UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Mecânica

CASSIO AUGUSTO PINTO DA SILVA

Estratégia de Reciclagem da Liga Al-7%Si Contaminada com Ferro: Adição de Vanádio e Parâmetros Térmicos de Solidificação

CAMPINAS
2024

CASSIO AUGUSTO PINTO DA SILVA

Estratégia de Reciclagem da Liga Al-7%Si Contaminada com Ferro: Adição de Vanádio e Parâmetros Térmicos de Solidificação

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

Orientador: Prof. Dr. Noé Cheung
Coorientador: Prof. Dr. Ignacio Manuel Garcia Diego

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA PELO ALUNO CASSIO AUGUSTO PINTO DA SILVA, E ORIENTADO PELO PROF. DR NOÉ CHEUNG

CAMPINAS
2024

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

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

Silva, Cassio Augusto Pinto da, 1992-
Si38e Estratégia de reciclagem da liga Al-7%Si contaminada com ferro: adição de vanádio e parâmetros térmicos de solidificação / Cassio Augusto Pinto da Silva. – Campinas, SP : [s.n.], 2024.

Orientador: Noé Cheung.
Coorientador: Ignacio Manuel García Diego.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Ligas de alumínio. 2. Reciclagem. 3. Microestrutura. 4. propriedades mecânicas. 5. Desgaste mecânico. I. Cheung, Noé, 1974-. II. Diego García, Ignacio Manuel. III. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Faculdade de Engenharia Mecânica. IV. Título.

Informações Complementares

Título em outro idioma: Recycling strategy for Al-7wt.%Si alloy contaminated with iron: addition of vanadium and thermal parameters of solidification
Palavras-chave em inglês:
Aluminium alloys
Recycling
Microstructure
Mechanical properties
Mechanical wear
Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação
Titulação: Doutor em Engenharia Mecânica
Banca examinadora:
Noé Cheung [Orientador]
Felipe Bertelli
Leonardo Taborda Sandor
Juliano Soyama
Cecília Amelia de Carvalho Zavaglia
Data de defesa: 18-06-2024
Programa de Pós-Graduação: Engenharia Mecânica

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)
- ORCID do autor: https://orcid.org/0000-0003-1832-1550
- Currículo Lattes do autor: https://lattes.cnpq.br/4793498150519328

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

TESE DE DOUTORADO ACADÊMICO

Estratégia de Reciclagem da Liga Al-7%Si Contaminada com Ferro: Adição de Vanádio e Parâmetros Térmicos de Solidificação

Autor: Cassio Augusto Pinto da Silva

Orientador: Noé Cheung
Coorientador: Ignacio Manuel García Diego

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Tese:

Prof. Dr. Noé Cheung, Presidente
DEMM/FEM/Unicamp

Prof. Dr. Felipe Bertelli
Departamento/Unidade/Instituição

Dr. Leonardo Taborda Sandor
Villares Metals

Prof. Dr. Juliano Soyama
DEMM/FEM/Unicamp

Prof. Dr. Cecília Amelia de Carvalho Zavaglia
DEMM/FEM/Unicamp

A Ata de Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

Campinas, 18 de junho de 2024.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001. Ademais, o autor contou com a colaboração com todos os membros do Grupo de Pesquisa em Solidificação, sob a supervisão do professor Noé Cheung. O autor expressa seu agradecimento à Santander e à Diretoria Executiva de Relações Internacionais (DERI) pela oportunidade proporcionada por meio da bolsa do Programa Santander Mobilidade Internacional. Além disso, a pesquisa foi auxiliada pela equipe do grupo COPROMAT do CENIM, dirigido por Ana Conde del Campo, o qual o autor agradece imensamente. O trabalho foi conduzido nas instalações da Faculdade de Engenharia Mecânica e contou com o apoio dos professores, técnicos e funcionários dos departamentos desta instituição. Esta pesquisa utilizou instalações do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), uma Organização Social supervisionada pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (MCTI). A equipe da instalação Microscopia eletrônica é reconhecida pela assistência durante os experimentos SEM-FIB-C1-20210595.

Resumo

A reciclagem de ligas à base de Al emergiu como um campo de estudo cada vez mais relevante, dada sua significativa contribuição para a economia e o meio ambiente, em contraste com a produção de ligas primárias. No entanto, a presença inevitável de pequenas quantidades de Fe durante o processo de reciclagem pode comprometer as propriedades mecânicas dessas ligas, devido à formação de intermetálicos indesejáveis, exemplificados pelos β-AlFeSi. Nesse contexto, o vanádio emerge como um elemento de grande potencial para mitigar esses efeitos adversos, demonstrando a capacidade de modificar a morfologia dos intermetálicos ricos em ferro e melhorar as propriedades mecânicas das ligas Al-Si recicladas, mesmo em concentrações reduzidas. Este estudo visa contribuir para uma compreensão mais aprofundada dos efeitos da adição de 0,5% e 1% de V na liga Al-7%Si-1%Fe, com enfoque na evolução da microestrutura em diferentes regimes de resfriamento durante a solidificação. Para tanto, uma série de procedimentos experimentais foi empreendida, incluindo solidificação direcional, determinação dos parâmetros térmicos de solidificação, preparação e análise das amostras obtidas, bem como ensaios de tração, dureza e desgaste. Os resultados destacaram que a incorporação de vanádio influenciou na cinética de formação das fases durante a solidificação, com supressão parcial do β-AlFeSi e favorecimento da nucleação de intermetálicos ricos em vanádio. A liga Al-7%Si-1%Fe-1%V se destaca pela maior resistência mecânica e ao desgaste comparada a sua versão sem V, reforçando os benefícios da adição de vanádio para o aprimoramento das propriedades mecânicas e a redução do desgaste.

Palavras Chave: Ligas de Al; Reciclagem; Microestrutura; Propriedades Mecânicas; Desgaste.

Abstract

The recycling of Al-based alloys has emerged as an increasingly relevant field of study, as its significant contributions to both the economy and the environment, contrasting to primary alloy production. However, the inevitable presence of small amounts of Fe during the recycling process can compromise the mechanical properties of these alloys, due to the formation of undesirable intermetallics, exemplified by β-AlFeSi. In this context, vanadium emerges as a highly promising element to mitigate these adverse effects, demonstrating the ability to modify the morphology of iron-rich intermetallics and improve the mechanical properties of recycled Al-Si alloys, even at reduced concentrations. This study aims to contribute to a deeper understanding of the effects of adding 0.5% and 1% V to the Al-7%Si-1%Fe alloy, focusing on the evolution of microstructure under different cooling regimes during solidification. To this end, a series of experimental procedures were undertaken, including directional solidification, determination of thermal solidification parameters, preparation and analysis of obtained samples, as well as tensile, hardness, and wear tests. The results highlighted that the incorporation of vanadium influenced the kinetics of phase formation during solidification, which partial suppresses β-AlFeSi and promotes the nucleation of vanadium-rich intermetallics. The Al-7%Si-1%Fe-1%V alloy surpasses for its higher mechanical strength and wear resistance compared to its version without V, reinforcing the benefits of vanadium addition for enhancing mechanical properties and reducing wear.

Key Word: Al Alloys; Recycling; Microstructure; Mechanical Properties; Wear

Sumário

1. INTRODUÇÃO 10

1.1 Considerações Iniciais 10

1.2 Objetivos 13

2. REVISÃO DA LITERATURA 15

2.1 Visão Abrangente sobre o Alumínio e suas ligas 15

2.1.1 O Alumínio e Suas Ligas 15

2.1.2 Ligas do sistema Al-Si 18

2.1.3 Reciclagem de Ligas de Alumínio 22

2.2 Fenômeno de Solidificação de Ligas Metálicas 24

2.2.1 Contexto Geral Sobre Solidificação 24

2.2.2 Parâmetros Térmicos de Solidificação 25

2.2.3 Efeito dos Parâmetros Térmicos na Solidificação. 28

2.2.4 Formação Microestrutural e Correlação com Parâmetros Térmicos 30

2.3 Propriedades do Material 31

2.3.1 Efeito das Variações Microestruturais nas Propriedades Mecânicas de Ligas Metálicas 31

2.3.2 Influência da Microestrutura de ligas do Sistema Al-Si na Resistência ao Desgaste 33

3. MATERIAIS E MÉTODOS 38

3.1 Solidificação das Ligas Estudadas 38

3.1.1 Preparação das ligas 39

3.1.2 Fundição dos Metais 41

3.1.3 Solidificação Direcional 42

3.2 Cálculo de Parâmetros Térmicos 43
3.2.1 Velocidade da Isoterma *Liquidus* (V_L) 44
3.2.2 Taxa de Resfriamento na Isoterma *liquidus* (T_L) 45
3.2.3 Taxa de Resfriamento Médio (T_M) 47
3.2.4 Velocidade Média de Deslocamento de Isotermas (V_M) 48

3.3 Metalografia 51

3.4 Análise Microestrutural das Ligas 52

3.5 Ensaios das Ligas 54
3.5.1 Ensaios de Dureza 54
3.5.2 Ensaios de Tração 54
3.5.3 Ensaios de Desgaste 56

4. RESULTADOS 58

4.1 Análise de Ligas Através do Software Thermocalc 58

4.2 Cálculo dos Parâmetros Térmicos 60

4.3 Análise de Morfologia Microestrutural das Fases 63

4.4 Relações de Crescimento Microestrutural em Função dos Parâmetros Térmicos 70

4.5 Relações das Propriedades mecânicas em Função dos Parâmetros Microestruturais 78

4.6 Análise de Desgaste 81

5. CONCLUSÃO 89

1. INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Iniciais

A reciclagem de ligas à base de Al tem se tornado um assunto de interesse científico e tecnológico e cada vez mais pesquisado e discutido com o passar dos anos. As vantagens que essa prática apresenta são significativas do ponto de vista econômico e ambiental. Comparada à energia necessária para a fabricação de ligas primárias, a produção de ligas recicladas requer menos de 5% dessa energia, resultando em menores custos (CAPUZZI; TIMELLI, 2018). Além disso, a redução tanto do descarte desses materiais como resíduos quanto dos impactos ambientais relacionados à extração e produção de metais a partir de minérios, proporciona benefícios ambientais significativos. É importante destacar que a reciclagem das ligas Al-Si é de particular interesse nesse contexto, visto que diversas peças industriais, tais como, pistões e cilindros de freio automotivos, são fabricadas com essas ligas (MILOJEVIĆ et al., 2021; SANIL; DEEPAK; RAVI, 2022). Em geral, ligas Al-Si possuem resistência mecânica superior, excelente estabilidade térmica e alta resistência à corrosão. No entanto, durante o processo de reciclagem dessas ligas, pequenas quantidades de Fe (~0,5-2% em peso) são inevitavelmente incorporadas.

Algumas dessas peças industriais, produzidas com ligas à base de alumínio, sofrem atrito de outras peças, como componentes de um motor de combustão(HIRSCH, 2011). Portanto, além de ser necessária resistência mecânica compatível com a aplicação, propriedades como resistência ao desgaste entram como uma necessidade extra na atribuição de ligas metálicas. Por causa da distribuição, tamanho e morfologia das partículas de Si, as ligas do sistema Al-Si são ótimas referências para resistência ao desgaste (TORABIAN; PATHAK; TIWARI, 1994). No entanto, a presença de Fe em ligas desse sistema tende a diminuir a resistência ao desgaste. Isso ocorre devido à fragilização da liga causada pela formação de intermetálicos ricos em Fe, o qual são responsáveis pela nucleação de trincas devido sua natureza dura e frágil. (TAGHIABADI; GHASEMI, 2009)

Tal problemática de contaminação por Fe representa um desafio significativo, pois pode restringir a utilização de ligas Al-Si recicladas. Na revisão apresentada por Callegari et al. (2023) esses autores revelaram que mesmo uma pequena quantidade de Fe (entre 0,05 a 0,7%

em peso) pode ser suficiente para comprometer o comportamento mecânico das ligas do sistema Al-Si. Esses pesquisadores observaram que a formação de compostos intermetálicos (IMCs) β-AlFeSi é a mais nociva desse sistema. Eles resultam na diminuição das propriedades mecânicas, como o alongamento e a resistência a fadiga, devido à sua morfologia em forma de agulha e natureza frágil e dura. Esses IMCs geram concentração de tensões em suas extremidades, o que propicia a nucleação de trincas nessas regiões (DING et al., 2020). Portanto, os IMCs β-AlFeSi são altamente indesejáveis quando se busca uma combinação de alta resistência à tração e boa ductilidade. Além disso, esses compostos também promovem a formação de microtrincas e aumento do desgaste, além de diminuir a tenacidade à fratura do material. (TAGHIABADI; GHASEMI, 2009).

Uma abordagem comumente empregada para mitigar a formação de IMCs indesejáveis em ligas Al-Si é a modificação composicional. Certos elementos de ligas são capazes de induzir alterações microestruturais favoráveis, que promovam melhorias nas características morfológicas dos IMCs e nas propriedades mecânicas. Por exemplo, Tiryakioğlu *et al.* (2004) demonstraram que a adição de Mn, Cr, Sr, Be, Co, Mg, Li e outros metais de transição pode ser eficaz para esse propósito. Wan *et al.* (2016) observaram que a adição de 0,3% em peso de ítrio resulta na formação de partículas β-AlFeSi de tamanho reduzido em uma liga Al-7%Si-0,3%Mg-1%Fe. Além disso, Tillová *et al.* (2016) descobriram que adições de até 0,05% em peso de Sr podem aumentar a energia absorvida em testes de impacto. Baldan *et al.* (2017), ao analisarem a microestrutura e a resistência mecânica de uma liga Al-9%Si-0,8%Fe com diferentes teores de Mn (0,1, 0,2, 0,4 e 0,7% em peso), observaram que a fração da fase α-AlFeSi (menos prejudicial do que a fase β-AlFeSi) aumentou com o acréscimo do teor de Mn. Esses estudos ressaltam a importância das adições de elementos de liga estratégicos para aprimorar as propriedades das ligas de Al-Si recicladas.

Nesse contexto, o vanádio (V) tem demonstrado ser um elemento promissor para atenuar os impactos negativos de IMCs indesejáveis. Apesar de ser mais amplamente reconhecido como um elemento de liga utilizado em aços, o V pode proporcionar benefícios para as ligas à base de Al, mesmo quando adicionado em pequenas quantidades (<1% em peso). Qin *et al.* (2014) observaram, que a incorporação de V em uma liga Al-Si-Cu-Mg-Fe reduziu o comprimento das fases β-AlFeSi em forma de agulha e promoveu a formação de uma fase α-AlFeSi em forma de bastão curto, resultando em melhorias nas propriedades mecânicas e na condutividade térmica. O parâmetro mais afetado positivamente foi o alongamento, que

aumentou em até 70% em comparação com a liga não modificada. Lin *et al.* (2019) exploraram a adição de V em ligas fundidas A356 (Al-7%Si-0,5Mg) com alto teor de Fe (~1,5%) e observaram que o tamanho do grão α-Al não foi afetado pelo V. No entanto, houve a formação de fases α-AlFeSi com as morfologias de escrita chinesa ou bloco, além de IMCs β-AlFeSi refinados em forma de agulha (Al_5FeSi) e uma redução na porosidade. Por outro lado, os resultados apresentados por eles também indicam a necessidade de adotar precauções em relação a quantidades excessivas de V, pois podem prejudicar as propriedades mecânicas devido à formação de partículas de VSi_2, IMCs ricos em Fe de tamanho grande e ao aumento da porosidade.

O Brasil encontra-se atualmente em uma posição propícia para explorar as potencialidades do V. Para melhor abordar essa vantagem, deve-se considerar as limitações relacionadas à disponibilidade do V. Em comparação com outros elementos estratégicos, tais como o Mn e o Cr, o V é menos abundante na crosta terrestre, o que naturalmente o torna menos acessível. Essa restrição torna-se evidente quando se observa que a produção global de V está concentrada em um número limitado de países; por exemplo, não há produção própria na União Europeia (PETRANIKOVA et al., 2020). No entanto, o Brasil já contribui significativamente para a produção global de matéria-prima de V, como o pentóxido de vanádio, sendo ele um dos 5 países exportadores (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2023). A redução do vanádio para o metal puro pode ser realizada com o ferro ou alumínio, formando uma liga-mãe contendo um desses elementos. O processo de redução de vanádio através da rota de alumínio é chamado de aluminotermia, o qual o produto é uma liga mãe de V-Al(YUAN et al., 2021). Como o maior uso de Vanádio está associado a produção de aço, é mais comum encontrar V disponível no mercado nacional brasileiro na forma de liga-mãe com ferro (V-20%Fe). Vale ressaltar que a volatividade do valor do vanádio é alta: entre abril de 2023 e março de 2024, o preço do pentóxido de vanádio caiu cerca de 40%, enquanto o ferrovanádio caiu 36% (VANADIUM PRICE, 2024). O Brasil se depara, portanto, com uma vantagem para desenvolver tecnologias nacionais baseadas na utilização do V para a reciclagem de ligas à base de Al, o que representa um passo crucial em direção a um futuro sustentável. Além disso, o aumento de custo decorrente da adição de, no máximo, 1% em massa de vanádio não impacta de forma significativa quando comparado com o custo total do processo de reciclagem.

Uma lacuna na literatura atual diz respeito à falta de uma compreensão mais abrangente dos efeitos da adição de V na microestrutura e nas propriedades de ligas Al-Si que reproduzam a condição de reciclagem, sobretudo em relação a diferentes regimes de resfriamento durante a solidificação. Em outras palavras, essas ligas inevitavelmente passam por diferentes condições de solidificação durante seu processamento, o que influencia diretamente a sua microestrutura e consequentemente as propriedades finais, conforme comprovado em estudos anteriores (CHEN et al., 2014; LIMA et al., 2018; SEPTIMIO et al., 2020). De modo particular, convém mencionar a pesquisa realizada por Canté *et al.* (2018), na qual foi demonstrado que uma combinação adequada de taxa de resfriamento mais rápida durante a solidificação e adição de Ni é capaz de gerar uma fração menor de IMCs ricos em Fe, os quais são mais compactados, reduzindo assim o efeito prejudicial da presença de Fe na resistência à tração da liga Al-9%Si. Portanto, o desenvolvimento dessas ligas é uma tarefa muito mais complexa do que simplesmente determinar sua composição, especialmente quando se trata da adição de V em ligas Al-Si com composição de interesse comercial que tenham incorporado alto teor de Fe durante a reciclagem.

1.2 Objetivos

Diante das considerações mencionadas anteriormente, o principal objetivo desta tese é contribuir para uma melhor compreensão dos efeitos da adição de 0,5 e 1%V na liga Al-7%Si-1%Fe, com foco na relação entre a evolução da microestrutura durante a solidificação em regime transitório e propriedades resultantes. Portanto, algumas metas foram estipuladas, o qual são organizados em ordem sequencial a seguir:

- Investigar a morfologia microestrutural e as fases formadas nas ligas Al-7%Si-1%Fe, Al-7%Si-1%Fe-0,5%V e Al-7%Si-1%Fe-1,0%V sob diferentes parâmetros térmicos de solidificação, por meio da aplicação de uma técnica de solidificação direcional transitória.
- Analisar a dureza e a resistência à tração de todas as ligas estudadas levando em consideração vários graus de refinamento microestrutural, com intuito de mapear de forma mais detalhada influência da adição de V nas microestruturas e nas suas respectivas propriedades.

- Desenvolver relações quantitativas entre o grau de refinamento da microestrutura e os valores correspondentes de limite de resistência à tração e alongamento, para fins preditivos da resposta mecânica com base em espaçamentos microestruturais.
- Avaliar a resistência ao desgaste das ligas estudadas, com foco no papel das modificações microestruturais geradas pela adição de V para dois refinamentos microestruturais em escalas distintas.
- Identificar a liga Al-Si-Fe-V com a combinação de propriedades mais apropriada, com objetivo de indicar a quantidade de V e parâmetros térmicos necessários para reciclagem de ligas do sistema Al-Si contaminadas com Fe.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Visão Abrangente sobre o Alumínio e suas ligas

2.1.1 O Alumínio e Suas Ligas

O alumínio é um dos metais mais abundantes na crosta terrestre e tem uma ampla gama de aplicações devido às suas propriedades físicas e químicas excepcionais. Como um dos materiais mais versáteis disponíveis, o alumínio e suas ligas desempenham um papel crucial em muitos setores da indústria moderna. Uma das vantagens mais significativas das ligas de alumínio é sua relação resistência/peso. Essas ligas são cerca de um terço mais leves que o aço, tornando-as ideais para aplicações onde o peso é um fator crítico, como na indústria aeroespacial, automotiva e de transporte (AAMIR et al., 2020; STARKE; STALEY, 1996). Além disso, o alumínio e suas ligas possuem excelente resistência à corrosão em meios salinos, sendo um ótimo substituto para galvanização de aços carbono (MERAJUL HAQUE et al., 2014), o que as torna ideais para uso em ambientes externos e em aplicações marítimas. A aplicação de materiais na fuselagem de aeronaves é um campo crucial na engenharia aeroespacial, onde se busca otimizar a resistência, durabilidade e eficiência dos materiais usados. Historicamente, o alumínio tem sido o material mais amplamente utilizado na construção de fuselagens. Ele oferece uma combinação favorável de leveza, resistência e durabilidade, além de ser relativamente barato e fácil de fabricar. A busca por materiais cada vez mais leves, resistentes e duráveis continua a impulsionar a inovação na engenharia de fuselagens. Portanto, pesquisas em ligas metálicas estão em andamento, visando melhorar ainda mais a eficiência e a segurança das aeronaves. No setor automotivo (HIRSCH, 2011), as ligas de alumínio são amplamente utilizadas na fabricação de carrocerias, motores, rodas e componentes estruturais (Figura 2-1), devido à mencionada combinação de resistência e peso, o que contribui para a melhoria da eficiência de combustível e redução das emissões de carbono.

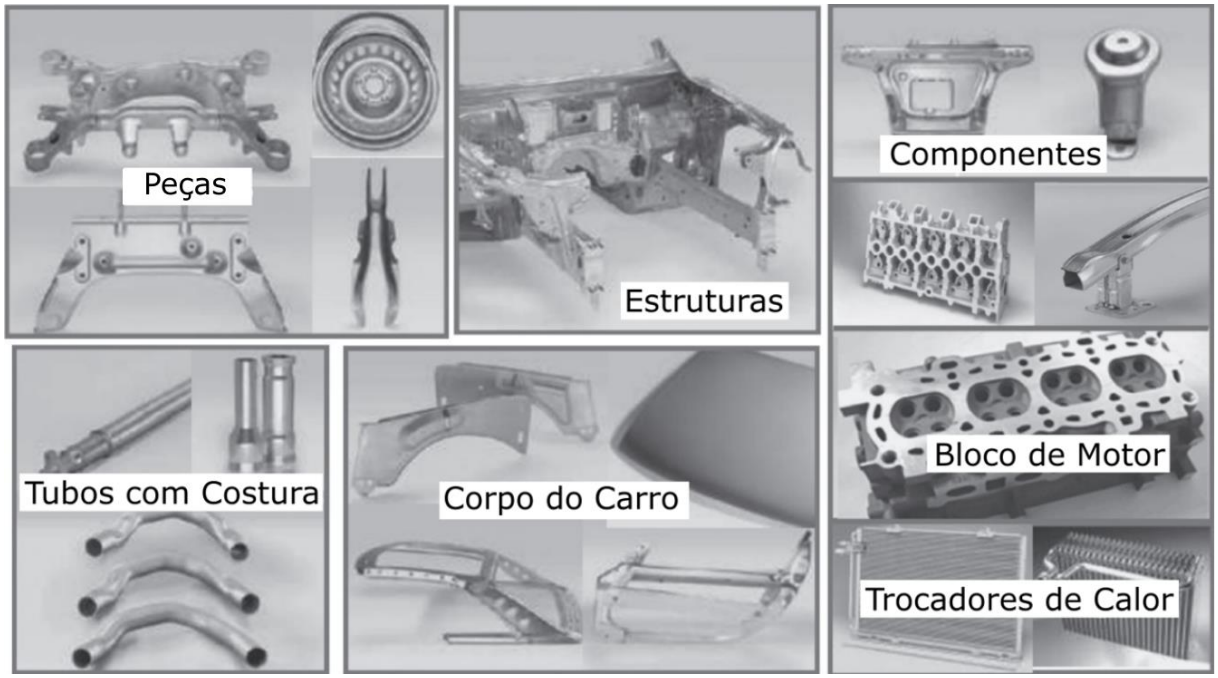


Figura 2-1 – Exemplo de aplicação de ligas de alumínio em peças automotivas. Adaptado de Jürgen Hirsch (2011)

As ligas de alumínio são compostas por adições de diversos elementos, como cobre, silício, magnésio, zinco e manganês, para aprimorar suas propriedades mecânicas, resistência à corrosão, condutividade elétrica e outras características específicas. Essas ligas são desenvolvidas para atender a uma ampla gama de requisitos de engenharia. Elas são classificadas em dois tipos principais: ligas fundidas e ligas trabalhadas.

As peças feitas com ligas trabalhadas são produzidas por meio de processos de deformação plástica, como laminação, extrusão, forjamento ou estampagem, que moldam o material a frio ou a quente. Portanto, é essencial que essas ligas demonstrem maior capacidade de alongamento em comparação com as ligas fundidas, devido ao processo de deformação plástica. Por outro lado, as ligas fundidas são fabricadas por meio de processos de fundição, nos quais as ligas são moldadas em uma forma específica. Em contraste com as ligas trabalhadas, esse tipo de liga é empregado em aplicações que demandam maior rigidez do material. Assim, é necessário alcançar uma maior dureza em comparação com as ligas que passam por processos de deformação plástica.

No que diz respeito à classificação das ligas, tanto as ligas trabalhadas quanto as ligas fundidas seguem sistemas distintos estabelecidos pela *Aluminum Association*. As ligas trabalhadas geralmente adotam uma nomenclatura composta pelas letras AW (*Aluminum*

Wrought), seguidas por quatro números. Por sua vez, as ligas fundidas são identificadas por uma nomenclatura de três dígitos seguidos por um dígito decimal (VON HEHL; KRUG, 2013). É relevante destacar que cada dígito da nomenclatura representa uma propriedade específica da liga. Por exemplo, o primeiro dígito em ambas as classificações indica uma série de ligas específica, que abrange uma faixa de composição para as ligas dessa série. A Tabela 2-1 ilustra a classificação das ligas fundidas e trabalhadas, evidenciando os elementos constituintes de cada uma.

Tabela 2-1 - Classes de ligas trabalhadas e fundidas designadas pela *Aluminium Association*.

CLASSIFICAÇÃO DE LIGAS TRABALHADAS		
CLASSE DE LIGA	SISTEMA DE LIGA	COMPOSIÇÃO BÁSICA
1XXX	Al	≥ 99,0% Al
2XXX	Al-Cu	0,7 - 6,8% Cu
3XXX	Al-Mn	0,05 - 1,8% Mn
4XXX	Al-Si	0,6 - 21,5% Si
5XXX	Al-Mg	0,2 - 6,2% Mg
6XXX	Al-Mg-Si	0,2 - 1,6% Mg
		0,2 - 1,7% Si
7XXX	Al-Zn-Mg	0,8 - 12% Zn
		0,5 - 3,7% Mg
8XXX	Al-X	-----

CLASSIFICAÇÃO DE LIGAS FUNDIDAS		
CLASSE DE LIGA	SISTEMA DE LIGA	COMPOSIÇÃO BÁSICA
1XX.X	Al	≥ 99,0% Al
2XX.X	Al-Cu	3,7 - 9,0% Cu
3XX.X	Al-Si-Mg	4,5 - 23,0% Si
	Al-Si-Cu	0,03 - 5,0% Cu
	Al-Si-Cu-Mg	0,05 - 1,5% Mg
4XX.X	Al-Si	3,3 - 13,0% Si
5XX.X	Al-Mg	2,5 - 10,6% Mg
	Al-Zn-Mg	0,1 - 2,2% Si
6XX.X	Sem uso	-----
7XX.X	Al-Zn	2,7 - 8,0% Zn
	Al-Zn-Mg	0,2 - 2,4% Mg
	Al-Zn-Mg-Cu	0,1 - 1,0% Cu
8XX.X	Al-Sn	5,5 - 7,0%Sn
9XX.X	Sem uso	-----

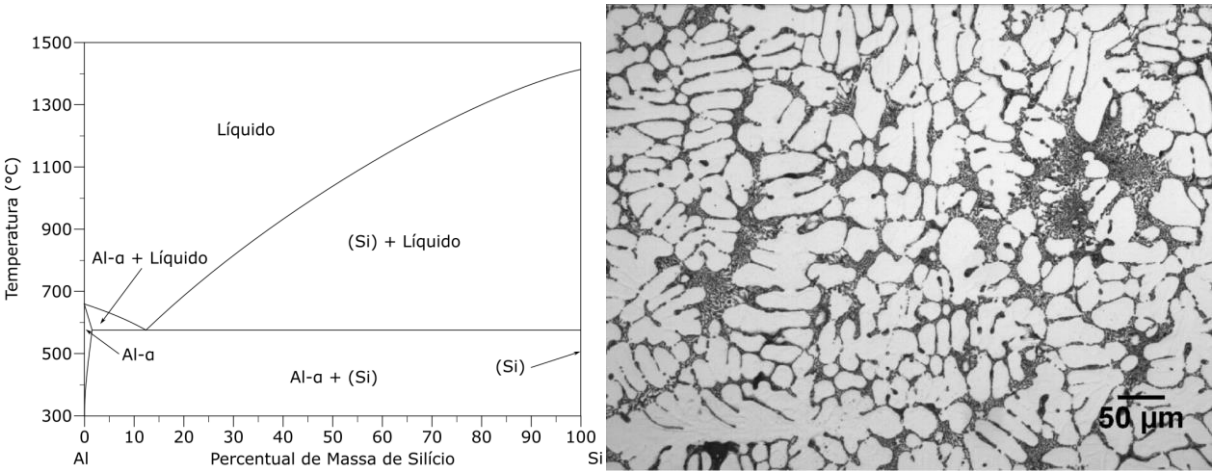
Embora as ligas trabalhadas sejam amplamente utilizadas, as ligas fundidas também desempenham um papel crucial na indústria, especialmente no setor automotivo. De fato, a maior proporção de componentes de alumínio em um veículo é constituída por ligas de fundição (HIRSCH, 2011). Entre os diversos elementos que compõem essas ligas, o silício se destaca como um dos mais predominantes. Um exemplo é a liga A356, que desperta grande interesse na literatura (APELIAN, 2009) o qual possui ótimas características de fundibilidade e satisfatória razão entre resistência mecânica e densidade. (AAMIR et al., 2020). Portanto, é evidente a relevância do estudo das ligas do sistema Al-Si, dada sua ampla aplicação e

importância na fabricação de uma variedade de produtos industriais, incluindo componentes automotivos.

2.1.2 Ligas do sistema Al-Si

Conforme mencionado anteriormente, o silício desempenha um papel crucial em muitas aplicações de ligas de alumínio fundido. É o elemento-chave que possibilita o preenchimento completo de moldes com geometrias complexas, garantindo uma solidificação sem defeitos, como trincas a frio ou a quente. Isso se deve ao alto calor latente do silício, que regula o tempo de solidificação, facilitando o escoamento do metal líquido (APELIAN, 2009).

As ligas hipoeutéticas (Figura 2-2), em particular, apresentam um intervalo de solidificação que pode atingir até 85°C devido à baixa solubilidade do silício no alumínio (aproximadamente 1,5%) e ao alto teor de silício necessário para a composição eutética (cerca de 12%). Esse cenário permite o aumento da resistência mecânica com pouca ou nenhuma contração térmica. Valores menores de coeficiente de expansão térmica estão associados a maiores teores de silício na liga (MURRAY; MCALISTER, 1984).



a) b)

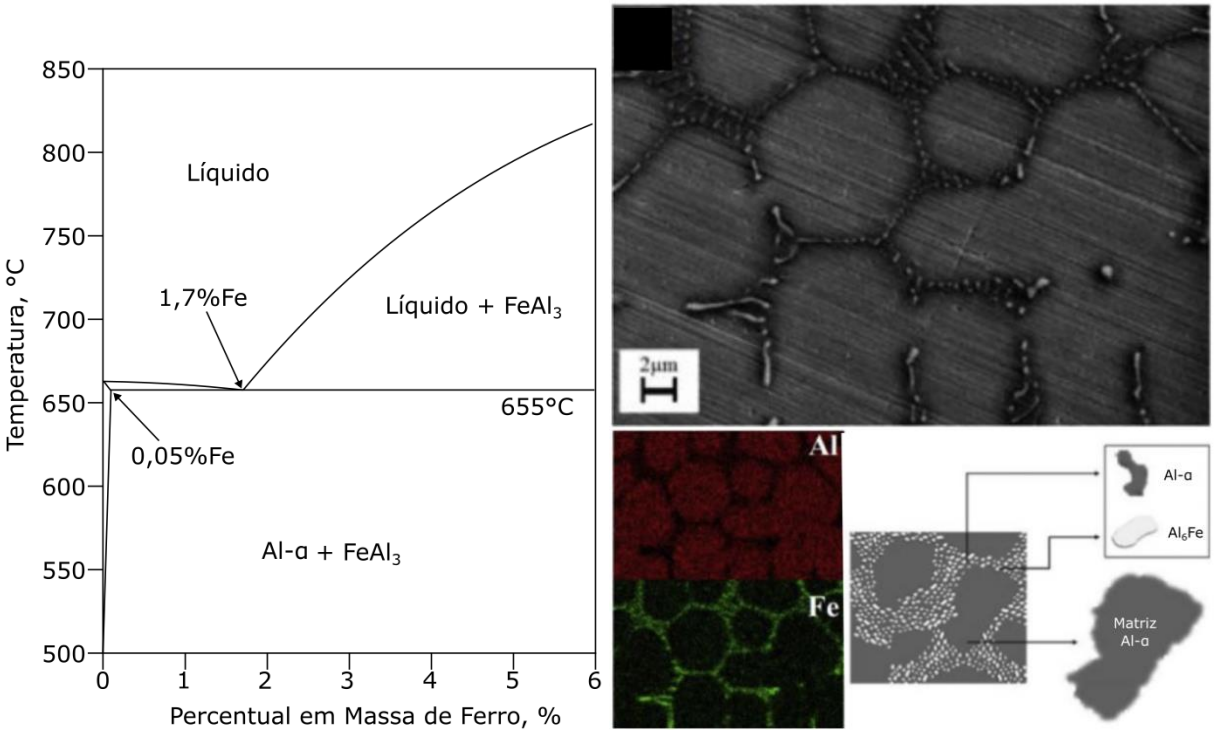
Figura 2-2 – a) Diagrama de fases do sistema Al-Si. Adaptado de Murray e McAllister (1984). E b) microestrutura típica de uma liga Al-7%Si. Adapatado de Voort e Lozano(2009).

