, 30 e 40 minutos, de onde se calculam suas respectivas distâncias de deslizamentos de: 207, 414, 622 e 830 m. Não foi utilizada nenhuma solução abrasiva ou lubrificante, pois elementos interfaciais poderiam prejudicar a interpretação dos resultados concernentes à resposta da microestrutura com relação à resistência ao desgaste, visto que as ligas dos sistemas estudados são conhecidas como autolubrificantes.

3.2.8. Ensaio de Corrosão

Como para o ensaio de desgaste, os ensaios de corrosão foram realizados nas mesmas amostras extraídas a partir da base refrigerada ao longo do comprimento dos lingotes, e em sua seção transversal, a fim, novamente, de estabelecer correlação entre a resistência à corrosão e a microestrutura formada. Os ensaios realizados para avaliar a resistência à corrosão das ligas foram ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e Polarização (extrapolação de Tafel), em amostras das ligas: Pb-3,5% Sb, Al-2% Bi, Al-1,2% Pb e Al-5,5% In solidificadas unidirecionalmente em regime de fluxo de calor transitório. As posições de onde as amostras foram retiradas são apresentadas na Figura 3.20.

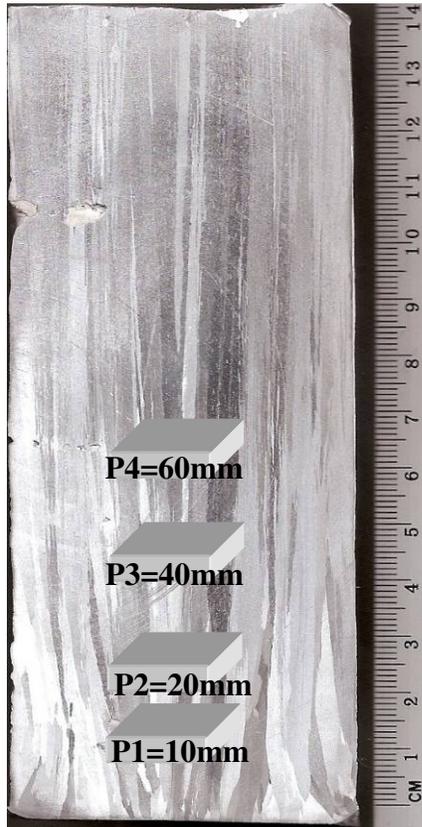


Figura 3.20. Ilustração de retirada de amostras em posições de interesse para a realização dos ensaios de corrosão, liga Al-2,5% Pb.

A imagem da Figura 3.20 é uma imagem ilustrativa, pois devido às diferenças microestruturais apresentadas entre as ligas estudadas houve a necessidade de realizarem

avaliações de regiões específicas para cada liga. Portanto, as posições de retirada de amostras ao longo dos lingotes solidificados variam de liga para liga, podendo evidentemente coincidir. Tais posições são citadas no capítulo de resultados e discussões para cada liga apresentada.

Para os ensaios de impedância foi utilizado um potenciostato/galvanostato EG&G Princeton Applied Research 273A, em conjunto com um analisador de frequência *Lock-in* PAR 5210, controlado pelo programa PowerSine (PAR). As amostras foram posicionadas na abertura da célula eletroquímica de vidro de modo que somente uma superfície circular de 1cm^2 tivesse contato com o eletrólito. Nos testes de impedância, utilizou-se de uma amplitude ajustada em 10 mV em relação ao potencial de circuito aberto, com sinal AC, pico-a-pico com seis pontos por década em uma faixa de frequências de 100 mHz a 100 kHz. Foi utilizada uma solução de 0,5 M de cloreto de sódio (NaCl) a 25°C para os testes realizados com as amostras de ligas de alumínio. Porém, para os ensaios pertinentes à liga Pb-3,5% Sb, foi utilizada uma solução 0,5 M de ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 25°C .

As amostras foram lixadas com lixa de SiC com a granulometria 2.500 *mesh* e lavadas em água destilada com posterior secagem ao ar, instantes antes do começo do ensaio. Os registros dos ensaios começaram com 30 minutos de atraso, tempo necessário para a amostra alcançar condição de estado estacionário. A Figura 3.21 apresenta o arranjo esquemático do ensaio de corrosão.

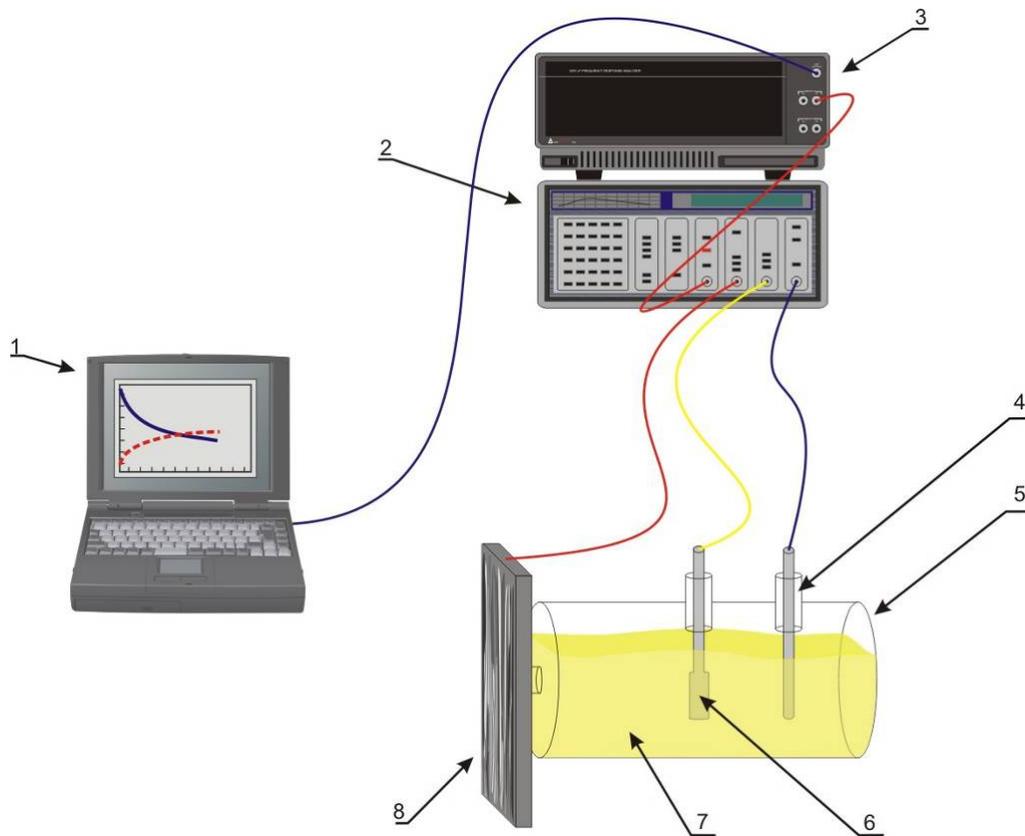


Figura 3.21. Arranjo esquemático para levantamento de curvas de polarização: 1. Sistema de aquisição dos dados; 2. Analisador de frequência; 3. Potenciostato; 4. Eletrodo de referência (calomelano); 5. Célula eletroquímica de vidro pirex; 6. Contra-eletrólito (platina); 7. Eletrólito; 8. Eletrodo de trabalho (amostra) (Rosa, 2007).

Nos testes de polarização, utilizaram-se o mesmo potenciostato e mesmos componentes (eletrodos e eletrólitos), sendo realizados na sequência do ensaio de EIE. As curvas foram determinadas com uma taxa de varredura de 0,2 mV/s de -250 mV (SCE) para $+250$ mV (SCE) em relação ao potencial de circuito aberto. Usando um sistema de aquisição automático, controlado pelo programa PowerSine(PAR), foram traçadas as curvas do potencial de polarização, que são expressas em função da densidade de corrente e do potencial de eletrodo. Pelo método de extrapolação de Tafel, pode-se estimar a taxa (i_{corr}) e o potencial de corrosão (E_{corr}).

Como já mencionado anteriormente, a resistência à corrosão das ligas foram avaliadas a partir da realização de ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) gerando

como resultado curvas de Bode, Bode fase e Nyquist. Estas por sua vez, a fim de proporcionar apoio quantitativo para os resultados experimentais, foram analisadas por circuitos equivalentes de forma semelhante a relatado em estudos anteriores (Pan et al., 1996; Mansfeld e Kendig, 1998; Gudic et al., 2002; Cremasco et al., 2008; Osório et al., 2008a, 2008b; Osório et al., 2009; Osório et al., 2009a, 2009b; Osório et al., 2010a, 2010b; Osório et al., 2011a, 2011b, 2012c). Os parâmetros de impedância obtidos pelo software ZView são apresentados em tabelas, bem como a qualidade do ajuste avaliada por valores de qui-quadrado (χ^2) (Osório et al., 2008; Osório et al., 2009a, 2009b; Osório et al., 2010a, 2010b e Osório et al., 2011).

Nos circuitos, os termos de R representam elementos do resistor e os termos ZCPE representam os elementos de fase constante (CPE – *Constant of Phase Element*). O CPE é usado para descrever as reações diversas na interface amostra/eletrólito em nível microscópico. Assim, sua impedância ZCPE pode ser descrita por $Z_{CPE} = [Q (j\omega)^n]^{-1}$, onde Q leva em conta uma combinação das propriedades relacionadas tanto com a superfície, quanto com a eletroatividade de espécies; $j\omega$ é a variável complexa para oscilação senoidal com $\omega = 2\pi f$ e o parâmetro “n” sendo o expoente de CPE. Essa variável “n” pode assumir valores entre -1 e +1, sendo que quando próximo de 1, equivale a características de um capacitor. Quando próximo de 0,5, indica difusão e, conseqüentemente, CPE representa um componente de difusão de Warburg (Gudic et al, 2010). Quando assume valores próximos a zero, a constante CPE representa uma resistência e, quando perto de -1, representa uma indutância. O parâmetro “n” também correlaciona-se com os ângulos de fase e a distribuição não uniforme da corrente, como resultado de rugosidade ou defeitos da superfície examinada.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Variáveis Térmicas de Solidificação

O desenvolvimento deste trabalho, com foco em relações entre fatores paramétricos da microestrutura de solidificação e propriedades de aplicação, está baseado em três vertentes principais: 1) surgimento de λ_3 em uma liga Pb-3,5% Sb; 2) resistência ao desgaste de ligas Al-Bi, Al-Pb e Al-In; 3) resistência à corrosão de ligas Pb-3,5% Sb, Al-Bi, Al-Pb e Al-In. Apenas três ligas foram solidificadas unidirecionalmente e caracterizadas sob ponto de vista térmico e microestrutural neste trabalho (Pb-3,5% Sb, Al-3,2% Bi e Al-2,5% Pb), onde para cada liga solidificada foram obtidos os mapeamentos de temperaturas considerando-se termopares posicionados ao longo do comprimento dos lingotes, através dos quais foram determinadas experimentalmente: velocidades de resfriamento (V); taxas de resfriamento (\dot{T}) e gradientes térmicos de solidificação (G). O estudo desenvolvido com as demais ligas (Al-2% Bi, Al-1,2% Pb e Al-5,5% In) neste trabalho quanto às resistências ao desgaste e a corrosão, foram realizados a partir de amostras previamente obtidas em trabalho experimental de solidificação dentro do nosso grupo de pesquisas por Silva (2011).

4.1.1 Curvas de Resfriamento

a) Liga Pb-Sb

As curvas de resfriamento experimentais para os seis termopares inseridos no lingote durante a solidificação em dispositivo de solidificação vertical ascendente para a liga Pb-3,5% Sb, podem ser visualizadas na Figura 4.1.

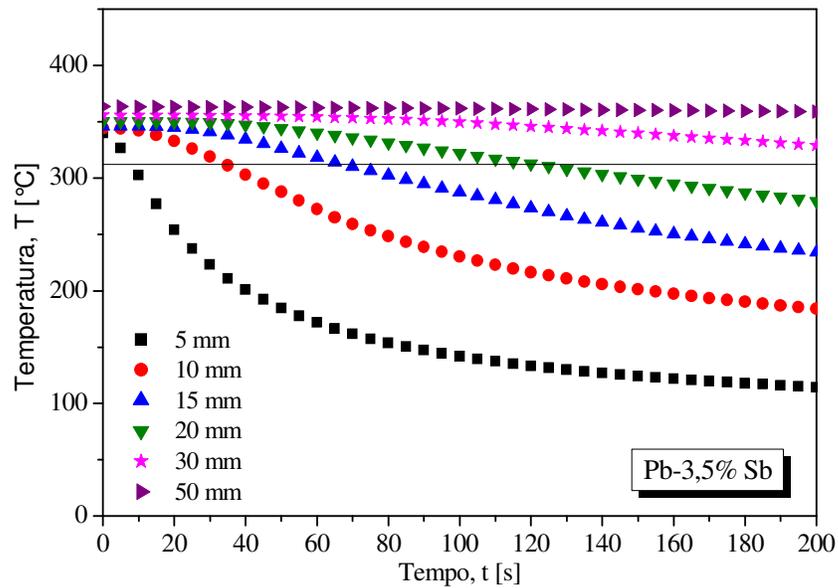


Figura 4.1. Curvas de resfriamento correspondentes aos termopares posicionados no interior da lingoteira, para a liga Pb-3,5% Sb, solidificada na forma vertical ascendente.

b) Liga Al-Bi

A Figura 4.2 apresenta os perfis térmicos monitorados durante o experimento com a liga monotética Al-3,2% Bi.

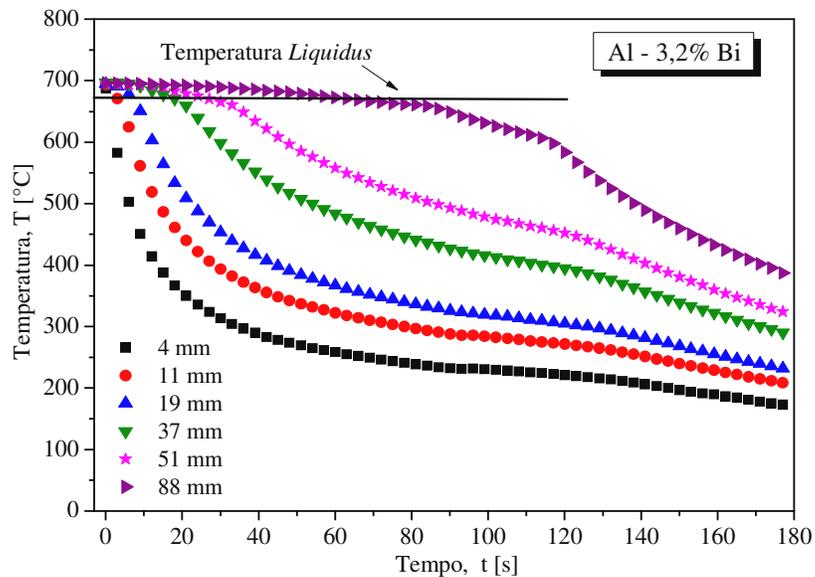


Figura 4.2. Curvas de resfriamento correspondentes aos termopares posicionados no interior da lingoteira, para a liga Al-3,2% Bi, solidificada na forma vertical ascendente.

c) Liga Al-Pb

A Figura 4.3 apresenta os perfis térmicos monitorados durante o experimento com a liga hipermonotética Al-2,5% Pb.

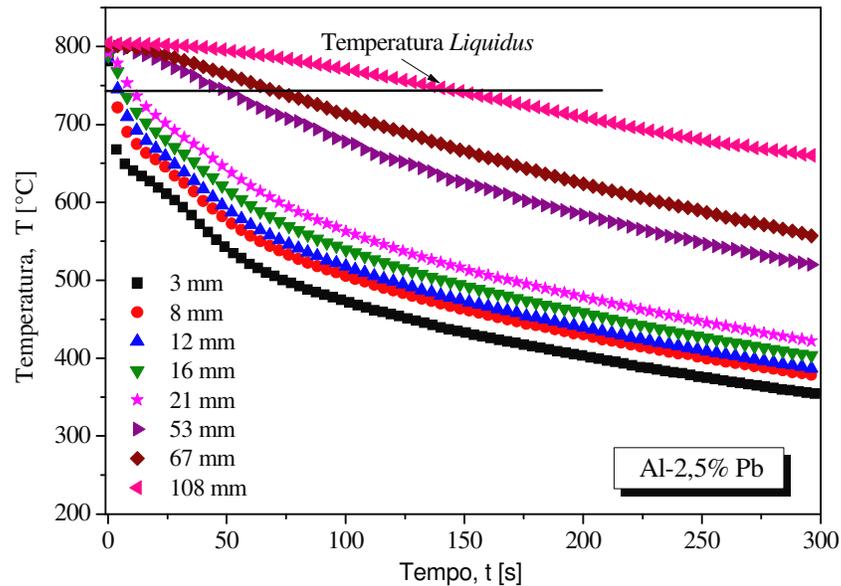


Figura 4.3. Curvas de resfriamento correspondentes aos termopares posicionados no interior da lingoteira, para a liga Al-2,5% Pb, solidificada na forma unidirecional vertical ascendente.

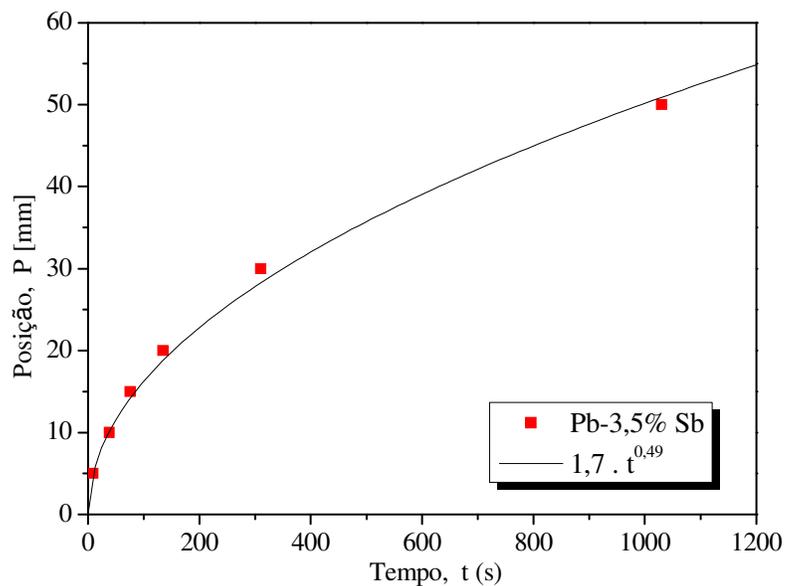
4.1.2. Determinação das Velocidades, Taxas de Resfriamento e Gradientes de Temperaturas.

As leituras dos termopares foram utilizadas para gerar gráficos de posição no lingote a partir da interface metal/molde em função do tempo correspondente. A determinação das variáveis deu-se em duas etapas: em um primeiro momento foi feita a coleta dos dados da solidificação onde os termopares enviam as informações ao dispositivo conectado a um computador que transforma a leitura de dados em um arquivo de bloco de notas tabelado em pares ordenados, tempo e temperatura (t, T), para cada termopar, gerando gráficos de temperatura em função do tempo, mostrado nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3. Posteriormente, foram realizados cálculos das variáveis térmicas de solidificação (Velocidade, Taxa e Gradiente térmico) por meio de um programa computacional em linguagem de programação C++ criado pelo grupo de

pesquisas em solidificação da Unicamp, GPS, de acordo com os procedimentos detalhados em Materiais e Metodologia Experimental.

a) Liga Pb-Sb

As Figuras 4.4 (a) e (b), 4.5 e 4.6 mostram os gráficos do tempo de passagem da isoterma *liquidus* (t_L) e velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L), taxa de resfriamento e gradiente de temperatura, respectivamente, em função do da posição ao longo do comprimento do lingote para a liga Pb-3,5% Sb. Também pode-se observar as curvas de ajustes dos valores experimentais obtidas e as funções do tipo potência geradas e apresentadas nos gráficos.



(a)

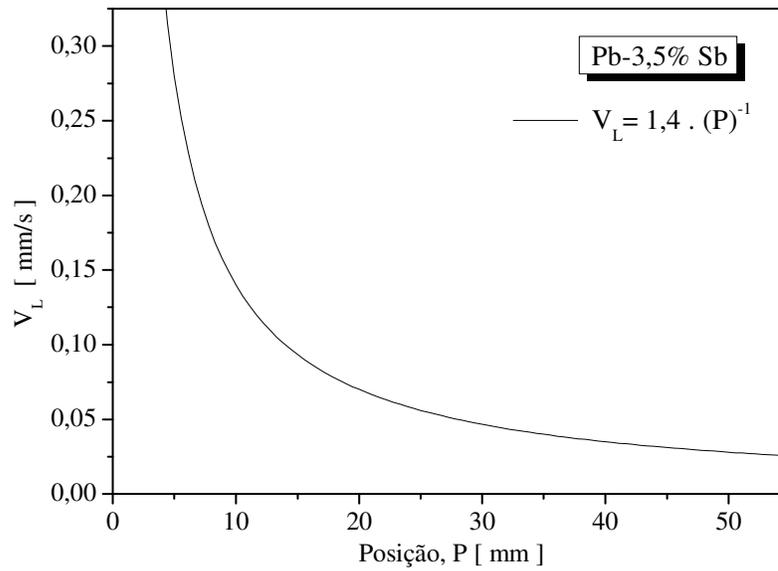


Figura 4.4. (a) tempo de passagem da isoterma *liquidus* (t_L) e (b) velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* em função da posição a partir da interface metal/molde para a liga hipoeutética Pb-3,5% Sb solidificada no dispositivo unidirecional vertical ascendente.

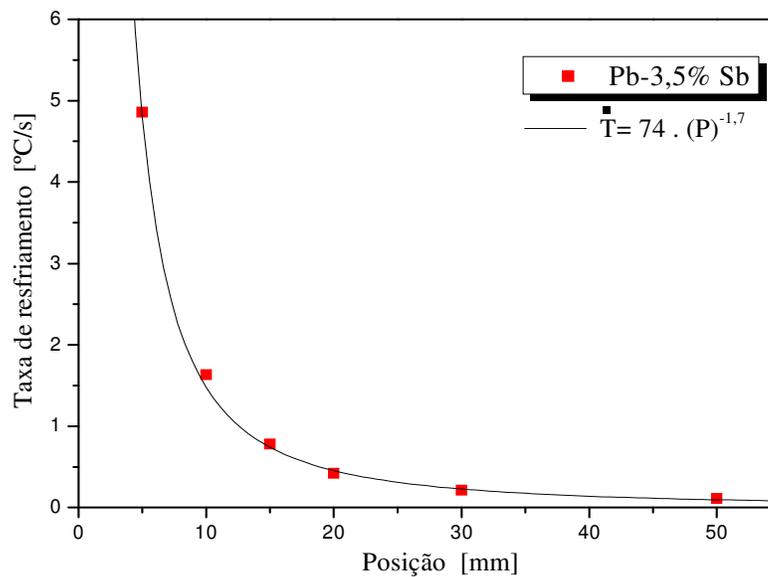


Figura 4.5. Taxa de resfriamento à frente da isoterma *liquidus* experimental em função da posição a partir da interface metal/molde para a liga hipoeutética Pb-3,5% Sb solidificada no dispositivo unidirecional vertical ascendente.

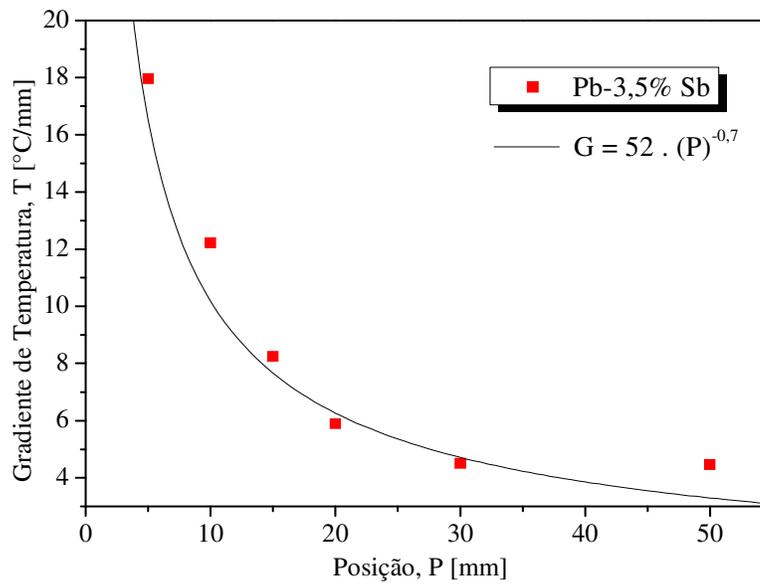
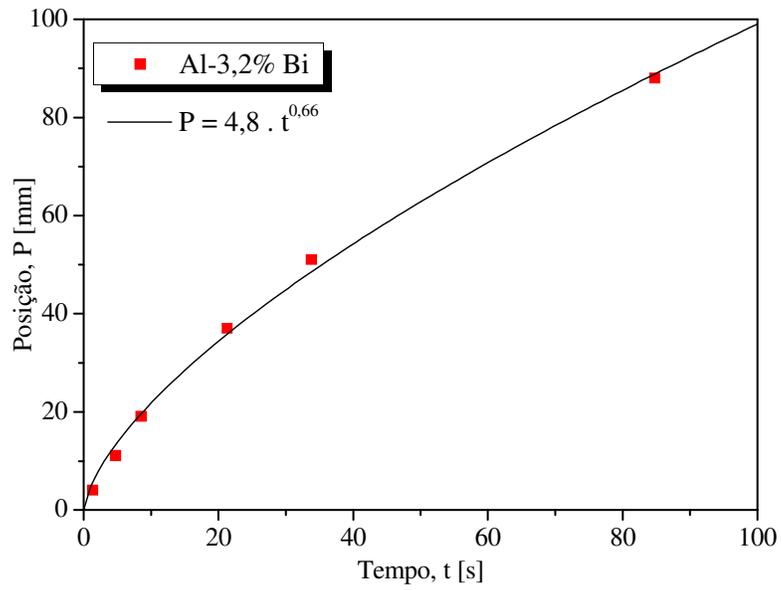


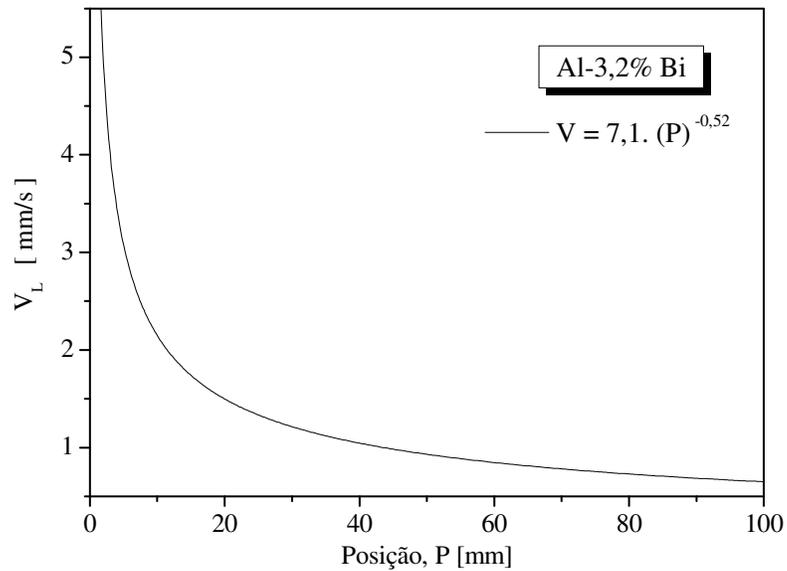
Figura 4.6. Gradiente de temperatura à frente da isoterma *liquidus* em função da posição a partir da interface metal/molde para a liga hipoeutética Pb-3,5% Sb solidificada no dispositivo unidirecional vertical ascendente.

b) Liga Al-Bi

As Figuras 4.7 (a) e (b), 4.8 e 4.9 mostram os gráficos do tempo de passagem da isoterma *liquidus* (t_L) e velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L), taxa de resfriamento e gradiente de temperatura, respectivamente, em função da posição ao longo do comprimento do lingote para a liga Al-3,2% Bi. Também pode-se observar as curvas de ajustes dos valores experimentais obtidas e as funções do tipo potência geradas e apresentadas nos gráficos.



(a)



(b)

Figura 4.7. (a) tempo de passagem da isoterma *liquidus* (t_L) e (b) velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* em função a partir da posição da interface metal/molde para a liga monotética Al-3,2% Bi solidificada no dispositivo unidirecional vertical ascendente.

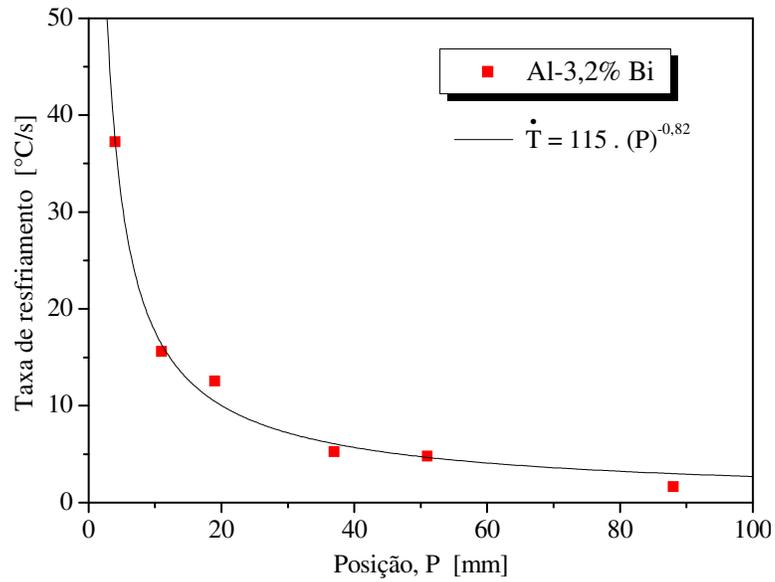


Figura 4.8. Taxa de resfriamento à frente da isoterma *liquidus* experimental em função da posição a partir da interface metal/molde para a liga monotética Al-3,2% Bi solidificada no dispositivo unidirecional vertical ascendente.

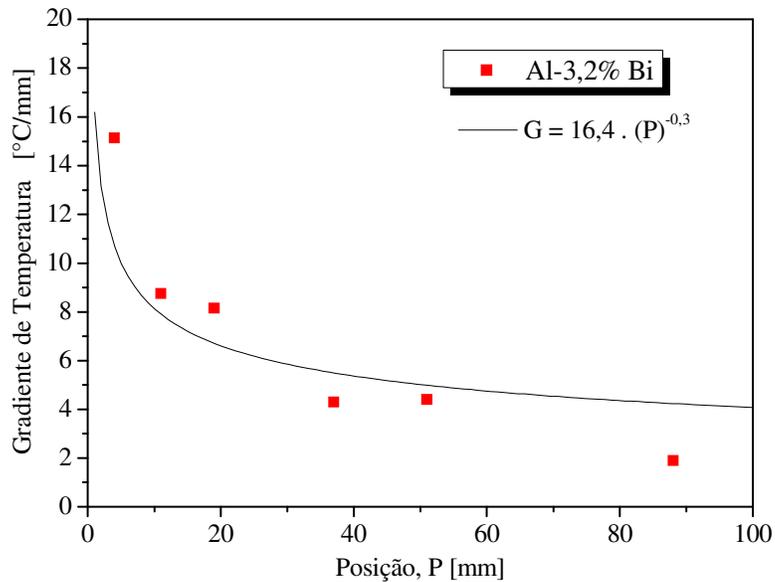
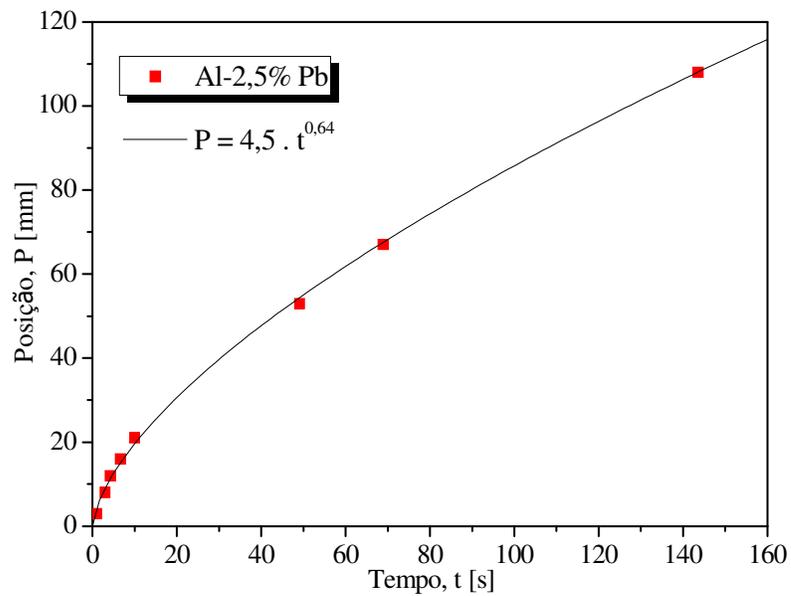


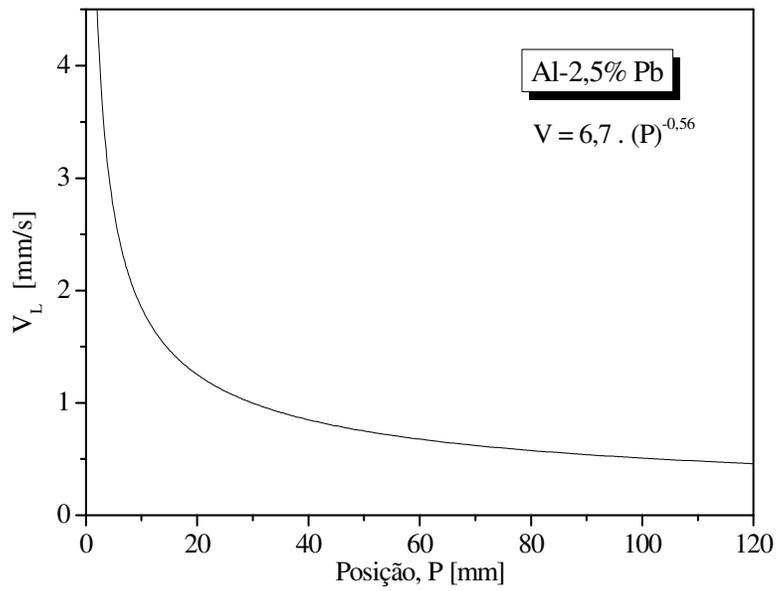
Figura 4.9. Gradiente de temperatura à frente da isoterma *liquidus* em função da posição a partir da interface metal/molde para a liga monotética Al-3,2% Bi solidificada no dispositivo unidirecional vertical ascendente.

c) Ligas Al-Pb

As Figuras 4.10 (a) e (b), 4.11 e 4.12 mostram os gráficos do tempo de passagem da isoterma *liquidus* (t_L) e velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L), taxa de resfriamento e gradiente de temperatura, respectivamente, em função da posição ao longo do comprimento do lingote para a liga Al-2,5% Pb. Também pode-se observar as curvas de ajustes dos valores experimentais obtidas e as funções do tipo potência geradas e apresentadas nos gráficos.



(a)



(b)

Figura 4.10. (a) tempo de passagem da isoterma *liquidus* (t_L) e (b) velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* em função da posição a partir da interface metal/molde para a liga hipermonotética Al-2,5% Pb solidificada no dispositivo unidirecional vertical ascendente.

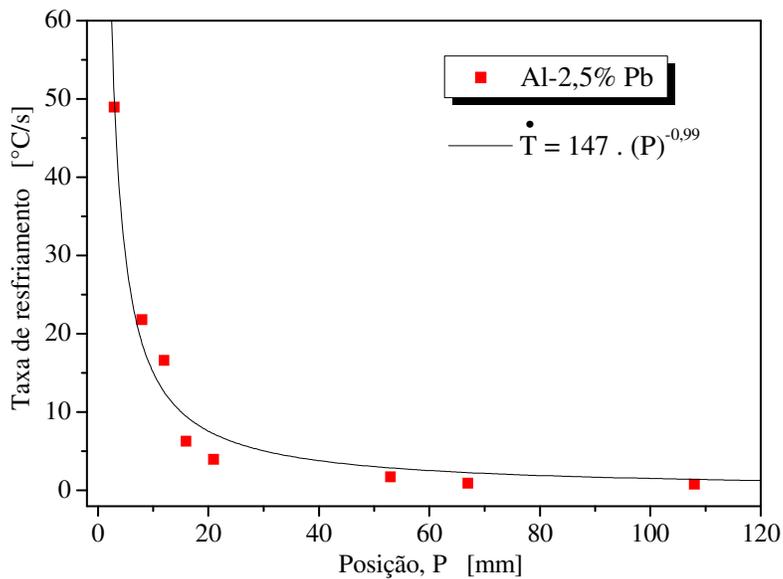


Figura 4.11. Taxa de resfriamento à frente da isoterma *liquidus* experimental em função da posição a partir da interface metal/molde para a liga hipermonotética Al-2,5% Pb solidificada no dispositivo unidirecional vertical ascendente.

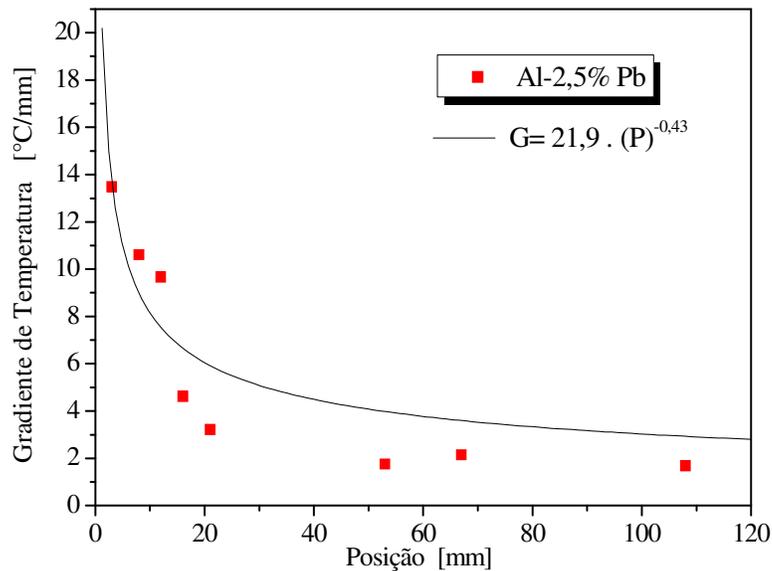


Figura 4.12. Gradiente de temperatura à frente da isoterma *liquidus* em função da posição a partir da interface metal/molde para a liga hipermonotética Al-2,5% Pb solidificada no dispositivo unidirecional vertical ascendente.

4.2. Macroestruturas e Microestruturas das Ligas

As Figuras 4.13, 4.15 e 4.16 apresentam as macroestruturas e microestruturas obtidas após análise metalográfica das ligas: hipoeutética Pb-3,5% Sb, monotética Al-3,2% Bi e hipermonotética Al-2,5% Pb (solidificadas em dispositivo vertical ascendente). Observando-se as macroestruturas das ligas, nota-se que o crescimento colunar prevalece ao longo do comprimento dos lingotes. As microestruturas também são mostradas em imagens obtidas pela técnica de microscopia óptica, que se referem a diferentes posições a partir da superfície de resfriamento. Desta forma pode-se avaliar o efeito da variação das variáveis térmicas de solidificação, ao longo do comprimento do lingote, sobre a macroestrutura e microestrutura resultantes.

Sabe-se que no processo de solidificação a utilização de um molde refrigerado a água impõe elevadas taxas de resfriamento próximas da superfície metal/molde e cria um perfil que diminui ao longo do comprimento do lingote, devido ao aumento da resistência térmica formada pela evolução da camada solidificada (Rocha, 2003). Essa influência reflete-se em arranjos

microestruturais mais refinados / menores, quanto mais próximos da base de resfriamento e mais grosseiros, em posições mais afastadas da base, em direção ao topo do lingote.

De acordo com Ratke (2005), as morfologias observadas nas Figuras 4.15 e 4.16 (partículas esféricas de bismuto (*droplets*), partículas esféricas e fibras de chumbo - incluindo transição de morfologia, respectivamente), podem ser explicadas pela competição entre o crescimento da fase minoritária e o avanço da fase sólida. Ela determina se fibras irão prevalecer ou partículas aparecerão. Se a frente de solidificação se move mais rápido do que o crescimento das partículas, a frente que avança irá incorporar as partículas. Se a frente de solidificação se move mais lentamente que o crescimento destas, fibras podem se formar.

a) Liga Pb-3,5% Sb

As microestruturas da liga Pb-3,5% Sb são mostradas na Figura 4.13 (a) e (b). Nos sentidos transversais e longitudinais à extração de calor, respectivamente, apresentam-se microestruturas dendríticas, como observadas nas imagens das seções transversais: na posição 10 mm do lingote ocorre a formação apenas de braços dendríticos primários e secundários; a partir da posição 30 mm do lingote é possível observar a presença, mesmo que discreta, de braços dendríticos terciários e, na posição, 50 mm do lingote essa estrutura está muito mais presente.

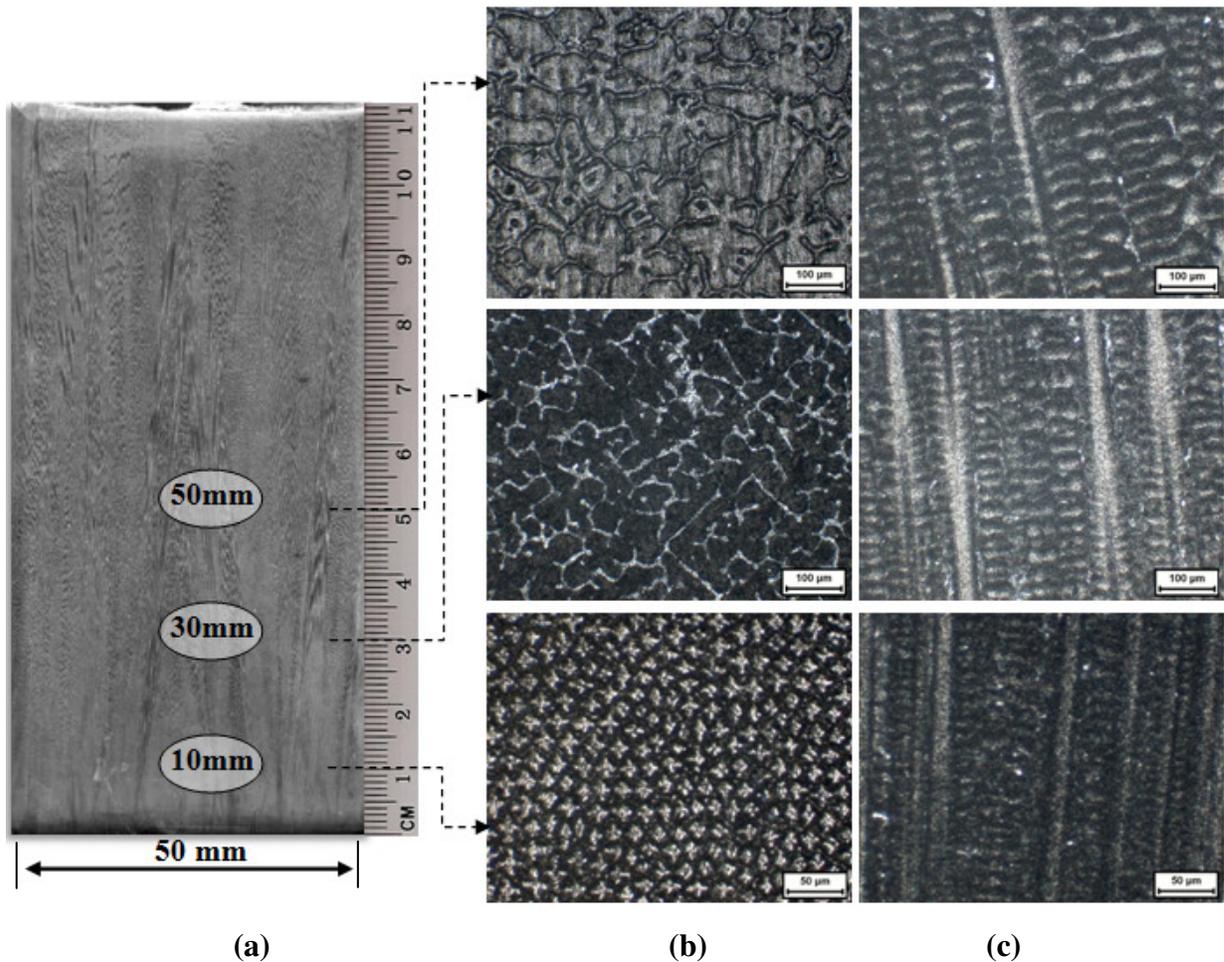


Figura 4.13. (a) Macroestrutura, (b) microestruturas transversais e (c) microestruturas longitudinais da liga Pb-3,5% Sb solidificada no dispositivo vertical ascendente.

Uma análise da macrossegregação ao longo do lingote da liga hipoeutética Pb-3,5% Sb solidificado em dispositivo vertical ascendente, evidencia a influência da macrossegregação normal de soluto nos espaçamentos terciários, comparando a posição relativa dos pontos experimentais médios de composição analisados como uma função da posição ao longo do comprimento do lingote, como mostrado na Figura 4.14.

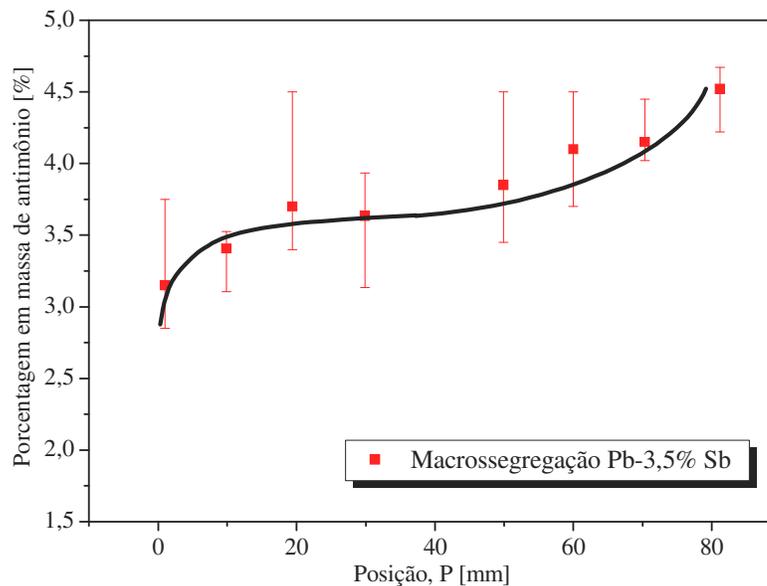


Figura 4.14. Perfil de macrossegregação da liga Pb-3,5% Sb ao longo do comprimento do lingote solidificado no dispositivo vertical ascendente.

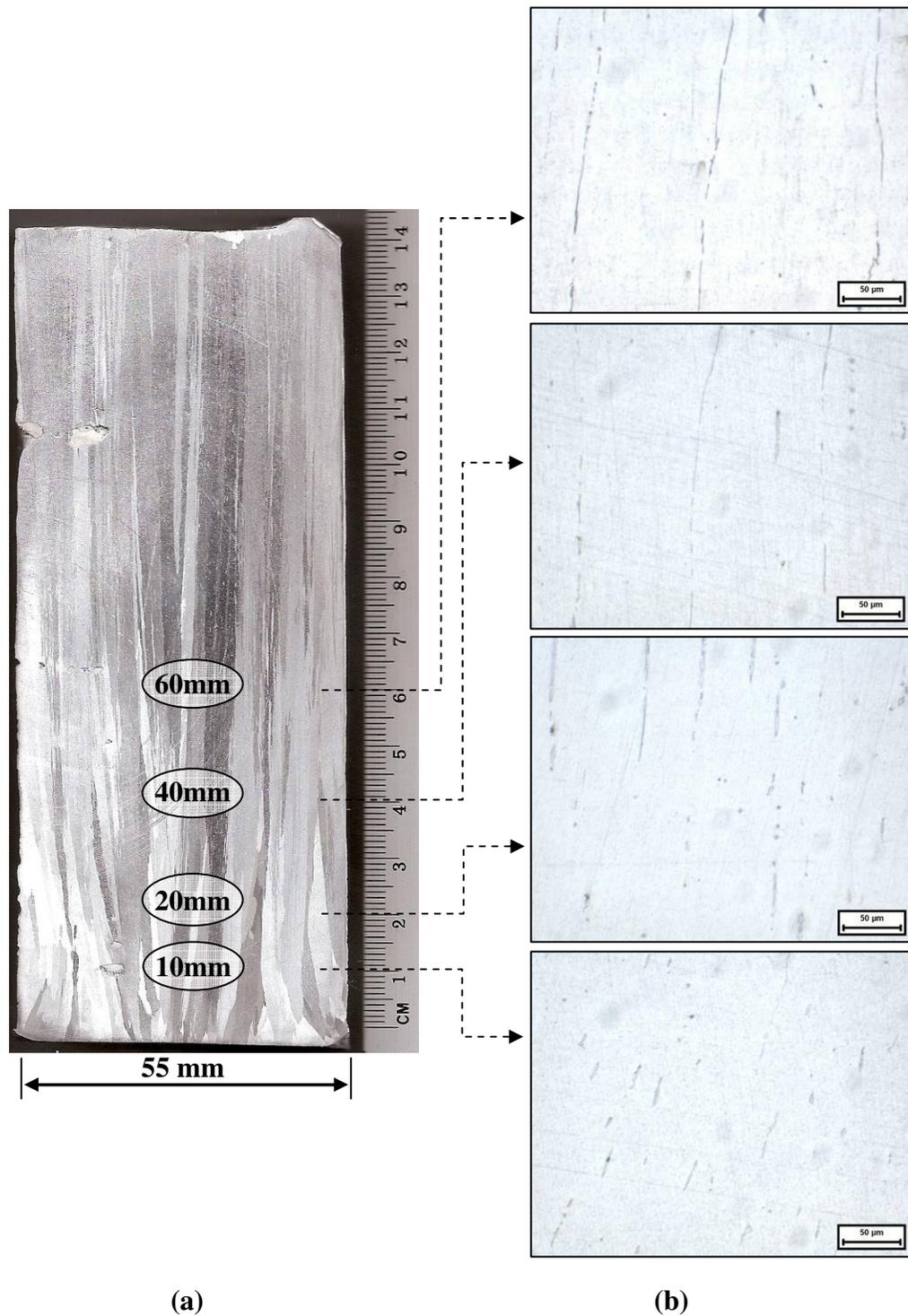
Supõe-se que o teor de Sb associado à taxa de resfriamento local afeta o desenvolvimento de braços dendríticos terciários. Velocidades de resfriamento mais elevadas associadas com menor teor de antimônio (inferior a 3,5% Sb), típicos das posições iniciais ao longo do comprimento do lingote (até 25 mm a partir da superfície refrigerada) proporcionam uma microestrutura dendrítica, caracterizada apenas por braços dendríticos primários e secundários. No entanto, para as posições em que o teor de antimônio é próximo ou ligeiramente superior ao da composição nominal, já se observa a presença de braços dendríticos terciários. Perfis similares de macrossegregação normal também são relatados para ligas diluídas Pb-0,85% Sb e para ligas concentradas Pb-6,6% Sb (Osório et al., 2008).

b) Liga Al-3,2% Bi



(a) Macroestrutura, (b) microestruturas longitudinais da liga Al-3,2% Bi solidificada no dispositivo vertical ascendente.

c) Liga Al-2,5% Pb

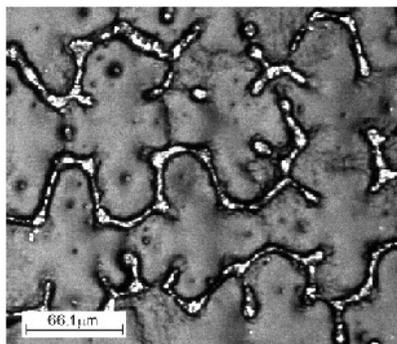


(a) Macroestrutura, (b) microestruturas longitudinais da liga Al-2,5% Pb solidificada no dispositivo vertical ascendente.

