



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
Faculdade de Engenharia Mecânica

**RAFAEL KAKITANI**

**Evolução Microestrutural, Dureza e  
Resistência à Corrosão de Ligas Ternárias do  
Sistema Al-Si-Zn Utilizadas em Brasagem**

CAMPINAS  
2021

RAFAEL KAKITANI

# **Evolução Microestrutural, Dureza e Resistência à Corrosão de Ligas Ternárias do Sistema Al-Si-Zn Utilizadas em Brasagem**

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

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA PELO ALUNO RAFAEL KAKITANI E ORIENTADO PELO PROF. DR. NOÉ CHEUNG

**CAMPINAS  
2021**

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

K123e Kakitani, Rafael, 1992-  
Evolução microestrutural, dureza e resistência à corrosão de ligas ternárias do sistema Al-Si-Zn utilizadas em brasagem / Rafael Kakitani. – Campinas, SP : [s.n.], 2021.

Orientador: Noé Cheung.  
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Ligas de alumínio. 2. Solidificação. 3. Microestrutura. 4. Dureza. 5. Corrosão. I. Cheung, Noé, 1974-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Microstructural evolution, hardness and corrosion resistance of ternary alloys of the Al-Si-Zn system used in brazing

**Palavras-chave em inglês:**

Aluminum alloys

Solidification

Microstructure

Hardness

Corrosion

**Área de concentração:** Materiais e Processos de Fabricação

**Titulação:** Doutor em Engenharia Mecânica

**Banca examinadora:**

Noé Cheung [Orientador]

Cecilia Amélia de Carvalho Zavaglia

Juliano Soyama

Pedro Roberto Goulart

Leonardo Taborda Sandor

**Data de defesa:** 20-12-2021

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Mecânica

**Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)**

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-9120-9461>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/1459115059772880>

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

**TESE DE DOUTORADO ACADÊMICO**

# **Evolução Microestrutural, Dureza e Resistência à Corrosão de Ligas Ternárias do Sistema Al-Si-Zn Utilizadas em Brasagem**

Autor: Rafael Kakitani

Orientador: Prof. Dr. Noé Cheung

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Tese:

**Prof. Dr. Noé Cheung, Presidente**  
**Universidade Estadual de Campinas – Unicamp**

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cecilia Amélia de Carvalho Zavaglia**  
**Universidade Estadual de Campinas – Unicamp**

**Prof. Dr. Juliano Soyama**  
**Universidade Estadual de Campinas – Unicamp**

**Prof. Dr. Pedro Roberto Goulart**  
**Instituto Federal de São Paulo – Campus Itapetininga – IFSP**

**Dr. Leonardo Taborda Sandor**  
**Villares Metals S/A**

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, 20 de dezembro de 2021.

## Agradecimentos

Além das previsões, esta jornada foi mais longa e árdua, exigindo resiliência e paciência. Sozinho a tarefa seria impossível, mas pude contar com a ajuda e simpatia de várias pessoas e instituições, com contribuições diretas ou indiretas. Sou muitíssimo grato a todos! Assim, gostaria de agradecer:

Minha família, pelo apoio ao caminho que escolhi;

O professor Dr. Noé Cheung pela paciência e dedicação em me orientar, sempre ajudando na minha carreira;

O professor Dr. Amauri Garcia por me acolher novamente no Grupo de Pesquisas em Solidificação (GPS) e passar seu conhecimento;

Os colegas e amigos do GPS pela convivência, parcerias e momentos de descontração. São eles(as), em ordem alfabética, Dr. Adilson Rodrigues, André Barros, Camila Konno, Cássio Augusto da Silva, Dr<sup>a</sup>. Clarissa Barros da Cruz, Dr<sup>a</sup>. Emmanuelle Freitas, Felipe Farrão, Jonas Farias, Dr. José Marcelino, Mauro de Alfaia, Dr<sup>a</sup>. Nathália Veríssimo, Ricardo Oliveira Jr., Dr<sup>a</sup>. Rudimylla Septimio, D<sup>a</sup>. Talita Vida, Dr. Thiago Costa, Dr. Thiago Soares e Dr. Washington Santos;

Os professores Drs. Crystopher Brito, Felipe Bertelli, José Eduardo Spinelli, Manuel Canté e Pedro Goulart pelos ensinamentos, parcerias e discussões;

Meus amigos de graduação que dividiram (e ainda dividem) os bons e maus momentos comigo;

Os alunos que coorientei pelos projetos e amizades desenvolvidos, sendo eles André Carrara, Lucas Ramos, Rafael Santos e Thomas Obara. Em especial, sou grato ao Rafael Santos e Thomas Obara pelas figuras cedidas;

Os integrantes Guilherme de Gouveia, Leonardo Gomes, Marcella Xavier e Rodrigo Reyes do Grupo M2PS da UFSCar pelas parcerias;

Os técnicos(as) Eduardo Bernardes, João Polis, Márcia Taipina e Thiago Gonzaga da Faculdade de Engenharia Mecânica – Unicamp, Claudinete Leal do Instituto de Física “Gleb Wataghin” – Unicamp e Karen Goraieb da Central Analítica – Unicamp pelo suporte e atenção aos meus experimentos;

Os professores e funcionários da Faculdade de Engenharia Mecânica – Unicamp;

O LNNano e LNLS do CNPEM por permitir o uso das suas instalações (equipamento de difração de raios-X e máquina de corte a laser);

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), processo no 140781/2017-0.

## Resumo

A soldagem de peças de ligas à base Al é um grande desafio para a indústria automobilística, já que a alta afinidade com hidrogênio e a tendência à formação de óxido na superfície acabam levando a defeitos na solda. Além disso, os altos valores do coeficiente de expansão térmica e condutividade térmica dessas ligas ocasionam distorção da peça e acúmulo de tensão térmica. Alternativamente, pode-se empregar a brasagem para a união permanente, no qual o metal de adição é inserido entre os metais bases e apenas ele é fundido, sendo que baixa distorção, boa produtividade e capacidade de unir materiais dissimilares são algumas das vantagens da brasagem. No caso da brasagem, a qualidade da junta é fortemente dependente do metal de adição, o qual deve possuir propriedades mecânicas e afinidade metalúrgica compatíveis com os metais bases, boa resistência à corrosão e temperatura *liquidus* inferior a 610 °C. As ligas comerciais para brasagem de Al são baseadas no sistema Al-Si, porém, são ligas com baixa resistência mecânica. Para melhorar o comportamento mecânico, outros elementos são adicionados, formando intermetálicos. Apesar de aumentar a resistência mecânica, tais intermetálicos podem levar à fragilização do metal de adição e redução da resistência à corrosão. Diante disso, o Zn pode ser um melhor elemento de liga, já que forma solução sólida na matriz de Al, melhorando tanto as propriedades mecânicas quanto a resistência à corrosão, e contribui na redução da temperatura *liquidus*. Logo, este trabalho visa propor novos metais de adição para a brasagem de ligas de Al, tomando como base o sistema Al-Si-Zn. Seis ligas Al-Si-Zn foram solidificadas sob uma ampla faixa de taxas de resfriamento e velocidades de solidificação, avaliando como tais parâmetros térmicos afetam a microestrutura dessas ligas. Após a identificação e caracterização das fases presentes na microestrutura, ensaios de microdureza Vickers e polarização potenciodinâmica linear foram realizados, permitindo estabelecer as propriedades relevantes. Com a finalidade de comparar, o metal de adição comercial Al-12%Si também foi analisado através do mesmo procedimento experimental adotado para as ligas Al-Si-Zn. Em conclusão, as propriedades do material foram correlacionadas com os parâmetros térmicos de solidificação e a microestrutura, ponderando o potencial das ligas Al-Si-Zn como metal de adição e as melhores condições para obter as propriedades desejadas. Dentre as ligas analisadas, a liga Al-9%Si-15%Zn apresentou os melhores atributos para um metal de adição, se destacando pela temperatura *liquidus* inferior a 570 °C, curto intervalo de solidificação, microdureza de 105 HV<sub>0,5</sub> e boa resistência à corrosão.

**Palavras-chave:** Ligas Al-Si-Zn; Solidificação; Microestrutura; Brasagem; Dureza; Resistência à corrosão

## Abstract

Soldering Al alloys components is a huge challenge to the automobile industry because of the high hydrogen affinity and tendency to form oxides on the surface that lead to defects in the joint. Besides, these alloys have a high thermal expansion coefficient and thermal conductivity values which cause distortion of the component and thermal stresses buildup. Alternatively, brazing can be used in the permanent joining of Al components. In brazing, the filler metal is inserted between the base metals, and only the filler is melted, providing some advantages, as low distortion, good productivity, and the ability to join dissimilar materials. The quality of the joint is strongly related to the filler, which must have mechanical properties and metallurgical affinity compatible with the base metals, good corrosion resistance, and liquidus temperature below 610 °C. Commercial fillers to braze Al are based on the Al-Si system, however, these alloys have low mechanical resistance. To improve the mechanical behavior, other alloying elements are added, leading to the formation of intermetallics. Although the mechanical properties increase, such intermetallics can induce to embrittlement of the filler metal and a decrease in corrosion resistance. In this sense, Zn can be a better alloying element due to the improvement of mechanical properties and corrosion resistance through the solid solution, and also contributes to lower the liquidus temperature. Therefore, this work aims to propose new filler metals for the Al alloys brazing, based on the Al-Si-Zn system. Six Al-Si-Zn alloys were solidified under a wide range of cooling and growth rates, evaluating how the solidification thermal parameters affect the microstructure of these alloys. After the identification and characterization of the microstructure, Vickers microhardness and potentiodynamic polarization tests were carried out, allowing to establish the relevant properties. For comparison purposes, the commercial filler metal Al-12%Si was also analyzed using the same experimental procedure adopted for the Al-Si-Zn alloys. Finally, it was possible to correlate the material properties with the solidification thermal parameters and the microstructure, considering the potential of Al-Si-Zn alloys as filler, and the best conditions to obtain the desired properties. Among the analyzed alloys, the Al-9%Si-15%Zn alloy presented the best attributes for a filler metal, standing out for its liquidus temperature below 570 °C, short solidification interval, microhardness of 105 HV0.5 and good corrosion resistance.

**Keyword:** Al-Si-Zn alloys; Solidification; Microstructure; Brazing; Hardness; Corrosion resistance

## Lista de Abreviaturas e Siglas

### *Letras Latinas*

		Unidade
<b>A</b>	Constante	
<b>a</b>	Coefficiente	
<b>B</b>	Constante	
<b>b</b>	Expoente	
<b>BAISi</b>	Metal de adição comercial baseado no sistema Al-Si	
<b>C</b>	Concentração	[%]
<b>c</b>	Coefficiente	
<b>C<sub>0</sub></b>	Concentração nominal	[%]
<b>C<sub>L,1</sub></b>	Concentração de soluto no líquido	[%]
<b>C<sub>S,1</sub></b>	Concentração de soluto no sólido	[%]
<b>d</b>	expoente	
<b>E</b>	Potencial	[V]
<b>E<sub>Corr</sub></b>	Potencial de corrosão	[V]
<b>f<sub>L</sub></b>	Fração de líquido	[adimensional]
<b>f<sub>S</sub></b>	Fração de sólido	[adimensional]
<b>G</b>	Gradiente térmico	[�C/mm]
<b>HV</b>	Dureza Vickers	[HV]
<b>i</b>	Densidade de corrente	[A/cm <sup>2</sup> ]
<b>i<sub>Corr</sub></b>	Taxa de corrente de corrosão	[A/cm <sup>2</sup> ]
<b>L</b>	Fase líquida	
<b>L<sub>1</sub></b>	Lado do triângulo no método do triângulo	[�m]
<b>L<sub>2</sub></b>	Lado do triângulo no método do triângulo	[�m]
<b>L<sub>3</sub></b>	Lado do triângulo no método do triângulo	[�m]
<b>L<sub>i</sub></b>	Comprimento utilizado no método do intercepto	[�m]
<b>n</b>	Número de ramificações	[adimensional]
<b>P</b>	Posição em relação à base do lingote	[mm]
<b>R<sup>2</sup></b>	Coefficiente de determinação	[adimensional]

<b>S</b>	Fase sólida	
<b>T</b>	Temperatura	[°C]
<b>t</b>	Tempo	[s]
<b><math>\dot{T}</math></b>	Taxa de resfriamento	[°C/s]
<b>T<sub>1</sub></b>	Temperatura no instante 1	[°C]
<b>T<sub>E</sub></b>	Temperatura de início do experimento	[°C]
<b>T<sub>F</sub></b>	Temperatura de fusão	[°C]
<b>T<sub>L</sub></b>	Temperatura <i>liquidus</i>	[°C]
<b>T<sub>S</sub></b>	Temperatura <i>solidus</i>	[°C]
<b>t<sub>SL</sub></b>	Tempo local de solidificação	[s]
<b>v</b>	Velocidade de solidificação	[mm/s]
<b>x</b>	Distância	[m]

### *Letras Gregas*

		Unidade
<b><math>\alpha</math></b>	Fase rica em soluto A	
<b><math>\beta</math></b>	Fase rica em soluto B	
<b><math>\Delta T</math></b>	Intervalo de solidificação	[°C]
<b><math>\Delta T_R</math></b>	Super-resfriamento	[°C]
<b><math>\lambda</math></b>	Espaçamento	[ $\mu\text{m}$ ]
<b><math>\lambda_1</math></b>	Espaçamento dendrítico primário	[ $\mu\text{m}$ ]
<b><math>\lambda_2</math></b>	Espaçamento dendrítico secundário	[ $\mu\text{m}$ ]
<b><math>\lambda_3</math></b>	Espaçamento dendrítico terciário	[ $\mu\text{m}$ ]
<b><math>\lambda_C</math></b>	Espaçamento celular	[ $\mu\text{m}$ ]
<b><math>\lambda_E</math></b>	Espaçamento eutético	[ $\mu\text{m}$ ]
<b><math>\lambda_{Si}</math></b>	Espaçamento interfásico da fase Si	[ $\mu\text{m}$ ]
<b><math>\sigma</math></b>	Resistência mecânica	[MPa]
<b><math>\sigma_U</math></b>	Limite de resistência à tração	[MPa]

### *Superescritos ou Sobrescritos*

<b>1</b>	Instante 1
<b>Corr</b>	Corrosão
<b>E</b>	Eutético
<b>L</b>	<i>Liquidus</i>
<b>S</b>	<i>Solidus</i>

### *Siglas e abreviaturas*

<b>AISI</b>	<i>American Iron and Steel Institute</i>
<b>ANSI</b>	<i>American National Standards Institute</i>
<b>ASM</b>	<i>American Society for Metals</i>
<b>ASTM</b>	<i>American Society for Testing and Materials</i>
<b>CCC</b>	Cúbica de corpo centrado
<b>CFC</b>	Cúbica de face centrada
<b>CNPEM</b>	Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
<b>DRX</b>	Difração de raios-X
<b>EDS</b>	Espectroscopia por energia dispersiva
<b>FEM</b>	Faculdade de Engenharia Mecânica
<b>FRX</b>	Fluorescência de raios-X
<b>GPS</b>	Grupos de Pesquisas em Solidificação
<b>HC</b>	Hexagonal compacta
<b>LNLS</b>	Laboratório Nacional de Luz Síncroton
<b>LNNano</b>	Laboratório Nacional de Nanotecnologia
<b>LRT</b>	Limite de Resistência à Tração
<b>MEV</b>	Microscopia eletrônica de varredura
<b>MIG</b>	<i>Metal inert gas</i>
<b>PL</b>	Polarização linear
<b>SRC</b>	Super-resfriamento constitucional

<b>TCE</b>	Transição colunar-equiaxial
<b>TIG</b>	<i>Tungsten inert gas</i>
<b>Unicamp</b>	Universidade Estadual de Campinas
<b>USD</b>	<i>United States Dollar</i>

# Sumário

1 INTRODUÇÃO.....	16
1.1 Considerações iniciais .....	16
1.2 Objetivos.....	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	20
2.1 Solidificação .....	20
2.1.1 Descrição do fenômeno .....	20
2.1.2 Microestrutura .....	23
2.1.3 Macroestrutura.....	29
2.1.4 Relação entre parâmetros térmicos, microestrutura e propriedades .....	30
2.2 Brasagem .....	34
2.2.1 Definição e distinção com outros processos ( <i>soldering</i> e <i>welding</i> ).....	34
2.2.2 Tipos de brasagem e relação com solidificação .....	36
2.3 Materiais para brasagem: Metal de adição ( <i>filler</i> ).....	38
2.3.1 Ligas comerciais: Al-Si .....	38
2.3.2 Influência dos elementos de liga .....	43
2.3.3 Al-Zn e as ligas Al-Si-Zn .....	46
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	49
3.1 Solidificação unidirecional ascendente .....	50
3.1.1 Preparação do molde .....	50
3.1.2 Fusão das ligas Al-Si-Zn .....	51
3.1.3 Dispositivo de solidificação direcional e experimento de solidificação.....	52
3.1.4 Cálculo dos parâmetros térmicos.....	54
3.2 Metalografia.....	56
3.3 Caracterização e análise de composição.....	57
3.4 Ensaio de microdureza Vickers.....	59
3.5 Ensaio de corrosão .....	59
4 DISCUSSÃO E RESULTADOS.....	61
4.1 Ligas Al-Si-Zn.....	61
4.1.1 Solidificação e parâmetros térmicos das ligas Al-Si-Zn .....	61
4.1.2 Caracterização das ligas Al-Si-Zn .....	65
4.1.3 Microdureza das ligas Al-Si-Zn .....	85
4.1.4 Resistência à corrosão das ligas Al-Si-Zn .....	87

4.2 Liga Al-12%Si e comparação com as ligas Al-Si-Zn.....	90
4.3 Seleção de materiais .....	95
5 CONCLUSÕES .....	100
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	102
TRABALHOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS.....	103
REFERÊNCIAS .....	104

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Considerações iniciais

Os processos metalúrgicos de fabricação abrangem desde técnicas milenares (p. ex., fundição, conformação) até aquelas que utilizam tecnologias avançadas, como metalurgia do pó e manufatura aditiva. E à medida que as novas tecnologias surgiam, os processos mais antigos também se aprimoravam, originando novos métodos, inclusive o processamento no estado semissólido, deformação plástica severa, solidificação rápida e entre outros. Dentre esses processos, a soldagem tem grande destaque pela ampla variedade de técnicas, envolvendo aquecimento, fusão e/ou união no estado sólido, possibilidade de ser executada com um simples ferro de solda ou equipamentos sofisticados, e por estar presente em grande parte das indústrias.

Na indústria automobilística, pode-se afirmar que a soldagem é um dos processos metalúrgicos mais importantes, empregada tanto nos componentes mais robustos, como o chassi e painel da porta, quanto nos de menores dimensões e mais complexos, como as aletas do ar-condicionado e os componentes da transmissão. Apesar do crescente uso de alumínio em automóveis, a soldagem do Al e suas ligas representa um grande desafio de Engenharia, devido às propriedades físicas do Al (coeficiente de expansão térmica e condutividades térmica e elétrica são altos em relação ao aço), tendência à formação de óxido na superfície, e afinidade com o hidrogênio, levando à porosidade do material (Olabode *et al.*, 2013; Weman, 2012; Lakshminarayanan *et al.*, 2009). Adicionalmente, o aquecimento proveniente da soldagem é suficiente para modificar a microestrutura de peças tratadas termicamente, e assim, afetar as propriedades do material.

Em vista de um processo de união permanente que produza juntas de excelente qualidade, a brasagem ganha atenção por não envolver a fusão dos materiais bases, ou seja, menor temperatura de trabalho em relação aos processos tradicionais de soldagem, como por exemplo o MIG (*metal inert gas*) e o TIG (*tungsten inert gas*). Em consequência, alguns problemas encontrados na soldagem convencional de Al são minimizados. Na brasagem se utiliza um metal de adição, o qual é inserido entre os metais bases a serem soldados, e apenas ele é fundido através de uma fonte de calor direta ou indireta. As principais vantagens dessa técnica são a menor distorção dos elementos unidos, possibilidade de realizar a união em

várias peças ao mesmo tempo, e capacidade de unir componentes de espessuras diferentes e materiais dissimilares. Para evitar a oxidação e a porosidade, utiliza-se fluxo na forma de pó ou pasta, e alternativamente, adota-se a brasagem em forno a vácuo ou com atmosfera inerte (Srinivas *et al.*, 2018; Afshar *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2003), com o porém de ser um método mais dispendioso e menos produtivo.

Além do método empregado, a qualidade da junta é fortemente dependente do metal de adição, a qual deve possuir propriedades mecânicas e afinidade metalúrgica compatíveis com os metais bases, boa resistência à corrosão e temperatura *liquidus* entre 575 e 610 °C (Srinivas *et al.*, 2018; Niu *et al.*, 2016a; Chang *et al.*, 2009), ou inferior, dependendo do metal base. Os metais de adição comerciais para brasagem de Al são baseados no sistema Al-Si, próximos da composição eutética (12,6%Si), possuindo temperatura eutética moderadamente baixa ( $T_E = 577$  °C) e boa fluidez (Wang *et al.*, 2017a). Entretanto, dentre as ligas de Al, as ligas Al-Si não possuem alta resistência mecânica (Goulart *et al.*, 2006; Quaresma *et al.*, 2000), e dessa forma, adicionam-se outros elementos de liga, como Cu, Mg e Zn, visando melhorar o comportamento mecânico. Além da resistência mecânica, a temperatura *liquidus* e a resistência à corrosão são características que também precisam ser consideradas.