Além disso, o microconstituinte eutético é composto por partículas da fase rica em silício. Essa fase é mais dura em comparação com a matriz composta pela fase rica em alumínio, o que

contribui para o aumento da resistência ao desgaste (VOORT; ASENSIO-LOZANO, 2009). Apesar de ser possível o tratamento térmico das ligas desse sistema, os resultados nem sempre são altamente eficazes. Por isso, é comum combinar outros elementos, como o magnésio, para aumentar a eficácia do tratamento térmico, como é frequentemente aplicado nas ligas da série 3XX.X (KASHYAP et al., 1993).

Apesar dos benefícios proporcionados pela adição de elementos de liga para aumentar a resistência mecânica por meio de tratamentos térmicos, é importante ressaltar que contaminações por diversos elementos são frequentes na produção de ligas do sistema Al-Si. O elemento contaminante que causa maior impacto em ligas desse sistema é o ferro (KASHYAP et al., 1993).

Em ligas hipoeutéticas do sistema Al-Fe (Figura 2-3a), o microconstituinte eutético consiste nas fases Al-α e Al_6Fe (KONNO et al., 2021). Os intermetálicos formados por essas fases ricas em ferro exibem uma morfologia de fibras, como ilustrado na Figura 2-3b, enquanto a matriz apresenta uma morfologia celular. Essa configuração microestrutural confere à liga a capacidade de deformação de mais de 20% (GOULART et al., 2010). Além disso, as fibras de intermetálicos proporcionam um reforço ao material, contribuindo para o aumento da resistência mecânica. Em contrapartida, os estudos realizados por Goulart et al (2010) relataram presença de intermetálicos Al_3Fe em ligas Al-1%Fe. Esse intermetálico formou-se com a morfologia do tipo placa, o qual é uma morfologia menos favorável à resistência do material. Portanto atribuiu-se menor resistência mecânica em função da maior quantidade dessa fase presente na microestrutura.



a) b)

Figura 2-3 – a) Diagrama de fases do sistema Al-Fe e b) Microestrutura típica de uma liga hipoeutética do sistema Al-Fe. Imagem adaptada de Konno et al.

Quando consideramos ligas à base de alumínio contendo tanto silício quanto ferro, a dinâmica microestrutural pode se alterar significativamente. A incorporação de Fe nas ligas do sistema Al-Si desencadeia a formação de intermetálicos que podem comprometer significativamente a resistência mecânica dessas ligas. Em composições contendo a partir de cerca de 0,08% em massa de ferro na liga Al-7%Si (KASHYAP et al., 1993), é possível observar a formação do intermetálico β-AlFeSi (Figura 2-4). Esta fase intermetálica, caracterizada por sua morfologia acicular, apresenta-se como uma estrutura mais dura e frágil em relação à matriz de Al-α.

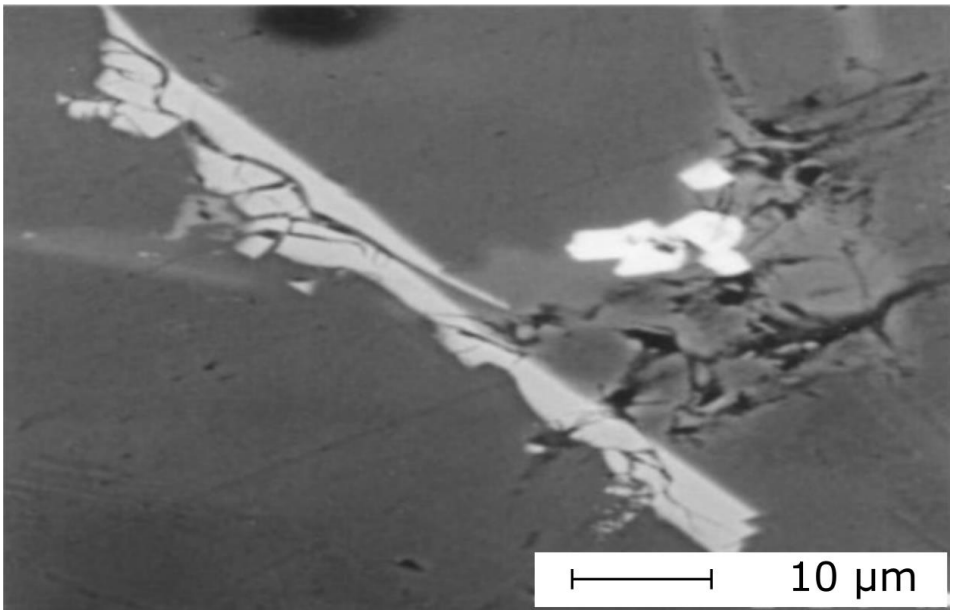


Figura 2-4 – Imagem típica do intermetálico β-AlFeSi fraturado após a preparação metalográfica. Adaptado de Khalifa et al (2006).

Quando submetidas a cargas mecânicas, de natureza estática ou dinâmica as ligas Al-Si com presença significativa de intermetálicos β-AlFeSi tendem a manifestar falhas prematuras, com a ruptura ocorrendo preferencialmente nesses intermetálicos (KHALIFA et al., 2006), os quais atuam como agentes nucleantes de trincas. Dessa forma, a formação desse intermetálico representa um desafio significativo para a integridade estrutural das ligas Al-Si, exigindo abordagens específicas para mitigar seus efeitos adversos.

Muitos estudos buscam minimizar os efeitos negativos do ferro, seja modificando o processo de reciclagem ou introduzindo elementos modificadores na fase Beta, rica em ferro. Por exemplo, Kaya et al. (2020) desenvolveram uma liga A356 composta por 30% de ligas A356 recicladas e 70% de ligas primárias A356. Comparando essa liga mista com uma liga composta inteiramente por material primário, observou-se um aumento tanto no limite de resistência à tração (LRT) quanto na tensão de escoamento (σ_E), passando de 215,78 MPa para 218,33 MPa e de 173,86 MPa para 176,53 MPa, respectivamente. No entanto, ao utilizar maiores percentagens de ligas recicladas, os valores de LRT e σ_E diminuíram devido à maior presença de ferro. Devido a esse aumento insignificante na resistência mecânica, essa não é uma rota que justifique a investigação. Por outro lado, Tiryakioğlu et al. (2004) demonstraram que é possível reduzir o efeito prejudicial do ferro por meio de modificações químicas, como a adição de Mn, Cr, Sr ou Be, sendo que elementos como Co, Mg e Li são mais indicados.

Outros estudos já analisaram os elementos e suas quantidades ideais para conter o efeito prejudicial do ferro. Por exemplo, Wan et al. (2016) investigaram o efeito das adições residuais de ítrio em ligas de Al-7%Si-0,3%Mg-1%Fe. Eles observaram que a adição de 0,3% de ítrio resultou em tamanhos menores da fase Beta e em menores espaçamentos dendríticos secundários. Tillová et al. (2016) também estudaram ligas de alumínio recicladas e concluíram que a adição de Sr até 0,05% aumenta a energia absorvida no ensaio de impacto. Recentemente, o vanádio foi identificado como um potencial candidato para conter a formação da fase Beta. Qin et al. (2014) investigaram o efeito do vanádio em ligas hipoeutéticas Al-Si, concluindo que o vanádio refina a fase Beta. A composição ótima foi de 0,6%, resultando em um aumento de mais de 70% no alongamento.

Para minimizar a formação prejudicial do intermetálico β-AlFeSi, têm sido empregadas duas estratégias principais (ZHANG et al., 2012). Uma delas envolve a adição de elementos de liga que induzam a formação de intermetálicos com morfologias menos prejudiciais ou propriedades mecânicas mais favoráveis. Outra abordagem consiste em ajustar os parâmetros de solidificação durante o processo de fabricação para promover o refinamento microestrutural ou induzir a formação de fases metaestáveis mais desejáveis. Essas medidas visam melhorar as propriedades mecânicas e a resistência à fratura das ligas Al-Si, tornando-as mais adequadas para uma variedade de aplicações industriais.

2.1.3 Reciclagem de Ligas de Alumínio

A reciclagem de alumínio desempenha um papel essencial na preservação ambiental e na economia global. Enquanto a produção primária de alumínio a partir de minérios de bauxita demanda enormes quantidades de energia e recursos naturais, a reciclagem do alumínio representa um processo eficiente e sustentável. Este método oferece uma série de benefícios ambientais e econômicos significativos (OLIVIERI; ROMANI; NERI, 2006): Primeiramente, a reciclagem de alumínio requer apenas 5% da necessária para a produção de alumínio primário a partir de minérios de bauxita (BLOMBERG; SÖDERHOLM, 2009). Isso resulta em uma redução considerável das emissões de gases de efeito estufa e da quantidade de carbono associada à produção de alumínio. Além disso, a reciclagem de alumínio contribui para a conservação dos recursos naturais, já que reduz a demanda por mineração de bauxita.

A reciclagem de alumínio possui duas formas comerciais: As sucatas novas e as sucatas usadas (CAPUZZI; TIMELLI, 2018). As sucatas novas referem-se a resíduos gerados durante o processo de fabricação de produtos de alumínio. Isso inclui sobras de produção, recortes, defeitos de fabricação e qualquer material excedente que não atenda aos padrões de qualidade ou especificações do produto. Elas apresentam vantagens como a garantia da composição química e a ausência de contaminação por outros materiais que não sejam de alumínio. Já as sucatas usadas consistem em produtos de alumínio que foram previamente utilizados e descartados. Isso pode incluir itens como latas de bebidas, perfis de construção, peças automotivas, componentes eletrônicos, utensílios domésticos e outros produtos de consumo que atingiram o fim de sua vida útil e foram descartados. A sucata de alumínio usada é coletada por meio de programas de reciclagem, centros de coleta de sucata e instalações de processamento de resíduos para ser reciclada e transformada em novos produtos de alumínio.

As ligas de alumínio são amplamente utilizadas em diversos setores e aplicações, muitas vezes combinadas com uma variedade de outros materiais, como metais (aço, cobre, zinco) ou, em outros casos, borracha, plástico e vidro. No entanto, a sucata de alumínio usada frequentemente contém resíduos desses materiais, o que requer dos recicladores uma triagem cuidadosa antes da fusão. Essa triagem é essencial para aumentar a eficiência da reciclagem e reduzir a presença de outros elementos.

A redução de partículas e elementos indesejados durante o processo de fusão pode ser alcançada por meio da seleção. A separação física (triagem) dos diferentes tipos de sucata sólida emerge como uma solução confiável para evitar a mistura de metais e elementos, mesmo que os benefícios técnicos não sejam imediatamente aparentes. Diferentes métodos de triagem são necessários para diferentes tipos de sucata, resultando em diferentes níveis de eficácia. Por exemplo, a triagem de ligas de alumínio fundidas e trabalhadas possibilita a produção de ligas trabalhadas de alta qualidade, o que não seria viável com sucata mista. No entanto, as tecnologias de triagem para esse propósito requerem investimentos significativos de capital e têm custos operacionais elevados (LI et al., 2011).

A Tabela 2-2 oferece uma visão geral das principais tecnologias de triagem, destacando tanto os métodos consolidados quanto os inovadores. Essas tecnologias são empregadas na reciclagem de alumínio com o objetivo de separar a sucata de alumínio de outros materiais, como outros metais ou borracha. As pesquisas e as inovações tecnológicas atuais estão direcionadas não apenas para a separação eficiente da sucata de alumínio, mas também para a identificação do grupo de ligas de alumínio e, se possível, da liga de alumínio específica.

Tabela 2-2 – Classificação dos métodos de separação usuais e inovativos mostrando os parâmetros físicos, a separação desejada e as técnicas desenvolvidas.

Método	Tipo de Separador	Parâmetro Físico	Separação Desejada	Técnica
Método Usual	Separador Magnético	Propensão Magnética	Materiais a base de Níquel e Ferro	Equipamentos Magnéticos
	Separador por Ar	Massa	Materiais de Baixa Densidade	Sopradores de Ar
	Corrente de Foucault	Condutividade	Materiais Metálicos e Não-Metálicos	Sistema Eletromagnético
	Densidade	Densidade	Materiais Metálicos e Não-Metálicos	Flotação
	Separação Manual	Aspecto	Metais e Ligas Metálicas	Operação Manual
	Térmica	Temperatura	Ligas com diferentes pontos de fusão	Esmagamento a Quente
Método Inovativo	Composição Elementar	Fase de Vapor, plasma, Raios-X e gama	Tipo de Liga	Difratometria e Fluorescência de Raios-X
	Análise de Imagens	Cor e formato	Tipo de Liga	Ataque Químico, cor
	Transmissão	Número atômico	Tipo de Liga	Transmissão de Raios-X

Vale ressaltar que, apesar dos avanços nas tecnologias de triagem e separação de resíduos, é importante reconhecer que não é possível alcançar uma separação completa e absoluta dos materiais. Sempre haverá uma certa quantidade de contaminação residual presente nos resíduos, mesmo após os processos de triagem mais rigorosos. Isso se deve a vários fatores, incluindo a complexidade das composições dos resíduos, a presença de elementos de tamanho muito pequeno que podem passar despercebidos durante a triagem e os limites das capacidades técnicas das tecnologias de separação disponíveis.

2.2 Fenômeno de Solidificação de Ligas Metálicas

2.2.1 Contexto Geral Sobre Solidificação

O fenômeno da solidificação em ligas metálicas é um processo que o material fundido passa por uma transição de fase de estado líquido para estado sólido. A solidificação começa com a nucleação, onde átomos ou grupos de átomos se organizam em uma estrutura periódica de curto alcance, conhecida como estrutura cristalina (GARCIA, 2007). A nucleação pode ocorrer de maneira homogênea, onde os átomos se agrupam aleatoriamente no material fundido, ou de maneira heterogênea, onde a nucleação é facilitada por impurezas, defeitos ou superfícies de contato. Após a nucleação, a estrutura cristalina se desenvolve à medida que mais átomos se agregam a ela. Esse crescimento pode ocorrer de forma direcional, onde há um fluxo de calor em uma única direção, ou de forma isotrópica, onde os cristais crescem de maneira uniforme em todas as direções.

A microestrutura resultante das ligas metálicas solidificadas é diretamente influenciada pelas condições de solidificação, incluindo parâmetros térmicos, composição da liga e presença de impurezas (GARCIA, 2007). A microestrutura pode variar de células, dendritas ou microconstituinte eutéticos, além de grãos colunares ou equiaxiais, dependendo das condições de solidificação (KURZ; RAPPAZ; TRIVEDI, 2021). Durante a solidificação, os elementos na liga podem se distribuir de forma não uniforme, resultando em segregação de elementos ao longo da microestrutura. Isso pode levar à formação de regiões com composições químicas diferentes, afetando as propriedades do material.

2.2.2 Parâmetros Térmicos de Solidificação

Um aspecto crítico na solidificação é a formação dos primeiros sólidos na temperatura *liquidus*, o qual é denominada como interface sólido/líquido (S/L), e sua dinâmica é influenciada por diversos fatores físicos e químicos (KURZ; RAPPAZ; TRIVEDI, 2021). Compreender a influência desses fatores é essencial para controlar a formação da estrutura sólida e, consequentemente, as propriedades finais do material produzido. Um desses fatores é a transferência de calor e massa no sistema metal/molde, que afeta diretamente a morfologia da interface S/L. Essa transferência de calor é regida por parâmetros térmicos como as velocidades de deslocamento da isoterma liquidus (V_L), os gradientes de temperatura no metal líquido (G_L) e as taxas de resfriamento ($\dot{T}_L$) desempenham papéis-chave nesse processo.

Esses parâmetros podem permanecer constantes ao longo do tempo, resultando em um regime permanente de fluxo de calor durante a solidificação. Essa é a forma de mapear a microestrutura formada em uma faixa desses parâmetros (RUDOLPH; KIESSLING, 1988). Também é possível variar o regime de extração de calor para transiente, o qual é o método de simular os efeitos de um processo de solidificação industrial (MCKEOWN; CLARKE; WIEZOREK, 2020). Independente do regime de fluxo de calor, o entendimento desses parâmetros térmicos combinados com as outras variáveis da solidificação de uma liga são essenciais para otimizar a produção de ligas metálicas de acordo com propriedades desejadas.

A interação térmica entre o metal líquido e a parede do molde, traduzida como a transferência de calor na interface metal/molde, é o fator de maior relevância que rege os parâmetros térmicos da solidificação (HO; PEHLKE, 1985). Essa interface é caracterizada pela transferência newtoniana. A resistência térmica ao fluxo de calor desse tipo de transferência de calor está associada a diversos fatores, incluindo a natureza da afinidade físico-química entre o metal e o molde, a rugosidade da superfície do molde e o uso de agentes desmoldantes. Esses elementos têm um impacto direto nos mecanismos de transferência de calor, que incluem condução, convecção, radiação de calor dentro do sistema. A Figura 2-5 ilustra esses mecanismos dentro do elemento de referência de um molde, o qual é explicado abaixo:

1. Condução: Ocorre tanto no material do molde quanto no metal, onde o calor é transferido por meio de contatos diretos entre as partículas.
2. Convecção: Presente tanto na região arrefecida do molde quanto no metal líquido, a convecção envolve a transferência de calor por meio do movimento das partículas, promovendo a circulação do fluido e a dissipação do calor.
3. Radiação: Neste processo, o molde emite radiação térmica que é absorvida pelo ambiente, contribuindo para o seu resfriamento.
4. Transferência newtoniana: Localizada na interface metal/molde, ela é responsável pela eficiência da transferência de calor do sistema.

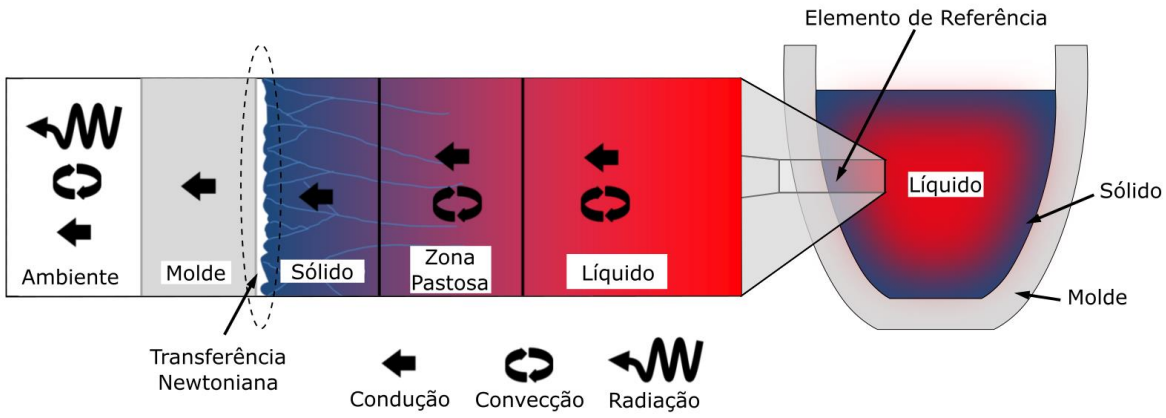


Figura 2-5 – Elemento de referência representativo do sistema metal/molde juntamente com os modos de transferência de calor atuantes no sistema. Adaptado de Garcia (2007)

O processo termodinâmico governa a solidificação, estabelecendo um fluxo de calor do metal líquido para o molde, resultando em gradientes de temperatura (G_L) ao longo do metal. Esses gradientes são representados por vetores com direção normal aos planos isotérmicos, indicando uma variação crescente de temperatura. Em busca do equilíbrio térmico, o calor flui das regiões mais quentes para as mais frias, conferindo ao gradiente de temperatura uma direção oposta à do fluxo de calor (GARCIA, 2007). Um desses planos isotérmicos é a interface sólido líquido (S/L), que avança à medida que a temperatura diminui, iniciando a nucleação dos primeiros sólidos.

A velocidade com que essa interface avança é conhecida como velocidade de deslocamento da isoterma liquidus (V_L), cuja rapidez pode induzir instabilidades nesse plano. É importante observar que V_L é influenciada pelo fluxo de calor, o que estabelece uma correlação intrínseca entre V_L e G_L. A literatura científica demonstra que G_L e V_L variam proporcionalmente entre eles, desde que o sistema, a liga e as condições de resfriamento permaneçam constantes.

Outro parâmetro crucial é a Taxa de Resfriamento na interface S/L ($\dot{T}_L$), especialmente em processos de solidificação em regime transiente. Devido à complexidade do sistema transiente, muitas vezes não é viável controlar tanto V_L quanto G_L de maneira independente. Nesse cenário, a $\dot{T}_L$ surge como o parâmetro térmico para correlacionar com a microestrutura resultante, proporcionando uma compreensão mais abrangente e eficiente do processo de solidificação.

2.2.3 Efeito dos Parâmetros Térmicos na Solidificação.

A morfologia microestrutural resultante da solidificação é influenciada pelos parâmetros térmicos. No entanto, a composição química é outro fator que contribui para a instabilidade dessa interface. Durante a solidificação de ligas metálicas, os primeiros sólidos formados não possuem a mesma composição nominal da liga. Quando a matriz é formada, ocorre segregação de soluto ou de solvente à frente da interface S/L. A razão entre a composição do metal solidificado e o metal no estado líquido é denominado coeficiente de redistribuição do soluto (k_0). O grau de instabilidade na interface S/L ocorre de acordo com esse coeficiente. O enriquecimento ou empobrecimento de soluto imediatamente a frente dessa interface depende se k_0 for maior ou menor que 1. Em relação a ligas hipoeutéticas, esse coeficiente possui valor entre 0 e 1, como mostra a Figura 2-6a. Portanto os primeiros sólidos formados possuem uma composição de soluto menor que a composição nominal, segregando o soluto excedente e aumentando a concentração de soluto frente a interface S/L, consequentemente. Essa segregação gera um perfil de concentração de soluto típico, que pode ser observado no exemplo ilustrado na Figura 2-6b.

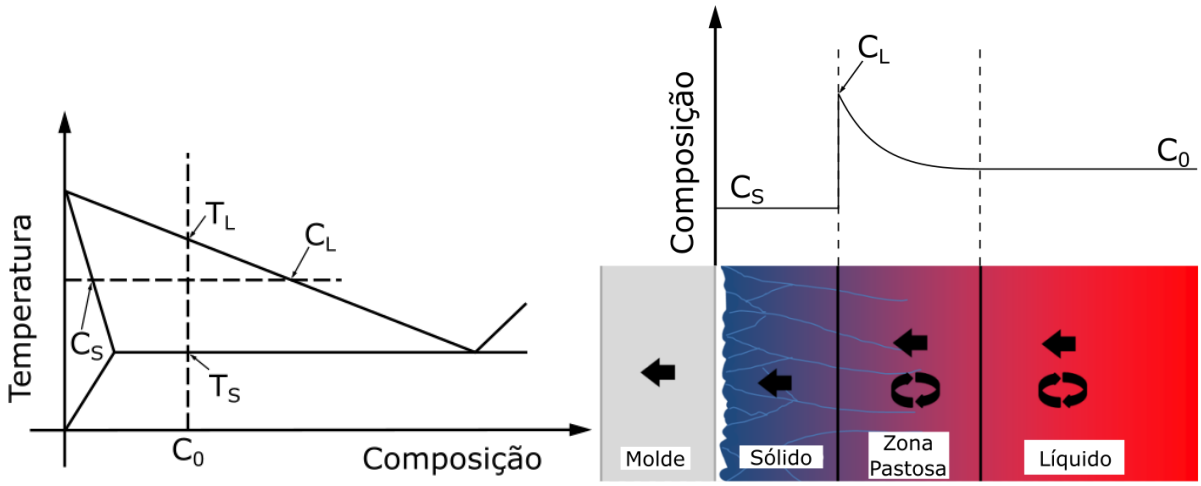


Figura 2-6 – a) Representação típica de diagrama de fases parcial para $k_0 < 1$ e b) Gráfico esquemático da variação da composição de acordo a distância do molde durante a solidificação. Adaptado de Garcia (2007).

O enriquecimento de soluto frente a interface S/L gera perturbações no sistema. Em ligas hipoeutéticas, a temperatura liquidus é inversamente proporcional à concentração de soluto (Figura 2-6b). Logo, à medida que a concentração de soluto aumenta frente a essa interface, a

temperatura liquidus diminui (STJOHN et al., 2015). O acúmulo abrupto de soluto em frente à interface reduz a drasticamente a temperatura liquidus, criando uma barreira que exige temperaturas mais baixas ou difusão no líquido para continuar o crescimento. No entanto, logo após essa barreira composicional, a fase líquida apresenta um perfil decrescente de composição, até restabelecer a composição nominal. Isso provoca o aumento da temperatura *liquidus* em posições mais afastadas da interface.

É importante observar que o perfil de gradiente de temperatura é diferente do perfil de composição. Isso resulta a formação de uma região no líquido com temperatura (T_{real}) abaixo da temperatura liquidus (T_L), como observado na Figura 2-7. Logo, surge um fenômeno favorável à nucleação e responsável instabilidade interface S/L, conhecido como super-resfriamento constitucional (SRC). A Figura 2-7 mostra a instabilidade dessa interface, que se manifesta através de surgimento de protuberâncias frente a esse plano (STJOHN et al., 2015). Nessa região encontra-se tanto a fase líquida quanto a sólida, o que se caracteriza como uma região pastosa. É baseado nessas protuberâncias a determinação da formação de estruturas celulares ou dendríticas. Vale destacar que os parâmetros térmicos G_L e V_L influenciam diretamente a região de SRC: a composição frente a interface S/L é afetada pela velocidade com que a interface se desloca. Em velocidades mais altas, mais soluto se acumulará na frente da interface S/L, dificultando a difusão. Por outro lado, se a interface segue uma velocidade constante, gradiente de temperatura frente a interface é quem definirá o tamanho da região de SRC.

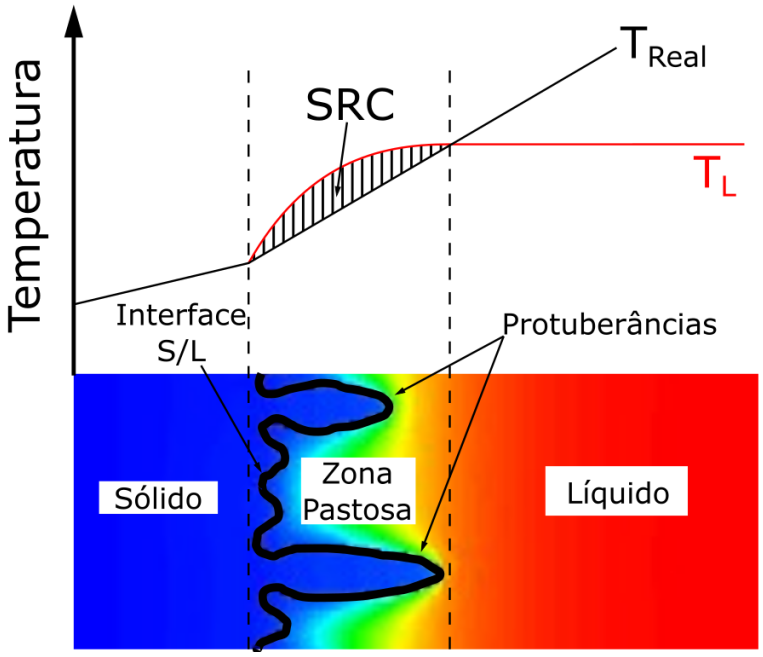


Figura 2-7 – Gráfico esquemático mostrando a relação do super resfriamento constitucional com as zonas sólida líquida e pastosa. Adaptado de Garcia (GARCIA, 2007).

2.2.4 Formação Microestrutural e Correlação com Parâmetros Térmicos

A direção cristalográfica preferencial passa a exercer um papel fundamental no crescimento do grão quando a região de SRC atinge um determinado valor (GARCIA, 2007). Quando isso ocorre, a fase sólida se desenvolve mais nessas direções, fazendo que essas protuberâncias se desenvolvam em uma estrutura mais alongada, a chamada estrutura celular. Conforme vai aumentando a região de SRC, mais perturbações surgem na interface ao ponto do surgimento de protuberância nas laterais das estruturas alongadas. Essas protuberâncias laterais crescem de acordo com as direções cristalográficas preferenciais dos outros dois eixos. Dessa maneira, a microestrutura formada passa a apresentar em sua seção transversal ao crescimento um formato de cruz de malta, definindo a estrutura dendrítica (HADADZADEH et al., 2018). Essas perturbações laterais são chamadas de braços dendríticos secundários e se formam nas proximidades das pontas das dendritas, com pouco comprimento e separadas uniformemente, aumentando de tamanho e espessura durante a solidificação. A Figura 2-8 mostra a evolução da interface S/L em relação ao super resfriamento constitucional para formação de estruturas celulares ou dendríticas.

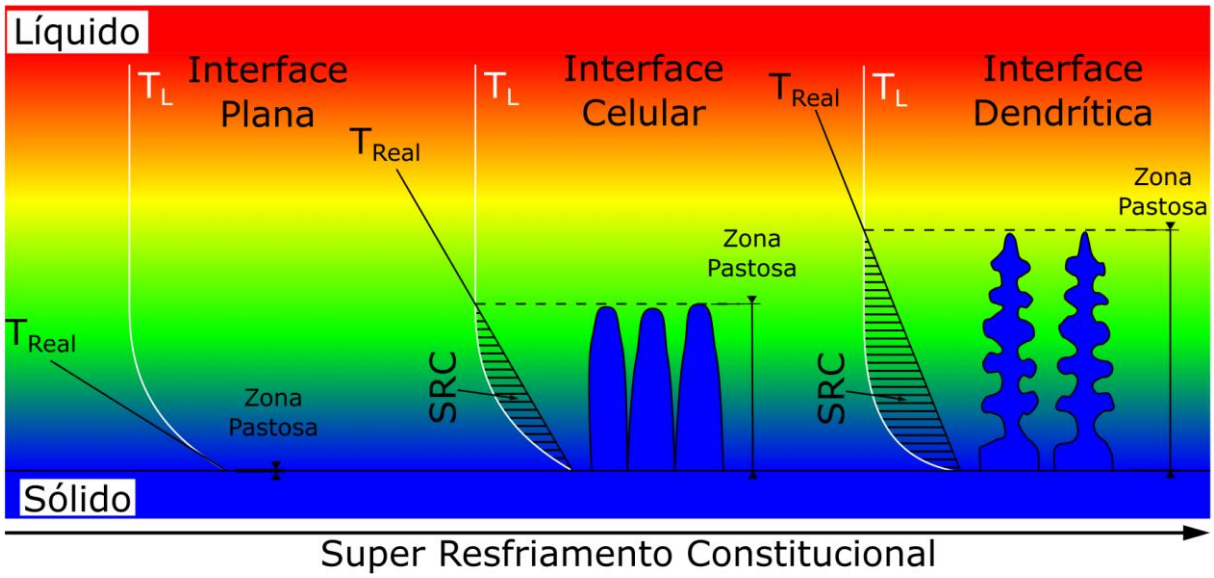


Figura 2-8 – Esquema da evolução microestrutural em função do super resfriamento constitucional. Adaptado de Hadadzadeh et al (2018)

Sabe-se que as propriedades do material estão diretamente associadas a morfologia e dimensão da microestrutura. Portanto, o controle e a previsão da morfologia e as dimensões da microestrutura formada a partir da solidificação são fundamentais. Na literatura, correlações foram desenvolvidas para relacionar parâmetros microestruturais com os respectivos parâmetros de solidificação. Algumas investigações correlacionaram tamanho de grãos, espaçamento entre células, espaçamentos dendríticos, tamanho de intermetálicos, entre outros parâmetros microestruturais, com parâmetros térmicos como velocidade de deslocamento de isotermas, gradiente de temperatura e taxa de resfriamento durante a solidificação de uma liga metálica (DAVID BRANDON; WAYNE D. KAPLAN, 2008; GARCIA, 2007).