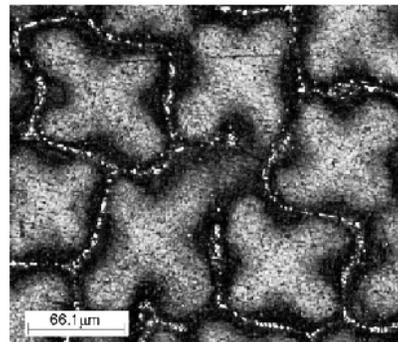
4.3. Correlações entre Variáveis Térmicas de Solidificação e Parâmetros Microestruturais

4.3.1. Liga Pb-Sb: Surgimento de λ_3 na liga Pb-3,5% Sb

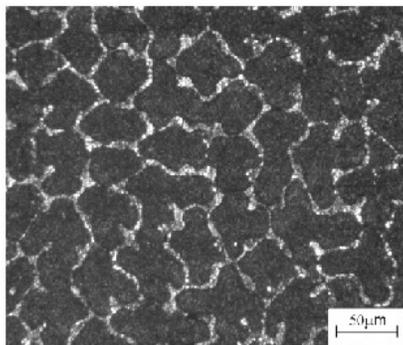
Na Figura 4.17 são mostradas microestruturas típicas de solidificação em seções transversais de lingotes de ligas do sistema Pb-Sb, dentre as quais se encontram microestruturas de ligas estudadas por Rosa (2007), que analisa os arranjos microestruturais das ligas Pb- (3,0 - 4,0 - 4,7 e 6,6)% Sb correlacionando-as com variáveis térmicas, bem como imagens da liga desenvolvida e estudada neste trabalho, liga Pb-3,5% Sb. As microestruturas foram observadas a partir da base de extração de calor ao longo do lingote de cada liga, para determinação do ponto em que os braços dendríticos terciários começam a surgir a partir dos ramos dendríticos secundários. Para a liga de composição Pb-3% Sb, apenas são observados λ_1 ao longo de todo o lingote, enquanto que λ_3 é encontrado a partir da base do lingote até a região superior nas ligas Pb-4,0; 4,7 e 6,6% Sb. No caso da liga Pb-3,5% Sb, é possível identificar a posição na qual os braços dendríticos terciários começam a desenvolver a partir dos ramos dendríticos secundários.



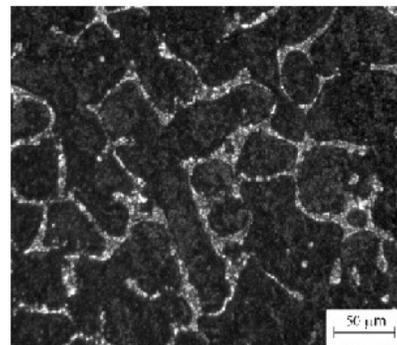
Pb-3% Sb
P = 30 mm
 $\lambda_1 = 90,3 \mu\text{m}$
 $\dot{T} = 1,2 \text{ }^\circ\text{C/s}$



Pb-3% Sb
P = 70 mm
 $\lambda_1 = 139,5 \mu\text{m}$
 $\dot{T} = 0,3 \text{ }^\circ\text{C/s}$



Pb-3,5% Sb
P = 20 mm
 $\lambda_1 = 69,5 \mu\text{m}$
 $\dot{T} = 0,4 \text{ }^\circ\text{C/s}$



Pb-3,5% Sb
P = 30 mm
 $\lambda_3 = 34,0 \mu\text{m}$
 $\dot{T} = 0,2 \text{ }^\circ\text{C/s}$

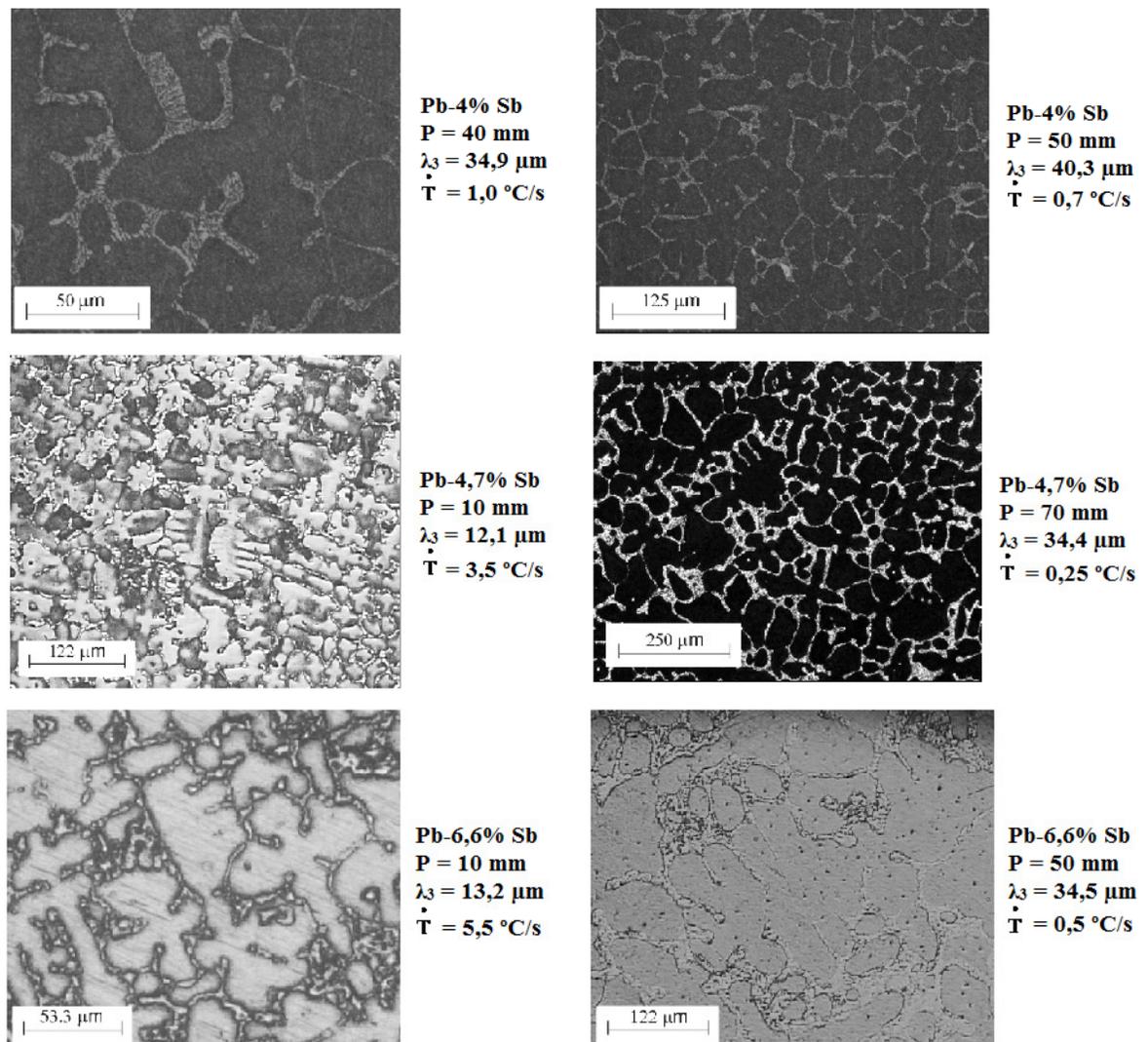


Figura 4.17. Microestruturas ao longo do comprimento dos lingotes de ligas Pb-Sb, solidificadas em dispositivo vertical ascendente.

O espaçamento terciário foi então medido em amostras ao longo do comprimento do lingote para permitir uma correlação entre estes espaçamentos microestruturais e variáveis térmicas de solidificação, sendo representados como uma função da taxa de resfriamento e do tempo local de solidificação nas Figuras 4.18 e 4.19, respectivamente. Os espaçamentos médios, juntamente com os valores mínimos e máximos medidos são, também, apresentados com as linhas que representam o ajuste de uma função aos pontos experimentais. Pode ser verificado que leis de potência com expoentes -0,55 e 0,55 caracterizam a variação de espaçamento terciário

com a taxa de resfriamento e tempo local de solidificação, respectivamente, para todas as ligas do sistema Pb-Sb estudadas neste e em trabalho anterior realizado por Rosa (2007).

O expoente -0,55, encontrado no presente estudo, é o mesmo relatado para o crescimento dendrítico primário e terciário de ligas Sn-Pb, Al-Cu e Al-Si (Sá et al., 2004; Rosa et al., 2006c) solidificadas em condições transitórias de fluxo de calor. Verifica-se que, apesar do fato de os braços terciários se desenvolverem a partir de ramos secundários, estes têm um caráter de crescimento semelhante ao de espaçamento dendrítico primário.

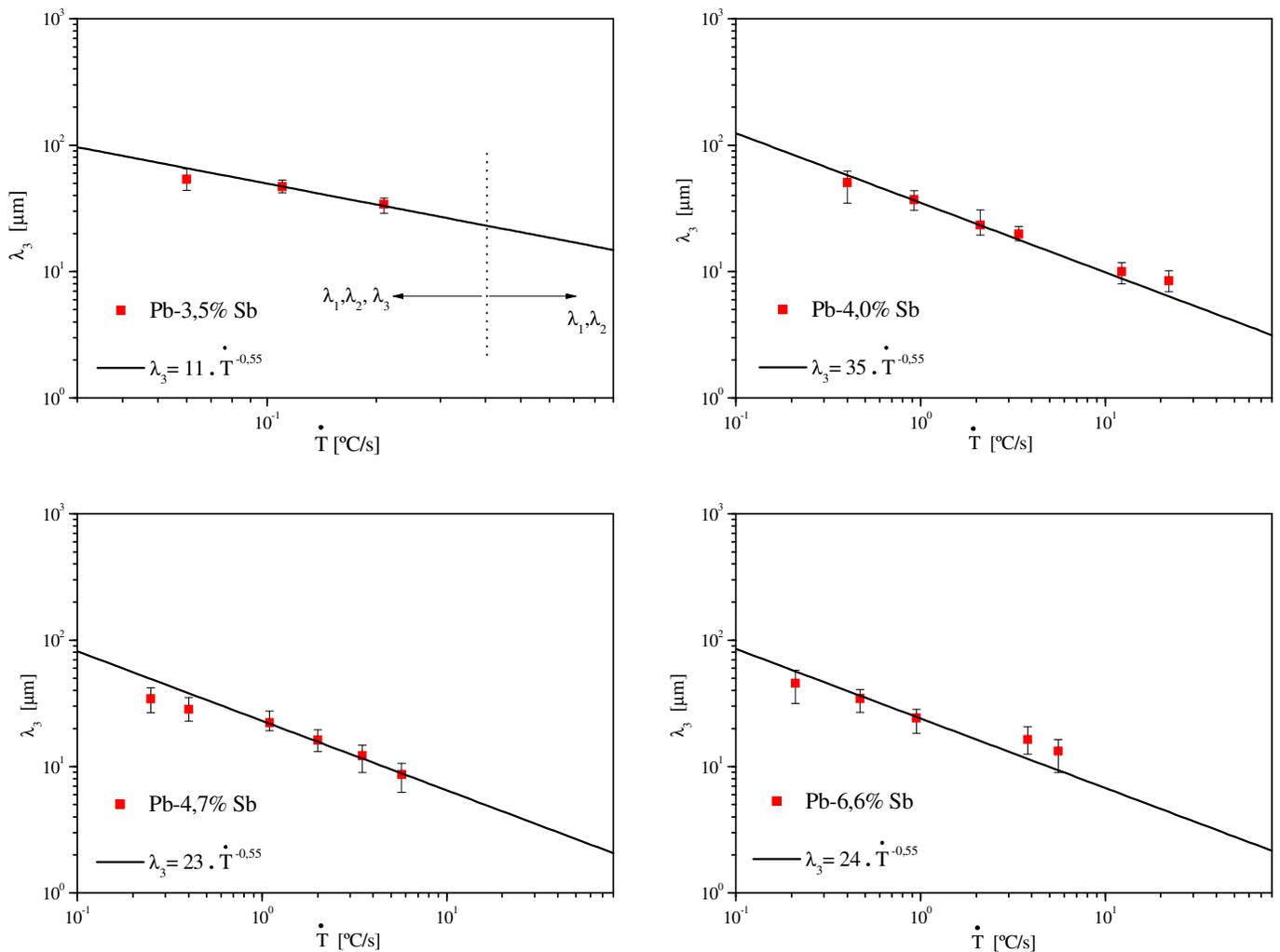


Figura 4.18. Espaços de braços dendríticos terciários como uma função da taxa de resfriamento para as ligas hipoeutéticas Pb-Sb.

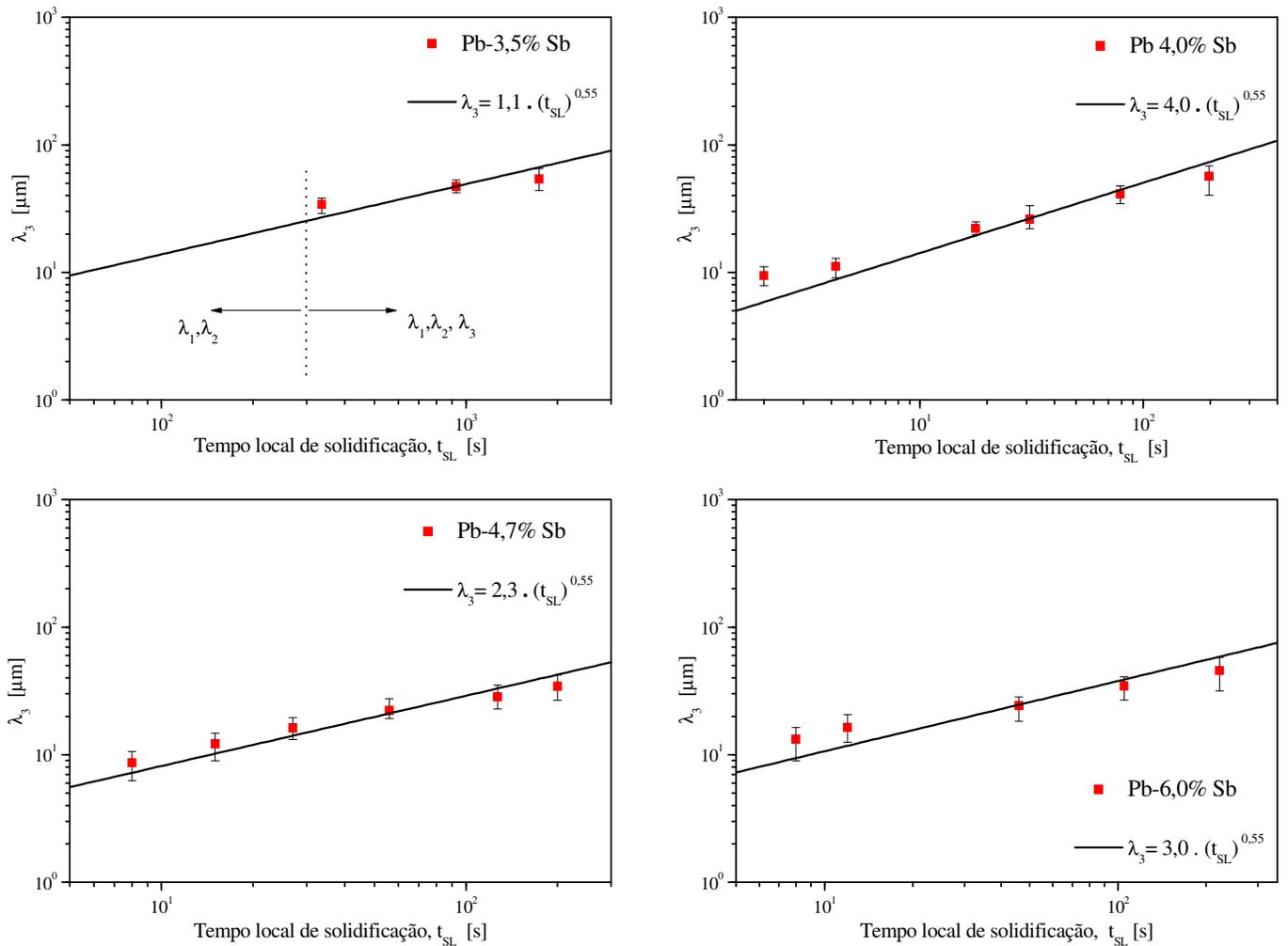


Figura 4.19. Espaçamentos de braços dendríticos terciários como uma função do tempo local de solidificação para as ligas hipoeutéticas Pb-Sb.

A influência da composição inicial da liga (C_0) nos espaçamentos terciários pode ser examinada, comparando a posição relativa dos pontos médios experimentais em função da taxa de resfriamento, como mostrado na Figura 4.21. A composição inicial da liga pode afetar λ_3 , sendo necessárias duas leis experimentais de potência para representar a evolução do λ_3 com a taxa de resfriamento para ligas hipoeutéticas Pb-Sb. A exceção é a liga Pb-3,5% Sb (símbolos quadrados cinzentos na Figura 4.21) para a qual λ_3 exibe uma diminuição quando comparado com os valores experimentais obtidos para as outras ligas Pb-Sb. O mesmo comportamento particular de tal liga, pode ser observado também para o crescimento dos braços dendríticos

primários. Esse comportamento atípico observado para a liga Pb-3,5% Sb pode ser analisado a partir das equações representativas do modelo de Hunt-Lu (1996) para crescimento do espaçamento dendrítico primário, no qual λ_1 é diretamente proporcional ao coeficiente de Gibbs-Thomson e ao coeficiente de partição de soluto (considerados constantes para o espectro de composições hipoeutéticas Pb-Sb) e inversamente proporcional ao intervalo de solidificação (ΔT) das ligas, que varia como mostrado na Figura 4.20. Vê-se que o valor de ΔT para a liga Pb-3,5% Sb ($\Delta T = 54^\circ\text{C}$) é o maior entre as ligas hipoeutéticas. Isso, de acordo com o modelo de Hunt-Lu, reflete-se nos valores de λ_1 . Dada as condições de similaridade no caráter dos crescimentos de λ_1 e λ_3 , acredita-se que o crescimento das ramificações terciárias seja afetado da mesma forma, com valores mínimos ocorrendo para a liga de composição Pb-3,5% Sb.

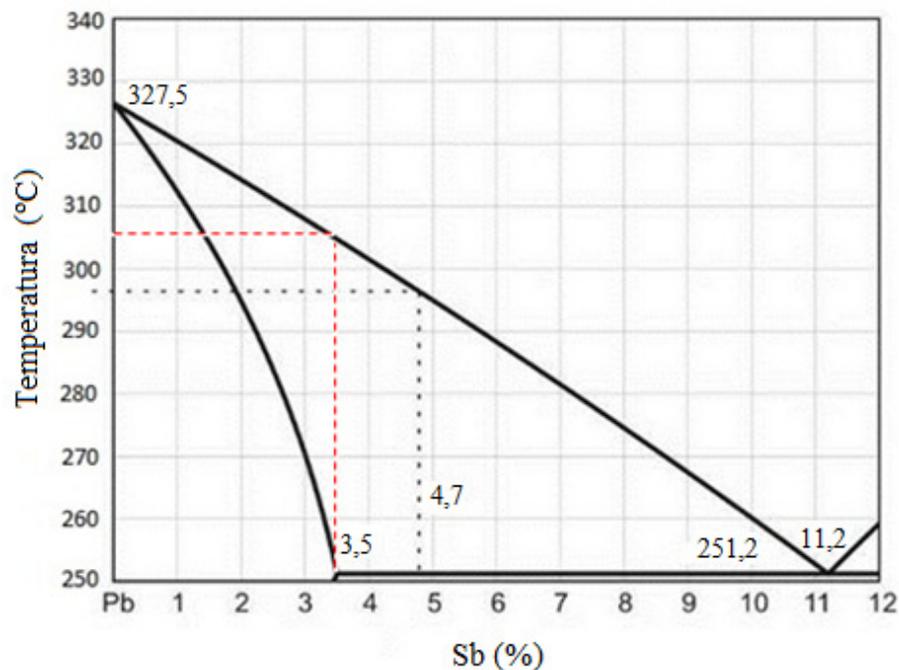


Figura 4.20. Diagrama de fases parcial do sistema Pb-Sb.

Portanto, a Figura 4.21 mostra as leis experimentais sobre a evolução dos espaçamentos de braços dendríticos primários e terciários com a taxa de resfriamento, permitindo uma comparação direta na escala de espaçamentos dendríticos apresentados pelas ligas do sistema Pb-Sb estudadas. Uma proporção de cerca de 3,7 entre as escalas de espaçamentos primários e terciários ($\lambda_1 / \lambda_3 = 3,7$), para uma dada taxa de resfriamento, parece se adequar a todas as ligas hipoeutéticas Pb-Sb avaliadas. Fatores de cerca de 5 são encontrados em outros estudos

experimentais com ligas de Al-Cu solidificadas no sentido ascendente e descendente (Sá et al., 2004; Rosa et al., 2006). Fatores de 12 e 5 são relatados para ligas hipoeutéticas Al-Si solidificadas nos sentidos ascendente e descendente, respectivamente (Spinelli et al., 2005).

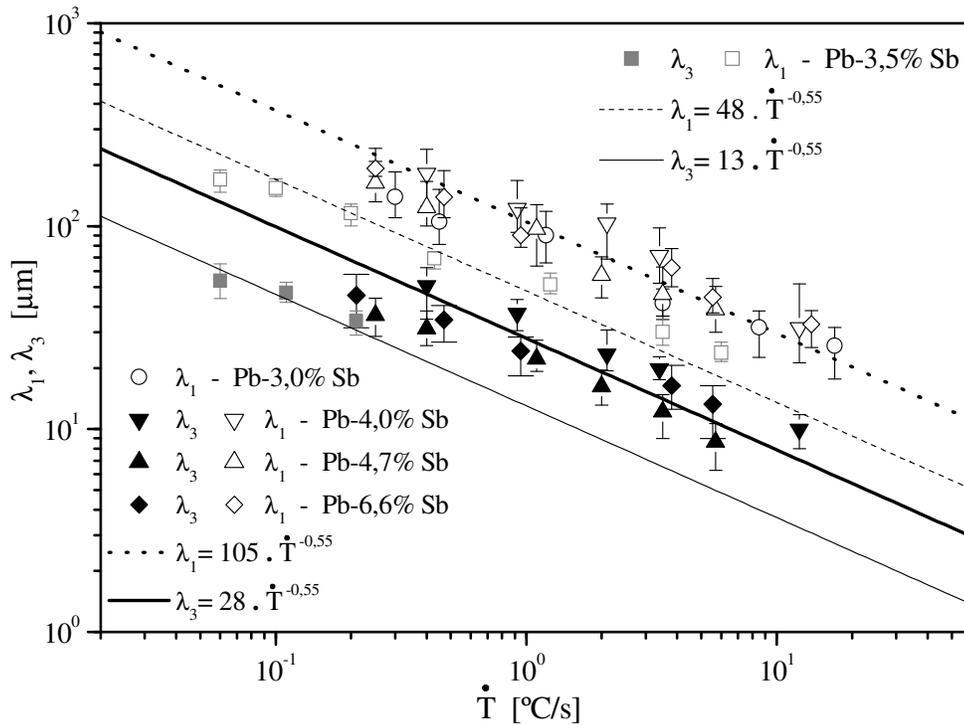
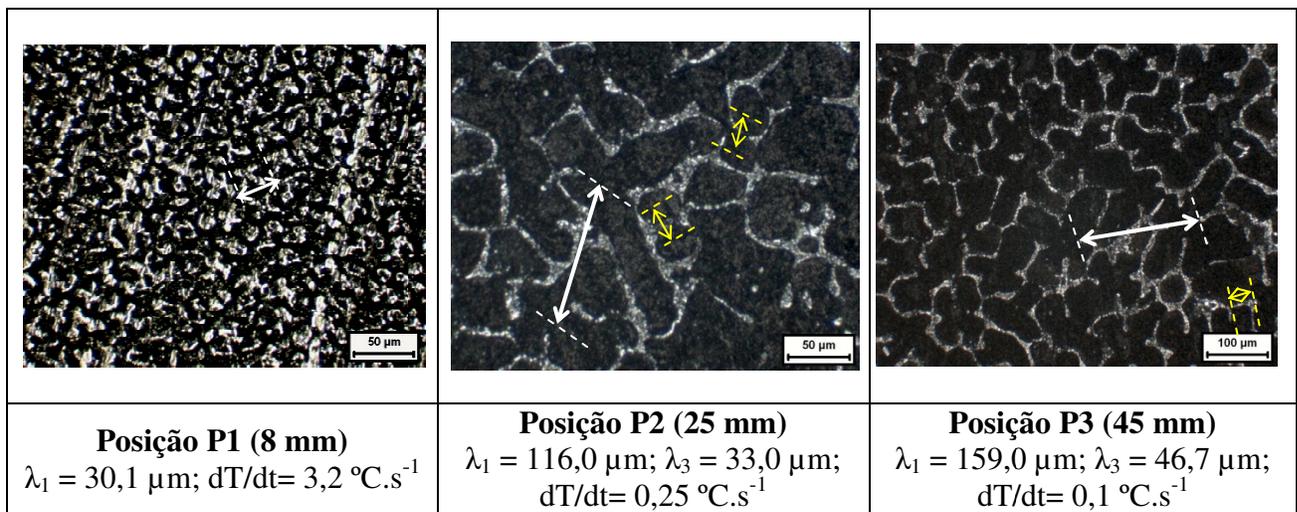
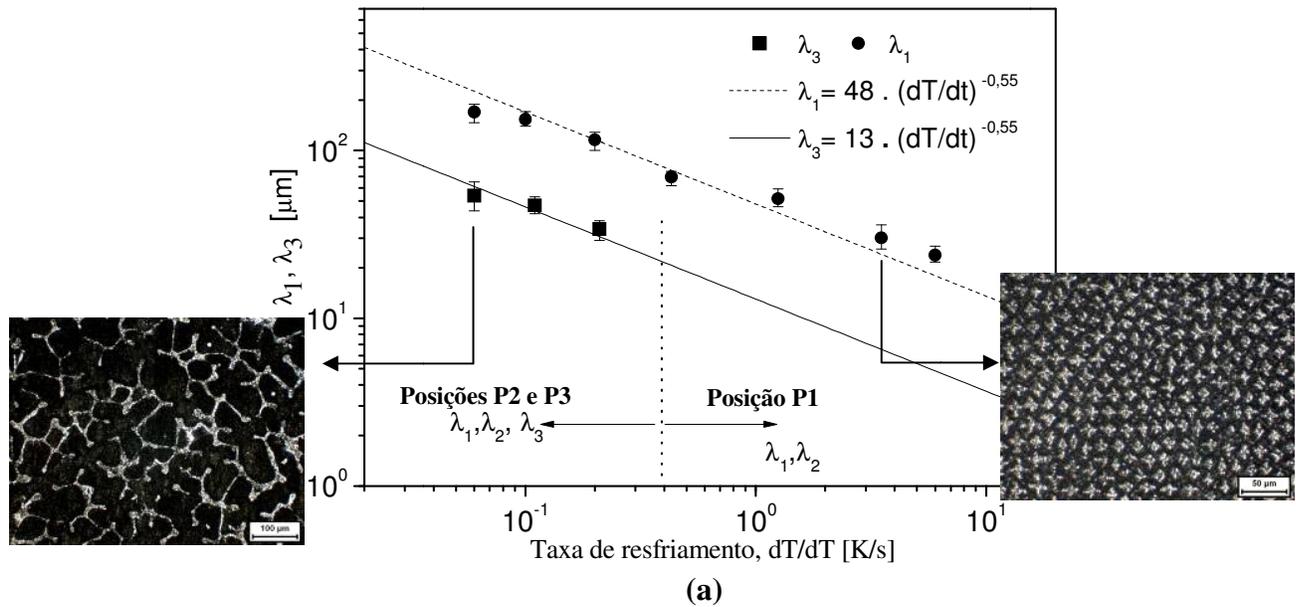


Figura 4.21. Influência do teor de soluto sobre o espaçamento terciário para ligas Pb-Sb e comparação entre as escalas de espaçamentos dendríticos primário (λ_1) e terciário (λ_3).

As microestruturas típicas observadas em seções transversais da liga Pb-3,5% Sb são também mostradas na Figura 4.22, onde a microestrutura de solidificação, consiste em uma matriz dendrítica rica em chumbo (fase- α : solução sólida de antimônio e chumbo) com uma mistura eutética lamelar nas regiões interdendríticas constituída de α , e uma fase- β rica em antimônio (solução sólida de chumbo em antimônio). É mostrada a evolução experimental dos espaçamentos dendríticos (tanto primários, λ_1 , e terciários, λ_3) em função da taxa de resfriamento, onde os pontos são os resultados experimentais e a linha representa uma função de potência ajustada aos pontos experimentais. Medidas de mínimos e máximos dos espaçamentos dendríticos para cada posição são expressos pelas barras de erro. Como esperado, o uso de um molde resfriado a água impõe valores mais elevados de taxas de resfriamento próximo da

superfície metal/molde e um perfil decrescente ao longo do comprimento do lingote. Isto está correlacionado com o aumento da resistência térmica da camada solidificada com a distância a partir da superfície resfriada. Como resultado, a matriz é dendrítica fina próximo da superfície de refrigerada do lingote e mais grosseira longe desta.



(b)

Figura 4.22. (a) Evolução de braços dendríticos primários e terciários em função da taxa de resfriamento e (b) Microestrutura transversal ao longo do lingote fundido da liga Pb-3,5% Sb.

Também é interessante observar na Figura 4.22 (a) que o intervalo experimental de taxas de resfriamento é de seis a cerca de $0,06 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$, mas o crescimento inicial de braços dendríticos terciários ocorre apenas para taxas de resfriamento inferiores a $0,4 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$. Pode-se notar que o espaçamento dendrito terciário, conforme mencionado anteriormente, é cerca de 3,7 vezes menor do que o espaçamento dendrito primário para a faixa de taxas de resfriamento experimentais analisadas.

4.3.2. Ligas Al-Bi

a) Liga Al-2% Bi

O molde refrigerado a água, utilizado na obtenção experimental da liga Al-2% Bi, impõe taxas de resfriamento mais elevadas (de cerca de 9°C/s) próximo da superfície de resfriamento e um perfil decrescente ao longo do comprimento do fundido, até taxas de resfriamento por volta de $0,5^\circ\text{C/s}$ (Silva, et al., 2009a). Menores espaçamentos celulares e partículas de bismuto na forma de glóbulos caracterizam a microestrutura em posições próximas da base refrigerada do lingote e células mais grosseiras próximas ao topo do lingote. Silva et al., (2009b) determinam o espaçamento das células resultantes em função da taxas de resfriamento e mostram, também, que a taxa de resfriamento (dT/dt) pode ser expressa em função da distância (P) a partir da superfície de resfriamento, por uma lei experimental dada por $dT / dt = 38,9 \times P^{-0,84}$.

A dependência da taxa de resfriamento experimental sobre o espaçamento celular (λ_c) da liga Al-2% Bi é apresentada na Figura 4.23, bem como microestruturas típicas (imagens binárias) de amostras da liga na seção longitudinal. A partir das imagens binarizadas são determinados os percentuais médios da matriz rica em alumínio (preto) e partículas de bismuto na forma de glóbulos e contornos das células (regiões brancas). Assim, nas posições 10 e 20 mm os arranjos microestruturais das amostras da liga Al-Bi têm cerca de $7 (\pm 0,85)\%$ e $5 (\pm 0,52)\%$ das suas superfícies formadas por regiões brancas (contornos das células ou partículas de bismuto) respectivamente. Isto é muito útil para determinar as proporções de áreas de ânodo/cátodo, que são de ordem de 1:15 e 1:20, respectivamente, e terão grande importância na justificativa e entendimento dos parâmetros que regem o processo de corrosão desta liga, avaliado neste trabalho.

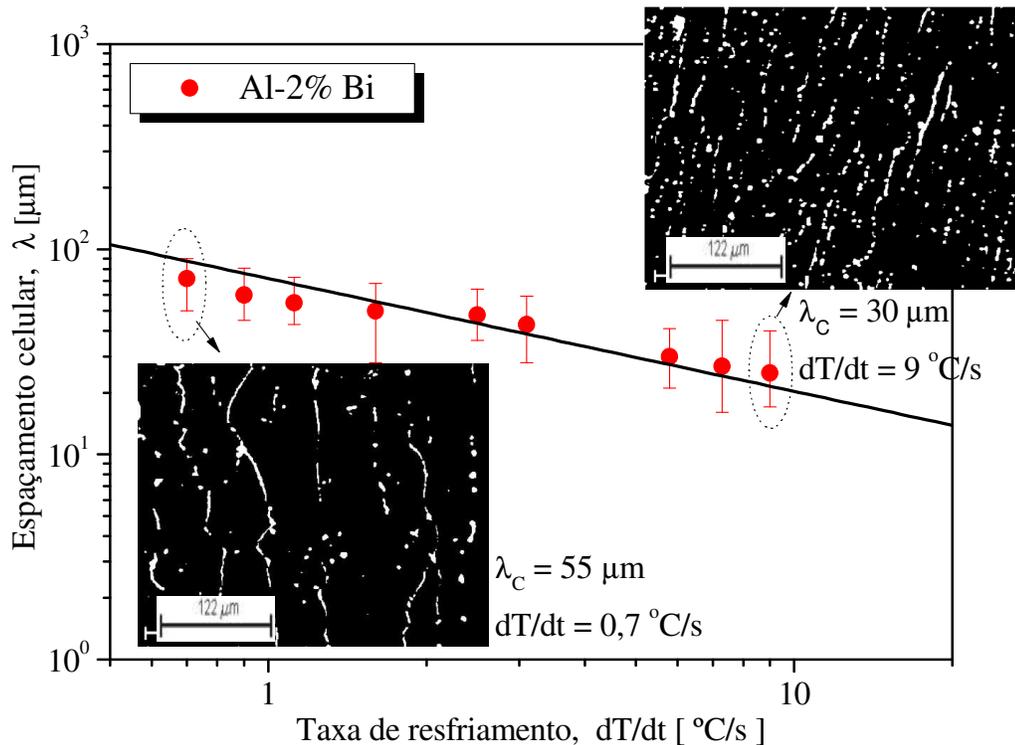


Figura 4.23. Espaçamento celular experimental (λ_c) como função da taxa de resfriamento (dT/dt) ao longo do comprimento do lingote para a liga Al-2% Bi e micrografias longitudinais.

b) Al-3,2% Bi

A microestrutura da liga Al-3,2% Bi caracteriza-se por partículas esféricas de bismuto disseminadas na matriz de alumínio ao longo de todo o comprimento do lingote, sendo caracterizada através de espaçamentos interfásicos, λ . A influência da taxa de resfriamento traduz-se por menores espaçamentos interfásicos e menores partículas de bismuto próximo à base refrigerada e com valores crescentes em direção ao topo do lingote. O gráfico da Figura 4.24 apresenta os valores médios dos espaçamentos interfásicos medidos para a liga monotética Al-3,2% Bi obtida neste trabalho por solidificação em dispositivo vertical ascendente. Pode-se observar que os espaçamentos interfásicos aumentam com a posição (P) a partir da interface metal/câmara para o interior do lingote, sendo a tendência de crescimento representada por uma equação de potência, com expoente positivo.

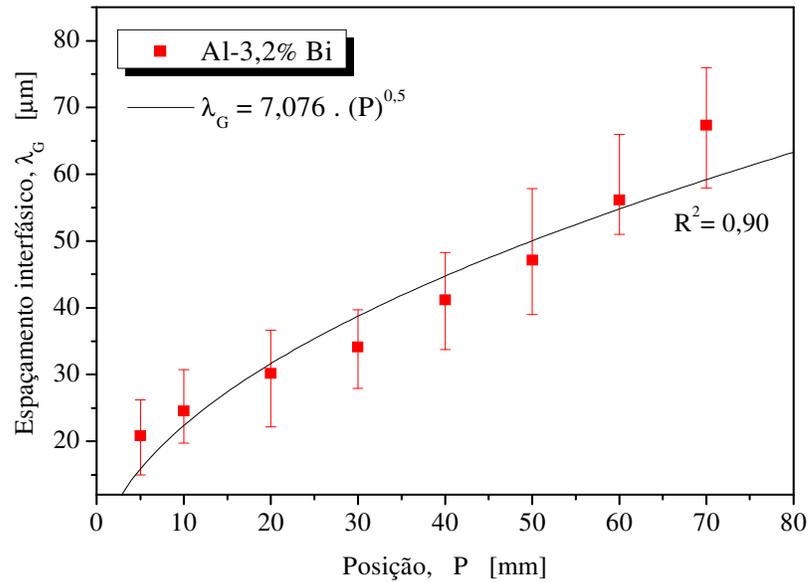


Figura 4.24. Espaçamentos interfásicos em função da posição para a liga Al-3,2% Bi solidificada no dispositivo vertical ascendente.

A Figura 4.25 apresenta valores experimentais dos espaçamentos interfásicos medidos nas microestruturas em função da velocidade de crescimento para a liga estudada. Os pontos representam os resultados experimentais e as linhas representam um ajuste a esses pontos. Os espaçamentos são expressos como uma função potência da velocidade. Além disso, para cada uma das medidas experimentais são apresentados os desvios máximo e mínimo em relação à média e coeficiente de determinação (R^2), que indica o grau de ajuste da reta aos pontos experimentais.

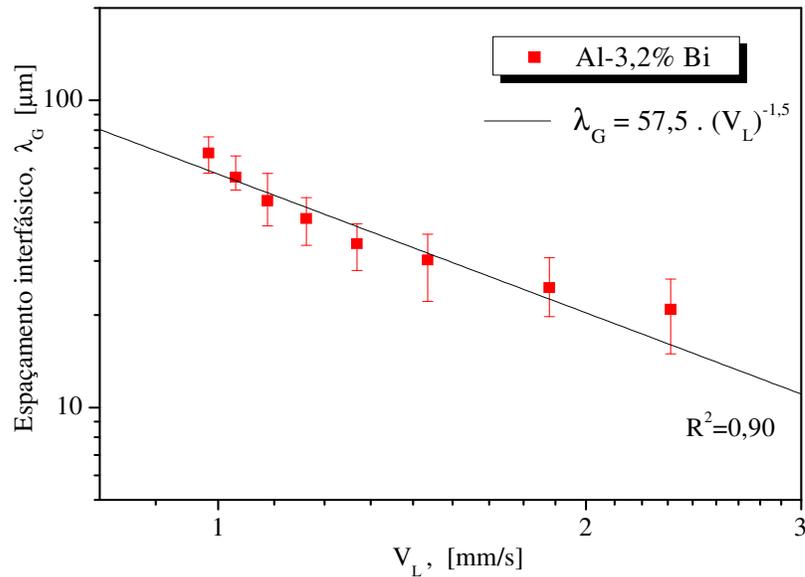


Figura 4.25. Espaçamentos interfásicos em função da velocidade de crescimento para a liga Al-3,2% Bi solidificada no dispositivo vertical ascendente.

A Figura 4.26 apresenta valores experimentais dos espaçamentos interfásicos em função da taxa de resfriamento. Os pontos representam os resultados experimentais e a linha representa o ajuste a esses pontos, com os espaçamentos sendo expressos como uma função potência da taxa. Além disso, para cada uma das medidas experimentais são apresentados os desvios máximo e mínimo em relação à média e coeficiente de determinação (R^2). Na Figura 4.26 também se pode observar nas micrografias que a morfologia da liga é caracterizada por partículas de bismuto disseminadas na matriz de alumínio, e que taxas de resfriamento de cerca de ($9,9^\circ\text{C/s}$ e $4,0^\circ\text{C/s}$) correspondem a espaçamentos interfásicos de $30,2 \mu\text{m}$ e $56,14 \mu\text{m}$, respectivamente, ou seja, para maiores taxas de resfriamento há espaçamentos menores e visivelmente menores tamanhos de partículas de bismuto na forma de glóbulos. Por outro lado, para menores taxas de resfriamento correspondem maiores espaçamentos interfásicos e maiores tamanhos de partículas de bismuto.

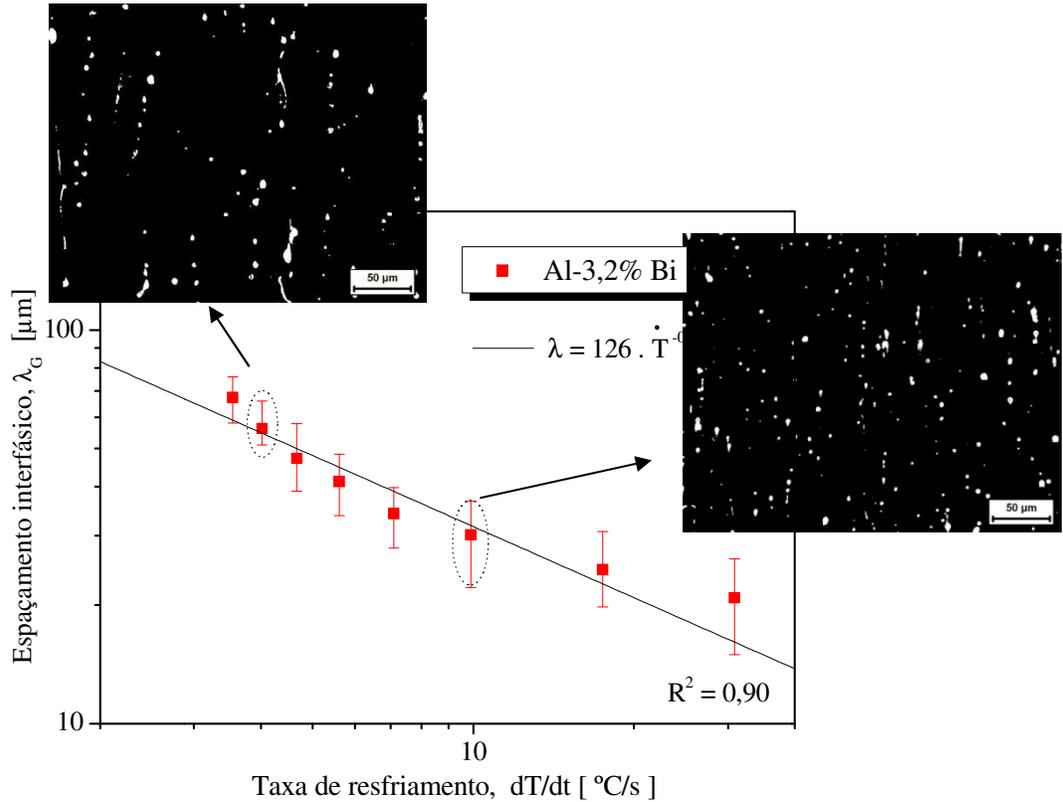


Figura 4.26. Espaçamentos interfásicos em função da taxa de resfriamento para a liga Al-3,2% Bi solidificada no dispositivo vertical ascendente e micrografias das posições 20 e 60 mm, a partir da superfície refrigerada do lingote.

Portanto, as leis experimentais que melhor representam a média dos valores dos espaçamentos interfásicos para a liga Al-3,2% Bi, em função da velocidade de crescimento e da taxa de resfriamento, apresentadas nos gráficos das Figuras 4.23 e 4.24, são: $\lambda = 57,5 \cdot V_L^{-1,5}$ e $\lambda = 126 \cdot \dot{T}^{-0,6}$.

4.3.3. Ligas Al-Pb

a) Al-1,2% Pb

As correlações entre variáveis térmicas de solidificação e parâmetros microestruturais da liga Al-1,2% Pb foram obtidas e apresentadas por Silva et al., (2011). Na Figura 4.27 pode-se notar que partículas de chumbo na forma de glóbulos são observadas na parte inferior do lingote até aproximadamente, 20 mm em relação à base de extração de calor. A partir desta posição a morfologia da microestrutura da liga é predominantemente formada por fibras até o topo do lingote. A dependência do espaçamento interfásico (λ) com a velocidade de crescimento para a liga Al-1,2% Pb e arranjos microestruturais típicos (imagens binarizadas) em amostras da liga, nas posições 10 mm e 40 mm, seção longitudinal são também apresentadas na Figura 4.27.

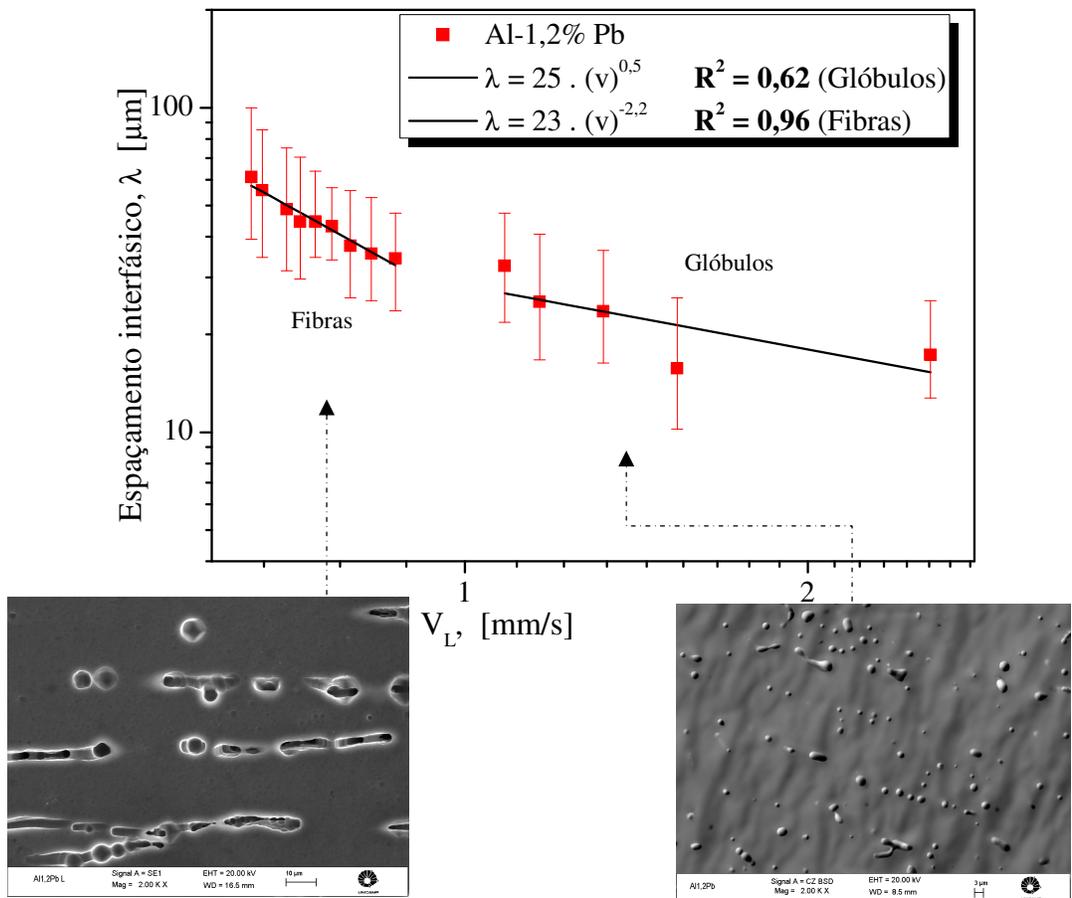


Figura 4.27. Evolução dos espaçamentos interfásicos em função da velocidade de crescimento para a liga monotética Al-1,2% Pb solidificada na forma vertical ascendente, com micrografias da região de glóbulos (10 mm) e região de fibras (40 mm). Adaptado de Silva et al. (2011).

b) Al-2,5% Pb

A Figura 4.28 mostra a correlação do espaçamento interfásico em função da posição no lingote referente à região na qual a microestrutura é formada por partículas de chumbo na forma de fibras dispersas na matriz de alumínio. Pode-se observar que os espaçamentos interfásicos aumentam com a posição (P) a partir da interface de extração de calor, sendo que a tendência de crescimento foi representada por uma equação de potência, com expoente positivo.

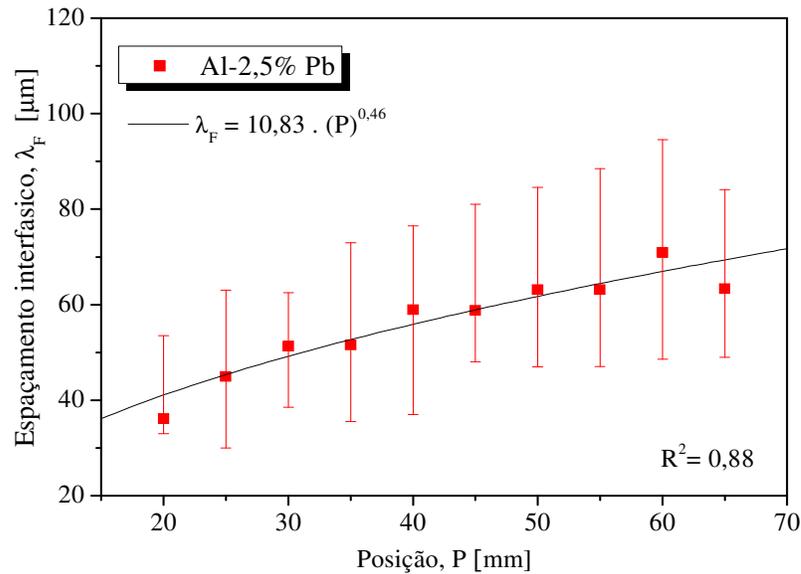


Figura 4.28. Espaçamentos interfásicos em função da posição para a liga Al-2,5% Pb solidificada no dispositivo vertical ascendente.