Nas ligas com Cu, para manter um baixo ponto de fusão é necessário adicionar uma grande quantidade de Cu (> 10%), resultando em uma alta fração de intermetálicos e, por conseguinte, o viés de uma menor ductilidade. Por outro lado, a adição de Mg aumenta a tendência à oxidação durante a brasagem, sendo necessário o uso de fluxo ou forno a vácuo. Diante disso, o Zn pode ser um melhor elemento de liga, já que forma solução sólida na matriz de Al, melhorando tanto as propriedades mecânicas quanto a resistência à corrosão, e contribui na redução da temperatura *liquidus* (Dai *et al.*, 2013; Suzuki *et al.*, 1993).

No atual cenário do desenvolvimento de novas ligas para brasagem, estudos via solidificação em regime transiente são oportunos para analisar o material sob diferentes taxas de resfriamento, observar a evolução da microestrutura, e entender o comportamento mecânico e químico. Como a brasagem envolve a fusão e solidificação do metal de adição, o controle da solidificação desempenha um papel importante para definir as propriedades na região da junta. Diversas pesquisas de solidificação unidirecional, em regime transiente de extração de calor, apontaram correlações entre a microestrutura e parâmetro térmico, como taxa de resfriamento e velocidade de solidificação, na faixa de 0,2 até 40 °C/s e 0,1 até 1,5 mm/s, respectivamente (Barros *et al.*, 2020; Dias *et al.*, 2020; Kakitani *et al.*, 2020; Kakitani *et al.*, 2018; Bertelli *et al.*, 2017; Reyes *et al.*, 2017; Brito *et al.*, 2016; Brito *et al.*, 2015a), abrangendo taxas compatíveis com vários métodos de brasagem. Nesses mesmos estudos,

também foram realizados ensaios mecânicos e de corrosão, completando a relação parâmetros térmicos-microestrutura-propriedades, essencial para a compreensão e aplicação de novas ligas.

## 1.2 Objetivos

Este trabalho visa propor novos metais de adição para a brasagem de ligas de Al, tomando como base o sistema Al-Si-Zn. Seis ligas Al-Si-Zn foram solidificadas sob uma ampla faixa de taxas de resfriamento e velocidades de solidificação, avaliando como tais parâmetros térmicos afetaram a microestrutura dessas ligas. Após a identificação e caracterização das fases presentes na microestrutura, ensaios de dureza e de corrosão foram realizados, permitindo estabelecer as propriedades relevantes. Para fins de comparação, o metal de adição comercial Al-12%Si também foi analisado através do mesmo procedimento experimental adotado para as ligas Al-Si-Zn. Ao fim, foi possível correlacionar as propriedades do material com os parâmetros térmicos de solidificação e a microestrutura, ponderando o potencial das ligas Al-Si-Zn como metal de adição e as melhores condições para obter as propriedades desejadas.

Para tanto, o presente trabalho será desenvolvido executando-se as seguintes etapas:

1. Revisão crítica e atualizada da literatura sobre brasagem em ligas de Al, metais de adição, relação entre os parâmetros térmicos de solidificação, microestrutura e propriedades;
2. Solidificação unidirecional vertical ascendente, em regime transiente de extração de calor, das ligas Al-(7, 9)%Si-(10, 15, 20)%Zn e Al-12%Si (em peso);
3. Cálculo dos parâmetros térmicos de solidificação, como taxa de resfriamento e velocidade de solidificação;
4. Caracterização das macro e microestrutura, usando microscopias óptica e eletrônica de varredura;
5. Análise de composição química das ligas via técnica de fluorescência de raios-X;
6. Identificação das fases na microestrutura por meio da técnica de difração de raios-X;
7. Ensaios de microdureza Vickers para avaliar o comportamento mecânico;
8. Ensaios de polarização linear para estudar a resistência à corrosão;

9. Correlação entre os parâmetros térmicos, espaçamentos microestruturais e propriedades;
10. Comparação entre as ligas Al-Si-Zn e o metal de adição comercial Al-12%Si.
11. Seleção da liga com melhor potencial para substituir os metais de adição comerciais, adotando os seguintes critérios: custo, temperatura, microestrutura, dureza e resistência à corrosão.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Solidificação

#### 2.1.1 Descrição do fenômeno

A mudança do estado líquido para o estado sólido pode ser resumida em uma simples reorganização dos átomos que compõem o material, acompanhada pela liberação de energia na forma de calor e decréscimo na temperatura,  $T$ , do sistema. Assim, a solidificação é o sistema procurando atingir o estado de equilíbrio termodinâmico, semelhante a diversos processos naturais, onde a estabilidade significa ter a menor energia livre possível.

No caso dos metais, a maioria possui a forma de óxido, ou seja, minério como o estado de equilíbrio, porém, é na forma metálica que se encontra o maior uso na indústria, passando por diversos tipos de processamento e ganhando uma vasta gama de aplicações. Como a utilização de um metal ou uma liga está relacionada com as suas propriedades, a solidificação do material é um processo chave, já que seus parâmetros controlam a microestrutura, e esta define as propriedades mecânicas, químicas e físicas do material.

Tomando um metal puro em seu estado líquido, para que seja propícia a reordenação atômica, além da redução da temperatura até a temperatura de fusão,  $T_F$ , uma energia de ativação é necessária para o início da formação dos primeiros embriões de fase sólida. Quando a temperatura do sistema diminui, a formação dos embriões não começa imediatamente quando se atinge a temperatura de fusão. A temperatura continua a diminuir gradualmente, por um certo período, até que ocorre uma recalescência, com  $T$  aquecendo até  $T_F$ , conforme a Figura 2.1a. A diferença entre  $T_F$  e a temperatura antes da recalescência é chamada de super-resfriamento,  $\Delta T_R$ , e é a energia de ativação, força motriz para a nucleação dos primeiros embriões e início da solidificação. Esses embriões irão originar os primeiros núcleos de sólido e formarão os grãos do material (Stefanescu, 2009).

A nucleação dos embriões está atrelada à competição entre a energia de superfície, relacionada com a tensão superficial existente na interface líquido/sólido, e a energia de volume, associada com a geometria do embrião (Garcia, 2007; Santos, 2006). A geometria mais favorável ao crescimento do embrião é a esférica, por apresentar menor razão entre área superficial e volume.

Este mesmo princípio é facilmente compreendido observando bolhas de sabão, onde ao soprar a solução de água e sabão pelo aro, a bolha de sabão sempre adquire a forma

esférica, independente da geometria do aro, já que outras formas não são estáveis. Para os embriões esféricos, quando as duas energias estão equilibradas, o embrião possui um raio denominado crítico, e dessa forma, os embriões com raio menor que o raio crítico serão dissolvidos no líquido, enquanto que no caso oposto, haverá condições para que o embrião se desenvolva. Essa nucleação é denominada homogênea (Figura 2.1b) e demanda uma alta energia para ocorrer.

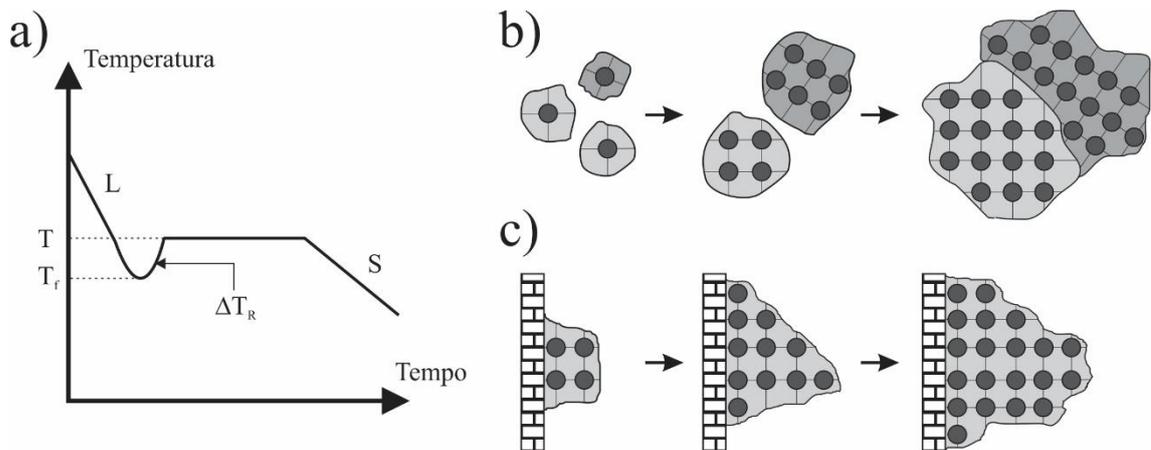


Figura 2.1 a) Variação da temperatura em relação ao tempo para um metal puro durante a solidificação, sendo L o estado líquido e S o estado sólido. Os modos de nucleação b) homogênea e c) heterogênea.

A nucleação pode ser acelerada caso haja um corpo estranho no metal líquido que sirva de substrato para o embrião, favorecendo a nucleação heterogênea (Figura 2.1c). Na nucleação heterogênea, o sistema também conta com outra energia de superfície, envolvendo a tensão superficial entre o sólido e o substrato, que contribui para a redução do raio crítico (Garcia, 2007; Santos, 2006). Neste caso, o embrião tem a forma de calota e o substrato pode ser uma impureza, partícula de óxido, fase sólida e as paredes do molde. Diante da nucleação homogênea, a nucleação heterogênea exige uma menor variação da energia livre do sistema e é predominante na solidificação.

Tanto a energia proveniente da redução da temperatura do sistema quanto da nucleação dos embriões são liberadas na forma de calor para o meio refrigerante e, portanto, estudar a transferência de calor na solidificação é fundamental para compreender a macro e microestrutura do material. Supondo um sistema onde o metal puro já está parcialmente solidificado em um molde vertical, cujas laterais e o topo estão isolados termicamente, a transferência de calor do sistema para o meio externo ocorrerá em uma única direção e

sentido, e o metal se solidificará de baixo para cima. Portanto, assim como está ilustrado na Figura 2.2, a transferência de calor ocorrerá por (Garcia, 2007):

- Convecção e condução no líquido, com o fluxo de calor no sentido do sólido;
- Condução no sólido, com o fluxo de calor no sentido da interface entre o sólido e a parte de baixo do molde;
- Transferência newtoniana na interface sólido/molde. Em condições reais, a superfície do molde apresenta rugosidade e o metal se contrai quando se solidifica (exceto Si, Ge, Sb, Ga e Bi), logo, o contato físico entre os dois não é contínuo, havendo espaços preenchidos com ar nessa interface. Além da condução, também ocorrerão convecção e radiação, configurando a transferência newtoniana;
- Condução no molde, com o fluxo de calor no sentido do meio externo;
- Convecção e radiação no meio refrigerante (p.ex. ar, água).

A eficiência da transferência de calor é fortemente dependente das propriedades físicas do metal, material e dimensões do molde e o meio refrigerante – no quesito de propriedades físicas e grau de agitação (parado ou em movimento). Além disso, a eficiência tende a diminuir conforme a solidificação progride, pois quanto maior for a camada solidificada, menos intenso será o fluxo de calor.

Fazendo uma analogia com resistência elétrica, conforme a Figura 2.2, vincula-se cada elemento do sistema a uma resistência térmica, no qual quanto maior o seu valor, maior é a resistência ao fluxo de calor. Por exemplo, para o caso do meio refrigerante, o ar possui menor condutividade térmica do que a água, ou seja, a resistência térmica do ar é maior do que da água. Logo, um molde resfriado a água proporcionará uma solidificação mais rápida do que um equivalente resfriado a ar (Stefanescu, 2009).

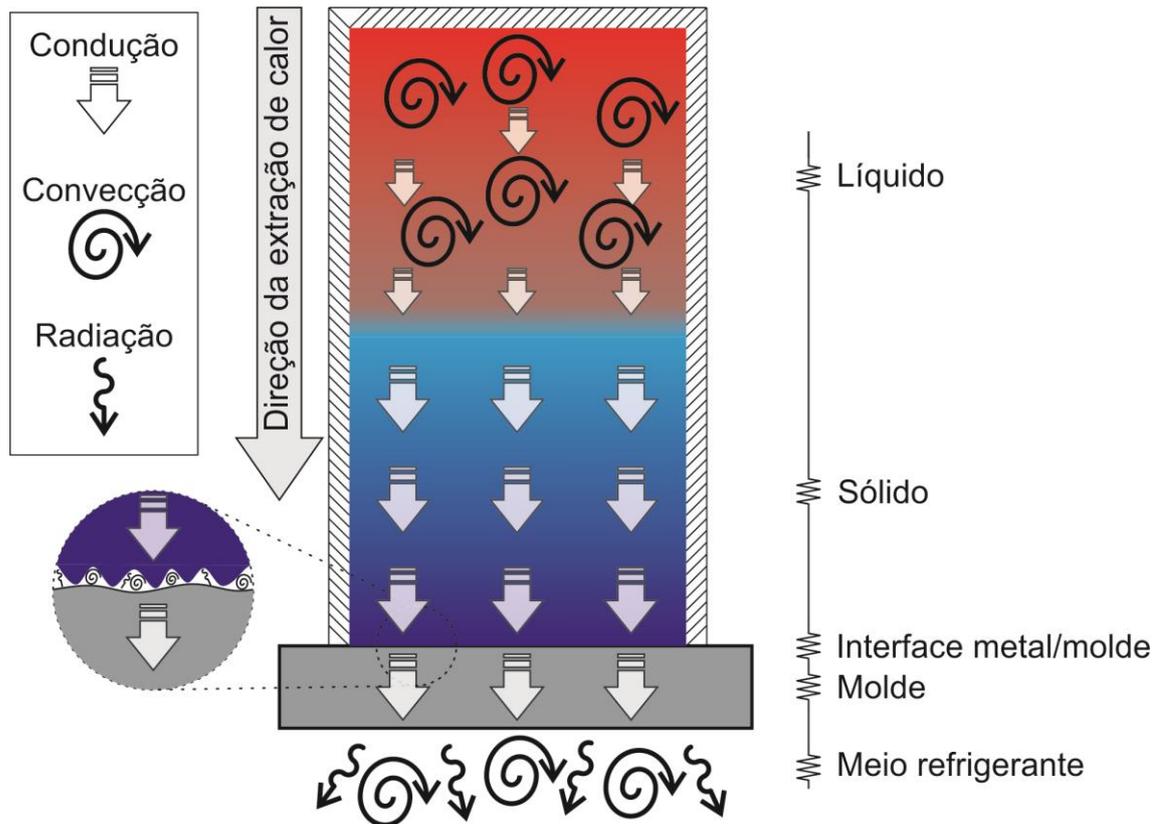


Figura 2.2. Solidificação unidirecional de um metal puro, modos de transferência de calor envolvidos e analogia com resistências elétricas.

### 2.1.2 Microestrutura

Na descrição da solidificação de metal puro (seção 2.1.1), pressupõe-se que o material é constituído de 100% de um único elemento, mas sempre haverá algum nível de impureza. A presença de impurezas (indesejável) ou de elementos de liga muda a dinâmica de formação da microestrutura. A partir de agora, a interface sólido/líquido será denominada frente de solidificação. Ainda se tratando do metal puro hipotético, devido à ausência de outro elemento, a frente de solidificação será planar, e os embriões irão crescer, até serem limitados uns pelos outros, formando os grãos do material.

Com a presença de outros elementos, o metal em maior quantidade é o solvente e os demais elementos são os solutos, formando uma liga. Tomando um sistema binário, com elementos A e B, onde A é o solvente e B o soluto. Para uma liga com concentração nominal  $C_0$  de B, ao passo que a temperatura é reduzida, as concentrações de B no sólido e líquido se alteram gradativamente, seguindo o diagrama de fases. Acompanhando a solidificação pelo

diagrama de fases (Figura 2.3a), na temperatura  $T_1$ , o sólido que se forma deve ter uma composição homogênea  $C_{S,1} < C_0$ , enquanto que todo o líquido remanescente passa a ter  $C_{L,1} > C_0$ . Nesse sentido, nota-se que a formação do sólido está atrelada à rejeição de soluto para o líquido.

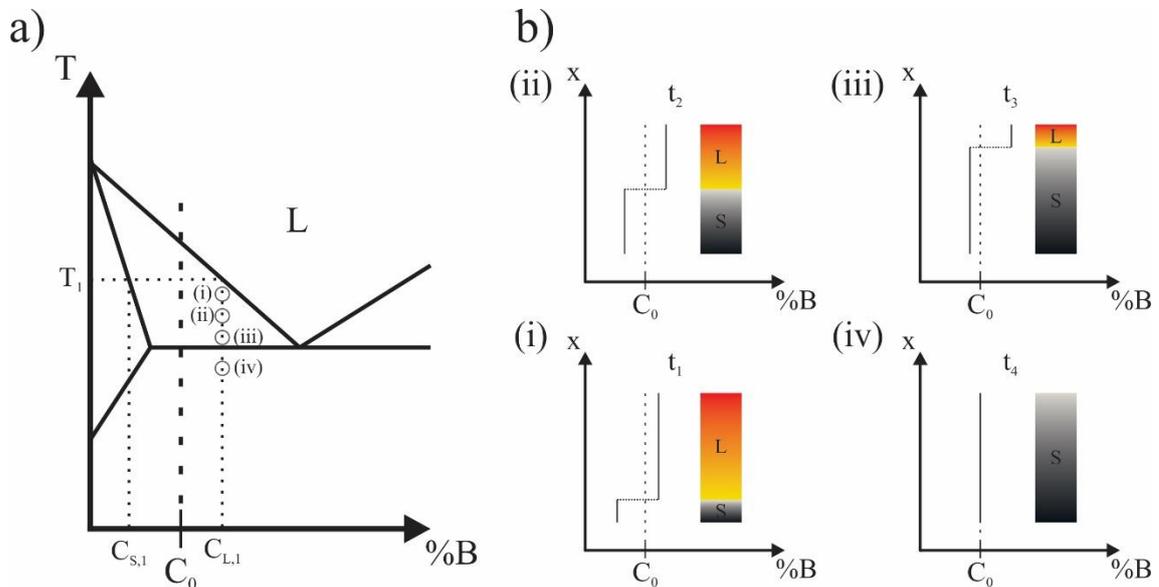


Figura 2.3. a) Diagrama de fases parcial do sistema A-B e b) redistribuição de soluto para solidificação em equilíbrio termodinâmico, onde  $x$  é o comprimento do metal.

Com o avanço da frente de solidificação, há redistribuição de soluto no sólido e no líquido, e paulatinamente, a concentração de B vai aumentando em ambas as fases, até que todo o metal esteja sólido e com concentração nominal igual a  $C_0$ . O principal mecanismo pela redistribuição é a difusão, e em todo instante, o material ainda possui concentração nominal  $C_0$ , pois há o balanço entre as frações de sólido e de líquido,  $f_S$  e  $f_L$ , respectivamente (Santos, 2006). A evolução desse equilíbrio na solidificação está ilustrada na figura 2.3b. Por exemplo, no instante (iii), a maior parte do material é formada por  $f_S$ , com concentração ligeiramente abaixo de  $C_0$ , enquanto que apenas a pequena parte de  $f_L$  possui uma concentração muito maior que  $C_0$ .

A manutenção do balanço da concentração ocorre no equilíbrio termodinâmico, na qual a cinética de solidificação é lenta o suficiente para permitir que ocorra redistribuição de soluto de forma homogênea em todo o sólido. E no líquido, o soluto rejeitado é distribuído homogeneamente pela difusão e movimentação do metal líquido.

A solidificação em equilíbrio termodinâmico pode exigir um tempo muito prolongado, e em alguns casos, é questão de vários anos. Na prática industrial, a cinética de solidificação é muito mais rápida, inviabilizando uma redistribuição de soluto homogênea. A frente de solidificação possui um avanço muito maior do que a capacidade da difusão em redistribuir o soluto e, assim, existirá um gradiente de concentração no sistema. O centro de um grão apresenta uma menor concentração de soluto do que na periferia do sólido e o líquido imediatamente ao redor tem mais soluto do que na porção de líquido mais afastada (Figura 2.4a).