2.3 Propriedades do Material

2.3.1 Efeito das Variações Microestruturais nas Propriedades Mecânicas de Ligas Metálicas

O conhecimento das condições de solidificação é fundamental para otimizar o processo de produção das ligas metálicas, uma vez que as propriedades mecânicas são diretamente influenciadas pela microestrutura resultante desse processo. Durante a solidificação, uma

variedade de condições operacionais e formas de crescimento pode gerar diferentes variações microestruturais, tais como dimensões dendríticas, morfologia, dimensões e distribuição de intermetálicos e porosidade. Esses parâmetros microestruturais estão intimamente relacionados com as propriedades do material e podem ser correlacionados através da relação tipo Hall-Petch, uma ferramenta importante para entender as propriedades mecânicas das ligas metálicas. A relação Hall-Petch, desenvolvida por Hall e Petch na década de 1950, é expressa pela equação (ARMSTRONG, 2014):

$$\sigma_y = \sigma_0 + k * d^{-1/2} \quad (2\text{-}1)$$

Onde:

- σ_y é a tensão de escoamento;
- σ_0 é a tensão de escoamento intrínseca do material (sem considerar o efeito do tamanho de grão);
- k é um parâmetro constante que depende do material e do tipo de deformação;
- d é o diâmetro médio dos grãos.

É importante destacar que a relação Hall-Petch é uma aproximação empírica e possui algumas limitações. Ela foi inicialmente concebida apenas para grãos suficientemente pequenos e não considera outros fatores que podem influenciar a tensão de escoamento, como a presença de impurezas e defeitos na microestrutura. Além disso, mudanças na morfologia das microestruturas das ligas podem afetar as equações obtidas pelas relações do tipo Hall-Petch. Por exemplo, estudos conduzidos por Brito et al (2016) observaram uma mudança na função de Hall-Petch em relação a mudança do tipo de microestrutura, como mostra a Figura 2-9, resultando em diferentes relações para cada morfologia, destacando a importância da microestrutura na caracterização das propriedades mecânicas das ligas.

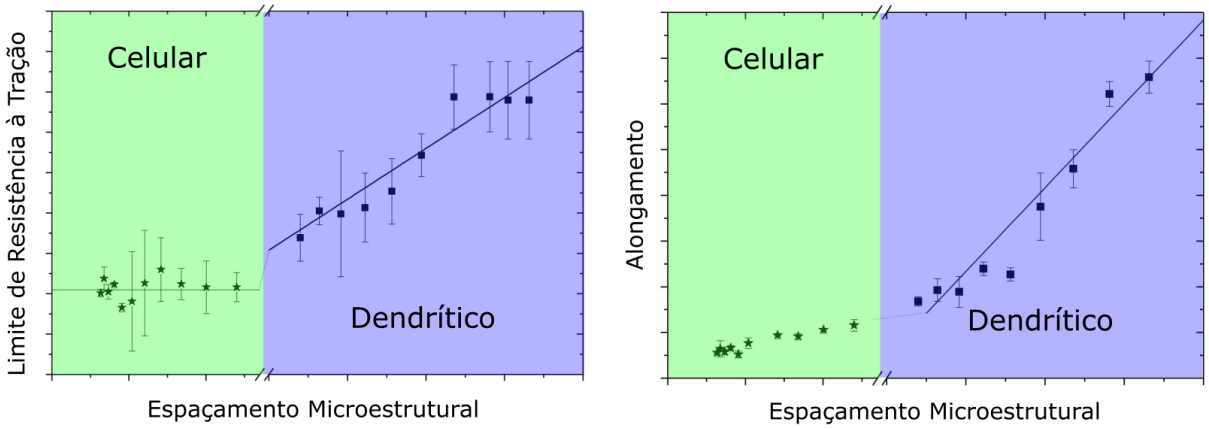


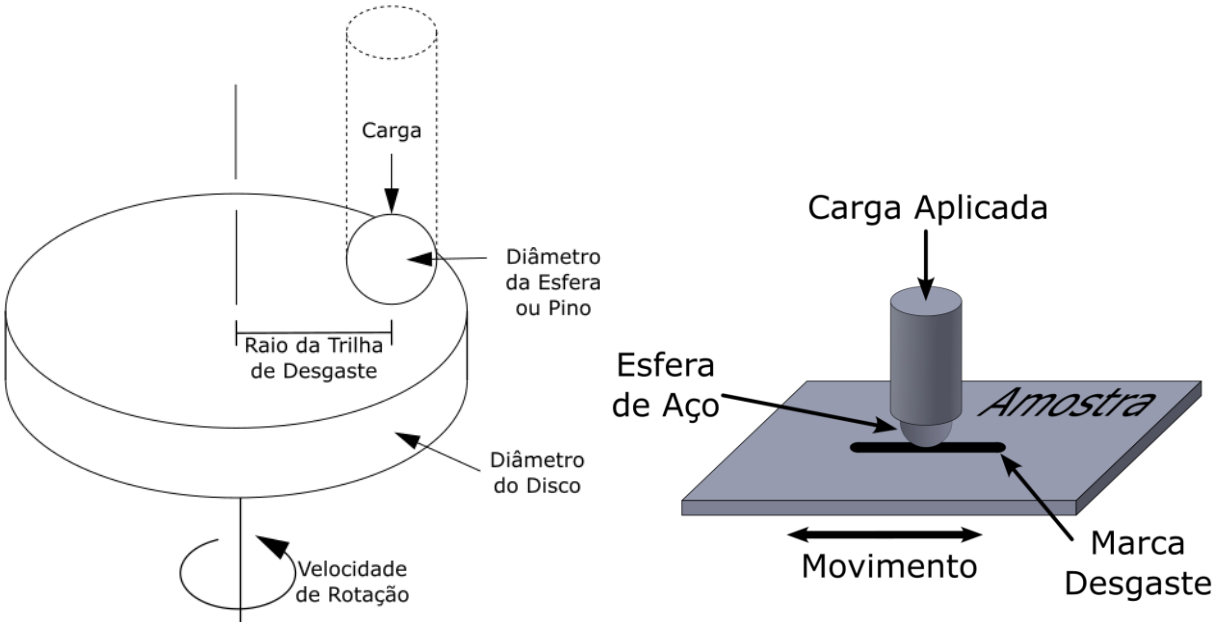
Figura 2-9 – Diferentes funções de Hall-Petch em relação ao tipo de microestrutura. Adaptado de Brito et al (2016).

2.3.2 Influência da Microestrutura de ligas do Sistema Al-Si na Resistência ao Desgaste

A compreensão dos mecanismos microestruturais que influenciam a resistência ao desgaste é crucial para o desenvolvimento de materiais com melhor desempenho em várias aplicações. O processo de desgaste é atribuído a diversos fatores. Primeiramente, a presença de partículas duras e produtos químicos no fluido de refrigeração e lubrificação resulta em desgaste abrasivo e corrosivo. Em segundo lugar, o atrito causado pelo contato entre componentes pode gerar aderência mesmo em lubrificação a óleo. Por fim, a fadiga também contribui para o desgaste desses componentes submetidos a tensões cíclicas (YE, 2003). Assim como as propriedades de tração, a resistência ao desgaste está associada diretamente com a morfologia microestrutural. Portanto, é possível otimizar a resistência ao desgaste de um material para atender às necessidades específicas de cada aplicação através do controle da microestrutura, como por meio de tratamentos térmicos e processos de solidificação (VIJEESH; PRABHU, 2014).

Para compreender a resposta de um material aos mecanismos de desgaste, eles são submetidos a ensaios de desgaste. Um dos tipos de ensaio de desgaste é o pino-sobre-disco (GWALANI et al., 2020). A Figura 2-10a mostra um desenho esquemático de um sistema típico desse tipo de teste. Esse teste é regido pela norma ASTM G99. Ele consiste em um eixo motorizado e mandril para segurar o disco giratório, um dispositivo de braço de alavanca para segurar o pino e acessórios que permitem que a amostra do pino seja forçada contra a amostra do disco giratório com uma carga controlada (JASIM; DWARAKADASA, 1987) (ANTONIOU; BORLAND, 1987). O ensaio pino-sobre-disco é um tipo de ensaio contínuo, logo ele não simula o desgaste na trilha com a direção alternada, que é observado no contato do bloco do motor com os anéis do pistão, por exemplo. Logo, o ensaio de desgaste do tipo recíproco entra como alternativa para melhor avaliar a resistência ao desgaste nesse tipo de contato, o qual é conduzido pela norma ASTM G133. Este método de teste envolve dois corpos de prova: um plano e um corpo de prova com extremidade esférica que deslizam contra o corpo de prova plano (Figura 2-10b). Esses corpos de prova movem-se relativamente um ao outro em um movimento linear de vai e vem ("linear recíproco"), sob um conjunto prescrito de condições.

Trabalhos como os de Gwalani et al (2020) e Pratheesh et al (2015) utilizaram desse método para avaliar a resistência ao desgaste de ligas do sistem Al-Si



a) b)

Figura 2-10 – Desenhos esquemáticos de a) ensaio de desgaste pino-sobre-disco (adaptado de ASTM G99 (2023)) e b) ensaio de desgaste linear recíproco (adaptado de ASTM G133(2005))

As ligas do sistema Al-Si são as opções que melhor se encaixam nas exigências da fabricação e utilização de componentes do motor, onde esses componentes estão sujeitos ao desgaste (JAVIDANI; LAROUCHE, 2014). O silício em ligas à base de alumínio reduz o coeficiente de expansão térmica, além de aumentar a resistência à corrosão e ao desgaste. Além disso, contribui positivamente para as características de usinabilidade e fundibilidade. Com a evolução da utilização das ligas do sistema Al-Si, a resistência ao desgaste ganhou importância para essa aplicação.

O principal mecanismo responsável pelo desgaste de ligas desse sistema é a delaminação superficial da matriz (JASIM; DWARAKADASA, 1987), onde é possível observar na Figura 2-11. Além disso, abrasivos externos podem remover a matriz de alumínio por meio de deformações plásticas locais, caso não haja bloqueio de deformação de uma fase secundária dura. Logo, as partículas de silício desempenham um papel importante na resistência ao desgaste. Sob uma carga relativamente baixa, a resistência ao desgaste não é fortemente afetada pelo teor de silício. No entanto, à medida que a carga aumenta, a adição de silício na liga aumenta a resistência ao desgaste (TORABIAN; PATHAK; TIWARI, 1994). O silício é o

principal responsável por esse aumento na resistência ao desgaste, pois ele aumenta a dureza geral da liga, o qual é uma das propriedades que contribuem para resistência ao desgaste.

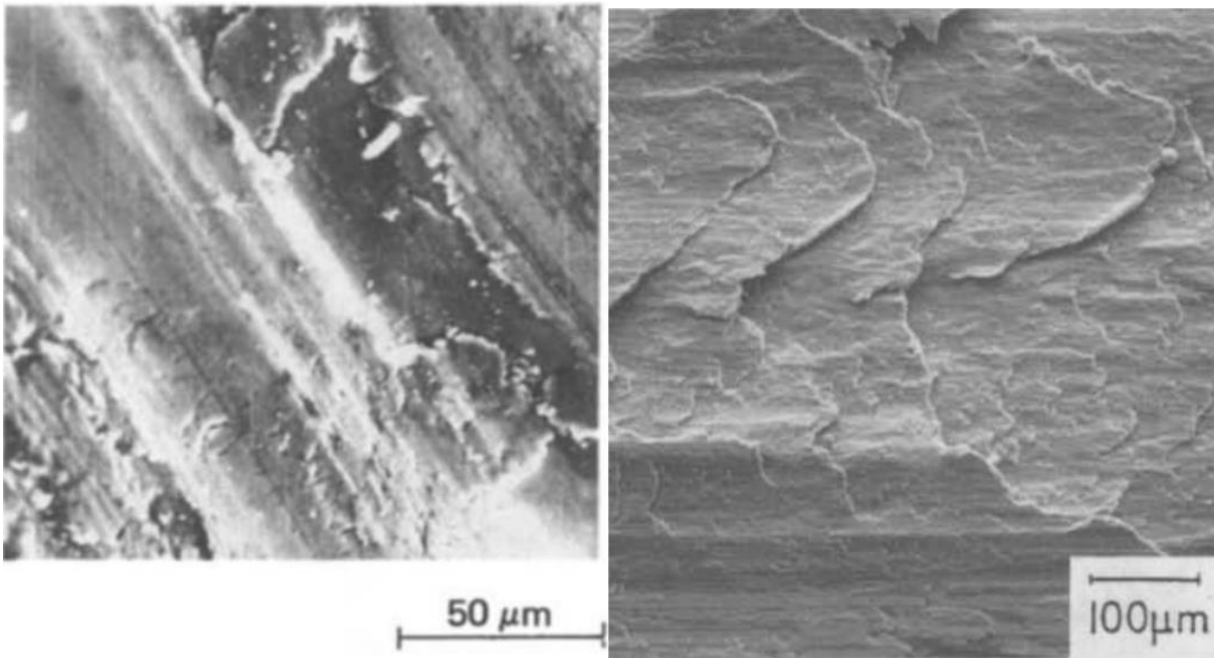


Figura 2-11 – Exemplos de desgaste dúctil de ligas do sistema Al-Si. Adaptado de Antoniou e Borland (1987) e Mohammed Jasim e Dwarakadasa (1987)

No entanto, isso não indica que quanto maior a fração de silício na liga, maior será a resistência ao desgaste na liga. Devido à alta fragilidade das partículas, a carga de impacto pode quebrar o silício ou as interfaces entre a partícula e a matriz, originando as microfissuras (XU et al., 2007). Essas microfissuras se propagam ao longo da subsuperfície até alcançarem a superfície, onde o material rompido é removido. Além de ser removido, esse material se torna um abrasivo, contribuindo com o aumento da taxa de desgaste (ANTONIOU; BORLAND, 1987). Isso se torna mais evidente à medida que o tamanho das partículas de silício ou a carga aumenta. A profundidade até a qual a fase de silício é fragmentada, ou seja, o dano subsuperficial, depende criticamente de todos os parâmetros experimentais, como carga, dureza e composição da liga, como mostra o gráfico na Figura 2-12. Portanto, a fração ótima de silício na liga Al-Si depende das condições de serviço do material e da morfologia do silício. Além disso, a determinação dos parâmetros microestruturais contribui diretamente para seleção do teor de silício.

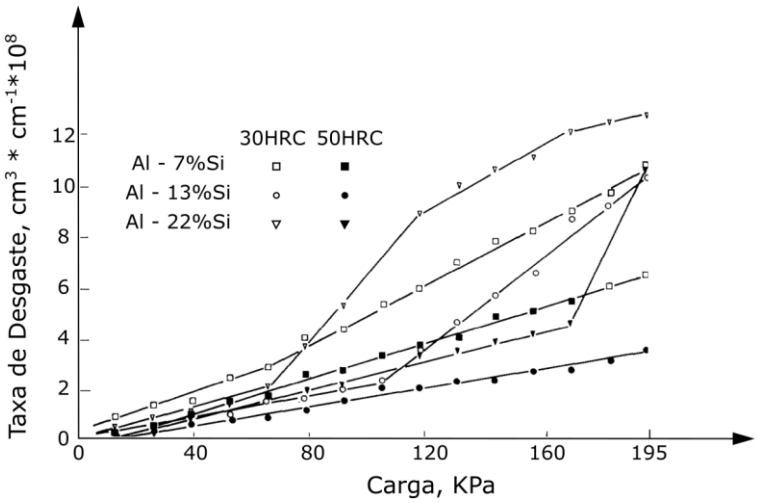


Figura 2-12 – Variação da taxa de desgaste adesiva das ligas do sistema Al-Si em função da carga aplicada. Adaptado de Mohammed Jasim e Dwarakadasa (1987)

Algumas pesquisas sobre resistência ao desgaste foram conduzidas em ligas do sistema Al-Si contendo Fe. Taghiabadi e Ghasemi (2009) realizaram um estudo de desgaste em ligas com 9,5% de Si e teores de Fe variando de 0,15% a 1,8%. Esses autores observaram que a liga com 0,7% de Fe apresentou taxas menores de desgaste nas cargas de 20N, 30N e 40N. No entanto, a taxa de desgaste aumentou em teores de Fe mais elevados que 0,7%, levando-os a concluir que o efeito das partículas de β-AlFeSi no comportamento de desgaste depende do seu tamanho e fração de volume. Como a morfologia da fase β-AlFeSi é acicular, ela também é propensa a propagar trincas nas regiões subsuperficiais como ocorre nas partículas de silício (Figura 2-13)

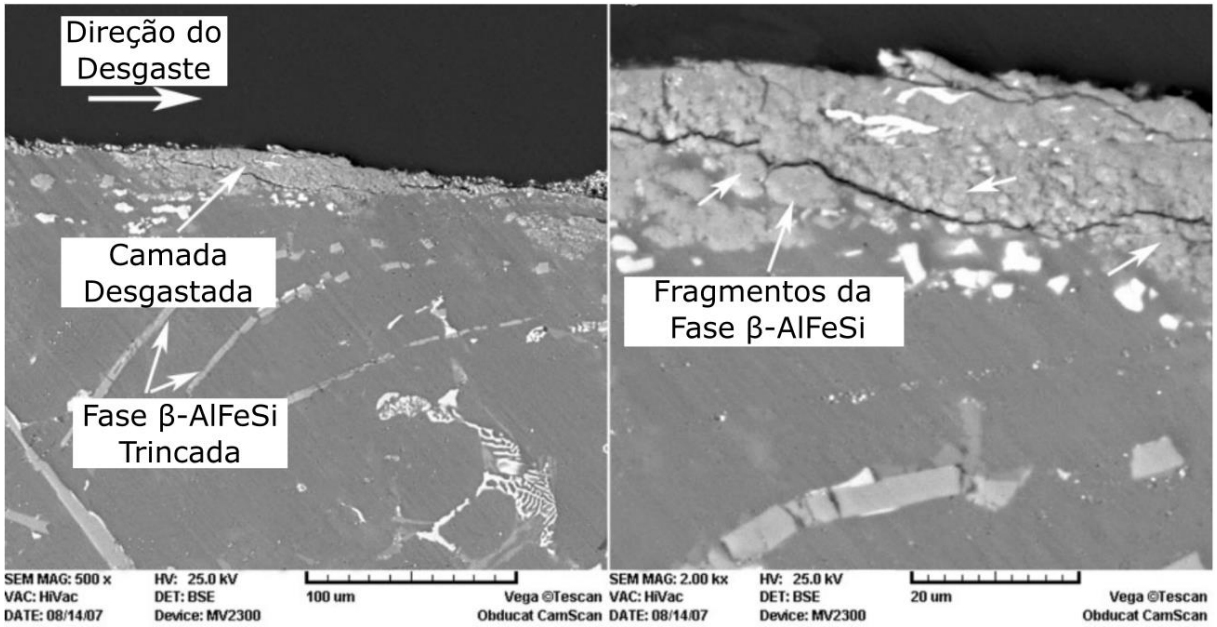


Figura 2-13 – Deformação e Fragmentação das partículas da fase β-AlFeSi observada na região subsuperficial da liga Al-9,5%Si-1,8%Fe

Bidmeshki e colaboradores (2016) investigaram o desgaste de ligas contendo 17,5% de Si, com teores de Fe variando de 0,42% a 1,81% e Mn variando de 0,53% a 0,79%. Eles concluíram que a adição de Mn na liga com 1,2% de Fe resultou na redução do efeito deletério do Fe devido à modificação da fase β-AlFeSi. No entanto, eles observaram que, mesmo com a modificação com Mn, a liga com 1,8% de Fe apresentou taxas de desgaste mais elevadas. Isso indica que há um limite no efeito neutralizador ou modificador dos elementos de liga na fase Beta. Apesar de o Vanádio ser um elemento neutralizador da Fase β-AlFeSi, ainda não existem estudos sobre o efeito de sua adição em ligas do sistema Al-Si-Fe.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Esse capítulo descreve ao longo de 5 subcapítulos a metodologia experimental utilizada nessa tese. A Figura 3-1 ilustra um mapa de metodologias que explica a disposição dos tópicos. O primeiro subcapítulo aborda a preparação das ligas abordadas nessa tese, o que inclui a apresentação das suas composições de soluto escolhidas, assim como os procedimentos de fundição e solidificação direcional. No subcapítulo seguinte, descreve-se a determinação dos parâmetros térmicos de solidificação a partir das curvas de resfriamento correspondentes aos lingotes solidificados. No terceiro subcapítulo, é apresentada a metodologia de preparação das amostras obtidas a partir de cada lingote solidificado para serem utilizadas em cada tipo de análise e ensaio. O quarto subcapítulo relata os tipos de análise realizadas nas amostras para medição da microestrutura, determinação das fases e composição da liga ao longo do comprimento do lingote. Por fim, o último subcapítulo explica os tipos de ensaios realizados nas amostras para determinação das propriedades avaliadas neste trabalho.

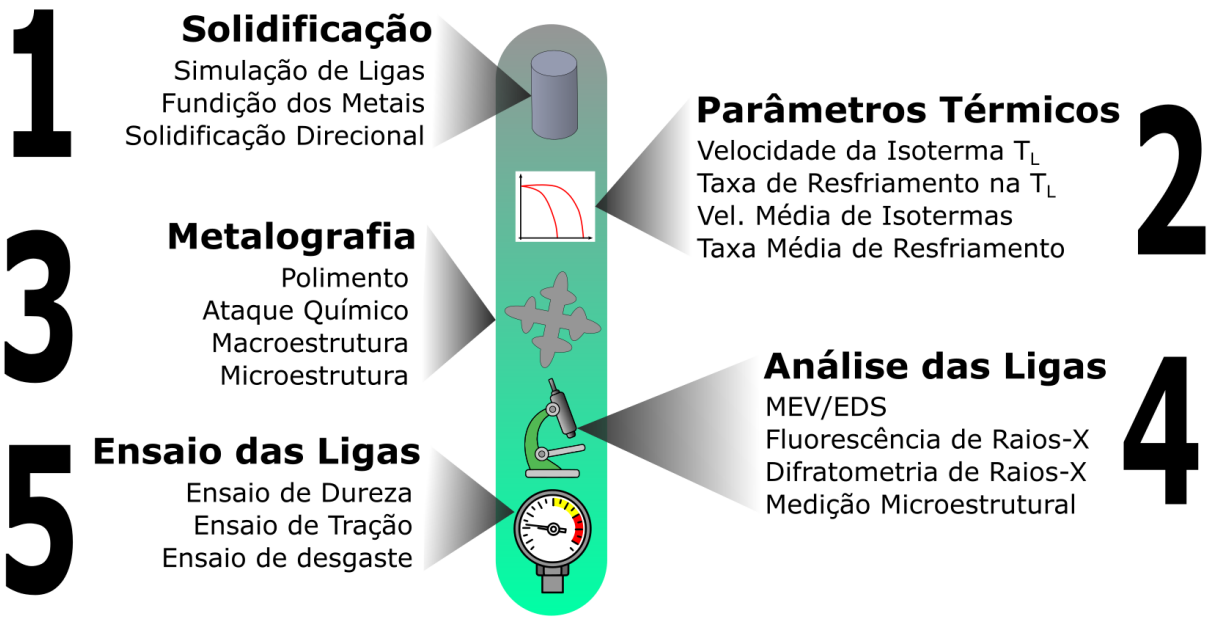


Figura 3-1 – Mapa de metodologias aplicadas neste trabalho.

3.1 Solidificação das Ligas Estudadas

3.1.1 Preparação das ligas

O início da pesquisa foi marcado pela análise das características de solidificação do sistema de ligas Al-Si-Fe-V. Esta investigação foi realizada utilizando o software Thermo-Calc com a base de dados TTAL5. O objetivo foi determinar as composições de soluto e as fases potencialmente formadas durante a solidificação, bem como as temperaturas correspondentes às transformações envolvidas. Através deste estudo preliminar, foram identificadas as ligas Al-7%Si-1%Fe-0,5%V e Al-7%Si-1%Fe-1%V para experimentação subsequente, com a liga Al-7%Si-1%Fe sendo a liga de controle. As Figura 3-2a, 3-2c e 3-2e mostram os gráficos de fração de fases em relação à temperatura, e as Figura 3-2b, 3-2d e 3-2f representam os caminhos de solidificação em função da fração de sólido formado. Vale ressaltar que os gráficos de fração de fase em relação à temperatura são baseados nas condições de equilíbrio. Por outro lado, adotou-se o método de Scheil-Gulliver para traçar os caminhos de solidificação, que se distingue por suas considerações fora do equilíbrio. De acordos com esses gráficos, as temperaturas *liquidus* (T_L) e eutéticas (T_{eut}) foram obtidas para cada liga (Tabela 3-1). Em seguida, prosseguiu-se com os experimentos de solidificação dessas ligas.

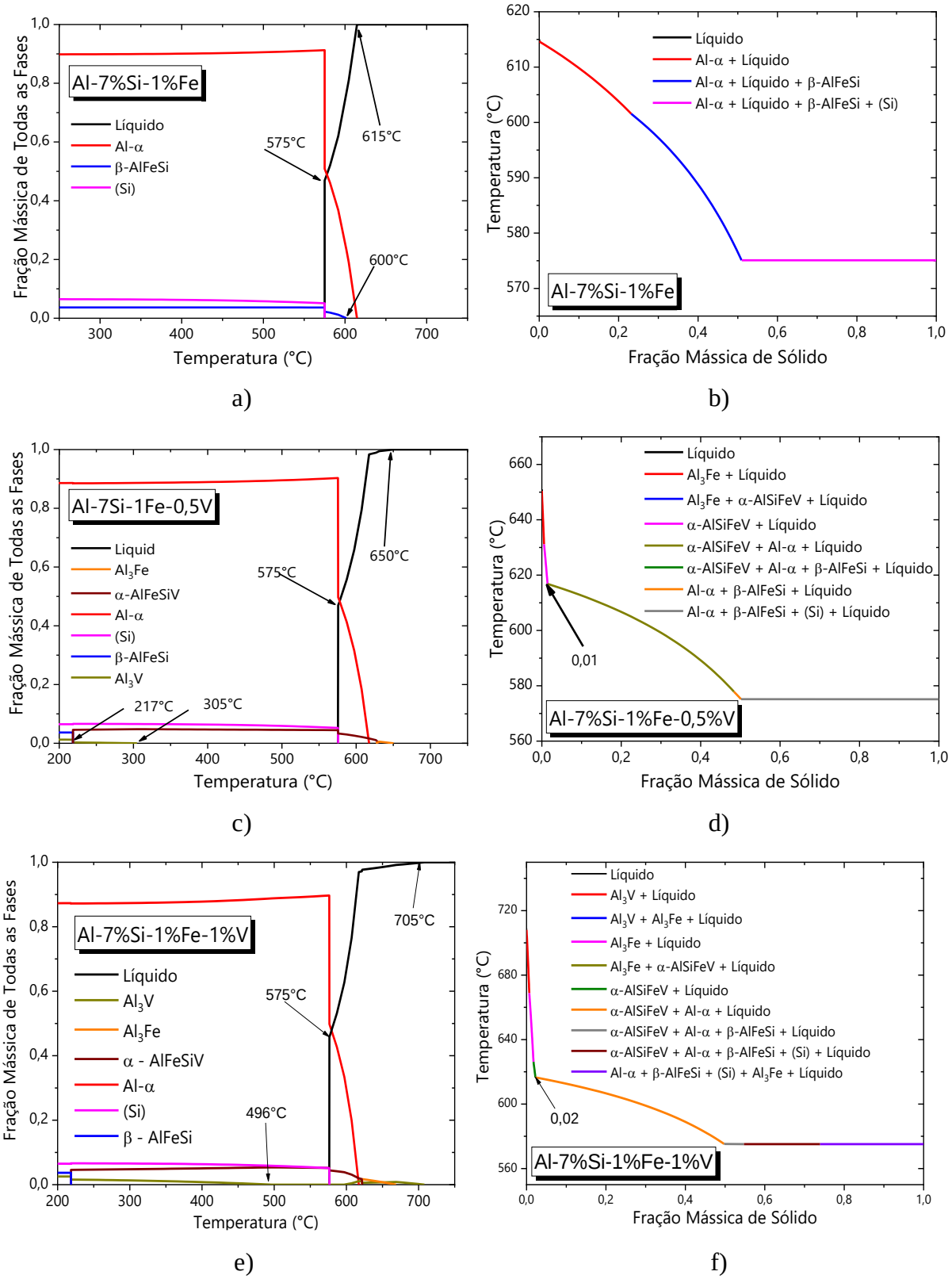


Figura 3-2 –Fração mássica das fases x temperatura para as ligas a)Al-7%Si-1%Fe, c)Al-7%Si-1%Fe-0,5%V e e)Al-7%Si-1%Fe-1%V, e caminhos de solidificação para ligas b) Al-7%Si-1%Fe, d) Al-7%Si-1%Fe-0,5%V e f) Al-7%Si-1%Fe-1%V (TTAL5 do Thermocalc®)

Tabela 3-1 –Temperatura *liquidus* e eutética das ligas estudadas nesse trabalho. Valores obtidos através de simulações no software Thermocalc® com a base TTAL5.

Liga metálica	**Temp. Liquidus (T_L)**	**Temp. Eutética (T_{eut})**
Al-7%Si-1%Fe	615°C	575°C
Al-7%Si-1%Fe-0,5%V	650°C	575°C
Al-7%Si-1%Fe-1%V	705°C	575°C

3.1.2 Fundição dos Metais

As ligas Al-%7Si-1%Fe, Al-%7Si-1%Fe-0,5%V e Al-%7Si-1%Fe-1%V (% em peso) foram produzidas utilizando Al, Si e Fe puros. Para as ligas compostas com vanádio, uma liga-mãe de V-Fe com proporção de aproximadamente 4:1 foi utilizada para a elaboração. A Tabela 3-2 mostra a composição química de cada elemento puro utilizado e da liga mãe V-Fe, conforme informado pelo fabricante. Para a fundição das ligas, um cadinho de carbeto de silício foi revestido com cimento à base de alumina QF-180. Em seguida, o cadinho revestido foi posto com 800g de alumínio dentro de um forno tipo mufla. O alumínio fundiu-se em 40 minutos dentro do forno configurado com a temperatura de 950°C. Os elementos das respectivas ligas foram então inseridos dentro do alumínio líquido. É importante destacar que cálculos estequiométricos foram realizados para determinar a quantidade de elementos para cada liga. O metal fundido dentro do cadinho foi homogeneizado manualmente com uma haste revestida de cimento à base de alumina. Posteriormente, o cadinho retornou para dentro do forno durante 45 minutos para difusão dos elementos inseridos. Os processos de homogeneização e difusão foram repetidos por mais duas vezes para completa incorporação dos elementos.

Tabela 3-2 – Composição dos elementos de confecção das ligas em percentual de massa (% em massa)

Elemento \ % em massa	**Mg (%)**	**Al(%)**	**V(%)**	**Zn(%)**	**Si(%)**	**Cu(%)**	**Ni(%)**	**Fe(%)**
Alumínio	0,01	Balanço	---	0,01	0,03	0,01	---	0,03
Silício	---	0,084	---	-	Balanço	---	0,016	0,21
Fe	---	---	---	<0,02	---	---	---	Balanço
V-Fe	---	0,04	Balanço	---	0,96	---	---	16,76

3.1.3 Solidificação Direcional

Após completar a etapa de fundição das ligas, o metal líquido de cada liga foi vazado dentro de uma lingoteira posicionada dentro do dispositivo de solidificação direcional. O propósito deste dispositivo é promover a extração de calor durante o crescimento microestrutural de um metal em uma direção específica. Dado que a solidificação transcorre em um regime transiente, isto é, o processo ascendente de solidificação está sujeito a taxas de resfriamento distintas, gerando uma faixa de variação macroestrutural em termos de refino e surgimento ou supressão de fases em um único lingote. O dispositivo é composto por duas resistências dentro de uma camada de refratário alimentadas por sistema trifásico (Figura 3-3). No centro das resistências há uma câmara na qual a lingoteira foi inserida. A câmara foi então aquecida até a temperatura de 700°C antes do metal líquido ser vazado. A lingoteira é composta por um cilindro vazado de aço AISI 310 longitudinalmente bipartido, conforme a Figura 3-3 mostra. Ela possui 150mm de comprimento, 60mm de diâmetro interno e 5mm de espessura. Ademais, cada metade cilíndrica da lingoteira possui 6 abas para fixar as duas metades. Há também 8 termopares estrategicamente posicionados para o registro da evolução térmica nas suas localizações ao longo do comprimento do metal solidificado. A superfície interna da lingoteira foi revestida com cimento à base de alumina QF-180 para evitar o contato direto do aço com o metal líquido. A base de refrigeração da lingoteira consiste em uma chapa de aço AISI 1020. A superfície dessa chapa foi lixada até a rugosidade obtida através de uma lixa de 1200 grãos/pol² (acabamento fino) para melhorar o contato metal-molde durante a solidificação.

Tanto as metades quando base de refrigeração são fixadas através de parafusos e porcas, como mostra a Figura 3-3.

Com o metal líquido já dentro da lingoteira, injetou-se gás argônio por ao menos 2 minutos para retirada de gases e inclusões do banho metálico. Esse procedimento foi realizado com um tubo esbelto metálico (de 1 mm de espessura, 12 mm de diâmetro e 1m de comprimento) recoberto com uma camada de alumina e retirado após o término do tempo. Abaixo do dispositivo há o sistema de refrigeração, o qual possui a função de extrair o calor através da base da lingoteira. Ele foi acionado quando o termopar mais próximo da base atingiu a temperatura de vazamento (padronizado em 10% acima da T_L), dando início ao experimento de solidificação. Quando ativado, ele liberou um jato de água em temperatura ambiente com vazão de 20L/min. O experimento de solidificação foi concluído quando o termopar mais afastado da base atingiu a temperatura abaixo de 200°C. As curvas de resfriamento do metal solidificado foram obtidas através dos termopares conectados a um registrador de dados, o registra os dados de temperatura em uma frequência de 5Hz. Esses dados foram então tratados e representados em um gráfico de temperatura por tempo.