A Figura 4.29 apresenta os valores experimentais dos espaçamentos interfásicos, medidos nas microestruturas apresentadas anteriormente, em função da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* para a liga estudada. Os pontos representam os resultados experimentais e a linha representa um ajuste a esses pontos, com os espaçamentos sendo expressos como uma função potência da velocidade. Além disso, para cada uma das medidas experimentais são apresentados os desvios máximo e mínimo em relação à média e coeficiente de determinação (R^2), que indica o grau de ajuste da reta aos pontos experimentais.

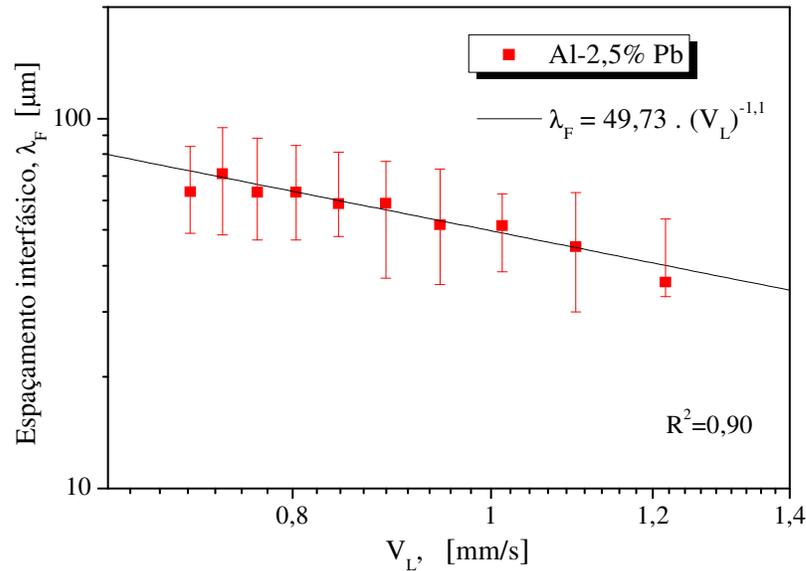


Figura 4.29. Espaçamentos interfásicos em função da velocidade de crescimento para a liga Al-2,5% Pb solidificada no dispositivo vertical ascendente.

A microestrutura da liga Al-2,5% Pb é formada por uma microestrutura mista de partículas de chumbo na forma de glóbulos e fibras, até aproximadamente 15 mm do lingote. Portanto, os espaçamentos interfásicos para microestruturas com predominância de fibras de chumbo, foram medidos a partir de 20mm. Dessa maneira, a correlação λ versus V em relação à liga estudada é representada pelo expoente -1,1, que já foi reportado como expoente representativo da variação do espaçamento celular com a velocidade de crescimento pela primeira vez para ligas diluídas Sn-Pb (Rocha, 2003b), para ligas diluídas Pb-Sb (Rosa et al., 2006b; Rosa, 2007), ligas Al-Fe de composição hipoeutética (Goulart et al., 2008) e ligas Al-Bi (Silva, 2008, 2011).

Na Figura 4.30 é apresentada a correlação do espaçamento interfásico em função da taxa de resfriamento. Os pontos representam os resultados experimentais e a linha representa um ajuste a esses pontos, com os espaçamentos sendo expressos como uma função potência da taxa, com desvios máximo e mínimo em relação à média dos valores experimentais e coeficiente de determinação (R^2), que indica o grau de ajuste da reta aos pontos experimentais. Podem-se observar micrografias para taxas de resfriamento de 7,6°C/s e 2,5°C/s, correspondentes, respectivamente, a espaçamentos interfásicos de 36 μm e 70,9 μm . Para maiores taxas de resfriamento ocorrem menores espaçamentos entre as fibras de chumbo e comprimentos de fibras

visivelmente menores. Por outro lado, para menores taxas de resfriamento encontra-se maior espaçamento interfásico e maior comprimento das fibras de chumbo incorporadas na matriz de alumínio.

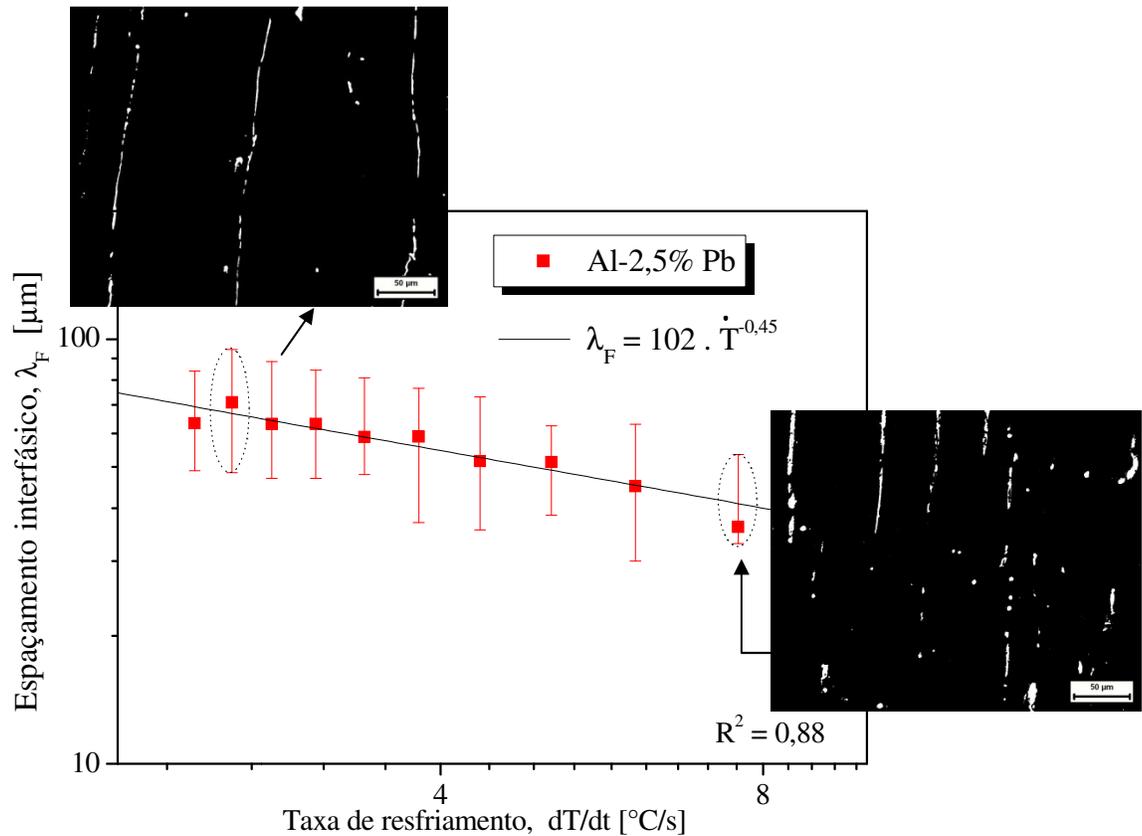


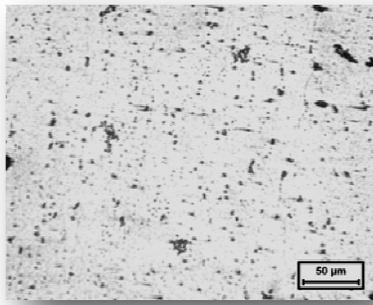
Figura 4.30. Espaços interfásicos em função da taxa de resfriamento para a liga Al-2,5% Pb solidificada no dispositivo vertical ascendente e micrografias das posições 20 e 60 mm a partir da superfície refrigerada do lingote.

Portanto, as leis experimentais que melhor representam a média dos valores dos espaçamentos interfásicos para partículas de chumbo na forma de fibras, em função da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* e da taxa de resfriamento, apresentadas nos gráficos das Figuras 4.29 e 4.30, são: $\lambda = 49,73 \cdot V_L^{-1,1}$ e $\lambda = 102 \cdot \dot{T}^{-0,45}$, respectivamente, para a liga Al-2,5% Pb.

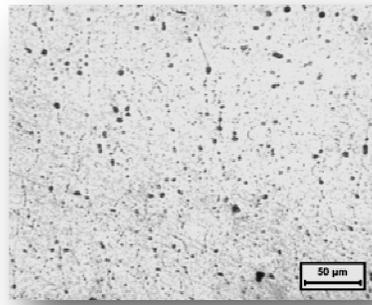
4.3.4. Ligas Al-In

a) Al-5,5% In

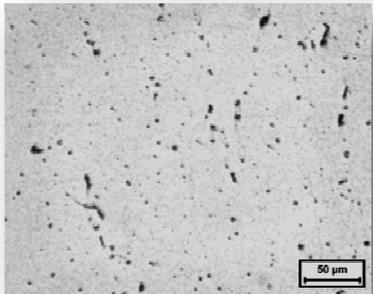
As imagens da Figura 4.31 (a) a (e) mostram microestruturas típicas de amostras da liga Al-5,5% In em cinco posições diferentes do lingote (10, 15, 50, 60 e 70) mm, a partir da superfície refrigerada do lingote. Pode-se notar que desde essa superfície até uma posição (P) de cerca de 40 mm, a microestrutura é caracterizada por uma mistura de células e glóbulos de índio. Para $P > 40$ mm predominam apenas glóbulos de índio. Os espaçamentos celular (λ_c), e interfásico (λ_G) são medidos por Silva (2011) e, neste trabalho, adaptados como mostrado na Figura 4.31 (f).



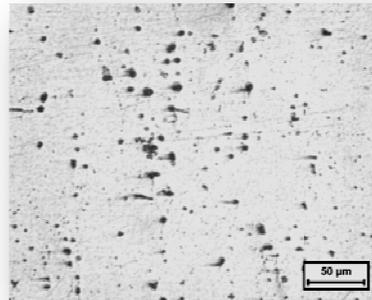
(a)



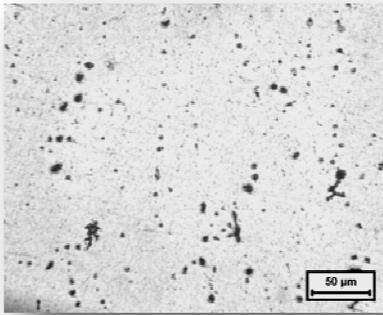
(b)



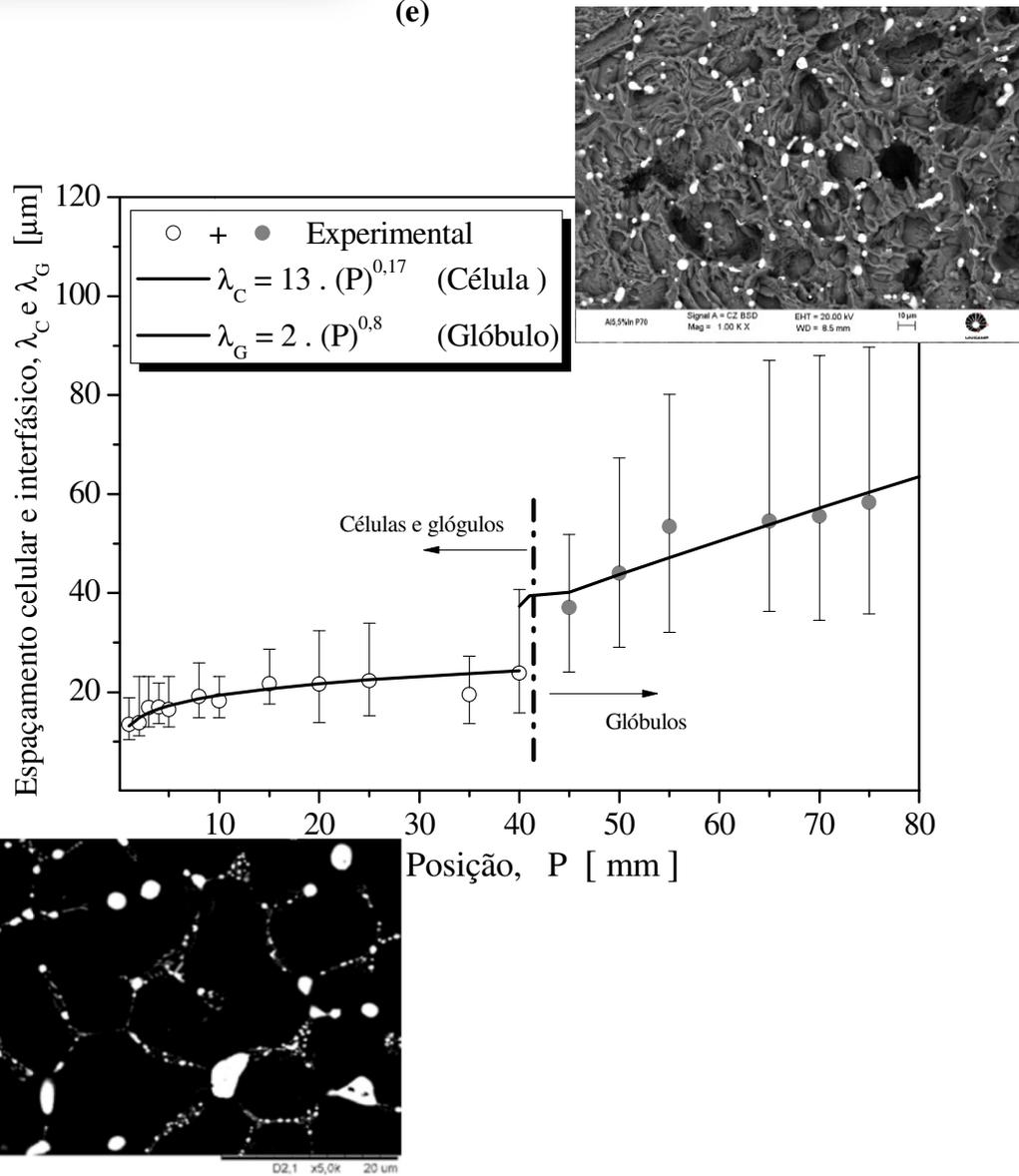
(c)



(d)



(e)



(f)

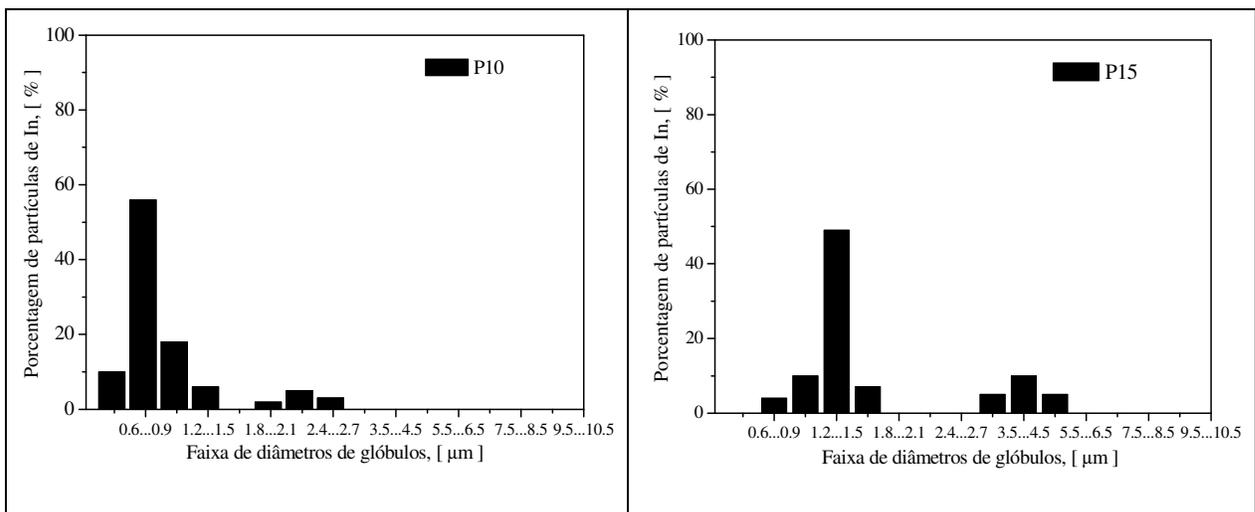
Figura 4.31. Microestruturas ópticas típicas da liga Al-In em cinco amostras de posições diferentes, a partir da superfície de resfriamento: (a) 10, (b) 15, (c), 50, (d) 60 (e) 70 mm, e (f)

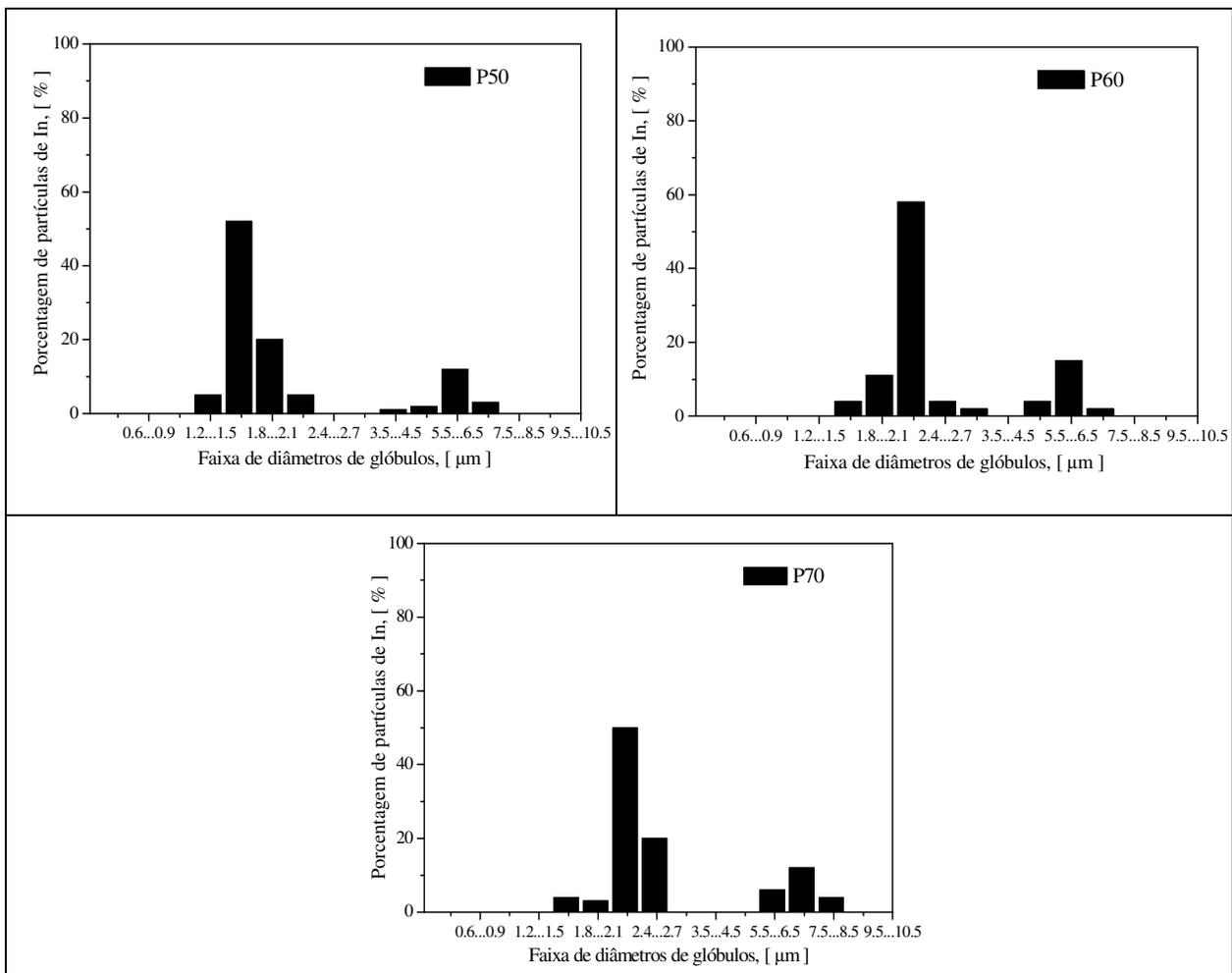
Espaçamento celular e espaçamento interfásico experimental em função da posição no lingote.

Adaptado de Silva (2011).

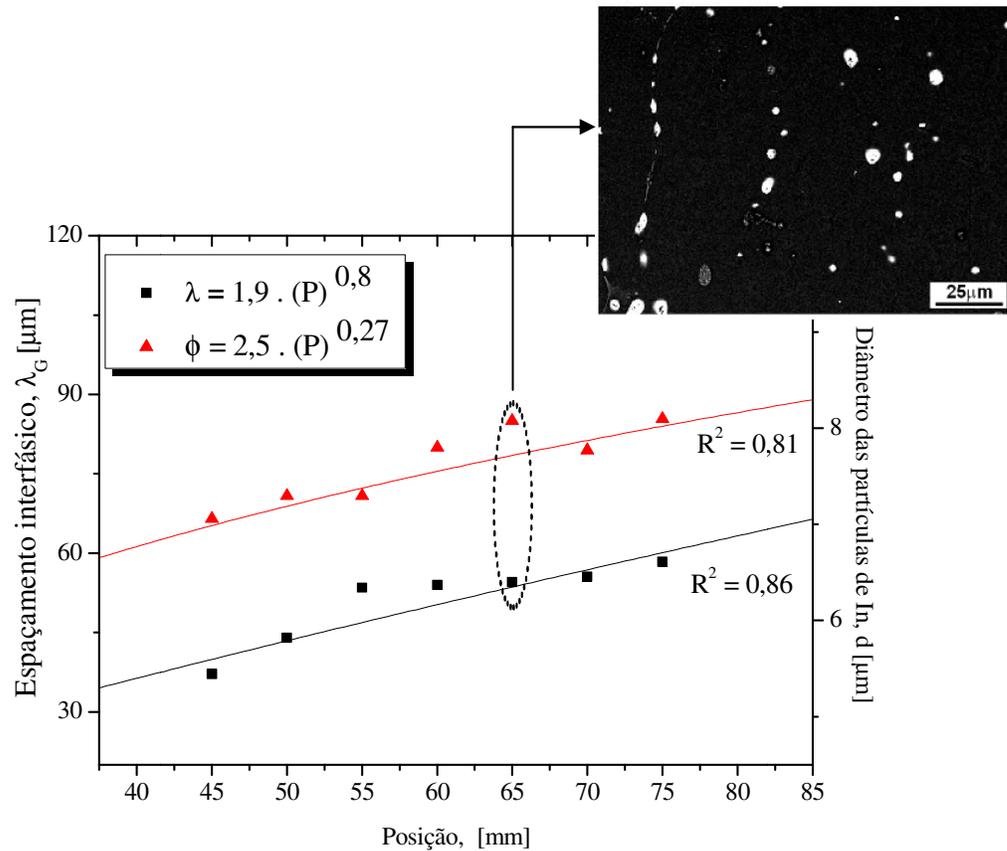
As imagens microestruturais típicas de MEV, apresentadas na Figura 4.31 (f) são constituídas por uma matriz celular rica em alumínio e glóbulos de índio localizados nos espaçamentos intercelulares. As regiões brancas são formadas pela fase minoritária segregada durante a solidificação ($\pm 99,8\%$ In, conforme determinado pela técnica de EDAX) com as maiores glóbulos tendo diâmetros (d) entre 2,5 a 4 μm além de uma rede regular de glóbulos de índio de tamanho nanométrico disposta ao longo dos contornos das células. Durante o resfriamento a partir da fusão, glóbulos de L_2 , como similarmente relatado para outras ligas monotéticas baseadas em alumínio, crescem originalmente por difusão e, em seguida, tornam-se grandes o suficiente para o transporte por convecção termosolutal de Marangoni. Alguns glóbulos interagem e, em seguida, coalescer formando glóbulos maiores. Durante o crescimento, a frente monotética empurrará as gotas de índio para os contornos das células, onde permanecerão oclusas (Silva et al., 2012).

A Figura 4.32 mostra uma distribuição bimodal, com relação à evolução do diâmetro dos glóbulos de índio com a posição no lingote. Apesar da distribuição bimodal, observa-se claramente que o tamanho de partícula aumenta com o aumento da distância a partir da superfície de resfriamento do lingote. Liu et al., (2001) também relatam uma tendência semelhante.





(a)



(b)

Figura 4.32. (a) Distribuição bimodal dos diâmetros dos glóbulos de índio na microestrutura de solidificação da liga Al-5,5% In em função da posição ao longo do lingote e (b) correlação de λ_G e d em função da posição para a região apenas com glóbulos de índio.

Na Figura 4.32 (a) pode-se observar que na posição P10 (10 mm a partir da superfície de resfriamento), cerca de 60% das partículas têm tamanhos que variam entre 0,6 e 0,9 μm (600 e 900 nm) coexistindo com um espaçamento celular (λ_c) de cerca de 20 (± 8) μm , ou seja, para uma posição que está associada com um nível relativamente elevado de velocidade de crescimento e taxa de resfriamento durante a solidificação (1,3mm/s e 5°C/s, respectivamente). Por outro lado, na posição P70 (70 mm a partir da superfície de resfriamento), 70% e 25% dos glóbulos têm tamanhos entre 2,1 a 2,7 μm , e 6 a 8 μm , respectivamente, e essa distribuição de diâmetro está associada à menor velocidade de crescimento e taxa de resfriamento

(aproximadamente 0,9 mm/s e 0,5°C/s, respectivamente), quando comparado com os valores correspondentes a P10.

A Figura 4.32 (b) refere-se a λ_G e d em função da posição, P , ao longo do comprimento do lingote a partir da superfície de resfriamento. Uma tendência de aumento de λ_G e d com P pode ser observada, isto é, as partículas de índio tendem a engrossar. Conforme relatado na literatura, o movimento de partículas durante o crescimento das ligas monotéticas pode causar uma separação rápida das duas fases líquidas e um efeito de engrossamento devido a colisões e coagulações entre os glóbulos (Zhao e Ratke, 2004). O comportamento de deslizamento de ligas de rolamentos depende da quantidade da fase mole na microestrutura, o que confere características apropriadas anti-escorregamento e anti-fricção. A fase mole atua como um lubrificante sólido que se espalha sobre a superfície de um material mais duro, visto que o contato metálico entre as superfícies em movimento pode ocorrer mesmo na presença de um lubrificante (Lepper et al., 1997).

Esta discussão é relevante visto que se trata de uma análise da microestrutura formada durante a solidificação da liga Al-5,5% In em posições do lingote onde serão realizados os ensaios de desgaste e corrosão e a correta caracterização da microestrutura ajudará no entendimento e interpretação dos resultados gerados pelos ensaios.

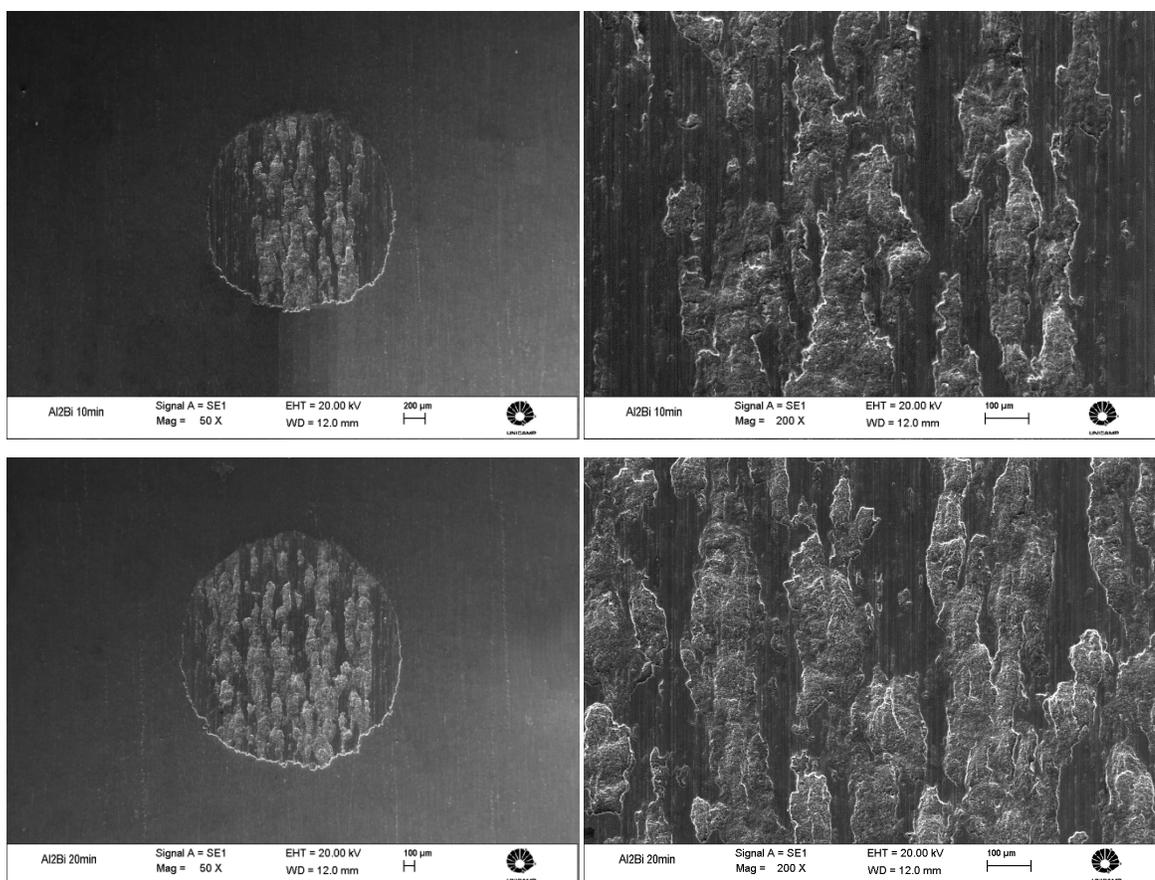
4.5. Correlação entre Parâmetros Microestruturais e Resistência ao Desgaste

4.5.1. Ligas Al-Bi

a) Desgaste micro-abrasivo por esfera rotativa fixa para a liga Al-2% Bi

A liga Al-2% Bi foi obtida experimentalmente por Silva (2011) e amostras desta liga foram submetidas aos ensaios de desgaste de micro-abrasão com esfera rotativa fixa. Os ensaios foram realizados na seção transversal do lingote nas posições: 1, 5, 10, 15 e 20 mm. Os resultados de volume de desgaste são correlacionados aos espaçamentos interfásicos medidos nas posições correspondentes para avaliação.

Nos ensaios de desgaste são formadas impressões da esfera no contato esfera/superfície da amostra e, a partir destas, são calculados os volumes de desgaste, como descrito no Capítulo 3. Com o aumento do tempo de ensaio o diâmetro da impressão aumenta visivelmente, como pode ser observado no conjunto de imagens obtidas por MEV (Figura 4.33) com vista geral da impressão da calota e, ao lado, com aumento de 200 X. As imagens foram obtidas apenas para uma das posições do lingote estudado para tempos de ensaios de 10 - 20 - 30 - 40 minutos de ensaio, devido ao grande número de ensaios realizados. Porém, a partir das imagens pode-se observar o micromecanismo de desgaste adesivo resultante do esmagamento da matriz de alumínio (dúctil) com bismuto disperso nos contornos das células, mostrado em micrografias anteriores, (fase mole). Maiores tempos de ensaios estão associados a superfícies mais desgastadas.



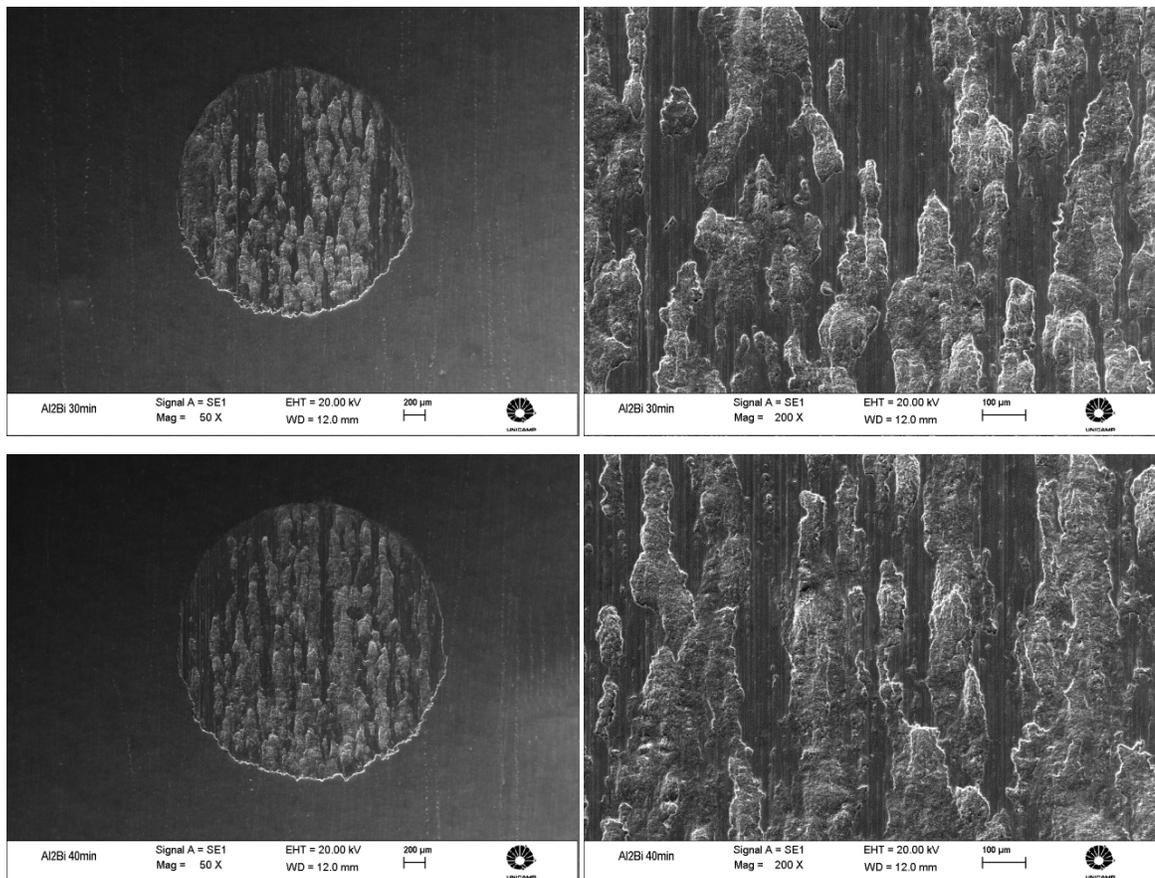
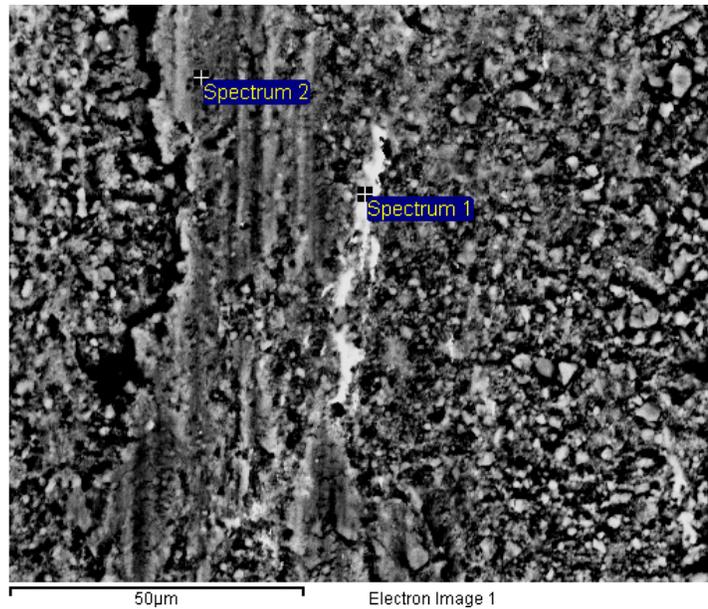


Figura 4.33. Impressão das calotas resultantes do ensaio de desgaste para a liga Al-2% Bi na posição 20 mm para os tempos de ensaio: (a) 10, (b) 20, (c) 30 e (d) 40 minutos, vista geral e aumento do centro.

A Figura 4.34 mostra uma imagem obtida em MEV por EV EDX da posição 30 mm para um tempo de ensaio de 40 minutos. A imagem mostra, por diferença de densidade de peso atômico, como o bismuto (região branca, espectro 1) se apresenta pós ensaio de desgaste. Essa região branca foi analisada por EDS que confirmou ser bismuto, o material espalhado sobre a matriz de alumínio. Pela Tabela na Figura 4.34, os espectros (1 e 2) mostram as composições químicas dos pontos analisados.

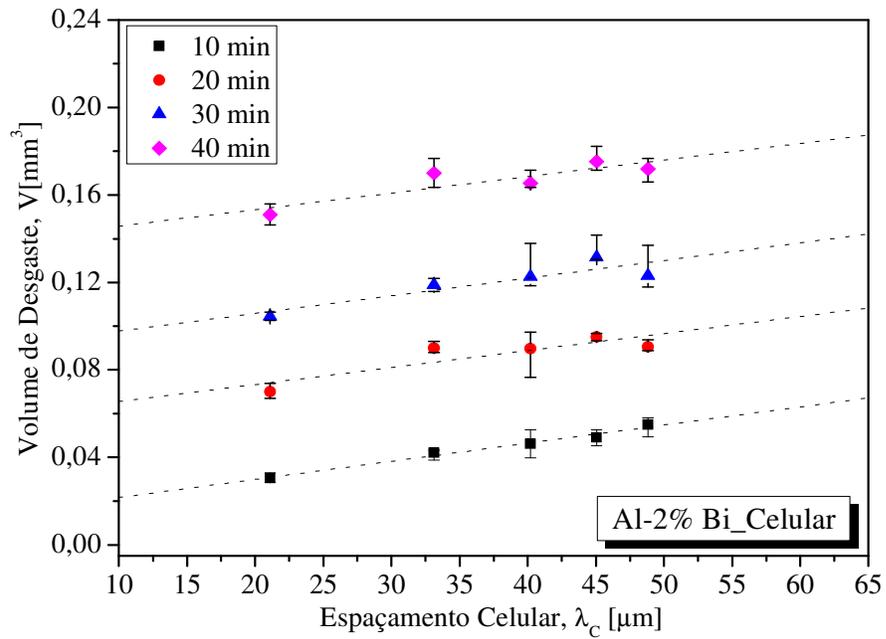


Espectro	Al	Fe	Bi	Total
Espectro 1	70,43	3,65	25,92	100,00
Espectro 2	97,13	2,61	0,25	100,00
Média	83,78	3,13	13,09	100,00

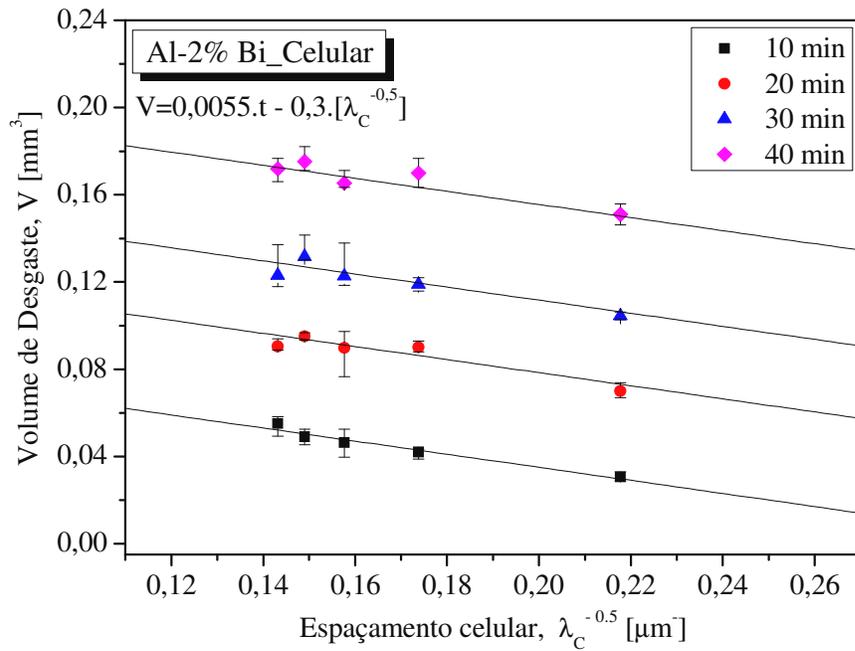
Figura 4.34. Imagem em elétrons secundários da superfície desgastada e composição (EDX) de área rica em bismuto (espectro 1) e rica em alumínio (espectro 2), evidenciando a ação do lubrificante sólido (área rica em bismuto) espalhada sobre a matriz de alumínio.

Os volumes de desgaste calculados podem ser observados na Figura 4.35 (a) que mostra as curvas de tendência de ajuste linear aos valores experimentais em função de λ_c (espaçamento intercelular). Na Figura 4.35 (b) tem-se o volume de desgaste em função de $\lambda_c^{-0,5}$ (inverso da raiz quadrada do espaçamento interfásico) e do tempo de ensaio, bem como as curvas de ajuste linear aos valores experimentais, a partir das quais é proposta uma relação experimental relacionando volume de desgaste, tempo de ensaio e espaçamento celular. As barras de erros referem-se aos valores máximos e mínimos em relação aos pontos experimentais médios. As curvas apresentam uma tendência na qual o volume de desgaste aumenta com o aumento do λ_c e com o tempo de ensaio, denotando que o aumento do espaçamento celular/glóbulos não favorece a resistência ao desgaste. Esse efeito deve-se, provavelmente, ao menor espalhamento das regiões ricas em

bismuto com o aumento do tamanho das células, já que essas partículas ficam localizadas nos contornos das células, prejudicando a ação do efeito auto-lubrificante do bismuto.



(a)



(b)

Figura 4.35. (a) Volume de desgaste em função de λ_c e t, (b) Volume de desgaste em função de $\lambda_c^{-0,5}$ e t, para a liga Al-2% Bi.

A partir das curvas de ajuste da Figura 4.35 (b) chega-se à uma lei experimental que correlaciona o volume de desgaste em função de $\lambda_c^{-0,5}$ e tempo de ensaio.

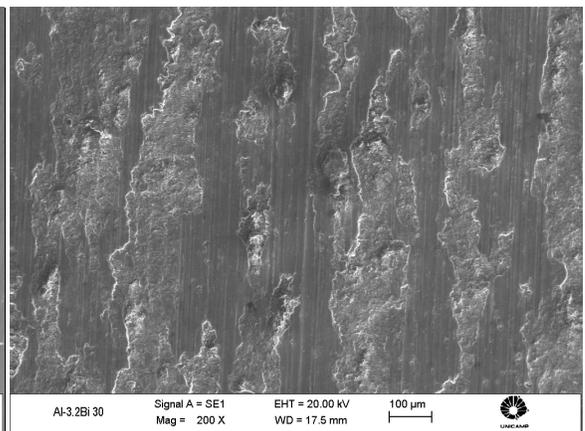
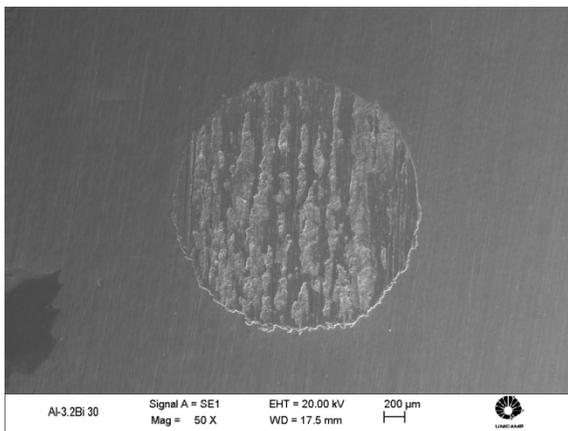
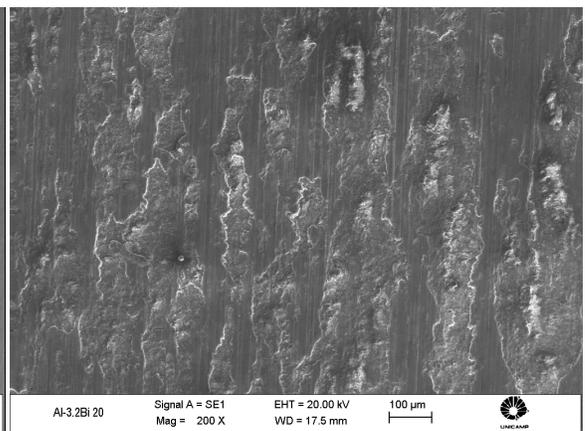
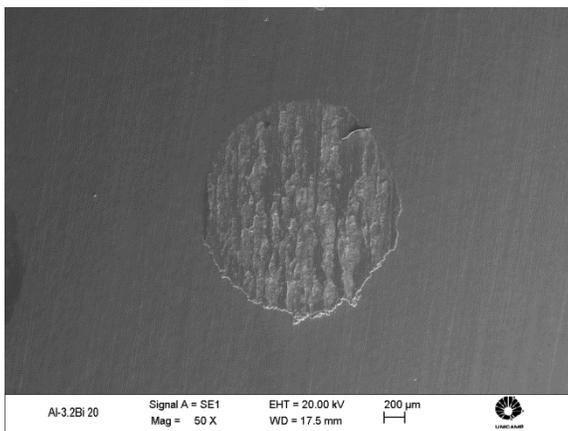
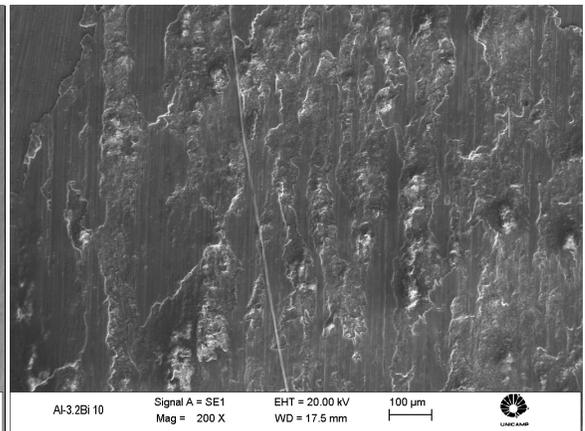
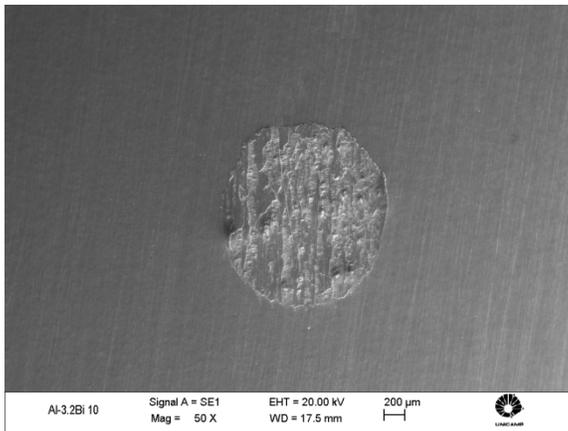
$$V = 0,0055 \cdot t - 0,3 \cdot [\lambda_c^{-0,5}] \quad 4.1$$

onde V é o volume de desgaste, t o tempo de duração do ensaio, λ_c o espaçamento intercelular. A microestrutura da liga é formada por células e bolsões de bismuto dispostos com certa irregularidade nos contornos das células.

b) Desgaste micro-abrasivo por esfera rotativa fixa para a liga Al-3,2% Bi

Para a liga Al-3,2% Bi os ensaios de desgaste também foram realizados na seção transversal do lingote em amostras retiradas das posições: 1, 5, 10, 15 e 20 mm a partir da superfície refrigerada. Os resultados de volume de desgaste são correlacionados aos espaçamentos interfásicos medidos nas posições correspondentes.

A Figura 4.36 mostra imagens de MEV das calotas resultantes dos ensaios de desgaste, nos diferentes tempos de ensaio (10, 20, 30, e 40 minutos), para uma das posições do lingote ensaiada. Nota-se que, com o aumento do tempo de ensaio, o diâmetro da impressão aumenta visivelmente e que ocorre micromecanismo de desgaste adesivo resultante do esmagamento da matriz de alumínio (dúctil) e do bismuto disperso em forma de glóbulos (fase mole), mostrado em micrografias anteriores. Contudo, também se pode observar que para maiores tempos de ensaio têm-se superfícies mais desgastadas.



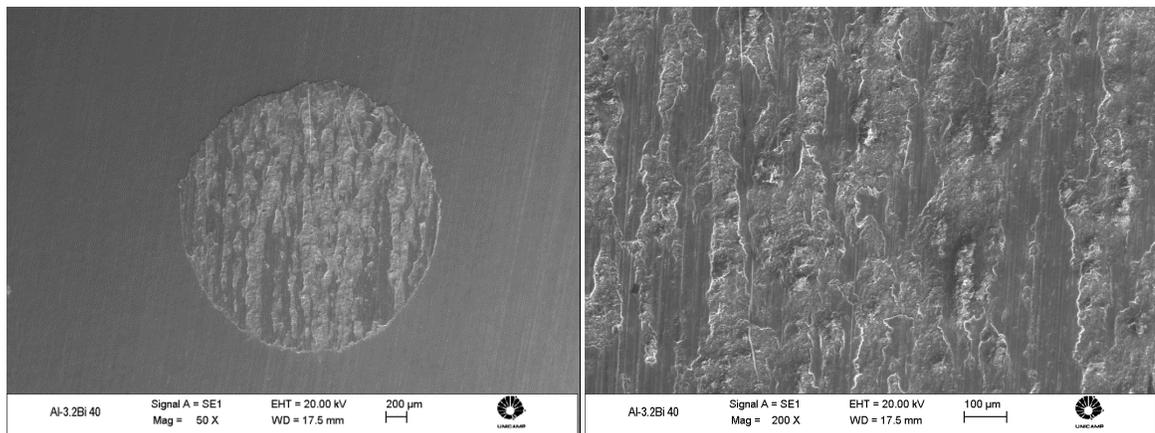
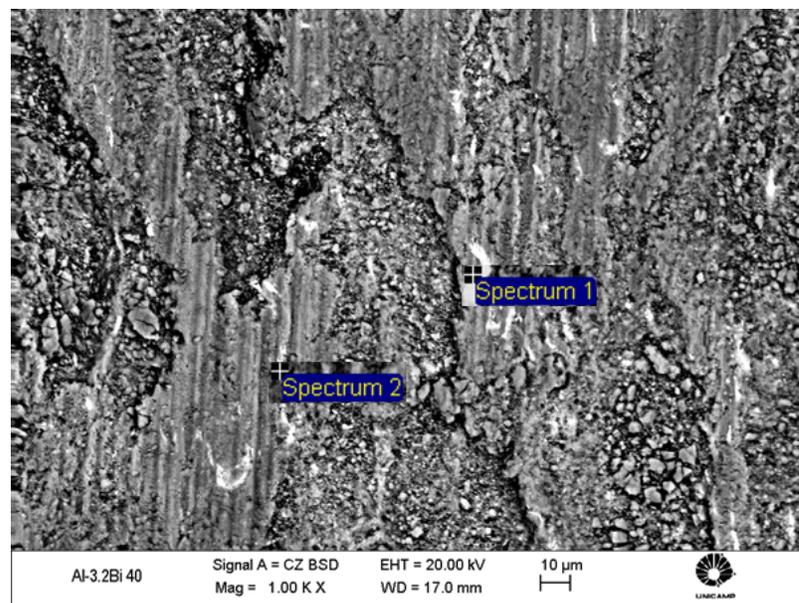


Figura 4.36. Impressão das calotas resultantes do ensaio de desgaste para a liga Al-3,2% Bi na posição 20 mm para os tempos: (a) 10, (b) 20, (c) 30 e (d) 40 minutos, vista geral e aumento do centro.