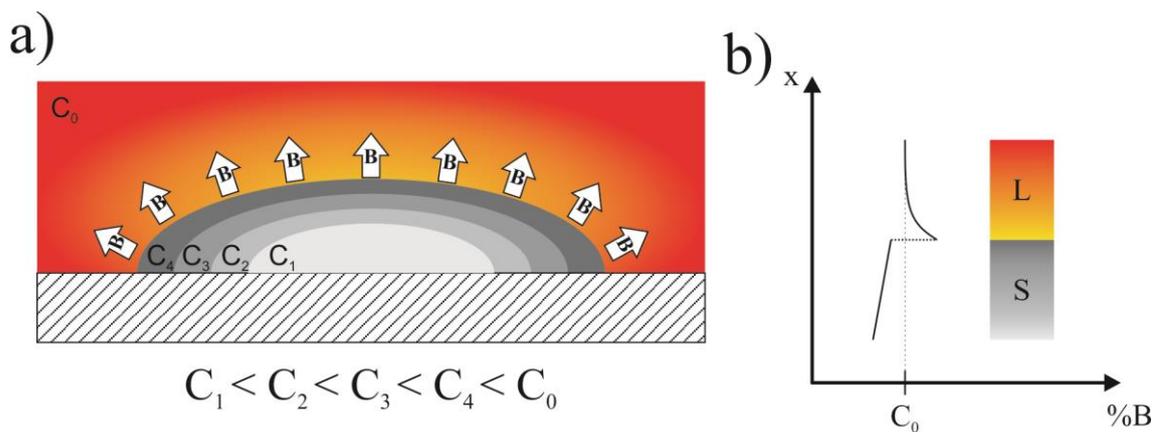


Figura 2.4. a) Redistribuição de soluto e b) perfil de soluto em condições fora do equilíbrio termodinâmico, onde  $x$  é o comprimento do metal.

A Figura 2.4b ilustra o perfil de soluto em um dado momento da solidificação, fora do equilíbrio termodinâmico, observando-se que a concentração no sólido muda de acordo com a posição. E na frente de solidificação, o líquido possui muito mais soluto do que no restante, devido à rejeição de soluto ser mais intensa nessa região. Ao fim, no sólido, a porção do início da solidificação tem concentração,  $C$ , menor que  $C_0$  e a porção do fim da solidificação com  $C > C_0$ . A distribuição irregular de soluto ao longo do metal solidificado caracteriza a macrosegregação, e no caso explicado, o perfil de soluto é denominado segregação direta (Campbell, 2015).

Agora, como a solidificação fora do equilíbrio ocorre em uma maior cinética, vale mencionar os parâmetros térmicos de solidificação, os quais irão exercer forte influência na microestrutura: velocidade de solidificação,  $v$ , indicando a taxa de avanço da frente de solidificação, geralmente, em relação à temperatura *liquidus* ou eutética da liga; taxa de resfriamento,  $\dot{T}$ , sendo o decaimento da temperatura em relação ao tempo; e gradiente térmico,  $G$ , que é a razão entre a diferença de temperatura em uma determinada distância. Os

três parâmetros estão vinculados de forma que o produto entre  $v$  e  $G$  é igual a  $\dot{T}$  (Equação 2.1). Em termos práticos,  $G$  é difícil de ser manipulado, sendo mais comum a imposição de  $v$  e  $\dot{T}$  na solidificação para o controle da microestrutura (Garcia, 2007).

$$\dot{T} = v * G \quad (\text{Equação 2.1})$$

Voltando à redistribuição de soluto, a heterogeneidade do perfil de soluto leva à instabilidade da frente de solidificação, devido à diferença entre a temperatura real e a temperatura *liquidus*,  $T_L$ , do líquido, resultando na perturbação da frente planar. O acúmulo de soluto B no líquido, a partir da frente de solidificação, tem um perfil não linear (Figura 2.5a), e por consequência, a distribuição da temperatura *liquidus* ao longo dessa região líquida também não é linear (Figura 2.5b). A porção restante do líquido em que se tem  $C_0$ , a temperatura *liquidus* é constante e igual à  $T_L$  da concentração nominal.

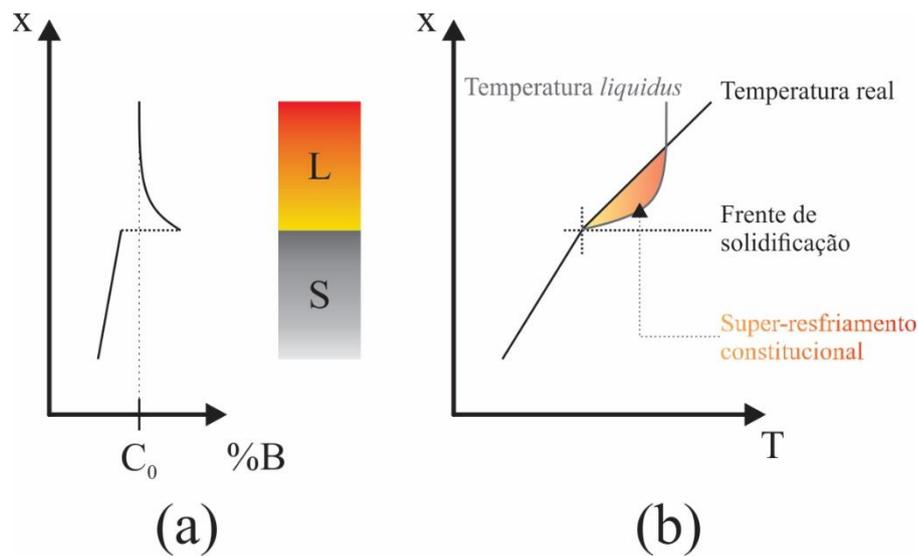


Figura 2.5. a) Distribuição de soluto e b) perfis de temperatura e super-resfriamento constitucional em uma solidificação fora do equilíbrio, onde  $x$  é o comprimento do metal.

Como a temperatura real varia linearmente, tanto no sólido quanto no líquido, porém, em proporções distintas, a região no líquido, com concentração diferente de  $C_0$ , possui temperatura *liquidus* maior do que a temperatura real. Nessa condição, o líquido está sob efeito do super-resfriamento constitucional (SRC), conforme a região amarelo-vermelho na Figura 2.5b, provocando instabilidade na frente de solidificação. Diferente do super-resfriamento, o qual é ocasionado pela liberação de calor, o SRC é proveniente de condições fora do equilíbrio, onde  $v$  ou  $\dot{T}$  possuem valores suficientemente altos, impedindo que a

difusão e movimentação no líquido mantenham uma concentração de soluto uniforme (Stefanescu, 2009; Santos, 2006).

A instabilidade ocasionada pelo SRC gera perturbações na frente de solidificação, e esta deixa de ser planar (Figura 2.6). O aumento dos parâmetros térmicos pode intensificar o efeito do SRC, fazendo com que essas perturbações se projetem à frente, propiciando o desenvolvimento de estruturas regulares, denominadas células (Figura 2.6). As células crescem ao longo de toda a solidificação, desde que se mantenha  $v$  ou  $\dot{T}$  dentro de uma faixa acima da estabilidade planar. Como as células são protuberâncias, nas laterais dessas estruturas também ocorre rejeição de soluto, e o aumento de  $v$  ou  $\dot{T}$  pode induzir o crescimento de protuberâncias laterais. Nesta situação, a célula se desenvolve em uma dendrita (Figura 2.6), na qual a protuberância inicial é o ramo primário e as laterais são os ramos secundários. Dependendo das condições de solidificação, ramos terciários podem se desenvolver a partir dos ramos secundários, buscando a redução do SRC. Assim, células e dendritas são as fases primárias (ou proeutéticas) na microestrutura (Campbell, 2015).

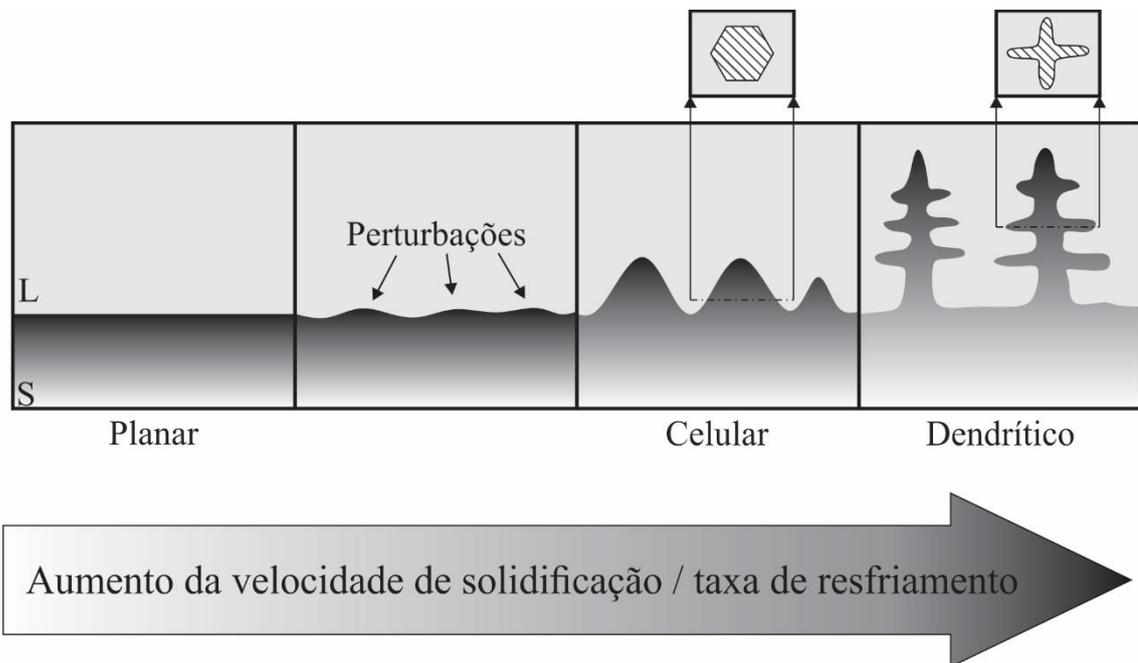


Figura 2.6. Desenvolvimento da frente de solidificação de acordo com o aumento dos parâmetros térmicos de solidificação.

O crescimento das células e dendritas será limitado fisicamente pelas estruturas adjacentes que estão se solidificando; e pelo líquido remanescente entre as células e ramos dendríticos. Por conta da rejeição de soluto, o líquido intercelular ou interdendrítico irá

originar o eutético (Figura 2.7) ao atingir a composição eutética do sistema. Para sistemas binários, o eutético é uma estrutura composta por duas fases distintas que crescem de forma cooperativa, com cada fase aproveitando o elemento rejeitado para crescer.

Para o mesmo sistema A-B hipotético, as fases presentes são  $\alpha$ , pobre em soluto B, e  $\beta$ , rico em soluto B, e o eutético é formado por  $\alpha + \beta$ . A fase  $\alpha$  cresce rejeitando soluto B ao mesmo tempo em que a fase  $\beta$  rejeita A para se desenvolver. Os elementos rejeitados vão se acumulando, formando um gradiente de soluto, até serem redistribuídos e incorporados no crescimento das soluções sólidas das fases  $\alpha$  e  $\beta$  (Stefanescu, 2009; Elliot, 1983), conforme ilustrado na Figura 2.7. A dinâmica do crescimento de eutético descrita é igualmente válida para sistemas com mais de dois componentes, apenas adicionando outras fases e cada uma rejeitando mais de um elemento.

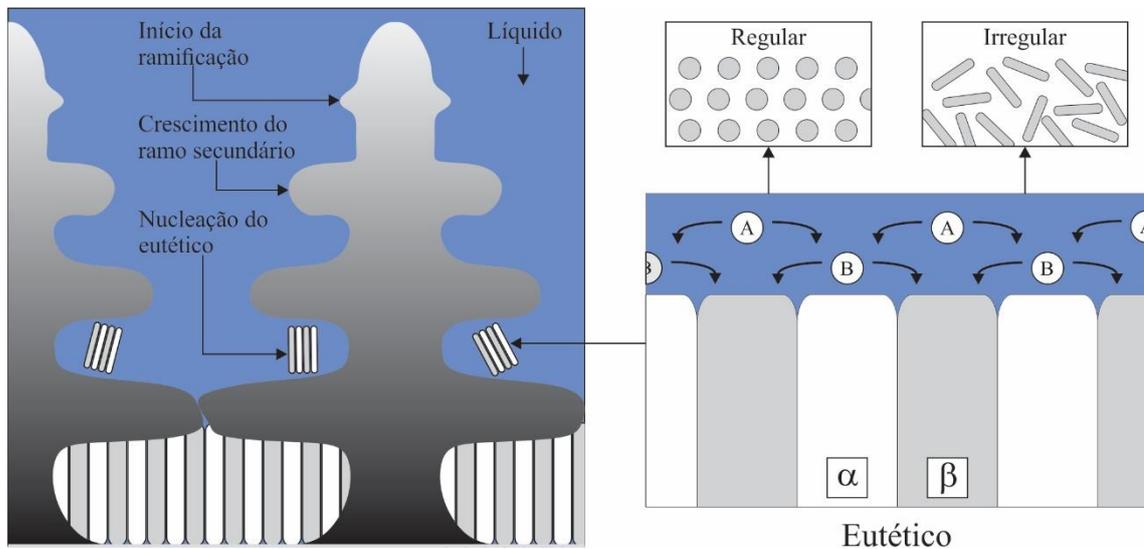


Figura 2.7. Nucleação e formação do eutético, e os tipos regular e irregular.

Os eutéticos podem ser classificados de acordo com a organização das fases (Figura 2.7): regular, com as fases apresentando alguma ordenação geométrica, como nos sistemas Sn-Pb (Çadırlı e Gündüz, 2000) (lamelas de Sn intercaladas com lamelas de Pb), Al-Ni (Kakitani *et al.*, 2018) (fibras alinhadas de  $\text{Al}_3\text{Ni}$  em uma matriz de  $\alpha\text{-Al}$ ) e Bi-Ni (Cruz *et al.*, 2020) ( $\text{Bi}_3\text{Ni}$  entre as placas de Bi); ou irregular, onde as fases estão distribuídas sem padrão, como no sistema Al-Si (Gündüz *et al.*, 2004) (agulhas de Si dispostas aleatoriamente na matriz de  $\alpha\text{-Al}$ ). Ainda, menos comum, existe o eutético de crescimento divorciado, com as duas fases se desenvolvendo separadamente, sem troca direta de soluto.

### 2.1.3 Macroestrutura

Na seção 2.1.2, afirmou-se que os embriões originam os grãos do material. Esses grãos são constituídos pelas fases do sistema e a microestrutura pode se manifestar na forma planar, celular ou dendrítica, com a presença do eutético. Nesse sentido, por exemplo, um grão contém uma única dendrita envolta pelo eutético, e a fronteira com os outros grãos é o contorno de grão. E existem três tipos de grãos, ilustrados na figura 2.8: coquilhada, colunar e equiaxial.

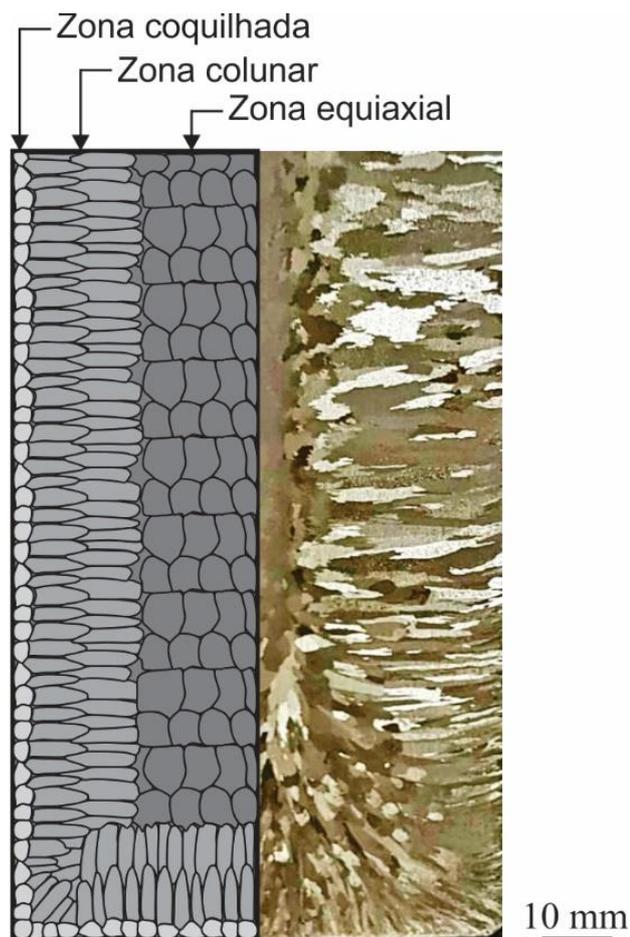


Figura 2.8. Tipos de grãos na macroestrutura em esquema representativo e macrografia (escala referente à macrografia).

Os grãos da zona coquilhada se encontram próximos e restritos à parede do molde, oriundos dos primeiros embriões, sendo resultados da rápida extração de calor. São refinados e possuem direção aleatória de crescimento. Grãos com a direção de crescimento paralela à direção de extração de calor crescem em detrimento dos demais, bloqueando-os ou

incorporando-os, formando grãos alongados, denominados grãos colunares. Por conta da movimentação do líquido, um ramo dendrítico pode se desprender ou uma impureza pode ser arrastada para a frente de solidificação, e atuar como agente nucleante, bloqueando o crescimento dos grãos colunares e originando novos grãos. Esses grãos são esféricos e crescem sem orientação preferencial, compondo a zona equiaxial (Santos, 2006).

A transição colunar-equiaxial (TCE) ganha especial relevância quando se está avaliando as propriedades mecânicas. Os grãos alongados da zona colunar possuem maior resistência mecânica na direção de crescimento, enquanto que na zona equiaxial, o material tende a possuir o mesmo comportamento mecânico em qualquer direção. De um modo geral, é preferível um material com propriedades isotrópicas, no entanto, em algumas aplicações é necessária formação de grãos colunares, por exemplo, para as pás de turbina de avião quando se analisa resistência à fluência (Spittle, 2006).

Outra questão está associada com a extensão do contorno de grão e propriedades químicas e físicas. Como os grãos equiaxiais costumam ser mais numerosos do que os grãos colunares, há mais contornos de grão, e por isso, a condutividade elétrica é menor (Liu *et al.*, 2013). Diversos estudos apontam que  $v$  ou  $G$  são os responsáveis pela TCE (Mirihanage *et al.*, 2013; Ares e Schvezov, 2000; Suri *et al.*, 1991), entretanto, foi constatado em ligas de Al (Kakitani *et al.*, 2019a; Canté *et al.*, 2007; Peres *et al.*, 2004; Siqueira *et al.*, 2002) que a  $\dot{T}$  é um parâmetro mais confiável para determinar esta transição na microestrutura.

#### 2.1.4 Relação entre parâmetros térmicos, microestrutura e propriedades

Como visto na seção 2.1.2, a formação da microestrutura é intrínseca aos parâmetros térmicos de solidificação, e as condições fora de equilíbrio provocam instabilidade na frente de solidificação, resultando em estruturas celulares ou dendríticas. Em consequência, o controle da microestrutura via taxa de resfriamento e velocidade de solidificação também acarreta no gerenciamento das propriedades do material. Sabe-se que a microestrutura é um dos principais fatores físicos para definir as propriedades mecânicas, químicas e físicas do material. Assim, forma-se o trinômio: parâmetros térmicos-microestrutura-propriedades (Figura 2.9).

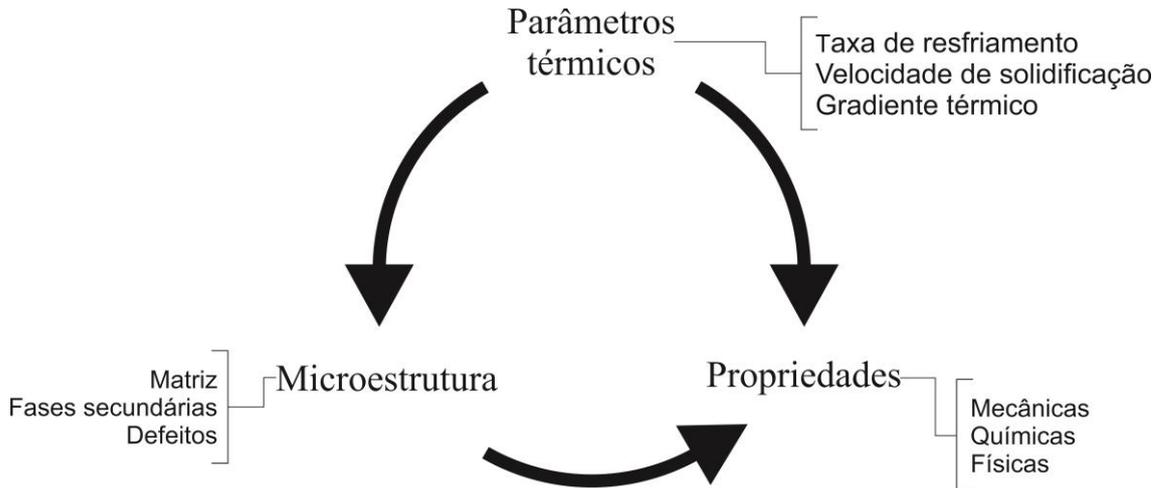


Figura 2.9. Relação do trinômio parâmetros térmicos-microestrutura-propriedades.

Ao relacionar a microestrutura com as propriedades, além das fases presentes, devem-se incluir os defeitos, já que o tipo e a extensão deles podem tornar o material fora do padrão de qualidade adequado. No entanto,  $v$  e  $\dot{T}$  exercem maior influência sobre os aspectos relativos às fases, influenciando na formação, distribuição e tamanho das fases primárias, eutético e intermetálicos. De uma forma geral, uma microestrutura refinada denota maior resistência mecânica, e o refinamento aumenta quanto maiores forem  $v$  e  $\dot{T}$ .