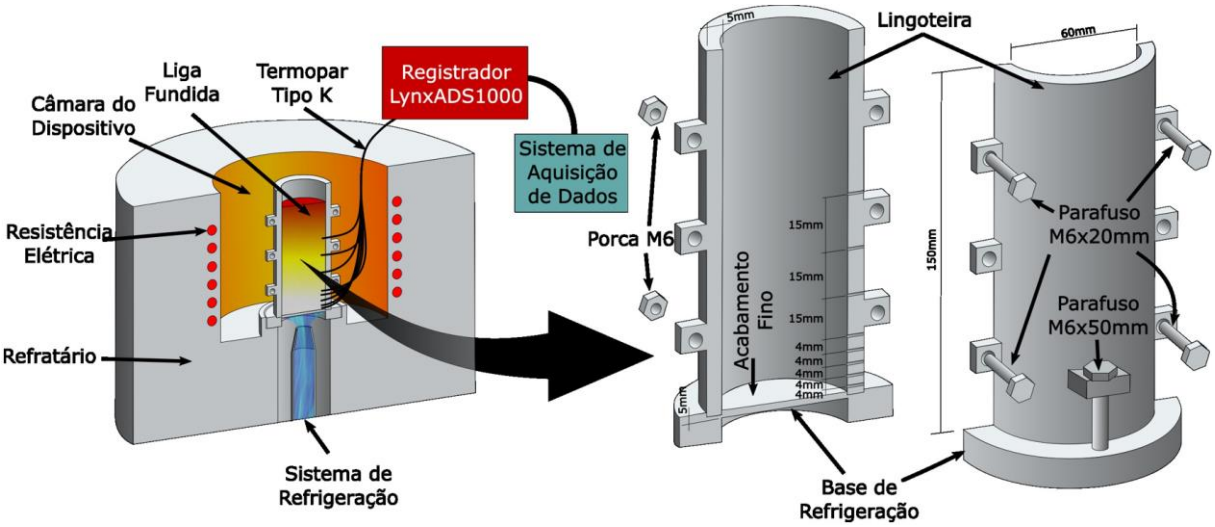


Figura 3-3 – Figura esquemática do dispositivo de solidificação direcional e a ilustração da vista longitudinal da lingoteira.

3.2 Cálculo de Parâmetros Térmicos

Os cálculos de parâmetros térmicos envolveram a determinação dos perfis de taxas de resfriamento ($\dot{T}$) e as velocidades de deslocamento de isotermas (V) ao longo do lingote. Esses parâmetros indicam a intensidade e a velocidade que o metal líquido foi solidificado, o qual determina a microestrutura resultante do processo de solidificação. O primeiro passo foi medir as distâncias dos termopares em relação à base refrigerada do lingote, que foram obtidas através de um traçador de altura com resolução de 0,02mm, a partir das pontas dos termopares no lingote solidificado. Em seguida, os perfis de velocidade de deslocamento da isoterma liquidus (V_L) e de taxa de resfriamento na T_L ($\dot{T}_L$) foram calculados. Além disso, perfis de taxa de resfriamento médio ($\dot{T}_M$) e velocidade média das isotermas (V_M) também foram determinados. Tanto a $\dot{T}_L$ quanto a V_L são parâmetros conhecidos na literatura, pois a temperatura *liquidus* é a temperatura em que se inicia a solidificação (GARCIA, 2007). Eles são correlacionados com as respectivas medições microestruturais com objetivo de propor leis de crescimento. Por outro lado, $\dot{T}_M$ e V_M são parâmetros médios obtidos de isotermas durante o intervalo de solidificação. Eles são obtidos através do Teorema do Valor Médio para Integrais.

O Teorema do Valor Médio para Integrais é um princípio matemático que estabelece uma relação entre a média de uma função contínua em um intervalo fechado e o valor da função em pelo menos um ponto desse intervalo. Nesse contexto, ao aplicar esse teorema, os parâmetros V_M e T_M são expressos como médias ponderadas. Essa abordagem se revela mais apropriada para representar a intensidade do resfriamento ao invés de uma única temperatura específica no processo de solidificação direcional, pois esses parâmetros foram estabelecidos por considerarem as diversas transformações presentes durante a solidificação. Os valores de $\dot{T}_M$ e V_M são obtidos através da integral de cada função estabelecida para cada termopar, representada pela equação (1), onde F representa as funções de $\dot{T}$ e V para cada termopar.

$$F_M = \frac{1}{t_{eut} - t_L} \int_{t_L}^{t_{eut}} F(t)dt \qquad (1)$$

3.2.1 Velocidade da Isoterma *Liquidus* (V_L)

Para calcular a velocidade da isoterma *liquidus* (V_L), obteve-se os tempos de passagem das isotermas *liquidus* (t_L) nas curvas de resfriamento dos respectivos termopares, os quais foram determinados através da intercessão das curvas de resfriamento com a constante da T_L.

A Figura 3-4 ilustra uma aplicação desse método. Em seguida, esses tempos foram representados em um gráfico junto com as distâncias dos respectivos termopares. Baseado nos pontos obtidos, uma função de deslocamento da isoterma *liquidus* em relação ao tempo foi estabelecida com as constantes A e B. Ao derivar essa função e atribuir ajustes matemáticos, determinou-se então V_L em função da posição do lingote.

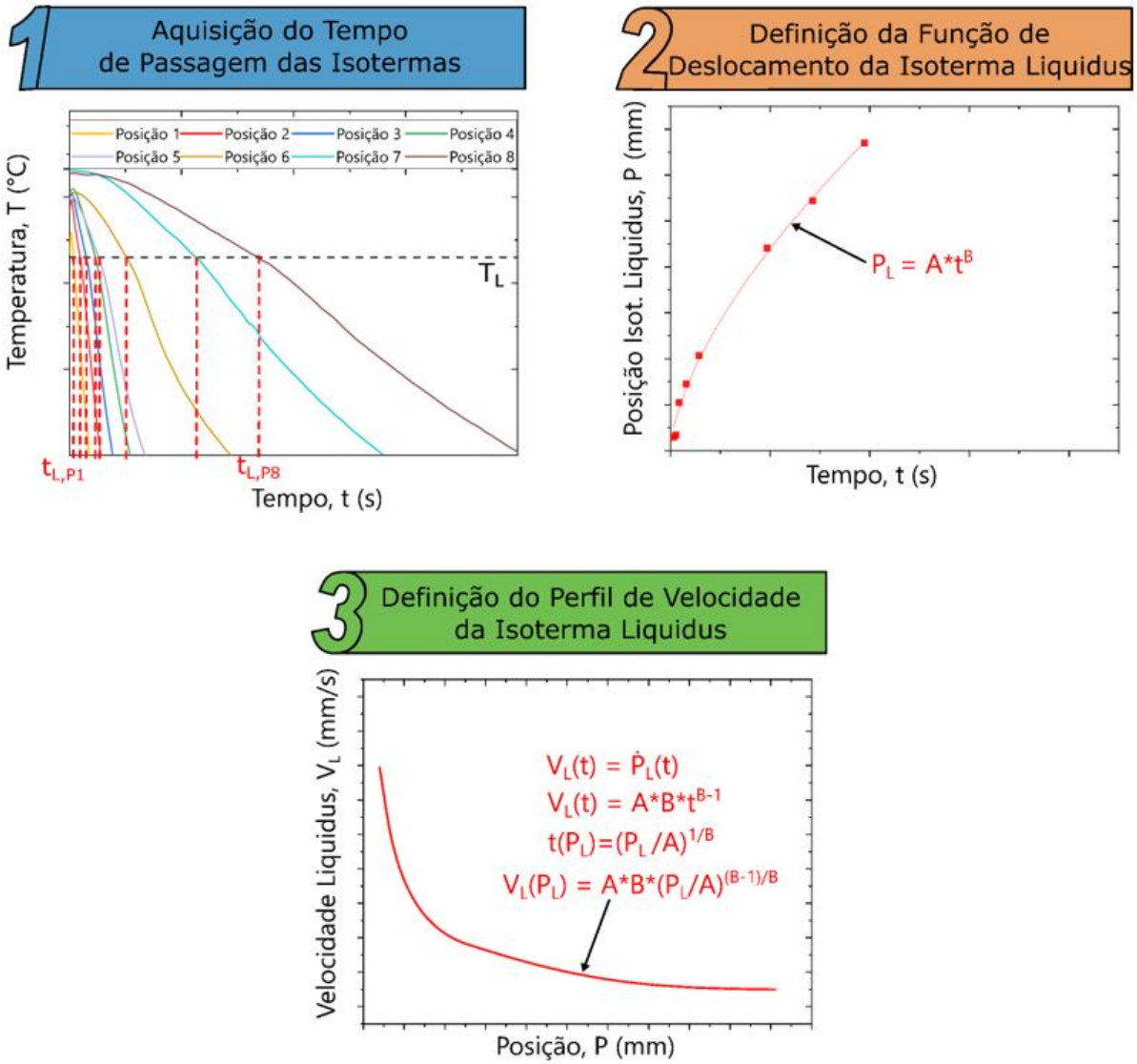


Figura 3-4 – ilustração esquemática mostra a criação do gráfico das velocidades em relação ao tempo e à posição.

3.2.2 Taxa de Resfriamento na Isoterma *liquidus* ($\dot{T}_L$)

As taxas de resfriamento foram determinadas através da derivada das curvas de resfriamento obtidas pelos termopares, conforme ilustrado na Figura 3-5. Para isso, equações polinomiais de segunda ordem com as constantes A, B e C foram ajustadas em função de temperaturas num intervalo de 20°C acima e abaixo da T_L. Em seguida, derivou-se essas equações em função do tempo, igualando o t_L para cada derivada. Uma vez que as taxas foram representadas graficamente em relação às posições dos termopares, foi possível estabelecer uma função com as constantes C e D que define a $\dot{T}_L$ em relação ao comprimento do lingote.

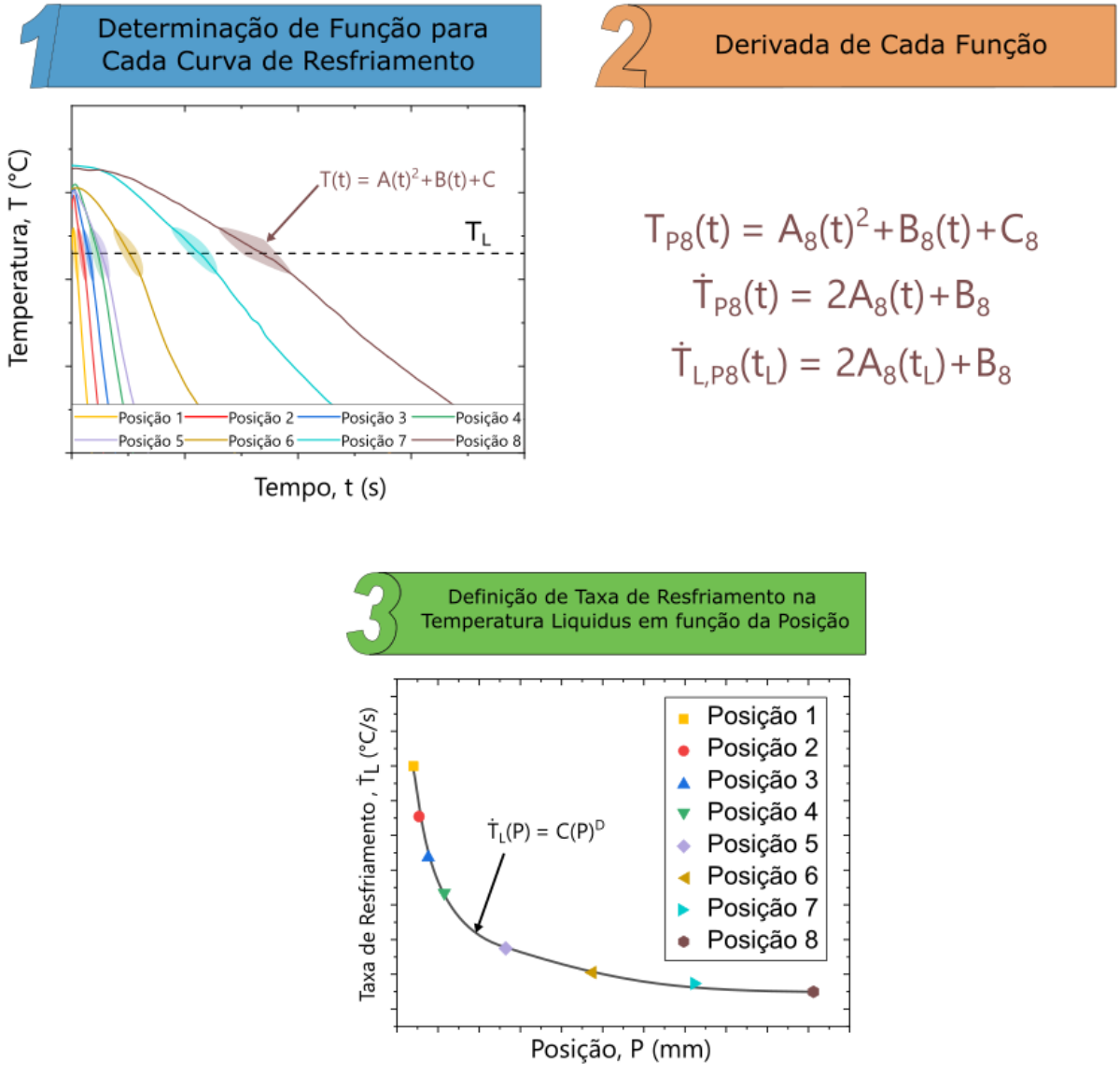


Figura 3-5 - Esquema para determinação do perfil de taxa de resfriamento ($\dot{T}$) em função da posição.

3.2.3 Taxa de Resfriamento Médio ($\dot{T}_M$)

Para determinar $\dot{T}_M$, primeiramente obteve-se os tempos de passagem da isoterma eutética (t_{eut}) através do mesmo método aplicado para t_L. Em seguida, definiu-se uma função polinomial do segundo grau para cada curva de resfriamento no intervalo entre T_L e T_{eut}. Posteriormente, essas funções foram derivadas em função do tempo para determinar o perfil de taxa de resfriamento para cada posição. Uma vez que o perfil de taxas para cada termopar foi definido, calculou-se as taxas de resfriamento médio de acordo com a equação (2)

$$\dot{T}_M = \frac{1}{t_{eut} - t_L} \int_{t_L}^{t_{eut}} \dot{T}(t) dt \tag{2}$$

Onde $\dot{T}(t)$ é o perfil de taxa que varia ao longo da solidificação em uma posição. Um gráfico é então representado com os valores de $\dot{T}_M$ relacionados com as respectivas posições dos termopares, o qual uma função foi atribuída a partir dos pontos obtidos. a Figura 3-6 mostra as etapas para obtenção desse perfil.

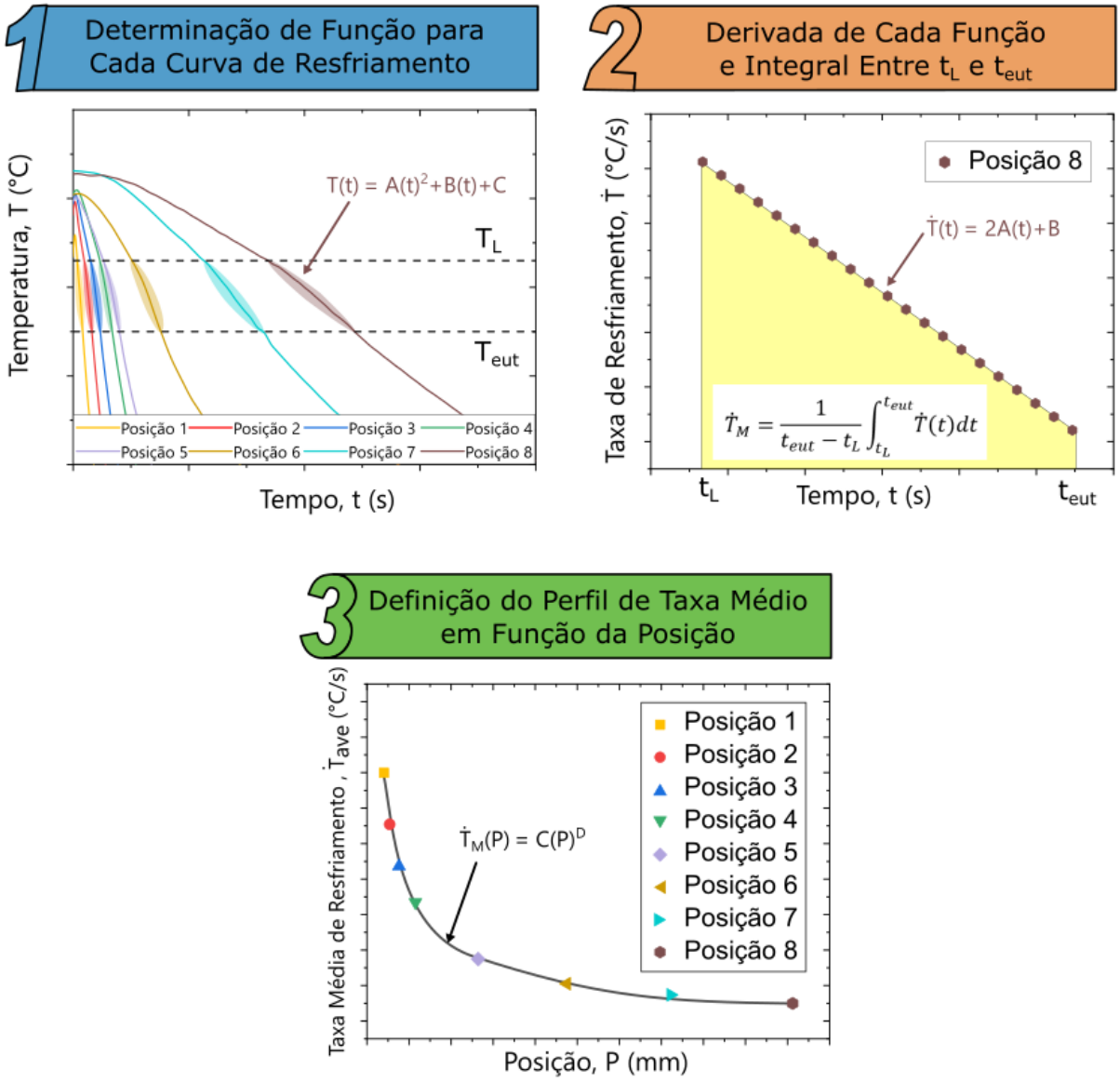


Figura 3-6 – Método de obtenção do perfil de taxa de resfriamento média ao longo do comprimento do lingote.

3.2.4 Velocidade Média de Deslocamento de Isotermas (V_M)

A velocidade média de deslocamento de isotermas (V_M) foi determinada através do mesmo teorema para obtenção de $\dot{T}_M$. Inicialmente, obteve-se o tempo de passagem de ao menos 20 isotermas entre T_L e T_M. Em seguida, perfis de deslocamento das isotermas foram

atribuídos com as constantes A, B e C de cada curva de acordo tempos de passagem em cada termopar. Derivou-se em função do tempo então essas funções para obter o perfil de velocidade de cada isoterma com as constantes A e B. Logo, perfis de velocidade das isotermas em função do tempo foram definidos para cada posição. Por fim, os valores de V_M para cada termopar foram determinados através da equação (3)

$$V_M = \frac{1}{t_{eut} - t_L} \int_{t_L}^{t_{eut}} V(t)dt \quad (3)$$

Onde $V(t)$ é o perfil de velocidade que varia ao longo da solidificação em uma posição. Os valores de V_M foram representados em um gráfico que relacionou com as respectivas posições dos termopares. Logo, um perfil de V_M com as constantes C e D em função da distância da base do lingote foi determinado a partir dos pontos obtidos. A Figura 3-7 mostra as etapas para obtenção desse perfil.

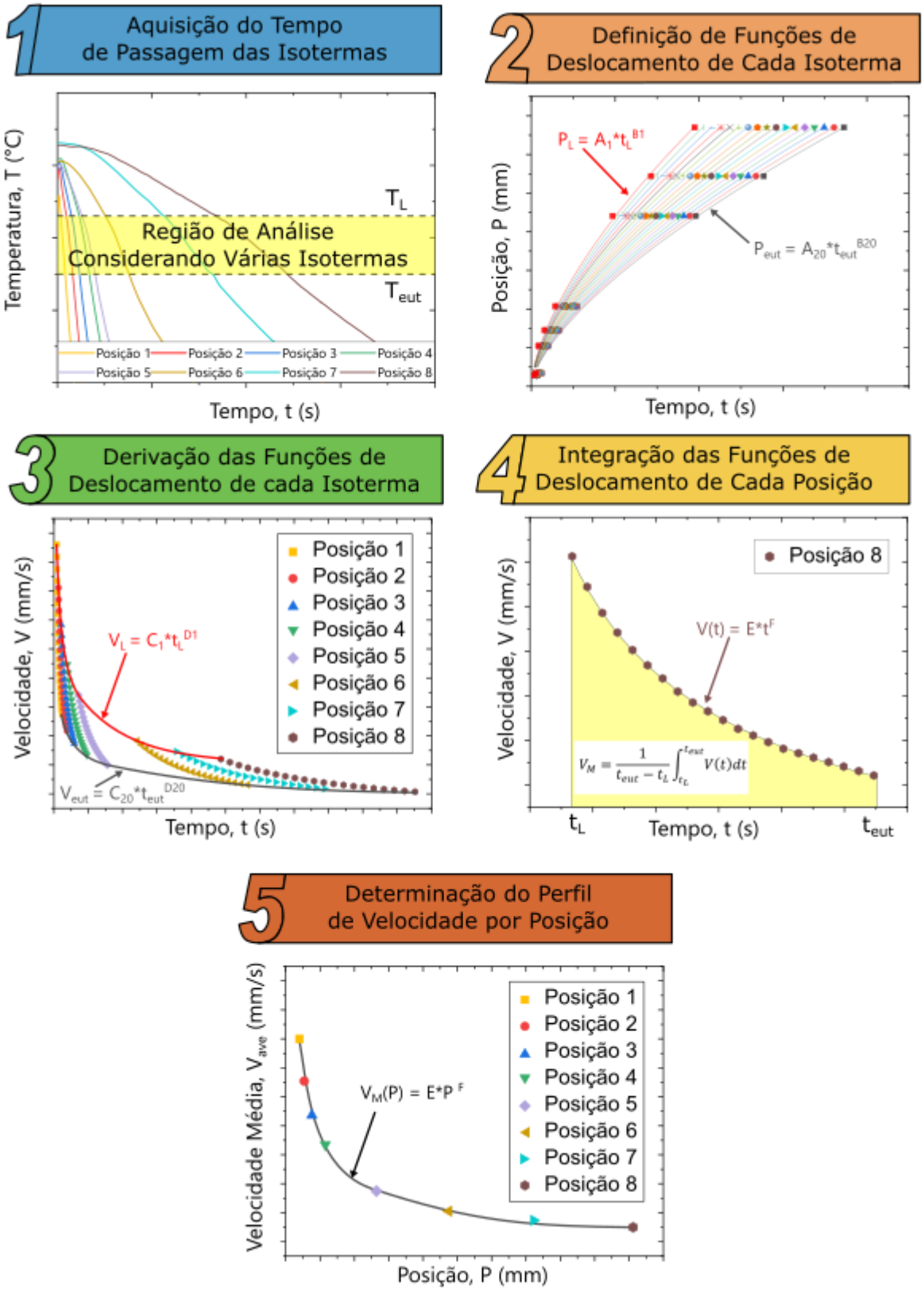


Figura 3-7 – Esquema do Procedimento para obter o perfil de velocidade média ao longo do comprimento do lingote

3.3 Metalografia

O primeiro passo foi verificar se os grãos dos lingotes obtidos nos experimentos de solidificação seguiram uma única direção de crescimento. Portanto, os lingotes foram seccionados axialmente ao meio usando uma serra fita horizontal Industrial, modelo FM-18S da marca Franho. A face interna de uma das metades foi lixada até a rugosidade de 600 mesh. Posteriormente realizou-se ataque químico com água régia (75% HCl + 25% HNO_3 em volume), revelando assim a macroestrutura do lingote, o qual é observada a olho nú. Logo, foi possível observar que os grãos revelados possuíram crescimento colunar da base ao topo, o qual indica que a extração de calor seguiu uma única direção. Os grãos alinhados em uma única direção permitem investigar o efeito dos parâmetros térmicos na formação microestrutural das direções paralelas e perpendiculares de extração de calor.

Os parâmetros térmicos na solidificação direcional variam potencialmente. Portanto, a outra metade do lingote foi cortada transversalmente e longitudinalmente nas seguintes posições em relação à base do lingote: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70mm. A Figura 3-8 mostra como foi realizado os cortes das amostras. Esse procedimento permitiu que a microestrutura fosse analisada em diferentes parâmetros térmicos. Com o auxílio de uma politriz, as amostras transversais e longitudinais foram lixadas até uma granulometria de 1200 mesh. Em seguida, as amostras foram polidas utilizando panos Struers DP-Mol e DP-Nap. Os panos foram cobertos com pasta de diamante de granulometria 3 e 0,25 μm, respectivamente. As microestruturas foram reveladas sem a necessidade de realizar ataque químico. Vale ressaltar que todos os procedimentos metalográficos foram realizados de acordo com a norma ASTM E3(ASTM INTERNATIONAL, 2017)

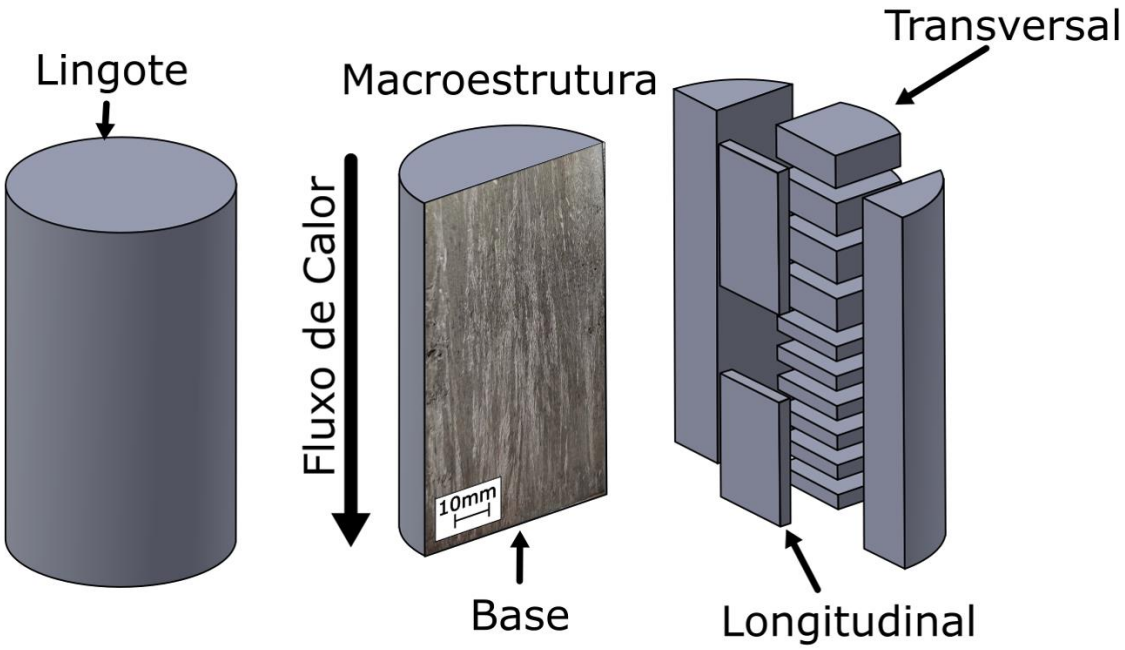


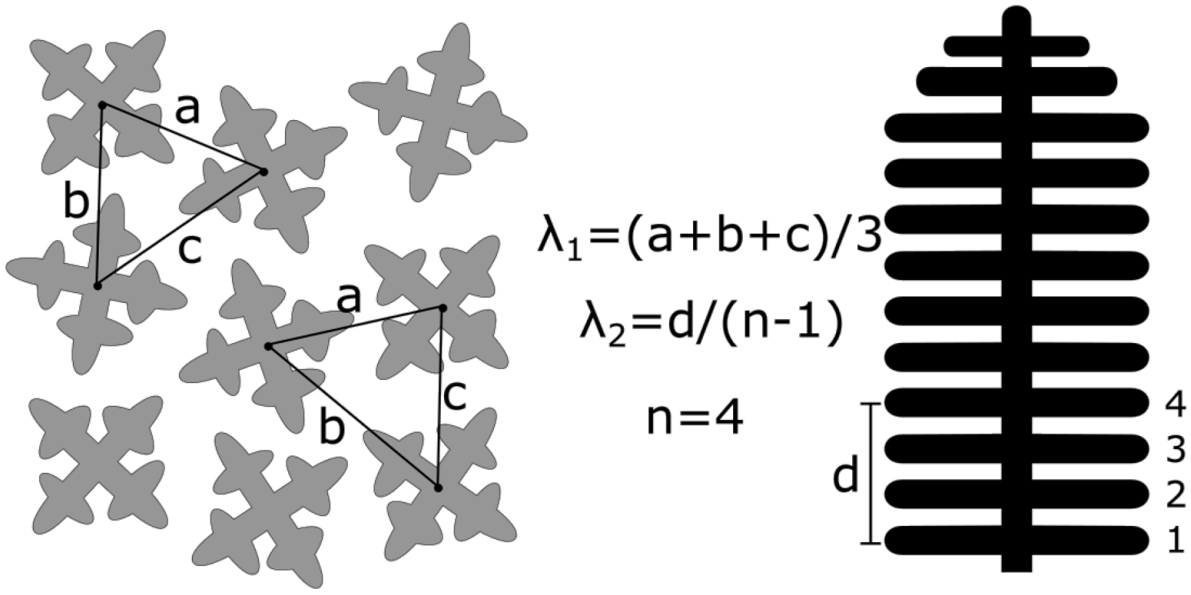
Figura 3-8 – Imagem ilustrativa das obtenções dos corpos de provas para análise macro e microestrutural.

3.4 Análise Microestrutural das Ligas

Após a metalografia, as fotos das microestruturas foram realizadas através de uma câmera acoplada em um microscópio óptico invertido da marca Olympus, modelo 41GX. O conjunto câmera-microscópio foi calibrado para observar a dimensão das microestruturas em 4 ampliações diferentes. Logo, medições de espaçamentos microestruturais foram realizadas através das imagens obtidas deste microscópio. Os espaçamentos foram obtidos através de medidas realizadas aplicando-se o método do triângulo e o método do intercepto (GÜNDÜZ; ÇADIRLI, 2002).

O método do triângulo consiste na formação de um triângulo o qual cada vértice é posicionado no centro de três grãos interligados (Figura 3-9a). Posteriormente a média entre os lados do triângulo é calculada, o que determina o valor médio do espaçamento. No caso das ligas estudadas neste trabalho, as matrizes solidificaram em forma de dendritas. Logo, esse método foi utilizado para determinar o espaçamento entre os braços dendríticos primários formados por cada grão. Ao menos 50 triângulos foram medidos para cada posição na seção

transversal. Já o método do intercepto consiste em traçar uma reta perpendicular aos “n” braços com eixos centrais paralelos entre eles. O valor da reta obtido foi dividido por “n-1” eixos cortados, definindo assim o valor médio de espaçamentos entre esses eixos (Figura 3-9b). Esse tipo de método foi utilizado para obter os valores de espaçamento dendrítico secundário através das micrografias realizadas nas amostras longitudinais. Ao menos 100 retas foram traçadas entre 4 braços secundário para cada posição na seção longitudinal. Ademais, o comprimento dos intermetálicos compostos pela fase β-AlFeSi foi medido traçando uma linha reta de uma extremidade à outra do intermetálico.



a) b)

Figura 3-9 –Técnicas de medição de espaçamento dendrítico: a) Método do triângulo e b) método do intercepto

Análises em microscópio eletrônico de varredura (MEV) foram realizadas para determinar as morfologias e as composições químicas das fases na região interdendrítica. As imagens no MEV foram realizadas nas amostras transversais polidas. Além disso, o MEV foi equipado com espectrômetro de energia dispersiva (EDS), responsável por determinar a composição das fases presentes. O EDS foi calibrado com amostras de um elemento puro, como cobre de pureza eletrolítica e monocristal de silício. Como os resultados obtidos por EDS são semi-quantitativos, outras análises foram realizadas para complementar os resultados, como fluorescência de raios-x (FRX) e difração de raios-x (DRX). Para essas análises complementares, foram utilizadas as amostras nas posições 5, 30 e 70mm de distância da base refrigerada. As análises de FRX foram realizadas no equipamento Panalytical, modelo Axios 1KW, numa área de 27 mm² da amostra. As tensões e correntes aplicadas foram de 50 a 25 kV

e 20 a 40 mA , respectivamente. Foram realizadas 3 varreduras com 2 tipos de detectores no intervalo de 61 a 147°, com velocidade de detecção de 0,2°/s. Os objetivos da análise de FRX foram determinar a composição do material e verificar se houve segregação de algum elemento ao longo do comprimento do lingote durante a solidificação. Já as análises de DRX foram realizadas para confirmar as fases presente nos materiais estudados. Para isso, as análises foram realizadas em um difratômetro da Bruker, modelo D2-Phaser, equipado com um tubo de raios X com alvo de Cu, proporcionando radiação com comprimento de onda de 1,5406 Å. foram produzidos pós para análise através das amostras utilizadas para o FRX. A tensão e corrente elétrica usadas foram 30kV e 10mA. A faixa de varredura foi entre os ângulos 20º a 90°, onde cada análise foi realizada em 1,2s a cada 0,05°. Os resultados gerados foram comparados com dados de difrações das fases previstas, obtidos através do *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD)

3.5 Ensaios das Ligas

3.5.1 Ensaios de Dureza

Ensaios de dureza Vickers foram realizados para observa a evolução da rigidez do material ao longo do lingote. As 10 amostras cortadas transversalmente de cada liga estudada foram submetidas a 20 indentações em cada amostra ao longo da superfície polida, o qual é o espaço amostral suficiente para mitigar os possíveis erros de ensaio. Os ensaios foram realizados no durômetro da marca Shimadzu, modelo HMV-2T, seguindo a norma ASTM E384 (2022). Os parâmetros do durômetro foram 0,5kgf de carga aplicada durante 15 segundos. Esses parâmetros proporcionaram uma impressão grande o suficiente que abrange todos os microconstituintes presentes no material, registrando o valor de dureza do material integralmente.