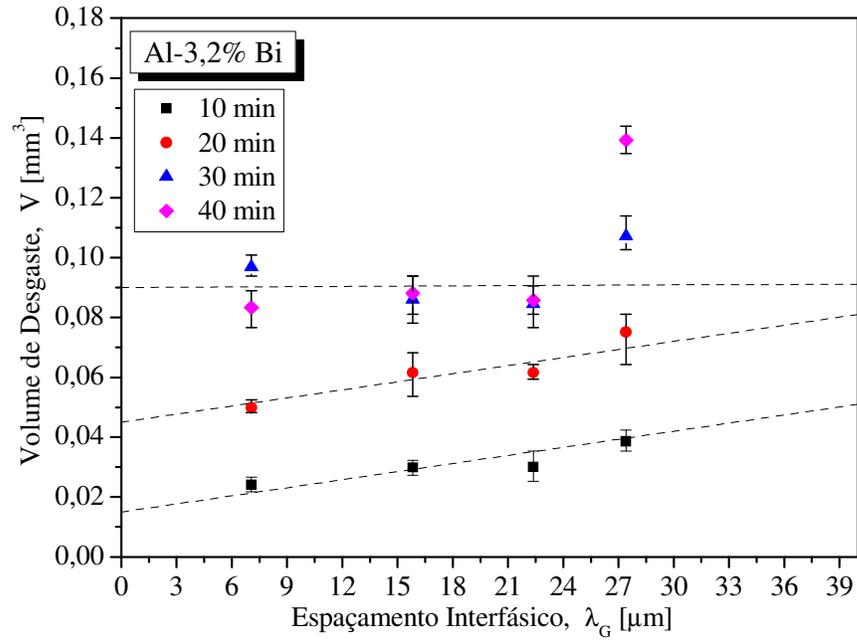
A Figura 4.37 mostra uma imagem obtida em MEV por EV EDX da posição 20 mm para um tempo de ensaio de 40 minutos. A imagem mostra por diferença de densidade de peso atômico como o bismuto (região branca, espectro 1) se apresenta pós ensaio de desgaste. Essa região branca foi analisada por EDS que confirmou ser bismuto o material espalhado sobre a matriz de alumínio. A partir da Tabela na Figura 4.37, os espectros (1 e 2) mostram as composições químicas dos pontos analisados.



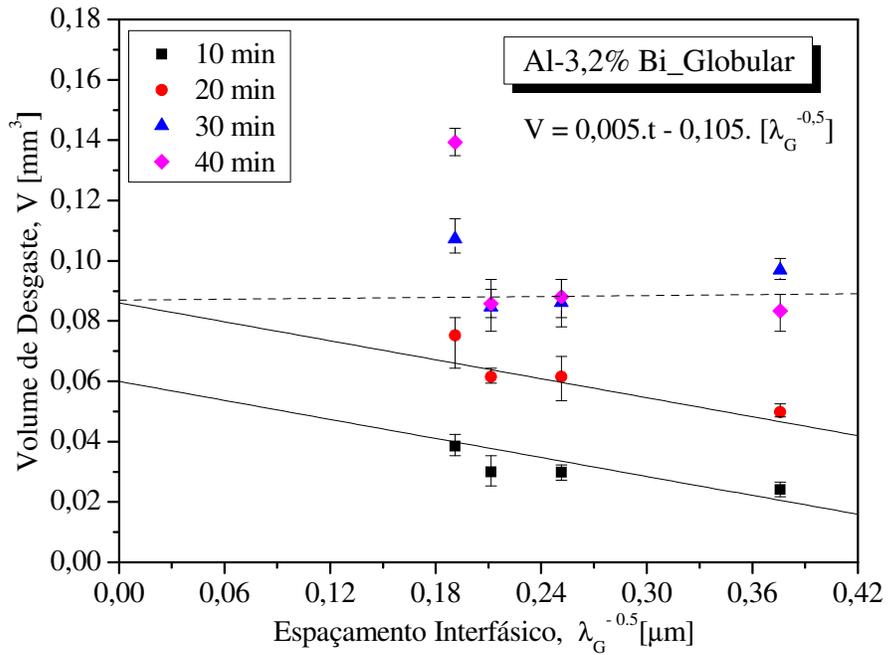
Espectro	O	Al	Bi	Total
Espectro 1	14,40	46,91	38,69	100,00
Espectro 2	13,76	67,34	18,91	100,00
Média	14,08	57,12	28,80	100,00

Figura 4.37. Imagem em elétrons secundários da superfície desgastada e composição (EDX) de áreas rica em bismuto (espectro 1) e rica em alumínio (espectro 2), evidenciando a ação do lubrificante sólido (área rica em bismuto) espalhada sobre a matriz de alumínio.

As correlações entre o volume de desgaste e o espaçamento interfásico podem ser observadas na Figura 4.38 (a), que mostra a curva de tendência de ajuste aos valores experimentais em função de λ e tempo. Na Figura 4.38 (b) tem-se o volume de desgaste em função de $\lambda^{-0,5}$ e tempo, bem como as curvas de ajuste linear aos valores experimentais que resultaram na lei experimental que correlaciona o volume de desgaste com $\lambda^{-0,5}$ e t. Também são apresentados os valores máximos e mínimos em relação aos pontos experimentais médios. As curvas apresentam uma tendência, na qual o volume de desgaste aumenta, discretamente, com o aumento de λ para os dois menores tempos de ensaio, denotando que o aumento do espaçamento interfásico entre os glóbulos (assim como no caso da liga Al-2% Bi onde a microestrutura é formada tanto por células como por glóbulos) não favorece a resistência ao desgaste da liga Al-3,2% Bi. Entretanto, para tempos de ensaio maiores que 30 minutos, o espaçamento interfásico não se mostra mais influente sobre o volume de desgaste, provavelmente pelo fato de já ter ocorrido esmagamento expressivo das gotas de bismuto descaracterizando a figura do espaçamento interfásico original. No caso da liga Al-2% Bi isso não ocorre já que as células podem até se deformar pela ação tribológica, mas os contornos celulares não desaparecem.



(a)



(b)

Figura 4.38. (a) Volume de desgaste em função de λ_G e t, (b) Volume de desgaste em função de $\lambda_G^{-0,5}$ e t, para a liga Al-3,2% Bi.

A partir das curvas de ajuste da Figura 4.38 (b) chega-se a uma lei experimental que correlaciona o volume de desgaste em função de $\lambda_G^{-0,5}$ e tempo de ensaio.

$$V = 0,005 \cdot t - 0,105 \cdot [\lambda_G^{-0,5}]$$

4.2

onde V é o volume de desgaste, t o tempo de duração do ensaio, λ_G o espaçamento interfásico. A microestrutura da liga é formada por partículas de bismuto em forma de glóbulos dispersos na matriz de alumínio.

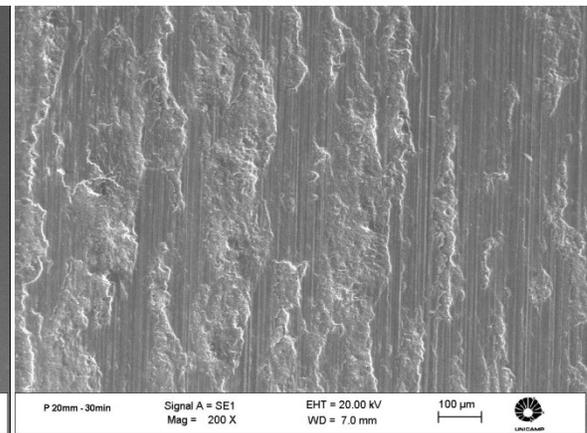
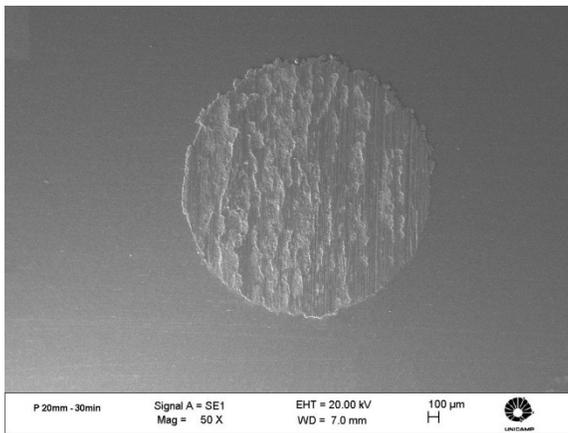
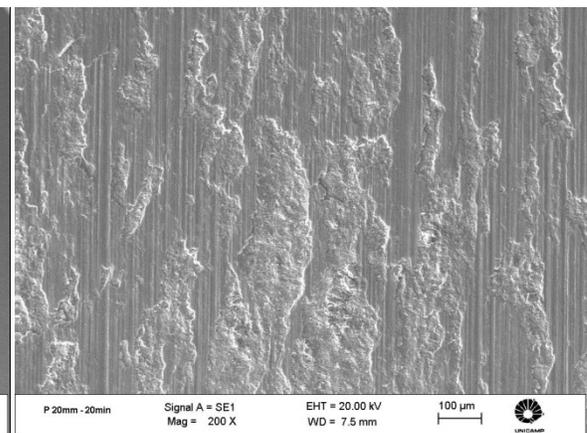
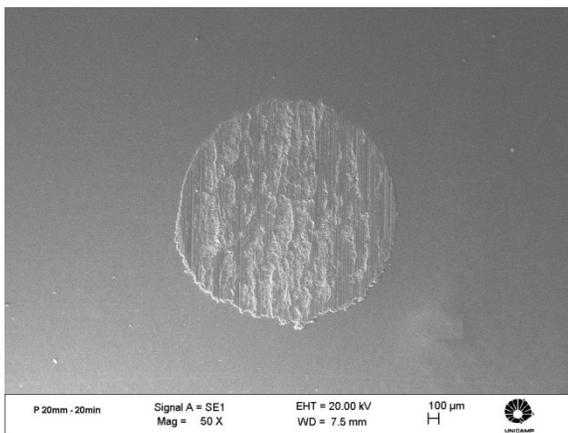
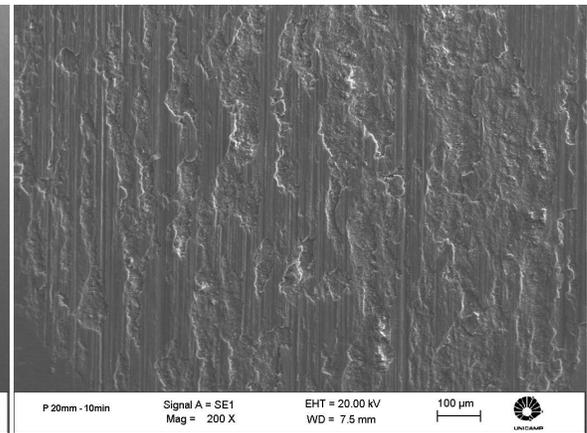
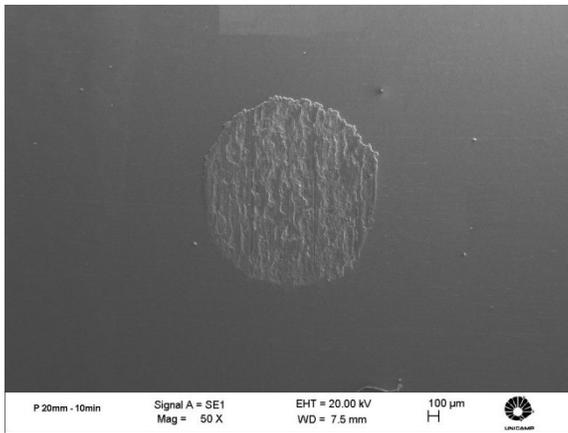
4.5.2. Ligas Al-Pb

a) Desgaste micro-abrasivo por esfera rotativa fixa da liga Al-1,2% Pb

A liga Al-1,2% Pb foi solidificada unidirecionalmente por Silva (2011) e amostras representativas foram submetidas aos ensaios de desgaste de micro-abrasão com esfera rotativa fixa no presente trabalho. Os ensaios foram realizados na seção transversal ao sentido de extração de calor ao longo do lingote. A liga é composta por duas morfologias microestruturais (glóbulos e fibras), estudadas isoladamente. As posições ensaiadas da região com microestrutura na forma de glóbulos são: 1, 5, 10, 15 e 20 mm. As posições ensaiadas da região com microestrutura na forma de fibras são: 30, 40, 50, 60 mm. Os resultados de volume de desgaste são correlacionados com os espaçamentos interfásicos medidos nas posições correspondentes.

Região de Glóbulos

A Figura 4.39 apresenta imagens obtidas em MEV das calotas resultantes dos ensaios de desgaste, nos diferentes tempos de ensaio (10, 20, 30, e 40) minutos, para uma amostra referente a uma das posições do lingote. Nota-se que, com o aumento do tempo de ensaio, o diâmetro da impressão aumenta visivelmente e que ocorre micromecanismo de desgaste adesivo resultante do esmagamento da matriz de alumínio (dúctil) e do chumbo disperso em forma de glóbulos (fase mole), mostrado em micrografias anteriores. Contudo, também pode-se observar que, para maiores tempos de ensaio, obtêm-se superfícies mais desgastadas.



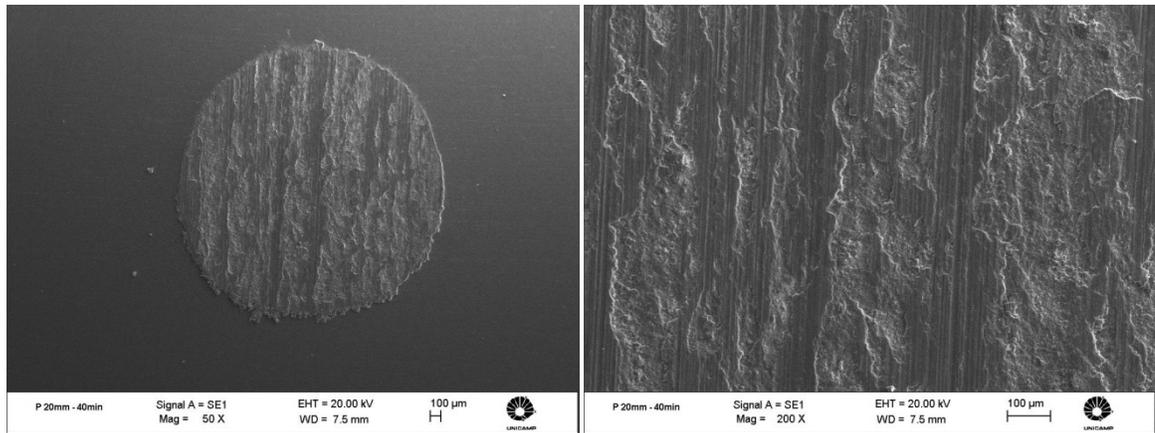
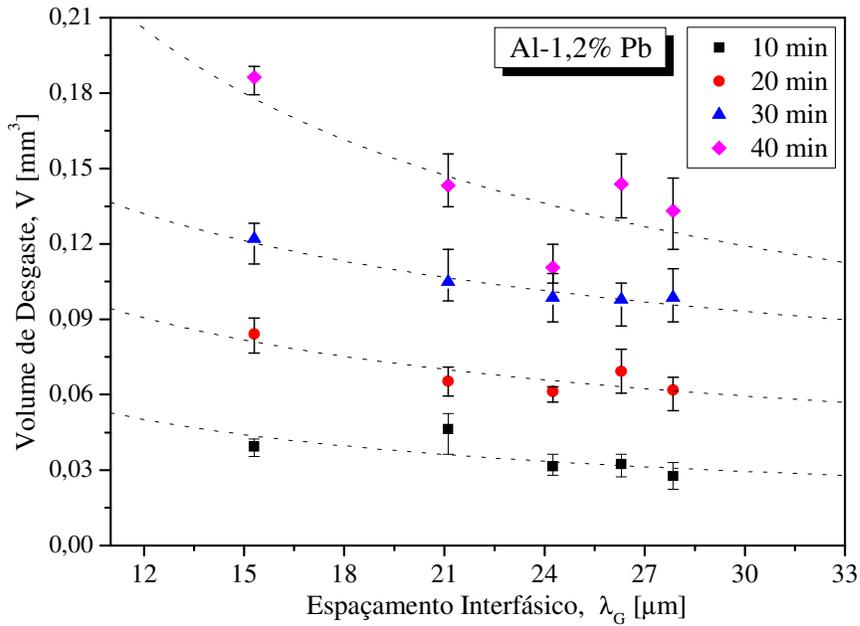
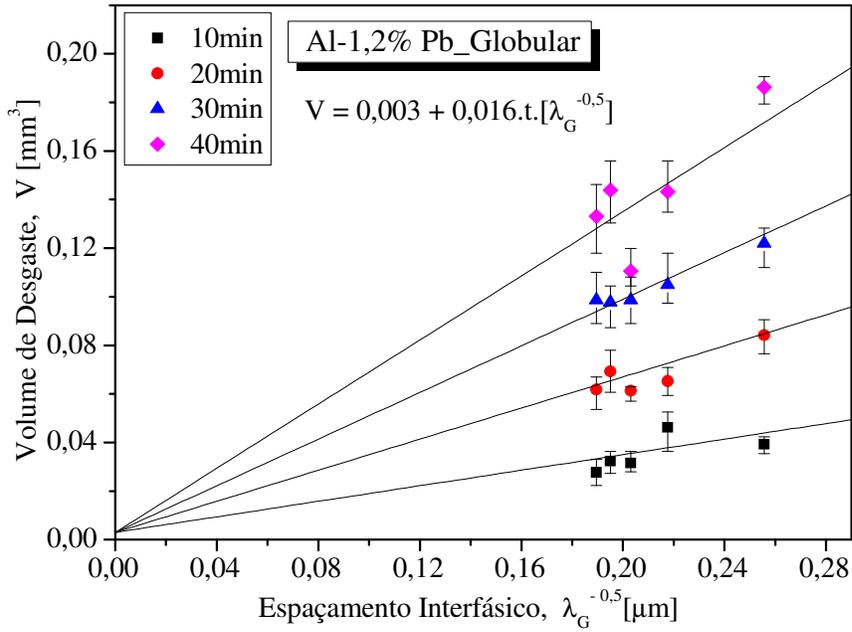


Figura 4.39. Impressão das calotas resultantes do ensaio de desgaste para a liga Al-1,2% Pb na posição 20 mm para os tempos: (a) 10, (b) 20, (c) 30 e (d) 40 minutos, vista geral e aumento do centro, região de glóbulos.

Os volumes de desgaste calculados podem ser observados na Figura 4.40 (a) que mostra a curva de tendência de ajuste não linear aos valores experimentais em função do espaçamento interfásico (λ). Na Figura 4.40 (b), apresenta-se o volume de desgaste em função de $\lambda^{-0,5}$ (inverso da raiz quadrada do espaçamento interfásico), bem como a curva de ajuste linear aos valores experimentais que resulta na relação que correlaciona o volume de desgaste com $\lambda^{-0,5}$. Os valores máximos e mínimos relacionados aos pontos experimentais médios também são apresentados. A relação apresenta uma tendência na qual o volume de desgaste diminui com o aumento do λ , denotando que o aumento do espaçamento interfásico favorece a resistência ao desgaste quando a microestrutura é composta por partículas de chumbo na forma de glóbulos dispersos na matriz de alumínio.



(a)



(b)

Figura 4.40. (a) Volume de desgaste em função de λ_G e t, (b) Volume de desgaste em função de $\lambda_G^{-0.5}$ e t, região de glóbulos.

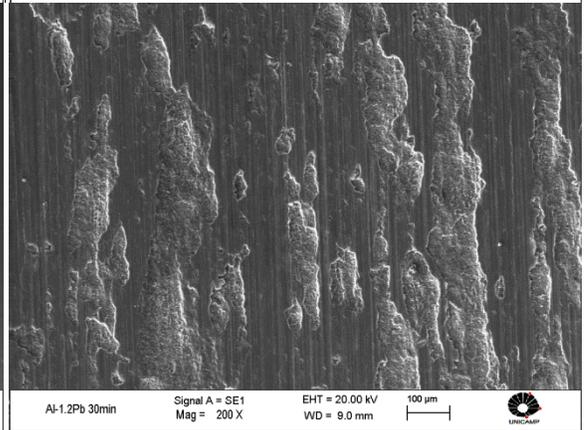
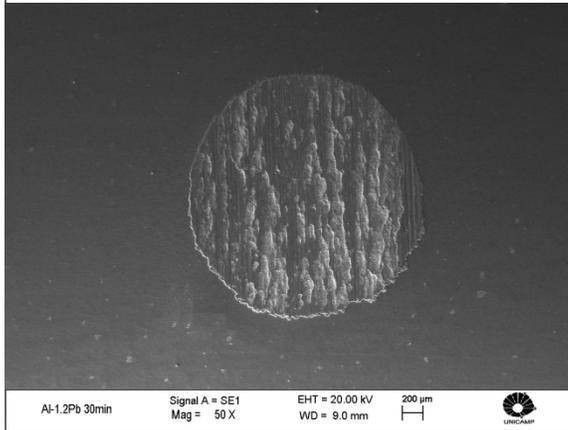
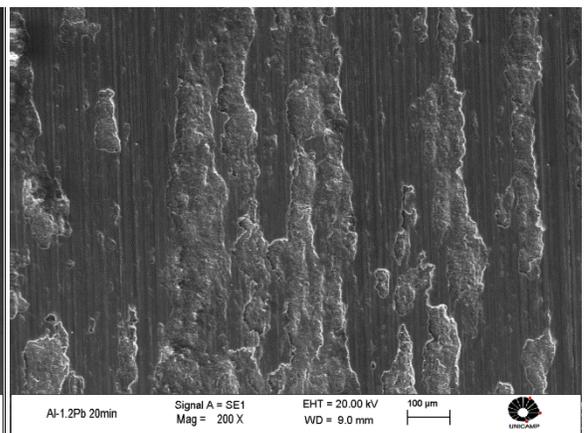
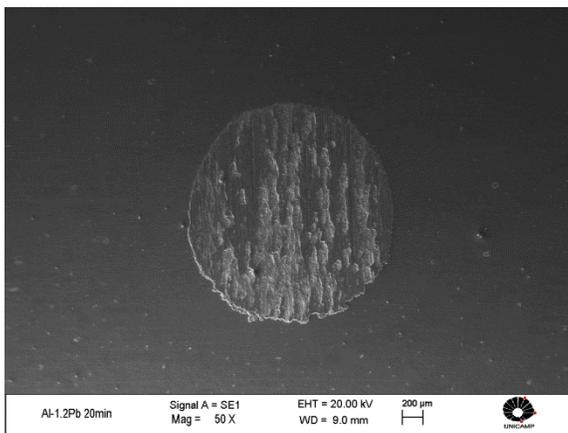
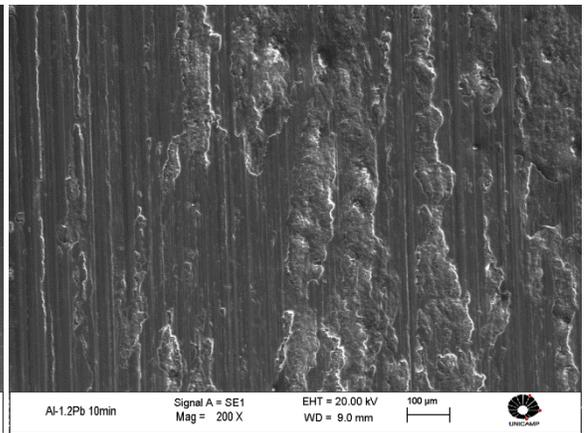
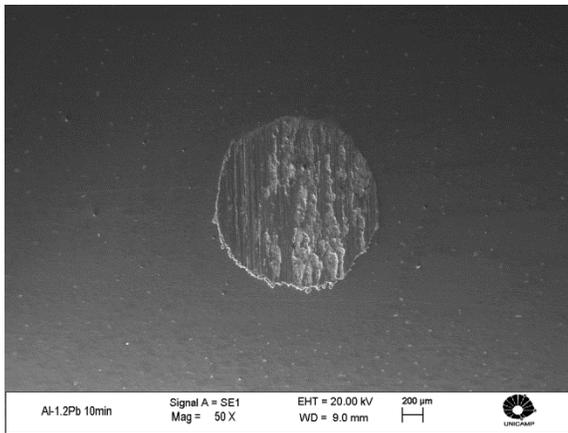
Com relação ao efeito do tempo de ensaio, que interfere na distância de deslizamento, nota-se, no gráfico da Figura 4.40 (b), que à medida que o tempo de ensaio aumenta o coeficiente angular da reta que relaciona o inverso da raiz quadrada de λ com o volume de desgaste tende a aumentar. Este comportamento da curva mostra que, aumentando o tempo de desgaste, tem-se um aumento da influência de λ sobre a resistência ao desgaste da liga analisada. Baseando-se nesta tendência, torna-se possível a inserção do tempo de ensaio (parâmetro modificado durante os ensaios) em uma lei experimental relacionando V e λ , visto que se encontra uma constante comum para a liga resultante da razão entre o coeficiente angular e o tempo de ensaio das equações de ajuste aos pontos experimentais obtidas para os quatro tempos (o valor da constante é de 0,016). Esta constante funciona como um fator de proporcionalidade entre o coeficiente angular e o tempo de ensaio, ou seja:

$$V = 0,003 + 0,016 \cdot t \cdot [\lambda^{-0,5}] \quad 4.3$$

A mesma forma de correlação de V com $\lambda^{-0,5}$ e t também é encontrada para ligas do sistema Al-Sn de microestruturas tipicamente dendríticas, estudadas por Cruz (2008). Vale salientar que essas ligas são consideradas alternativas às ligas à base de chumbo para aplicações tribológicas.

Região de Fibras

A Figura 4.41 apresenta imagens obtidas em MEV das calotas resultantes dos ensaios de desgaste, nos diferentes tempos de ensaio (10, 20, 30, e 40 minutos), para uma amostra referente a uma das posições do lingote. Nota-se o aumento do diâmetro da impressão com o aumento do tempo de ensaio, e desgaste adesivo resultante do esmagamento da matriz de alumínio (dúctil) e chumbo disperso em forma de fibras (fase mole). Também pode-se observar que, para maiores tempos de ensaio, obtêm-se superfícies mais desgastadas.



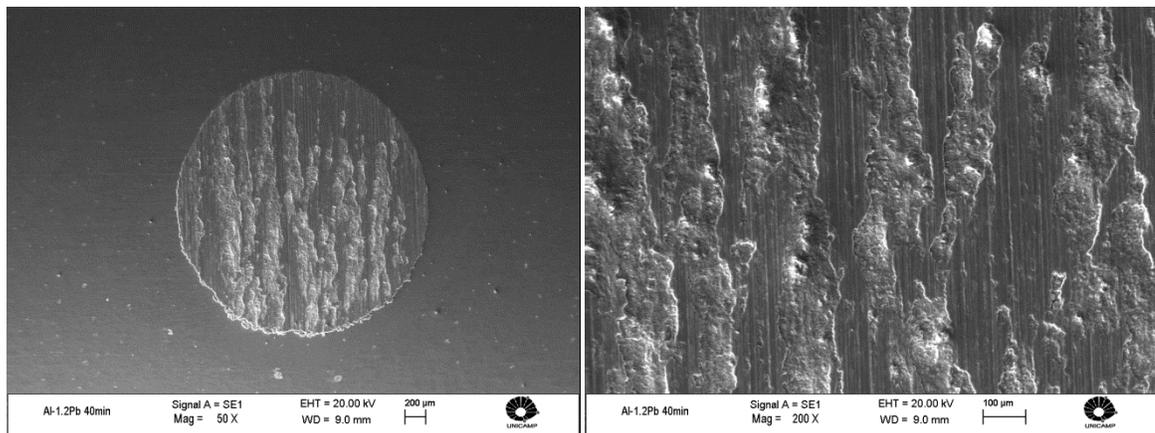
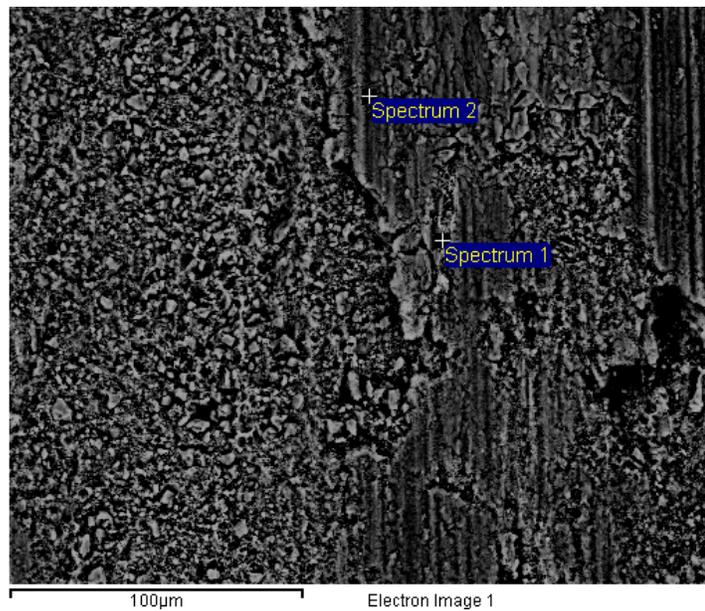


Figura 4.41. Impressão das calotas resultantes do ensaio de desgaste para a liga Al-1,2% Pb na posição 40 mm para os tempos: (a) 10, (b) 20, (c) 30 e (d) 40 minutos, vista geral e aumento do centro, região de fibras.

A Figura 4.42 mostra uma imagem obtida em MEV pela técnica EV EDX, na posição 30 mm para um tempo de ensaio de 40 minutos. A imagem mostra por diferença de densidade de peso atômico, como o chumbo (espectro 1) está presente na superfície de desgaste, analisada por EDS que confirmou ser chumbo o material espalhado sobre a matriz de alumínio. A partir da Tabela na Figura 4.42, os espectros (1 e 2) mostram as composições químicas dos pontos analisados.



Espectro	Al	Fe	Pb	Total
Espectro 1	73,36	2,01	24,63	100,00
Espectro 2	96,34	3,64	0,02	100,00
Média	84,85	2,83	12,33	100,00

Figura 4.42. Imagem em elétrons secundários da superfície desgastada e composição (EDX) de áreas rica em chumbo (espectro 1) e rica em alumínio (espectro 2), evidenciando a ação do lubrificante sólido (área rica em chumbo) espalhado sobre a matriz de alumínio.

Os volumes de desgaste calculados podem ser observados na Figura 4.43 em função de λ_F e $\lambda_F^{-0,5}$, bem como as curvas de ajuste linear aos valores experimentais. Também são apresentados os valores máximos e mínimos relacionados aos pontos experimentais médios. A correlação apresenta uma tendência na qual o volume de desgaste não altera significativamente com o aumento de λ_F , evidenciando que, quando a liga é composta por microestrutura em forma de fibras de chumbo, mesmo que esta esteja apresentada como pequenos pontos globulares na microestrutura em função do corte transversal das fibras, visto que os ensaios são realizados na seção transversal ao seu crescimento. Aparentemente, esse espalhamento da fase auto-lubrificante em pontos na matriz de alumínio, não fornece volume pontual de chumbo suficiente para que haja um efeito lubrificante que favoreça a resistência ao desgaste.

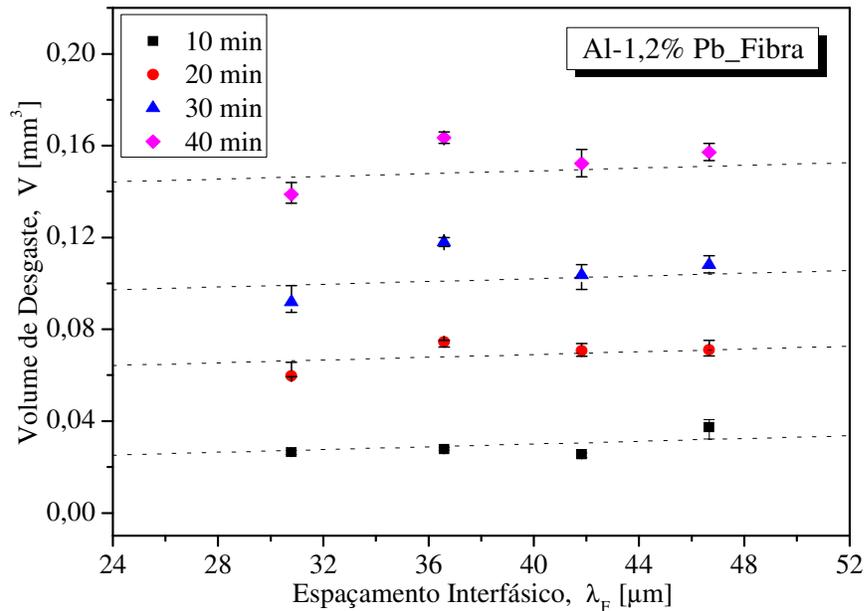


Figura 4.43. Volume de desgaste em função de λ_F e t na região de fibras.

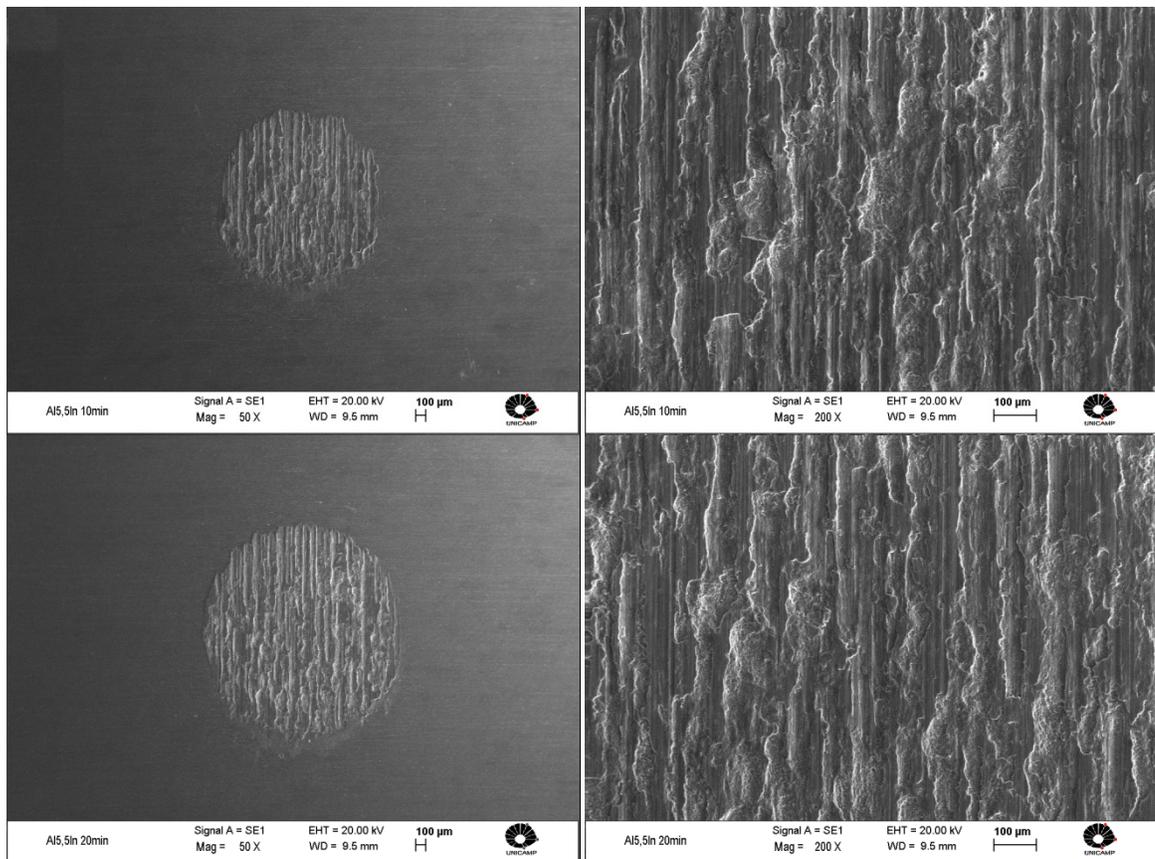
4.5.3. Liga Al-In

a) Desgaste micro-abrasivo por esfera rotativa para a liga Al-5,5% In

A liga Al-5,5% In foi solidificada unidirecionalmente por Silva (2011) e amostras representativas foram submetidas aos ensaios de desgaste de micro-abrasão com esfera rotativa fixa. Os ensaios foram realizados em amostras da seção transversal do lingote. Essa liga é caracterizada por duas morfologias microestruturais (células e glóbulos) e estudadas separadamente no que tange aos ensaios de desgaste. As posições ensaiadas da região com microestrutura celular são: 5, 10, 15 e 20 mm. As posições ensaiadas da região com microestrutura na forma de glóbulos são: 50, 60 e 70 mm. Os resultados de volume de desgaste são correlacionados aos espaçamentos intercelulares e interfásicos medidos nas posições correspondentes para avaliação.

Região de Células

A Figura 4.44 apresenta imagens obtidas em MEV das calotas resultantes dos ensaios de desgaste, nos diferentes tempos de ensaio (10, 20, 30, e 40 minutos) para uma amostra de uma das posições do lingote. Nota-se que, com o aumento do tempo de ensaio, o diâmetro da impressão aumenta visivelmente e que ocorre micromecanismo de desgaste adesivo resultante do esmagamento da matriz de alumínio (dúctil) e do índio disperso nos contornos das células (fase mole), mostrado em micrografias anteriores. Contudo, também pode ser observado que para esta liga em todos os tempos de ensaio obtêm-se superfícies bastante desgastadas, fato que pode ser decorrente do maior teor de índio e da dureza significativamente menor apresentada pelo elemento de liga (In: 8,83 HB) em relação aos demais Bi (94,2 HB) e Pb (38,3 HB), (Elements, 2013).



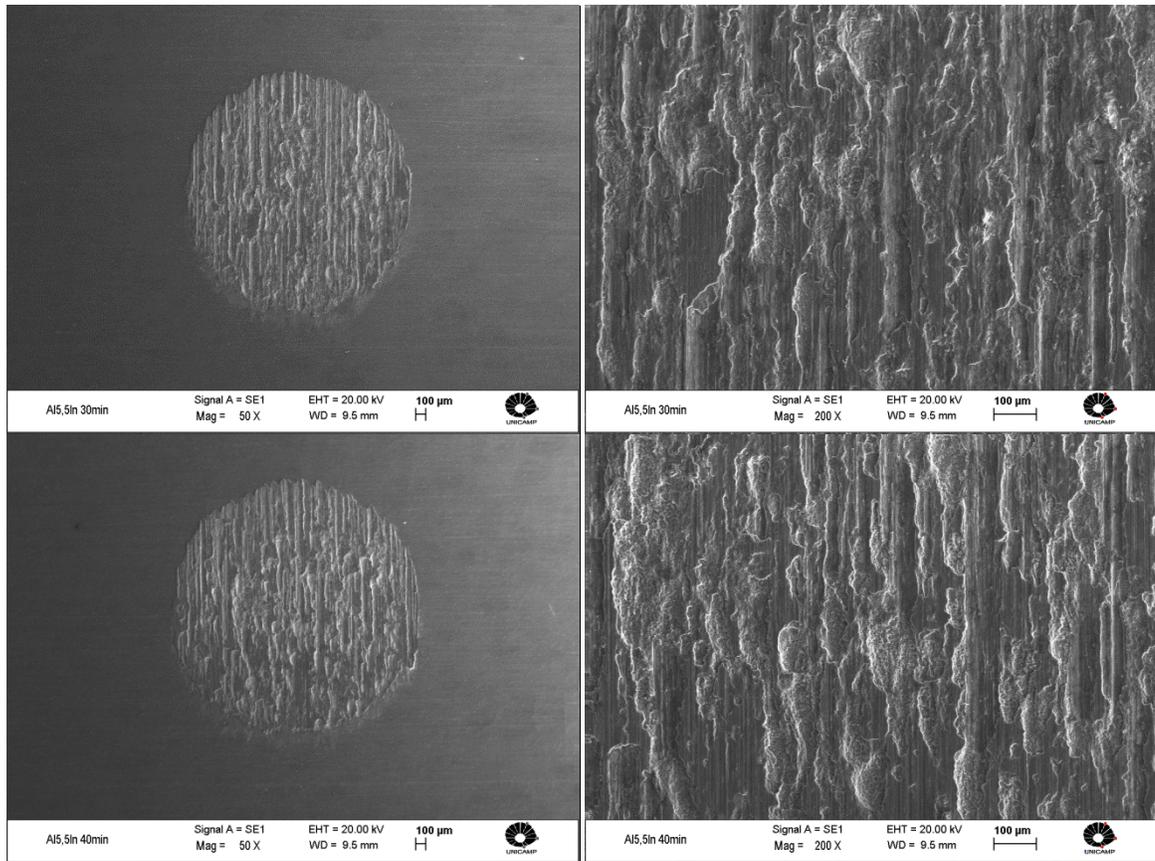
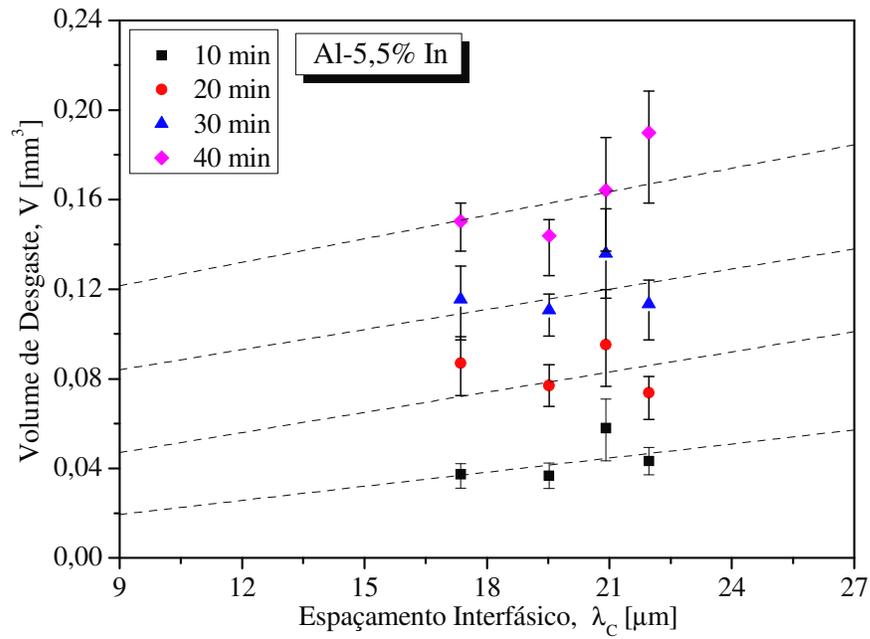
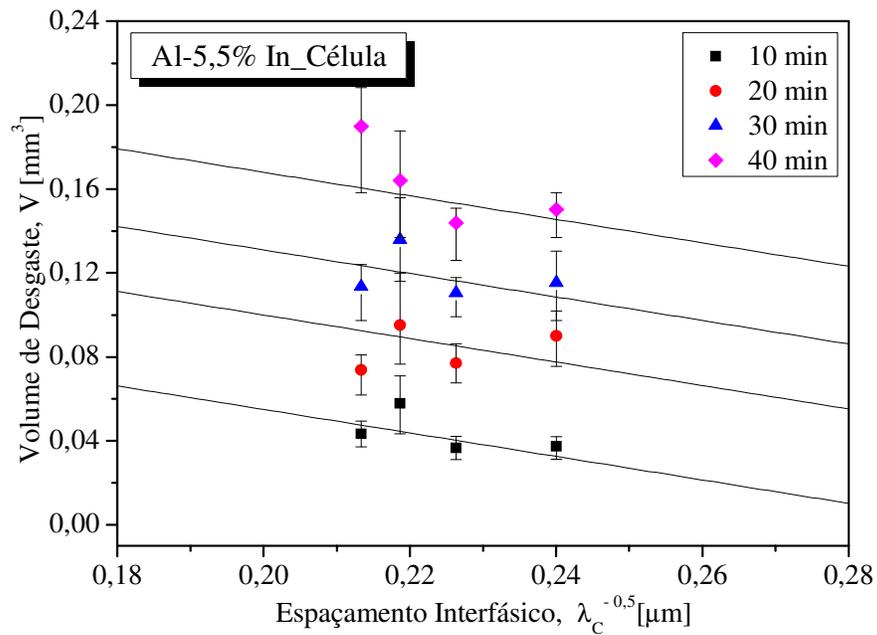


Figura 4.44. Impressão das calotas resultantes do ensaio de desgaste para a liga Al-5,5% In na posição 30 mm (região de transição célula/glóbulo) para os tempos: (a) 10, (b) 20, (c) 30 e (d) 40 minutos, vista geral e aumento do centro.

Os volumes de desgaste calculados podem ser observados na Figura 4.45 em função de λ_c e $\lambda_c^{-0,5}$, bem como as curvas de ajuste aos valores experimentais. Também são apresentados os valores máximos e mínimos relacionados aos pontos experimentais médios. A correlação apresenta uma tendência, na qual o volume de desgaste aumenta, discretamente, com o aumento do λ_c .



(a)



(b)

Figura 4.45. (a) Volume de desgaste em função de λ_c e t, (b) Volume de desgaste em função de $\lambda_c^{-0,5}$ e t, região de células.

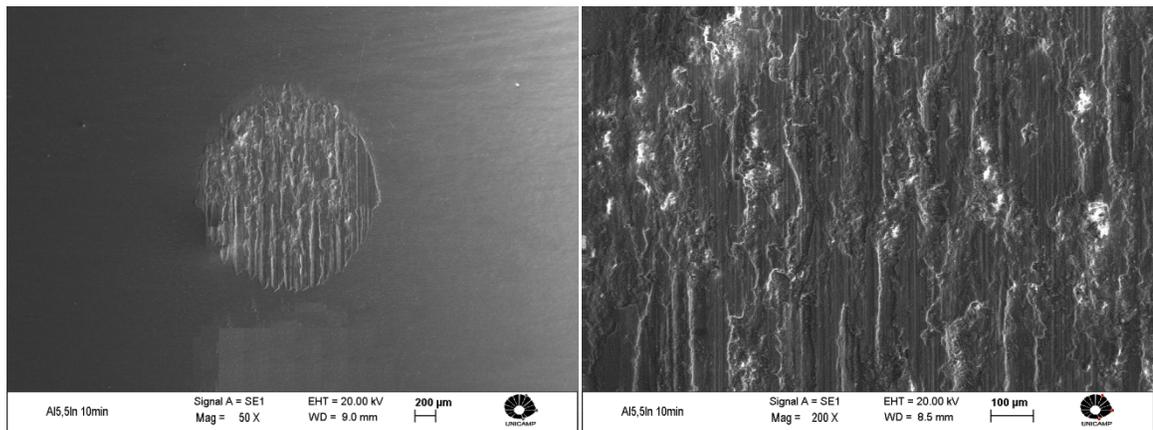
A partir das curvas de ajuste da Figura 4.45 (b) chega-se à lei experimental de tendência, que correlaciona o volume de desgaste em função de $\lambda_c^{-0,5}$ e tempo de ensaio:

$$V = 0,008 \cdot t - 0,56 \cdot [\lambda_c^{-0,5}] \quad 4.4$$

onde V é o volume de desgaste, t o tempo de duração do ensaio, λ_c o espaçamento intercelular. A microestrutura da liga é formada por células com partículas de índio nos contornos. Obsevamos para esta liga a mesma tendência observada para a liga Al-2% Bi (células e bolsões de bismuto nos contornos), ou seja, com menor espalhamento das regiões ricas em In com o aumento do tamanho das células, já que essas partículas ficam localizadas nos contornos das células, prejudica-se a ação do efeito auto-lubrificante do índio.

Região de Glóbulos

A Figura 4.46 mostra imagens obtidas em MEV das calotas resultantes dos ensaios de desgaste, nos diferentes tempos de ensaio (10, 20, 30, e 40 minutos), para uma amostra de uma das posições do lingote. Nota-se que, com o aumento do tempo de ensaio, o diâmetro da impressão aumenta visivelmente e que ocorre micromecanismo de desgaste adesivo resultante do esmagamento da matriz de alumínio (dúctil) e do índio disperso na forma de glóbulos (fase mole).