Através da medição do espaçamento interfásico, a microestrutura é parametrizada, facilitando a correlação com  $v$  e  $\dot{T}$ . Usualmente, mede-se a estrutura mais significativa e predominante: espaçamentos celular, dendrítico e eutético. O espaçamento celular,  $\lambda_C$ , é a distância entre uma célula e outra; o espaçamento dendrítico mede o espaço entre dois ramos adjacentes, sendo primário,  $\lambda_1$ , secundário,  $\lambda_2$ , e terciário,  $\lambda_3$ , dependendo da ordem do ramo dendrítico; e o espaçamento eutético,  $\lambda_E$ , é a distância entre duas fases iguais dentro do eutético.

Em estudos de regime permanente utilizando dispositivo tipo Bridgman, o parâmetro  $G$  (ou  $v$ ) é fixo e aplicam-se diferentes  $v$  (ou  $G$ ) em inúmeros experimentos de solidificação direcional, possibilitando acompanhar o efeito isolado de um único parâmetro térmico. Nesses estudos (Kaygısız e Maraşlı, 2017; Gündüz e Çadırlı, 2002; Zhuang *et al.*, 2001), a correlação encontrada entre o espaçamento e os parâmetros térmicos obedece uma função potência (Equação 2.2), expressando que o aumento de  $v$  ou  $G$  implica em uma redução do espaçamento, denotando o refino da microestrutura. Na equação 2.2,  $a$  é o coeficiente,  $b$  o expoente e  $\lambda$  o espaçamento.

$$\lambda = a * (v, \dot{T}, G)^{-b} \quad \text{(Equação 2.2)}$$

Já em trabalhos com solidificação direcional em regime transiente –  $v$  e  $\dot{T}$  são independentes e variam livremente com o tempo – o mesmo tipo de correlação foi encontrado, porém, o expoente era fixo e dependente do tipo de espaçamento. A tabela 2.1 indica o expoente utilizado para cada espaçamento em relação a  $\dot{T}$  e  $v$ . Jackson e Hunt (Jackson e Hunt, 1966) partiram de ligas eutéticas para estabelecer um modelo teórico, englobando o tipo de morfologia (lamelar ou fibroso) e a organização das fases (regular ou irregular) do eutético, e a velocidade de solidificação. Obtiveram  $\lambda_E \propto v^{-0,50}$ , inicialmente válido para regime permanente, mas estudos recentes já demonstraram que também é apropriado para solidificação em regime transiente (Silva *et al.*, 2020a; Kakitani *et al.*, 2019b; Kakitani *et al.*, 2018; Reyes *et al.*, 2017; Araujo *et al.*, 2011).

Tabela 2.1. Relação entre os expoentes utilizados e o tipo de espaçamento (Kakitani *et al.*, 2019a; Brito *et al.*, 2015a; Rosa *et al.*, 2006; Peres *et al.*, 2004; Rocha *et al.*, 2003).

Espaçamento medido	Expoente da correlação	
	Para $\dot{T}$	Para $v$
$\lambda_C$ e $\lambda_1$	0,55	1,10
$\lambda_2$	1/3	2/3
$\lambda_3$	0,55 ou 0,25	1,10 ou 0,50

Existem modelos teóricos que procuram prever os espaçamentos celulares e dendríticos empregando apenas um único parâmetro térmico ou uma combinação deles, e em alguns casos, incluindo também as propriedades físicas da liga. Perante a complexidade do crescimento da microestrutura, que envolve transferência de calor e massa, energia de superfície na interface sólido/líquido, difusão e tipo de morfologia, os modelos são baseados apenas em ligas binárias.

Okamoto e Kishitake (Okamoto e Kishitake, 1975) e Bouchardy e Kirkaldy (Bouchardy e Kirkaldy, 1997) propuseram que  $\lambda_1 \propto \dot{T}^{-0,50}$ , enquanto que Hunt (Hunt, 1979), Kurz e Fisher (Kurz e Fisher, 1981) e Trivedi (Trivedi, 1984) elaboraram um modelo único para  $\lambda_C$  e  $\lambda_1$ , onde estes espaçamentos são correlacionados com a relação  $G^{-1/2} * v^{-1/4}$ . Os modelos teóricos citados são válidos apenas para regime permanente, porém, Hunt e Lu (Hunt e Lu, 1993) elaboraram equações que também podem ser aplicadas em regime transiente de extração de calor. Nesse modelo,  $\lambda_C$  é função de  $v$ , e  $\lambda_1$  é correlacionado com  $G$  e  $v$ .

No caso de  $\lambda_2$ , Trivedi e Soomboonsuk (Trivedi e Soomboonsuk, 1984) desenvolveram um modelo, restrito ao regime permanente, em que o espaçamento é proporcional a  $v^{-0,50}$ . Já Bouchard e Kirkaldy (Bouchard e Kirkaldy, 1997), optaram por relacioná-lo com  $v^{-2/3}$ , criando um único modelo teórico para ambos os regimes. Para Feurer (Feurer, 1977), Mortensen (Mortensen, 1991) e Kurz e Fisher (Kurz e Fisher, 1998), outro parâmetro é mais apropriado: o tempo local de solidificação,  $t_{SL}$ , para uma dada posição, é o tempo transcorrido para atingir a temperatura *solidus*, partindo da temperatura *liquidus*. Assim,  $\lambda_2$  seria proporcional a  $t_{SL}^{1/3}$ . Para  $\lambda_3$ , por ser menos estudado, a literatura não reportou modelos teóricos, mas Grugel (Grugel, 1993) estabeleceu uma correlação experimental, seguindo  $\lambda_3 \propto t_{SL}^{1/3}$ .

Empregando os modelos teóricos em ligas de Al solidificadas direcionalmente em regime transiente (Brito *et al.*, 2015a; Spinelli *et al.*, 2011; Canté *et al.*, 2008; Cruz *et al.*, 2008; Goulart *et al.*, 2006; Peres *et al.*, 2004; Rocha *et al.*, 2003; Quaresma *et al.*, 2000), observou-se que os modelos de Hunt-Lu, Bouchard-Kirkaldy, Kurz-Fisher e Bamberger, no geral, superestimam o espaçamento dendrítico; o modelo de Hunt, usualmente, subestima  $\lambda_1$ ; e nos demais modelos não há um consenso. A falta de um modelo satisfatório para descrever a evolução celular e dendrítica, em relação aos parâmetros de solidificação, comprova a relevância das correlações empíricas.

Apesar da ausência de modelos teóricos para correlacionar as propriedades mecânicas com os parâmetros térmicos e microestrutura, diversos estudos se basearam na clássica equação de Hall-Petch (Cordero *et al.*, 2016), na qual a resistência mecânica do material obedece a uma equação linear, com o tamanho de grão como variável. Na adaptação, a resistência mecânica,  $\sigma$ , segue a Equação 2.3, onde  $\lambda$  é o espaçamento microestrutural, substituto do tamanho de grão, e A e B são constantes dependentes do material. O uso da equação de Hall-Petch tem sido adequado para descrever a dureza (Ribeiro *et al.*, 2020; Silva *et al.*, 2020b; Kakitani *et al.*, 2019a; Kaygısız e , Maraşlı, 2017; Spinelli *et al.*, 2014), resistência à tração (Cruz *et al.*, 2020; Kakitani *et al.*, 2020; Bayram e Maraşlı, 2018; Brito *et al.*, 2016; Muñoz-Morris *et al.*, 2005) e resistência ao desgaste (Ache *et al.*, 2020; Alfaia *et al.*, 2020; Reyes *et al.*, 2019; Freita *et al.*, 2014) em ligas de Al, Sn e Bi. Apesar da resistência à corrosão também ser sensível à microestrutura, é usual comparar microestruturas com graus de refino muito diferentes, em vez de estimar uma correlação matemática em relação ao espaçamento microestrutural.

$$\sigma = A + B * \lambda^{-1/2} \quad (\text{Equação 2.3})$$

## 2.2 Brasagem

### 2.2.1 Definição e distinção com outros processos (*soldering* e *welding*)

Apesar dos avanços da manufatura aditiva, a união de peças e componentes ainda é um processo essencial para diversas indústrias, já que oferece vantagens econômicas e de projeto, e existem inúmeras formas de realizar a união. Empregada, principalmente, na união de materiais metálicos, a soldagem é uma técnica utilizada de forma extensiva, contudo, a aplicação em Al e suas ligas enfrenta empecilhos, sendo um grande desafio de Engenharia contorná-los. São três problemas principais, que envolvem propriedades físicas e químicas do Al:

- (i) Coeficiente de expansão térmica e condutividade térmica são altos (acima de  $20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  e  $65 \text{ W/mK}$ , respectivamente (Arenas *et al.*, 2004; Eskin *et al.*, 2004)), levando à distorção da peça e acúmulo de tensão pelo ciclo térmico da soldagem (Weman, 2012; Lakshminarayanan *et al.*, 2009);
- (ii) Tendência à formação de óxido na superfície, comprometendo a qualidade e a confiabilidade da junta (Zhu *et al.*, 2017a);
- (iii) E afinidade com o hidrogênio, fazendo com o gás fique aprisionado na forma de bolha após a solidificação e resultando na formação de porosidade. Em consequência, a probabilidade de falhas aumenta (Han *et al.*, 2020).

Ligas das séries 2xxx e 7xxx (baseadas nos sistemas Al-Cu e Al-Zn-Mg-(Cu), respectivamente) são consideradas não soldáveis, devido à propensão de formar trincas a quente (Wang *et al.*, 2020; Holzer *et al.*, 2016), sendo as demais séries menos problemáticas. Com o uso difundido e crescente de ligas de Al na indústria automobilística, a procura de processos alternativos à soldagem convencional se torna uma questão relevante. A solução pode aumentar o uso de ligas de Al, implicando na redução de custos, e veículos mais leves e com maior autonomia. Em um carro, dentre as peças de Al que precisam ser unidas, vale citar componentes da porta e capô, chassi e trocadores de calor do sistema de refrigeração.

Em contrapartida à soldagem convencional, a brasagem (*brazing*) é um processo mais viável em ligas de Al, pois, definindo-a, é um processo térmico de união permanente entre dois materiais similares ou não, por meio da fusão de um metal de adição (*filler*), sem que os metais bases atinjam a temperatura *solidus* durante o processo. O metal de adição deve possuir temperatura *liquidus* inferior à temperatura *solidus* dos metais bases e a brasagem em

alumínio ocorre entre 450 e 600 °C (Luo *et al.*, 2014; American Welding Society, 2007). Assim, por conta da menor temperatura de trabalho, problemas encontrados na soldagem de Al são minimizados na brasagem.

Antes de diferenciar a brasagem da soldagem (Figura 2.10), é importante ressaltar que a soldagem se distingue por dois processos: *welding* e *soldering*, sendo esta última também conhecida por soldagem branda. A brasagem e *soldering* utilizam um metal de adição para a união, mas se diferenciam pela temperatura de trabalho. É considerado *soldering* processos em que a temperatura de trabalho é inferior a 450 °C. No caso de *welding*, os metais bases chegam à fusão, com ou sem presença de metal de adição (American Welding Society, 2007; Schwartz, 2003).

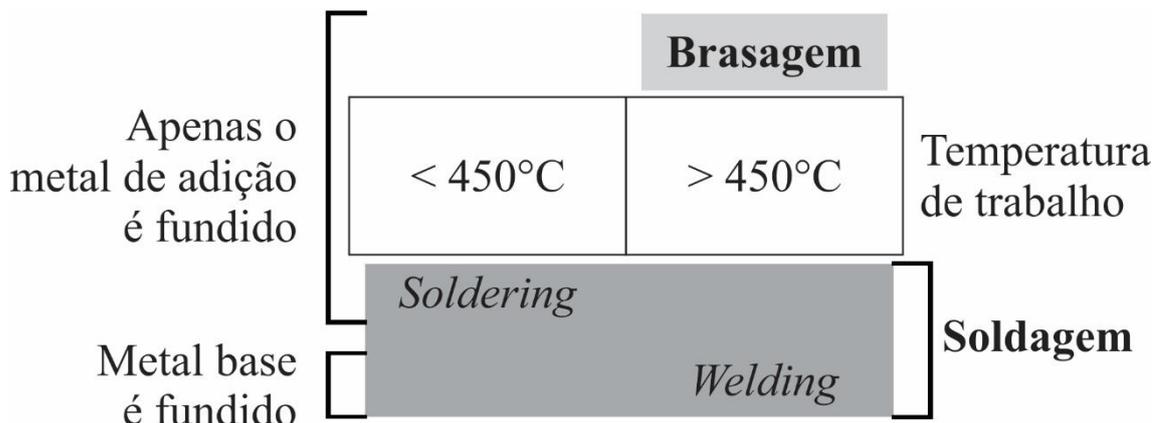


Figura 2.10. Diferenças entre brasagem e soldagem (*welding* e *soldering*).

A brasagem pode ser empregada em várias configurações de juntas: de topo, sobreposta, em T, em L e dentre outras, conforme a Figura 2.11. Uma derivação da junta sobreposta, muito comum, é a configuração “sanduíche”, onde o substrato é posicionado entre dois metais de adição (Figura 2.11e). Como a união é proveniente da fusão do metal de adição, a molhabilidade e efeito de capilaridade entre o metal de adição e os metais bases são aspectos importantes.

Enquanto a molhabilidade é a capacidade de um líquido de se manter em contato com uma superfície, a capilaridade envolve quando um líquido sobe ou desce em tubos finos, sem o auxílio de uma força externa ou em oposição a esta força. Como a folga entre as juntas é estreita, se comportando como paredes de um tubo fino, quanto maior for a molhabilidade entre o metal de adição e os metais bases, melhor será o preenchimento da junta pelo efeito da capilaridade.

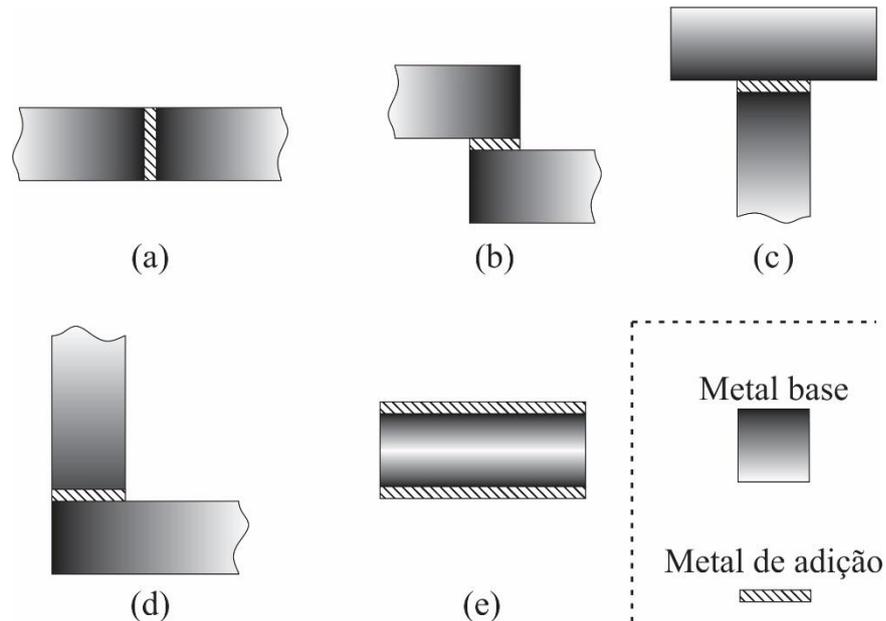


Figura 2.11. Tipos de juntas utilizadas na brasagem: a) de topo, b) sobreposta, c) em T, d) em L e e) “sanduíche”.

As vantagens da brasagem são boa produtividade com baixo custo, distorção mínima dos componentes, capacidade de unir peças de materiais e espessuras diferentes, e possibilidade de unir peças com grande área superficial (Nelson *et al.*, 2014; American Welding Society, 2007). Por outro lado, menor resistência mecânica da junta, condições de alta temperatura (acima de 350 °C) e folga da junta larga são as limitações da brasagem.

### 2.2.2 Tipos de brasagem e relação com solidificação

Os tipos de brasagem podem ser classificados de acordo com a fonte de calor utilizada para fundir o metal de adição, e dentro de cada tipo, existem especificações quanto ao combustível utilizado, uso de fluxo, controle da atmosfera e o formato do metal de adição. Em brasagem, a principal razão para o uso de fluxo é evitar oxidação excessiva, sendo que os óxidos no Al interferem na fusão no metal de adição e comprometem o comportamento mecânico da região da junta. Outra função do fluxo é ajudar na dissolução e remoção de substâncias prejudiciais à brasagem (Schwartz, 2003).

De baixo custo, a brasagem por tocha usa uma fonte de gás – gás natural, acetileno, propano etc. – misturada com oxigênio ou ar para produzir uma chama e fundir o metal de

adição (Schwartz, 2003). Pode ser automatizada e é comumente utilizada para uniões em tubulações. Apesar de maior custo, a brasagem por indução possui uma boa produtividade, utilizando bobinas elétricas para o aquecimento. A brasagem por indução tem limitação espacial, pois as bobinas são projetadas para geometrias específicas, sendo de difícil adaptação para configurações não usuais (American Welding Society, 2007).

A brasagem em forno é o processo mais utilizado para ligas de Al, consistindo em executar a montagem do metal de adição nos metais bases e levar o conjunto para um forno (Schwartz, 2003). O forno pode ser aquecido por resistências elétricas ou gás, e o controle da atmosfera interna ditará aspectos da corrosão: sob atmosfera inerte ou vácuo, a oxidação é minimizada, e caso não haja atmosfera controlada, emprega-se fluxo. O rápido aquecimento e a produção em linha tornam este tipo de brasagem um dos mais eficientes.

Outro tipo que também aquece todo o conjunto é a brasagem por imersão (American Welding Society, 2007), onde a peça é mergulhada em um banho químico, de sal ou fluxo, cuja temperatura é suficiente para fundir o metal de adição. Para alguns casos específicos, como componentes pequenos, o banho pode ser o próprio metal de adição líquido.

Como a brasagem envolve a união com folgas inferiores a 0,7 mm, a brasagem a laser é uma excelente opção, já que produz uma fonte de aquecimento localizada, tem maior precisão e velocidade de processamento, menor distorção dos componentes e confere melhor acabamento (Xia *et al.*, 2019; Mittelstädt *et al.*, 2016; Chen *et al.*, 2010). Entretanto, o custo inicial elevado devido ao equipamento impede uma maior difusão da brasagem a laser nas indústrias.

Dentre os tipos de brasagem citados, boa parte utiliza o metal de adição na forma de fio, placa, fita ou pasta, e no caso da brasagem a laser, há opção de se usar na forma de pó. Antes da brasagem, os metais base e o metal de adição podem ser unidos através de processos de conformação (p.e., laminação), formando um conjunto com nenhuma folga entre eles. Essa união mecânica é mais comum quando os componentes são placas, formando uma montagem do tipo “sanduíche”.

Após a montagem do conjunto, a brasagem é dividida em um ciclo térmico (Figura 2.12) de três etapas: (i) aquecimento até a temperatura de brasagem; (ii) manutenção da temperatura de brasagem por um tempo pré-estabelecido; (iii) e resfriamento do conjunto (Afshar *et al.*, 2012). Durante a segunda etapa, o metal de adição se torna líquido e se espalha sobre a superfície dos metais bases. E na etapa subsequente, o resfriamento, além de promover a união permanente do conjunto, também possui o papel de evitar uma difusão

excessiva dos elementos de liga do metal de adição para o metal base, e controlar a microestrutura na junta (Sekulic *et al.*, 2005).

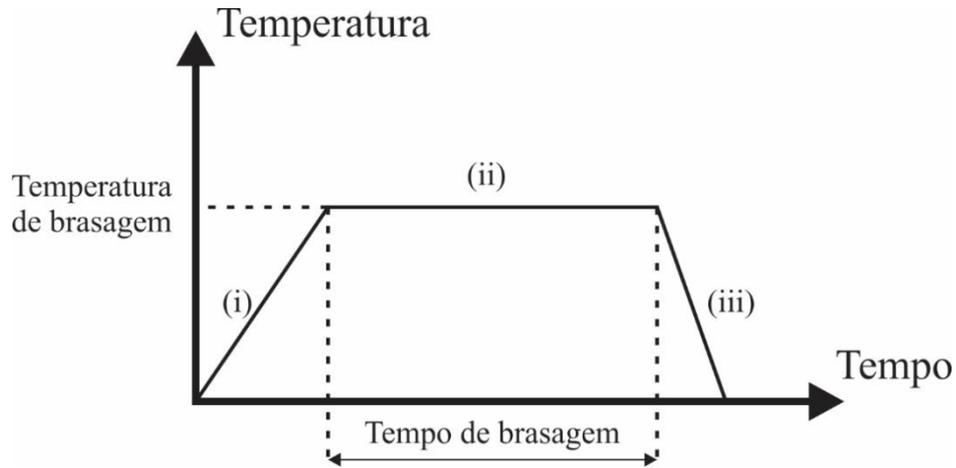


Figura 2.12. Ciclo térmico da brasagem: (i) aquecimento, (ii) manutenção da temperatura de brasagem e (iii) resfriamento.