3.5.2 Ensaios de Tração

Ensaios de tração foram realizados com o objetivo de determinar a resistência mecânica das ligas produzidas para essa tese. Para isso, corpos-de-provas (CP's) foram produzidos para cada liga a partir de lingotes solidificados nas mesmas condições dos lingotes utilizados para caracterização. Os lingotes foram então seccionados axialmente em 3 partes e posteriormente usinados para obter a peça na dimensão mostrada na Figura 3-10. Cortes transversais com distâncias de 4mm entre eles foram realizados ao longo do comprimento das peças produzidas. Esses cortes foram realizados até 80mm de distância da base refrigerada, obtendo 20 CP's com diferentes históricos de solidificação em cada peça. Cada CP apresentou uma seção transversal retangular, com dimensões médias de 4 mm por 3 mm, e um comprimento útil para ensaio de 22 mm, conforme ilustrado na Figura 3-10. Os ensaios de tração foram efetuados no equipamento MTS 810 de acordo com a norma ASTM E8M (2021). A taxa de deformação foi de 7mm/min para cada ensaio. Os ensaios foram realizados em triplicata para cada posição, pois o objetivo é representar o valor médio das propriedades resultantes das microestruturas produzida em relação aos parâmetros térmicos. Vale ressaltar que os cálculos dos parâmetros térmicos e a ratificação da direcionalidade da solidificação desses lingotes foram realizados através dos mesmos métodos utilizados para os lingotes caracterizados.

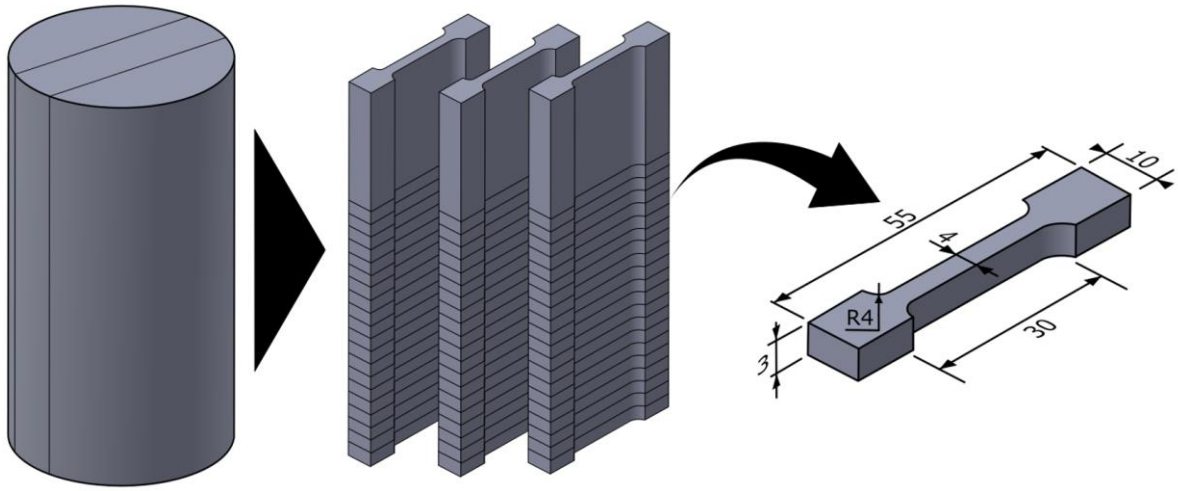


Figura 3-10 – Ilustração exemplificando os cortes realizados no lingote e a dimensão da amostra de tração

3.5.3 Ensaios de Desgaste

A determinação da resistência ao desgaste dos materiais foi realizada através de ensaios de deslizamento recíproco, pois é o tipo mais comum de desgaste que esses materiais são submetidos, conforme mencionado no capítulo de revisão bibliográfica. Esse ensaio é realizado através do deslizamento uniaxial e recíproco da amostra enquanto ela é pressionada por uma esfera padrão de aço SAE 52100, como ilustrado na Figura 2-10b. A norma utilizada nesse ensaio é a ASTM G133 (2005), o qual seguiu os parâmetros de operação do tribômetro mostrados na Tabela 3-3. Alguns ensaios foram realizados inicialmente para determinação desses parâmetros. Esses parâmetros de ensaio são: o curso, o qual é a distância do percurso feito pela amostra; a frequência que a amostra realiza a oscilação; a força que a esfera aplica na amostra; e o tempo de ensaio. Vale ressaltar que vários ensaios foram realizados anteriormente como testes para definir esses parâmetros. Foram realizadas triplicatas em 2 amostras de cada liga solidificadas com diferentes históricos de solidificação. A superfície de cada amostra foi polida em um pano de polimento com abrasivos de 0,25µm. Os ensaios foram realizados a seco, em temperatura ambiente de 20°C, com umidade relativa abaixo de 50%, sem lubrificantes ou líquidos abrasivos. Após o ensaio, as amostras foram analisadas em um microscópio confocal (Figura 3-11b) com objetivo de obter imagens topográficas da região desgastada. As imagens obtidas foram tratadas através do software de representação gráfica SensorMAP, o qual foi possível determinar o volume desgastado em cada ensaio. Os ensaios de desgaste e as análises correspondentes foram realizados em colaboração com o Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM). A equipe do CENIM disponibilizou os equipamentos necessários para esses fins, incluindo um tribômetro universal CETR modelo umt-2mt-200 e um microscópio confocal Sensofar modelo plμ2300, juntamente com o software para análise de imagens. Adicionalmente, a equipe do CENIM forneceu treinamento ao usuário para a operação desses três equipamentos.

Tabela 3-3 – Valores dos parâmetros adotados nos ensaios de deslizamento recíproco.

	Curso	**Frequência**	**Força**	**Tempo**
Teste 1	2mm	5Hz	0,2N	200s
Teste 2	2mm	5Hz	0,5N	200s

Figura 3-11 –imagem do microscópio confocal.

4. RESULTADOS

4.1 Análise de Ligas Através do Software Thermocalc

As Figura 3-2a, 3-2c e 3-2e exibem os diagramas de fração de fases obtidos através do Thermocalc, utilizando a base de dados TTAL5. Nesses gráficos, a fração mássica de cada liga é representada em função da temperatura, abrangendo uma faixa entre 200 e 750°C. Observa-se que a formação da fase Al-α, na temperatura de 615°C, marca o início da solidificação para a liga sem V (Figura 3.2a). A partir de 600°C, a fase β-AlFeSi tem seu processo de formação iniciado. A solidificação se encerra com a reação eutética a 575°C, momento em que a fase rica em Si começa a se consolidar. Assim, em condições de equilíbrio, a microestrutura de solidificação esperada para a liga Al-7%Si-1%Fe consiste em uma matriz de Al-α envolta pelas fases β-AlFeSi e Si. É importante ressaltar que a presença da fase β-AlFeSi em ligas do sistema Al-Si prejudica as propriedades mecânicas (BALDAN; MALAVAZI; COUTO, 2017; KASHYAP et al., 1993). Uma alternativa para mitigar esse efeito é a adição do elemento V (LIN et al., 2019), o qual será discutido a seguir.

Quando adicionado 0,5% em massa de V (Figura 3.2c), a T_L aumenta para 650°C, o qual representa um acréscimo de 33°C na T_L da liga ternária. Além disso, o primeiro sólido a ser formado passa a ser a fase Al_3Fe, seguida da formação da fase α-AlSiFeV. A matriz de Al-α passa a se formar somente depois da formação dessas duas fases, na temperatura de 615°C. Enquanto isso, a fase α-AlSiFeV continua crescendo até a temperatura de reação eutética (575°C), quando nucleia a fase de Si. Portanto, não é prevista a formação da fase β-AlFeSi durante a solidificação em equilíbrio. Isso indica que a adição de 0,5% de V pode mitigar a formação das partículas da fase β-AlFeSi. No entanto, há transformações no estado sólido após a solidificação. Na temperatura de 305°C A fase Al_3V inicia sua formação da através da dissolução da fase α-AlFeSiV. Ademais, o remanescente da fase α-AlFeSiV dissolve completamente para formação das fases β-AlFeSi e Al_3V, na temperatura de 217°C.

Adicionando 1% em massa de V na liga Al-7%Si-1%Fe (Figura 3.2e), T_L passa a ser de 705°C, representando um aumento de 88°C da T_L da liga sem V. A sequência de formação de fases durante a solidificação segue similar quando posto 0,5% em massa de V. Uma das diferenças ocorre na formação das fases, onde a primeira fase formada passa a ser a Al_3V, seguida por Al_3Fe e α-AlSiFeV antes da formação da fase Al-α. Outra diferença é a temperatura

de início de dissolução da fase α-AlSiFeV, o qual passa a ocorrer em 496°C para formação da fase Al_3V. Logo, o acréscimo de 1%V também não permite a formação da fase β-AlFeSi durante a solidificação em equilíbrio.

Entretanto, a solidificação em equilíbrio é obtida apenas em condições ideais, onde há completa difusão prevista dos elementos na fase líquida e sólida. Isso significa que o diagrama de fases em equilíbrio não é adequado para determinar a formação das fases ao longo do processo de solidificação em regime transitório. Portanto, simulações de solidificação fora do equilíbrio das ligas utilizando o modelo de Scheil – Gulliver foram realizadas, conforme mostrado nas Figura 3-2b, Figura 3-2d e Figura 3-2f. Esses gráficos foram obtidos através do software ThermoCalc, utilizando a base de dados TTAL5. O modelo Scheil-Gulliver considera difusão completa no estado líquido e ausência de difusão no estado sólido e na interface sólido-líquido.

Pode-se observar que há três etapas de solidificação para a liga ternária: nucleação da fase Al-α primária; formação da fase β-AlFeSi; e um patamar de transformação eutética. Em contraste, as ligas que possuem vanádio apresentam caminhos de solidificação mais complexos. Com o acréscimo de 0,5% em massa de V, são necessárias sete etapas para completar a solidificação da liga. A solidificação se inicia com a nucleação da fase Al_3Fe a 650°C, seguida pela dissolução dessa fase para formação da fase α-AlSiFeV. Somente após essa transformação a fase Al-α inicia sua nucleação a 615°C. É importante salientar que apenas 1% da fração de sólido é formada antes da fase Al-α. Além disso, a fase α-AlSiFeV é dissolvida para formação da fase β-AlFeSi a 578°C. Quando se adiciona 1% em massa de V, nove etapas passam a ser necessárias para a completa solidificação da liga, onde três dessas etapas ocorrem simultaneamente no patamar eutético. O início da formação da fase β-AlFeSi é previsto dentro de uma das etapas que ocorrem no patamar eutético. A solidificação inicia com a formação do intermetálico Al_3Fe, a 705°C. Antes da formação da fase Al-α, são necessárias quatro etapas para dissolução e formação de novas fases, onde o intermetálico remanescente é α-AlFeSiV. Assim como ocorre de modo similar no acréscimo de 0,5% em massa de V, apenas 2% de sólidos são formados antes da fase Al-α.

Apesar do modelo de Scheil – Gulliver interpretar satisfatoriamente a solidificação fora do equilíbrio, a forma de como diferentes taxas de resfriamento influencia na solidificação de ligas do sistema Al-Si-Fe ainda não é completamente investigada. Portanto, é necessário um estudo mais aprofundado sobre a formação microestrutural em diferentes condições de resfriamento.

4.2 Cálculo dos Parâmetros Térmicos

Os dados de temperatura ao longo do comprimento da lingoteira durante a solidificação das ligas investigadas são apresentados na Figura 4-1. Cada curva no gráfico corresponde a um termopar posicionado a uma distância específica da base refrigerada. As linhas tracejadas indicam as temperaturas liquidus ($\dot{T}_L$) e eutética (T_{eut}), delimitando o intervalo de solidificação. De maneira geral, observa-se uma queda mais acentuada nas temperaturas nas proximidades da base refrigerada. No entanto, essa taxa de resfriamento diminui à medida que aumenta a distância do termopar em relação à fonte de extração de calor.

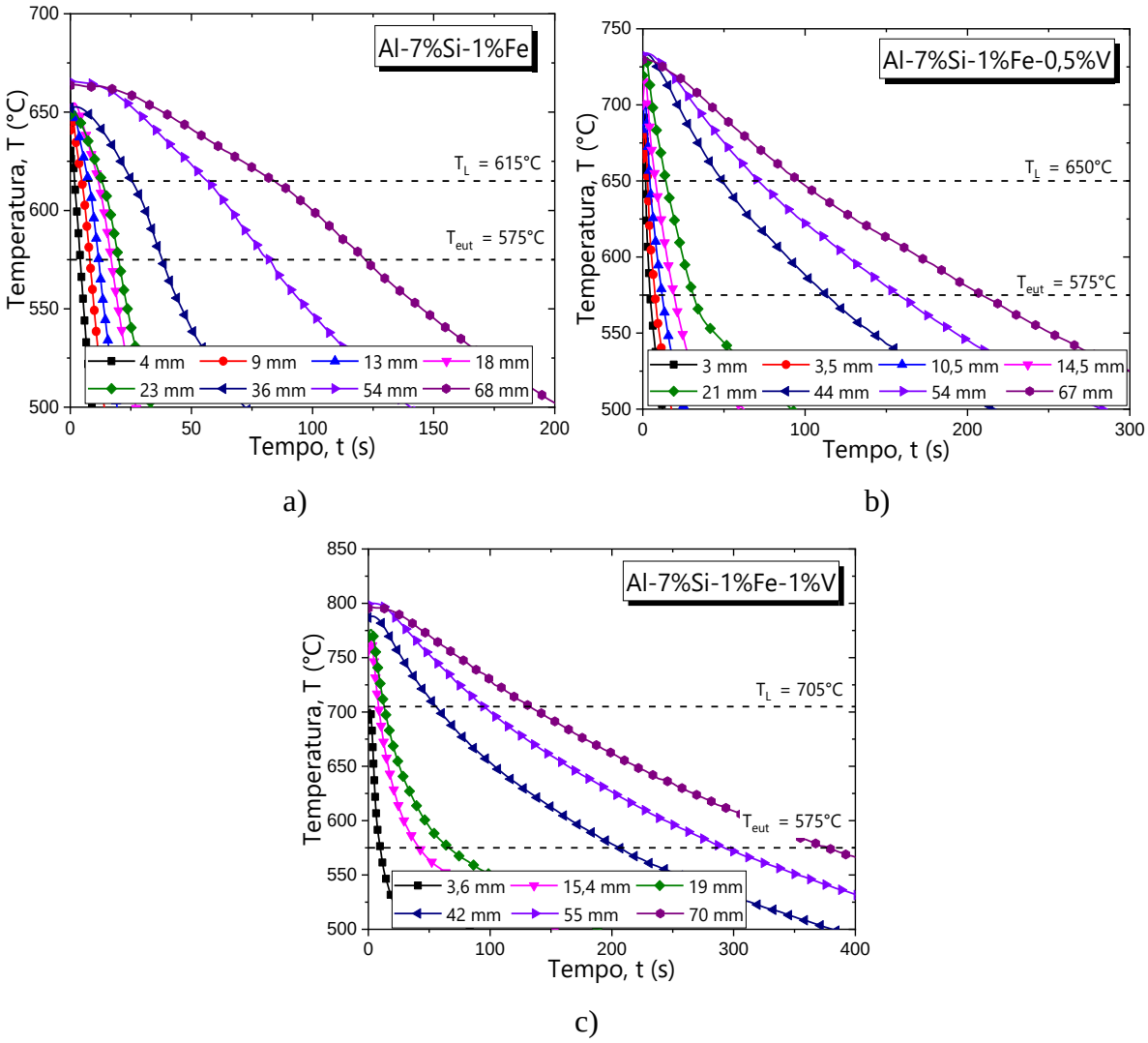


Figura 4-1 – Histórico de temperatura durante a solidificação dos lingotes das ligas a) Al-7%Si-1%Fe, b) Al-7%Si-1%Fe-0,5%V e c) Al-7%Si-1%Fe-1%V

Com base nessas curvas, é possível calcular os parâmetros térmicos da solidificação, como a taxa de resfriamento na temperatura liquidus ($\dot{T}_L$) e a velocidade de deslocamento da isoterma liquidus (V_L). Na literatura, diversos estudos correlacionaram esses parâmetros térmicos com a evolução microestrutural das ligas metálicas analisadas. Por exemplo, Kurz e Fisher (1979) investigaram a influência da V_L na formação microestrutural de ligas eutéticas de diversos sistemas de ligas à base de alumínio, concluindo que diferentes velocidades de solidificação podem resultar em morfologias microestruturais distintas, variando de uma morfologia exclusivamente eutética a uma contendo também a fase primária.

Esta observação é corroborada pela pesquisa realizada por Silva et al. (SILVA et al., 2020), que examinaram uma liga Al-1,5%Co solidificada direcionalmente e identificaram três microestruturas diferentes em função das taxas de resfriamento: dendritas de Al-α + eutético em altas taxas, microconstituinte eutético em taxas intermediárias e agulhas de Al_9Co_2 + eutético em taxas mais baixas.

No caso das ligas investigadas neste trabalho, a T_L marca o início da formação de intermetálicos, os quais compõem no máximo 2% do sólido antes da nucleação da matriz composta pela fase Al-α. Logo, foram calculados os parâmetros térmicos médios, incluindo a taxa média de resfriamento e a velocidade média de deslocamento das isotermas. Dessa forma, considera-se a influência de todas as etapas delineadas na Figura 3-2 na formação da microestrutura, como será detalhado a seguir.

A Figura 4-2 apresenta os perfis dos parâmetros térmicos em relação à distância da base refrigerada. Observa-se que tanto os valores médios quanto os valores na T_L da taxa de resfriamento e da velocidade de deslocamento diminuem à medida que se afastam da base refrigerada. Esse declínio ocorre devido ao aumento da resistência térmica causada pela formação do metal solidificado. À medida que a interface sólido-líquido avança, essa camada aumenta, desacelerando as velocidades e reduzindo as taxas de extração de calor. Conforme evidenciada nos gráficos, a discrepância de valores é mais significativa nas posições próximas da base refrigerada. Em contrapartida, os parâmetros seguem um padrão quase constante em posições mais afastadas. Portanto, foram ajustadas funções do tipo potência para representar os valores dos parâmetros térmicos em relação à posição do lingote. Com isso, é possível correlacionar as microestruturas formadas nas amostras do lingote com seus respectivos parâmetros térmicos de solidificação.

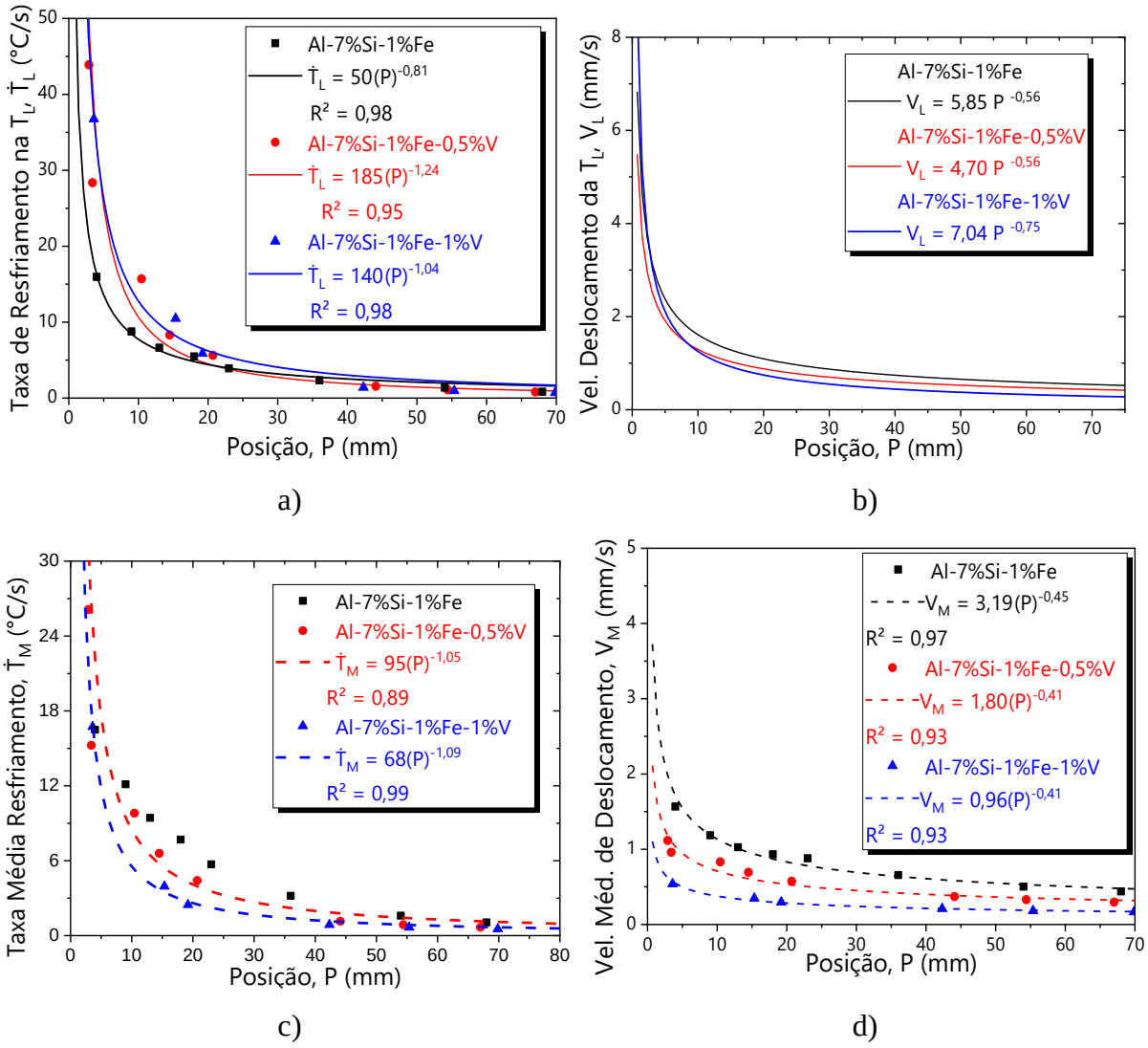


Figura 4-2 – Parâmetros térmicos em função da posição: a) taxa de resfriamento na T_L; b) velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*; c) taxa média de resfriamento durante a solidificação; e d) velocidade média das isotermas durante a solidificação.

À medida que a quantidade de vanádio aumenta, observa-se um crescimento no perfil de $\dot{T}_L$. É importante destacar que esse aumento na $\dot{T}_L$ ocorre devido à adição de vanádio, que leva à formação de compostos intermetálicos antes da fase Al-α, conforme mencionado anteriormente. No entanto, como também mencionado previamente, a proporção de sólidos resultantes desses intermetálicos é, no máximo, de 2%. Portanto, o aumento progressivo do teor de vanádio amplia a faixa de intervalo de solidificação.

Por outro lado, nota-se que a adição de vanádio causa uma relação inversa nos perfis de $\dot{T}_M$. Apesar de as ligas Al-7%Si-1%Fe e Al-7%Si-1%Fe-0,5%V apresentarem o mesmo perfil, a liga Al-7%Si-1%Fe-0,5%V revela alguns pontos com taxas mais baixas do que a liga Al-

7%Si-1%Fe entre as posições de 10 a 40 mm. Além disso, a liga Al-7%Si-1%Fe-1%V exibe um perfil de $\dot{T}_M$ mais baixo. Esse resultado está em conformidade com a pesquisa conduzida por Qin et al. (QIN et al., 2021), que demonstra que a adição de V tem um impacto negativo na condutibilidade térmica de ligas do sistema Al-Si.

4.3 Análise de Morfologia Microestrutural das Fases

A Figura 4-3 apresenta a composição química das ligas investigadas em diferentes posições (5, 30 e 70 mm), determinada por meio da técnica de Fluorescência de Raios-X (FRX). observa-se que as composições registradas neste trabalho são semelhantes entre as diferentes posições para cada liga analisada. Isso sugere a ausência de segregação de soluto/solvente e, consequentemente, a inexistência de efeitos convectivos durante a solidificação ascendente. Esse resultado era esperado, pois estudos anteriores, como o de Peres et al (2004), não identificaram segregação significativa em ligas do sistema Al-Si solidificadas direcionalmente. É válido ressaltar que a técnica de FRX fornece apenas a análise da macrosegregação, enquanto a análise por Difratometria de Raios-X (DRX) permite a validação das fases presentes no material. Portanto, foram realizadas análises de DRX para confirmar as fases previstas nos diagramas da Figura 3-2.

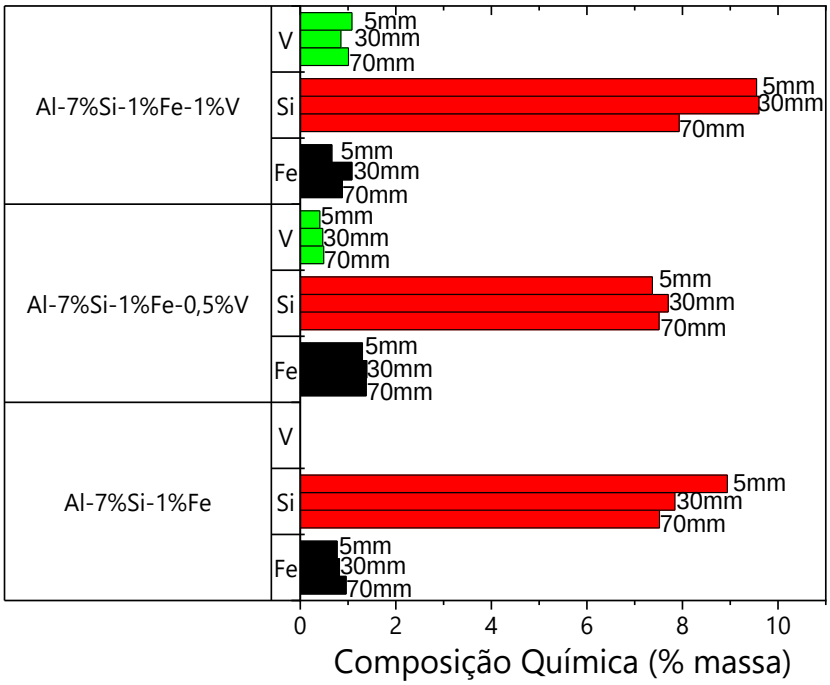


Figura 4-3 – Composição de amostras obtidas em posições distintas dos lingotes das LigasAl-7%Si-1%Fe, Al-7%Si-1%Fe-0,5%V e Al-7%Si-1%Fe-1%V solidificadas direcionalmente

Os difratogramas de Raios-X das posições 5, 30 e 70 mm das ligas investigadas neste estudo são mostrados na Figura 4-4. Observa-se que os picos principais correspondem às fases de Al-α e (Si) para as três ligas, identificadas pelos elementos Al e Si, respectivamente. A presença da fase β-AlFeSi é representada pelo intermetálico $Al_9Fe_2Si_2$, o qual é observada nas ligas Al-7%Si-1%Fe e Al-7%Si-1%Fe-0,5%V. Já a fase α-AlSiFeV é identificada pelo intermetálico $Al_{13}(Fe,V)_3Si$, presente nas ligas Al-7%Si-1%Fe-0,5%V e Al-7%Si-1%Fe-1%V. A fase β-AlFeSi não aparece no difratograma da liga Al-7%Si-1%Fe-1%V e é menos intensa na liga Al-7%Si-1%Fe-0,5%V em comparação com a liga Al-7%Si-1%Fe. Logo, isso é uma evidência de que a adição de V influenciou na formação da fase β-AlFeSi. Entretanto, essa fase pode estar presente em pequenas quantidades, apesar de não ser evidente no difratograma. Por isso, foram conduzidas análises em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) equipado com Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) para validar a presença das fases nos difratogramas e para determinar as morfologias das fases.

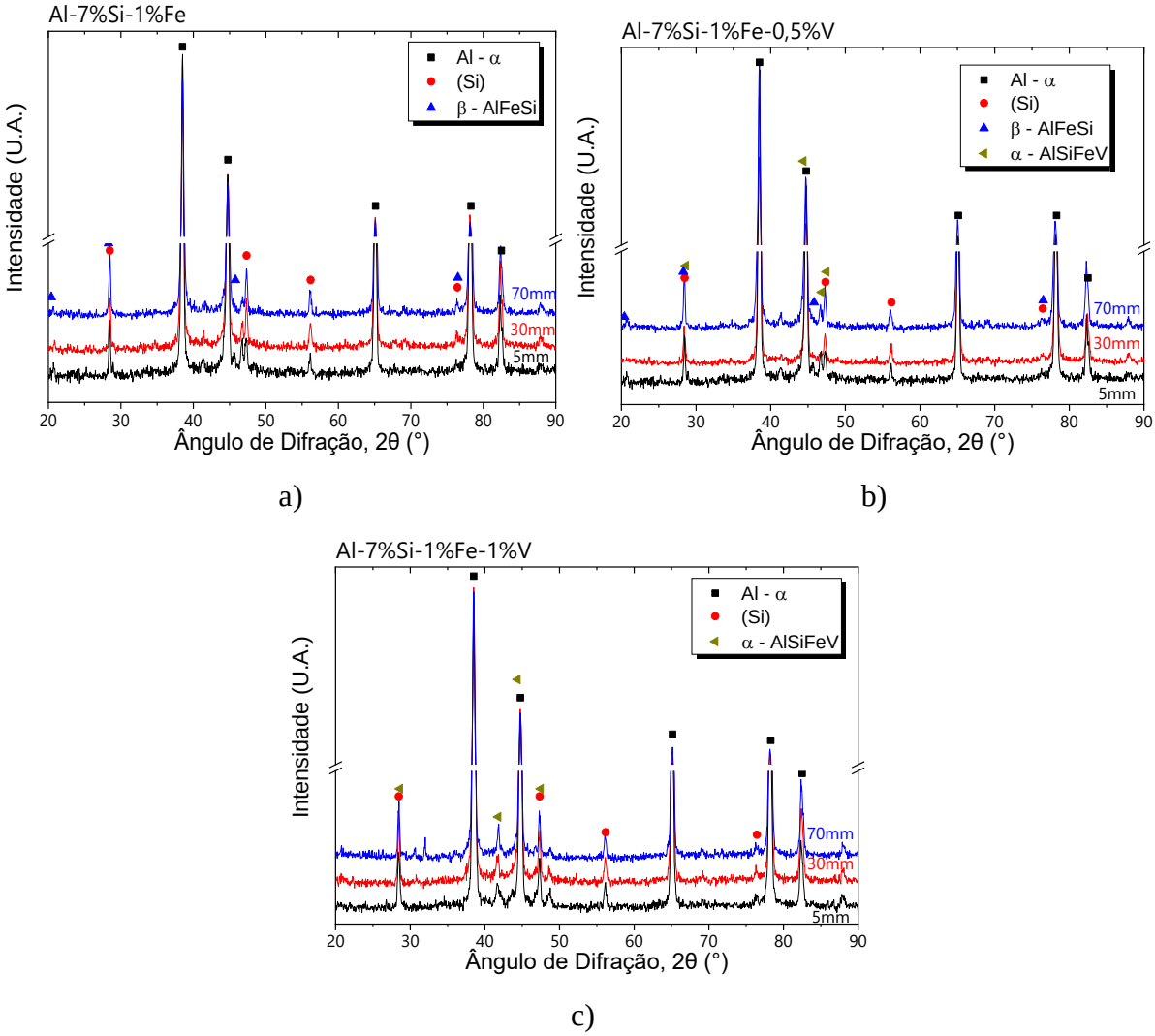


Figura 4-4 – Difratogramas obtidos de amostras adquiridas em diferentes posições das ligas a) Al-7%Si-1%Fe, b) Al-7%Si-1%Fe-0,5%V e c) Al-7%Si-1%Fe-1%V.