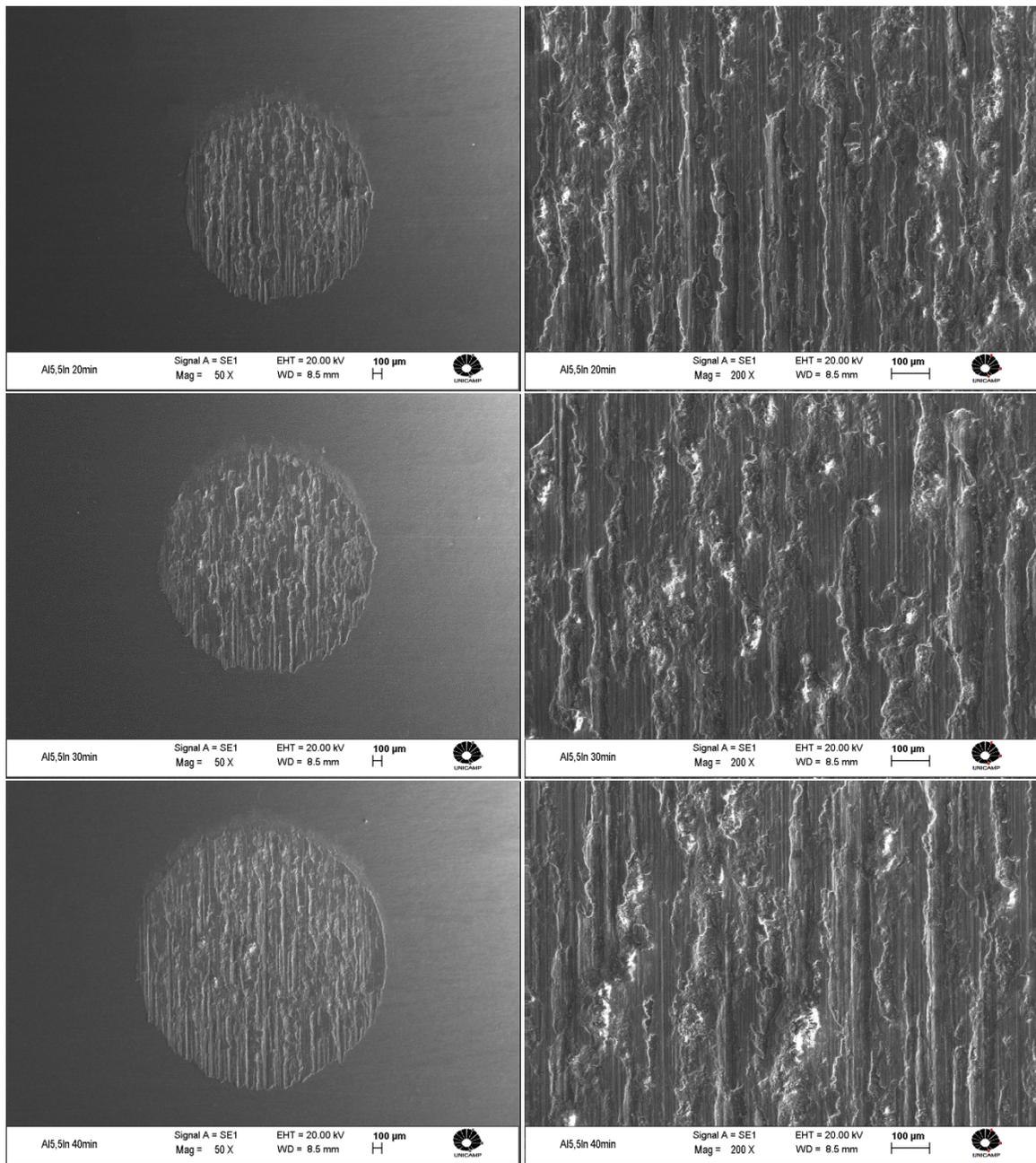
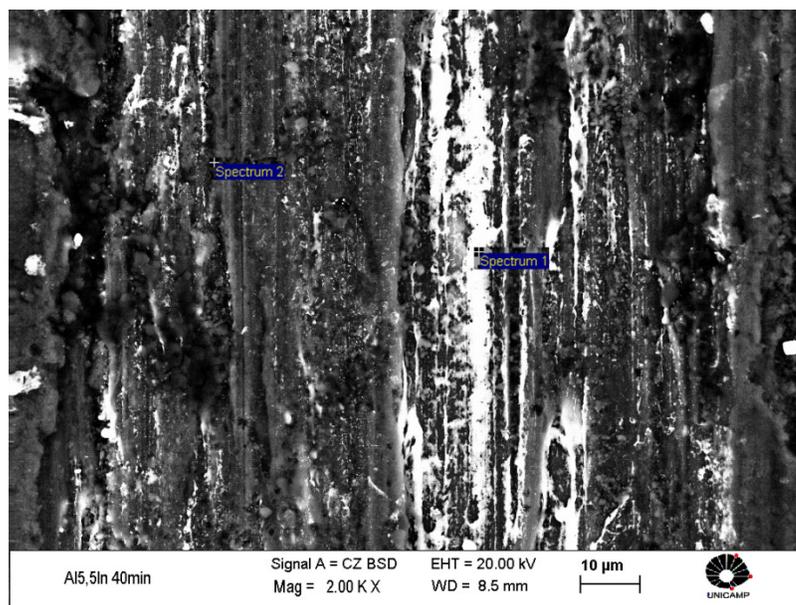


Figura 4.46. Impressão das calotas resultantes do ensaio de desgaste para a liga Al-5,5% In na posição 50 mm para os tempos: (a) 10, (b) 20, (c) 30 e (d) 40 minutos, vista geral e aumento do centro, região de glóbulos.

A Figura 4.47 mostra a deformação típica do arranjo microestrutural da liga, que resulta na superfície de uma amostra depois de 30 minutos de ensaio de desgaste ao ar. As camadas ricas em índio deformadas (espectro 1) comportam-se como um lubrificante sólido na superfície de

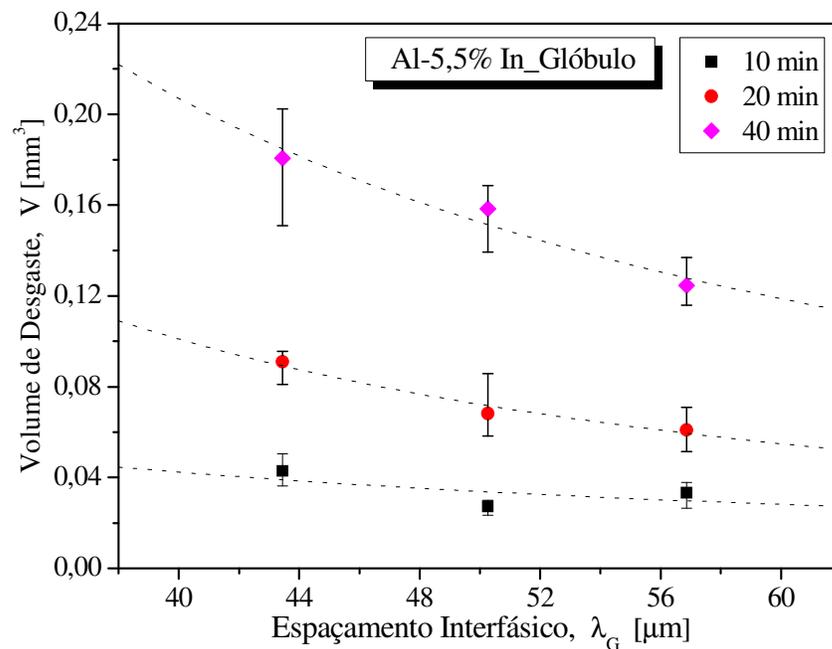
atrato. A área branca, visível na imagem, corresponde à deformação dos glóbulos de índio que foram espalhados sobre a superfície de alumínio, o que resulta em uma distribuição alinhada desta fase minoritária. Quantidade considerável de ferro é incorporada na liga causada por atrito de escorregamento entre o rolamento da esfera de aço e a superfície da liga durante o teste de desgaste, desenvolvendo como consequência grandes áreas de óxidos de alumínio e ferro, o que pode ser inferido a partir dos dados de composição química descritos na tabela da Figura 4.47 (espectro 2). Por outro lado, a proteção da matriz rica em alumínio pelo índio, fase minoritária, parece inibir a formação de óxido, como evidenciado pelos dados de composição correspondente ao espectro 1.



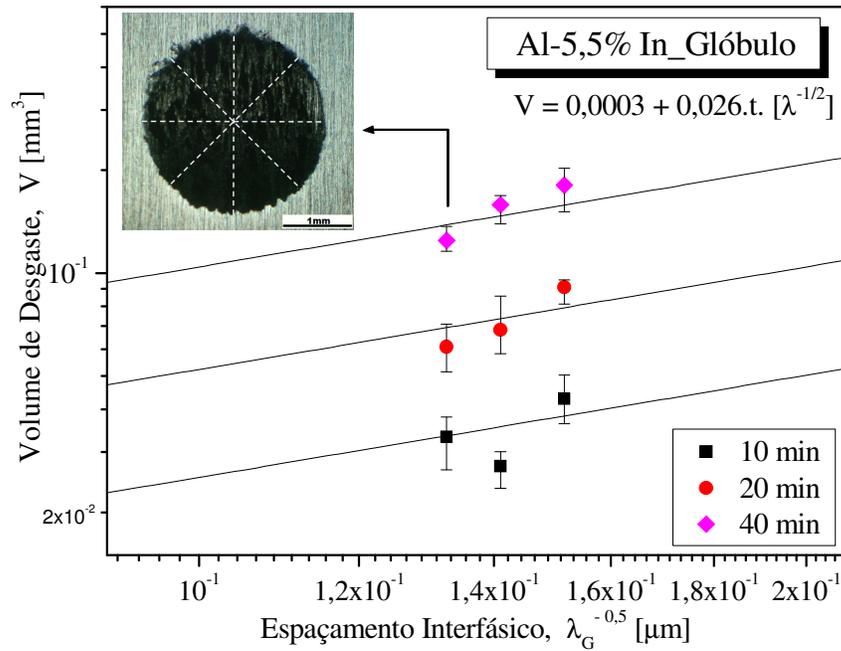
Espectro	O	Al	Fe	In	Total
Espectro 1	5,26	28,03	0,00	66,72	100,00
Espectro 2	39,54	57,66	0,30	2,50	100,00
Média.	22,40	42,84	0,15	34,61	100,00

Figura 4.47. Imagem em elétrons secundários da superfície desgastada e composição (EDX) de áreas rica em índio (espectro 1) e rica em alumínio (espectro 2), evidenciando a ação do lubrificante sólido (área rica em índio) espalhado sobre a matriz de alumínio, posição 50 mm.

Os resultados experimentais de V em função de λ_G e t estão representados na Figura 4.48(a) para diferentes tempos de duração dos testes de desgaste, o que corresponde às distâncias de deslizamento durante os testes de desgaste em amostras da liga Al-5,5% In. Os pontos são resultados experimentais e as linhas representam ajustes aos pontos experimentais. Pode ser observado que o volume de desgaste diminui com o aumento do λ_G , e também é significativamente afetado pelo tempo de teste, t . A Figura 4.48(b) apresenta uma lei experimental que combina as duas variáveis (λ_G e t) que afetam o volume de desgaste. O efeito de lubrificação das áreas moles de índio melhora para microestruturas mais grosseiras. O declive da curva tende a aumentar com o aumento do tempo de teste, o que indica que o efeito de λ em V torna-se mais significativo à medida que a distância de deslizamento (ou tempo) é aumentada. Um estudo anterior sobre a influência da dimensão da microestrutura, formada por espaçamentos dendríticos, sobre o comportamento do desgaste de ligas Al-Sn e Al-Si, relatam um comportamento semelhante para as ligas Al-Sn e um comportamento oposto para ligas Al-Si (Cruz et al., 2010).



(b)



(c)

Figura 4.48. (a) Volume de desgaste em função de λ_G e t , (b) Volume de desgaste em função de $\lambda_G^{-0,5}$ e t , região de glóbulos.

A partir das curvas de ajuste da Figura 4.48 (b) chega-se à uma lei experimental que correlaciona o volume de desgaste em função de $\lambda_G^{-0,5}$ e tempo de ensaio:

$$V = 0,0003 - 0,026 \cdot t \cdot [\lambda_G^{-0,5}] \quad 4.5$$

onde V é o volume de desgaste, t o tempo de duração do ensaio, λ_G o espaçamento interfásico. A microestrutura da liga é formada por partículas de índio na forma de glóbulos dispersos na matriz de alumínio.

4.6. Correlação entre Parâmetros Microestruturais e Resistência à Corrosão

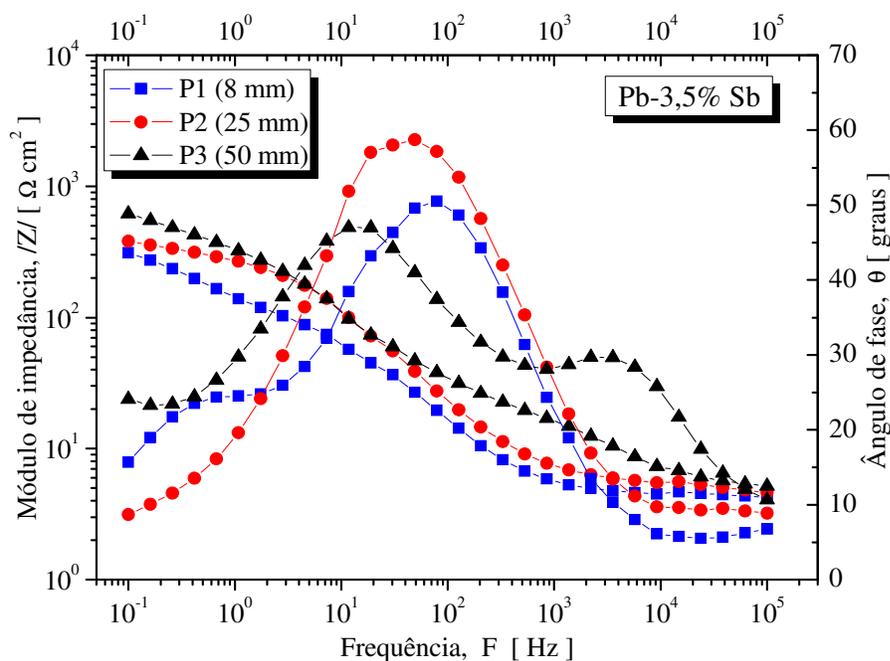
4.6.1. Liga Pb-Sb

Os ensaios de corrosão para a liga Pb-3,5% Sb foram realizados em amostras retiradas das posições (P1 = 8 mm, P2 = 45 mm e P3 = 50 mm, a partir da superfície refrigerada do lingote), que representam variações significativas no arranjo microestrutural, como pode ser observado na Figura 4.22. A Figura 4.49 mostra os diagramas de Bode e Bode fase (ângulo de fase) que representam o módulo de impedância e ângulo de fase, respectivamente, como função da frequência. Observando os gráficos pode-se notar que aparentemente duas constantes de tempo estão associadas com a cinética de corrosão das amostras da liga Pb-3,5% Sb quando se consideram as curvas de Bode fase. Em uma faixa de frequências de 10^4 a 10^5 Hz uma primeira constante de tempo pode estar relacionada com a reação entre o eletrólito e a fase rica em Sb da região interdendrítica, que é principalmente observada para a amostra que corresponde à posição P3=50 mm. Isto pode estar relacionado com o teor ligeiramente superior de antimônio, devido ao fenômeno da segregação, quando comparado com as outras posições examinadas (P1 = 8 mm e P2 = 45 mm), como pode ser observado na Figura 4.14.

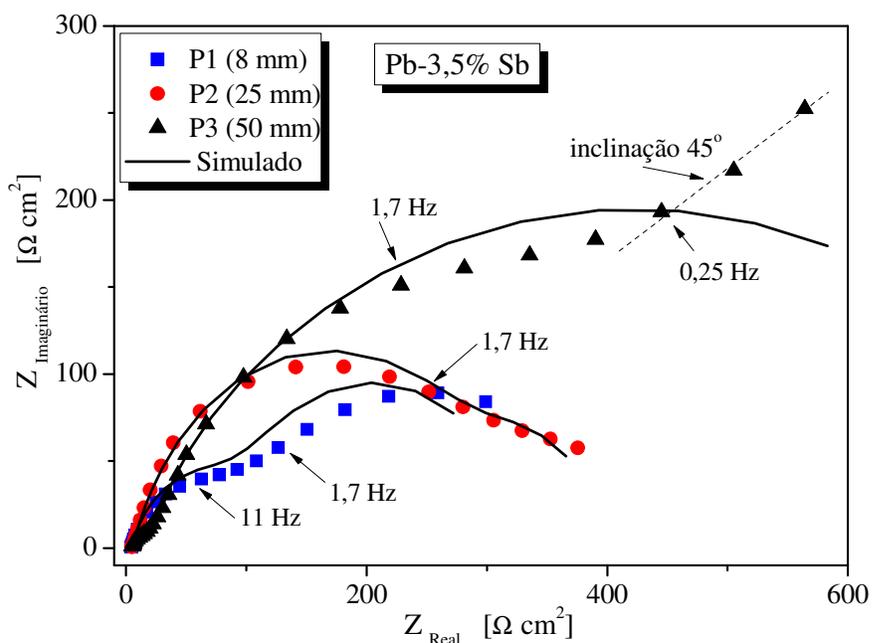
Na Figura 4.49(a), curva de módulo de impedância em função da frequência, a formação da dupla camada elétrica para frequências entre 10^0 e 10^3 Hz, correspondente à posição P3, é relativamente diferente das observadas para as outras duas amostras da liga, e também pode estar relacionada com o perfil de segregação do antimônio. Nas curvas de Bode fase, para frequências de 10^2 a 10^0 Hz, a segunda constante de tempo correlacionada com a matriz rica em chumbo, está claramente evidenciada para todas as amostras examinadas.

Considerando-se as curvas de Bode fase, os ângulos de fase experimentais máximos ($\theta_{\text{Máx.}}$) são de 50, 60 e 47° para frequências de 90, 50 e 15 Hz, nas posições P1=8 mm, P2=25 mm e P3=50 mm, respectivamente. Por outro lado, considerando-se os diagramas de Bode, o módulo máximo de impedância ($|Z|$) é alcançado a uma frequência baixa. Assim, a uma frequência de 0,1 Hz, as matrizes dendríticas nas posições P1, P2 e P3 apresentam valores experimentais de $|Z|$ de cerca de 300, 400 e 650 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, respectivamente. Estes parâmetros de impedância experimentais

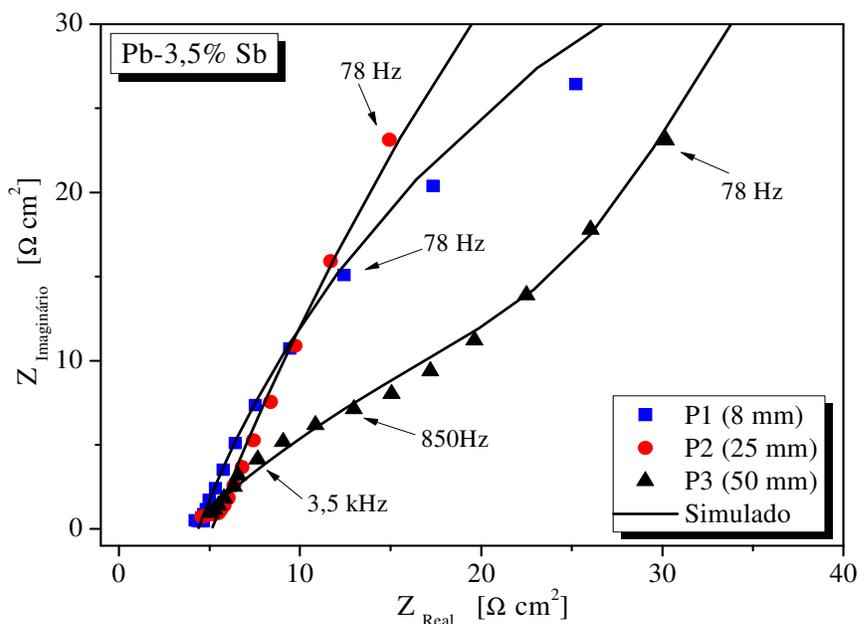
forneem indicações de que a amostra que corresponde à posição P3 parece estar correlacionada com o comportamento eletroquímico melhor, quando comparado com as outras amostras examinadas. Aparentemente, o espaçamento dendrítico terciário (λ_3) exerce um efeito importante na resistência à corrosão resultante. Na posição P2 os braços terciários iniciam o seu desenvolvimento a partir dos ramos secundários de forma diferente da posição P1 em que a microestrutura não possui braços dendríticos terciários, como mostrado na Fig. 4.22. Além disso, também pode ser observado um teor ligeiramente superior de antimônio em P2 (Figura 4.14), quando comparado com P1.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.49. Diagramas de impedância para a liga Pb-3,5% Sb em solução 0,5 M H_2SO_4 em diferentes posições ao longo do lingote: (a) Bode e Bode fase, (b) Resultados experimentais e simulados de Nyquist e (c) Detalhe do diagrama de Nyquist para frequências menores que 78 Hz.

As Figuras 4.49 (b) e (c) mostram que todas as curvas de Nyquist são caracterizadas por um arco capacitivo em altas frequências (entre 10^5 Hz e 2 Hz), como também previamente observado para microestruturas de solidificação de ligas Pb-Sb e Pb-Sn (Osório et al., 2008a, 2008b; Osório et al., 2009a, 2009b; Osório et al., 2010a, 2010b e Osório et al., 2011a, 2011b, 2011c; 2012a). Logo, pode ser visto que a curva de Nyquist correspondente à posição P3 tem um diâmetro do arco capacitivo que é mais elevado do que aqueles correspondentes às amostras das duas outras posições analisadas (ou seja, P2 e P1). Além disso, pode ser observado que o gráfico de Nyquist para P3 é o único caracterizado por um arco capacitivo seguido por uma tendência à inclinação de cerca de 45° a partir de 0,25 a 0,01 Hz, o que pode indicar que se forma um filme de óxido e com isso contribuindo para o melhor comportamento eletroquímico.

Outra observação interessante está relacionada com a forma diferente da curva de Nyquist para a posição P3, em frequências mais elevadas (por exemplo, 850-3.500 Hz). Nesta faixa de frequências, as reações entre o eletrodo de trabalho (amostra P3) e o eletrólito são evidenciadas no gráfico de Nyquist, e isto indica que a amostra P3 tem uma reação inicial diferente com a solução de ácido sulfúrico. Pode ser especulado que a diferença ocorre devido ao teor de antimônio ligeiramente superior (até 4,5%) nesta amostra quando comparado com os das outras duas amostras, como mostrado no perfil de macrossegregação na Figura 4.14. Essa reação não é o fator predominante ligado à resposta da corrosão eletroquímica resultante da amostra P3, no entanto, pode dar uma contribuição significativa para esta, quando associada com as reações que ocorrem em baixas frequências.

Ao comparar as microestruturais das posições P3 e P2, pode-se notar que a amostra da posição P3 tem espaçamentos terciários (de cerca de $50 \mu\text{m}$), que são mais grosseiros do que os observados em P2 (λ_3 de cerca de $25 \mu\text{m}$), mas a continuidade dos braços terciários ao longo da região interdendrítica permite que a mistura eutética seja distribuída de forma mais homogênea. A Figura 4.50 mostra uma representação esquemática dos braços primários (λ_1) e terciários (λ_3) nas matrizes microestruturais dendríticas nas posições P1, P2 e P3. Pode-se observar que tanto λ_1 e λ_3 aumentam com o aumento da distância a partir da parte inferior da lingoteira.

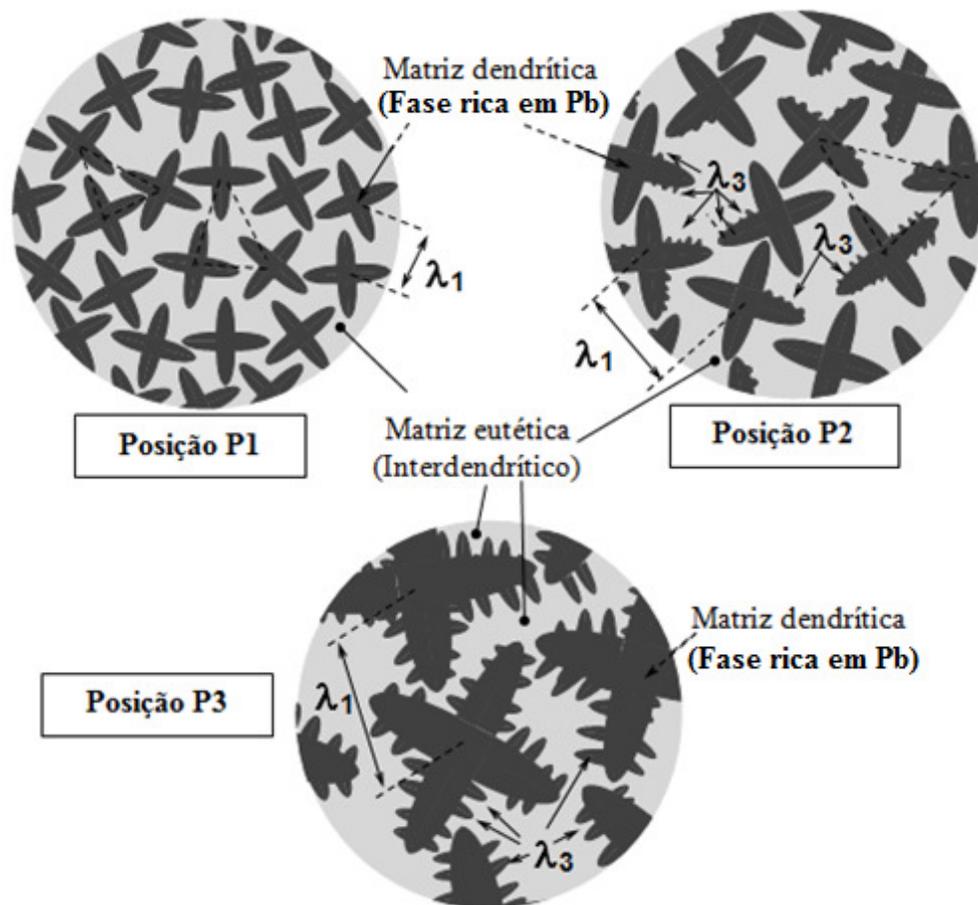


Figura 4.50. Representação esquemática evidenciando a formação de braços dendríticos primários e terciários para amostras da liga Pb-3,5% Sb nas posições P1, P2 e P3.

A Figura 4.51 mostra o circuito equivalente proposto utilizado para ajustar os dados experimentais. Os parâmetros de impedância obtidos pelo software ZView, são apresentados na Tabela 4.1. A qualidade do ajuste é avaliada pelos valores de qui-quadrado (χ^2), também mostrados na Tabela 4.1.

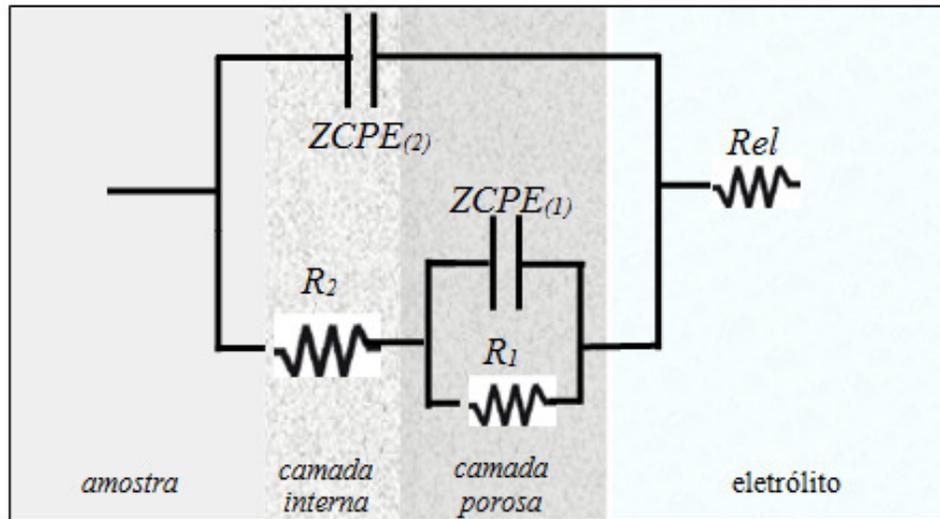


Figura 4.51. Circuito equivalente usado para obter parâmetros de impedância.

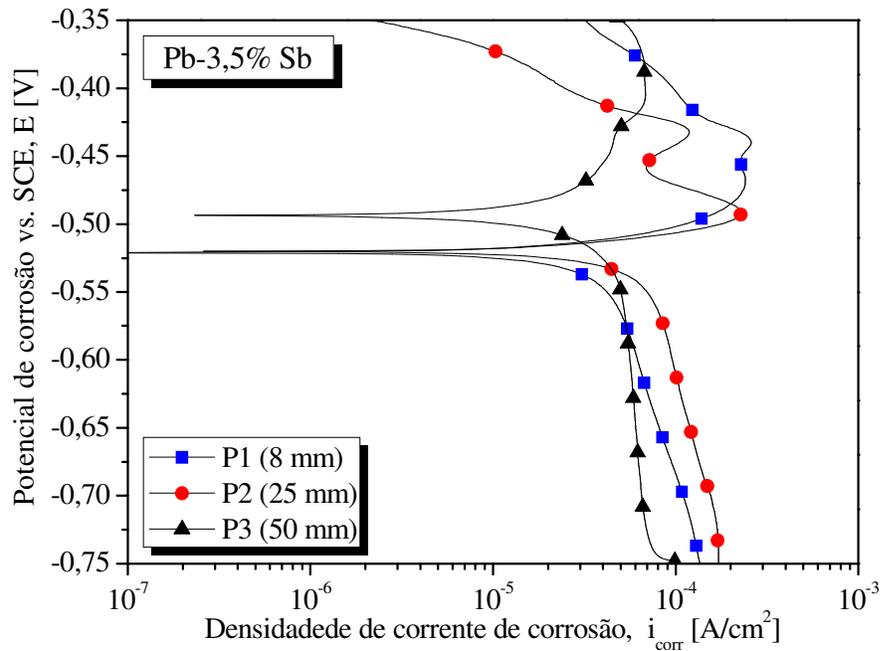
Analisando-se os parâmetros de impedância representados na Tabela 4.1, vê-se que $Z_{CPE(2)}$ é sempre inferior a $Z_{CPE(1)}$. Baixas capacitâncias podem estar associadas com o aumento da espessura da camada passiva (Gudic et al., 2002) e um decréscimo na constante dielétrica do filme de óxido que é causada devido a variação da razão entre o volume eletrolítico e o filme de óxido (Gudic et al., 2002; Cremasco et al., 2008; Osório et al., 2009)

Comparando-se os parâmetros de impedância das amostras P1 e P2, pode ser observada uma semelhança razoável de capacitâncias $Z_{CPE(1)}$. Por outro lado, P1 apresenta uma resistência de polarização (R_1) de cerca de três vezes menor do que o correspondente à posição P2. Parece que a proteção à corrosão consiste em ação cooperativa fornecida por ambos R_1 e R_2 . Assim, a amostra P2 apresenta um melhor comportamento à corrosão eletroquímica do que a amostra P1. Quando estes parâmetros são comparados com os da amostra P3, pode ser observado que a soma de R_1 e R_2 atinge o valor mais elevado de todas as amostras analisadas, que está associado com a melhor resistência à corrosão. Além disso, o maior valor de R_2 também é o da amostra P3, o que pode explicar a tendência para uma inclinação de cerca de 45° entre 0,25 e 0,01 Hz, como mostrado na Figura 4.49 (b). Além disso, é importante observar que a capacitância $Z_{CPE(1)}$ corresponde à capacidade de formação da dupla camada sobre a superfície da amostra, e alta $Z_{CPE(1)}$ indica uma melhor resposta de corrosão eletroquímica.

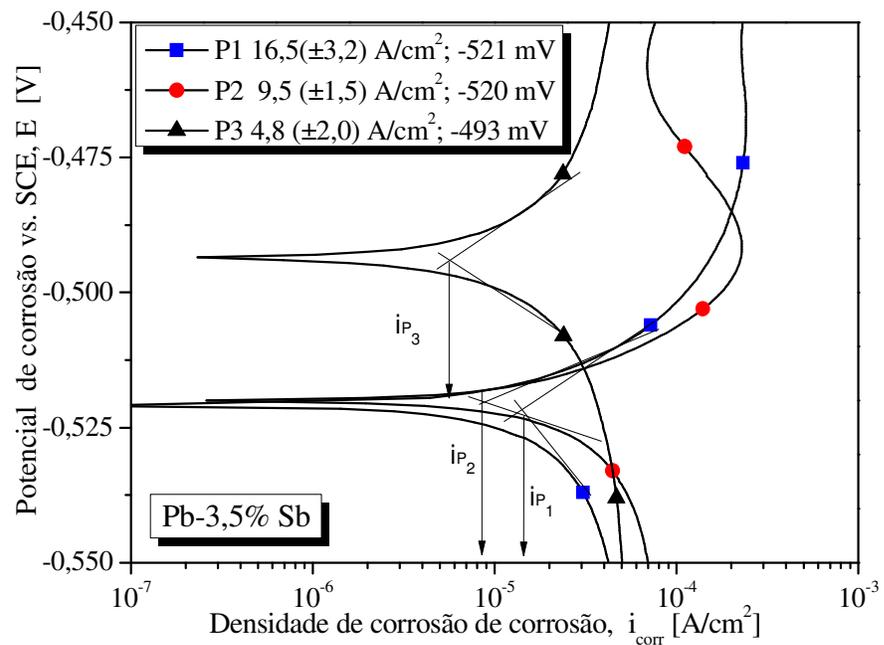
Tabela 4.1. Parâmetros de impedância obtidos por análise de circuito equivalente utilizando o software Zview para a liga Pb-3,5% Sb em 0,5 M H₂SO₄.

Parâmetros	P1: 8 mm	P2: 25 mm	P3: 50mm
<i>Espaçamento dendrítico</i>	$\lambda_1 = 30 (\pm 5) \mu m$	$\lambda_1 = 116 (\pm 13) \mu m$	$\lambda_1 = 160 (\pm 20) \mu m$
	$\lambda_3 = N/A$	$\lambda_3 = 33 (\pm 8) \mu m$	$\lambda_3 = 47 (\pm 6) \mu m$
$R_{el} (\Omega \text{ cm}^2)$	4,4	5,1	4,1
$Z_{CPE(1)} (\mu F \text{ cm}^{-2})$	411 ($\pm 2,5$)	302 (± 5)	802 (± 41)
$Z_{CPE(2)} (\mu F \text{ cm}^{-2})$	2,9 ($\pm 0,2$)	11,2 (± 4)	0,05 ($\pm 0,01$)
n_1	0,79	0,78	0,52
n_2	0,82	0,95	0,98
$R_1 (\Omega \text{ cm}^2)$	118 (± 4)	320 (± 10)	73 (± 6)
$R_2 (\Omega \text{ cm}^2)$	215 (± 21)	80 (± 15)	803 (± 35)
χ^2	$93 \cdot 10^{-4}$	$98 \cdot 10^{-4}$	$33 \cdot 10^{-4}$

A Figura 4.52 mostra as curvas de polarização obtidas de -0,75 a -0,35 V (SCE) para a liga Pb-3,5% Sb nas três diferentes posições (P1, P2 e P3) do lingote, correspondendo a testes realizados em uma solução 0,5 M H₂SO₄ estagnada e naturalmente aerada a 25°C. A técnica de Extrapolação de Tafel foi utilizada para obter a densidade de corrente de corrosão experimental (i_{corr}) utilizando os ramos catódicos e anódicos das curvas de polarização ao longo de uma faixa de potencial de -450 a -550 mV (SCE). Parâmetros e observações destes resultados reforçam a tendência de resistência à corrosão observada anteriormente com os resultados de EIS e parâmetros de impedância (circuito equivalente), ou seja, uma melhor resistência à corrosão eletroquímica estando associada com a amostra P3.



(a)



(b)

Figura 4.52. Curvas de polarização potenciodinâmica exibindo densidades de corrente e potenciais de corrosão para amostras da liga Pb-3,5% Sb em uma solução 0,5 M H_2SO_4 a 25°C :

(a) a partir de -0,75 a -0,35 V (SCE) e (b) a partir de -0,55 a 0,45 V (SCE).

Considerando-se a liga Pb-3,5% Sb na posição P1, observa-se uma densidade de corrente de cerca de $16 (\pm 3) \mu\text{Acm}^{-2}$ associada a um potencial de corrosão de cerca de -521 mV (SCE). Enquanto parâmetros semelhantes são observados para as amostras P2 e P3, as densidades de corrente e potenciais de corrosão são cerca de $10 (\pm 2) \mu\text{Acm}^{-2}$ com -520 mV (SCE) e $5 (\pm 2) \mu\text{Acm}^{-2}$ com -493 mV (SCE), respectivamente. É importante salientar que não existe qualquer intenção de descrever o mecanismo de dissolução e precipitação do sistema de eletrodos, o que é amplamente discutido por Pavlov et al. (1991, 1993). Sabe-se que durante a solidificação fora de equilíbrio, a fase- α (rica em chumbo) terá um teor de antimônio crescente a partir do centro do braço dendrítico em direção a região interdendrítica até a composição eutética, e esta mistura eutética é composta por fases alternadas ricas em chumbo e ricas em antimônio dando origem à formação de células galvânicas.

Recentemente, estudos relatados pela literatura (Osório et al., 2009; Osório et al., 2010; Osório et al., 2011), mostram que uma matriz dendrítica tem as regiões ricas em antimônio localizadas na mistura eutética lamelar. Neste sentido, acredita-se que as lamelas ricas em antimônio envolvam as fases ricas em chumbo de maneira mais eficiente no caso de espaçamentos dendríticos menores, devido à melhor distribuição da mistura eutética, e protegendo assim a matriz rica em chumbo. Por esta razão, acredita-se também que para as ligas dendríticas de Pb-Sb com teor de antimônio superior a 3%, uma matriz dendrítica fina seria mais adequada, uma vez que está relacionada com maior resistência à corrosão eletroquímica. É o caso dos componentes que são fabricados por meio de processos de fundição contínuos. Considerando-se as amostras examinadas na presente investigação, é interessante observar que, com o aumento da distância a partir da base de extração de calor do lingote, ocorre uma tendência de aumento da resistência à corrosão. Para entender melhor essa observação aparentemente contraditória, quando comparados com resultados de estudos realizados para ligas Pb-Sb tendo matrizes dendríticas, é avaliado o efeito do espaçamento de braço dendrítico terciário associado a macrossegregação do antimônio para cada amostra (posição).

A Figura 4.53 representa a percentagem de regiões interdendríticas (regiões pretas), em comparação com a matriz rica em chumbo (regiões brancas). Neste sentido, duas imagens selecionadas das microestruturas resultantes de posições P2 e P3 foram convertidas para imagens binárias e foram realizadas 10 medições utilizando o software ImageJ. Pode-se notar que a

posição P3 tem 19% de região interdendrítica. Isto significa que existe uma maior quantidade de braços terciários (λ_3) na amostra P3 do que em P2, proporcionando uma distribuição mais homogênea da mistura eutética na região interdendrítica quando comparadas com a amostra P2. Além disso, ocorre um ligeiro aumento da fração eutética na posição (P3), em função do teor de antimônio local mais elevado causado pela macrossegregação, como mostrado anteriormente na Figura 4.14.

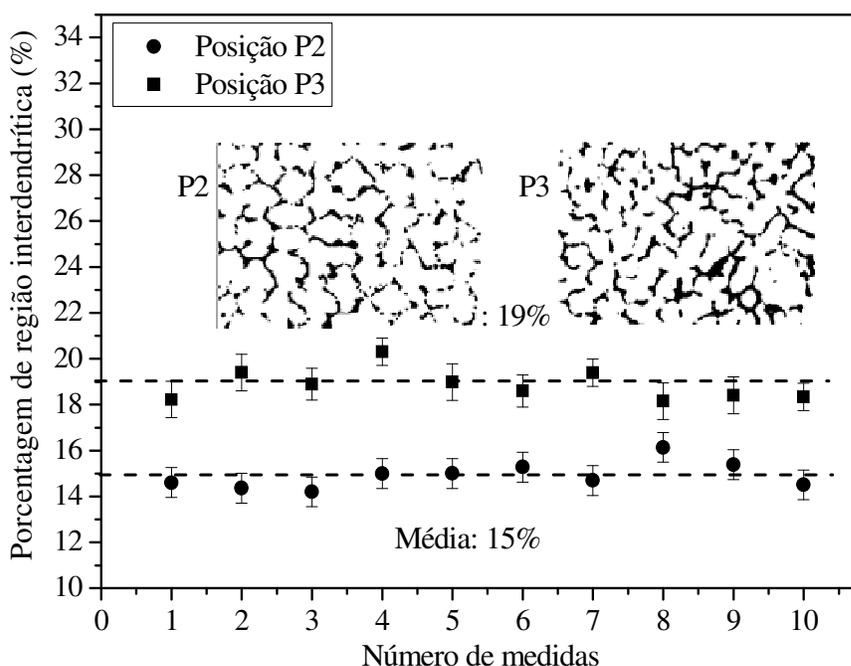


Figura 4.53. Porcentagem de regiões interdendríticas para posições P2 e P3 do lingote da liga Pb-3,5% Sb.

As afirmações mencionadas permitem explicar a razão pela qual a amostra P3 apresenta uma melhor resposta à corrosão eletroquímica do que as amostras correspondentes a outras duas posições examinadas. Primeiramente, embora a posição P3 tenha braços dendríticos grosseiros tanto primários quanto terciários, quando comparados com os valores correspondentes em P2, sua microestrutura transversal possui uma rede bem definida dos braços terciários, que permitem uma distribuição mais homogênea da mistura eutética entre os braços dendríticos, além de maior teor de antimônio. Isso também ajuda a compreender os diagramas de Bode e Bode fase correspondentes a essa posição, como previamente discutido, além de ajudar a explicar o

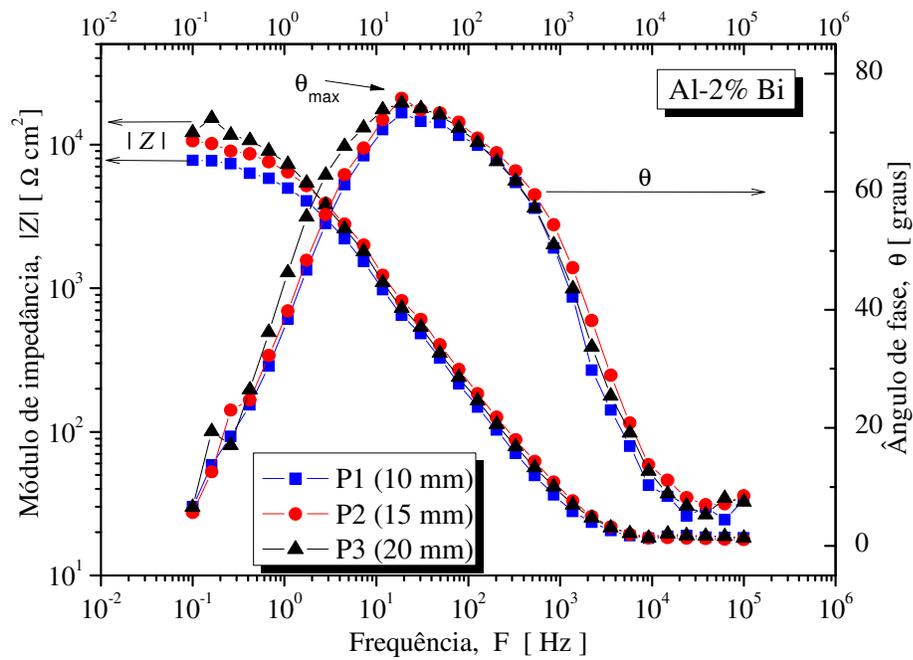
deslocamento de cerca de 30 mV (SCE), no potencial de corrosão da amostra P3 para o lado mais nobre.

Neste contexto, quando se considera a fabricação de componentes de baterias de chumbo-ácido, a avaliação das microestruturas de solidificação pode ser utilizada como um modo alternativo na produção de componentes fundidos com diferentes resistências à corrosão. Portanto, a escolha de taxas de resfriamento que serão aplicadas no processo de fabricação, a fim de atingir a melhor resposta eletroquímica de uma liga Pb-Sb de fundição, devem ser associadas com dois parâmetros operacionais iniciais: (i) o teor de antimônio da liga e (ii) o tipo de molde. Estes dois parâmetros serão influentes na taxa de resfriamento resultante e na microestrutura, que deve ser investigada sistematicamente, permitindo que seja alcançada a resposta à corrosão eletroquímica desejada.

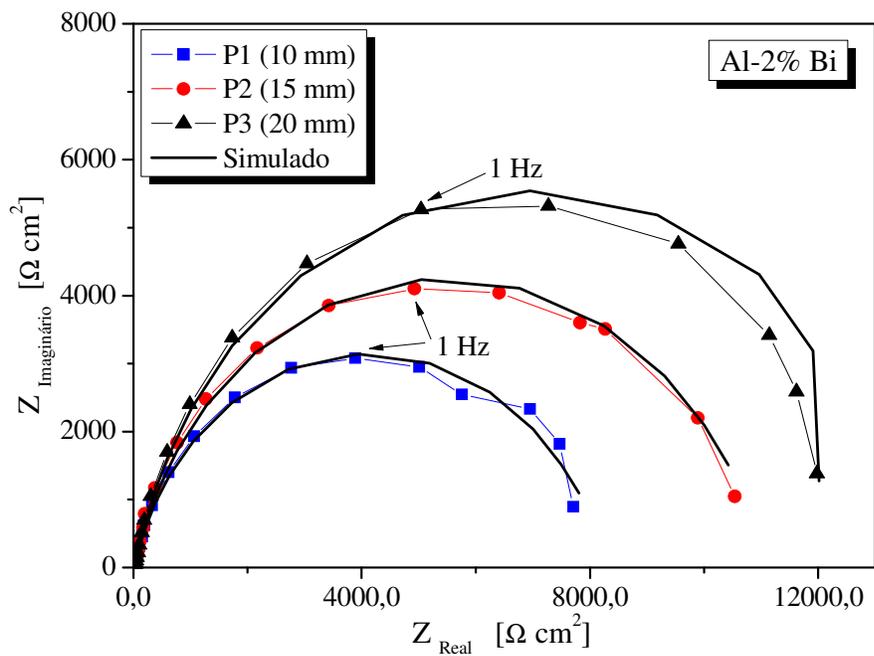
4.6.2. Ligas Al-Bi

a) Al-2% Bi

Os resultados experimentais dos testes de impedância eletroquímica (EIE) para a liga hipomonotética Al-2% Bi como fundida, são mostrados na Figura 4.54. A Figura 4.54(a) mostra as curvas de Bode e Bode fase evidenciando três regiões distintas: (i) baixas frequências entre 10^0 e 10^{-2} Hz (que representam as resistências de polarização das amostras da liga), $|Z|$ para todas as amostras da liga Al-Bi examinadas estão entre $0,7 \times 10^4 \Omega\text{cm}^2$ e $1,5 \times 10^4 \Omega\text{cm}^2$, (ii) características semelhantes a dupla camada e os ângulos de fase máximos (θ_{\max}) representados nas curvas de Bode fase são caracterizados em frequências intermediárias entre 10^0 e 10^4 Hz. θ_{\max} semelhantes entre 70 e 80° em baixa frequência, de cerca de 20 Hz; e (iii) entre 10^5 e 10^4 Hz é claramente caracterizada a resistência da solução (eletrólito) de $\pm 20 \Omega$.



(a)



(b)

Figura 4.54. Diagramas de impedância para a liga Al-2% Bi em solução 0,5 M NaCl em diferentes posições ao longo do lingote: (a) Bode e Bode fase, (b) Resultados experimentais e simulados de Nyquist.

A Figura 4.54(b) mostra os diagramas de Nyquist experimentais e simulados evidenciando os arcos capacitivos, que aumentam com o aumento da distância a partir da superfície refrigerada do lingote, isto é, com o aumento do espaçamento celular. Estas curvas de Nyquist fornecem indicações de que a resistência à corrosão aumenta da posição P1 a P3, ou seja, tanto o Z_{Real} (em fase) e $Z_{\text{Imaginário}}$ (fora de fase) aumentam com o aumento do espaçamento celular da matriz.

A fim de obter os parâmetros de impedância, tais como resistência de polarização e capacitâncias, é selecionado um circuito equivalente bem conhecido e utilizado o software ZView, como mostrado na Figura 4.55. Nos diagramas de Nyquist é possível comparar resultados simulados e experimentais. A qualidade do ajuste é avaliada por valores de qui-quadrado (χ^2) entre 41×10^{-4} e 58×10^{-4} , como mostrado na Tabela 4.2.

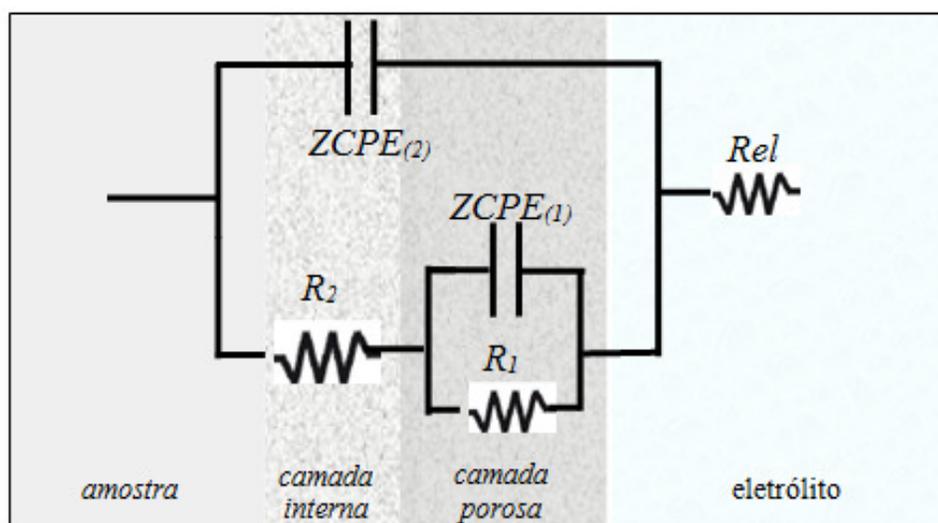


Figura 4.55. Circuito equivalente usado para obter parâmetros de impedância.

Considerando o circuito equivalente proposto, segue-se o significado físico dos elementos: R_{el} consiste na resistência da solução de 0,5M NaCl e é expressa no limite de alta frequência ($F > 1\text{Hz}$); R_1 e R_2 são as resistências das camadas porosas e de barreira, respectivamente, que estão associadas com a resistência de transferência de carga através da camada porosa e a participação de intermediários adsorvidos (Pan et al., 1996; Gudic et al., 2002; Shukla e Balasubramaniam 2006; Osório et al., 2010; Osório et al., 2012); $CPE_{(1)}$ e $CPE_{(2)}$ representam a capacitância da camada porosa e a capacitância da camada barreira, respectivamente, o que parece corresponder à formação de dupla camada.

Tabela 4.2. Parâmetros de impedância obtidos por análise de circuito equivalente utilizando o software Zview para a liga Al-2% Bi em 0,5 M NaCl.