Dessa maneira, compreender a solidificação do metal de adição, sabendo o efeito dos parâmetros térmicos na microestrutura, auxilia na obtenção da qualidade e propriedades desejadas. Enquanto que o resfriamento muito lento pode ser inadequado, um rápido resfriamento pode conferir alta resistência mecânica, todavia, a junta pode se tornar frágil e a rápida contração pode induzir acúmulo de tensão. No trabalho de Dai e outros (Dai *et al.*, 2013a), estudou-se o efeito do resfriamento sobre o comportamento mecânico de juntas brasadas, constatando que a peça resfriada a água possuía maior dureza e resistência à tração do que a peça resfriada a ar. Shutov e outros (Shutov *et al.*, 2020) verificaram que a temperatura de brasagem e a taxa de resfriamento são os principais fatores para o controle da microestrutura, e  $\dot{T}$  deve ser igual ou maior que  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  para promover uma microestrutura com propriedades mecânicas adequadas.

## 2.3 Materiais para brasagem: Metal de adição (*filler*)

### 2.3.1 Ligas comerciais: Al-Si

A escolha do tipo de brasagem é guiada mais por fatores de processamento, como a configuração da junta, geometria dos componentes, quantidade a ser feita, controle da corrosão, custo e entre outros, cabendo à etapa de resfriamento na brasagem o controle da

microestrutura na região da junta. E como mencionado na seção 2.1.4, a taxa de resfriamento é um dos componentes do trinômio parâmetros térmicos – microestrutura – propriedades, ditando a formação da microestrutura na junta.

Na brasagem, o segundo componente advém do metal de adição, ou *filler*, responsável pela união entre os metais bases, e a boa interação entre eles definirá parte das propriedades mecânicas. Em adição, no caso da brasagem em ligas de Al, o metal de adição deve possuir temperatura *liquidus* inferior a 590 °C (Yuan, *et al.*, 2021; Chang *et al.*, 2009), pois acima desse valor já ultrapassa a temperatura *solidus* de ligas comerciais. Para referência, as ligas mais comumente utilizadas como metais bases são a AA6061 e AA6063, cujas temperaturas *solidus*,  $T_S$ , são 592 °C e 615 °C (Luo *et al.*, 2014), respectivamente.

Para Al e suas ligas, os metais de adição comerciais mais utilizados são ligas do sistema Al-Si, da série 4xxx ou, pela classificação da *American Welding Society*, BAlSi, com concentração de silício entre 7 e 14% (American Welding Society, 2007; Schwartz, 2003). A preferência por ligas Al-Si é motivada pela boa fluidez, temperatura de fusão moderada e baixo coeficiente de expansão térmica (Ma *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2017a; Liu *et al.*, 2014), requisitos fundamentais para um bom metal de adição. Lembrando que na brasagem, o metal de adição deve possuir temperatura *liquidus* menor que a temperatura *solidus* dos metais base, e fluidez suficiente para garantir que não haja lacunas na junta. A composição eutética do sistema Al-Si é em 12,6% de Si, com  $T_E = 577$  °C (Okayasu e Takeuchi, 2015), e a Figura 2.13 ilustra o diagrama de fases Al-Si, identificando algumas composições e suas respectivas temperaturas *solidus* e *liquidus*.

A combinação de baixa  $T_E$  com quantidade razoável de elemento de liga é incomum em outros sistemas eutéticos (ASM International Handbook Committees, 2016), nos quais ora a  $T_E$  é baixa, mas demanda alta concentração de soluto (p.ex., Al-Cu, Al-Mg e Al-Ag), ora a concentração do ponto eutético é obtida com baixa concentração, porém a  $T_E$  é alta (p.e., Al-Ni, Al-Mn e Al-Fe). Outro sistema com as mesmas característica do Al-Si é o Al-Li, contudo, o lítio é 5 vezes mais caro que o silício (Metalary, 2021), elevando o custo do metal de adição.

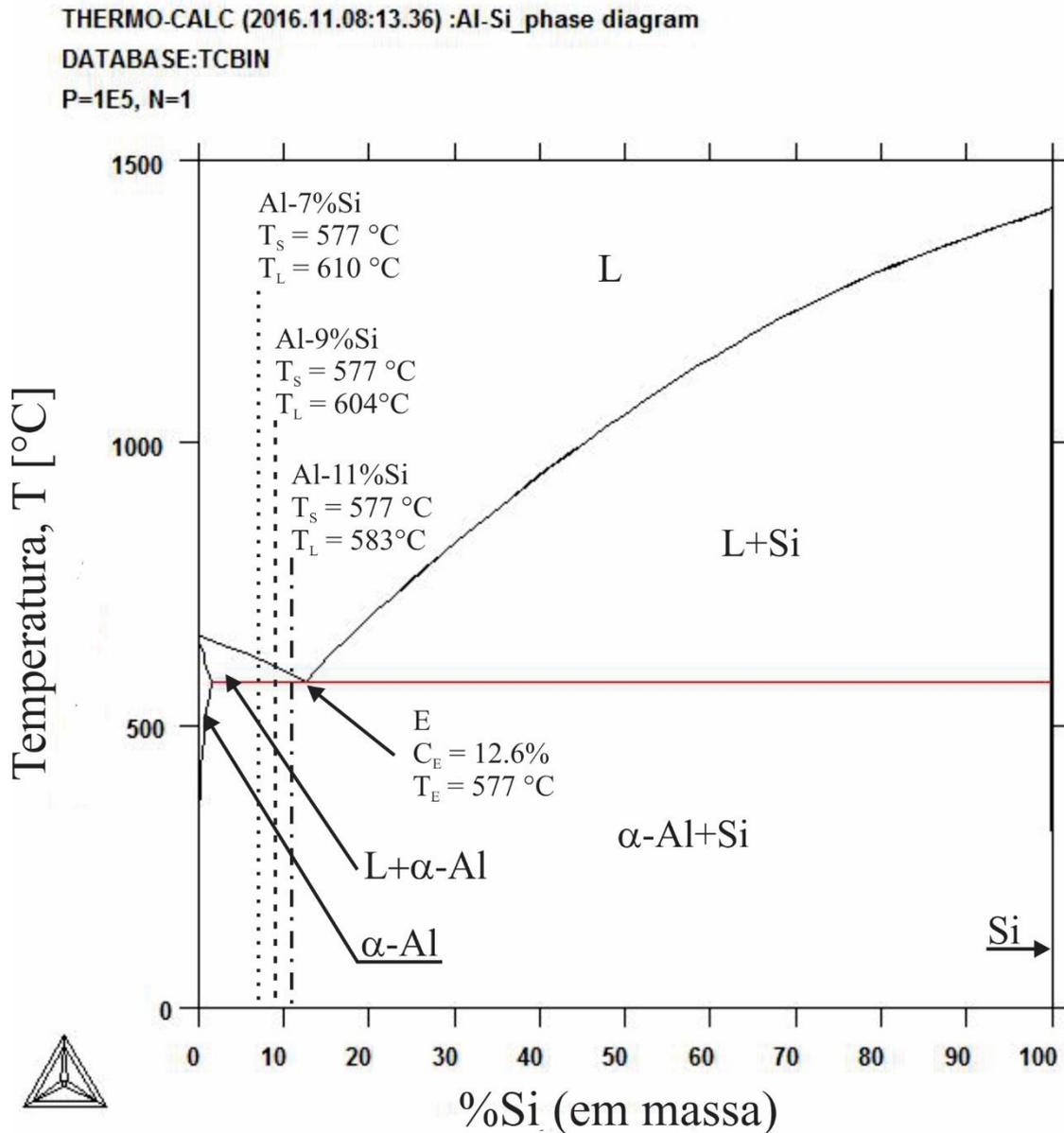


Figura 2.13. Diagrama de fases do sistema Al-Si obtido através do *software* Thermocalc, utilizando a base TCBIN.

A microestrutura das ligas Al-Si é reconhecida pelas dendritas de  $\alpha\text{-Al}$ , com ramificações de até terceira ordem, e o Si, na região do eutético, com morfologia de placas irregulares/agulhas (Kakitani *et al.*, 2019a; Peres *et al.*, 2004). O eutético  $\alpha\text{-Al} + \text{Si}$  é do tipo irregular, e a alta fluidez das ligas Al-Si está vinculada, principalmente, com a alta fração do eutético (Farahany *et al.*, 2015). Diferente do esperado, é usual observar a formação de dendritas na composição eutética, mesmo em condições de baixa taxa de resfriamento e velocidade de solidificação. Pela teoria da zona acoplada (Kurz, 2001), há uma competição entre a precipitação das fases primárias e o eutético, expressa em termos de velocidade, na

qual a fase com maior velocidade de formação terá um crescimento preferencial. Assim, existem condições, não relacionadas com macrosegregação, em que a fase primária se forma em detrimento do eutético, mesmo em ligas com composição eutética.

No caso do Al-Si, um sistema com a zona acoplada assimétrica, a região de formação do eutético Al-Si é deslocada para o lado hipereutético, e assim, o eutético se forma em baixíssimas velocidades de solidificação ( $v < 0,05$  mm/s), ou em concentrações levemente maiores que a eutética. A Figura 2.14 ilustra as microestruturas típicas do sistema Al-Si, sobre a zona acoplada. Em composições hipereutéticas, a fase primária é o Si, com morfologia poligonal, envolto pelo eutético, entretanto, Reyes e outros (Reyes *et al.*, 2016) encontraram halos dendríticos em torno do Si, quando  $v > 0.5$  mm/s para a liga Al-15%Si. Ao aplicar um superaquecimento inferior a  $55$  °C, os autores constataram que um menor superaquecimento ocasiona um baixo gradiente térmico, permitindo o desenvolvimento de halos.

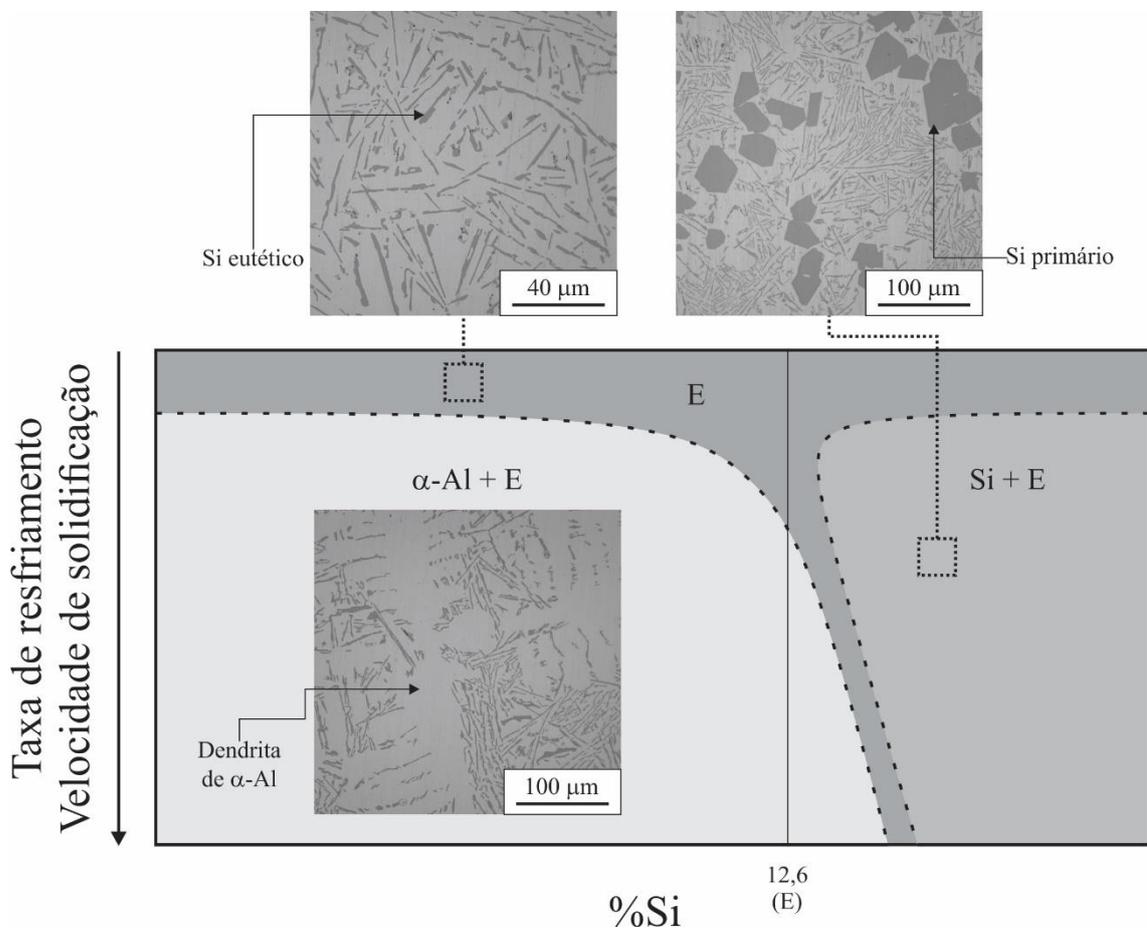


Figura 2.14. Zona acoplada do sistema Al-Si.

Também é comum precipitar cristais poligonais de Si em ligas hipoeutéticas, muito provavelmente, devido à presença de P como impureza, que é um nucleante para o Si (Ludwig

*et al.*, 2013), e à facilidade do átomo de Si em se segregar e formar aglomerados (Wang *et al.*, 2012).

Em relação às propriedades mecânicas, tanto a dureza quanto a resistência à tração tendem a melhorar com o aumento de Si na liga, com o limite de resistência à tração,  $\sigma_U$ , mais sensível ao espaçamento dendrítico. Nas ligas hipoeutéticas, a dureza não demonstra variação significativa conforme o espaçamento dendrítico é reduzido, indicando preponderância do teor de Si em definir tal propriedade (Kakitani *et al.*, 2019a; Carvalho *et al.*, 2018; Nikaronov *et al.*, 2013).

Aplicando a equação de Hall-Petch com  $\sigma_U$  e espaçamentos dendríticos, foram obtidas ótimas correlações, demonstrando que o refino das dendritas aumenta a resistência à tração (Kakitani *et al.*, 2020; Cruz *et al.*, 2010; Goulart *et al.*, 2006). Sendo o Si no eutético menor e mais numeroso do que as dendritas de  $\alpha$ -Al, seria normal avaliar as propriedades mecânicas quanto ao espaçamento entre as agulhas de Si,  $\lambda_{Si}$ : Kaya e outros (Kaya *et al.*, 2003) solidificaram a liga eutética Al-12,6%Si em um dispositivo Bridgman, conseguindo obter microestrutura totalmente eutética, e observaram aumento de dureza com a redução de  $\lambda_{Si}$ .

Como a morfologia do Si eutético favorece pontos de concentração de tensão, é recorrente a adição de modificadores químicos, como Na, Sr, Sb e elementos terras raras (Guo *et al.*, 2017; Alkahtani *et al.*, 2016; Uzun *et al.*, 2011; Lu *et al.*, 2005; Nogita *et al.*, 2004), almejando a mudança de placa irregular para o Si em formato de fibra ou glóbulo. Alternativamente, a transição morfológica do Si também pode ser obtida quando  $v > 0,95$  mm/s (Hosch e Napolitano, 2010; Hosch *et al.*, 2009; Yilmaz e Elliott, 1989; Khan *et al.*, 1993).

Adotando a adição de modificadores ou elevando os parâmetros térmicos ou combinando os dois, os ganhos na resistência à tração e dureza são expressivos. Hosch e Napolitano (Hosch e Napolitano, 2010) observaram que o limite de resistência à tração da liga Al-Si eutética era de 162 MPa, quando o Si tinha morfologia de placas irregulares, e aumentando  $v$ , para que o Si precipitasse na forma de agulhas,  $\sigma_U$  aumentou para 222 MPa. Para Khan e colaboradores (Khan *et al.*, 1993), a mudança de morfologia do Si, na liga Al-Si eutética, resultou no aumento da dureza de 45 HV para 85 HV.

Em termos de propriedade química, como o Si possui maior potencial de corrosão do que o Al, ao formarem par galvânico, o Si possuirá comportamento catódico e o Al será o anodo, ou seja, o Al é corroído. Assim, em ligas Al-Si, a corrosão ocorre preferencialmente na região do eutético  $\alpha$ -Al + Si (Fleming *et al.*, 2012 Su *et al.*, 2002), e o aumento do teor de Si nas ligas tende a piorar a resistência à corrosão (Mazhar *et al.*, 2001), já que quase todo o Si

irá constituir o eutético. Ainda, Pech-Canul e colaboradores (Pech-Canul *et al.*, 2014) sugeriram que a presença de Si diminui a espessura da camada protetora de óxido do Al.

Diferente da resistência mecânica, na qual, em geral, é almejada uma microestrutura refinada, a relação entre microestrutura e resistência à corrosão pode seguir duas lógicas: (i) o refinamento implica em uma maior quantidade de contornos, intensificando a formação de pares galvânicos e reduzindo a resistência à corrosão (Liu *et al.*, 2013); (ii) ou uma microestrutura mais grosseira possui uma maior tendência à corrosão localizada, devido ao pares galvânicos mais ativos, e em consequência, intensificando a corrosão (Vida *et al.*, 2019).

No caso das ligas Al-Si hipoeutéticas, Osório e colaboradores (Osório *et al.*, 2008) verificaram que uma microestrutura mais grosseira tinha maior resistência à corrosão perante uma mais refinada, não obstante, Zhu e colaboradores (Zhu *et al.*, 2017b) constataram que a mudança de morfologia do Si, de placas irregulares para fibras, ajudou no aumento da resistência à corrosão. Dessa forma, a ausência de um padrão no comportamento corrosivo demonstra a importância de se estudar a resistência à corrosão frente a diferentes graus de refino microestrutural.

### 2.3.2 Influência dos elementos de liga

Em um primeiro momento, o uso de ligas Al-Si como metal de adição parece ser muito vantajoso, contudo, dois fatores restringem o seu uso em brasagem: propriedades mecânicas inferiores aos metais bases e temperatura eutética/*liquidus* muito próxima da temperatura *solidus* dos metais bases. Para contornar essa problemática, adicionam-se outros elementos nas ligas Al-Si, buscando, ao mesmo tempo, a formação de intermetálicos para reforçar a microestrutura, e a redução da temperatura *liquidus* por meio do aumento da fração de eutético. Os principais elementos de liga que influenciam positivamente nesses dois quesitos são o Cu e o Mg.

A adição de Cu promove a formação do intermetálico  $Al_2Cu$  e de solução sólida na matriz  $\alpha-Al$  – detalhe que a solubilidade máxima do Cu em Al é de 5,7% (Zolotarevsky *et al.*, 2007) – elevando a resistência mecânica, e ajudando na molhabilidade e fluidez. Um teor de 3-5% é suficiente para promover um aumento substancial no comportamento mecânico, e acima disso, ocorre precipitação excessiva de  $Al_2Cu$ , tornando o metal de adição muito rígido

e comprometendo a ductilidade da junta. A contribuição do Mg é similar, precipitando o intermetálico  $Mg_2Si$  e formando solução sólida (solubilidade máxima de 17,4% no Al (Zolotarevsky *et al.*, 2007)). É recomendável adicionar até 2% de Mg, já que valores maiores acarretam em uma grande camada superficial de óxido (Xiao *et al.*, 2016; Cheng *et al.*, 2014), dificultando sua remoção pelo fluxo, mas caso se utilize brasagem a vácuo, teores maiores podem ser utilizados. Para preservar algumas características do sistema Al-Si, as ligas comerciais com Cu e Mg mantêm o teor de Si entre 7 e 13%.

Analisando-se as composições dos metais de adição comerciais BAISi mais empregados (Tabela 2.2), nota-se que a  $T_L$  é muito alta, todas em torno de 590 °C, próxima das temperaturas *solidus* dos metais bases utilizados comercialmente.

Tabela 2.2. Composição química, em peso, e faixa de temperatura de fusão de metais de adição comerciais, (Schwartz, 2003).

Liga	%Si	%Cu	%Mg	%Zn	%Mn	%Fe	$T_S$ [°C]	$T_L$ [°C]
<b>BAISi 2</b>	6,8-8,2	0,25	-	0,20	0,10	0,8	577	613
<b>BAISi 3</b>	9,3-10,7	3,3-4,7	0,15	0,20	0,15	0,8	521	585
<b>BAISi 4</b>	11,0-13,0	0,30	0,10	0,20	0,15	0,8	577	582
<b>BAISi 5</b>	9,0-11,0	0,30	0,05	0,10	0,05	0,8	577	591
<b>BAISi 7</b>	9,0-11,0	0,25	1,0-2,0	0,20	0,10	0,8	559	596
<b>BAISi 9</b>	11,0-13,0	0,25	0,10-0,50	0,20	0,10	0,8	562	582

Na literatura, alguns estudos adicionam altos teores de Cu e Mg, visando potencializar seus efeitos. Nos trabalhos de Tsao e outros (Tsao *et al.*, 2002a) e Chuang e outros (Chuang *et al.*, 2000), as propriedades térmicas de várias ligas Al-Si-Cu foram determinadas, explorando teores de Si entre 7 e 12% e de Cu entre 0 e 40%, e ao final, encontraram ligas com  $T_L$  abaixo de 540 °C. Apesar do alto teor de Cu, Chang e outros (Chang *et al.*, 2009) conseguiram realizar brasagem em junta de topo com o metal de adição Al-9,6%Si-20%Cu, e após testes mecânicos nas juntas, obteve maiores resistência ao cisalhamento e dureza do que a junta brasada com Al-12%Si.