A Figura 4-5 apresenta a microestrutura típica de duas posições da liga Al-7%Si-1%Fe, solidificadas em taxas de resfriamento elevada (Posição 5mm) e baixa (Posição 70mm). Os mapas elementares adquiridos por EDS também estão incluídos na mesma figura. A microestrutura é uniforme em todo o lingote analisado, composta por dendritas da fase Al-α circundadas pelo composto eutético formado pelas fases Al-α, (Si) e β-AlFeSi. As partículas da fase β-AlFeSi exibem uma morfologia acicular, comumente encontrada na forma de agulha ou placa, e são identificadas como Al_5SiFe ou $Al_9Si_2Fe_2$ (DINNIS; TAYLOR; DAHLE, 2005; ZHANG et al., 2012). Quanto às partículas de (Si), sua estrutura é fibrosa em taxas de resfriamento mais elevadas e em formato de escama (indicada por setas na Figura 4.5) em taxas mais lentas. De acordo com Hearn et al (HEARN et al., 2019), o (Si) em formato fibroso

caracteriza-se por partículas finas e arredondadas, enquanto o formato de escama é mais parecido com blocos alongados e não arredondados.

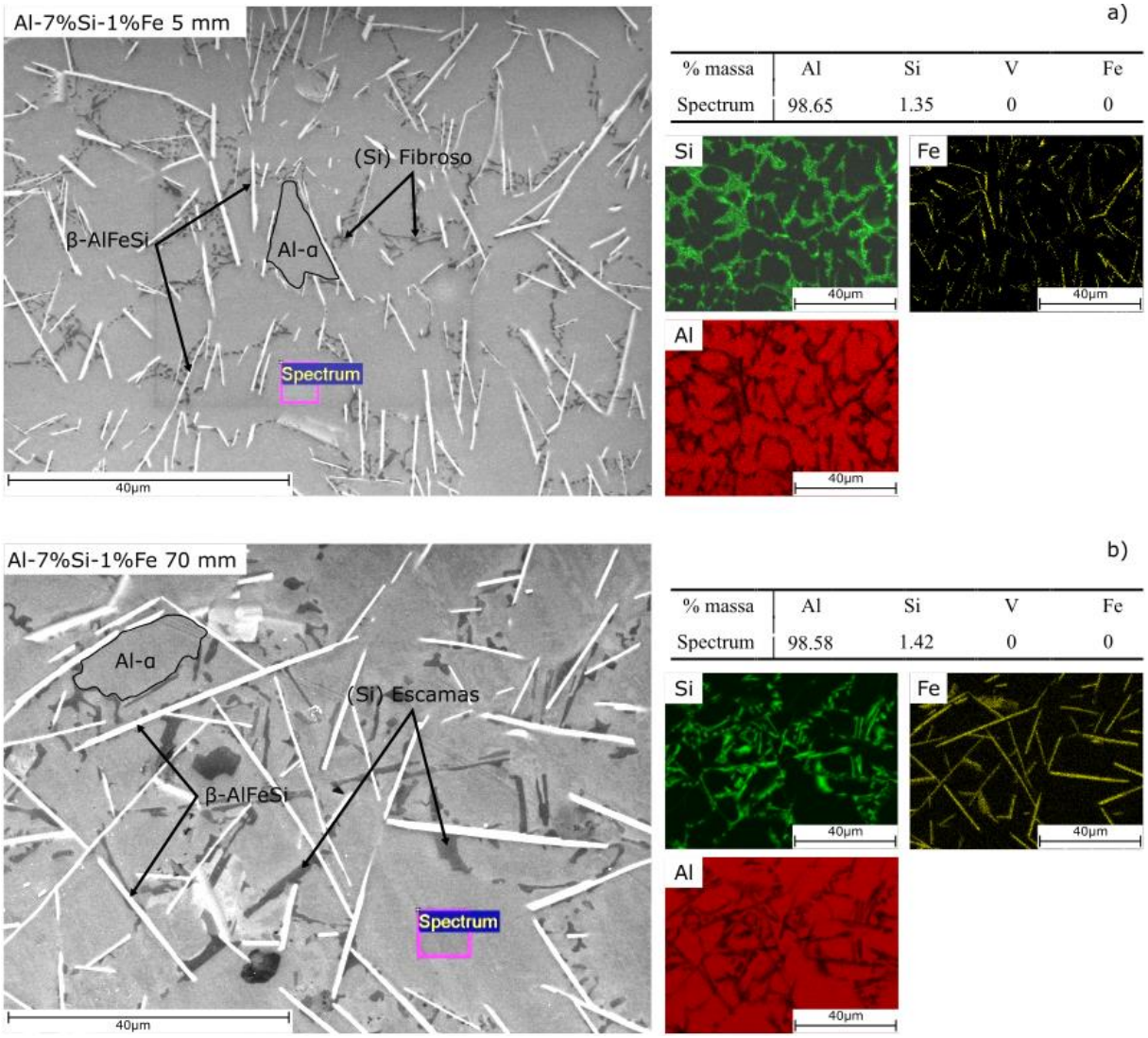


Figura 4-5 – Análise microestrutural através de MEV combinada com EDS em duas amostras distintas da liga Al-7%Si-1%Fe.

As microestruturas características das posições 5 e 70mm da liga Al-7%Si-1%Fe-0,5%V, as quais são solidificadas em distintas taxas de resfriamento, são apresentadas na Figura 4-6, acompanhadas pelo mapa de elementos obtidos por EDS. De maneira geral, a microestrutura formada assemelha-se à da liga Al-7%Si-1%Fe, caracterizada por dendritas circundadas por microconstituinte eutético. A distinção ocorre devido à presença das fases Al_3V e α-AlSiFeV no constituinte eutético, além das que foram observadas na liga Al-7%Si-1%Fe. Enquanto a fase Al_3V exibe uma morfologia em bloco, a fase α-AlSiFeV possui um formato similar à escrita chinesa ou espinha de peixe. Embora a fase Al_3V não seja identificada nas análises de

DRX, devido à sua pequena quantidade, ela é uma fase prevista na composição da microestrutura durante a solidificação, como foi observado na Figura 3-2c e Figura 3-2d. Portanto, a pouca quantidade da fase Al_3V na liga Al-7%Si-1%Fe-0,5%V não é relevante suficiente para influenciar qualquer propriedade significativamente. Vale destacar a presença de 0,3% ao menos em massa de V na matriz dendrítica. Esse fenômeno se deve à capacidade da fase Al-α, em solução sólida, de absorver até 0,56% em massa de V, conforme evidenciado em outras pesquisas (MURRAY; MCALISTER, 1984). Além disso, observou-se que quanto maior foi a taxa de resfriamento, mais vanádio a matriz dendrítica reteve.

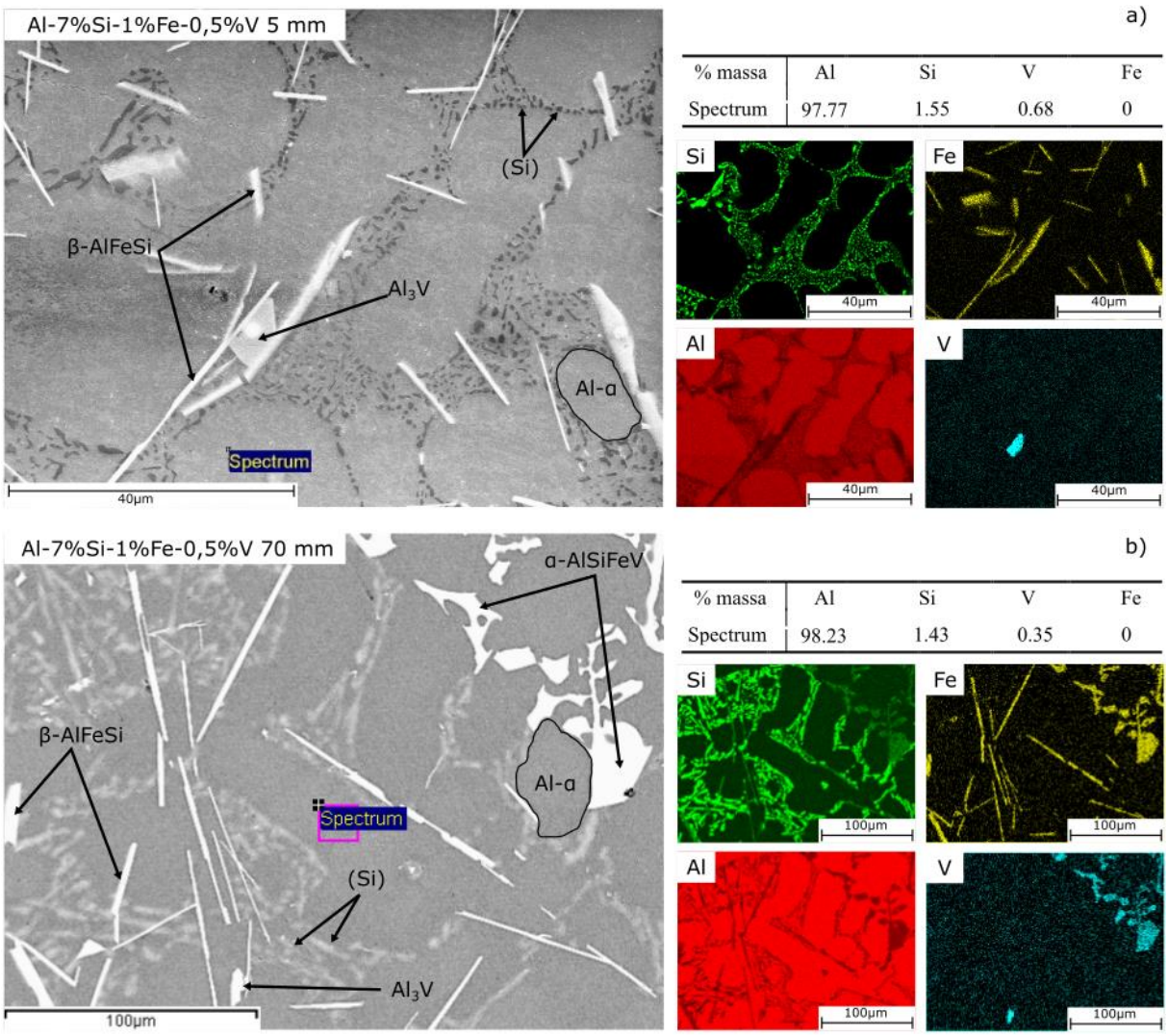


Figura 4-6 – Análise microestrutural através de MEV combinada com EDS em duas amostras distintas da liga Al-7%Si-1%Fe-0,5%V.

A microestrutura resultante da adição de 1% em massa de V à liga Al-7%Si-1%Fe é ilustrada na Figura 4-8, juntamente com os mapas de elementos adquiridos por EDS. A matriz

permanece com morfologia dendrítica, cercada pelo microconstituinte eutético. Foi possível identificar as fases Al-α, (Si), α-AlSiFeV e Al_3V que já eram previstas. Apesar de não ter sido identificada a presença da fase β-AlFeSi no difratograma, observou-se sua formação em regiões eutéticas específicas. Nessas áreas, encontram-se também o intermetálico VSi_2, que possui uma estrutura hexagonal e não está previsto nos diagramas apresentados na Figura 3-2e e Figura 3-2f. Essa fase já foi identificada em outras pesquisas em ligas comerciais de alumínio contendo 1% em massa de V (LIN et al., 2019; QIN et al., 2021). Ademais, a fase β-AlFeSi não foi observada nas condições de resfriamento registradas entre as posições 15mm e 40 mm (Figura 4-7). Isso sugere que há uma faixa de parâmetros térmicos o qual o acréscimo de 1% em massa de V pode suprimir completamente a formação dessa fase. Além disso, assim como observado na liga Al-7%Si-1%Fe-0,5%V, constatou-se que taxas mais altas resultam em maior quantidade de Vanádio na matriz dendrítica. Isso significa que em taxas de resfriamento elevadas, não apenas mais vanádio é retido na matriz, mas também há uma tendência à formação da fase VSi_2, que não é prevista na solidificação em equilíbrio. Esse fenômeno, por sua vez, resulta na nucleação da fase β-AlFeSi, em decorrência da diminuição do teor de vanádio na região. Além disso, observou-se que a fase Al_3V, formada em baixas taxas, não se dissolveu para dar origem às fases α-AlSiFeV e β-AlFeSi, conforme previsto na Figura 3-2e e Figura 3-2f. Pelo contrário, ela atuou como agente de nucleação para a fase α-AlSiFeV, envolvendo a fase Al_3V.

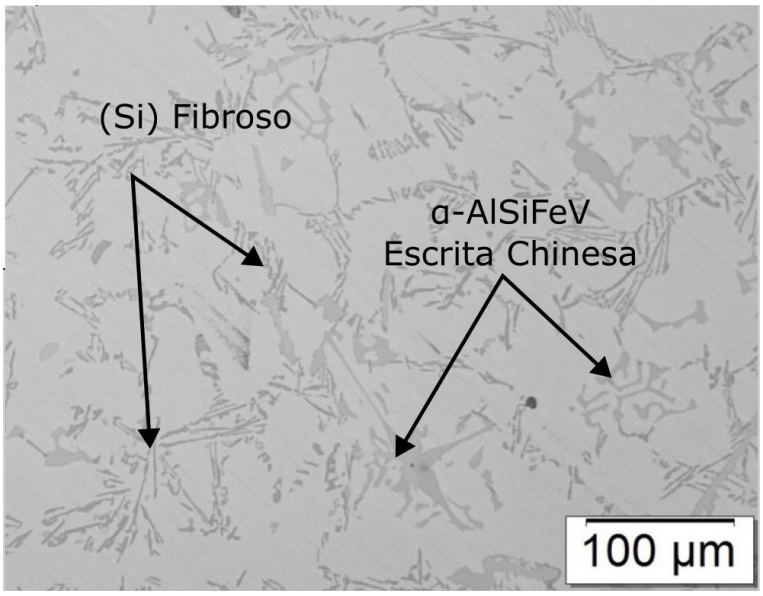


Figura 4-7 – Microestrutura típica da posição 30mm da liga Al-7%Si-1%Fe-1%V contados a partir da base refrigerada.

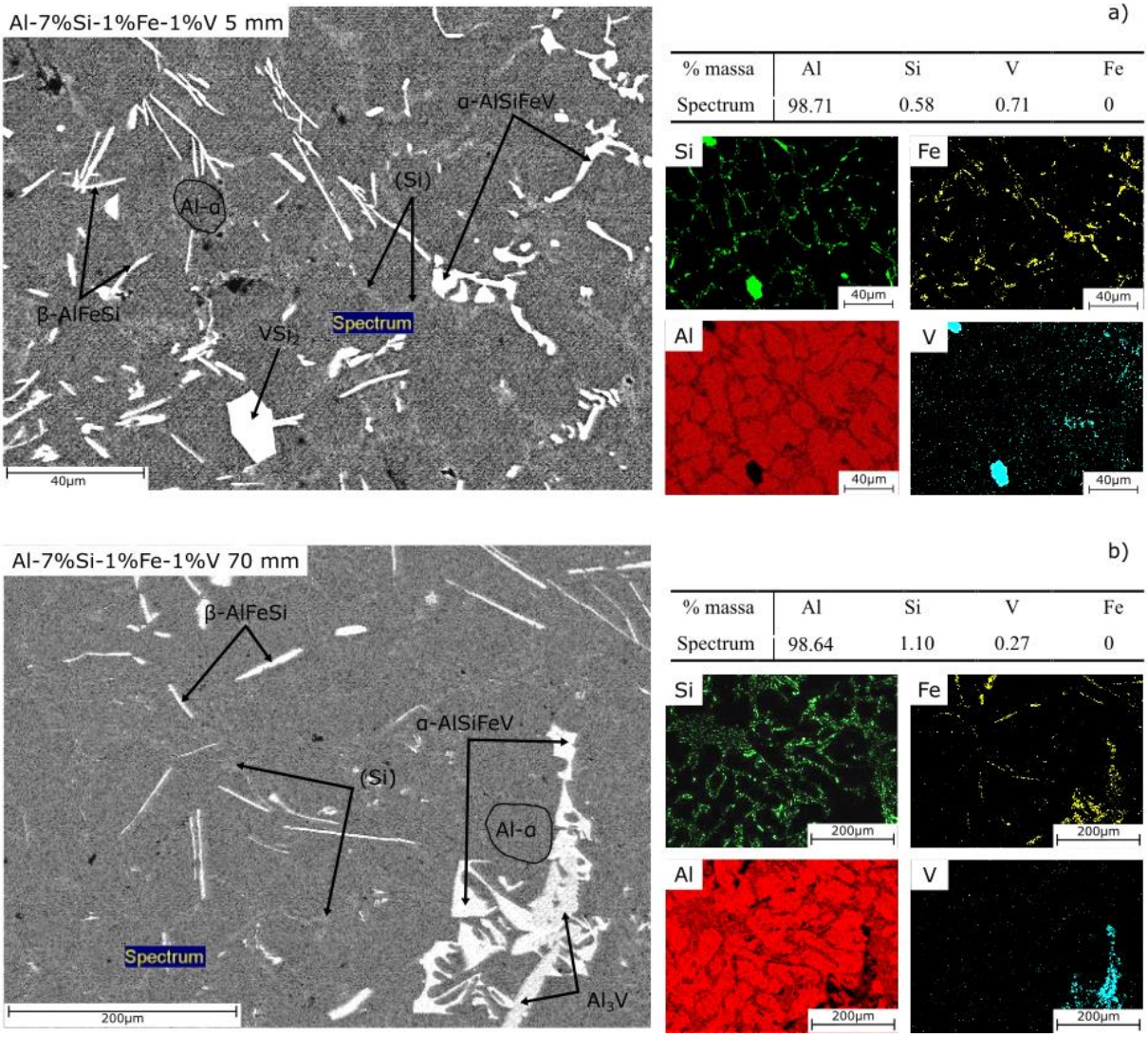


Figura 4-8 – Análise microestrutural através de MEV combinada com EDS em duas amostras distintas da liga Al-7%Si-1%Fe-1%V. .

Vale destacar que o vanádio (V) possui uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado. Portanto, atribuída ao seu raio atômico semelhante ao do Fe (MAHTA et al., 2005), é plausível sugerir que a estabilidade da fase α-AlSiFeV resulta da substituição do Fe pelo V na fase α-AlFeSi, um fenômeno análogo ao que foi observado com o Mn em intermetálicos ricos em Fe (HO; PEHLKE, 1985). Ao examinar diversas ligas do sistema Al-Si-Fe-Mn solidificadas em diferentes taxas de resfriamento, Becker et al (LIN et al., 2019) notaram que uma determinada concentração de Mn combinada com uma taxa de resfriamento específica pode inibir a formação de intermetálicos em forma de agulha/placa, dando lugar à fase αc-$Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$, que nucleia com morfologia de escrita chinesa. Isso sugere que a formação da fase α-AlSiFeV pode, da mesma forma, suprimir a fase β-AlFeSi com morfologia acicular. No entanto, em taxas

de resfriamento elevadas, não houve condições para que o V suprimisse completamente a fase β-AlFeSi, tanto na liga Al-7%Si-1%Fe-0,5%V quanto na Al-7%Si-1%Fe-1%V. Isso se deve, em parte, à absorção de parte do V pela fase Al-α presente na liga. Além disso, as altas taxas de resfriamento promoveram a formação de fases ricas em V, como Al_3V e VSi_2.

4.4 Relações de Crescimento Microestrutural em Função dos Parâmetros Térmicos

As imagens microestruturais de três posições representativas do lingote das ligas examinadas neste estudo são apresentadas nas Figura 4-9, Figura 4-10 e Figura 4-11. A matriz, composta pela fase Al-α, mantém sua configuração dendrítica ao longo de todo o comprimento do lingote das três ligas. É relevante destacar que a pesquisa conduzida por Meza et al. (2013) revelou a presença de células regulares na liga A-1%Fe em amostras observadas transversalmente à direção de crescimento. No entanto, o fenômeno do crescimento dendrítico é comumente observado em ligas à base de Al, como o estudo realizado por Perez et al (2004), que documentou o crescimento dendrítico em lingotes solidificados direcionalmente de ligas hipoeutéticas do sistema Al-Si. Portanto, o crescimento da matriz das ligas investigadas foi regido pelo mesmo fenômeno observado em ligas do sistema Al-Si. Além disso, nota-se um aumento no tamanho das dendritas à medida que se afastam da base refrigerada, resultado do processo de solidificação e da consequente redução nos valores dos parâmetros térmicos. Essa variação na escala da microestrutura permite a correlação com os parâmetros térmicos subjacentes, conforme será discutido a seguir. Os parâmetros microestruturais analisados foram os espaçamentos dendríticos primários e secundários, além da medição do comprimento da fase β-AlFeSi.

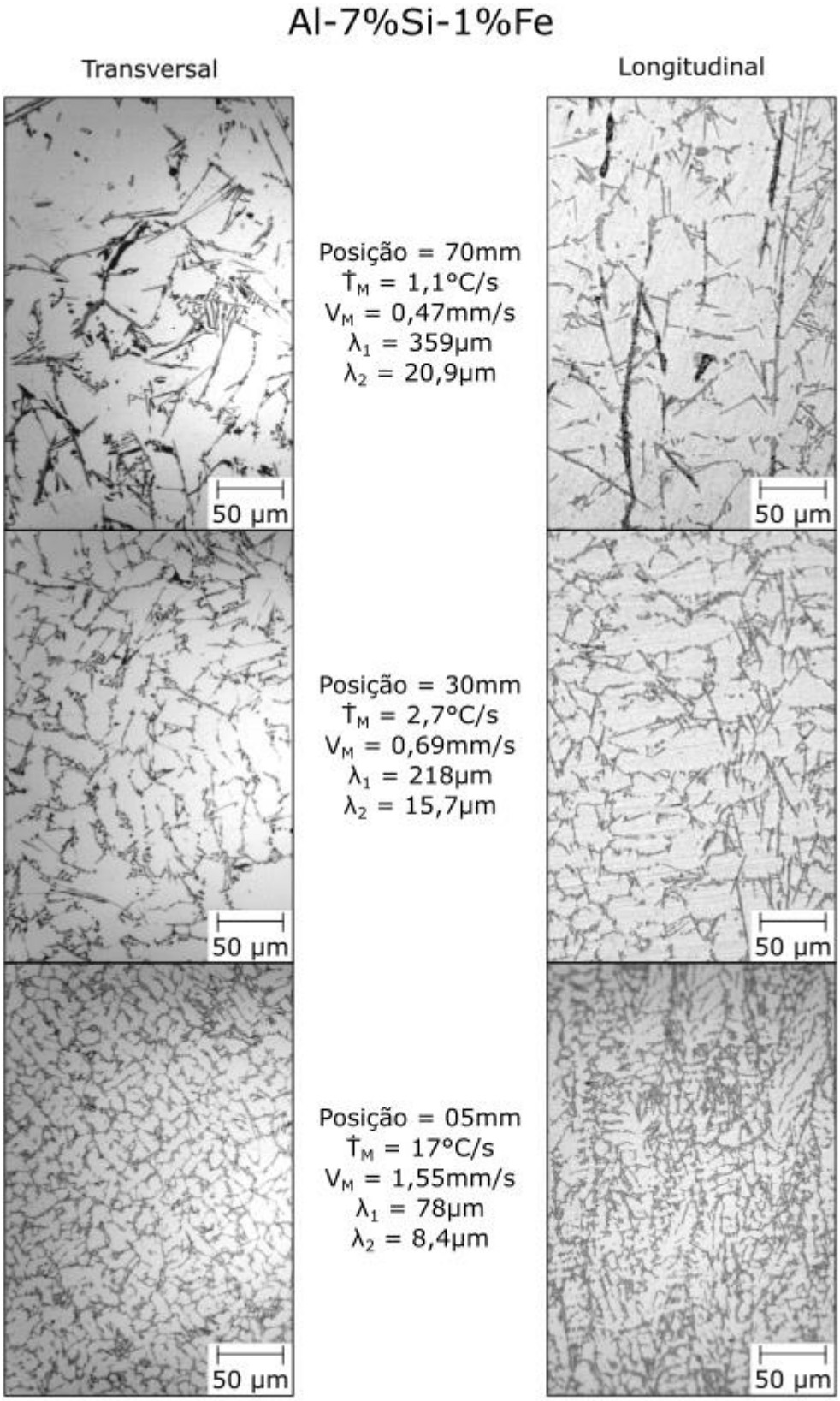


Figura 4-9 – Imagens de microestruturas das amostras obtidas nas posições 5, 30 e 70 mm de distância da base refrigerada da liga Al-7%Si-1%Fe.

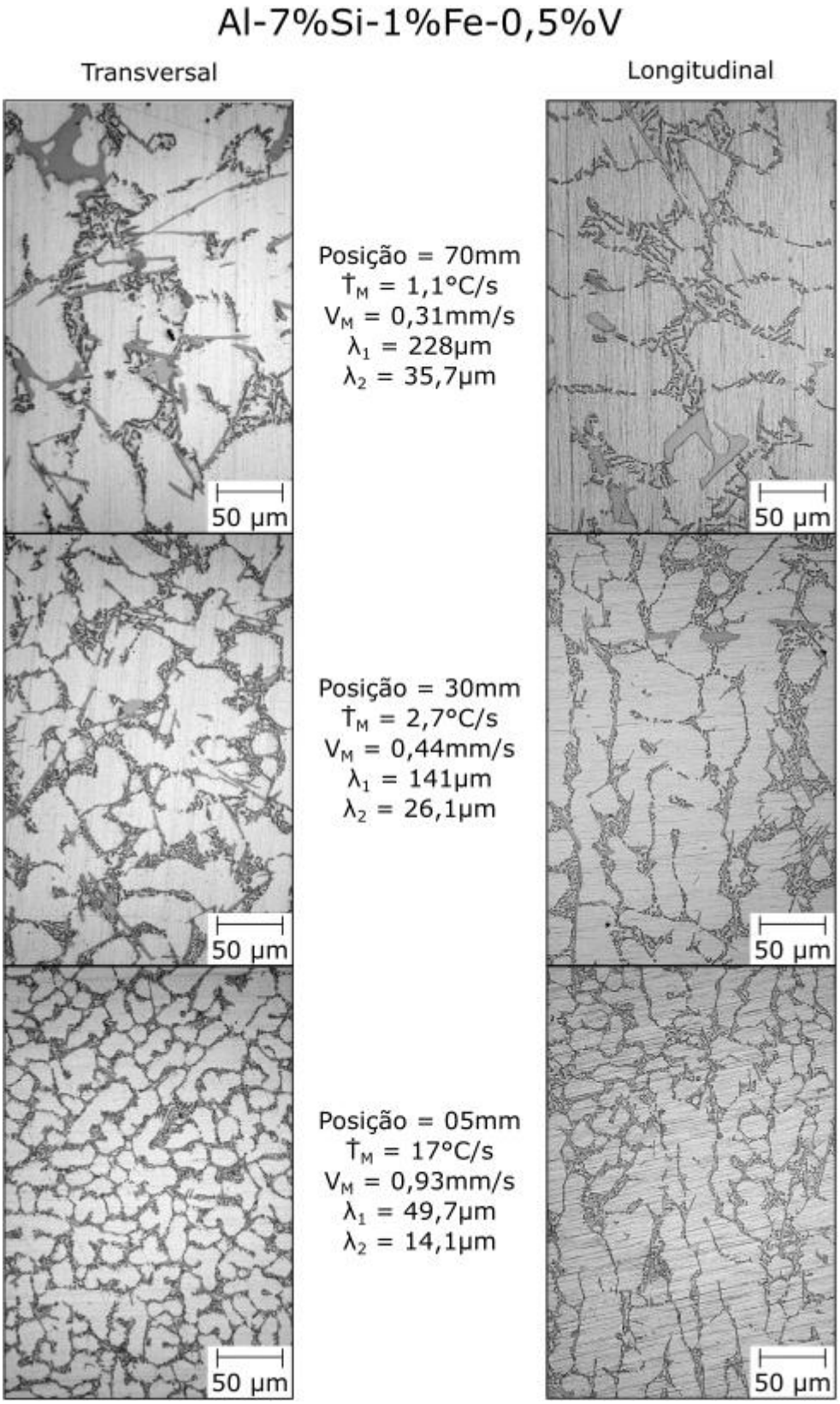


Figura 4-10 – Imagens de microestruturas das amostras obtidas nas posições 5, 30 e 70 mm de distância da base refrigerada da liga Al-7%Si-1%Fe-0,5%V.

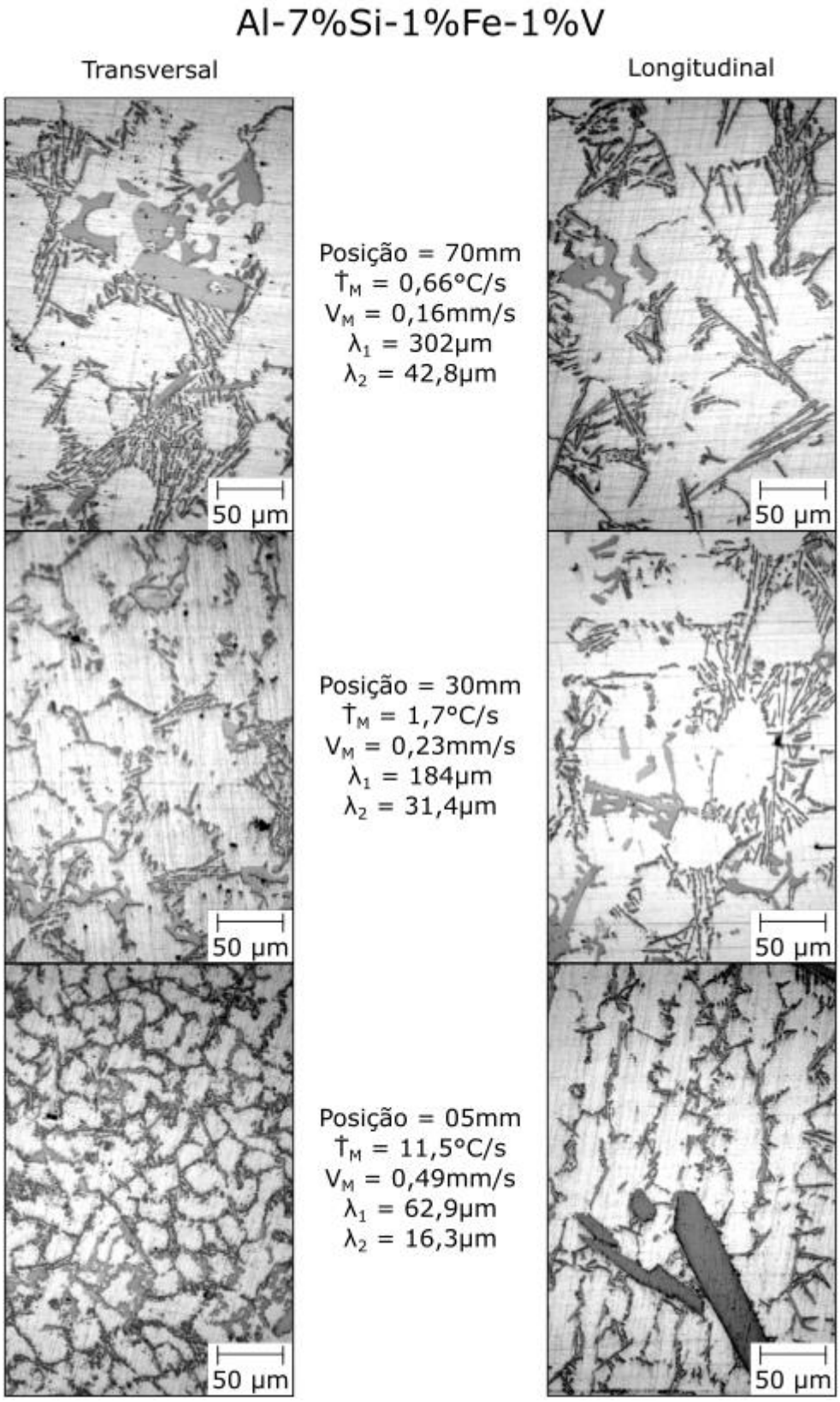


Figura 4-11 – Imagens de microestruturas das amostras obtidas nas posições 5, 30 e 70 mm de distância da base refrigerada da liga Al-7%Si-1%Fe-1%V.

A Figura 4-12 apresenta as medições do espaçamento dendrítico primário (λ_1) em relação às taxas de resfriamento ($\dot{T}_L$ e $\dot{T}_M$) e velocidades de deslocamento (V_L e V_M). Observa-se que uma regressão não linear do tipo potência ($f(x) = A*x^B$) foi ajustada aos dados, com expoentes de -0,55 para $\dot{T}_L$ e $\dot{T}_M$ e -1,1 para V_L e V_M. Esses expoentes coincidem com os utilizados em leis de crescimento propostas em diversas pesquisas sobre ligas à base de Al (BRITO et al., 2015; DUARTE et al., 2016; SILVA et al., 2022). As equações empíricas geradas com esses expoentes explicam mais de 80% da variância da função ($R^2 > 0,9$), um valor similar ao encontrado em outras investigações (DA SILVA et al., 2020; SILVA et al., 2022). Curiosamente, para as ligas Al-7%Si-1%Fe e Al-7%Si-1%Fe-0,5%V, a mesma equação se aplica tanto para $\dot{T}_L$ quanto para $\dot{T}_M$ (Figura 4-12a e Figura 4-12b) indicando que não há diferença na correlação de λ_1 com essas variáveis. Já para a liga Al-7%Si-1%Fe-1%V, o coeficiente da equação com $\dot{T}_M$ é apenas 60% do valor do coeficiente com $\dot{T}_L$. Isso indica que a nucleação da matriz α-Al é mais sensível a variação de $\dot{T}_M$. Portanto, as análises foram realizadas considerando $\dot{T}_M$, pois essa variável representa melhor a influência de cada transformação de fase na formação de λ_1.