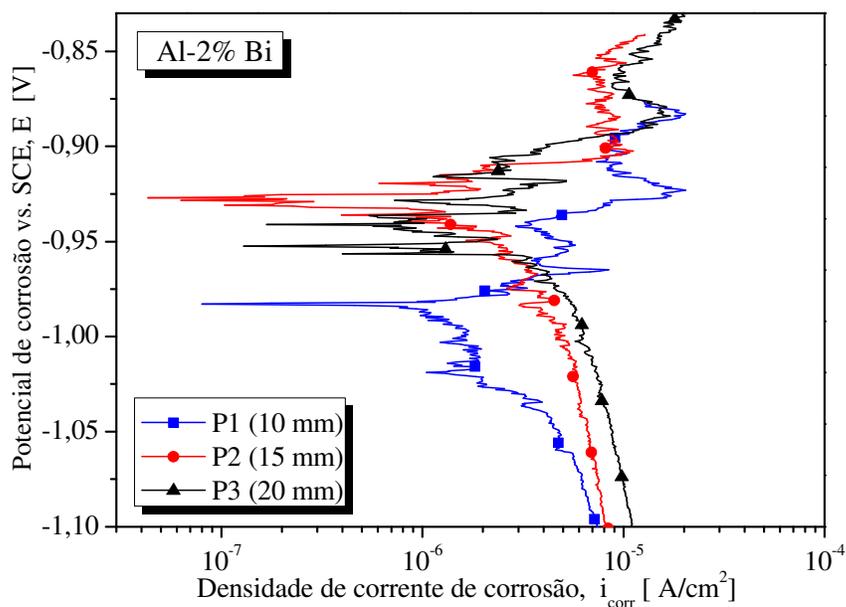
Parâmetros	P1: 10 mm	P2: 15 mm	P3: 20 mm
<i>Espaçamento Interfásico</i>	30 (± 8) μm	41 (± 11) μm	55 (± 13) μm
$R_{el} (\Omega \text{ cm}^2)$	18,2	17,8	18,2
$CPE_{(1)} (\mu F \text{ cm}^{-2})$	10,2 ($\pm 1,5$)	8,6 ($\pm 1,2$)	11,8 ($\pm 0,9$)
n_1	0,94	0,94	0,90
$R_1 (\Omega \text{ cm}^2)$	159 (± 35)	178 (± 13)	317 (± 25)
$CPE_{(2)} (\mu F \text{ cm}^{-2})$	17,1 ($\pm 0,6$)	13,8 ($\pm 0,8$)	7,8 ($\pm 1,2$)
n_2	0,75	0,75	0,78
$R_2 (\Omega \text{ cm}^2)$	8,2k ($\pm 0,75k$)	10,9k ($\pm 0,9k$)	14,6k ($\pm 0,9k$)
χ^2	41.10 ⁻⁴	58.10 ⁻⁴	47.10 ⁻⁴

Comparando as capacitâncias $CPE_{(1)}$ (camada porosa) das amostras examinadas, são observados resultados similares são observados, variando entre 9 e 12 $\mu F \text{ cm}^{-2}$. Por outro lado, $CPE_{(2)}$ diminui quase pela metade do seu valor inicial de P1 a P3, enquanto que ambas as resistências R_1 e R_2 aumentam (ou seja, duplicam) a partir de posições P1 (10 mm) a P3 (20 mm). Além disso, os valores de R_2 correspondentes à camada barreira de óxido são consideravelmente inferiores aos de R_1 . Isto sugere que uma camada de óxido (similar a subproduto de corrosão) é responsável pela proteção contra a corrosão das amostras da liga Al-Bi examinadas.

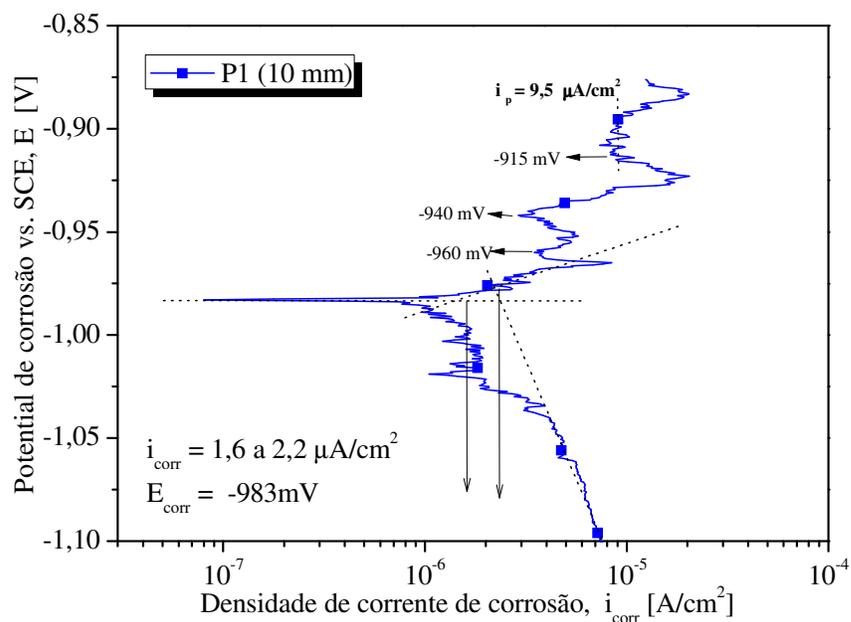
Embora não haja grandes diferenças nas curvas de EIE, como esperado, visto a pequena diferença entre os espaçamentos celulares examinados das três amostras da liga (a partir de $\pm 30 \mu m$ até $\pm 60 \mu m$), são induzidas distintas reações cinéticas dos íons adsorvidos e uma cinética diferente e intensidade de crescimento do filme de óxido (subprodutos de corrosão). Isto pode ser observado quando são analisados os parâmetros de impedância (Tabela 4.2). Com estas observações, acredita-se que o mecanismo de formação do filme de óxido e crescimento também será significativamente dependente do arranjo microestrutural resultante da solidificação. Portanto, de modo a confirmar estes parâmetros experimentais e simulados de EIE, citados e discutidos, também são consideradas as curvas de polarização da liga hipomonotética Al-Bi.

A Figura 4.56 (a) mostra as curvas experimentais de polarização potenciodinâmica entre os potenciais -1,1 V (SCE) a -0,82 V (SCE). Esses ensaios foram realizados imediatamente após os

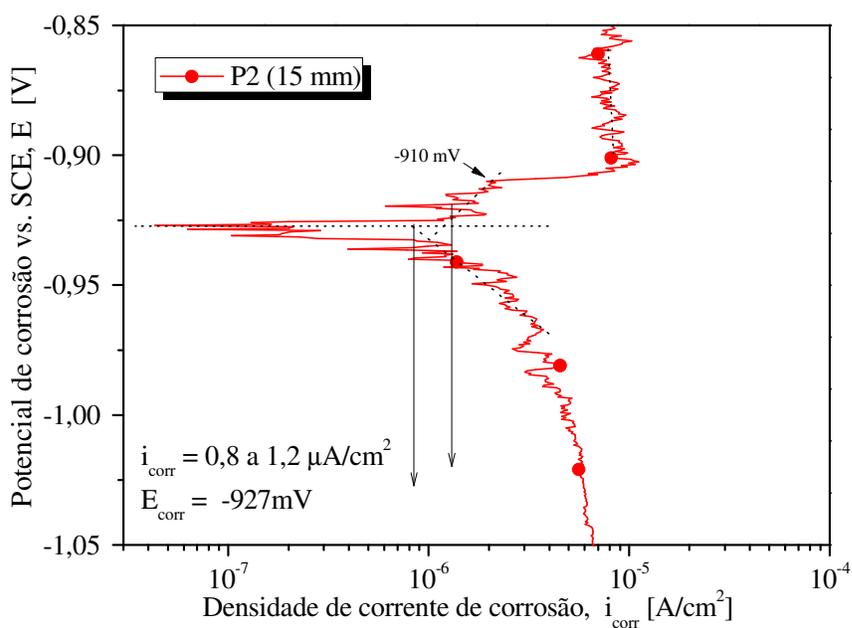
ensaios de EIE em solução de 0,5 M de NaCl à temperatura ambiente. As imagens da Figura 4.56(b) a (d) representam as curvas experimentais de polarização potenciodinâmica para as amostras da liga de Al-Bi nas três posições examinadas (P1, P2 e P3), sendo que as curvas são separadas para facilitar suas interpretações, visto o alto nível de ruído apresentado. A densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) é obtida utilizando os ramos catódicos e anódicos das curvas de extrapolação de Tafel.



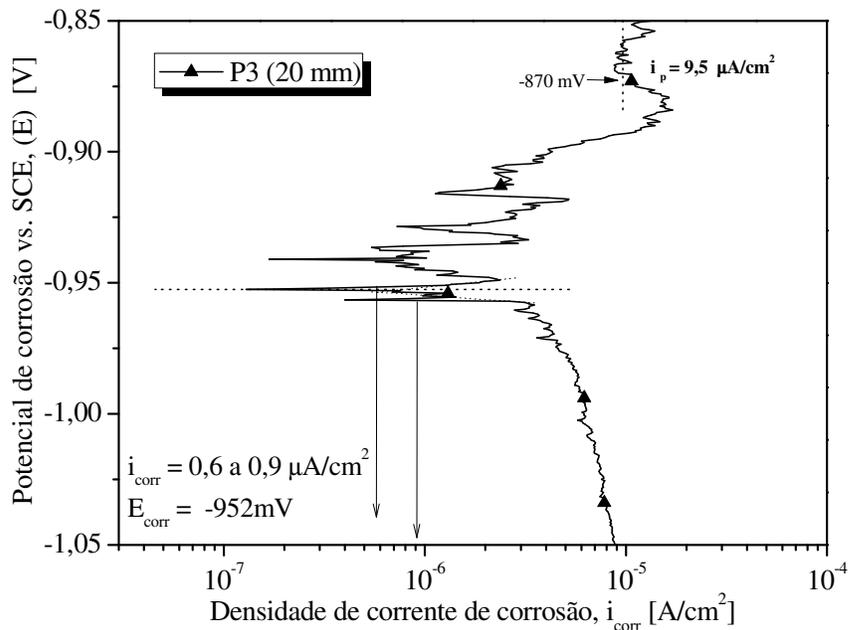
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.56. Curvas de polarização potenciodinâmica de amostras da liga monotética Al-2% Bi em uma solução 0,5 M NaCl a 25°C nas posições: (a) para as três posições estudadas do lingote e isoladamente para (b) P1, (c) P2 e (d) P3 a partir da superfície refrigerada.

Para a amostra na posição P1 é observada uma densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) entre 1,6 até 2,2 μAcm^{-2} e um potencial de corrosão (E_{corr}) de cerca de -983 mV (SCE). Nas posições P2 e P3, o i_{corr} experimental e E_{corr} estão entre 0,8 a 1,2 μAcm^{-2} com -927 mV (SCE) e 0,6 a 0,9 μAcm^{-2} com -952 mV (SCE), respectivamente, como identificadas nas suas curvas de polarização: Figuras 5.56 (b), (c) e (d). Todas as curvas de polarização examinadas evidenciam oscilações nos ramos anódicos e catódicos, o que pode estar intimamente associado com a quantidade de glóbulos de bismuto e de contornos de células presentes na microestrutura da liga, conduzindo para a formação de células eletroquímicas locais entre as partículas de bismuto e a matriz de alumínio.

Apesar de algumas curvas não apresentarem uma identificação clara, devido aos ruídos nas curvas, todas as curvas de polarização examinadas apresentam um rápido aumento na corrente anódica. No entanto, isto ocorre entre -0,97 V (SCE) e -0,90 V (SCE). Além disso, observa-se, também, uma tendência de pico de oxidação anódica. O rápido aumento na densidade de corrente

anódica parece estar diretamente relacionado com a queda do potencial (*breakdown potential*), podendo-se também afirmar que estas curvas de polarização examinadas apresentam uma região de passivação transitória. Por exemplo, a amostra da liga Al-Bi examinada na posição P1 apresenta picos anódicos de cerca de -960 mV (SCE) e -940 mV (SCE) e, posteriormente, em -915 mV (SCE), a densidade de corrente anódica tende a estabilizar em cerca de $9 \mu\text{Acm}^{-2}$ ($0,9 \times 10^{-5} \text{Acm}^{-2}$), o que pode representar o plano de passivação no ramo anódico ocorrendo neste ponto, Figura 4.56 (b).

Para a amostra na posição P2, os picos anódicos ocorrem em -920 mV (SCE), -915 mV (SCE). Em -910 mV (SCE), a densidade de corrente anódica aumenta em cerca de uma dezena na ordem de grandeza (isto é, de $2,05 \mu\text{Acm}^{-2}$ a $-9,5 \mu\text{Acm}^{-2}$) e, subsequentemente, é observado um plano de passivação turbulento: Figura 4.56 (c). Pelo menos três picos anódicos ocorreram para a amostra na posição P3. Os últimos dois picos estão em -915 mV (SCE) e -905 mV (SCE), onde a densidade de corrente anódica aumenta de $2,2 \mu\text{Acm}^{-2}$ até aproximadamente $9,5 \mu\text{Acm}^{-2}$ (região de passivação) para as outras duas amostras examinadas. Estes picos surgem da instabilidade do potencial dependente do óxido, conduzindo a diferentes taxas de oxidação do alumínio com o aumento do potencial.

Gundersen et al., (2004) relatam que a instabilidade do óxido está relacionada com a presença do elemento de ativação na forma metálica na interface metal-óxido. No caso do presente estudo, este elemento é constituído por partículas de bismuto na forma de glóbulos dispersos na matriz de alumínio. Aparentemente os ruídos verificados nas curvas de polarização das amostras da liga Al-Bi, são associadas com reações que predominantemente envolvem os cátions de alumínio e ânions da solução, resultando em espécies intermediárias (por exemplo, Al(OH)_x e AlCl^{-y}). Portanto, a mistura entre as espécies intermediárias associadas com os glóbulos de bismuto são responsáveis pelas regiões de passivação transitória, mostradas na Figura 4.56.

Krasovskii et al., (2010) relatam valores de E_{corr} e corrente de passivação maiores para a liga Al-2% Bi do que os verificados na presente investigação, fato que pode ser explicado com base na taxa de varredura de potencial (5mVs^{-1}) utilizada e no arranjo microestrutural. Também mostram que densidade de corrente e potencial de corrosão aumentam e deslocam-se para o lado

de potencial mais ativo com o aumento do teor de bismuto. Hampton et al. (1908) e Xia et al. (1995) relatam que a adição de bismuto acelera a taxa de corrosão de uma liga Pb-Bi. O potencial de corrosão de cerca de -410 mV (SCE), ou de -350 mV (Ag/AgCl) para o bismuto puro em uma solução de 3,5% NaCl com uma taxa de varredura de potencial de 1 mVs^{-1} é relatado por Song et al. (2010). A partir destes resultados da literatura, pode-se considerar que o importante papel do arranjo microestrutural na resposta eletroquímica da liga Al-Bi como fundida, está intimamente relacionado com o tamanho das células e com a distribuição de partículas imiscíveis de glóbulos de bismuto na matriz de alumínio. Além disso, durante a solidificação, nos contornos entre alumínio e bismuto, são geradas deformações entre essas duas fases produzindo um nível mais elevado de energia, aumentando consideravelmente a susceptibilidade à corrosão.

Considerando que o potencial de corrosão do alumínio e bismuto em solução de cloreto de sódio estão entre -800 a -900 mV (SCE) e -380 a -405 mV (SCE) (Song et al., 2010; MIL-HDBK-5H, 1998) é esperada a formação de pares galvânicos Al//Bi. Além disso, também pode-se supor que, sob a faixa de potencial utilizada nesta investigação, não é alcançada a oxidação do bismuto. A oxidação anódica do bismuto acontece acima de -350 mV (SCE) e depois de um tempo suficiente de polarização forma uma barreira de filme de óxido de Bi_2O_3 e passiva a superfície do eletrodo. Sob a faixa potencial utilizada, mostrada na Figura 4.56. São formados na superfície do eletrodo alguns cloretos de alumínio, hidróxidos e espécies de complexos intermediários.

A Figura 5.57 mostra imagens típicas obtidas em MEV (SE - técnica de elétrons secundários) das amostras da liga Al-2% Bi após os testes de corrosão (EIE + polarização) em uma solução de NaCl em temperatura ambiente, que mostram claramente que da amostra na posição P1 (10 mm) até a amostra na posição P3 (20 mm a partir da superfície refrigerada do lingote), a intensidade de pites (número de pites) diminuiu. As imagens evidenciam o óxido (subproduto de corrosão) e partículas de bismuto de tamanho nanométrico (entre ± 200 e 300 nm) dispersas na matriz de alumínio. Os subprodutos de corrosão mais compactados parecem estar associados com os da amostra na posição P3, que tem uma matriz de espaçamento celular mais grosseiro. Estas imagens de MEV também ajudam a explicar os resultados dos parâmetros de impedância, principalmente da resistência de polarização R_2 (camada barreira de óxido) que são mais elevadas (cerca de duas vezes) na amostra da posição mais afastada da base do lingote

(células grosseiras). Além disso, ajudam a entender os ruídos observados nas curvas de polarização, que podem ser associados tanto com pites formados (evolução de hidrogênio) como com as rachaduras na camada de óxido (subproduto da corrosão) quebrando a camada de proteção contra a evolução do processo de corrosão.

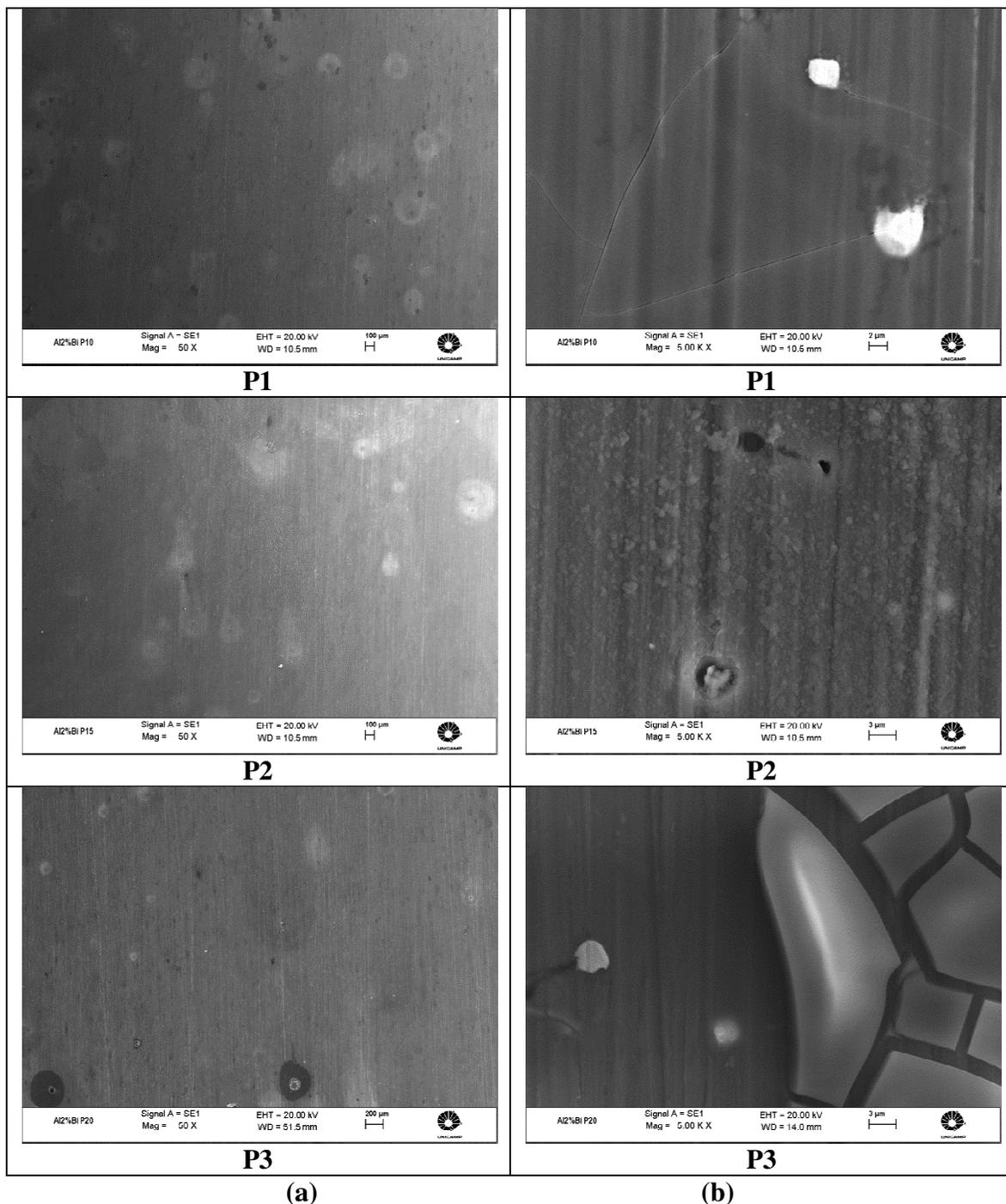
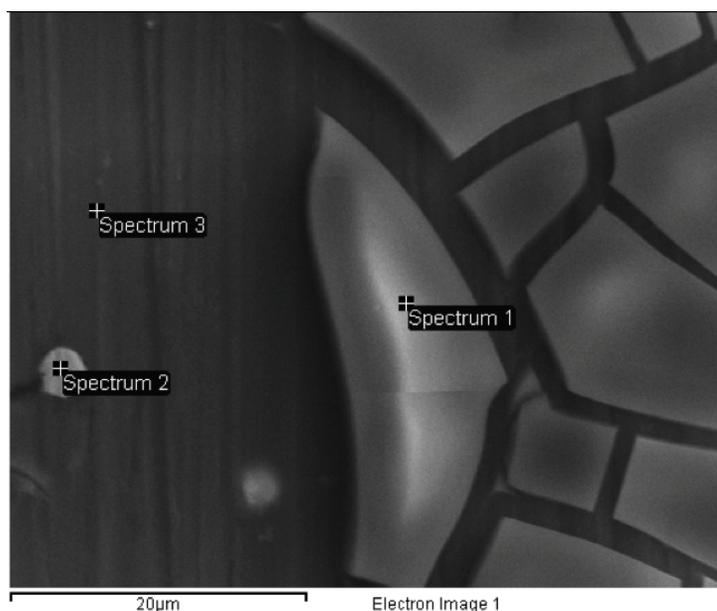


Figura 4.57. Micrografias obtidas por MEV pós-ensaios de corrosão em amostras nas posições: P1, P2 e P3 da liga Al-2% Bi.

A Figura 4.58 mostra uma micrografia obtida por MEV da posição P3, evidenciando três espectros distintos correspondentes aos resultados de EDAX com as composições químicas médias (Tabela na Figura 4.58). O espectro 1 revela o subproduto de corrosão constituído por uma concentração complexa de oxigênio, alumínio e cloro, que sob o potencial aplicado nos ensaios, parece corresponder a Al(OH)_x e AlCl_3^y . O espectro 2 indica partículas de Bi possivelmente incorporadas na matriz de alumínio, justificando a presença de algumas quantidades de alumínio e oxigênio circundante. O espectro 3 corresponde à matriz de alumínio.



Espectros	O	Al	Cl	Bi	Total
Espectro 1	39,04	55,65	5,31	-	100,00
Espectro 2	2,43	1,02	-	96,55	100,00
Espectro 3	1,83	98,17	-	-	100,00

Figura 4.58. Micrografia de típica obtida por MEV na posição P3, mostrando três espectros distintos com suas composições químicas correspondentes.

Um comportamento eletroquímico similar ao evidenciado pelas amostras da liga Al-Bi estudadas também é encontrado para várias ligas à base de alumínio (como por exemplo, ligas Al-Fe diluídas (Osório et al., 2010c), ligas Al-Ni (Osório et al., 2010d) e amostras de alumínio (comercialmente puros, CP) (Osório et al., 2005). A redução do tamanho das células e a

deformação localizada entre a matriz de alumínio e segundas fases ou partículas de intermetálicos dessas ligas estão intimamente associados com o correspondente comportamento à corrosão eletroquímica.

A discussão apresentada, para a liga Al-2% Bi, permite concluir que os parâmetros eletroquímicos, principalmente aqueles que correspondem ao " i_{corr} " e R_2 diminuem e aumentam com o aumento do espaçamento celular, respectivamente. Também pode-se concluir que é obtida uma melhor resistência à corrosão para microestruturas grosseiras na liga Al-Bi. Uma matriz de microestrutura grosseira também está associada com uma menor ($\pm 40\%$) razão de área cátodo/ânodo (1:20) do que uma matriz de espaçamento celular menor (1:15) (essas relações são obtidas através de imagens binarizadas). Com a modificação da relação de área catódica/ anódica (isto é, diminuição da área de cátodo) com o progresso da corrosão, devido às partículas de bismuto destacadas (soltas) da estrutura da matriz de alumínio, a ação da corrosão tende a minimizar ou estabilizar (formação de filme de óxido à base de Al). Esta variação de área catódica/anódica também está intimamente relacionada com o arranjo microestrutural resultante da liga.

Neste sentido, é oportuno um controle sobre o processo de solidificação através da taxa de resfriamento de forma a alcançar um arranjo microestrutural adequado, afim de se obter um equilíbrio entre a resistência ao desgaste e à corrosão.

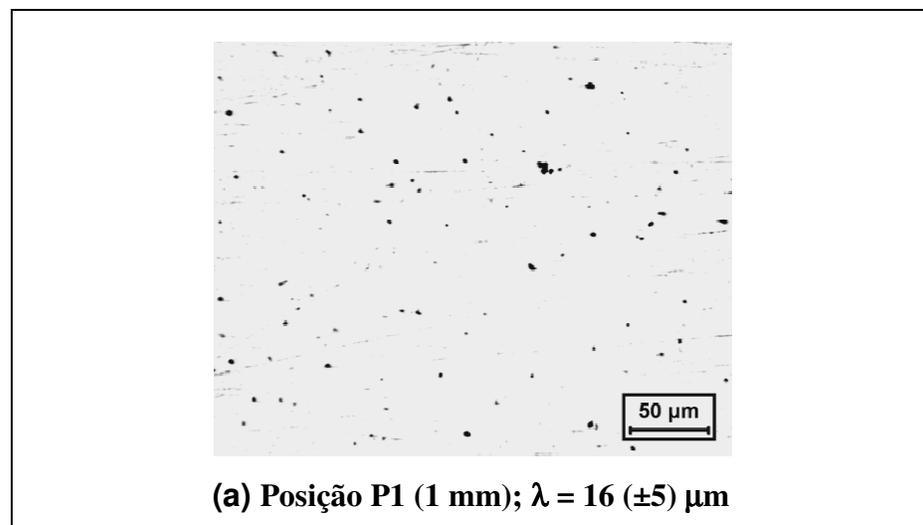
4.6.3. Ligas Al-Pb

a) Al-1,2% Pb

Microestruturas típicas de amostras da liga Al-1,2% Pb em três posições diferentes do lingote a partir da superfície refrigerada (isto é, P1 = 1 mm; P2 = 10 mm e P3 = 15 mm) são mostradas na Figura 4.59. Essas posições são escolhidas de modo a avaliar apenas o efeito da fase rica em chumbo de morfologia globular sobre o comportamento da corrosão eletroquímica, tendo em conta os diferentes espaçamentos interfásicos, ou seja, espaçamentos menores ($16 \pm 5 \mu\text{m}$) na base do lingote (P1 = 1 mm) e os de maiores dimensões ($32 \pm 5 \mu\text{m}$), na posição P3, a 15 mm da superfície refrigerada. É importante observar que as microestruturas mostradas na Figura 4.58 são as obtidas de 0 a 15 mm, onde a morfologia predominante da fase minoritária consiste

de glóbulos de chumbo. Para posições entre 20 e 40 mm, existe uma região de transição microestrutural formada por uma mistura de glóbulos e fibras ricas em chumbo, seguida por uma microestrutura como fibra com arranjos ocasionais de colar de pérolas, para as posições > 40 mm até o topo do lingote (Silva et al., 2011).

Na Figura 4.59, as regiões claras são as áreas ricas em alumínio e regiões escuras são glóbulos de chumbo, com potencial para formação de pares galvânicos. Do ponto de vista eletroquímico, para um teor de cloreto de sódio e pH semelhante ao utilizado no presente estudo, a matriz rica em alumínio apresenta um potencial de corrosão entre -800 mV e -900 mV (SCE), enquanto que a fase rica em Pb entre -300 mV e -350 mV (SCE), considerando-se dados da série galvânica prática (Birbilis e Buchheit, 2005; Mil-Std 889B, 1993). Isto evidencia um possível par galvânico entre estas duas fases, com uma diferença de cerca de 500 mV (SCE) no potencial de corrosão, que indica a possibilidade de ocorrência do mecanismo de corrosão por pites. Além disso, também deve ser considerado que, devido à formação de pares galvânicos entre Al/Pb e algumas espécies de complexos intermediários adsorvidos (Pan et al., 1996; Mansfeld e Kendig, 1998; Aziz-Kerrzo et al., 2001; Gudic et al., 2002; Shukla e Balasubramaniam, 2006; Osório et al., 2005; 2008; 2010; 2011a, 2011a), os glóbulos de Pb incorporados na matriz rica em Al podem se destacar da microestrutura da liga, tal como será discutido posteriormente.



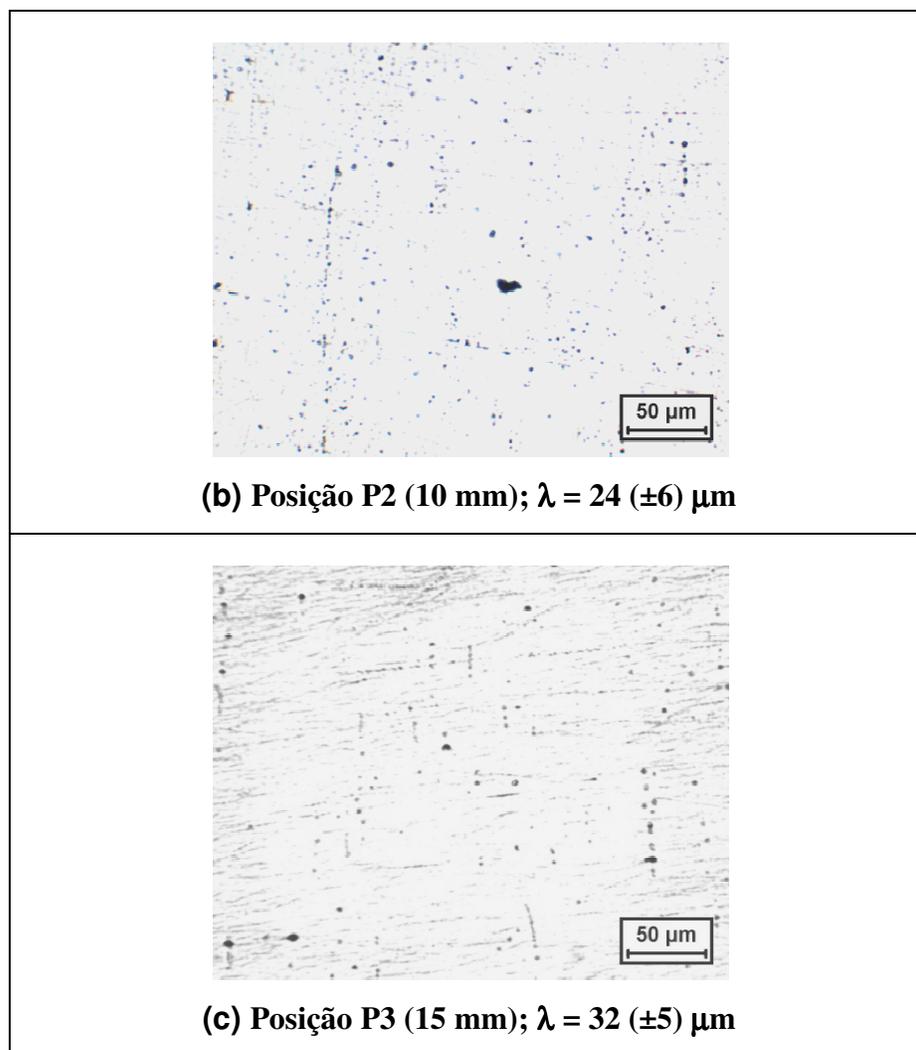
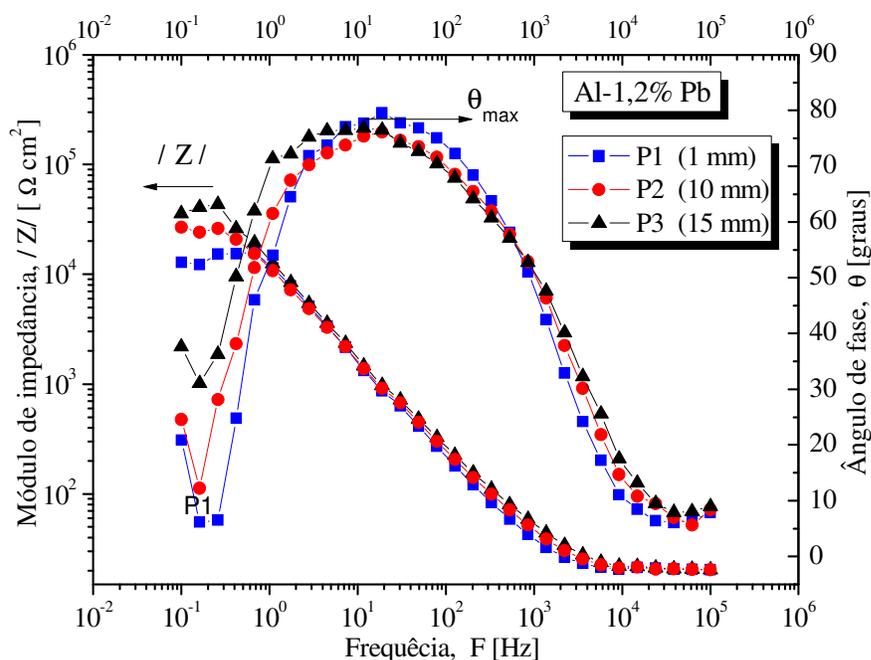


Figura 4.59. Microestrutura típica de uma liga monotética Al-1,2% Pb nas seções longitudinais das superfícies das amostras usadas nos testes de corrosão e os espaçamentos interfásicos (λ) correspondentes às posições (a) P1, (b) P2 e (c) P3, partículas de chumbo na forma de glóbulos.

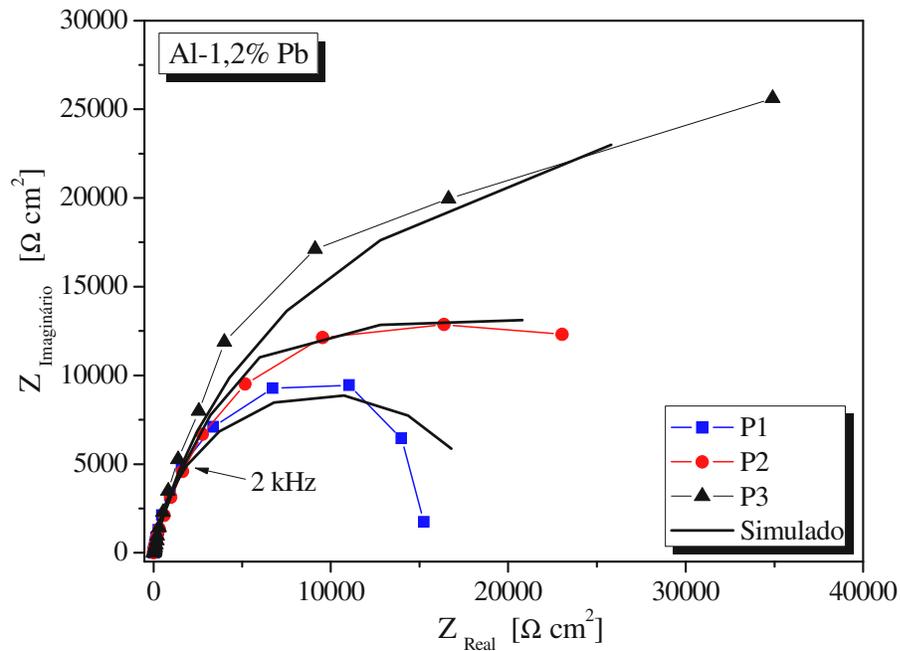
A Figura 4.60 mostra as curvas EIE experimentais para as amostras P1, P2 e P3 da liga monotética Al-1,2% Pb. Pode-se afirmar que são sugeridas três regiões distintas pelos diagramas de Bode ($|Z|$ versus frequência) correspondentes a: (i) baixas frequências entre 10^0 e 10^{-2} Hz (que representa as resistências de polarização das amostras da liga), $|Z|$ para as três amostras examinadas P1, P2 e P3 são semelhantes (entre 30 e 40 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$), (ii) em frequências intermediárias, entre 10^0 e 10^4 Hz, as amostras examinadas também evidenciam semelhanças em ambas as características de dupla camada e ângulos de fase máximos (θ_{max}) (representados em curvas de Bode-fase). θ_{max} similares (cerca de 80° em 10 Hz) são mostrados na Figura 4.60, no

entanto, quando o Bode-fase é considerado, em uma frequência próxima de 0,01 Hz, os ângulos de fase evidenciam uma tendência dada por $P1 < P2 < P3$, o que pode ser uma indicação de que esta tendência distingue o comportamento eletroquímico de cada amostra da liga examinada; e em frequências de 10^5 e 10^4 Hz são associados com a resistência de eletrólito ($|Z|$ é constante e cerca de 20Ω), a natureza da formação da dupla camada, e as resistências de polarização das amostras da liga. Alguns estudos da literatura relatam e discutem tendências semelhantes (Osório et al., 2010; 2011a, 2011b; Pan et al., 1996; Mansfeld e Kendig, 1998; Shukla e Balasubramaniam, 2006).

Embora as curvas experimentais de Bode e Bode fase não permitam observar diferenças significativas na comparação das três amostras, diferentemente os semi-arcos capacitivos (Nyquist) aumentam claramente com o aumento da posição (distância a partir da superfície refrigerada), ou seja, com o aumento do espaçamento interfásico. Uma vez que ambos os componentes, Z_{Real} (em fase) e $Z_{Imaginário}$ (fora de fase) são consideravelmente diferentes quando as curvas de Nyquist são comparadas, há indicações de aumento na resistência à corrosão eletroquímica de P1 a P3, ou seja, o aumento da resistência à corrosão com o aumento do espaçamento interfásico, como pode ser observado na Figura 4.60(b).



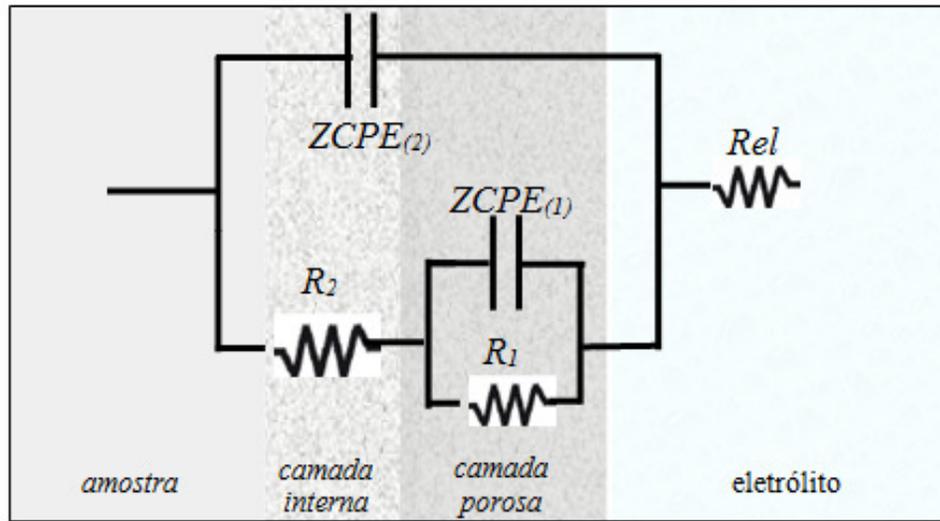
(a)



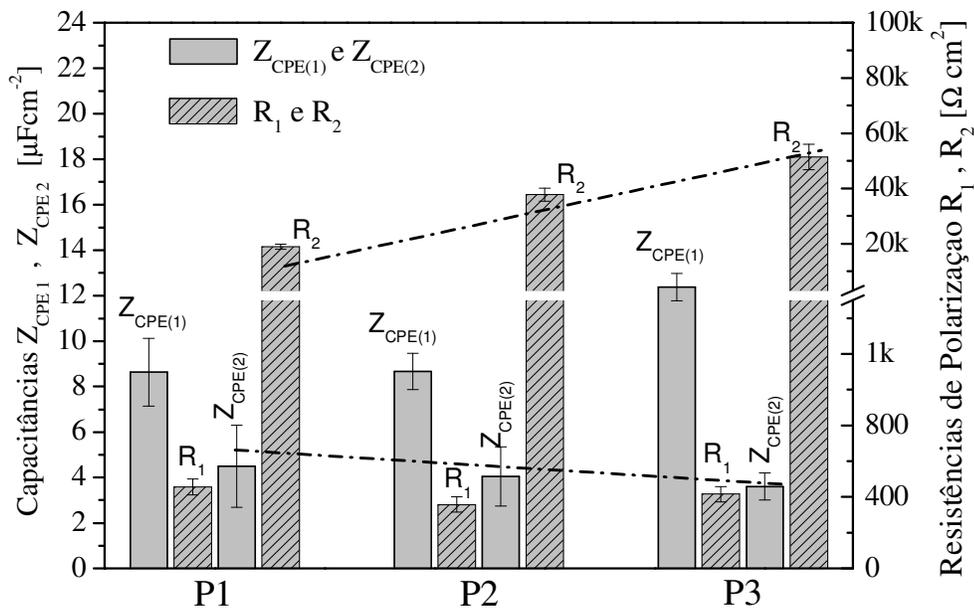
(b)

Figura 4.60. (a) Curvas experimentais de Bode e Bode fase e (b) curvas experimentais e simuladas de Nyquist em uma solução 0,5M NaCl a 25°C para amostras da liga Al-1,2% Pb correspondendo às posições P1 (1 mm), P2 (10 mm) e P3 (15 mm) a partir da superfície refrigerada

Para permitir uma análise quantitativa dos resultados experimentais de EIE, foram obtidos parâmetros de impedância pelo software ZView, adotando o circuito equivalente ilustrado na Figura 4.61(a). A boa concordância, observadas nas curvas dos gráficos de Nyquist, entre as curvas experimentais e simuladas (fornecidas pelo software ZView) é mostrada na Figura 4.60 (b), indicando que os resultados experimentais estão bem ajustados ao circuito equivalente proposto. A qualidade de ajuste é avaliada por valores de qui-quadrado (χ^2) (Osório et al., 2005; 2008; 2010; 2011; 2012) de cerca de 10^{-3} , como mostrados na Tabela 4.3.



(a)



(b)

Figura 4.61. (a) Circuito equivalente usado para obter parâmetros de impedância e (b) parâmetros de impedância obtidos em ensaios de EIE para uma liga Al-1,2% Pb, mostrados de forma gráfica.

Os elementos do circuito equivalente proposto possuem os seguintes significados físicos: R_{el} corresponde à resistência da solução de cloreto de sódio (eletrólito) e é expressa em limite de alta frequência ($F > 1\text{Hz}$); R_1 e R_2 são as resistências das camadas porosas e de barreira, respectivamente, que são associadas com a resistência de transferência de carga através da

camada porosa e a participação de intermediários adsorvidos; os valores de $Z_{CPE(1)}$ e $Z_{CPE(2)}$ correspondem à capacitância da camada porosa e à capacitância da camada barreira, respectivamente, que parecem corresponder à formação da dupla camada.

Tabela 4.3. Parâmetros de impedância obtidos por análise de circuito equivalente utilizando o software Zview para a liga Al-1,2% Pb em 0,5 M NaCl.

Parâmetros	P1: 1 mm	P2: 10 mm	P3: 15 mm
<i>Espaçamento Interfásico</i>	$\pm 16 \mu\text{m}$	$\pm 24 \mu\text{m}$	$\pm 36 \mu\text{m}$
<i>Diâmetro dos glóbulos</i>	$\pm 4,5 \mu\text{m}$	$\pm 2,5 \mu\text{m}$	$\pm 2,1 \mu\text{m}$
$R_{el} (\Omega \text{ cm}^2)$	20,4	20,5	19,5
$Z_{CPE(1)} (\mu\text{Fcm}^{-2})$	8,63 ($\pm 1,50$)	8,67 ($\pm 0,80$)	12,37 ($\pm 0,60$)
$Z_{CPE(2)} (\mu\text{Fcm}^{-2})$	4,5 ($\pm 1,80$)	4,05 ($\pm 1,30$)	3,6 ($\pm 0,60$)
n_1	0,95	0,88	0,87
n_2	0,96	0,91	0,98
$R_1 (\Omega \text{ cm}^2)$	455 (± 45)	358 (± 41)	416 (± 42)
$R_2 (\Omega \text{ cm}^2)$	18,920 (± 911)	37,759 ($\pm 2,370$)	51,452 ($\pm 4,603$)
χ^2	$16 \cdot 10^{-3}$	$80 \cdot 10^{-4}$	$66 \cdot 10^{-4}$

As imagens da Figura 4.61 (b) mostram os parâmetros de impedância para as diferentes amostras ensaiadas, também listados na Tabela 4.3. Comparando as capacitâncias observa-se claramente que os valores de $Z_{CPE(2)}$ (camada barreira) são menores do que os valores correspondentes de $Z_{CPE(1)}$ (camada porosa) para todas as amostras examinadas. Além disso, $Z_{CPE(2)}$ diminui discretamente de P1 a P3, enquanto que a resistência de polarização R_2 aumenta consideravelmente de P1 a P3, como ilustrado na Figura 4.61 (b). Isto indica que a proteção contra a corrosão é predominantemente fornecida por uma camada de óxido (ou subprodutos de corrosão). O termo subproduto de corrosão é usado devido ao pH examinado, temperatura, concentração e faixa de potencial (diagramas de Pourbaix), visto que as espécies solúveis não são exatamente correspondentes a um filme de óxido de alumínio mais estável. Por exemplo, Al_2O_3 é formado em potenciais mais elevados do que os utilizados na presente investigação.

No entanto, considerando que baixas capacitâncias estão intimamente associadas com um aumento da espessura da camada passiva (Aziz-Kerrzo et al., 2001; Gudic et al., 2002), e uma diminuição na constante dielétrica do filme de óxido, devido a uma variação na relação entre a camada eletrolítica e a camada de óxido, pode-se inferir que a proteção contra a corrosão é

predominantemente fornecida pela camada interna, apoiada pela capacitância e os valores de resistência de polarização, mostrados na Tabela 4.3 e na Figura 4.61(b).

A fim de avaliar o comportamento da polarização potenciodinâmica da liga monotética Al-1,2% Pb em solução de cloreto de sódio, e para confirmar estes parâmetros experimentais e simulados de EIE, são elaboradas algumas discussões utilizando resultados de polarização. Inicialmente, é mostrada uma comparação entre as curvas experimentais de polarização potenciodinâmica das amostras da liga monotética Al-1,2% Pb (Figura 4.62), onde se pode observar que todas as amostras da Al-Pb são caracterizadas por curvas similares. As densidades de corrente de corrosão (i_{corr}) foram obtidas a partir das curvas de polarização por Tafel, utilizando ambos os ramos catódicos e anódicos das curvas de polarização.

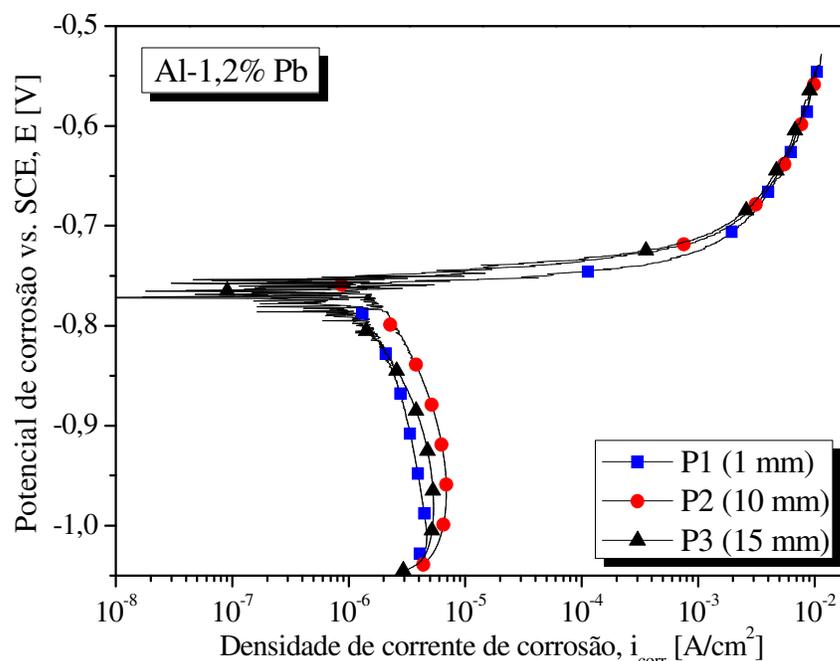
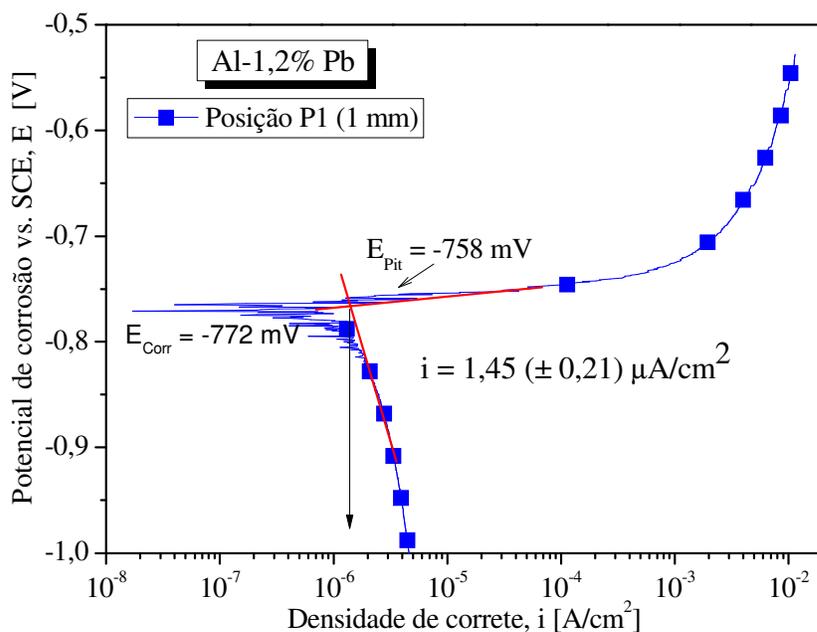


Figura 4.62. Curvas de polarização potenciodinâmica de amostras da liga monotética Al-1,2% Pb evidenciando faixa de potencial de -1.050 mV a -500mV (SCE) em solução 0,5 M NaCl em 25°C.