Desenvolvendo um metal de adição para brasagem a vácuo, Yang e outros (Yang *et al.*, 2016a) adicionaram até 4,8% Mg em ligas Al-Si, e verificaram que aumentar o teor de Mg implica em uma melhor molhabilidade. De acordo com os autores, o vapor de Mg gerado

durante a brasagem diminuía a tensão superficial e viscosidade, e dessa forma, auxiliava no espalhamento do metal de adição sobre a superfície.

Outras frentes de trabalho propuseram elementos não tradicionais em ligas de brasagem, usando ligas Al-Si e Al-Si-Cu como base, procurando, principalmente, obter uma liga com baixo ponto de fusão e boas propriedades mecânicas. Adições de Sn ou Ni em ligas Al-Si-Cu (Luo *et al.*, 2014; Tsao *et al.*, 2002b; Tsao *et al.*, 2001; Chuang *et al.*, 2000) permitiram que a  $T_L$  ficasse abaixo de 550 °C e adquirisse um melhor desempenho mecânico. No ensaio de tração de juntas de topo, as brasagens com os metais de adição Al-7%Si-20%Cu-2%Sn e Al-7%Si-20%Cu-2%Sn-1%Mg alcançaram, no mínimo, valores 90% acima em relação às juntas brasadas com ligas Al-12%Si e Al-9,6%Si-20%Cu, enquanto que a brasagem com a liga Al-10%Si-15%Cu-4%Ni forneceu resistência ao cisalhamento de até 144 MPa. Alterando a composição para Al-5%Si-20%Cu-2%Ni e realizando tratamento térmico após a brasagem, Pei e outros (Pei *et al.*, 2020) obtiveram uma junta com resistência de 156,5 MPa.

Visando o aumento da resistência mecânica via refino microestrutural, Wang e outros (Wang *et al.*, 2017a) e Guo e outros (Guo *et al.*, 2013) adicionaram pequenas quantidades de Sr, Ti e terras raras em ligas Al-Si, obtendo fibras de Si eutético, e aumento tanto no limite de resistência à tração quanto no alongamento. Na mesma linha, a liga Al-7%Si-20%Cu-Er foi estudada (Shi *et al.*, 2009), constatando que, quando a quantidade de Er era 0,5%, a molhabilidade e dureza aumentaram, respectivamente, mais de 20 e 30%, em relação à liga sem érbio. Nesse caso, o Er atuou na diminuição da tensão superficial no metal de adição líquido, e promoveu refino da microestrutura e formação do intermetálico  $Al_3Er$ .

Sabendo que Ag e Ge proporcionam redução na temperatura *liquidus*, Fedorov e outros (Fedorov *et al.*, 2020) e Niu e outros (Niu *et al.*, 2016b) elaboraram as ligas Al-1,5%Si-19,7%Cu-39,4%Ag e Al-8,4%Si-30%Ge, respectivamente, conseguindo  $T_L < 520$  °C, porém, o preço elevadíssimo desses elementos de liga torna inviável a comercialização dessas ligas. Em 2020, o preço médio do Ag e Ge eram, respectivamente, 643 e 1000 USD/kg (US Geological Survey, 2021). Fugindo da questão de  $T_L$  e resistência mecânica, Edo e outros (Edo *et al.*, 2012) descobriram que adições de Mn, Fe ou Ti na liga Al-7,5%Si são benéficos para o controle da fluidez, melhorando a capacidade do metal de adição em preencher folgas.

Ainda pouco explorados na brasagem, os compósitos com matriz de Al podem ser *fillers* com ótimas propriedades. Sharma e outros (Sharma *et al.*, 2016a; Sharma *et al.*, 2016b) adicionaram nanopartículas de  $La_2O_3$  e  $ZnO_2$  em ligas Al-Si-Cu, e ambos os cerâmicos propiciaram refino da microestrutura, diminuição da  $T_L$ , aumento da molhabilidade e maior

resistência à tração das juntas, em comparação com o material sem nanopartículas. Já a adição de 0,3% de SmO em ligas Al-Si-Mg (Yang *et al.*, 2016b), apresentou um efeito favorável apenas quando o teor de Mg era inferior a 2%, já que para maiores concentrações, o intermetálico  $Mg_2Si$  ficava concentrado nos contornos de grão, induzindo a fratura intergranular. Com a presença de SmO, a junta sobreposta demonstrou uma resistência à tração 8,8% maior, alcançando 75,8 MPa.

Apesar do desenvolvimento de novos metais de adição, muitos trabalhos acabam por desconsiderar o equilíbrio entre propriedades e elementos de liga, focando em poucas propriedades. Sabe-se que a presença de muitos elementos de liga e em elevado teor implica em uma maior fração de intermetálicos, e em consequência, tanto a ductilidade quanto a resistência à corrosão são afetadas negativamente. E são essas duas propriedades que, geralmente, não são abordadas. No caso da corrosão, os tipos mais comuns nas peças brasadas são a galvânica, por conta do alto volume de eutético (Way *et al.*, 2020) e a intergranular, devido à precipitação de intermetálicos nos contornos de grão do metal de adição (Fleming *et al.*, 2012). Tanto o Cu quanto o Mg, quando em excesso, contribuem para aumentar esses dois tipos de corrosão (Su *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2001). Além de interferir na resistência à corrosão, um alto volume de intermetálicos bloqueia a movimentação das discordâncias, dificultando a conformação do metal de adição para fio, placa e folha.

### 2.3.3 Al-Zn e as ligas Al-Si-Zn

Conforme o diagrama de fases Al-Zn (Figura 2.15), o sistema possui um ponto eutético no lado rico em zinco (Zn-5,1%Al), com  $T_E = 382 \text{ }^\circ\text{C}$ , sem previsão de intermetálicos, apenas a presença de soluções sólidas  $\alpha$ -Al e  $\eta$ -Zn. Ainda, há o ponto eutetóide  $\alpha$ -Al  $\leftrightarrow$   $\alpha$ -Al+  $\eta$ -Zn em 78%Zn e  $275 \text{ }^\circ\text{C}$ ; existência da fase  $\beta$ , uma distorção da fase  $\alpha$ -Al, com estrutura triclinica (Sandoval-Jiménez *et al.*, 2010; Sandoval-Jiménez *et al.*, 1999); e a solubilidade máxima do Zn em  $\alpha$ -Al é de 82% (Zolotarevsky *et al.*, 2007). Assim, três características se sobressaem, sendo a tendência de reduzir consideravelmente a  $T_L$  com o aumento do teor de soluto; formação de solução sólida, aumentando as resistências mecânica e à corrosão (Acer *et al.*, 2017); e ausência de intermetálicos. Embora este último possa justificar uma maior quantidade de Zn na liga, é preciso mais de 30% de zinco para obter  $T_L <$

600 °C, por isso, o sistema Al-Si-Zn se torna mais interessante em termos de metal de adição, com o Si auxiliando na redução da  $T_L$ .

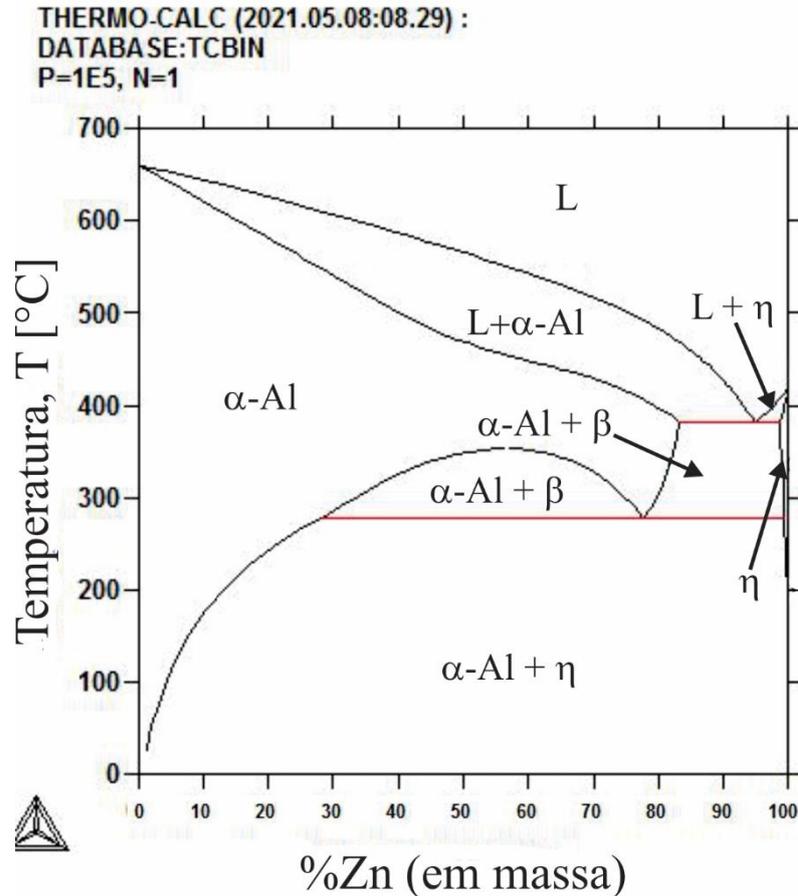


Figura 2.15. Diagrama de fases do sistema Al-Zn obtido através do *software* ThermoCalc, utilizando a base TCBIN.

No trabalho pioneiro de Suzuki e colaboradores (Suzuki *et al.*, 1993), uma série de ligas Al-Si-Zn foram analisadas, encontrando a liga eutética Al-4,2%Si-40%Zn com  $T_E = 535$  °C, e verificando que a molhabilidade diminuía com o aumento do teor de Zn. Assim como no sistema Al-Zn, não há interação entre o Al, Si e Zn para formar intermetálicos, observando-se na microestrutura o eutético irregular  $\alpha$ -Al+Si+ $\eta$ -Zn. Fixando o teor de Zn em 40%, Yang e outros (Yang *et al.*, 2016c) variaram a concentração de Si entre 2 e 6%, e determinaram que a liga Al-4%Si-40%Zn possuía a melhor molhabilidade e produzia a junta com melhor resistência ao cisalhamento. Com base no estudo do Al-Si-Zn eutético, diversos pesquisadores adicionaram um quarto ou quinto elemento às ligas Al-Si-Zn, almejando aprimorar as propriedades.

Conforme visto nos trabalhos citados anteriormente, o refinamento da microestrutura por conta da adição de Sr ou Ti é uma boa opção para aumentar a resistência mecânica. Com a inclusão de 0,09% de estrôncio na liga Al-6,5%Si-42%Zn eutética, não houve alteração significativa na  $T_L$ , por outro lado, a molhabilidade melhorou em 11,6% e a resistência à tração, tanto em junta de topo quanto sobreposta, aumentou mais de 10% (Dai *et al.*, 2012). Além de induzir a formação de fibras de Si, em vez de placas irregulares, outra contribuição do Sr foi a redução do tamanho da fase  $\beta$ -AlFeSi, reconhecida pelos efeitos deletérios nas propriedades mecânicas.

Comparando o efeito do resfriamento após a brasagem com Al-6,5%Si-42%Zn-0,09%Sr, Dai e outros (Dai *et al.*, 2013a) averiguaram que o resfriamento com água (o mais rápido) restringiu a formação da fase  $\eta$ -Zn, e produziu juntas com resistência à tração de 144 MPa e dureza de 140 HV. Ainda na liga eutética Al-Si-Zn, o efeito combinado da adição de 0,09%Sr + 0,08%Ti ocasionou o refinamento das fases  $\alpha$ -Al e Si, produzindo uma dureza de 133,6 HV (Dai *et al.*, 2013b).

Ainda que esses estudos de ligas Al-Si-Zn eutéticas mostrem bons resultados, na prática industrial, o alto teor de Zn pode fragilizar a junta e a pressão de vapor do Zn pode ser muito intensa (Luo *et al.*, 2014; Suzuki *et al.*, 1993), danificando o equipamento de brasagem. Em vista disso, alguns trabalhos conseguiram produzir ligas quaternárias dos sistemas Al-Si-Ge-Zn e Al-Si-Cu-Zn, com  $T_L$  inferior a 550 °C, cujas concentrações de Zn eram iguais ou menores que 20% (Niu *et al.*, 2016a; Niu *et al.*, 2015; Tsao *et al.*, 2002a). Devido à fragilidade dos intermetálicos  $Al_2Cu$  e GeSi, terras raras e Sr foram adicionados nas ligas Al-9,6%Si-10%Cu-10%Zn (Chang *et al.*, 2016) e Al-9,5%Si-10%Ge-15%Zn (Niu *et al.*, 2017), respectivamente, com a intenção de refinar essas fases. No caso da liga Al-Si-Cu-Zn-Sr, a resistência ao cisalhamento máxima foi de 80 MPa, enquanto que 0,7% de Sr na liga Al-Si-Ge-Zn contribuiu para o refino do GeSi e um aumento de 10% na resistência da junta.

Em relação à resistência à corrosão, Iwao e outros (Iwao *et al.*, 2009) recomendam adicionar pelo menos 1% de Zn em ligas Al-Si, com a finalidade de reduzir a tendência de corrosão por pites e diminuir a perda de massa, preservando o metal base. Por outro lado, Wang e outros (Wang *et al.*, 2001) notaram a redução da resistência à corrosão com o aumento na quantidade de Zn em ligas Al-Si-Cu-Zn. Além disso, a presença de Cu e a lenta solidificação, propiciando a formação de 4 fases, podem ter provocado uma forte corrosão galvânica.

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O estudo das ligas Al-Si-Zn para brasagem consistiu em verificar a influência dos parâmetros térmicos de solidificação (taxa de resfriamento e velocidade de solidificação) no desenvolvimento da microestrutura dessas ligas, e determinar correlações entre a microestrutura e as propriedades mecânica e químicas do material. Para compreender e estabelecer o trinômio parâmetros de solidificação - microestrutura - propriedades, o procedimento experimental consistiu em (i) solidificação unidirecional ascendente; (ii) metalografia; (iii) caracterização e análise de composição; (iv) ensaio mecânico; (v) e ensaio de corrosão, conforme Figura 3.1.

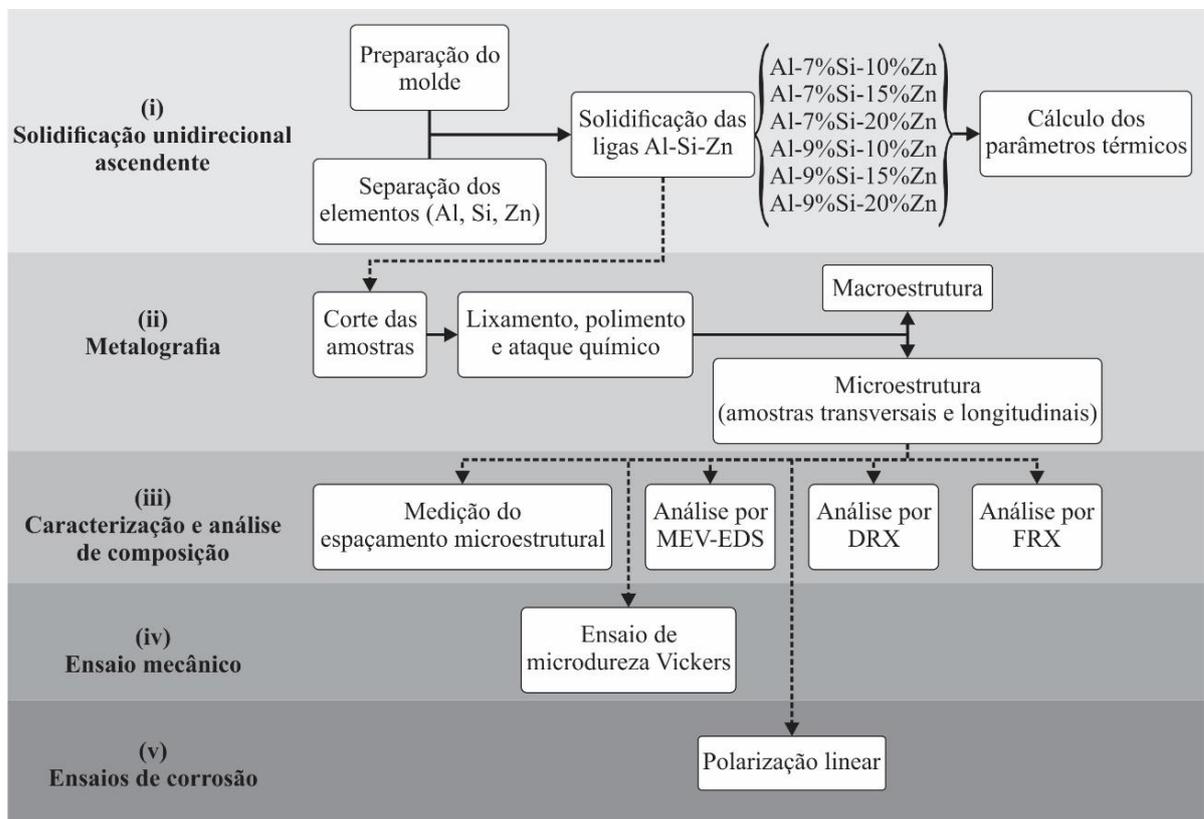


Figura 3.1. Fluxograma do procedimento experimental

### 3.1 Solidificação unidirecional ascendente

#### 3.1.1 Preparação do molde

Neste estudo, foi utilizado um molde cilíndrico bipartido (Figura 3.2) de aço inoxidável AISI 310, com 60 mm de diâmetro interno, 160 mm de altura e 7 mm de espessura de parede. Para a inserção dos termopares, o molde contém 8 orifícios laterais de  $\text{Ø}1,8$  mm, dispostos em diferentes posições ao longo do molde. Com o intuito de impedir que as paredes do molde ficassem em contato direto com o metal líquido, evitando possíveis contaminação e desgaste do próprio molde, e mantê-las isoladas termicamente, as paredes internas foram revestidas com cimento refratário a base de alumina Fiberfrax<sup>®</sup> QF-180, da empresa Unifrax.

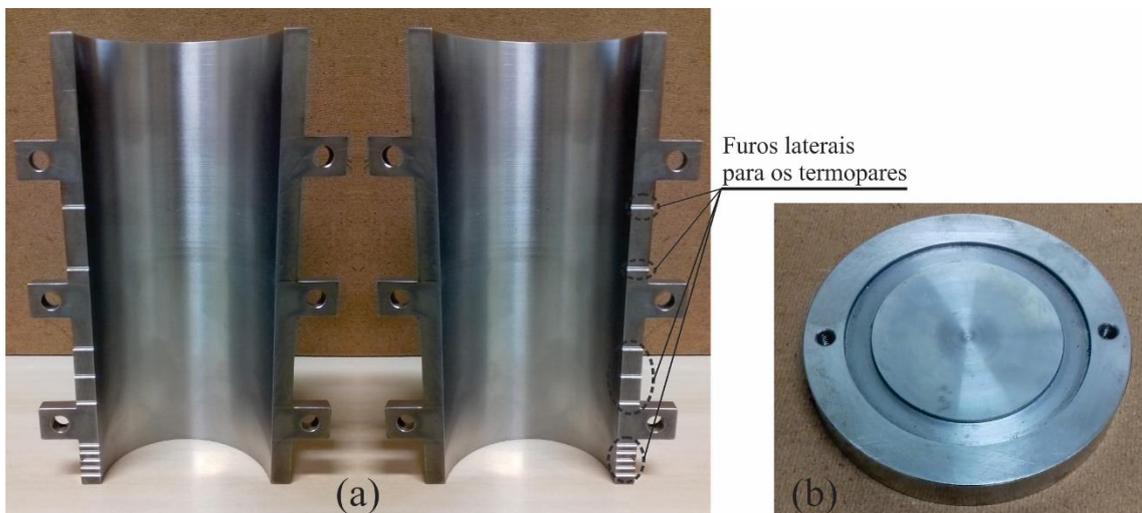


Figura 3.2. a) Molde cilíndrico bipartido e b) base do molde.

A base do molde não é fixa, podendo ser de um material diferente do restante do molde. Neste caso, a base utilizada era de aço carbono AISI 1020, com 3 mm de espessura e acabamento superficial de 1200 *mesh*. Tal acabamento permite um melhor contato entre a superfície da base e o metal líquido, e assim, melhorando a eficiência da extração de calor. Tanto o molde bipartido quanto a base são acoplados por parafusos e as juntas são vedadas com o cimento refratário.

O monitoramento da temperatura foi obtido com até 8 termopares tipo K (com diâmetro de 1,6 mm e de acordo com o padrão americano ANSI C96), uma placa condicionadora de sinais (modelo MCS 1000) e um controlador de aquisição (modelo ADS 1000), sendo os dois últimos da fabricante Lynx. Uma vez que os termopares estavam conectados com a placa condicionadora, visualizava-se a temperatura registrada no interior do

molde através de um *software* da própria Lynx. Esse *software* é capaz de armazenar o histórico térmico, sendo que, para os experimentos de solidificação, a frequência de aquisição adotada foi de 5 Hz.