Perez et al. (2004) investigaram a liga Al-7%Si e propuseram uma relação de tipo potência entre λ_1 e $\dot{T}_L$, com um coeficiente e um expoente de 220 e -0,55, respectivamente. A equação desenvolvida neste estudo para a liga Al-7%Si-1%Fe apresenta um coeficiente de 375 (Figura 4-12a), indicando que a presença de Fe levou ao aumento de λ_1. Com a inclusão de 0,5% de V, o coeficiente diminuiu de 375 para 225, evidenciando uma redução em λ_1 em relação a liga Al-7%Si-1%Fe. No entanto, com a adição de 1% de V, a diminuição do coeficiente foi menor, passando de 375 para 280. Isso sugere que quanto maior a concentração de V na liga Al-7%Si-1%Fe, menor será o efeito de refino causado pelo V. Quando comparado λ_1 com V_L, observou-se o mesmo padrão encontrado na relação entre λ_1 e $\dot{T}_M$. Por outro lado, na comparação entre λ_1 e V_M, os coeficientes diminuíram conforme a quantidade de V na liga, indicando que λ_1 se torna mais sensível às variações de V_M à medida que o vanádio é adicionado.

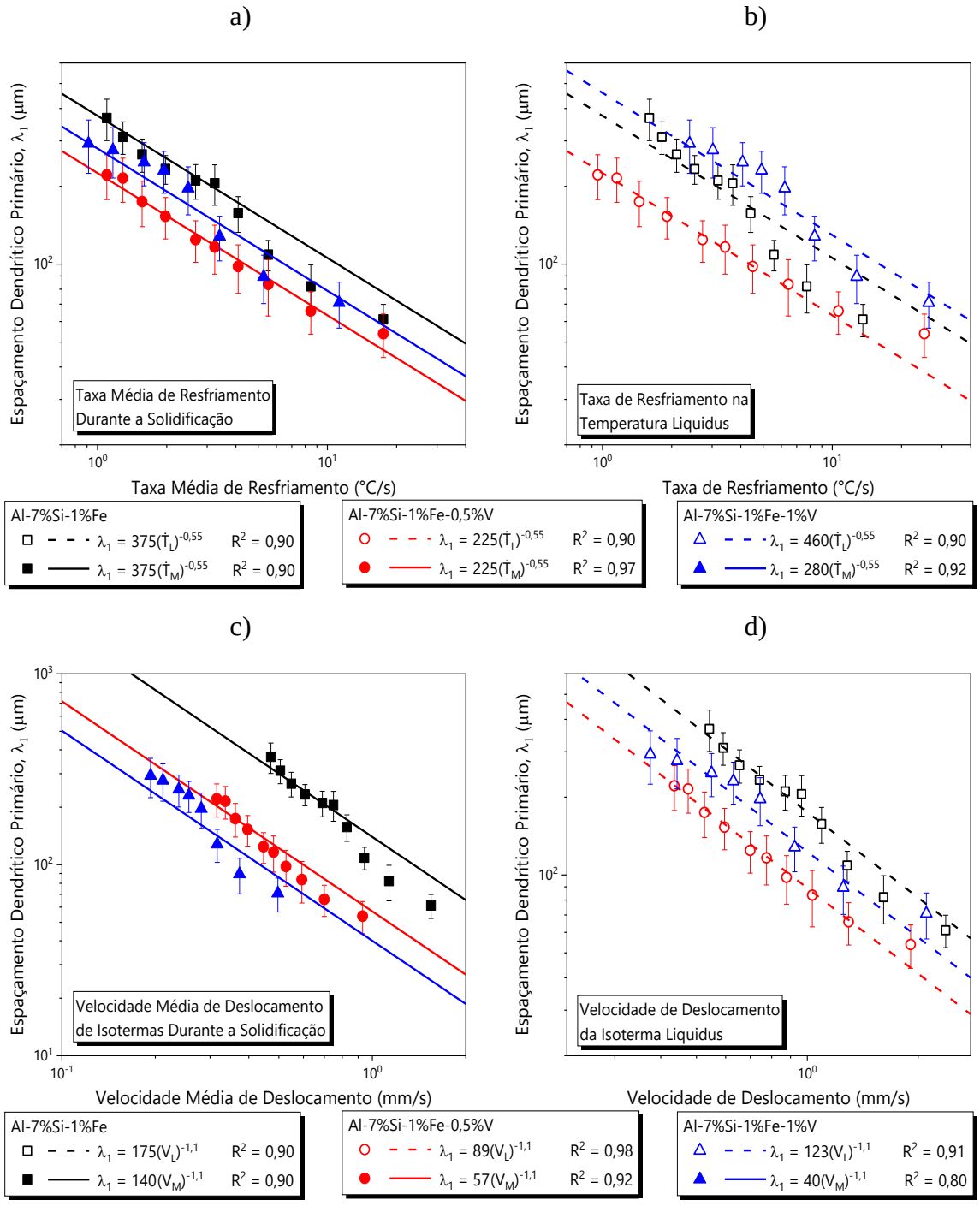


Figura 4-12 – Espaçamento dendrítico primário em função de a) $\dot{T}_M$, b) $\dot{T}_L$ c) V_L e d) V_M

A Figura 4-13 apresenta a relação entre o espaçamento dendrítico secundário (λ_2) e os parâmetros térmicos. Assim como observado nas correlações de λ_1, ajustes de regressão do tipo potência foram realizados. Os expoentes da função ajustada foram de 0,33 para as taxas de resfriamento ($\dot{T}_L$ e $\dot{T}_M$) e 0,66 para as velocidades de deslocamento (V_L e V_M), valores também

propostos em estudos anteriores (DA SILVA et al., 2020; SILVA et al., 2022). Dessa forma, as equações desenvolvidas neste estudo explicam mais de 82% da variância da função ($R^2 > 0,82$).

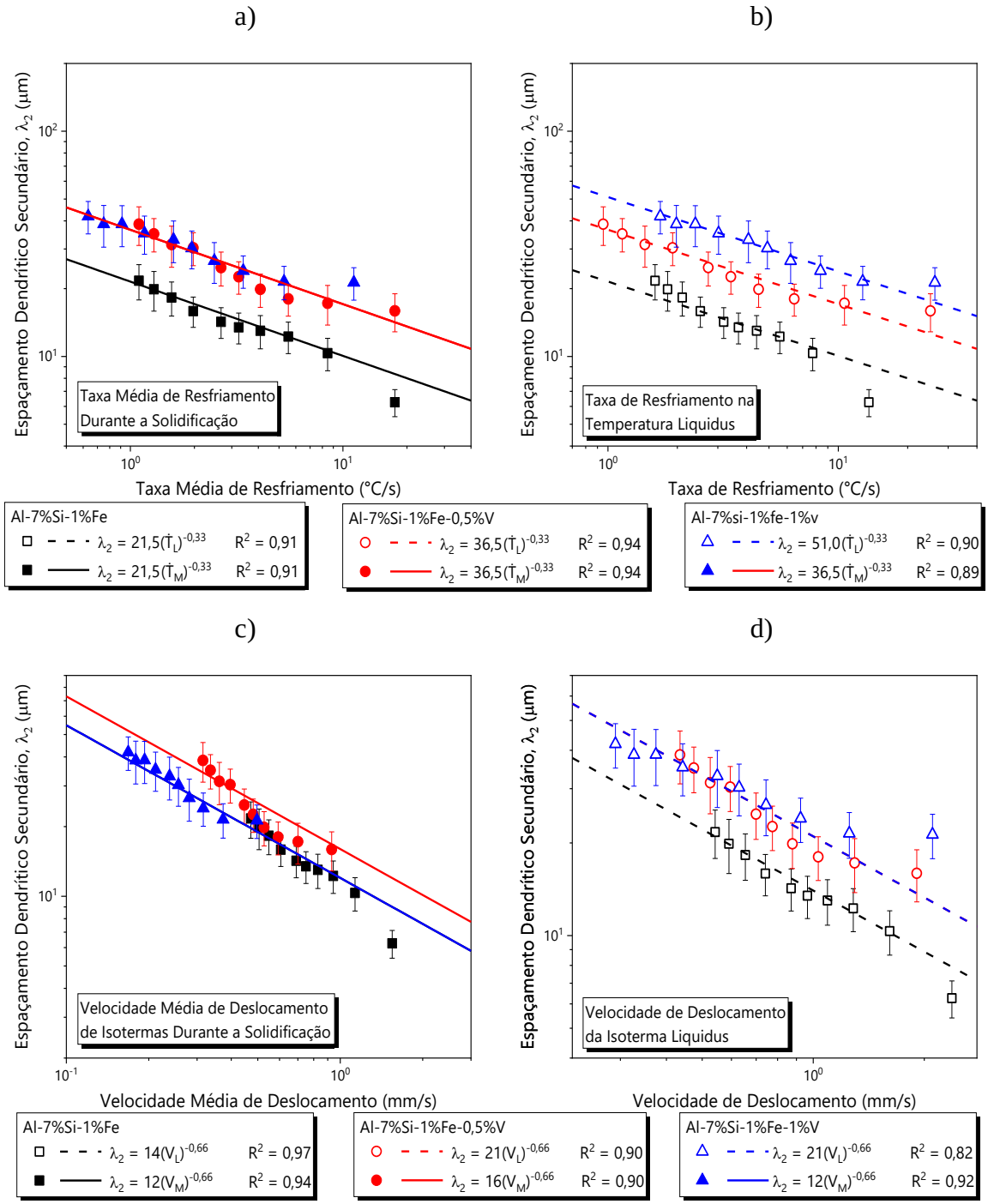


Figura 4-13 – Espaçamento dendrítico secundário em função de a) $\dot{T}_M$, b) $\dot{T}_L$ c) V_L e d) V_M

Assim como nas análises de λ_1 para as ligas Al-7%Si-1%Fe e Al-7%Si-1%Fe-0,5%V, uma única função foi proposta tanto para $\dot{T}_L$ quanto para $\dot{T}_M$ para cada liga (Figura 4-13a e Figura 4-13b). Em relação aos coeficientes, observou-se que a liga Al-7%Si-1%Fe apresentou

o menor valor. Além disso, uma única correlação com $\dot{T}_M$ foi identificada para as ligas Al-7%Si-1%Fe-0,5%V e Al-7%Si-1%Fe-1%V (Figura 4-13a), indicando que, independentemente da quantidade, o V contribuiu para um aumento de aproximadamente 73% nos espaçamentos entre os braços secundários.

No que diz respeito às velocidades de deslocamento, é interessante notar que a mesma função foi proposta tanto para as ligas Al-7%Si-1%Fe-0,5%V quanto para Al-7%Si-1%Fe-1%V, quando correlacionadas com V_L (Figura 4-13d). Da mesma forma, a mesma função foi aplicada às ligas Al-7%Si-1%Fe e Al-7%Si-1%Fe-1%V ao correlacioná-las com V_M (Figura 4-13c). Portanto, a quantidade de V na liga afeta o λ_2, dependendo da variável de velocidade de deslocamento utilizada. Contudo, V_M foi a variável considerada nas discussões a seguir por retratar melhor a formação dos braços secundários, como mencionado no capítulo 3.

Peres et al. (2004) também propuseram uma correlação de λ_2 em relação a V_L para a liga Al-7%Si. λ_2 é associado a uma função do tipo potência, com um coeficiente de 26 e um expoente de -0,66. Contrário ao que foi observado nas correlações de λ_1, a adição de 1% em massa de Fe nas ligas Al-7%Si resulta na diminuição de λ_2 (Figura 4-13c e Figura 4-13d). Por outro lado, independentemente da quantidade, a inclusão de V na liga Al-7%Si-1%Fe promove um aumento em λ_2, embora esse aumento seja menor do que na liga binária Al-7%Si.

A Figura 4-14 mostra o comprimento da fase β-AlFeSi correlacionado com as taxas de resfriamento e velocidade de deslocamento. É importante destacar que a formação da fase β-AlFeSi foi prevista para ocorrer somente após a nucleação da matriz. Observou-se, portanto, que, assim como λ_1 e λ_2, o comprimento da fase variou de acordo com os parâmetros térmicos. Foram propostas funções para correlacionar o comprimento da fase com $\dot{T}_M$ e V_M.

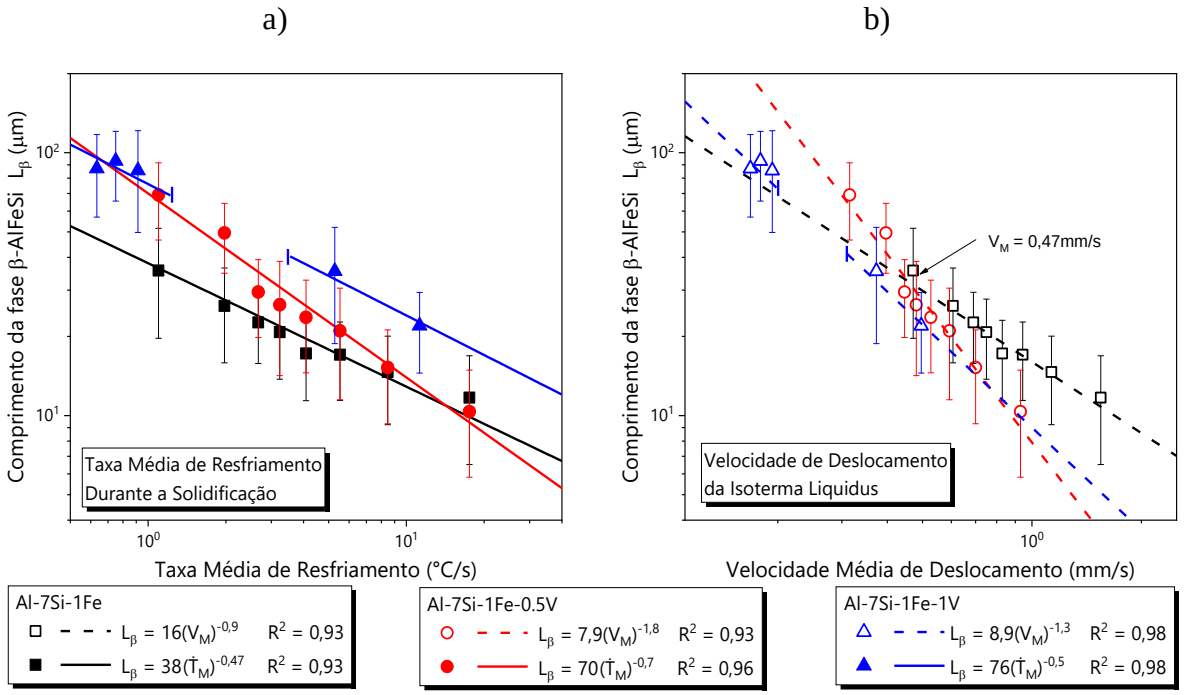


Figura 4-14 – Comprimento da fase β-AlFeSi em função de a)$\dot{T}_M$ e b) V_M

Como pode ser observado nos gráficos, independentemente do parâmetro térmico analisado, a inclinação das retas das três ligas segue o mesmo padrão: a liga Al-7%Si-1%Fe é a que possui o menor expoente, enquanto a liga Al-7%Si-1%Fe-0,5%V exibiu o maior expoente e a liga Al-7%Si-1%Fe-1%V apresentou um expoente entre as outras duas ligas. Isso demonstra que o acréscimo de V torna a formação de β-AlFeSi na liga mais sensível a variação dos parâmetros térmicos, no entanto essa sensibilidade tende a diminuir com maiores quantidades de V.

Além disso, quando adicionado 0,5% em massa de V, velocidades de deslocamento V_M superiores a 0,47 mm/s resultaram em comprimentos menores da fase β-AlFeSi (Figura 4-14b). Esse valor diminui para 0,26 mm/s quando 1% em massa de V é adicionado. É importante destacar que o intermetálico β-AlFeSi não foi observado em uma faixa que entre a posição 15 a 40 mm de distância da base refrigerada da liga Al-7%Si-1%Fe-1%V (que corresponde a faixa de velocidade entre 0,32 e 0,21 mm/s). Além disso, os comprimentos em outras posições só puderam ser medidos devido à presença dessa fase em regiões específicas.

4.5 Relações das Propriedades mecânicas em Função dos Parâmetros Microestruturais

Os ensaios de dureza foram conduzidos no mesmo plano das análises das microestruturas vistas transversalmente, o qual corresponde ao plano de medição da distância entre os braços dendríticos primários, conforme ilustrado na Figura 3-8. Portanto, esses ensaios foram correlacionados com os respectivos valores de λ_1 das três ligas investigadas neste estudo, evidenciado na Figura 4-15. Notou-se que não há uma variação significativa de dureza relacionada à microestrutura em todas as ligas. Esse comportamento também foi observado em ligas do sistema Al-7%Si-X%Zn investigadas por Kakitani et al. (KAKITANI et al., 2022). Além disso, houve um aumento de 8% na dureza com a adição de 0,5% de V, retornando ao nível da liga sem V com a adição de 1% de V. Portanto, não há uma variação expressiva nos valores de dureza com acréscimo de V.

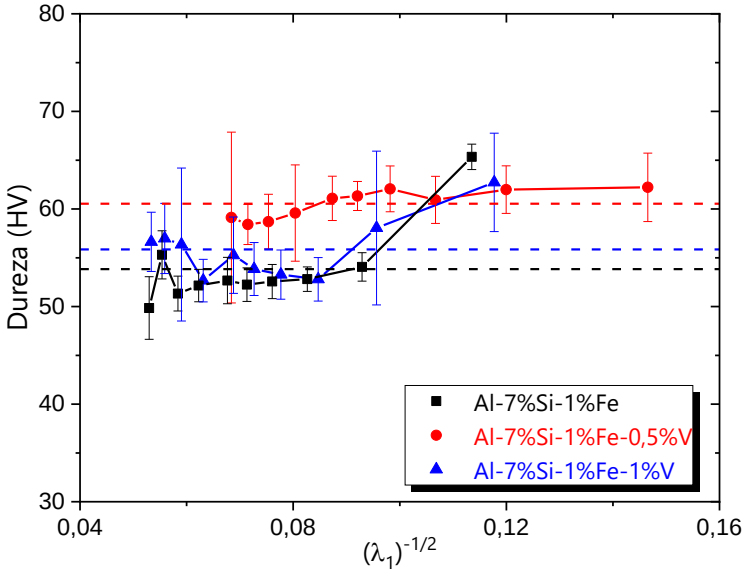
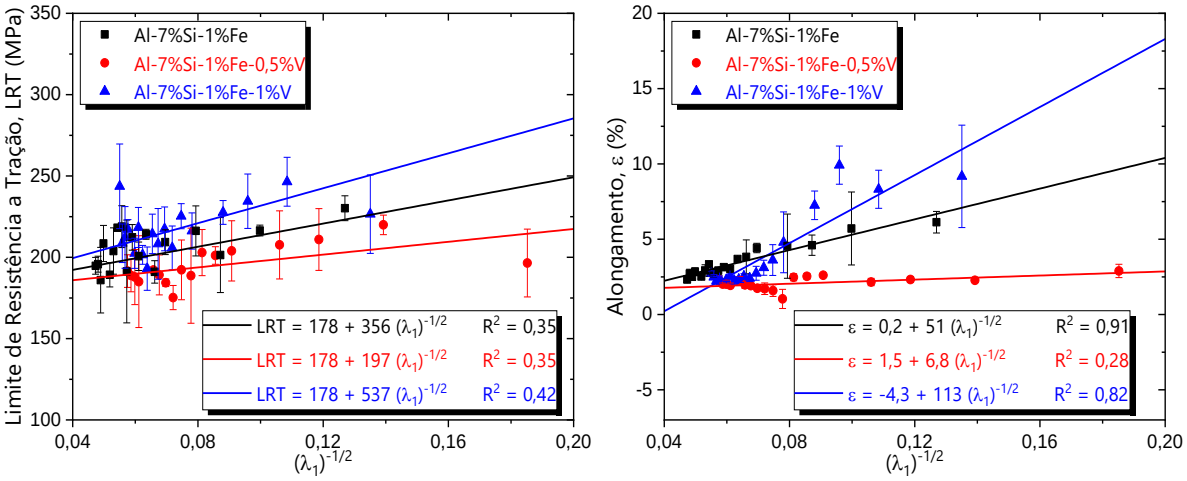


Figura 4-15 – Resultado dos ensaios de dureza correlacionados com o inverso do quadrado do espaçamento dendrítico primário para as três ligas

Conforme a dimensão do CP mostrado na Figura 3-10, as cargas dos ensaios de tração foram submetidas no sentido perpendicular aos de crescimento dos grãos colunares. Sabe-se que quanto mais refinado for o material, maiores são as resistências mecânicas. Hall e Petch (ARMSTRONG, 2014) propuseram que essa relação varia com o inverso do quadrado do tamanho de grãos. Alguns outros trabalhos (BRITO et al., 2016; GOULART et al., 2010) observaram que essa relação também é válida quando se correlaciona com espaçamentos dendríticos. Portanto, a Figura 4-16 mostra as propriedades obtidas através dos ensaios de tração correlacionadas com o inverso do quadrado de λ_1, os quais foram medidos no mesmo plano em que a carga foi aplicada.



a) b)

Figura 4-16 – a) Limite de resistência à tração e b) Alongamento em função do inverso do quadrado do espaçamento dendrítico primário para as três ligas

Em relação ao limite de resistência à tração (LRT), cada liga apresentou uma tendência distinta em resposta ao refinamento da microestrutura. Notavelmente, a liga Al-7%Si-1%Fe-1%V demonstrou a maior variação associada ao refinamento, além de exibir os valores mais elevados de LRT. Por outro lado, a liga Al-7%Si-1%Fe-0,5%V registrou a menor variação com o refinamento, resultando nos menores valores de LRT, inclusive em comparação com a liga Al-7%Si-1%Fe. Em relação ao alongamento, observou-se um padrão semelhante ao do LRT: a liga Al-7%Si-1%Fe-1%V apresentou os maiores valores de alongamento e as maiores variações associadas ao refinamento, seguida pela liga Al-7%Si-1%Fe, enquanto a liga Al-7%Si-1%Fe-0,5%V exibiu os menores valores, tanto em termos de alongamento quanto de variação em resposta ao refinamento da microestrutura.

Esses resultados indicam que a adição de 1% em massa de V na liga Al-7%Si-1%Fe promoveu valores mais altos de LRT e alongamento. Isso se deve não apenas ao reforço da matriz de alumínio, mas também à mudança morfológica na região eutética do material. Enquanto a liga Al-7%Si-1%Fe contém um constituinte eutético interdendrítico rico em intermetálicos da fase β-AlFeSi, (Figura 4-5), a liga Al-7%Si-1%Fe-1%V contém intermetálicos ricos em V, como Al_3V, α-AlSiFeV (Figura 4-8). Elas possuem uma morfologia menos prejudicial que a fase β-AlFeSi. Assim, a adição de 1% em massa de V suprime a formação dessa fase através da formação de fases ricas em V, resultando em um aumento das propriedades mecânicas. Por outro lado, o acréscimo de 0,5% em massa de V é insuficiente para aumentar as propriedades de tração, resultando em valores inferiores em comparação com

a liga sem V, pois a maior parte do V é retida pela matriz e, portanto, não inibe completamente a formação da fase β-AlFeSi. O aumento inadequado de vanádio não apenas falha em inibir a formação da fase β-AlFeSi, mas também contribui para o aumento dessa fase. Consequentemente, um aumento no tamanho dessa fase está associado a uma redução na resistência mecânica. (QIN et al., 2021)

Esses resultados contrastam com os obtidos por Qin et al. (QIN et al., 2021), os quais indicam que a adição de V até 0,6% em massa em ligas do sistema Al-Si, contaminadas com cerca de 0,7% em massa de Fe, aumenta tanto o LRT quanto o alongamento. No entanto, acréscimos maiores de V resultariam na diminuição dessas propriedades. Por outro lado, Lin et al. (2019) conduziram uma investigação que concluiu que essas propriedades aumentam quando a adição de V atinge até 0,8% em massa para ligas comerciais A356, contaminadas com 1,5% de Fe. Ambas as pesquisas indicam que o V é responsável por reduzir o comprimento da fase β-AlFeSi, além de associar o intermetálico VSi_2 à obtenção de menores valores de propriedades, como LRT e alongamento, em ligas contendo 1% em massa de V

4.6 Análise de Desgaste

A Figura 4-17 ilustra o Coeficiente de Fricção (μ) em relação à distância percorrida pelas diferentes ligas e suas respectivas cargas aplicadas. Observa-se que as variações do coeficiente de fricção entre todas as ligas, escalas microestruturais (P05 e P60) e diferentes cargas seguem um comportamento semelhante. Todas apresentam maiores flutuações no início do ensaio, alcançando valores de μ entre 0,1 a 2 em alguns casos (Figura 4-17). Esse comportamento é atribuído ao efeito da força inicial necessária para vencer a resistência estática (BENABDALLAH, 2007), ou seja, o tempo requerido para que a amostra se adapte ao ensaio. Esse fenômeno é comumente utilizado para determinar a fricção estática do material. A norma ASTM G115 (2018) descreve que superfícies de teste que são propensas a grudar uma na outra tendem a apresentar esses picos de carga de ruptura. Logo, esses picos iniciais são uma evidência que as amostras sofreram desgaste por adesão. Essas flutuações estabilizaram-se após 1 metro percorrido, ficando no intervalo entre 0,4 e 0,8. Em média, todas as condições apresentaram um μ próximo a 0,6 (Figura 4-17), valor corroborado por alguns estudos da literatura sobre ensaios de desgaste secos de ligas a base de alumínio (ELMADAGLI; PERRY; ALPAS, 2007; RAJEEV; DWIVEDI; JAIN, 2010).

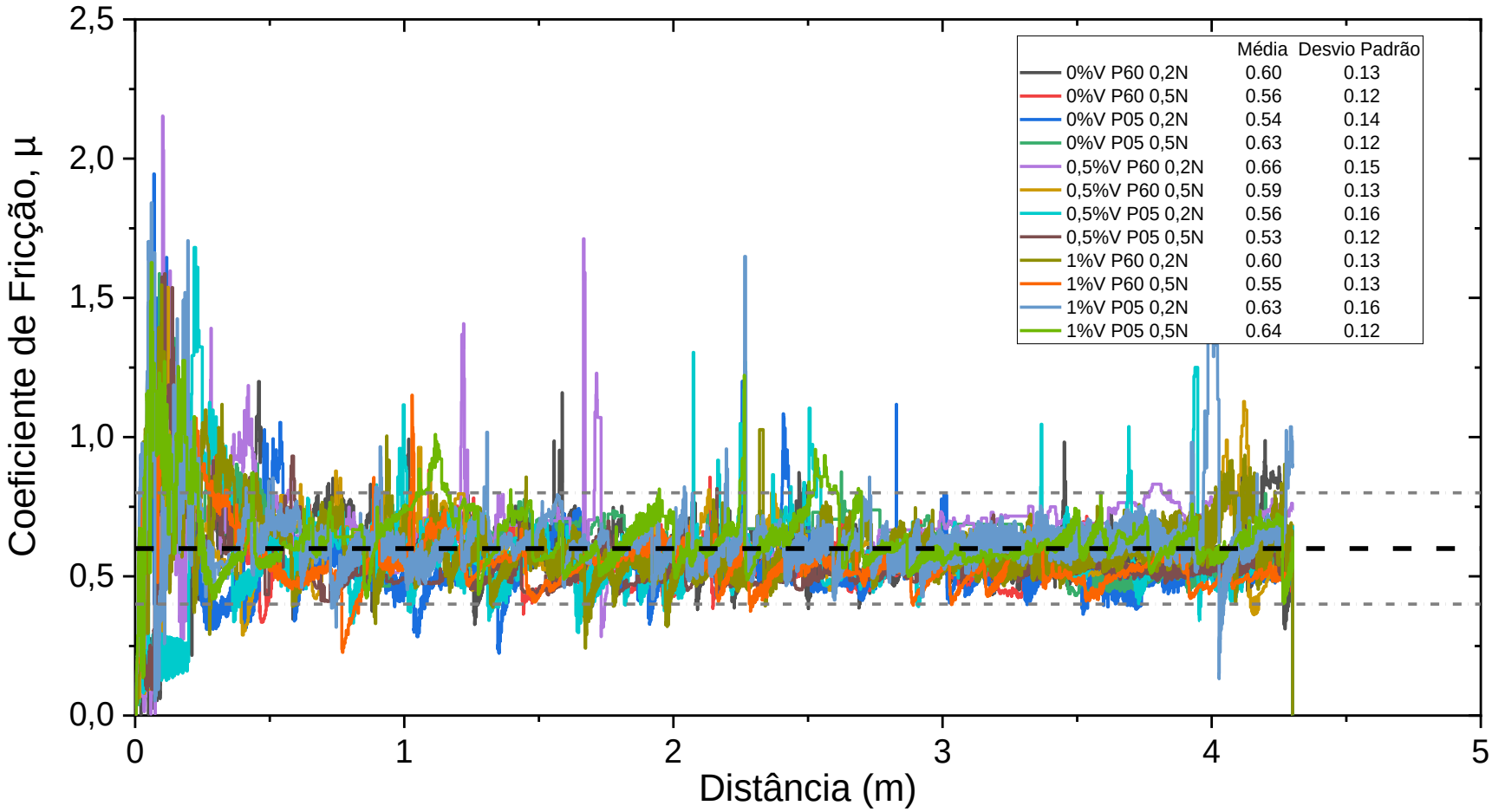


Figura 4-17 – Coeficiente de Fricção em função da distância e média do coeficiente de fricção durante o ensaio de desgaste para todas as ligas, cargas e de posições distintas do lingote analisado.

Figura 4-18 apresenta imagens típicas da topografia de desgaste em resposta às cargas aplicadas nos testes 1 e 2 para as ligas estudadas nessa tese. Observou-se que a região desgastada no teste com carga de 0,5N é mais profunda em comparação com os testes de carga de 0,2N. Isso indica que as deformações nos testes de 0,5N foram mais intensas, como esperado. Os picos observados na região externa da pista indicam delaminações localizadas. Portanto, nota-se que o desgaste foi severo e dominante pela plasticidade. Essas delaminações são resultados de uma combinação da matriz dúctil rica em alumínio e alta carga de desgaste, o qual são mencionadas comumente na literatura, como foi relatado no trabalho de Aminul Islan e Farhat (2010).

Foram observados vales dentro do sulco em ambas as forças aplicadas, indicando que o produto do desgaste aderiu à esfera, formando um aglomerado duro, o qual foi responsável por imprimir esses vales durante o ensaio. Para determinar as hipóteses descritas, análises em MEV foram realizadas para elucidar o mecanismo de desgaste predominante.

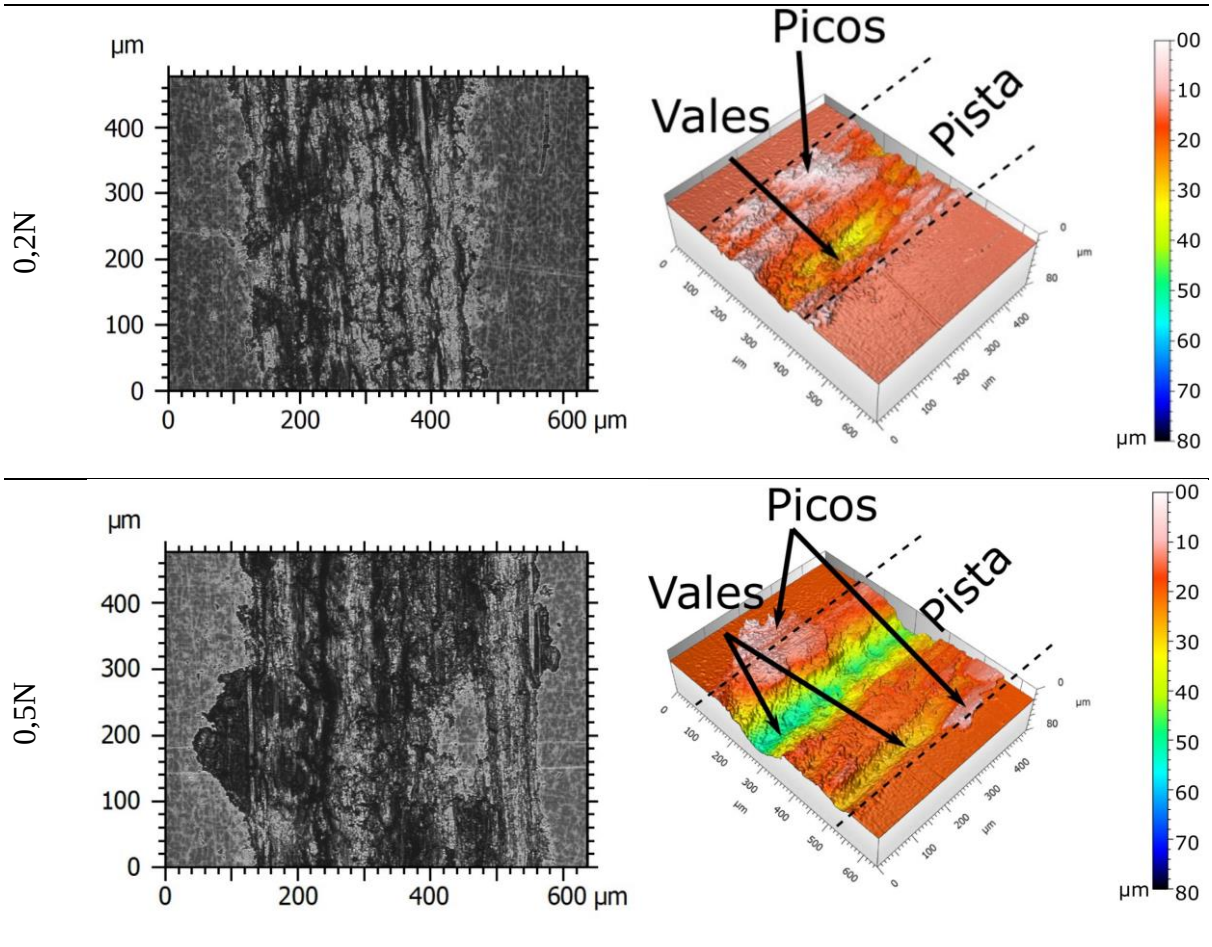


Figura 4-18 – Imagem microscópica típicas de desgaste para as duas cargas aplicadas.