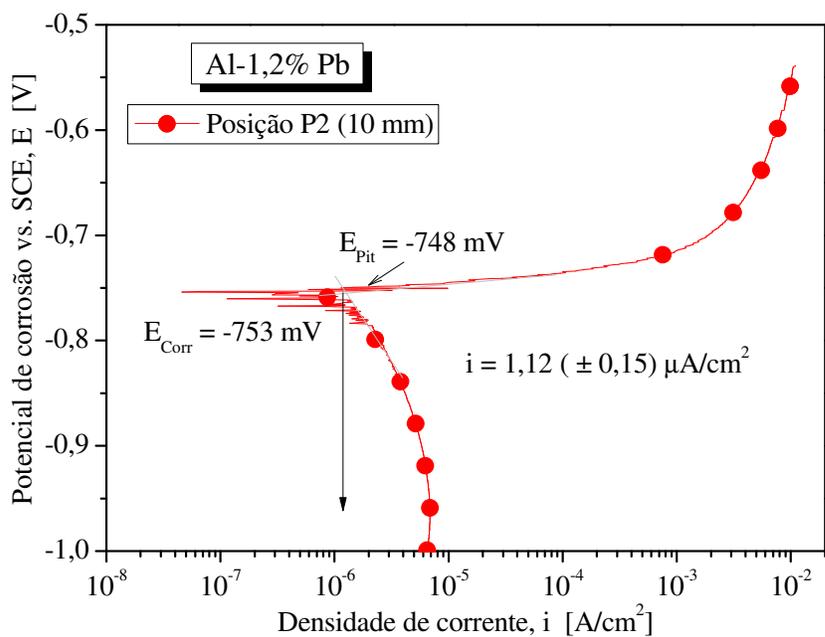
Ao comparar as imagens das Figuras 5.63 (a), (b) e (c), pode-se notar que, com a exceção da amostra na posição P1, que tem um potencial de corrosão (E_{corr}) deslocado (de cerca de -772 mV, SCE) para o lado do potencial mais ativo (menos nobre), as outras duas amostras da liga examinadas têm E_{corr} semelhantes (-753 mV e -755 mV, SCE). Uma densidade de corrente (i_{corr})

de $1,45 (\pm 0,21) \mu\text{Acm}^{-2}$ associada a um potencial de corrosão (E_{corr}) de cerca de -758 mV (SCE), é observada para a posição P1, como mostrado na Figura 5.63(a). Nas posições P2 e P3, os valores correspondentes de i_{corr} e E_{corr} são $1,12 (\pm 0,15) \mu\text{Acm}^{-2}$ com -753 mV (SCE) e $0,86 (\pm 0,13) \mu\text{Acm}^{-2}$ com -755 mV (SCE), respectivamente.

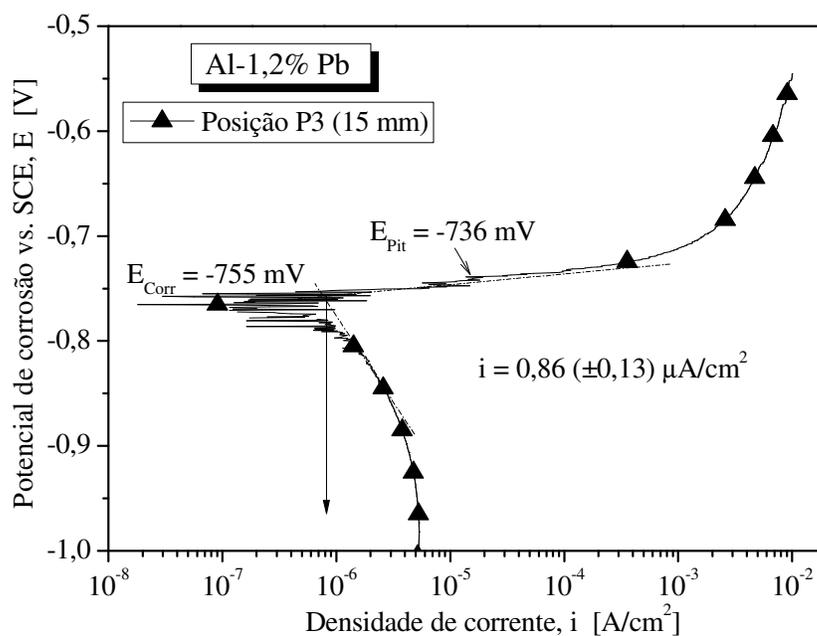
Todas as amostras mostram claramente faixas de ruídos em ambos os ramos catódico e anódico, o que é uma característica intrínseca da polarização das ligas à base de alumínio. Estes ruídos estão associados com o par galvânico Al//Pb formado. Sabe-se que o potencial de pite pode ser coincidente ou perto do potencial de corrosão, quando as inclinações anódicas de Tafel são praticamente zero (Zaid et al., 2008). Embora fosse necessário um método alternativo (como desaeração) para determinar E_{pite} , parece que as amostras analisadas da liga Al-Pb representam potenciais de pite deslocados para o lado do potencial mais nobre, com o aumento do espaçamento interfásico de P1 a P3. Uma vez que o alumínio e o chumbo são praticamente imiscíveis, o arranjo microestrutural formado pela matriz rica em alumínio ($E_{\text{corr}} = -850 \text{ mV}$, SCE) e glóbulos de chumbo ($E_{\text{corr}} = -300 \text{ mV}$, SCE) induz a formação de pares galvânicos, favorecendo o mecanismo de pite (Mil-Std 889B, 1993).



(a)



(b)



(c)

Figura 4.63. Curvas de polarização potenciodinâmica de amostras da liga monotética Al-1,2% Pb em uma solução 0,5 M NaCl a 25°C nas posições: (a) P1 (1 mm), (b) P2 (10 mm) e (c) P3 (15 mm) a partir da superfície refrigerada.

É importante notar que os ruídos e formação de pites parecem estar associados a reações de cátions de alumínio e chumbo e os ânions da solução resultando em espécies intermediárias, tais como Al(OH)_x , AlCl^y , e Pb(OH)_x , PbCl^y . Neste contexto, pode se afirmar que alguns desses cristais desses intermediários são formados na superfície das amostras (eletrodo), o qual após um tempo suficiente de polarização forma uma membrana semipermeável (possivelmente passivando a superfície do eletrodo), o que constitui um processo descontínuo de formação de pites. Parece que o alumínio e o hidróxido de chumbo e precipitados de intermediários complexos, eventualmente, protegem algumas regiões. Por outro lado, devido à formação de pares galvânicos entre Al/Pb, os glóbulos de chumbo incorporados na matriz de alumínio parecem sofrer corrosão acelerada nas fronteiras Al/Pb, e isto pode provocar o desprendimento destes glóbulos do arranjo microestrutural da liga. Além disso, esses contornos podem ter um nível mais elevado de energia causada por deformações que são geradas nas fronteiras entre as duas fases durante a fase final de crescimento, e isto pode aumentar a susceptibilidade à corrosão nestes contornos.

A Figura 4.64 mostra uma imagem típica obtida por MEV da amostra P1, depois do ensaio de corrosão (EIE + polarização), que evidencia claramente a morfologia dos pites caracterizada por uma característica cristalográfica facetada com muitos filamentos ligados que parecem estar associados com a evolução do hidrogênio (Ambat et al., 2006; Zaid et al., 2008). Embora todas as amostras da liga examinadas tenham apresentado morfologia de pites semelhante a filamentos, a densidade de pites parece diminuir com o aumento da distância a partir da base do lingote, ou seja, diminui com o aumento no espaçamento interfásico, conforme ilustrado na Figura 4.65.

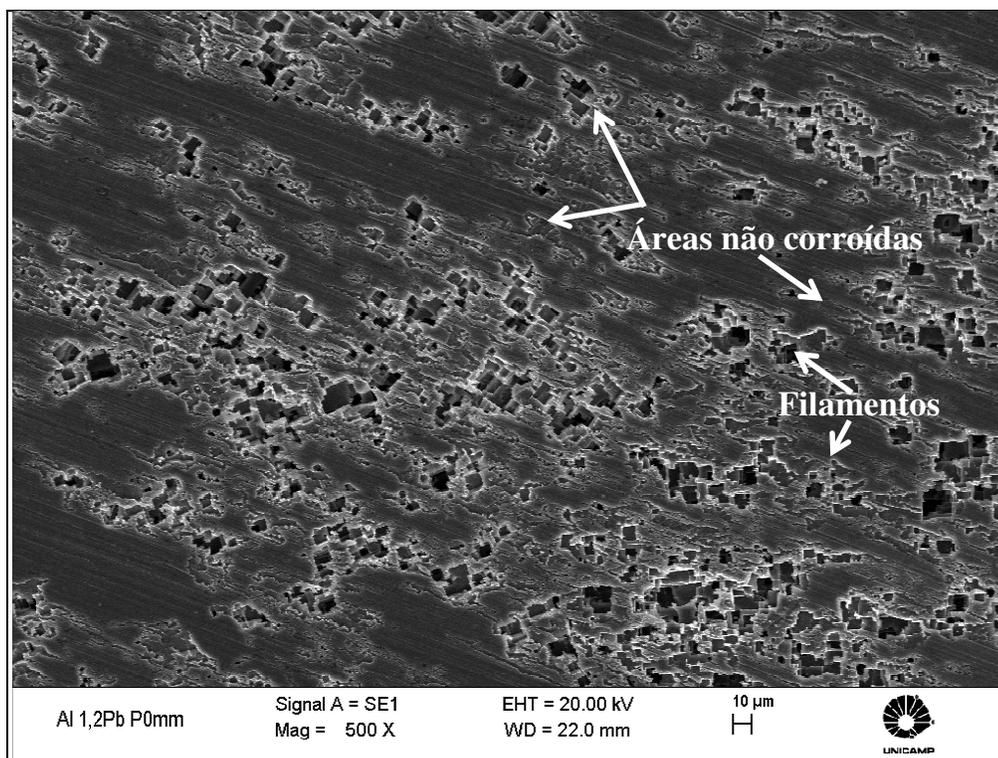


Figura 4.64. Micrografia obtida por MEV pós EIE + polarização (± 2 h) da liga Al-1,2% Pb, evidenciando a morfologia cristalográfica dos pites, algumas áreas preservadas e filamentos conectando os pites.

Imagens típicas obtidas por MEV do interior dos pites nas posições P1, P2 e P3 são mostradas na Figura 4.65. Estas imagens revelam claramente a morfologia dos cristais e as regiões não dissolvidas dos planos que correspondem à matriz rica em alumínio e é provável que estes sejam planos $\{1\ 0\ 0\}$, como relatado na literatura (Ambat et al., 2006; Zaid et al., 2008; Ezuber et al., 2008). Também pode ser observado que os planos que não são $\{100\}$ são corroídos e algumas regiões (áreas) são preservadas (indicadas pelos pontos brancos tracejados na Figura 4.64). As áreas preservadas (ou não corroídas) aumentam da posição P1 a P3, que pode ser atribuído ao aumento no espaçamento interfásico da posição P1 (base do lingote) para P3. Ao utilizar o ImageJ são estimadas as percentagens das áreas limitadas pelos pontos brancos tracejados (áreas preservadas). As áreas preservadas das amostras nas posições P1, P2 e P3 são da ordem de $5 (\pm 1,5)\%$, $22 (\pm 3)\%$ e $30 (\pm 4)\%$, respectivamente.

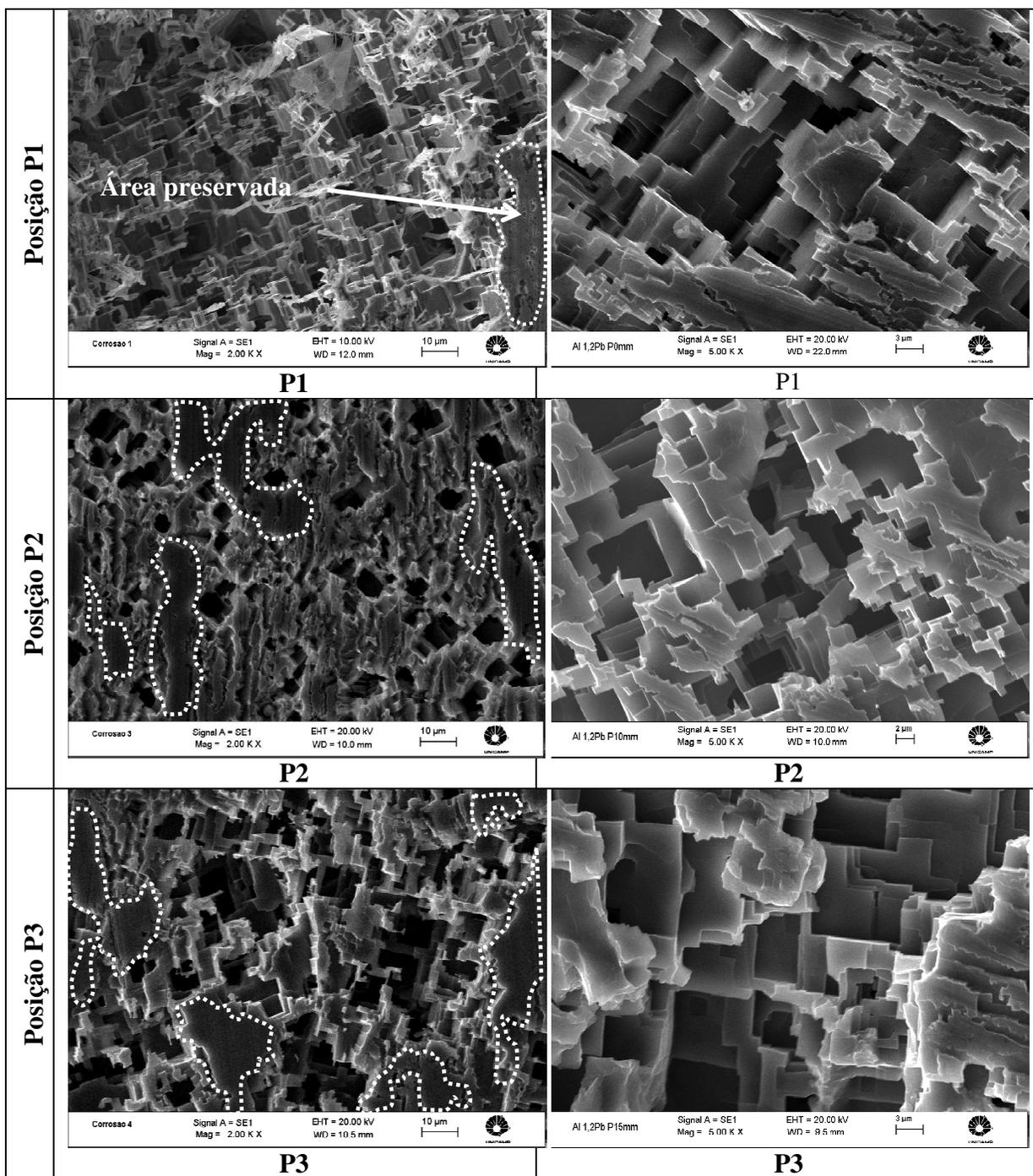


Figura 4.65. Imagens típicas obtidas por MEV pós-corrosão da liga Al-1,2% Pb de amostras nas posições: P1, P2 e P3.

A Figura 4.66 ilustra uma correlação entre a resposta da corrosão eletroquímica e o espaçamento interfásico (λ) da liga monotética Al-1,2% Pb. Os seguintes parâmetros são

correlacionados com λ : densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), e resistência de polarização (R_2). Nesse sentido, fica evidente que os parâmetros de i_{corr} e R_2 diminuem e aumentam de forma não linear com o aumento de λ , respectivamente. Uma vez que a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e a polarização (R_2) estão associadas com a resistência à corrosão da liga Al-Pb examinada (que são expressas pela medida inversa de i_{corr} e a resistência de transferência de carga das espécies intermediárias adsorvidas, respectivamente), ambos (i_{corr} e R_2) indicam que a resistência à corrosão aumenta com o aumento do espaçamento interfásico.

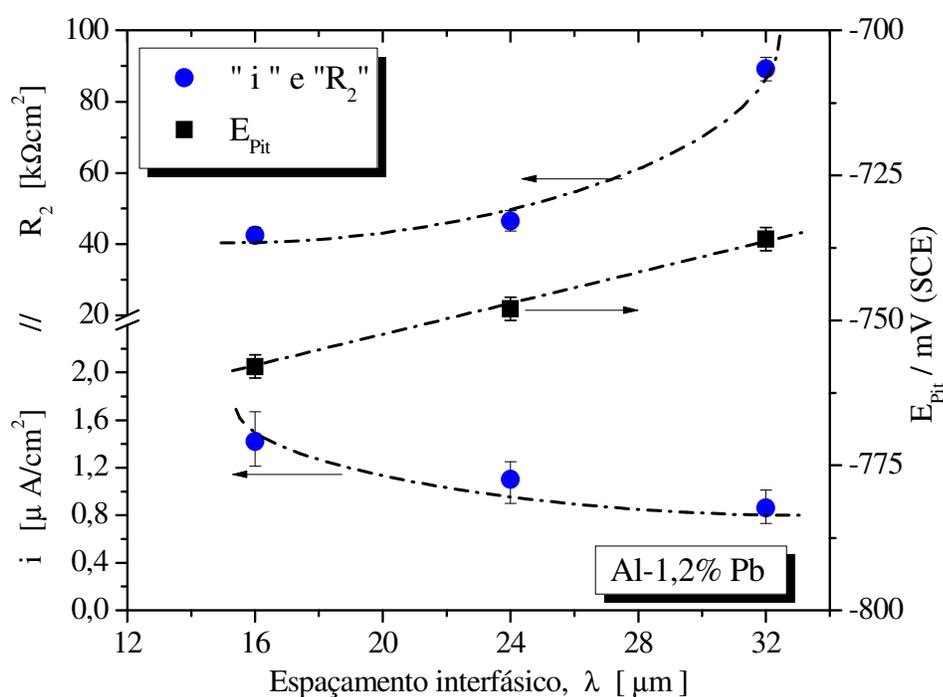


Figura 4.66. Resultados experimentais de densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), resistência de polarização (R_2) e potencial de pite (E_{Pit}) obtidos para as amostras da liga Al-1,2% Pb em uma solução 0,5M NaCl a 25°C, correlacionados com o espaçamento interfásico (λ).

O raciocínio mencionado permite concluir que o arranjo microestrutural resultante tem um papel primordial na resistência à corrosão da liga monotética Al-Pb, como observado de maneira semelhante para o alumínio comercialmente puro (CP) (Osório et al., 2005) e ligas à base de Al, por exemplo, Al-Sn e Al-Zn (Osório et al., 2006), Al-Si (Osório et al., 2005); (Osório et al., 2006; Osório et al., 2008) e Al-Ni (Osório et al., 2010d; 2012b). Para o alumínio e ligas à base de alumínio, conclui-se que microestruturas mais grosseiras têm, em geral, melhor resistência à

corrosão quando comparadas com as mais finas. No caso de amostras do Al CP e ligas Al-Fe, o comportamento da corrosão está intimamente relacionado com a redução do tamanho de grão (Al) e tamanho das células (Al-Fe), respectivamente. Por outro lado, para ligas hipoeutéticas Al-Si e Al-Ni relata-se que células galvânicas entre Al/Al₃Ni (intermetálicos) e deformação localizada entre Al/Si, respectivamente, são consideradas as forças motrizes para o aumento da ação da corrosão em microestruturas finas. Pode-se dizer que ligas monotéticas Al-Pb têm também tendência semelhante, ou seja, uma melhor resistência à corrosão para microestruturas grosseiras. Isso está associado com as menores células galvânicas (Al//Pb) e deformação localizada, que têm um papel importante em ambos: corrosão generalizada e por pite.

Considerando que a fundição por gravidade convencional induz maior segregação de chumbo na base do fundido, a indústria de fundição e fabricantes de componentes Al-Pb devem considerar basicamente três rotas de produção distintas: i) deve ser considerado um processo de usinagem, a fim de remover a sobreposição Al-Pb camada de metal constituído por finos espaçamentos interfásicos e chumbo segregado, garantindo que seja exposta uma microestrutura grosseira; (ii) o controle do processo de solidificação através da taxa de resfriamento, a fim de conseguir uma microestrutura de matriz adequada (maiores espaçamentos interfásicos), e (iii) um tratamento térmico. Devem ser tomados cuidados com os possíveis custos indesejáveis associados e com um equilíbrio final adequado entre resistências ao desgaste e à corrosão.

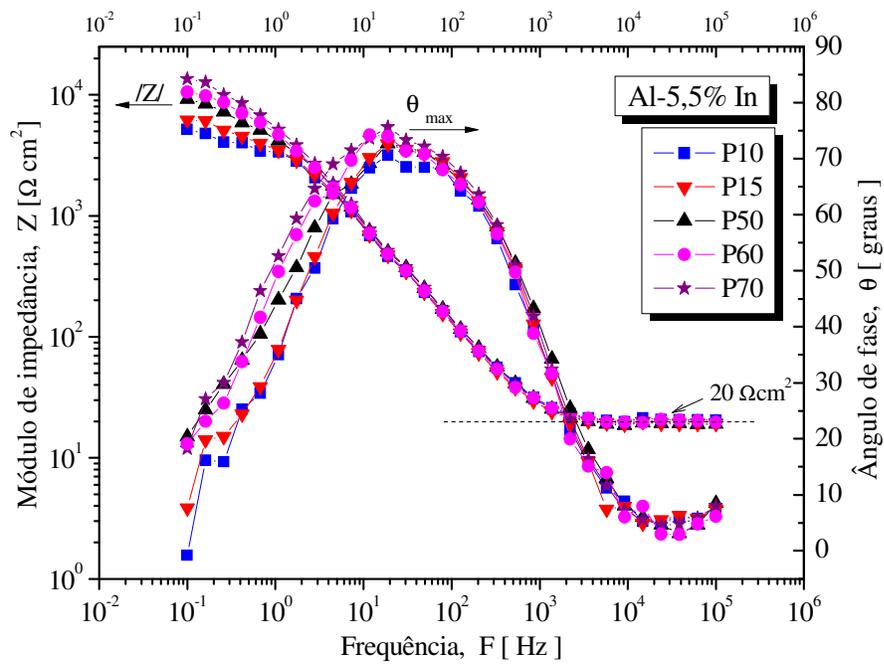
4.6.4. Liga Al-In

a) Al-5,5% In

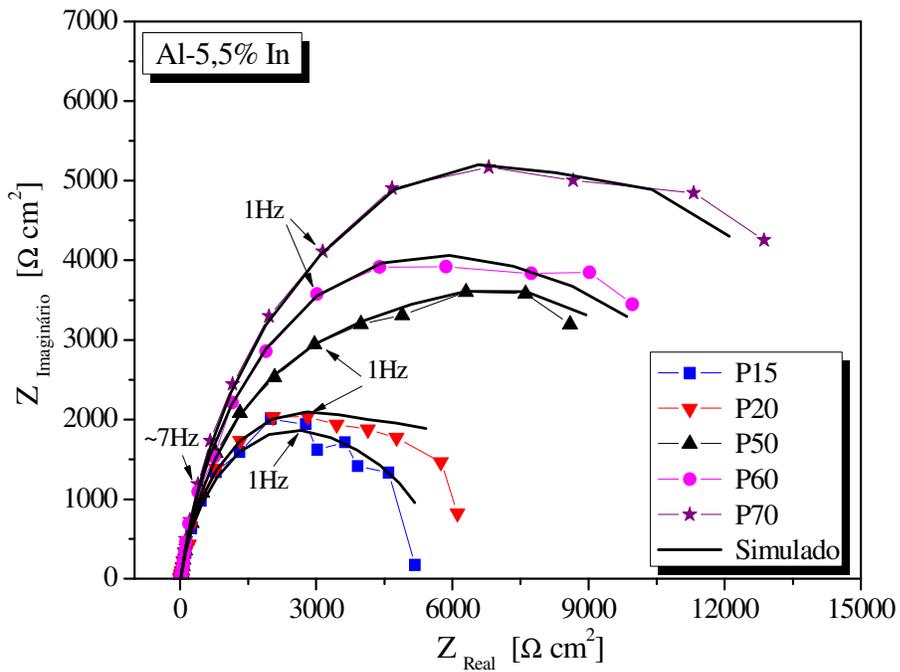
Considerando a tabela da série galvânica, sob ponto de vista eletroquímico pode-se dizer que o índio é mais nobre do que o alumínio (Smith et al., 1970; Saidman et al., 1995; Saidman e Bessone, 1997; MIL-HDBK-5H, 1998). A literatura mostra que para pH entre 2 e 8 o índio tem um potencial de corrosão de cerca de -0,6 V (SCE). Venugopal e Raja (1997) mostram que a adição de quantidades pequenas (0,03 a 0,05 %) de índio no alumínio desloca o potencial de corrosão para o lado de potencial mais nobre. Gudic et al., (2010) relatam que a liga de alumínio com 0,1% de índio causa ativação do alumínio deslocando o potencial de corrosão em uma

solução de 2 M NaCl. Estes mesmos autores (Gudic et al., 2010) relatam também que as células microgalvânicas são estabelecidas entre o alumínio e partículas de índio, este exibindo um comportamento catódico em relação à matriz de alumínio. Recentemente El-Sayed et al., (2012) relataram que o índio pode ser facilmente dissolvido em um eletrólito ácido, exibindo potencial de corrosão de cerca de -680 mV (SCE). Estas observações dão indicações de que são formados possíveis pares galvânicos entre o alumínio e as partículas de índio. Além disso, deve-se considerar que, devido à formação de pares galvânicos entre Al/In, algumas espécies complexas intermediárias adsorvidas podem também ser formadas, como discutido em seguida.

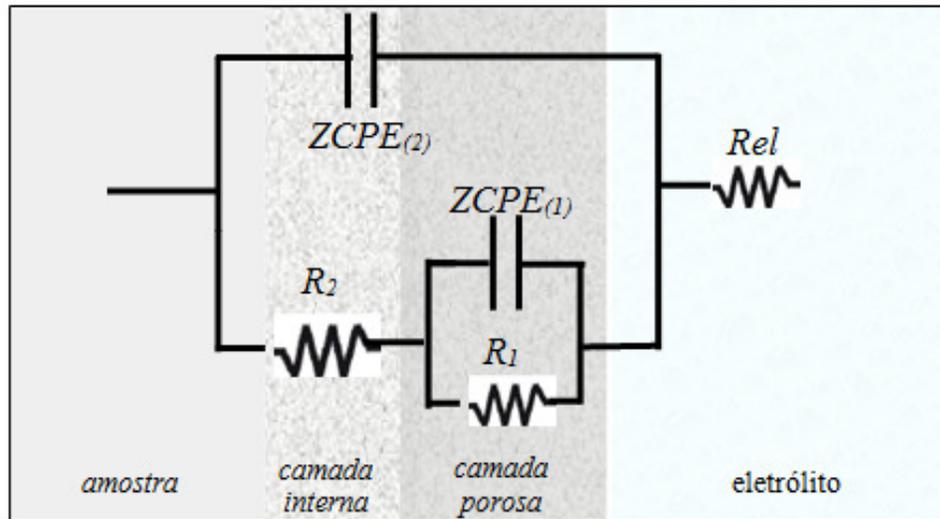
Os resultados experimentais de diagramas EIE de amostras de liga monotética Al-5,5% In são mostrados na Figura 4.67. A Figura 4.67(a) mostra as curvas de Bode experimentais descrevendo o módulo de impedância ($|Z|$) versus a frequência, com três regiões distintas: (i) em baixas frequências entre 10^0 e 10^{-1} Hz, que representa as resistências de polarização das amostras da liga, em que o valor mais elevado de $|Z|$ com a frequência é atingido pela posição P70 (± 14 k Ω cm²), seguido por P60, P50 e P15 ($\pm 10,8$ e 6 k Ω cm², respectivamente). O menor $|Z|$ está associado com a amostra na posição P10 (± 5 k Ω cm²); (ii) em frequências intermediárias, entre 10^0 e 10^3 Hz, são observadas características semelhantes de dupla camada, enquanto os ângulos de fase com a frequência ($\theta = f(F)$), isto é, curvas de Bode fase, em torno de 20 Hz, mostram θ_{\max} diminuindo de P70 para P10, e (iii) entre as altas frequências 10^3 e 10^5 Hz pode ser observada uma constante de 20 Ω cm², representando a resistência do eletrólito.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.67. (a) Curvas experimentais de Bode e Bode fase e (b) Curvas de Nyquist para cinco amostras da liga Al-5,5% In, e (c) Circuito equivalente usado para obter parâmetros de impedância.

A Figura 4.67(b) mostra os diagramas de Nyquist para as cinco amostras da liga examinada, que evidenciam os resultados experimentais de EIE com semi-arcos capacitivos claramente aumentando com o aumento da posição (isto é, com distância crescente a partir da base de refrigeração). Observa-se claramente que, a partir de 10^5 Hz até cerca de 7 Hz, as curvas são semelhantes e, entre 7 Hz a 10^{-2} Hz, pode-se notar que ambos os componentes Z_{Real} (em fase) e $Z_{\text{Imaginário}}$ (fora de fase) estão aumentando com o aumento da distância, a partir da base do lingote, para todas as amostras examinadas. Com estas observações, pode-se dizer que a resistência à corrosão eletroquímica aumenta da posição P10 a P70, isto é, a resistência à corrosão, aumenta com o aumento tanto do diâmetro como do espaçamento interfásico das partículas de índio.

Uma comparação entre as curvas de Nyquist experimentais e simuladas das cinco amostras da liga também é mostrada na Figura 4.67(b). Para permitir análise quantitativa dos resultados experimentais de EIE, foram obtidos parâmetros de impedância pelo software ZView, adotando um circuito equivalente conhecido, mostrado na Figura 4.67(c). A concordância entre as curvas experimentais e simuladas indica que os resultados experimentais são bem ajustados ao circuito

equivalente proposto. A qualidade de ajuste é avaliada por valores de qui-quadrado (χ^2) de cerca de 10^{-3} , tal como mostrados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Parâmetros de impedância obtidos por análise de circuito equivalente utilizando o software Zview para a liga Al-5,5% In em 0,5 M NaCl.

Parâmetros	P10: 10 mm	P15: 15 mm	P50: 50 mm	P60: 60 mm	P70: 70mm
$R_{el} (\Omega \text{ cm}^2)$	19,75	18,66	19,61	19,38	19,16
$Z_{CPE(1)} (\mu\text{Fcm}^{-2})$	33,5 ($\pm 0,6$)	30,2 ($\pm 0,3$)	31,2 ($\pm 0,2$)	33,21 ($\pm 0,3$)	31,3 ($\pm 0,2$)
n_1	0,85	0,87	0,85	0,86	0,86
$R_1 (\Omega \text{ cm}^2)$	4,6k ($\pm 0,22$ k)	5,7k ($\pm 0,15$ k)	7,1k ($\pm 0,25$ k)	10,2k ($\pm 0,3$ k)	12,3k ($\pm 0,1$ k)
$Z_{CPE(2)} (\mu\text{Fcm}^{-2})$	611 (± 341)	608 (± 282)	592 (± 191)	656 (± 123)	602 (± 76)
n_2	0,85	0,85	0,86	0,86	0,87
$R_2 (\Omega \text{ cm}^2)$	1,2k ($\pm 0,2$ k)	2,7k ($\pm 0,5$ k)	3,9k ($\pm 0,5$ k)	5,1k ($\pm 0,7$ k)	6,1k ($\pm 0,4$ k)
χ^2	$110 \cdot 10^{-4}$	$50 \cdot 10^{-4}$	$38 \cdot 10^{-4}$	$47 \cdot 10^{-4}$	$45 \cdot 10^{-4}$

Os significados físicos dos elementos do circuito equivalente proposto são discutidos na literatura: R_{el} corresponde à resistência de uma solução 0,5 M NaCl (no limite de alta frequência, $F > 1\text{Hz}$); R_1 e R_2 são as resistências das camadas porosa e de barreira, respectivamente, que estão associadas com a resistência de transferência de carga através da camada porosa e a participação de intermediários adsorvidos. As capacitâncias das camadas porosas e de barreira correspondem aos valores de $Z_{CPE(1)}$ e $Z_{CPE(2)}$, respectivamente.

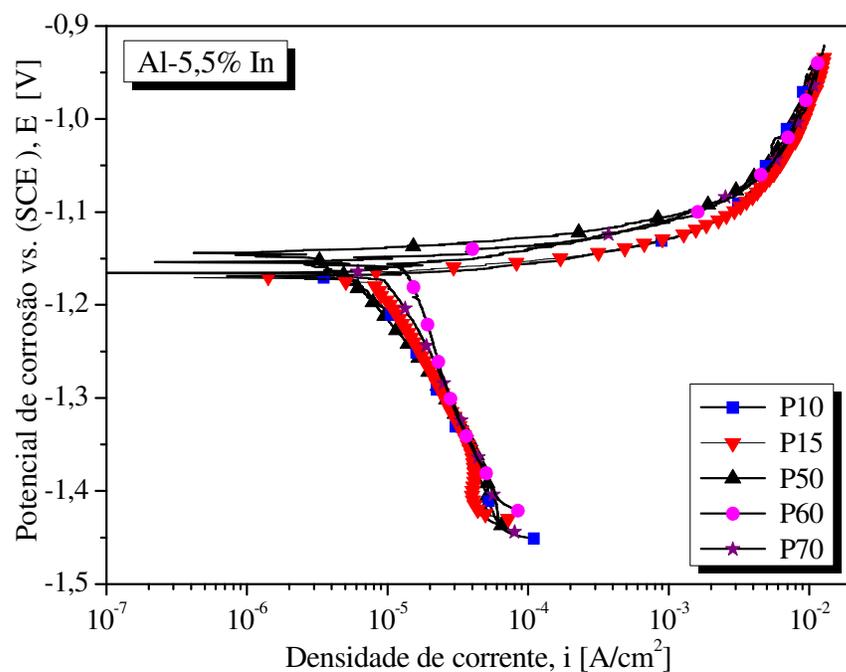
Comparando-se os parâmetros de impedância das cinco amostras examinadas da liga Al-In, pode-se notar que os valores de $Z_{CPE(2)}$ (camada barreira) são mais elevados (cerca de 20 vezes) do que os valores correspondentes dos $Z_{CPE(1)}$ para todas as amostras examinadas. Além disso, pode também ser claramente constatado que ambas as capacitâncias $Z_{CPE(1)}$ e $Z_{CPE(2)}$ são muito semelhantes para todas as amostras. Esta observação está de acordo com os resultados anteriores sobre as curvas EIS de Bode e Bode-fase da Figura 4.67, que dão indícios de que os mecanismos de dupla camada são semelhantes para todas as amostras examinadas.

Com a exceção da posição P10, os valores de R_2 são cerca de metade dos valores correspondentes de R_1 , indicando que a proteção contra a corrosão é predominantemente fornecida pela camada exterior porosa (R_1). Também pode ser visto que ambos, R_1 e R_2 , aumentam com o aumento da distância a partir da base do lingote. Com estas observações, pode-

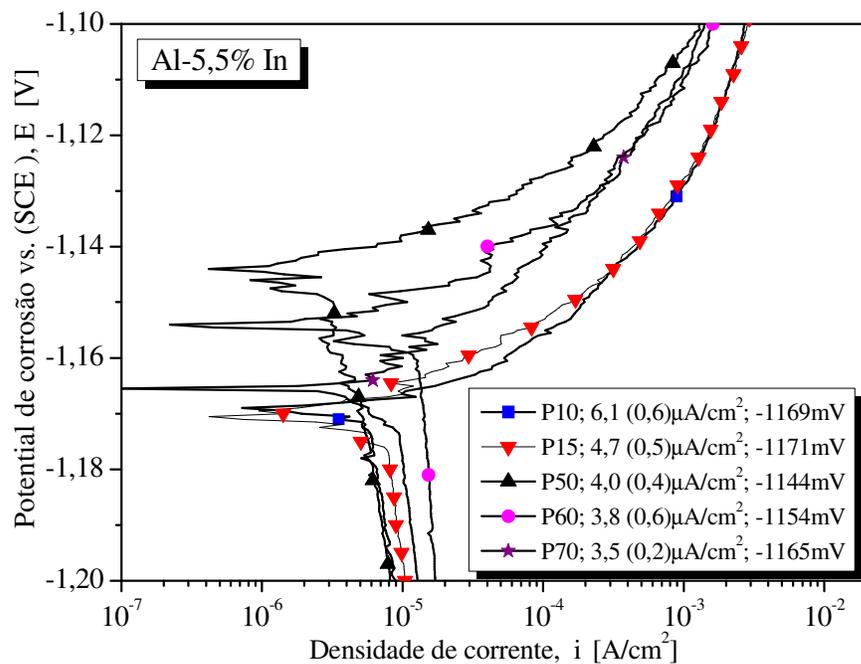
se dizer que o mecanismo de corrosão é significativamente dependente do arranjo microestrutural resultante, que também está intimamente relacionado com as partículas de índio dispersas na matriz de alumínio.

O arranjo microestrutural também é avaliado quanto a sua influência sobre a polarização potenciodinâmica. A comparação de curvas de polarização experimentais das amostras da liga hipomonotética Al-5,5% In são mostradas na Figura 4.68, com curvas de polarização entre -1,5 e -0,9 V (SCE), apresentando perfis semelhantes para todas as amostras analisadas: Figura 4.68(a). Por outro lado, as densidades de corrente de corrosão (i_{corr}) são obtidas a partir das curvas de polarização por extrapolação de Tafel, utilizando os ramos catódicos e anódicos das curvas, e considerando o potencial variando de -1,2 a -1,1 V (SCE): Figura 4.68(b).

Ao comparar o potencial de corrosão de todas as cinco amostras, pode-se observar que existe uma diferença de cerca de 27 mV (SCE) entre os potenciais mais nobres e menos nobres. A maior densidade de corrente (i) de $6,1 (\pm 0,6) \mu\text{Acm}^{-2}$ associada a um potencial de corrosão (E_{corr}) de -1169 mV (SCE) é observada para a posição P10, como mostrado na Figura 4.68(b). As densidades de corrente mais baixas são obtidas para as amostras correspondentes às posições P60 e P70, ou seja, respectivamente $3,8 (\pm 0,6) \mu\text{Acm}^{-2}$ e $3,5 (\pm 0,2) \mu\text{Acm}^{-2}$. Considerando-se que o alumínio apresenta um potencial de corrosão entre -800 mV e -900 mV (SCE) e que o índio tem um potencial de aproximadamente -700 mV (SCE) (Smith et al., 1970; Saidman e Bessone, 1995; 1997; Venugopal e Raja, 1997; MIL-HDBK-5H, 1998; Gudic et al., 2010; 2010; El-Sayed et al., 2012), podem ser claramente observados alguns ruídos nos ramos anódicos de todas as amostras estudadas, que estão intrinsecamente associadas com a formação de pares galvânicos Al/In.



(a)



(b)

Figura 4.68. Curvas de polarização potenciodinâmica para amostras da liga hipomonotética Al-5,5% In em: (a) -1,5 e -0,9 V (SCE), e (b) -1,2 e -1,1 V (SCE) em uma solução 0,5 M de NaCl.

As Figuras 4.69 e 4.70 mostram imagens obtidas por MEV pelas técnicas de BSD (análise de elétrons retroespalhados) e SE (análise de elétrons secundários) das amostras da liga Al-In nas posições P10, 15, 50, 60 e 70 mm. Essas imagens são feitas em amostras após os ensaios de polarização potenciodinâmica. Esses por sua vez, são realizados após os ensaios de EIE, em uma solução de NaCl a 25 °C. Imagens de BSD/MEV destacam regiões brancas (maior peso atômico) das partículas de índio para as posições P10 e P15 mm (nos contornos de células) e para as posições P50, P60 e P70 mm (como glóbulos dispersos), tal como mostrado na Figura 4.69.

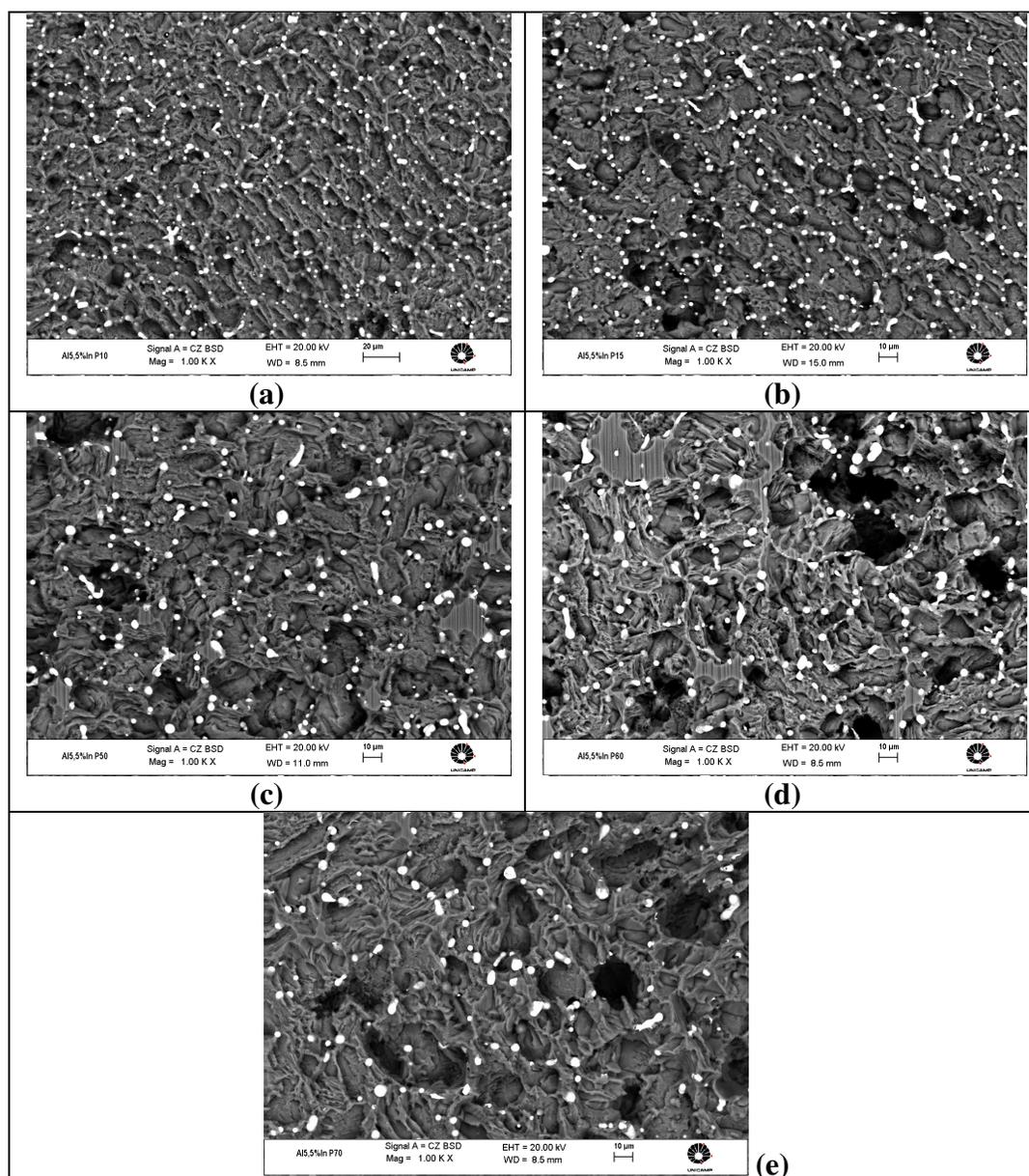


Figura 4.69. Micrografias de MEV/BSD (análise de elétrons retroespalhados) pós-ensaios de EIE + polarização das cinco amostras da liga Al-5,5% In em uma solução 0,5 M NaCl a 25°C.

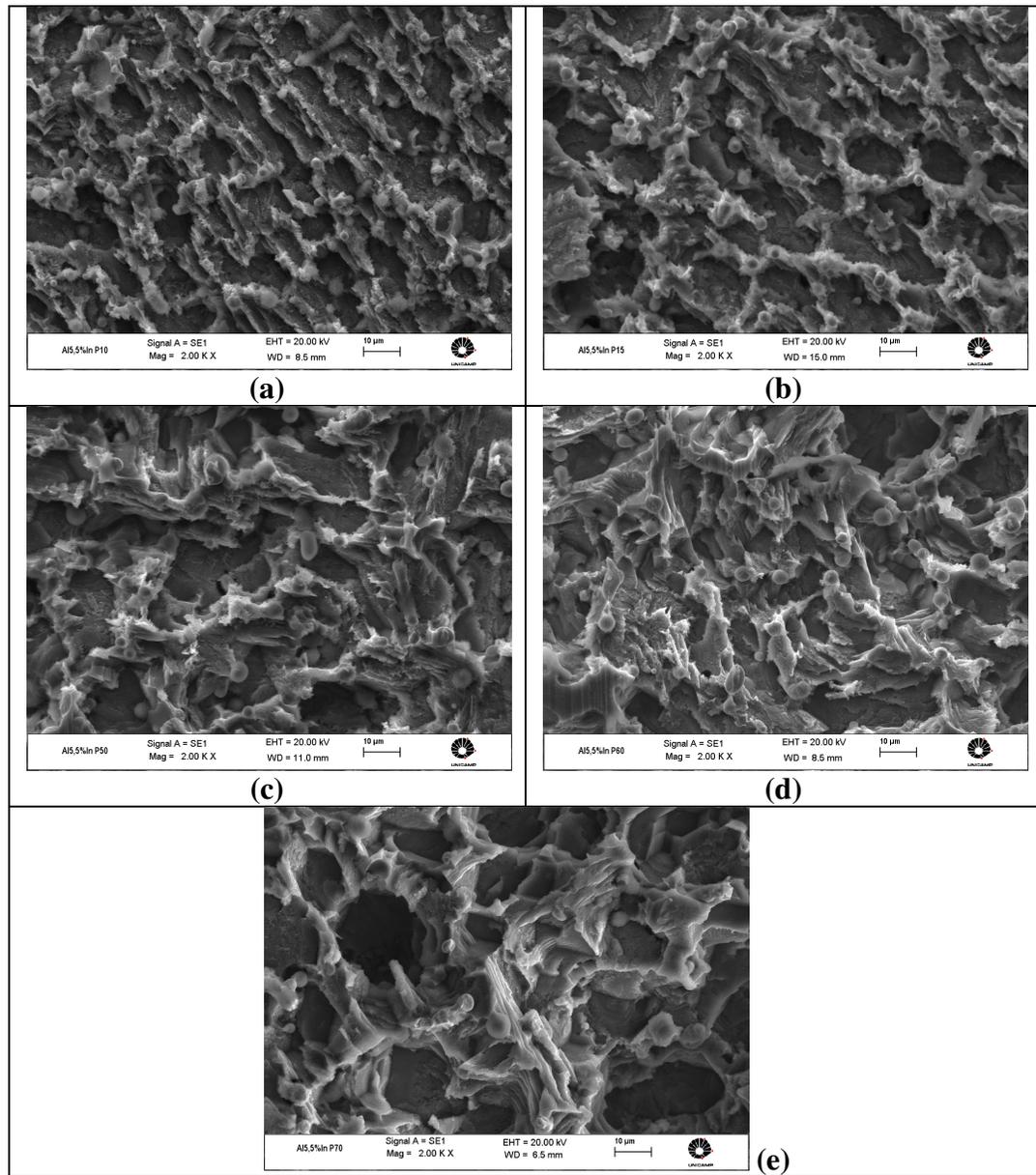


Figura 4.70. Micrografias de MEV/SE (elétrons secundários) pós-ensaios de EIE + polarização das cinco amostras da liga Al-5,5% In em uma solução 0,5 M NaCl a 25°C.

As Figuras 4.69 e 4.70 (a) e (b) mostram claramente a morfologia celular resultante com glóbulos de índio localizados nos contornos das células para amostras das posições 10 e 15 mm em relação à superfície de resfriamento. A partir das imagens, pode ser afirmado que, devido aos pares galvânicos constituídos por alumínio e índio, os glóbulos de índio (potenciais mais nobres)

localizados nos contornos aceleraram a dissolução (corrosão) da matriz de alumínio (potencial menos nobre). Os glóbulos de índio de tamanho nanométrico, previamente mostrados na Figura 4.31, estão dispersos por todo o produto de corrosão ou como partículas adsorvidas.

A Figura 4.70 indica que os planos não dissolvidos da matriz celular de alumínio, nas posições P10 e P15, são mais bem organizados que os das outras posições que parecem estar associadas com as características cristalográficas semelhantes da matriz celular. Embora estes planos não dissolvidos também possam ser observados nas posições P50, 60 e P70 são aleatoriamente dissolvidos (corroídos) como mostrados na Figura 4.70 (c, d, e) e correspondem à fase de alumínio e é provável que estes sejam planos $\{100\}$, como relatado na literatura (Ambat et al., 2006; Zaid et al., 2008; Ezuber et al., 2008; Osório et al., 2010).

As observações mencionadas também concordam com os resultados experimentais anteriores de densidade de corrente de corrosão e resistência de polarização (R_1 e R_2) que, a partir da posição P10 a P70, aumentam consideravelmente. Uma correlação entre a resposta da corrosão eletroquímica experimental (R_1 , R_2 e i_{corr}), e o diâmetro dos glóbulos de índio (d) é mostrada na Figura 4.71. Pode ser visto que R_1 e R_2 (resistências de polarização) aumentam com o aumento do diâmetro dos glóbulos de índio, enquanto que a densidade de corrente (i) apresenta uma diminuição não-linear com o aumento do diâmetro destes.

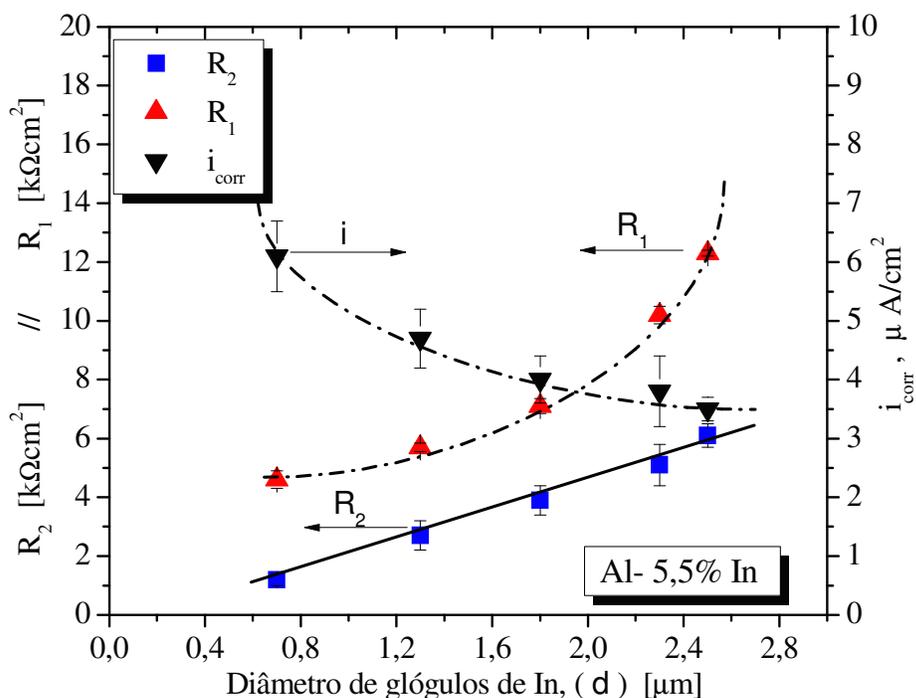


Figura 4.71. Correlação de parâmetros de impedância (R_1 , R_2) e densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) com o diâmetro (d) dos glóbulos de índio para amostras da liga Al-5,5% In.