### 3.1.2 Fusão das ligas Al-Si-Zn

As composições das ligas foram escolhidas visando teores de Si abaixo da composição eutética, para que não houvesse formação excessiva da fase Si, e temperatura *liquidus* inferior a 600 °C. Assim, as ligas Al-Si-Zn foram baseadas nas ligas binárias Al-7%Si e Al-9%Si (a composição das ligas é sempre dada em peso), com adição de 10, 15 ou 20% de Zn para compor as ligas ternárias. Ou seja, as ligas estudadas foram Al-(7, 9)%Si-(10, 15, 20)%Zn, totalizando 6 composições. Na Tabela 3.1 constam as composições dos elementos, de pureza comercial, utilizados na elaboração das ligas Al-Si-Zn. Os diagramas pseudobinários, obtidos através do *software* ThermoCalc, podem ser observados na Figura 3.3, mostrando que a temperatura *liquidus* de todas as ligas é abaixo de 600 °C, e em equilíbrio termodinâmico, a microestrutura final das ligas é composta pelas fases  $\alpha$ -Al, Si e  $\eta$ -Zn.

Tabela 3.1. Composição, em % peso, dos elementos utilizados nas ligas Al-Si-Zn.

% (em peso)	Al	Si	Zn	Fe	P	Ca	Cu	Pb	Cd
Al	Bal.	0,05	0,001	0,07	-	-	-	-	-
Si	0,25	Bal.	-	0,49	0,009	0,31	-	-	-
Zn	0,0001	-	Bal.	0,0007	-	-	0,0008	0,001	0,0008

Primeiramente, o Al em lingote foi fundido a 800 °C em um forno tipo mufla (Brasimet), dentro de um cadinho de carbetto de silício (modelo AS-8 da Morgan Advanced Materials) recoberto com o mesmo cimento refratário empregado no molde. Quando o Al estava totalmente líquido, Si em fragmentos (dimensão máxima de 10 mm) foi adicionado e homogeneizado mecanicamente. Devido à alta temperatura de fusão do Si – 1412 °C (Gale e Totemeier, 2004) – o metal líquido ainda voltou para o forno, a 800 °C por 1 h, para assegurar que todo o Si fosse dissolvido. Após esse tempo, Zn em forma esférica (diâmetro de 50 mm) foi adicionado e o metal líquido foi agitado mecanicamente para homogeneização. Antes do

vazamento da liga no molde, injetou-se argônio por 1 minuto no metal líquido, forçando a flotação de impurezas, retirando gases aprisionados e ajudando na homogeneização da liga.

Uma pequena fração do metal líquido foi vertida em outro cadinho, para a determinação da  $T_L$  experimental em um resfriamento lento. Previamente, esse cadinho também foi revestido com cimento refratário, aquecido até 700 °C e envolvido com uma manta cerâmica refratária. Dessa forma, o resfriamento do metal foi lento o suficiente para que as temperaturas de transformação de fases fossem observadas. Um termopar tipo K, inserido na porção central do metal líquido, realizou o monitoramento da temperatura.

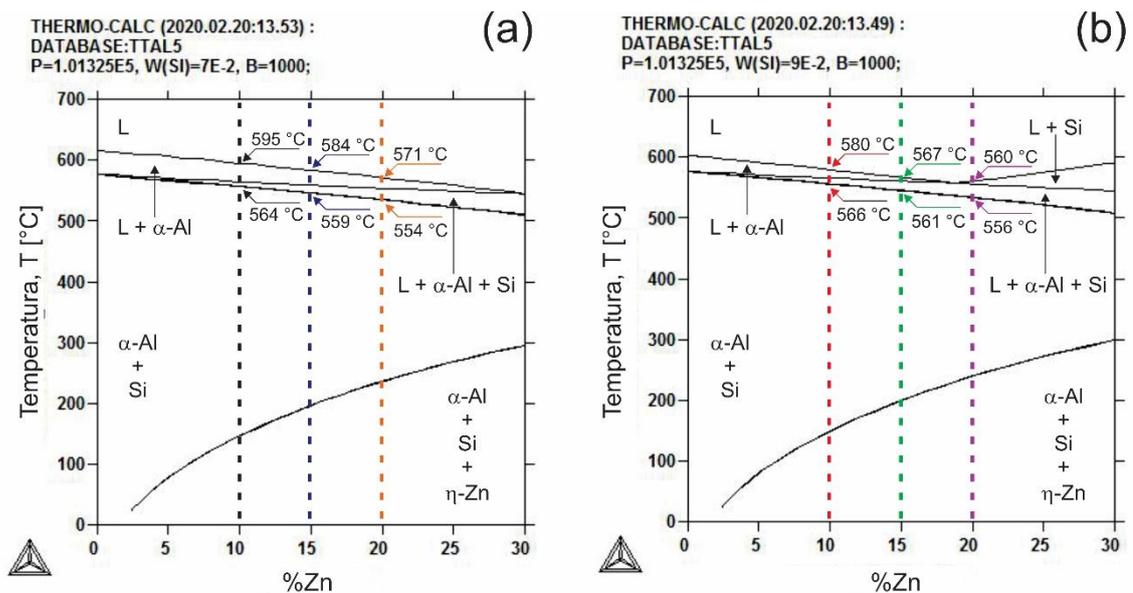


Figura 3.3. Diagramas de fases pseudobinários a) Al-7%Si-Zn e b) Al-9%Si-Zn, obtidos no *software* Thermo-Calc de simulação termodinâmica, utilizando a base TTAL5.

### 3.1.3 Dispositivo de solidificação direcional e experimento de solidificação

Nos estudos envolvendo solidificação em regime permanente, há a possibilidade de aplicar diferentes velocidades de solidificação, empregando um gradiente térmico fixo, e assim, observa-se o efeito isolado de um parâmetro térmico no crescimento da microestrutura. Entretanto, devido às limitações dos equipamentos de solidificação, dadas principalmente à velocidade de puxamento do lingote e à garantia de manutenção do gradiente térmico às crescentes velocidades de puxamento – p.ex. forno tipo Bridgman (Bayram e Maraşlı, 2020; Acer *et al.*, 2017; Li *et al.*, 2011; Kaya *et al.*, 2003; Zhuang *et al.*, 2001) – os valores de  $v$  são

inferiores àqueles obtidos na indústria, exigindo uma extrapolação dos resultados, e ao final, podem não ser condizentes com a realidade. Já nos trabalhos em que não há controle direto dos parâmetros térmicos, usualmente, mede-se a taxa de resfriamento, a qual está contida na faixa praticada pela indústria, porém, restringe-se a apenas algumas técnicas, limitando os valores de  $\dot{T}$ .

Através do experimento de solidificação unidirecional ascendente em regime transiente deste trabalho, obtém-se em um único lingote uma ampla faixa de  $v$  e  $\dot{T}$ , sendo [0,1 - 2] mm/s e [0,1 - 50] °C/s, respectivamente, os valores alcançados em trabalhos anteriores (Carrara *et al.*, 2021; Oliveira *et al.*, 2020; Gouveia *et al.*, 2019, Rodrigues *et al.*, 2018, Costa *et al.*, 2015; Goulart *et al.*, 2010; Cruz *et al.*, 2010; Peres *et al.*, 2004). Os parâmetros térmicos não são pré-estabelecidos, variam livremente durante o experimento e são mais dependentes das propriedades físico-químicas da liga, superaquecimento e material da base do molde. Para tanto, emprega-se o dispositivo de solidificação direcional, um forno cilíndrico onde o molde é posicionado no centro e conta com um sistema de refrigeração a água na parte inferior, conforme a Figura 3.4. Resistências elétricas de Kanthal A1 (FeCrAl) estão dispostas nas laterais (perímetro) do dispositivo, promovendo o aquecimento do molde e do metal líquido até a temperatura desejada.

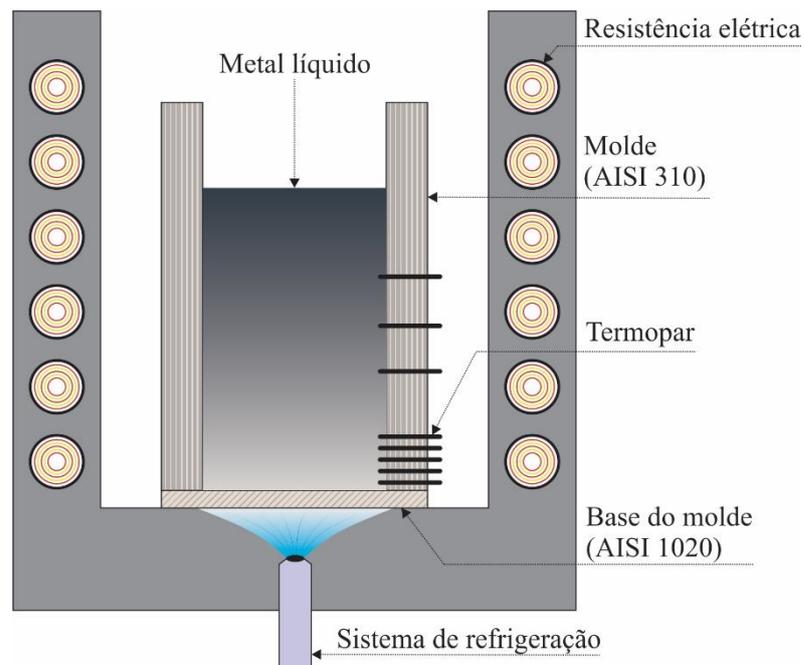


Figura 3.4. Dispositivo de solidificação direcional e montagem do experimento.

Assim, posicionou-se o molde no interior do dispositivo, e com as resistências ligadas, todo o molde foi aquecido até 450 °C, levando cerca de 30 minutos para atingir essa temperatura. Imediatamente após a injeção de argônio no metal líquido, este foi vertido no molde. Por conta da temperatura no molde e do metal líquido, toda a liga se manteve no estado líquido, acima de 650 °C, mesmo após a estabilização da temperatura. Quando o termopar mais próximo da base refrigerada acusou uma temperatura 10% acima da temperatura *liquidus* (superaquecimento praticado na indústria), as resistências foram desligadas e acionou-se o sistema de refrigeração. O sistema de resfriamento foi regulado para um fluxo de 20 L/min de água na parte externa da base. Como as paredes do molde estão isoladas com o cimento refratário e o topo recoberto com uma manta térmica, a extração de calor ocorre exclusivamente através da base.

### 3.1.4 Cálculo dos parâmetros térmicos

Após a solidificação da liga, o lingote foi seccionado ao longo do comprimento em duas metades. Apesar das posições dos termopares serem determinadas pelos orifícios do molde, eventualmente, a extremidade do termopar pode ficar acima ou abaixo do orifício. Com o corte do lingote, visualiza-se a posição real do termopar em relação à base refrigerada. A partir dessa posição, P, de cada termopar e o respectivo registro de temperatura durante a solidificação, calculam-se a taxa de resfriamento e velocidade de solidificação.

A evolução da temperatura em relação ao tempo compõe o perfil térmico (Figura 3.5), e na região em torno da temperatura *liquidus*, os pontos experimentais podem ser aproximados por uma função de segundo grau, conforme a Equação 3.1, onde T(t) é a temperatura em função do tempo e t o tempo, com A, B e C sendo coeficientes determinados pelo ajuste polinomial.

$$T(t) = At^2 + Bt + C \quad (3.1)$$

Derivando T(t) em relação ao t, determina-se a taxa de resfriamento em relação ao tempo,  $\dot{T}(t)$ , (Equação 3.2). Resolvendo a Equação 3.1 para T(t) = T<sub>L</sub>, ou seja, descobrindo o instante em que a frente de solidificação atinge a T<sub>L</sub> da liga, e substituindo o valor de t encontrado na Equação 3.2, obtém-se  $\dot{T}$ . Ou seja, o valor de  $\dot{T}$  é a taxa de resfriamento na posição P, quando se inicia a solidificação. Realizando esse procedimento para todos os perfis

térmicos registrados pelos termopares, cria-se um conjunto relacionando  $\dot{T}$  com  $P$ . A correlação entre os dois pode ser expressa por uma função do tipo potência, conforme a Equação 3.3, onde  $a$  é o coeficiente e  $b$  o expoente, permitindo estimar  $\dot{T}$  em qualquer posição do lingote. O processo do cálculo de  $\dot{T}$  está ilustrado na Figura 3.5.

$$\frac{d(T(t))}{dt} = At + B = \dot{T}(t) \quad (3.2)$$

$$\dot{T} = aP^b \quad (3.3)$$

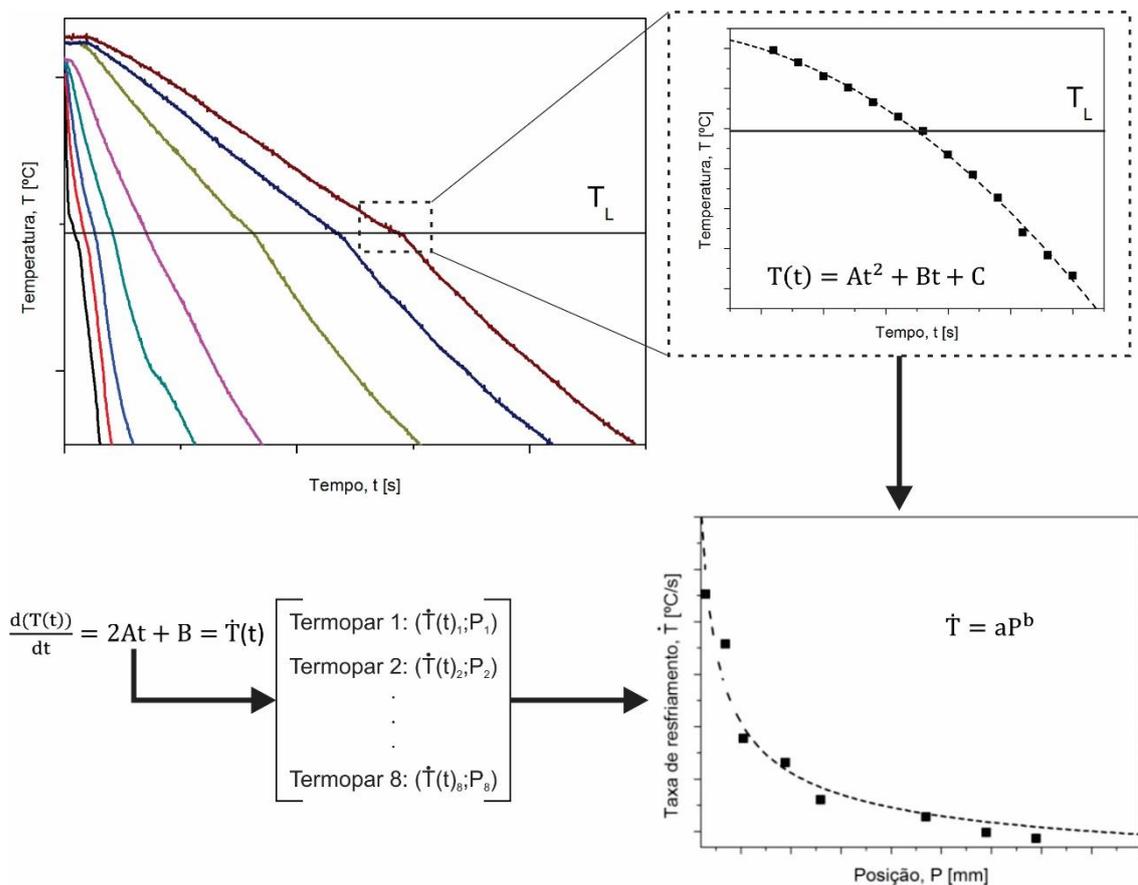


Figura 3.5. Cálculo da taxa de resfriamento,  $\dot{T}$ , por meio dos perfis térmicos.

Para determinar a velocidade de solidificação em relação à posição, inicia-se pelo cálculo do avanço da frente de solidificação em relação ao tempo, tomando os mesmos valores utilizados para o cálculo de  $\dot{T}$ . A correlação entre  $P$  e  $t$  também pode ser descrita por uma função potência, conforme a Equação 3.4, onde  $P(t)$  é o avanço da frente de solidificação,  $c$  o coeficiente e  $d$  o expoente.

$$P(t) = ct^d \quad (3.4)$$

Derivando a Equação 3.4 em relação à  $t$ , é estimada a velocidade de solidificação em relação ao tempo,  $v(t)$ , descrita pela Equação 3.5, e combinando essas duas equações, finalmente, determina-se  $v$  (Equação 3.6). A Figura 3.6 ilustra as etapas para estimar  $v$ .

$$v(t) = cdt^{d-1} \quad (3.5)$$

$$v = \frac{cd}{d^{(d-1)/d}} P^{(d-1)/d} \quad (3.6)$$

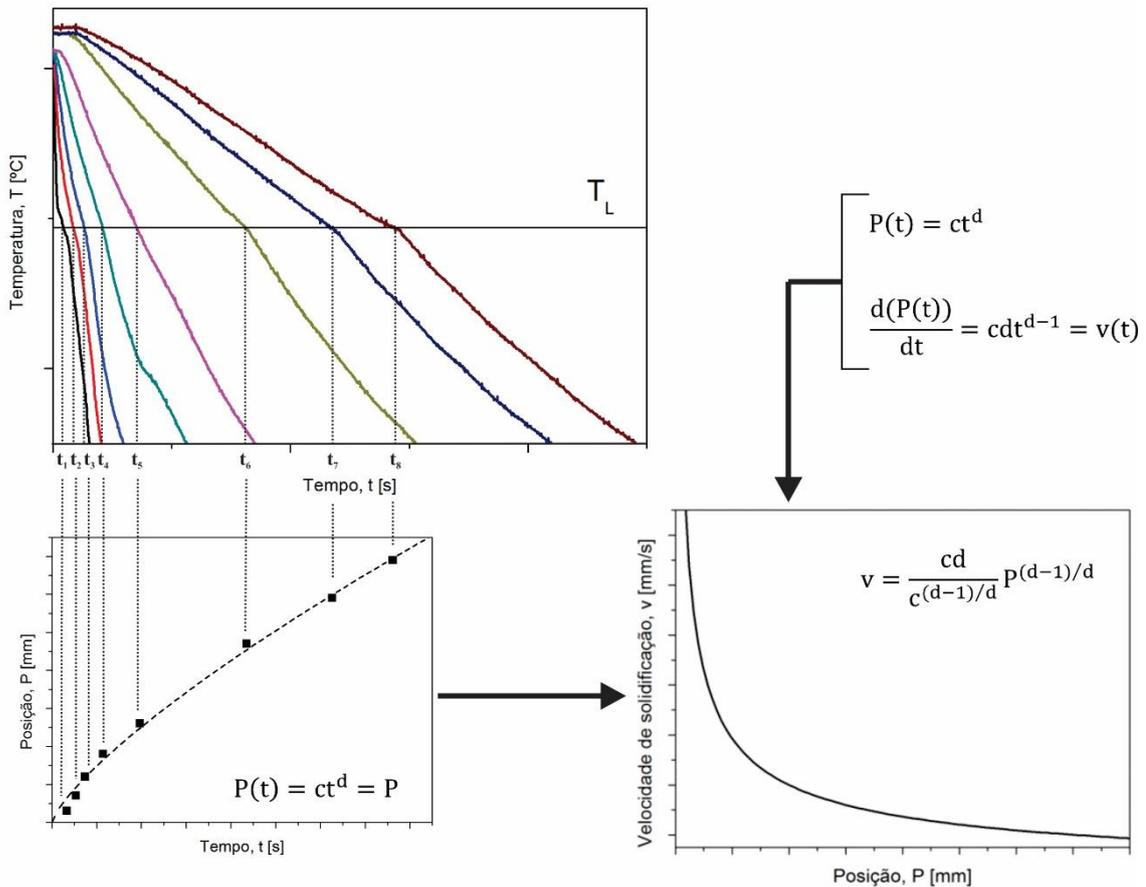


Figura 3.6. Cálculo da velocidade de solidificação,  $v$ , por meio dos perfis térmicos.

### 3.2 Metalografia

A metalografia seguiu a norma ASTM E3-11-2017 e foi dividida em duas etapas, uma para a macroestrutura, verificando se houve crescimento colunar ou equiaxial dos grãos ou algum defeito, e outra para a visualização da microestrutura. Uma das metades do lingote foi lixada com lixas d'água de 100 até 400 *mesh*, seguido de ataque químico com água régia (3 partes de HCl para 1 parte de HNO<sub>3</sub>) para revelação da macroestrutura (Figura 3.7a). A outra

metade foi seccionada em amostras longitudinais e transversais, em diversas posições em relação à base refrigerada, conforme pode ser observada na Figura 3.7b. Para essas amostras, foi utilizada lixa de até 1200 *mesh* e polidas com pasta de diamante de 3, 1 e  $\frac{1}{4}$   $\mu\text{m}$ . A microestrutura foi observada através de um microscópio óptico invertido Olympus GX41, com fonte de luz de 100 W.