A Figura 4-19 mostra a imagem obtida pelo MEV juntamente com o mapa de elementos químicos que compõe a imagem. Observou-se formações de partículas além de um grande aglomerado de óxidos e metais. Além disso, a região desgastada apresenta pontos onde o mecanismo de desgaste foi por adesão, conforme é indicado na Figura 4-19, onde parte do material foi arrancado e reinserido, formando espécie de escamas na região desgastada. A grande partícula presente na imagem é mais uma evidência que houve desgaste por adesão, onde o material seguia sendo aderida nessa região até um determinado momento em que esse aglomerado se destaca da esfera. Logo esse aglomerado é achatado e alongado na direção do deslizamento da esfera, formando essas partículas grandes em formato de placa. Essa grande partícula é responsável pela formação dos vales e pela irregularidade da pista de desgaste. Sabe-se que o alumínio forma uma camada de alumina quando em contato com um ambiente rico em oxigênio. Logo, o desgaste tende a arrancar essa camada formada, expondo o alumínio para formação de novas camadas de alumina. Portando trata-se de um desgaste oxidativo.

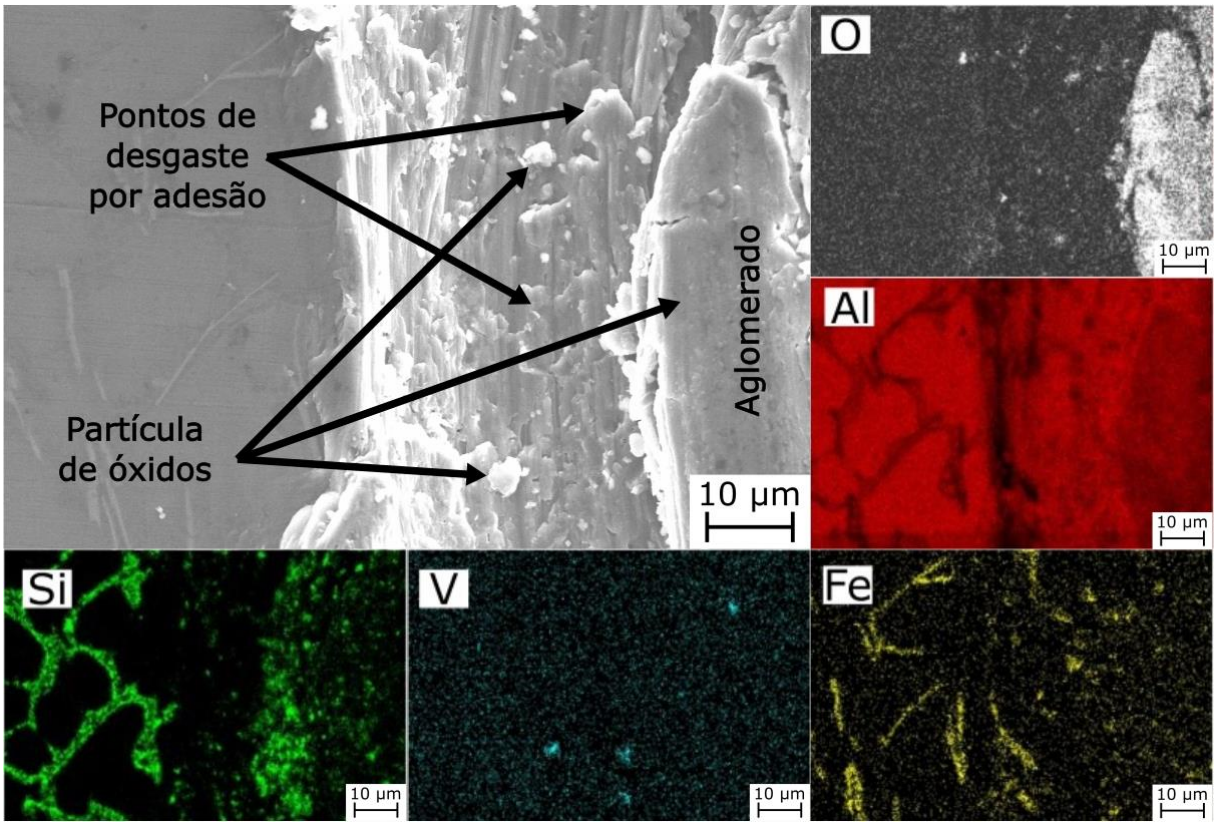


Figura 4-19 – Imagens de MEV típicas do mecanismo de desgaste ocorridos nas ligas contendo vanádio investigadas.

A Figura 4-20 apresenta a taxa de desgaste entre as posições de 5 a 60 mm para três diferentes ligas, submetidas a diferentes forças. Observa-se que os valores de taxa de desgaste

entre as posições para as respectivas ligas e forças aplicadas estão dentro da mesma faixa. Para validar estatisticamente a existência de diferenças significativas entre as posições, foram conduzidas análises de T de Student, conforme detalhado na Tabela 4-1.

É importante destacar que a norma do ensaio ASTM G133 (2005) indica um coeficiente de variação de 48% para o volume desgastado entre os laboratórios que realizaram os testes de exemplo, enquanto o coeficiente de fricção apresenta uma variação de apenas 5%. Devido a essa elevada variação no volume desgastado, é necessário considerar um erro maior que 5%. Portanto, a hipótese nula será rejeitada se o valor de "P" for menor que 0,1 nas análises estatísticas (representando um erro de 10%). Observa-se, no entanto, que os valores de "P" obtidos são superiores a 0,1, sugerindo que mesmo assim não há diferenças significativas nas taxas de desgaste entre as microestruturas das respectivas ligas, independentemente da carga aplicada.

Tabela 4-1 – Análise estatística de comparação da taxa de desgaste obtidas entre as diferente posições para todas as ligas e cargas aplicadas

		Fz = 0,2 N		Fz = 0,5 N	
		Média	Valor P	Média	Valor P
Al-7%Si-1%Fe	P05	2736,47	0,27	3683,60	0,12
	P60	2188,10		2610,33	
Al-7%Si-1%Fe-0,5%V	P05	1774,38	0,60	2742,64	0,43
	P60	1593,37		2304,36	
Al-7%Si-1%Fe-1%V	P05	1950,99	0,18	1837,28	0,14
	P60	1532,52		2338,34	

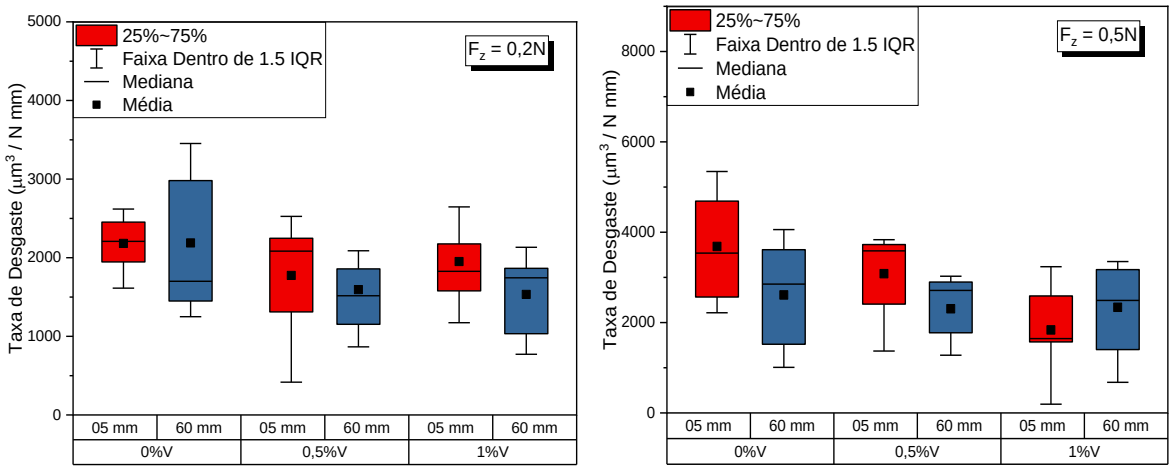
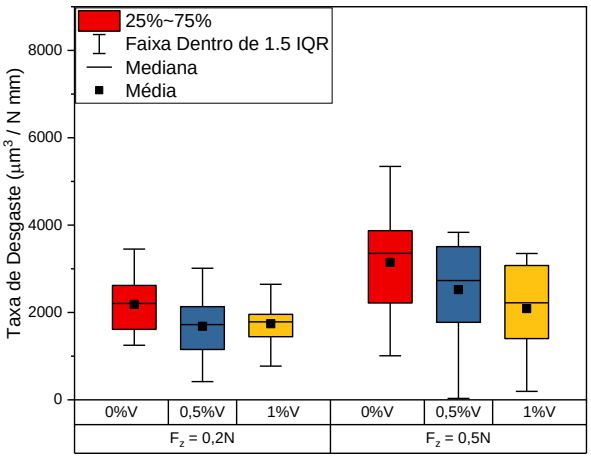


Figura 4-20 – Taxa de desgaste em função da posição e da composição de Vanádio para carga de a) 0,2N e b)0,5N

As taxas de desgaste das duas cargas aplicadas para cada liga são mostradas na Figura 4-21a. Testes de hipóteses também foram realizados para ratificar se houve ou não diferença significativa. Nesse caso, os testes realizados foram o teste ANOVA junto com o teste Tukey, A tabela mostrada na Figura 4-21b mostra a comparação entre as médias de cada condição em relação a composição e carga. Observa-se então que não houve variação significativa da taxa de desgaste com a composição quando aplicado a carga de 0,2N. Em contrapartida, houve diferença significativa da taxa de desgaste em relação a composição das ligas para a carga de 0,5N. A liga Al-7%Si-1%Fe apresentou maiores valores de taxas de desgaste em relação às outras ligas. Isso indica, portanto, que a presença do vanádio é responsável pelo aumento da resistência ao desgaste. No entanto, não houve diferença significativa com o aumento de vanádio na composição. Esse aumento de resistência ao desgaste pode ser associado a quantidade de vanádio presente na matriz de alumínio, o qual é responsável por elevar a dureza na matriz e pela formação de intermetálicos ricos em V como α-AlFeSiV.



e)

Comparação Composição (0,2N)

	0,0%V	0,5%V	1,0%V
0,0%V	0	500,9	443,0
0,5%V	500,9	0	57,8
1,0%V	443,0	57,8	0

Comparação Composição (0,5N)

	0,0%V	0,5%V	1,0%V
0,0%V	0	623,4	1059,1
0,5%V	623,4	0	435,6
1,0%V	1059,1	435,6	0

Comparação Carga

	0,0%V	0,5%V	1,0%V
0,2N X 0,5N	962,1	839,6	346,0

f)

Figura 4-21 – a) Taxa de desgaste em função de composição de vanádio e carga aplicada e b) teste estatístico ANOVA combinado com Tukey para comparação entre composições e cargas

Em relação as cargas aplicadas, somente a liga Al-7%Si-1%Fe-1%V não apresentou diferença significativa. Isso indica que as ligas Al-7%Si-1%Fe e Al-7%Si-1%Fe-0,5%V são mais suscetíveis as variações de cargas aplicadas. Essas ligas possuem proporcionalmente maiores frações da fase β – AlFeSi na microestrutura quando comparadas com a liga Al-7%Si-1%Fe-1%V. Ademais, Taghiabadi e Ghasemi (2009) relataram em suas investigações que a fase β – AlFeSi é responsável pelo aumento do desgaste das ligas, pois essa fase é frágil e rompe com facilidade na superfície desgastada. Para corroborar essa conclusão, análises na região transversal da pista desgastada foram realizados, como é mostrado na Figura 4-22. Nota-se que os intermetálicos β – AlFeSi próximo a pista de desgaste apresentaram fraturas, confirmando o que foi observado por Taghiabadi e Ghasemi. Portanto, ligas com menores quantidades de fases duras e aciculares terão menores resistências ao desgaste. Além disso, essas partículas de β-AlFeSi fragmentadas contribuem para o desgaste por abrasão em três corpos, aumentando a taxa de desgaste.

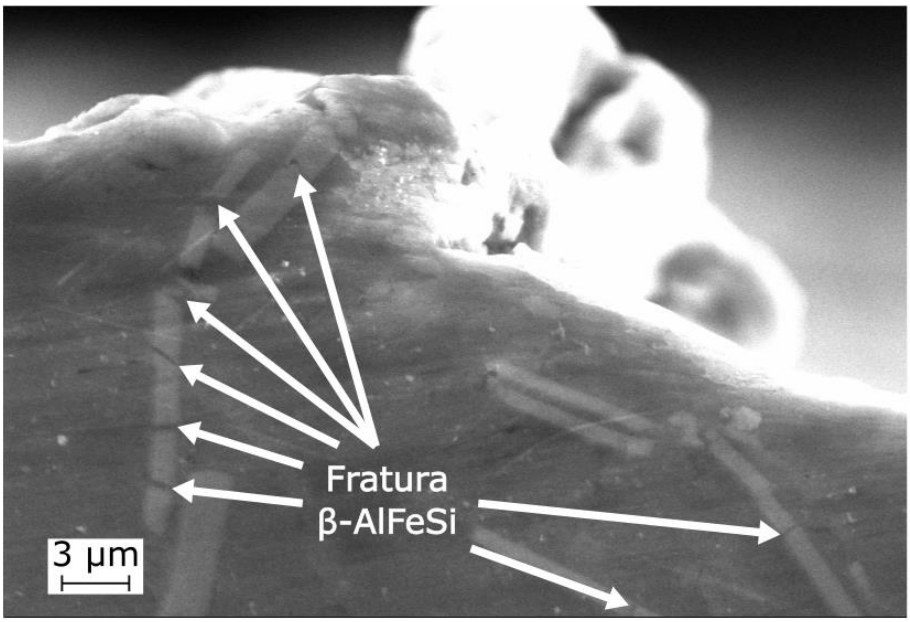


Figura 4-22 – Imagem em MEV típica do corte transversal da pista de desgaste.

5. CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos, diversas conclusões podem ser inferidas. As composições químicas permaneceram semelhantes em diferentes posições para cada liga. A presença de vanádio na matriz dendrítica sugere que a fase Al-α absorve parte do vanádio presente na liga. Embora a fase β-AlFeSi tenha sido identificada na liga Al-7%Si-1%Fe-0,5%V, sua presença foi menos intensa em comparação com a liga Al-7%Si-1%Fe. Essa fase foi suprimida na liga Al-7%Si-1%Fe-1%V numa faixa de velocidade média de deslocamento de 0,21 a 0,31mm/s, dentro de faixa uma taxa de resfriamento média entre 3,55 e 1,22 °C/s.

Em relação aos ensaios de dureza, não foram observadas variações significativas entre as ligas. Nos ensaios de tração, esses resultados sugerem que a adição de 1% de V melhorou as propriedades mecânicas devido às mudanças na morfologia da região eutética e à supressão da fase β-AlFeSi. No entanto, o acréscimo inadequado de vanádio, como 0,5% em massa, não apenas falha em inibir a formação da fase β-AlFeSi, mas também contribui para o seu aumento, colaborando com a redução na resistência mecânica.

As funções obtidas para correlacionar o LRT com a microestrutura foram: $LRT = 178 + 356 * \lambda_1^{-1/2}$, $LRT = 178 + 197 * \lambda_1^{-1/2}$, $LRT = 178 + 537 * \lambda_1^{-1/2}$, respectivamente para as ligas Al-7%Si-1%Fe, Al-7%Si-1%Fe-0,5%V e Al-7%Si-1%Fe-1%V. As funções obtidas para correlacionar o Alongamento com a microestrutura foram: $\varepsilon = 0,2 + 51 * \lambda_1^{-1/2}$, $\varepsilon = 1,5 + 6,8* \lambda_1^{-1/2}$, $\varepsilon = -4,3 + 113 * \lambda_1^{-1/2}$, para as mesmas ligas mencionadas anteriormente.

Os resultados dos ensaios de desgaste mostraram que não houve variação significativa da taxa de desgaste em relação ao refinamento do material. No entanto, em relação à composição da liga, a presença de vanádio é associada ao aumento da resistência ao desgaste para uma carga de 0,5N. Ademais, observou-se a fragmentação de partículas aciculares da fase β-AlFeSi, indicando que ligas com menores quantidades dessa partícula demonstraram maiores valores de resistência ao desgaste.

A presença de Vanádio influenciou a formação das fases durante o processo de solidificação, suprimindo a fase β-AlFeSi e promovendo a nucleação de partículas ricas em V. Isso resultou em ligas com maior resistência e alongamento, especialmente para liga Al-7%Si-1%Fe-1%V, que obteve os melhores desempenhos nos ensaios. Além disso, a fragmentação de partículas aciculares da fase β-AlFeSi indicou que ligas com menor quantidade dessa partícula demonstraram maior resistência mecânica e ao desgaste, evidenciando os benefícios da adição de Vanádio na melhoria das propriedades e na redução do desgaste.

SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Com esse avanço sobre o conhecimento da microestrutura e comportamento mecânico de acordo com os parâmetros de solidificação, faz-se necessário entender também sobre o comportamento de corrosão desse material em ambientes salinos. Além disso, é importante estudar a viabilidade de tratamentos térmicos para essas ligas com objetivo de modificar a morfologia dos intermetálicos ricos em Fe. Sugere-se também comparar a eficácia do Vanádio com os outros elementos que atenuam o efeito deletério do ferro em ligas do sistema Al-Si.

REFERÊNCIAS

AAMIR, M. et al. A review: drilling performance and hole quality of aluminium alloys for aerospace applications. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 6, p. 12484–12500, 1 nov. 2020.

ANTONIOU, R.; BORLAND, D. W. Mild wear of Al-Si binary alloys during unlubricated sliding. **Materials Science and Engineering**, v. 93, n. C, p. 57–72, 1 set. 1987.

APELIAN, D. Aluminum cast alloys: enabling tools for improved performance. **North American Die Casting Association, New York**, 2009.

ARMSTRONG, R. W. Engineering science aspects of the Hall–Petch relation. **Acta Mechanica**, v. 225, n. 4–5, p. 1013–1028, 4 abr. 2014.

ASTM. **Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials (ASTM E384)** (ASTM International, Ed.). West Conshohocken, PA. 2022. Disponível em: <www.astm.org.>.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM G133 - Standard Test Method for Linearly Reciprocating Ball-on-Flat Sliding Wear**. West Conshohocken, PA. 2005.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM E3 - Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens**. West Conshohocken, PA. 2017.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM G115 - Standard Guide for Measuring and Reporting Friction Coefficients**. West Conshohocken, PA. 2018.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM E8M - Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials**. West Conshohocken, PA. 2021.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM G99 - Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus**. West Conshohocken, PA. 2023.

BALDAN, R.; MALAVAZI, J.; COUTO, A. A. Microstructure and mechanical behavior of Al9Si0.8Fe alloy with different Mn contents. **Materials Science and Technology**, v. 33, n. 10, p. 1192–1199, 1 jul. 2017.

BENABDALLAH, H. S. Static friction coefficient of some plastics against steel and aluminum under different contact conditions. **Tribology International**, v. 40, n. 1, p. 64–73, 1 jan. 2007.

BIDMESHKI, C. et al. Effect of Mn addition on Fe-rich intermetallics morphology and dry sliding wear investigation of hypereutectic Al-17.5%Si alloys. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 5, n. 3, p. 250–258, 1 jul. 2016.

BLOMBERG, J.; SÖDERHOLM, P. The economics of secondary aluminium supply: An econometric analysis based on European data. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 53, n. 8, p. 455–463, 1 jun. 2009.

BRITO, C. et al. Characterization of Dendritic Microstructure, Intermetallic Phases, and Hardness of Directionally Solidified Al-Mg and Al-Mg-Si Alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 46, n. 8, p. 3342–3355, 20 ago. 2015.

BRITO, C. et al. Cellular/dendritic arrays and intermetallic phases affecting corrosion and mechanical resistances of an Al–Mg–Si alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 673, p. 220–230, 15 jul. 2016.

CALLEGARI, B.; LIMA, T. N.; COELHO, R. S. The Influence of Alloying Elements on the Microstructure and Properties of Al-Si-Based Casting Alloys: A Review. **Metals**, v. 13, n. 7, p. 1174, 24 jun. 2023.

CANTÉ, M. V. et al. An Alternative to the Recycling of Fe-Contaminated Al. **Journal of Sustainable Metallurgy**, v. 4, n. 3, p. 412–426, 1 set. 2018.

CAPUZZI, S.; TIMELLI, G. Preparation and Melting of Scrap in Aluminum Recycling: A Review. **Metals**, v. 8, n. 4, p. 249, 8 abr. 2018.

CHEN, R. et al. Effect of cooling rate on solidification parameters and microstructure of Al-7Si-0.3Mg-0.15Fe alloy. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 24, n. 6, p. 1645–1652, 1 jun. 2014.

DA SILVA, C. et al. Dendritic spacing and macrosegregation affecting microhardness of an Al-Si-Mg alloy solidified under unsteady state conditions. **Materials Research**, v. 22, p. 1–12, 2020.

DAVID BRANDON; WAYNE D. KAPLAN. **Microstructural Characterization of Materials**. 2. ed. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2008.

DING, W. et al. Effect of rare earth Y and Al–Ti–B master alloy on the microstructure and mechanical properties of 6063 aluminum alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 830, p. 154685, 25 jul. 2020.

DINNIS, C. M.; TAYLOR, J. A.; DAHLE, A. K. As-cast morphology of iron-intermetallics in Al–Si foundry alloys. **Scripta Materialia**, v. 53, n. 8, p. 955–958, 1 out. 2005.

DUARTE, R. N. et al. Length scale of the dendritic microstructure affecting tensile properties of Al–(Ag)–(Cu) alloys. **International Journal of Modern Physics B**, v. 30, n. 03, p. 1550261, 30 jan. 2016.

ELMADAGLI, M.; PERRY, T.; ALPAS, A. T. A parametric study of the relationship between microstructure and wear resistance of Al–Si alloys. **Wear**, v. 262, n. 1–2, p. 79–92, 4 jan. 2007.

GARCIA, A. **Solidificação: fundamentos e aplicações**. 2. ed. Campinas: Editora Unicamp, 2007.

GOULART, P. R. et al. The effects of cell spacing and distribution of intermetallic fibers on the mechanical properties of hypoeutectic Al–Fe alloys. **Materials Chemistry and Physics**, v. 119, n. 1–2, p. 272–278, 15 jan. 2010.

GÜNDÜZ, M.; ÇADIRLI, E. Directional solidification of aluminium–copper alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 327, n. 2, p. 167–185, 30 abr. 2002.

GWALANI, B. et al. Extreme shear-deformation-induced modification of defect structures and hierarchical microstructure in an Al–Si alloy. **Communications Materials**, v. 1, n. 1, 1 dez. 2020.

HADADZADEH, A. et al. Columnar to equiaxed transition during direct metal laser sintering of AlSi10Mg alloy: Effect of building direction. **Additive Manufacturing**, v. 23, p. 121–131, 1 out. 2018.

HEARN, W. et al. Microstructure Solidification Maps for Al-10 Wt Pct Si Alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 50, n. 3, p. 1333–1345, 15 mar. 2019.

HIRSCH, J. Aluminium in Innovative Light-Weight Car Design. **MATERIALS TRANSACTIONS**, v. 52, n. 5, p. 818–824, 2011.

HO, K.; PEHLKE, R. D. Metal-Mold interfacial heat transfer. **Metallurgical Transactions B**, v. 16, n. 3, p. 585–594, set. 1985.

ISLAM, M. A.; FARHAT, Z. Wear of A380M aluminum alloy under reciprocating load. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 19, n. 8, p. 1208–1213, 4 nov. 2010.

JASIM, K. M.; DWARAKADASA, E. S. Wear in Al-Si alloys under dry sliding conditions. **Wear**, v. 119, n. 1, p. 119–130, 1 set. 1987.

JAVIDANI, M.; LAROUCHE, D. Application of cast Al–Si alloys in internal combustion engine components. **International Materials Reviews**, v. 59, n. 3, p. 132–158, 13 abr. 2014.

KAKITANI, R. et al. The Effects of Solidification Cooling and Growth Rates on Microstructure and Hardness of Supersaturated Al-7%Si-x%Zn Alloys. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 31, n. 3, p. 1956–1970, 25 mar. 2022.

KASHYAP, K. T. et al. Casting and heat treatment variables of Al–7Si–Mg alloy. **Materials Science and Technology**, v. 9, n. 3, p. 189–204, 1993.

KAYA, A. Y. et al. Effect of Chip Amount on Microstructural and Mechanical Properties of A356 Aluminum Casting Alloy. **Archives of Foundry Engineering**, p. 19–26, 17 dez. 2020.

KHALIFA, W. et al. Metallographic observations of β-AlFeSi phase and its role in porosity formation in Al–7%Si alloys. **International Journal of Cast Metals Research**, v. 19, n. 3, p. 156–166, 2006.

KONNO, C. et al. Solidification microstructure-dependent hydrogen generation behavior of Al–Sn and Al–Fe alloys in alkaline medium. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 24, p. 12654–12671, 6 abr. 2021.

KURZ, W.; FISHER, D. J. Dendrite growth in eutectic alloys: the coupled zone. **International Metals Reviews**, v. 24, n. 1, p. 177–204, 1 jan. 1979.

KURZ, W.; RAPPAZ, M.; TRIVEDI, R. Progress in modelling solidification microstructures in metals and alloys. Part II: dendrites from 2001 to 2018. **International Materials Reviews**, v. 66, n. 1, p. 30–76, 2021.

LI, P. et al. How Much Sorting Is Enough. **Journal of Industrial Ecology**, v. 15, n. 5, p. 743–759, 1 out. 2011.

LIMA, J. O. et al. Microstructural evolution during unsteady-state horizontal solidification of Al-Si-Mg (356) alloy. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 28, n. 6, p. 1073–1083, 1 jun. 2018.

LIN, B. et al. Effects of Vanadium on Modification of Iron-Rich Intermetallics and Mechanical Properties in A356 Cast Alloys with 1.5 wt.% Fe. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 28, n. 1, p. 475–484, 11 jan. 2019.

MAHTA, M. et al. Precipitation of Fe rich intermetallics in Cr- and Co-modified A413 alloy. **International Journal of Cast Metals Research**, v. 18, n. 2, p. 73–79, 2005.

MCKEOWN, J. T.; CLARKE, A. J.; WIEZOREK, J. M. K. Imaging transient solidification behavior. **MRS Bulletin**, v. 45, n. 11, p. 916–926, 1 nov. 2020.

MERAJUL HAQUE, M. et al. Corrosion Comparison of Galvanized Steel and Aluminum in Aqueous Environments. **International Journal of Automotive and Mechanical Engineering**, v. 9, p. 1758–1767, 2014.

MEZA, E. S. et al. The effect of the growth rate on microsegregation: Experimental investigation in hypoeutectic Al–Fe and Al–Cu alloys directionally solidified. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 561, p. 193–200, 5 jun. 2013.

MILOJEVIĆ, S. et al. Tribological Assessment of Aluminum Cylinder Material for Piston Compressors in Trucks and Buses Brake Systems. **Tehnicki vjesnik - Technical Gazette**, v. 28, n. 4, p. 1268–1276, 1 ago. 2021.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral commodity summaries 2023**. Reston, VA. 2023. Disponível em: <https://pubs.usgs.gov/publication/mcs2023>.

MURRAY, J. L.; MCALISTER, A. J. The Al-Si (Aluminum-Silicon) system. **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**, v. 5, n. 1, p. 74–84, fev. 1984.

OLIVIERI, G.; ROMANI, A.; NERI, P. Environmental and economic analysis of aluminium recycling through life cycle assessment. **The International Journal of Sustainable Development & World Ecology**, v. 13, n. 4, p. 269–276, 1 ago. 2006.

PERES, M. D.; SIQUEIRA, C. A.; GARCIA, A. Macrostructural and microstructural development in Al–Si alloys directionally solidified under unsteady-state conditions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 381, n. 1–2, p. 168–181, nov. 2004.

PETRANIKOVA, M. et al. Vanadium sustainability in the context of innovative recycling and sourcing development. **Waste Management**, v. 113, p. 521–544, 15 jul. 2020.

PRATHEESH, K. et al. Effects of Sr and pressure on microstructure, mechanical and wear properties of near eutectic Al–Si piston alloys. **International Journal of Cast Metals Research**, v. 28, n. 5, p. 301–309, 1 out. 2015.

QIN, R. et al. Effect of vanadium on Fe-rich phase, mechanical properties and thermal conductivity of hypoeutectic Al–Si alloy. **Materials Research Express**, v. 8, n. 2, p. 026518, 24 fev. 2021.

RAJEEV, V. R.; DWIVEDI, D. K.; JAIN, S. C. Dry reciprocating wear of Al–Si–SiCp composites: A statistical analysis. **Tribology International**, v. 43, n. 8, p. 1532–1541, 1 ago. 2010.

RUDOLPH, P.; KIESSLING, F. -M. The horizontal bridgman method. **Crystal Research and Technology**, v. 23, n. 10–11, p. 1207–1224, 1 out. 1988.

SANIL, H.; DEEPAK, T. K.; RAVI, M. Experimental and numerical evaluation of squeeze cast Al-Si-Cu-Ni-Mg alloy for piston applications. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 37, n. 10, p. 1145–1155, 27 jul. 2022.

SEPTIMIO, R. S. et al. Correlation between unsteady-state solidification thermal parameters and microstructural growth of Zn–8 mass% Al and Zn–8 mass% Al–XBi tribological alloys. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 139, n. 3, p. 1741–1761, 7 fev. 2020.

SILVA, C. et al. Assessing Microstructure Tensile Properties Relationships in Al-7Si-Mg Alloys via Multiple Regression. **Metals**, v. 12, n. 6, p. 1040, 17 jun. 2022.

SILVA, C. A. P. et al. Microstructure, phase morphology, eutectic coupled zone and hardness of Al Co alloys. **Materials Characterization**, v. 169, p. 110617, 1 nov. 2020.

STARKE, E. A.; STALEY, J. T. Application of modern aluminum alloys to aircraft. **Progress in Aerospace Sciences**, v. 32, n. 2–3, p. 131–172, 1 jan. 1996.

STJOHN, D. H. et al. The Contribution of Constitutional Supercooling to Nucleation and Grain Formation. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 46, n. 11, p. 4868–4885, 1 nov. 2015.

TAGHIABADI, R.; GHASEMI, H. M. Dry sliding wear behaviour of hypoeutectic Al–Si alloys containing excess iron. **Materials Science and Technology**, v. 25, n. 8, p. 1017–1022, 1 ago. 2009.

TILLOVÁ, E. et al. Changes of Fracture Surface in Recycled A356 Cast Alloy. **Materials Today: Proceedings**, v. 3, n. 4, p. 1183–1188, 1 jan. 2016.

TIRYAKIOĞLU, M.; STALEY, J. T.; CAMPBELL, J. Evaluating structural integrity of cast Al–7%Si–Mg alloys via work hardening characteristics. **Materials Science and Engineering: A**, v. 368, n. 1–2, p. 231–238, 15 mar. 2004.

TORABIAN, H.; PATHAK, J. P.; TIWARI, S. N. Wear characteristics of Al-Si alloys. **Wear**, v. 172, n. 1, p. 49–58, 1 fev. 1994.

VANADIUM PRICE. **Live Vanadium Price, News and Articles.** Disponível em: <https://vanadiumprice.com/>. Acesso em: 30 abr. 2024.

VIJEESH, V.; PRABHU, K. N. Review of microstructure evolution in hypereutectic Al-Si alloys and its effect on wear properties. **Transactions of the Indian Institute of Metals**, v. 67, n. 1, p. 1–18, 27 fev. 2014.

VON HEHL, A.; KRUG, P. Aluminum and Aluminum Alloys. **Structural Materials and Processes in Transportation**, p. 49–112, 12 abr. 2013.

VOORT, G. VANDER; ASENSIO-LOZANO, J. The Al-Si Phase Diagram. **Microscopy and Microanalysis**, v. 15, n. S2, p. 60–61, 26 jul. 2009.

WAN, B. et al. Effect of trace yttrium addition on the microstructure and tensile properties of recycled Al–7Si–0.3Mg–1.0Fe casting alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 666, p. 165–175, 1 jun. 2016.

XU, C. L. et al. Effects of modification and heat-treatment on the abrasive wear behavior of hypereutectic Al-Si alloys. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 15, p. 6331–6338, ago. 2007.

YE, H. An overview of the development of Al-Si-alloy based material for engine applications. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 12, n. 3, p. 288–297, 1 jun. 2003.

YUAN, R. et al. A critical review on extraction and refining of vanadium metal. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 101, p. 105696, 1 dez. 2021.

ZHANG, L. et al. Removal of Iron From Aluminum: A Review. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 33, n. 2, p. 99–157, 2012.