Do ponto de vista eletroquímico, o índio é mais nobre do que o alumínio em soluções neutras ou alcalinas (Smith et al., 1970; MIL-HDBK-5H, 1998; Gudic et al., 2010a, 2010b). Além disso, também tem sido sugerido que as partículas de índio crescem de forma facetada (Liu et al., 2001), enquanto o alumínio tem um comportamento de crescimento diferente com superfícies difusas (Osório et al., 2011). Por causa destes diferentes mecanismos de crescimento, contornos de alumínio/índio não serão perfeitamente conformados, sendo submetidos a certa deformação no nível atômico, principalmente no lado da interface do alumínio. Assim, acredita-se que amostras de Al-In que tenham menores glóbulos de índio (mais próximo da base do lingote, P10 mm) e, portanto, mais extensivamente distribuídas pela matriz, podem induzir maior susceptibilidade à corrosão do que aquelas com glóbulos mais grosseiros em posições mais próximas do topo do lingote (por exemplo, posição P70 mm). Portanto, considerando-se os arranjos microestruturais resultantes, pode-se concluir que o arranjo microestrutural desempenha um papel fundamental no comportamento da corrosão eletroquímica das amostras da liga monotética Al-In analisada, bem como também para as outras ligas (Al-Bi e Al-Pb) estudadas neste trabalho, visando suas características quanto a resistência à corrosão.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1. Conclusões

Baseado nos resultados das investigações teóricas e experimentais conduzidas ao longo desse trabalho e nas comparações realizadas tendo como referência os demais estudos contidos na literatura no assunto, podem ser extraídas as seguintes conclusões:

1. O crescimento de braços terciários em ligas hipoeutéticas Pb-Sb mostra-se dependente da composição da liga e da cinética de solidificação. Na solidificação unidirecional de uma liga Pb-3,5% Sb inicia-se a partir de ramos dendríticos secundários e para de taxas de resfriamento na faixa de 0,4-0,2 K/s, não havendo evidência de ramificações terciárias para ligas Pb-Sb de menor teor de soluto. Para ligas hipoeutéticas Pb-Sb na faixa de composições maiores e igual a 4,0% Sb são observados braços dendríticos terciários ao longo de todo o comprimento dos lingotes.

2. Uma lei de experimental na forma de potência e com expoente -0,55 mostra-se adequada para caracterizar a evolução do espaçamento dendrítico terciário em função da taxa de resfriamento, para qualquer liga hipoeutética Pb-Sb experimentalmente analisada. O espaçamento dendrítico terciário (λ_3) parece não ser afetado pelo teor de soluto, sendo representado por uma única lei experimental na faixa hipoeutética de composições \geq Pb-4,0% Sb. A única exceção observada refere-se à composição de surgimento dos terciários: Pb-3,5% Sb. De acordo com o modelo teórico de crescimento dendrítico proposto por Hunt e Lu (1996), isso se deve ao valor máximo do intervalo de solidificação (ΔT) associado à essa composição já que λ_1 é inversamente proporcional à ΔT . A mesma influência parece abranger o crescimento de braços dendríticos terciários devido à semelhanças na natureza do crescimento de braços dendríticos primários e terciários.

3. Para a liga monotética Al-3,2% Bi, é observada uma microestrutura formada por partículas de bismuto dispersas na matriz de alumínio na forma de glóbulos. O comportamento dos espaçamentos interfásicos em função da velocidade de crescimento e da taxa de resfriamento pode ser representado, respectivamente, pelas leis experimentais: $\lambda = 57,5 \cdot V_L^{-1,5}$ e $\lambda = 126 \cdot \dot{T}^{-0,6}$.

4. Para a liga Al-2,5% Pb, a microestrutura mais próxima ao fundo do lingote é constituída de por uma mistura de partículas de chumbo na forma de glóbulos e fibras (até aproximadamente 20 mm). A partir desta posição predomina uma microestrutura formada por fibras dispersas na matriz de alumínio até o topo do lingote. O comportamento dos espaçamentos interfásicos em função da velocidade de crescimento e da taxa de resfriamento pode ser representado, respectivamente, pelas leis experimentais: $\lambda = 49,73 \cdot V_L^{-1,1}$ e $\lambda = 102 \cdot \dot{T}^{-0,45}$.

5. O volume de desgaste aumenta com o aumento do espaçamento interfásico (λ_c), para a liga Al-2% Bi estudada. Este comportamento pode estar relacionado com a atenuação do efeito lubrificante das regiões intercelulares ricas em bismuto, que diminui com a elevação do λ_c . Portanto, para descrever a tendência que correlaciona o volume de desgaste em função de $\lambda_c^{-0,5}$ e tempo de ensaio é proposta uma lei experimental:

$$V = 0,0055 \cdot t - 0,3 \cdot [\lambda_c^{-0,5}] \quad 4.1$$

6. O volume de desgaste aumenta com o aumento do espaçamento interfásico (λ_G), para a liga Al-3,2% Bi estudada. Este comportamento pode estar relacionado com a dispersão e tamanho das partículas de bismuto, na forma de glóbulos, na matriz de alumínio. Observa-se um menor volume de desgaste para uma dispersão de glóbulos mais refinados e menores λ_G , e maior volume de desgaste para dispersão de glóbulos mais grosseiros e maiores λ_G . Portanto, para descrever a tendência que correlaciona o volume de desgaste em função de $\lambda_G^{-0,5}$ e tempo de ensaio é proposta uma lei experimental:

$$V = 0,005 \cdot t - 0,105 \cdot [\lambda_G^{-0,5}] \quad 4.2$$

7. O volume de desgaste para a liga Al-1,2% Pb apresentou um comportamento dependente da morfologia das microestruturas apresentadas pela liga:

a) Para a microestrutura de glóbulos de chumbo dispersos na matriz de alumínio, o volume de desgaste diminui com o aumento do espaçamento interfásico (λ_G). Portanto, para descrever a tendência que correlaciona o volume de desgaste em função de $\lambda_G^{-0,5}$ e tempo de ensaio é proposta uma lei experimental:

$$V = 0,003 + 0,016 \cdot t \cdot [\lambda_G^{-0,5}] \quad 4.3$$

b) Para a microestrutura composta por partículas de chumbo na forma de fibras, o volume de desgaste mostra-se independente do espaçamento interfásico.

8. O volume de desgaste para a liga Al-5,5% In apresenta um comportamento dependente da morfologia das microestruturas apresentadas pela liga:

a) Para a microestrutura celular com bolsões de índio nos contornos da célula o volume de desgaste aumenta com o aumento do espaçamento interfásico (λ_c). Este comportamento pode estar relacionado com a atenuação do efeito lubrificante das regiões intercelulares ricas em índio, que diminuem com o aumento do λ_c . Portanto, para descrever a tendência que correlaciona o volume de desgaste em função de $\lambda_c^{-0,5}$ e tempo de ensaio é proposta uma lei experimental:

$$V = 0,008 \cdot t - 0,56 \cdot [\lambda_c^{-0,5}] \quad 4.4$$

b) Para a microestrutura de glóbulos de índio dispersos na matriz de alumínio, o volume de desgaste diminuiu com o aumento do espaçamento interfásico (λ_G). Esse comportamento é similar ao da liga Al-1,2% Pb (glóbulos) e oposto ao observado para o mesmo arranjo microestrutural apresentado para a liga Al-3,2% Bi. Este fato pode estar relacionado às menores durezas das partículas que atuam como lubrificantes sólidos na liga: índio (8,83 HB) e chumbo (38,3 HB) comparativamente à do bismuto (94,2 HB). Portanto, para descrever a tendência que correlaciona o volume de desgaste em função de $\lambda_G^{-0,5}$ e tempo de ensaio é proposta uma lei experimental:

$$V = 0,0003 + 0,026 \cdot t \cdot [\lambda_G^{-0,5}] \quad 4.5$$

9. Com relação à evolução microestrutural da liga Pb-3,5% Sb, observa-se nas posições mais próximas à base refrigerada uma rede dendrítica constituída somente por braços primários e

terciários. Para posições intermediárias ocorre também o surgimento de ramificações terciárias de espaçamentos mais finos dos o que os observados mais próximos do topo do lingote. Apesar dos espaçamentos maiores observa-se uma rede dendrítica mais complexa e com espalhamento extensivo de braços terciários, o que permite uma distribuição mais homogênea da mistura eutética. Essa microestrutura associada ao maior conteúdo local de antimônio induzido pela macrossegregação favorece um comportamento eletroquímico da liga, conferindo uma melhor resistência à corrosão.

10. Para a liga Al-2% Bi, os resultados experimentais de polarização evidenciam uma diminuição na densidade de corrente de corrosão ($\pm 2,5$ vezes) e um aumento da resistência de polarização (± 2 vezes) com o aumento no espaçamento da célula (engrossamento de cerca de duas vezes, ou seja, de $\pm 30 \mu\text{m}$ a $\pm 60 \mu\text{m}$). Logo, pode-se concluir que é obtida uma melhor resistência à corrosão para microestruturas grosseiras na liga Al-Bi, o que está associado a deformações localizadas nas fronteiras entre a matriz de alumínio e as partículas de bismuto e a menores relações entre áreas catodo/anodo.

11. Os resultados de polarização potenciodinâmica mostram um aumento na densidade de corrente e um decréscimo na resistência de polarização com o aumento no espaçamento interfásico de ligas Al-Pb. Embora, do ponto de vista eletroquímico o chumbo apresente potencial de corrosão mais elevado do que o alumínio, observa-se que as amostras da liga Al-Pb, com espaçamentos interfásicos mais finos (λ de cerca de $16 \mu\text{m}$), apresentam uma resistência à corrosão significativamente menor quando comparada com os de amostra com espaçamentos mais grosseiros ($\lambda = 32 \mu\text{m}$), ou seja, a densidade de corrente de corrosão aumenta (cerca de 65%) e a resistência de polarização diminui (cerca de 50%). Isto é atribuído às tensões localizadas que são geradas nas fronteiras entre as duas fases, durante o estágio final de crescimento, e as células galvânicas Al//Pb que são formadas.

12. Verificou-se, para a liga Al-5,5% In, que microestruturas com glóbulos de diâmetros maiores e maiores espaçamentos interfásicos apresentam maior resistência à corrosão. Os resultados de polarização potenciodinâmica mostram um aumento na densidade de corrente e uma diminuição da resistência de polarização com a diminuição do espaçamento interfásico e

tamanho (diâmetro) dos glóbulos. A amostra examinada com menor espaçamento interfásico (λ_G e diâmetro de glóbulo (d), ou seja, $\lambda_G = 18 \mu\text{m}$ e $d = 0,7 \mu\text{m}$, tem sua resistência à corrosão diminuída significativamente (cerca de 2 a 3 vezes, em termos da densidade de corrente e da resistência de polarização), quando comparada com o da amostra mais grosseira, com $\lambda_G = 60 \mu\text{m}$ e $d = 2,5 \mu\text{m}$. Esse comportamento é atribuído a dois fatores: deformações localizadas nas interfaces Al/In e potencial de corrosão das partículas de índio.

5.2. Sugestões para Trabalhos Futuros

Com base nas análises teóricas e experimentais desenvolvidas nesse trabalho, são sugeridas as seguintes abordagens de pesquisa para a realização de trabalhos futuros:

1. Realizar de experimentos e estudo de arranjos microestruturais resultantes da solidificação em regime transitório de extração de calor para ligas dos sistemas Al-Bi, Al-Pb e Al-In de maiores concentrações de soluto para avaliação da influência dessa variável no correspondente volume de desgaste.

2. Tendo em vista que o desgaste pode ocorrer na presença de corrosão em um meio agressivo e a extensão de perda de massa pode ser muito maior do que a ação individual de cada fenômeno, analisar também o comportamento de amostras representativas de ligas Al-Bi, Al-Pb e Al-In em condições de tribocorrosão.

3. Avaliar alterações provocadas pela adição de um terceiro elemento de liga, em particular cobre e silício, em ligas Al-Sn, com foco na evolução microestrutural e nas propriedades mecânicas, tribológicas e de corrosão decorrentes.

6. TRABALHOS PUBLICADOS/APRESENTADOS RELACIONADOS DIRETAMENTE OU INDIRETAMENTE COM A PRESENTE TESE

6.1. Artigos completos publicados em periódicos:

1. OSORIO, W. R.; FREITAS, E. S.; GARCIA, A. EIS parameters and cell spacings of an Al-Bi alloy in NaCl solution. **Electrochimica Acta**, 2013, v. 108, pp. 781-787, 2013.

2. OSORIO, W. R.; FREITAS, E. S.; GARCIA, A. EIS and potentiodynamic polarization studies on immiscible monotectic Al-In alloys. **Electrochimica Acta**, v. 102, p. 436-445, 2013.

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

4. OSORIO, W. R.; FREITAS, E. S.; PEIXOTO, L. C.; SPINELLI, J. E.; GARCIA, A. The effects of tertiary dendrite arm spacing and segregation on the corrosion behavior of a Pb-Sb alloy for lead-acid battery components. **Journal of Power Sources** (Print), v. 207, p. 183-190, 2012.

5. SILVA, A. P.; FREITAS, E. S.; GOULART, P. R.; GARCIA, A.; SPINELLI, J. E. On the growth of the minority phase during downward transient directional solidification of hypomonotectic and monotectic Al-Pb alloys. **Journal of Materials Science**, v. 47, p. 5581-5589, 2012.

6. OSORIO, W. R.; FREITAS, E. S.; SPINELLI, J. E.; CANTÉ, M. V.; AFONSO CONRADO, R. M.; GARCIA, A. Assessment of electrochemical and mechanical behavior of

hot-extruded powders and as-cast samples of Al-Ni alloys. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, p. 9946-9971, 2012.

7. FREITAS, E. S.; ROSA, D. M.; GARCIA, A.; SPINELLI, J. E. Growth of tertiary dendritic arms during the transient directional solidification of hypoeutectic Pb-Sb alloys. **Philosophical Magazine Letters** (Print), v. 91, pp. 4474-4485, 2011.

6.2. Trabalhos publicados em anais de congressos:

1. FREITAS, E. S.; OSORIO, W. R.; PEIXOTO, L. C.; SPINELLI, J. E.; GARCIA, A. Macrosegregation and Tertiary Dendrite Arm Spacing Effects on the Corrosion Resistance of a Pb-Sb Alloy for Lead-Acid Battery Components. In: INTERCORR 2012, Salvador. ANAIS DO INTERCORR 2012. São Paulo: ABRACO, v. CD ROM., p. 1-8.

2. FREITAS, E. S.; OSORIO, W. R.; GARCIA, A. EIS Studies of As-cast Monotectic Al-Pb and Al-In Alloys in a 0.5 M NaCl Solution. In: 10th International Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research (EMCR), 2012, Maragogi-Al.

3. FREITAS, E. S.; GARCIA, A.; SPINELLI, J. E. The effect of thermal parameters on the growth of tertiary dendrite arms during solidification of Pb-Sb alloys. In: X Encontro Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat), 2011, Gramado-RS. X Encontro SBPMat, 2011.

4. SILVA, A. P.; GOULART, P. R.; SPINELLI, J. E.; FREITAS, E. S.; GARCIA, A. Monotectic Growth During Upward and Downward Transient Directional Solidification of a Hypomonotectic Al-Pb Alloy. In: X Encontro Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat), 2011, Gramado-RS. X Encontro SBPMat, 2011.

Referências

ABDI, BEHNAGH, R; BESHARATI GIVI, MK; AKBARI, M. Mechanical Properties, Corrosion Resistance, and Microstructural Changes during Friction Stir Processing of 5083 Aluminum Rolled Plates. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 27, pp. 636-640, 2012.

ALEXEYEV, N.; JAHANMIR, S.; Mechanics of friction in self-lubricating composite materials I: Mechanics of second-phase deformation and motion. **Wear**. v. 166, pp. 41-48, 1993.

AMBAT, R.; DAVENPORT, A.J.; AFSETH, A.; SCAMANS, G. M. Effect of Iron-Containing intermetallic particles on the corrosion behaviour of aluminium. **Corrosion Science**, v. 48, pp. 3455, 2006.

APPLICATION NOTE AC-1: **Basics on AC Impedance measurements**. EG&G. Princeton Applied Research. 13p, 1989.

ASM Handbook – **Friction, lubrication and wear technology**, volume 18, ASM International – The materials information society, 1998.

ASSIS, S. L. **Investigação da resistência à corrosão da liga Ti-13Nb-13Zr por meio de técnicas eletroquímicas e de análise de superfície**. Tese de Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, 2006.

ASTM E34. Standard Test Methods for Chemical Analysis of Aluminum and Aluminum-Base Alloys. ASTM International, 2002.

ASTM E340. Standard Test Method for Macroetching Metals and Alloys. ASTM International, 2000.

ASTM E407. Standard Practice for Microetching Metals and Alloys. ASTM International, 1999.

ASTM G-106. Standard Recommended Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements. ASTM International, 2004.

ASTM G-59. Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements. ASTM International, 2003.

ASTM-EG40-96. Standard terminology relating to wear and erosion.

AZIZ-KERRZO, M.; CONROY, K. G.; FENELON, A. M.; FARRELL, S. T.; BRESLIN, C. B. Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of titanium-based implant materials. **Biomaterials**, v.22, no. 12, pp. 1531-1539, 2001.

BIRBILIS, N.; BUCHHEIT, R. G. Electrochemical Characteristics of Intermetallic Phases in Aluminum Alloys An Experimental Survey and Discussion. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 152, pp. B140-B151, 2005.

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

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

BRITO, C.; SIQUEIRA, C. A.; SPINELLI, J. E.; GARCIA, A. Effects of cell morphology and macrosegregation of directionally solidified Zn-rich Zn-Cu alloys on the resulting microhardness. **Materials Letters**, v. 80, pp. 106-109, 2012.

CAMPBELL, J. **Castings**. 2 ed. Oxford, Great Britain: Butterworth-Heinemann, 2003.

COLAÇO, R. **Comportamento ao desgaste abrasivo de ligas Fe-Cr-C processadas e desenvolvidas por laser**, Tese de Doutorado, Instituto Superior técnico, Universidade técnica de Lisboa, Lisboa, Portugal, 2001.

CREMASCO A., W.R. OSÓRIO, C.M.A. FREIRE, A. GARCIA, R. CARAM. **Electrochimica Acta**, v. 53, pp. 4867-4875, 2008.

CRUZ, K. A. S., **Microestrutura de solidificação, resistências mecânica e ao desgaste de ligas Al-Sn e Al-Si**, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas_FEM-DEMA, Campinas - SP, 2008.

CRUZ, K.S.; MEZA, E.S.; FERNANDES, FAP; QUARESMA, J.M.V.; CASTELETTI, L.C.;

GARCIA, A. Dendritic arm spacing affecting mechanical properties and wear behavior of al-sn and al-si alloys directionally solidified under unsteady-state conditions. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 41, pp. 972-984, 2010.

DERBY, B.; FAVIER, J. J. A Criterion for the Determination of Monotectic Structure, **Acta Metallurgica**, v. 31, pp. 1123-1130, 1983.

DIN 50320; Verschleiß, Begriffe, Systemanalyse von Verschleißvorgängen, Gliederung des Verschleißgebietes. Beuth-Verlag, Berlin, pp. 1-8, 1979.

DING G.; HUANG W. D.; LIN X.; ZHOU Y. Prediction of average spacing for constrained cellular/dendritic growth, **Journal of Crystal Growth**, v. 177, pp. 281-288, 1997.

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

DING, G.; HUANG W. D.; HUANG X.; LIN X.; ZHOU Y. On primary dendritic spacing during unidirectional solidification, **Acta Materialia**, v. 44, n. 9, pp. 3705-3709, 1996.

ELEMENTS, Disponível em: <www.elements.com/element/physics.html>. Acesso em Julho/2013.

EL-SAYED, A-R.; MOHRAN, H.S.; EL-LATEEF, H.M. A.; MONATSH. **Chem.** v. 143, pp.51, 2012.

EZUBER H.; EL-HOUD A.; EL-SHAWESH F. A study on the corrosion behavior of aluminum alloys in seawater. **Materials and Design**, v. 29, pp.801-805, 2008.

GARCIA A., **Solidificação: Fundamentos e Aplicações**, Editora da Unicamp, São Paulo, Brasil, 2001.

GARCIA, A. **Solidificação: Fundamentos e Aplicações** – 2 Ed. São Paulo: Editora da Unicamp, 2007, 400p.

GARG, R., MOHAN, S.; AGARWALA, V.; AGARWALA, R. C. Wear Characteristics of a Rheocast Lead Aluminum Metal-Metal Composite, **Z. Metallkd**, v. 84, pp.721-724, 1993.

GEE, M. G.; GANT, A. J.; HUTCHINGS, I. M.; KUSANO, Y.; SCHIFFMAN, K.; VAN ACKER, K.; POULAT, S.; GACHON, Y.; VON STEBUT, J.; HATTO, P.; PLINT, G. Results from an interlaboratory exercise to validate the micro-scale abrasion test. **Wear**, v. 259, pp. 27-35, 2005.

GEE, M. G.; GANT, A. J.; HUTCHINGS, I. M.; KUSANO, Y.; SCHIFFMANN, K.; ACKER, V. K.; PAULAT, Y.; GACHON, J. V.; STEBUT, P. ; HATTO, G.; PLINT, G. Interlaboratory exercise-description, procedure and results. **National Physical Laboratory**, Inited Kingdom, NPL Report MATC (A) pp. 168, 2004.

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

GONZÁLEZ, J. J. DAMBORENEA; VAAMONDE, A. J. VÁZQUEZ. **Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos**, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2000.

GOULART, P. R; CRUZ, K. S; SPINELLI, J. E; FERREIRA, I. L.; CHEUNG, N. AND GARCIA, A. Cellular growth during transient directional solidification of hypoeutectic Al-Fe alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, 2008.

GOULART, Pedro Roberto. **Caracterização da microestrutura de solidificação de ligas Al-Fe e correlação com propriedades mecânicas**. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas_FEM-DEMA, Campinas - SP, 2010.

GRAVER, B.; NORDMARK, H.; ZHAO, Z.; FRANKEL, G. S.; WALMSLEY, J. C.; NISANCIOGLU, K. Multilayer corrosion of aluminum activated by lead. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 157, pp. C313-C320, 2010.

GRUGEL R. N., Secondary and tertiary dendrite arm spacing relationships in directionally solidified Al-Si alloys. **Journal of Materials Science**, pp. 677-683, 1993.

GRUGEL, R. N.; HELLAWELL, A. Alloy Solidification in systems containing a liquid miscibility gap. **Metallurgical Transactions A**, v. 12 A, pp.669-681, 1981.

GRUGEL, R. N.; LOGRASSO, T. A.; HELLAWELL, A. The solidification of monotectic alloys - microstructures and phase spacings. **Metallurgical Transactions A**, v. 15 A, p.1003-1012, 1984.

GUDIC, S.; Radosevic, J.; Kliskic, M. Study of passivation of Al and Al/Sn alloys in borate buffer solutions using electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 47, pp. 3009-3016, 2002.

GUDIC, S.; SMOLJKO, I.; KLISKIC M. The effect of small addition of tin and indium on the corrosion behavior of aluminium in chloride solution. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 505, pp. 54-63, 2010a.

GUDIC, S; SMOLJKO, I; KLISKIC, M. Electrochemical behavior of aluminum alloys containing indium and tin in NaCl solution. **Materials Chemistry and Physics**, v. 121, pp.56-6, 2010b.

GUNDERSEN, J.T.B.; AYTAÇ, A.; NORDLIEN, J.H.; NISANCIOGLU, K. Effect of heat treatment on electrochemical behaviour of binary aluminium model alloys. **Corrosion Science**, v. 46, pp. 697-714, 2004.

GÜNDÜZ, M.; ÇARDILI, E. Directional of Aluminium-Copper Alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 327, pp. 167-185, 2002.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de Física 3**. 6 ed., Rio de Janeiro: LTC - Editora Livros Técnicos e Científicos Ltda., 1996.

HAMPSON, N.A.; KELLY, S.; PETERS, K. The effect of alloying with bismuth on the electrochemical behavior of lead. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 127, pp.1456-1460, 1908.

HANG-MOULE KIM, TAEK-SOO KIM, C. SURYANARAYANA, BYONG-SUN CHUN. Microstructure and wear characteristics of rapidly solidified Al-Pb-Cu alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 287, pp. 59-65, 2000.

HARNOY, AVRAHAM. **Bearing Design in Machinery: Engineering Tribology And Lubrication**, 2003.

HE, J.; ZHAO, J.; LI, H.; ZHANG, X.; ZHANG, Q. Directional solidification and microstructural refinement of immiscible alloys. **The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International**, v. 39 A, pp. 1174-1182, 2008.

HUNT, J. D. Keynote Address: Cellular and Primary Dendrite Spacings. **International Conference on Solidification and Casting of Metals, London, Metals Society**, pp .3-9, 1979.

HUNT, J. D.; JACKSON, K. A. Binary eutectic solidification. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, v. 236, pp. 1129-1142, 1967.

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.

HUTCHINGS, I. M., **Tribology – Friction and Wear of Engineering Materials**, 7 Ed., Edward Arnold, a division of Hodder Headline PLC, London, UK, 1992.

JAMBO, H. C. M.; FÓFANO, S. **Corrosão - Fundamentos, Monitoração e Controle**. Rio de Janeiro: Editora Ciência Moderna Ltda., 2008.

KABAN, I.; KOHLER, M.; RATKE, L.; HOYER, W.; MATTERN, N.; ECKERT, J.; GREER, A.L. Interfacial tension, wetting and nucleation in Al–Bi and Al–Pb monotectic alloys. **Acta Materialia**, v. 59, pp. 6880-6889, 2011.

KAMIO, A.; TEZUKA, H.; KUMAI, S.; TAKAHASHI, T. Unidirectional solidification structure of Al-In monotectic alloys. **Transactions of the Japan Institute of Metals**, v. 25, pp. 569-574, 1984.

KATTAMIS, T. Z.; CHEN, M.; SKOLIANOS, S.; CHAMBERS, B. V. Effect of residual stresses on the strength, adhesion and wear resistance of SiC coatings obtained by plasma-enhanced chemical vapor deposition on low alloy steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 70, pp. 43-48, 1994.

KAYA, H.; BOYUK, U.; ÇADIRLI, E.; MARASLI, N. Influence of growth rate on microstructure, microhardness and electrical resistivity of directionally solidified Al-7wt% Ni hypoeutectic alloy. **Metals and Materials International**, v. 19, pp. 39-44, 2013.

KHONSARI, M.M.; BOOSER, R.E. **Applied Tribology (Bearing Design and Lubrication)**, J. Wiley & Sons, 2001.

KONG, C.J.; BROWN, P.D.; HORLOCK, A. HARRIS, S.J.; MCCARTNEY, D. G. TEM assessment of HVOLF thermally sprayed Al-12 wt.% Sn-1 wt.% Cu alloy. **Materials. Science**

and Engineering A, v. 375-377, pp. 595-598, 2004.

KOSEKI T.; FLEMINGS M. C. Effect of external heat extraction on dendritic growth into undercooled melts. **ISIJ International**, v. 35, n. 6, pp. 611-617, 1995.

KRASOVSKII, M.O.; LAVRENKO, V.O.; KOSTENKON, L.M. Anodic behavior of Al–Bi and Al–Sb alloys in 3% NaCl solution. **Powder Metal. Met. Ceramics**, v. 49, pp. 347-350, 2010.

KURZ, W.; FISHER, D. J. Dendrite Growth at the Limit of Stability: Tip Radius and Spacing. **Acta Metallurgica**, v. 29, pp. 11-20, 1981.

KURZ, W.; FISHER, J. D. **Fundamentals of Solidification**, Trans Tech Public, Switzerland, pp. 85-90, 1992.

KUSANO, Y.; HUTCHINGS, I. M. Sources of variability in the free-ball micro-scale abrasion test. **Wear**, v. 258, pp. 313-317, 2005.

LEPPER, K., JAMES, M., CHASHECHKINA, J.RIGNEY, D. A. Sliding behavior of selected aluminium alloys. **Wear**, v.203-204, pp. 46-56, 1997.

LI, R. F; LI, Z. G.; HUANG, J.; ZHU, Y. Y. Microstructure and wear properties of laser processed Ni based amorphous matrix coatings. **Surface Engineering**, v. 28, pp. 513-516, 2012.

LIU, Y; GUO, J; SU, Y; DING, H; JIA, J. Microstructure of rapidly solidified Al-In monotectic alloy. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 11, pp. 84-89, 2001.

MACKAY, M. L. Innovation in Powder Metallurgy - An Engine Bearing Material. **Materials Program**, v. 111 pp. 32-35, 1977.

MANSFELD, F. **Recording and analysis of AC impedance data for corrosion studies. Corrosion - NACE**, v. 36, n. 5, pp. 301-307, 1981.

MANSFELD, F.; KENDIG, M. W. Evaluation of anodized aluminum surfaces with electrochemical impedance. **Journal of Electrochemical Society**, v. 135, pp. 828-835, 1998.

MARTINS, D. Q., OSÓRIO, W. R. R., SOUZA, M. E. P., CARAM, R., GARCIA, A. Effects of Zr content on microstructure and corrosion resistance of Ti-30Nb-Zr casting alloys for biomedical applications. **Electrochimica Acta**, v. 53, pp. 2809-2817, 2008.

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

MIL-HDBK-5H, Military Handbook, Metallic Materials and Elements for Aerospace Vehicle Structures, Chapter 3, pp. 3-1, 1998.

MIL-STD 889B - Military Standard: Dissimilar Metals, Notice 3, 1993.

MOHAN, S.; AGARWALA, V.; RAY, S. Microstructure of stircast Al-Pb metal-metal composites. **Materials Transactions, JIM**, v. 33, pp. 1057-1062, 1992.

NISANCIOGLU, K.; SÆVIK, Ø.; YU, Y. on: **Passivation of metal and semiconductors, and properties of thin oxide layers**. Editors: P. Marcus and V. Maurice, pp. 621, 2006.

NOSKOVA, N.I.; Vil'danova, N.F.; Yu, I.F.; Churbaev, R.V.; Pereturina I.A.; Korshunov, L.G.; Korznikov, A. V. Preparation, Deformation, and Failure of Functional Al-Sn and Al-Sn-Pb nanocrystalline Alloys. **The physics of Metals and metallurgy**, v. 102, pp. 6, 2006.

OGITA, Y.; IDO, Y.; SAKAMOTO, M. Improvement of aluminium-lead bearings. **Metal Powder Refractory**, v. 46, pp. 37-44, 1991.

OHRING, M. **Engineering materials science San Diego**: Academic Press, 1995.

OJHA, S. N.; TRIPATHI, A. K.; SINGH, S. N. Spray Atomization and Deposition of an Al-4Cu-20Pb Alloy. **International Powder Metallurgy**, v. 25, pp. 65-69, 1993.

OKAMOTO, T.; KISHITAKE, K.; Dendritic Structure in Unidirectionally Solidified Aluminum, Tin, and Zinc Base Binary Alloys. **Journal of Crystal Growth**, v. 129, pp. 137-146, 1975.

OLIVEIRA, C.K.N., MUÑOZ RIOFANO, R.M., CASTELLETI, L.C. Formation of carbide layers on AISI H13 and D2 steels by treatment in molten borax containing dissolved both Fe-Nb

and Fe–Ti powders. **Materials Letters**, v. 59, pp. 1719-1722, 2005.

OLIVEIRA, C.K.N., MUÑOZ RIOFANO, R.M., CASTELLETI, L.C. Micro-abrasive wear test of niobium carbide layers produced on AISI H13 and M2 steels. **Surface Coatings and Technology**, v. 200, pp. 5140-5144, 2006.

OSÓRIO, W. R., FREIRE, C. M. A.; GARCIA, A. The role of macrostructural morphology and grain size on the corrosion resistance of Zn and Al castings. **Materials Science and Engineering A**, v. 402, pp. 22-32, 2005.

OSÓRIO, W. R., FREIRE, C. M. A.; GARCIA, A.. Microstructural solidification parameters of a Zn-4wt% Al alloy affecting mechanical and corrosion properties. **Asm American Society For Metals, United Kindom (U.K.)**, v. 18, pp. 189-193, 2006.

OSÓRIO, W. R.; SPINELLI, J. E.; FREIRE, C. M.; GARCIA, A. the role of macrostructural and microstructural morphologies on the corrosion resistance of Zn and a Zn-4% Al alloy. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 22, pp. 341-345, 2007a.

OSORIO, W. R.; SPINELLI, J. E.; FREIRE, C. M. A.; BALLESTER, M. C.; GARCIA, A. The roles of Al₂Cu and dendritic refinement on surface corrosion resistance of hypoeutectic Al-Cu alloys immersed in H₂SO₄. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 443, pp. 87-93, 2007b.

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

OSÓRIO, W. R., ROSA, D. M., GARCIA, A. The roles of cellular and dendritic microstructural morphologies on the corrosion resistance of Pb-Sb alloys for lead acid battery grids. **Journal of Power Sources**, v. 175, pp. 595-603, 2008a.

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

OSÓRIO, W. R., Aoki, C. S. C., Garcia, A. Effects of microstructural arrangement on hot corrosion resistance of a Pb-Sb alloy for battery grids. **Materials Science Forum**, v. 595/98, pp. 851-859, 2008c.

OSÓRIO, W. R., PEIXOTO, L. C., GARCIA, A. Electrochemical corrosion of Pb 1wt% Sn and Pb-2.5wt% Sn alloys for lead-acid battery applications. **Journal of Power Sources**, v. 194, pp. 1120-1127, 2009a.

OSÓRIO, W. R.; PEIXOTO, L. C.; GARCIA, A. Electrochemical corrosion response of a low carbon heat treated steel in a NaCl solution. **Materials and Corrosion**, v. 60, pp. 804-812, 2009b.

OSÓRIO, W. R.; Cremasco, A.; Andrade, P.N.; Garcia, A.; Caram, R. Electrochemical behavior of centrifuged cast and heat treated Ti-Cu alloys for medical applications. **Electrochimica Acta**, v.55, pp. 759-770, 2010a.

OSÓRIO, W. R., PEIXOTO, L. C., GARCIA, A. Comparison of electrochemical performance of as-cast Pb-1wt% Sn and Pb-1wt.% Sb alloys for lead-acid battery components. **Journal of Power Sources**, v. 195, pp. 1726-1730, 2010b.

OSÓRIO, W. R.; PEIXOTO, L. C.; GOULART, PEDRO R.; GARCIA, A. Electrochemical corrosion parameters of as-cast Al-Fe alloys in a NaCl solution. **Corrosion Science**, v. 52, pp. 2979-2993, 2010c.

OSÓRIO, W. R.; ROSA, D. M.; PEIXOTO, L. C.; GARCIA, A. cell/dendrite transition and electrochemical corrosion of Pb-Sb alloys for lead-acid battery applications. **Journal of Power Sources**, v.196, pp. 6567-6572, 2011a.

OSÓRIO, W. R.; ROSA, D. M.; GARCIA, A. Electrolyte features and microstructure affecting the electrochemical performance of a Pb-Sb alloy for lead-acid battery components. **Electrochimica Acta**, v. 56, pp. 8457-8462, 2011b.

OSÓRIO, W. R.; PEIXOTO, L. C.; GARCIA, A. Electrochemical Parameters of Equiaxed and columnar grain arrays of a Pb-1wt% Sn alloy for lead-acid battery applications. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 6, pp. 1522-1536, 2011c.

OSÓRIO, W.R.; ROSA, D. M.; GARCIA, A. Electrochemical behaviour of a Pb-Sb alloy in 0.5M NaCl and 0.5M H₂SO₄ solutions. **Materials in Engineering** (Cessou em 1982. Cont. ISSN 0264-1275 Materials and Design), v. 34, pp. 660-665, 2012a.

OSORIO, W. R.; FREITAS, E. S.; SPINELLI, J. E.; CANTE, M. V.; AFONSO, C. R. M.; GARCIA, A. Assessment of Electrochemical and Mechanical Behavior of Hot-Extruded Powders

and As-Cast Samples of Al-Ni Alloys. **International Journal of Electrochemical Science** (Online), v. 7, pp. 9946-9971, 2012b.

OZAWA, S; MOTEGI, T; KURIBAYASHI, K. Unidirectional solidification of aluminum-indium monotectic alloys by ohno continuous casting. **Materials Transactions**, v. 45, pp. 353-356, 2004.

PAN, J.; THIERRY, D.; LEYGRAF, C. Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application. **Electrochimica Acta**, v. 41, pp. 1143-1153, 1996.

PATHAK, J. P.; SINGH, V.; TIWARI, S.N. Effect of lead content on tensile fracture of Al-4.5Cu-Pb bearing alloy. **Journal of Materials Science Letters**, v. 12, pp. 1450-1452, 1993.

PATHAK, J. P.; TIWARI, S. N.; MALHOTRA, S. L. On the wear characteristics of leaded aluminium bearing alloys. **Wear**, v. 112, pp. 341-353, 1986.

PAVLOV, D., BOJINOV, M., LAITINEN, T., SUNDHOLM, G. Electrochemical behaviour of the antimony electrode in sulphuric acid solutions—I. Corrosion processes and anodic dissolution of antimony. **Electrochimica Acta**, v. 36, pp. 2081–2086, 1991.

PAVLOV, D., GANCHEVA, S., ANDREEV P. Effect of hydrogen and oxygen on stability of expanders and performance of lead/acid batteries. **Journal of Power Sources**, v. 46, Issues 2–3, pp 349-359, 1993.

PEIXOTO, L. C. L. **Correlação entre microestrutura de solidificação e resistências mecânica e à corrosão de ligas Pb-Ag e Pb-Bi**, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas_FEM-DEMA, Campinas - SP, 2013.

PEIXOTO, L. C.; OSÓRIO, W. R.; GARCIA, A. The interrelation between mechanical properties, corrosion resistance and microstructure of Pb-Sn casting alloys for lead-acid battery components. **Journal of Power Sources**, v. 195, pp. 621-630, 2010.

PELICI, B. O. **Análise de Simulantes para Produtos Ácidos Acondicionados em Embalagens Metálicas**, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas_FEM-DEMA, Campinas - SP, 2012.

PERRONE, A.; ZOCCO, A.; ROSA, H.; ZIMMERMANN, R.; BERSANI, M. Al-Sn thin films deposited by pulsed laser ablation. **Materials Science and Engineering C**, v. 22, pp. 465-468, 2002.

PINTO, M. A., **Deposição de revestimentos compósitos metal-cerâmico WC-Co por fusão a laser: avaliação da resistência ao desgaste e á corrosão**, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas_FEM-DEMA, Campinas - SP, 2004.

PRENGAMAN, R. D. Challenges from corrosion-resistant grid alloys in lead acid battery manufacturing. **Journal of Power Sources**, v. 95, pp. 224-233, 2001.

PRENGAMAN, R. D. The metallurgy and performance of cast and rolled lead alloys for battery grids. **Journal of Power Sources**, v. 67, (1,2), pp. 267-278, 1997.

PRINZ, B.; ROMERO, A.; RATKE, L. Casting process for hypermonotectic alloys under terrestrial conditions. **Journal of Materials Science**, v. 30, pp. 4715-4719, 1995.

RAN, G.; ZHOU, J.; XI, S.; LI, P. Microstructure and morphology of Al-Pb bearing alloy synthesized by mechanical alloying and hot extrusion. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 419, pp. 66-70, 2006.

RATKE L. Theoretical considerations and experiments on microstructural stability regimes in monotectic alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 413-414, pp. 504-508, 2005.

RATKE, L.; MULLER, A. On the destabilisation of fibrous growth in monotectic alloys. **Scripta Materialia**, v. 54, pp. 1217-1220, 2006.

REZAEI, B., DAMIRI, S. Effect of solidification temperature of lead alloy grids on the electrochemical behavior of lead-acid battery. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 9, pp. 590-594, 2005.

ROCCA, E., BOURGUIGNON, G., STEINMETZ, J. Corrosion management of Pb-Ca-Sn alloys in lead-acid batteries: Effect of composition, metallographic state and voltage conditions. **Journal of Power Sources**, v.161, pp. 666-675, 2006.

ROCHA, O. F. L. **Análise teórico-experimental da transição celular/dendrítica na solidificação unidirecional: caracterização da microestrutura dendrítica e da evolução da**

morfologia na solidificação em condições de fluxo de calor transitório. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas_FEM-DEMA, Campinas - SP, 2003.

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. 2003b.

ROCHA, O. L.; SIQUEIRA, C.; 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, 2003a.

ROSA, D. M., **Estruturas celulares, transição celular/dendrítica e estruturas dendríticas na solidificação unidirecional transitória**, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas_FEM-DEMA, Campinas - SP, 2007.

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

ROSA, D. M.; SPINELLI, J. E.; OSÓRIO, W. R.; GARCIA, A., Effects of cell size and macrosegregation on the corrosion behavior of a dilute Pb-Sb alloy. **Journal of Power Sources** v. 162, pp. 696-705, 2006a.

ROSA, D.M., SPINELLI, J. E., FERREIRA, I.L., GARCIA, A., Cellular growth during transient directional solidification Pb-Sb Alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 422, pp. 227-238, 2006b.

RUTHERFORD, K. L., HUTCHINGS, I. M., Theory and application of a micro-scale abrasive wear test. **Journal of Testing and Evaluation** , JTEVA, v. 25, n. 2, pp. 250-260, 1997.

SÁ, F.; ROCHA, O. F. L.; SIQUEIRA, C. A.; GARCIA, A. Espaçamentos dendríticos terciários na solidificação em condições de fluxo de calor transitório, **Anais do 10º Seminário de Metais não Ferrosos da ABM**, São Paulo-Sp, pp. 207-216, 2002.

SÁ, F.; ROCHA, O. F. L.; SIQUEIRA, C. A.; GARCIA, A. The effect of solidification variables on tertiary dendrite arm spacing in unsteady-state directional solidification of Sn-Pb and Al-Cu alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 373, pp. 131-138, 2004.

SAIDMAN, S. B.; BESSONE, J. B. Cathodic polarization characteristics and activation of aluminium in chloride solutions containing indium and zinc ions, **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 27, pp. 731-737, 1997.

SAIDMAN, S. B.; GARCIA, S. G.; BESSONE, J. B. Electrochemical behaviour of Al-In alloys in chloride solutions. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 25, pp. 252-258, 1995.

SANTOS, G. A.; NETO, C. M.; OSÓRIO, W. R.; GARCIA, A. DESIGN of mechanical properties of a Zn27Al alloy based on microstructure dendrítica array spacing. **Materials and Design**, v 28, pp. 2425-2430, 2007.

SCHOUWENAARS, R.; JACOBO, V. H.; ORTIZ, A. Microstructural aspects of wear in soft tribological alloys. **Wear**, v. 263 pp. 727-735, 2007.

SHIPWAY, P. H.; HOWELL, L.; Microscale abrasion-corrosion behaviour of WC-Co hardmetals and HVOF sprayed coatings. **Wear**, v. 258, pp.303-312, 2005.

SHUKLA, A. K.; BALASUBRAMANIAM, R. Effect of surface treatment on electrochemical behavior of CP Ti, Ti-6Al-4V and Ti-13Nb-13Zr alloys in simulated human body fluid. **Corrosion Science**, v. 48, pp. 1696-1720, 2006.

SILVA, A. P.; GARCIA, A.; SPINELLI, J. E. Microstructure morphologies during the transient solidification of hypomonotectic and monotectic Al-Pb alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, pp. 10098-10104, 2011.

SILVA, A. P.; SPINELLI, J. E.; GARCIA, A. Microstructural evolution during upward and downward transient directional solidification of hypomonotectic and monotectic Al-Bi alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 480, pp. 485-493, 2009b.

SILVA, A. P.; SPINELLI, J. E.; GARCIA, A. Thermal Parameters and microstructure during transient directional solidification of a monotectic Al-Bi alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 475, pp. 347-351, 2009a.

SILVA, AP; GOULART, PR; GARCIA, A; SPINELLI, JE. Microstructural development during transient directional solidification of a hypomonotectic Al-In alloy. **Philosophical Magazine Letters**, v 92, p.442-450, 2012.

SILVA, MARIA A. P. DE SOUZA. **Solidificação Transitória de Ligas dos Sistemas Monotéticos Al-Bi, Al-Pb e Al-In.** 2011. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas_FEM-DEMA, Campinas - SP, 2011.

SILVA, MARIA A. P. DE SOUZA. **Solidificação transitoria de ligas hipomonotética e monotética do sistema Al-Bi.** 2008. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas_FEM-DEMA, Campinas - SP, 2008.

SMITH, J.A.; GROOVER, P.E.; LENNOX, T.J.; PETERSON, M.H. **MARINE CORROSION STUDIES:** The electrochemical Potential of High Purity Metals in Seawater: Physical Metallurgy Branch, Metallurgy Division, Naval Research Laboratory, Washington, USA, 1970.

SONG, J. M.; TSAI, C. H.; FU, Y. P. Electrochemical corrosion behaviour of Bi-11Ag alloy for electronic packaging applications. **Corrosion Science**, v. 52, pp. 2519-2524, 2010.

SPINELLI, J. E., PERES, M. D., GARCIA, A. Thermosolutal convective effects on dendritic array spacings in downward transient directional solidification of Al-Si alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 403, pp. 228-238, 2005.

SPINELLI, J.E., **Influência da Convecção no Líquido nas variáveis térmicas e estruturais na solidificação descendente de ligas Sn-Pb**, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas_FEM-DEMA, Campinas - SP, 2005.

SRIVASTAVA, S.K.; MOHAN, S.; AGARWALA, V.; AGARWALA, R.C. The effect of aging on wear characteristics of rheocast-lead aluminum alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, 25A, pp. 851-856, 1994.

STÖCKER, C.; RATKE, L. A new Jackson-Hunt model for monotectic composite growth. **Journal of Crystal Growth**, v. 203, pp. 582-593, 1999.

SUH, Y. C.; LEE, Z. H. Nucleation of liquid Pb-phase in hypermonotectic al-pb melt and the segregation of pb-doplets in melt-spun ribbon. **Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 33, pp. 1231-1237, 1995.

TIWARI, S. N.; PATHAK, J. P.; MALHOTRA, S. L. Microstructures and mechanical properties of leaded aluminium alloys. **Met. Technology**, v. 10, pp. 413-423, 1983.

TREZONA, R. I., HUTCHINGS, I. M., Three-body abrasive wear testing of soft materials. **Wear**, v. 233 - 235, pp. 209 - 221, 1999.

TREZONA, R. I.; ALLSOPP, D. N.; HUTCHINGS, I. M. Transition between two-body and three-body abrasive wear: influence of test conditions in the microscale abrasive wear test. **Wear**, v. 225-229, pp. 205-214, 1999.

TRIPATHY, M.R.; RAVINDRA, K.D.; SATISH, C.K. Rolling behaviour of steel backed spray deposited Al-Sn strip. **Journal of materials processing technology**, v. 190, pp. 342-349, 2007.

TRIVEDI R.; LIU S.; MAZUMBER P.; SIMSEK E. Microstructure development in the directionally solidified Al-4.0wt% Cu alloy system. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 2, pp. 309-320, 2001.

TRIVEDI R.; LIU S.; SHEN Y. Cellular-to-dendritic transition during the directional solidification of binary alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 34A, pp. 395-401, 2003.

VENUGOPAL, A.; RAJA, V.S. AC Impedance study on the activation of aluminum by zinc and In in 3.5% NaCl solution. **Corrosion Science**, v. 39, pp.2053-2065, 1997.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. Editora da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2003.

XIA, S.J.; ZHOU, W.F. The reduction process of the anodic Pb(II) oxide film on Lead + Bismuth alloy in sulfuric acid solution. **Electrochimica Acta**, v. 40, pp. 181-187, 1995.

YANG, S.; LIU, W. J. Effects of transverse magnetic field during directional solidification of monotectic Al-6.5wt%Bi alloy. **Journal of Materials Science**, v. 36, pp. 5351-5355, 2001.

YASUDA, H; OHNAKA, I; FUJIMOTO, S; TAKEZAWA, N; TSUCHIYAMA, A; NAKANO, T; UESUGI, K. Fabrication of porous aluminum with deep pores by using Al-In monotectic solidification and electrochemical etching. **Scripta Materialia**, v. 54, pp. 527-532, 2006.

YU, L.; DING, G. L.; REYE, J.; OJHA, S. N.; TEWARI, S. N. Cellular/dendritic array morphology during directional solidification of Pb-5.8 wt Pct Sb alloy. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 30A, pp. 2463-2471, 1999.

YU, Y.; SÆVIK, Ø.; NORDLIEN, J. H.; NISANCIOGLU, K. Effect of annealing temperature on anodic activation of rolled AA8006 aluminum alloy by trace element lead. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 152, pp. B327-B333, 2005.

YUAN, G.C.; LI, Z.J.; LOU, Y.X.; ZHANG, X.M. Study on crystallization and microstructure for new series of Al-Sn-Si alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 280, pp. 108-115, 2000.

ZAID, B.; SAIDI, D.; BENZAID, A.; HADJI, S. Effects of pH and chloride concentration on pitting corrosion of AA6061 aluminum alloy. **Corrosion Science**, v. 50, pp. 1841-1847, 2008.

ZHAO, J. Z.; DREES, S.; RATKE, L. Strip casting of Al-Pb alloys - a numerical analysis. **Materials Science and Engineering A**, v. 282, pp. 262-269, 2000.

ZHAO, JZ; RATKE, L. A model describing the microstructure evolution during a cooling of immiscible alloys in the miscibility gap. **Scripta Materialia**, v. 50, pp. 543-546, 2004.

ZHENG, H.; MA, W.; ZHENG, C.; GUO, X.; LI, J. Rapid Solidification of Undercooled Monotectic Alloy Melts. **Materials Science and Engineering A**, v. 330, pp. 7-13, 2003.

ZHU, M.; GAO, Y.; CHUNG, C. Y.; CHE, Z. X.; LUO, K. C.; LI, B. L. Improvement of the wear behaviour of Al-Pb alloys by mechanical alloying. **Wear**, v. 242, pp. 47-53, 2000.

ZUM GAHR, K-H, **Microstructure and Wear of Materials**, Tribology Series, v.10 Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Netherlands, 1987.