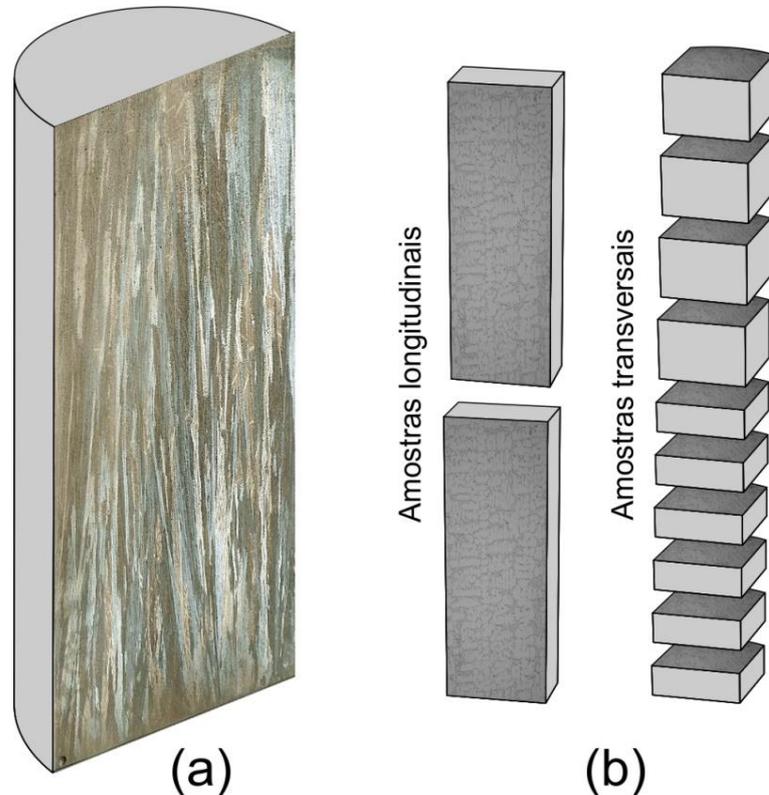


Figura 3.7. a) Metade do lingote utilizada para visualização da macroestrutura e b) amostras longitudinais e transversais para caracterização da microestrutura.

### 3.3 Caracterização e análise de composição

A partir das imagens das microestruturas, o espaçamento dendrítico primário,  $\lambda_1$ , foi medido pelo método do triângulo (Silva *et al.*, 2020a; Gündüz e Çadırlı, 2002), no qual se desenha um triângulo unindo o centro de três dendritas adjacentes entre si (Figura 3.8a), e a média dos lados desse triângulo é  $\lambda_1$ . Para os espaçamentos dendríticos secundário e terciário, respectivamente  $\lambda_2$  e  $\lambda_3$ , adotou-se o método do intercepto (Silva *et al.*, 2020a; Gündüz e Çadırlı, 2002), onde uma reta intersecciona um número  $n$  de ramos dendríticos, e a razão entre

o comprimento dessa reta e  $n-1$  determina tais espaçamentos (Figura 3.8b). Foram realizadas, no mínimo, 25 medições de  $\lambda_1$  e 75 medições de  $\lambda_2$  e  $\lambda_3$  para cada posição. Associando-se o espaçamento dendrítico com os respectivos parâmetros térmicos, calculados conforme o procedimento descrito na seção 3.1.4, foram estipuladas correlações do tipo potência.

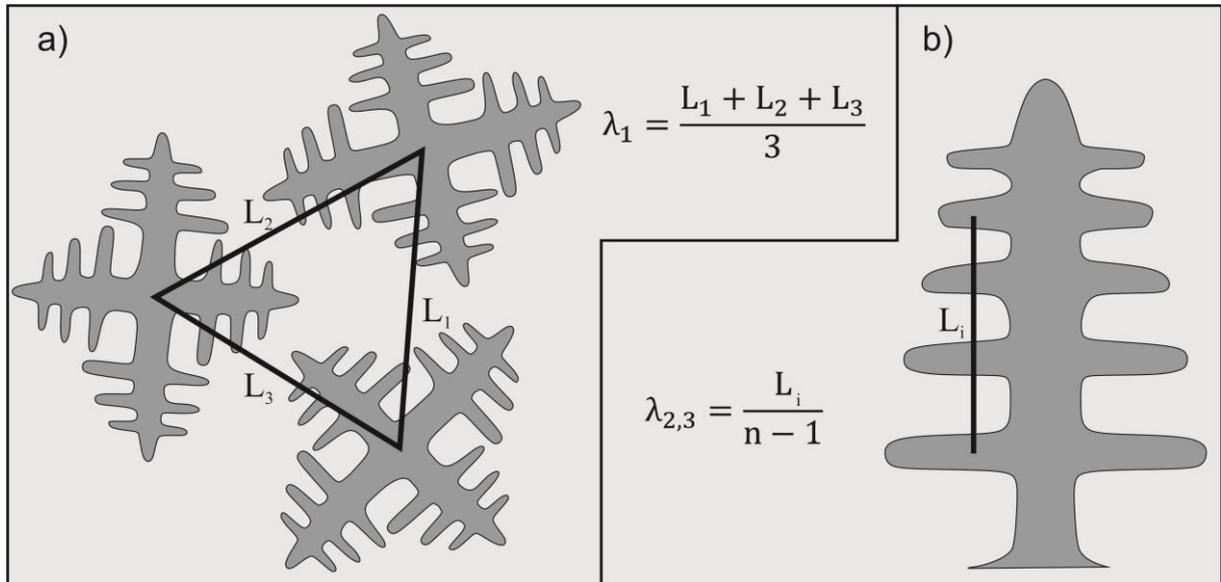


Figura 3.8. a) Método do triângulo para medição de  $\lambda_1$ , onde  $L_1$ ,  $L_2$  e  $L_3$  são os lados do triângulo. b) Método do intercepto para medição de  $\lambda_2$  e  $\lambda_3$ , onde  $L_i$  é o comprimento da reta e  $n$  o número de ramos dendríticos interceptados.

A análise de composição e verificação de segregação foi realizada nas amostras transversais, em um equipamento de fluorescência de raios-X (FRX) da Shimadzu, modelo XRF – 1800, com abertura de 10 mm de diâmetro e varredura do espectro desde o F até U. Para a identificação das fases presentes, utilizou-se um difratômetro de raios-X da Panalytical, modelo X’pert Pro MRD XL, com detector PIXcel, tubos de raios-X com alvo de Cu-K $\alpha$  e radiação com comprimento de onda igual a 1,54 Å.

A última etapa de caracterização foi a análise em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da Zeiss, modelo EVO-MA15, equipado com espectrômetro de energia dispersiva (EDS) Oxford-X-Max. Nas análises de difração de raios-X (DRX) e MEV-EDS foram examinadas três amostras de cada liga, e dentre essas amostras, uma correspondia a uma região com alta taxa de resfriamento ( $\dot{T} > 8,0$  °C/s); outra com valores intermediários, onde  $\dot{T} = [2,9 - 4,1]$  °C/s; e a última com baixa taxa de resfriamento ( $\dot{T} < 1,4$  °C/s).

### 3.4 Ensaio de microdureza Vickers

Os ensaios mecânicos de microdureza Vickers seguiram a norma ASTM E384-17. Todas as amostras transversais foram analisadas, efetuando-se 20 indentações por amostra, com o durômetro FV-800 da Future-Tech, configurado para uma carga de 0,5 kgf e 15 s de aplicação.

### 3.5 Ensaio de corrosão

A resistência à corrosão das ligas Al-Si-Zn foi analisada através do ensaio de polarização linear (PL), avaliando o potencial de oxidação. Os testes foram realizados com um potenciostato/galvanostato PGSTAT128N, da Autolab, via *software* NOVA 1.10 e uma gaiola de Faraday com a célula eletroquímica em seu interior (Figura 3.9). A célula eletroquímica era composta por um eletrodo de Ag/AgCl – 3 M KCl, como eletrodo de referência; placa de platina, como contra-eletrodo; e a amostra, como eletrodo de trabalho. Para a conexão entre o potenciostato e a amostra, uma chapa fina de cobre foi posicionada na parte de baixo da amostra, conforme a Figura 3.9, mantendo aderência em todo o experimento.

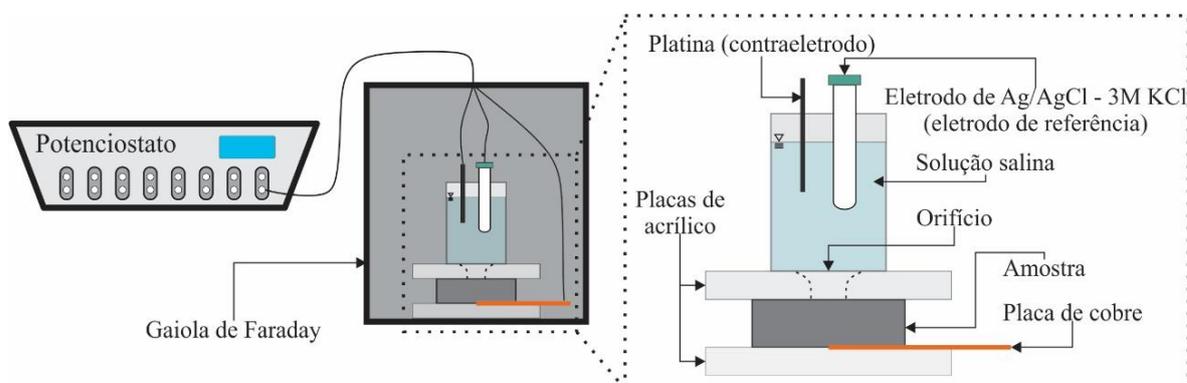


Figura 3.9. Aparato experimental para os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização linear.

O contato entre a amostra e a solução eletrolítica (0,06 M de NaCl, correspondendo a uma concentração 10 vezes menor do que da água do mar) foi obtido por meio de um orifício circular de 8 mm de diâmetro, equivalente a uma área de 50,3 mm<sup>2</sup>, e nos ensaios, foi utilizado 70 ml de solução em temperatura ambiente, seguindo a norma ASTM G3-14. Optou-se por um eletrólito mais diluído para que as peculiaridades da microestrutura fossem perceptíveis nos ensaios de corrosão, e caso fosse utilizada uma solução mais concentrada, a corrosão poderia ser tão intensa que não haveria diferença significativa entre as amostras (Brito *et al.*, 2016).

Antes da PL, o equipamento foi programado para executar uma varredura do potencial em circuito aberto, por 15 minutos, para obter um valor de referência. Esse valor de referência é o potencial de corrosão, indicando o comportamento corrosivo sem interferência de tensão e corrente. A diferença de potencial entre a amostra e o eletrodo de referência, que é estável, resulta no potencial em circuito aberto. Obtendo o valor de potencial em circuito aberto, a PL é processada entre -250 (região anódica) e 750 mV (região catódica), com taxa de varredura de 0,1667 mV/s. Variando a voltagem, obtém-se informações sobre os mecanismos de corrosão, taxa de corrosão e passividade do material em um eletrólito específico.

As curvas de PL, sendo potencial  $E$  em função do log da densidade de corrente  $i$ , permitem determinar o potencial de corrosão,  $E_{\text{Corr}}$ , e a taxa de corrente de corrosão,  $i_{\text{Corr}}$ . Quando o potencial não apresenta variação de acordo com a mudança da densidade de corrente (Figura 3.10), esse valor constante representa o  $E_{\text{Corr}}$  do material. Para se determinar a  $i_{\text{Corr}}$ , emprega-se o método de extrapolação das retas de Tafel (Revie e Uhlig, 2008), consistindo em estender a porção linear dos ramos anódico e catódico até o valor de  $E_{\text{Corr}}$ , conforme a Figura 3.10. O ponto onde as retas de Tafel se cruzam corresponde à  $i_{\text{Corr}}$ . Para assegurar reprodutibilidade, os ensaios de PL foram feitos em triplicatas.

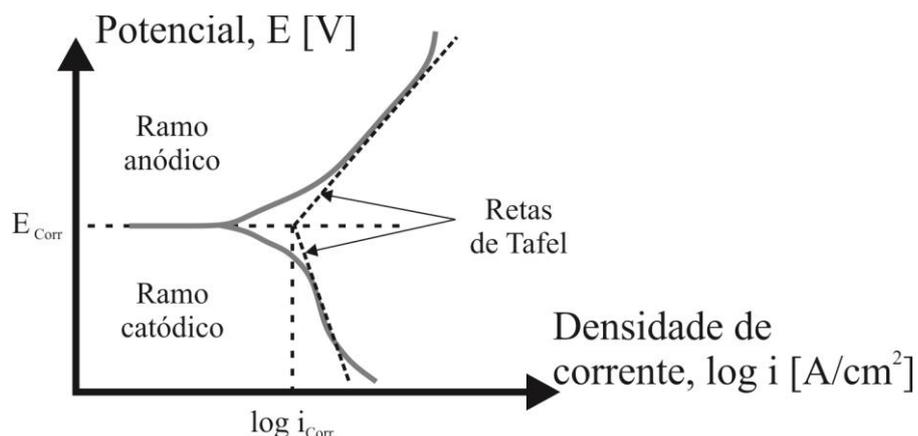


Figura 3.10. Método de extrapolação das retas de Tafel em uma curva de polarização.

## 4 DISCUSSÃO E RESULTADOS

### 4.1 Ligas Al-Si-Zn

#### 4.1.1 Solidificação e parâmetros térmicos das ligas Al-Si-Zn

O resfriamento lento ( $\dot{T} < 0,1 \text{ }^\circ\text{C/s}$ ), realizado antes do experimento de solidificação, permite identificar as temperaturas *liquidus* e *solidus* das ligas, e em alguns casos, outras temperaturas de transformação de fases. Essas temperaturas experimentais podem diferir das informações fornecidas nos diagramas de fases (Figura 3.3), devido às diferenças na composição, elementos residuais, precisão do termopar, condições de resfriamento, banco de dados do Thermo-Calc e entre outros.

Na Tabela 4.1 constam os valores de  $T_L$  e  $T_S$  experimentais, e na Figura 4.1 os gráficos de resfriamento lento das ligas Al-Si-Zn, demonstrando que a máxima  $T_L$  registrada foi de  $591 \text{ }^\circ\text{C}$ , na liga Al-7%Si-10%Zn, enquanto que a mínima foi de  $558,5^\circ\text{C}$ , na liga Al-9%Si-20%Zn. No geral, o aumento de Zn ou Si proporcionou a redução tanto da  $T_L$  quanto da  $T_S$ , com exceção da liga Al-7%Si-20%Zn, na qual foi registrada uma  $T_S$  maior do que a da liga Al-7%Si-15%Zn.

Tabela 4.1. Comparação entre as temperaturas de transformação informadas pelo Thermo-Calc e obtidas experimentalmente.

Liga	Thermo-Calc		Experimental	
	$T_L$ [ $^\circ\text{C}$ ]	$T_S$ [ $^\circ\text{C}$ ]	$T_L$ [ $^\circ\text{C}$ ]	$T_S$ [ $^\circ\text{C}$ ]
<b>Al-7%Si-10%Zn</b>	595	564	591	559
<b>Al-7%Si-15%Zn</b>	584	559	581	555
<b>Al-7%Si-20%Zn</b>	571	554	578	558,5
<b>Al-9%Si-10%Zn</b>	580	566	584	575
<b>Al-9%Si-15%Zn</b>	567	561	567	558
<b>Al-9%Si-20%Zn</b>	560	556	558,5	553

Sendo  $610$  e  $604 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente, a  $T_L$  das ligas Al-7%Si e Al-9%Si (Peres *et al.*, 2004), nota-se o efeito da adição de Zn em reduzir a  $T_L$ , mas sua eficácia diminui conforme seu teor aumenta. Tomando ligas com o mesmo teor de Zn, o aumento de Si também mostrou sua capacidade em reduzir a  $T_L$ , principalmente, em altos teores de Zn, chegando a diferir em  $19,5 \text{ }^\circ\text{C}$  entre as ligas com 20% de Zn.

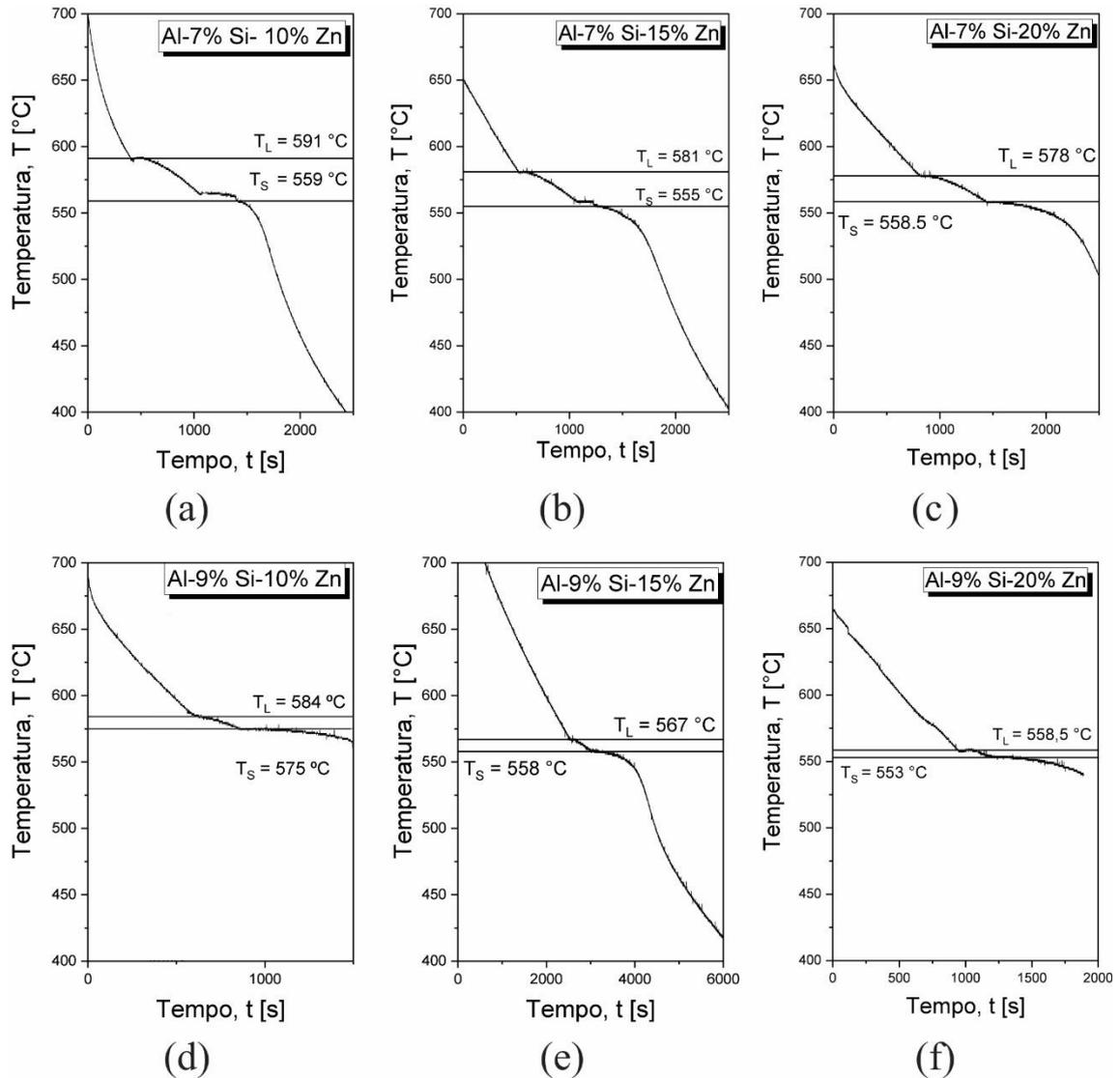


Figura 4.1. Resfriamento lento das ligas a) Al-7%Si-10%Zn, b) Al-7%Si-15%Zn, c) Al-7%Si-20%Zn, d) Al-9%Si-10%Zn, e) Al-9%Si-15%Zn e f) Al-9%Si-20%Zn.

Com uma maior quantidade de Si, o intervalo de solidificação (diferença entre  $T_L$  e  $T_S$ ,  $\Delta T$ ) diminuiu consideravelmente, em consequência da maior fração de eutético. Um curto intervalo de solidificação tende a melhorar a fluidez e diminuir a formação de trincas a quente (Cho *et al.*, 2015). O confronto entre os dados experimentais e do Thermo-Calc (Tabela 4.1) demonstra que há uma ligeira diferença em relação à  $T_L$ , não ultrapassando 4 °C, e uma discrepância maior na  $T_S$ , de até 9 °C. Para fins de brasagem, as ligas Al-7%Si-20%Zn, Al-9%Si-15%Zn e Al-9%Si-20%Zn seriam as melhores opções, já que possuem  $T_L$  menores que 580 °C e os intervalos de solidificação não são amplos, beneficiando o processo de união por brasagem.

Os perfis térmicos dos experimentos de solidificação unidirecional ascendente, com a posição dos termopares em relação à base refrigerada, estão ilustrados na Figura 4.2. Para os termopares mais próximos da base, onde a extração de calor é mais intensa, o decaimento da temperatura foi mais acentuado. Já para os termopares em posições acima de 40 mm, o resfriamento foi mais lento, influenciado pelo metal já solidificado, o qual proporciona maior resistência térmica à extração de calor.

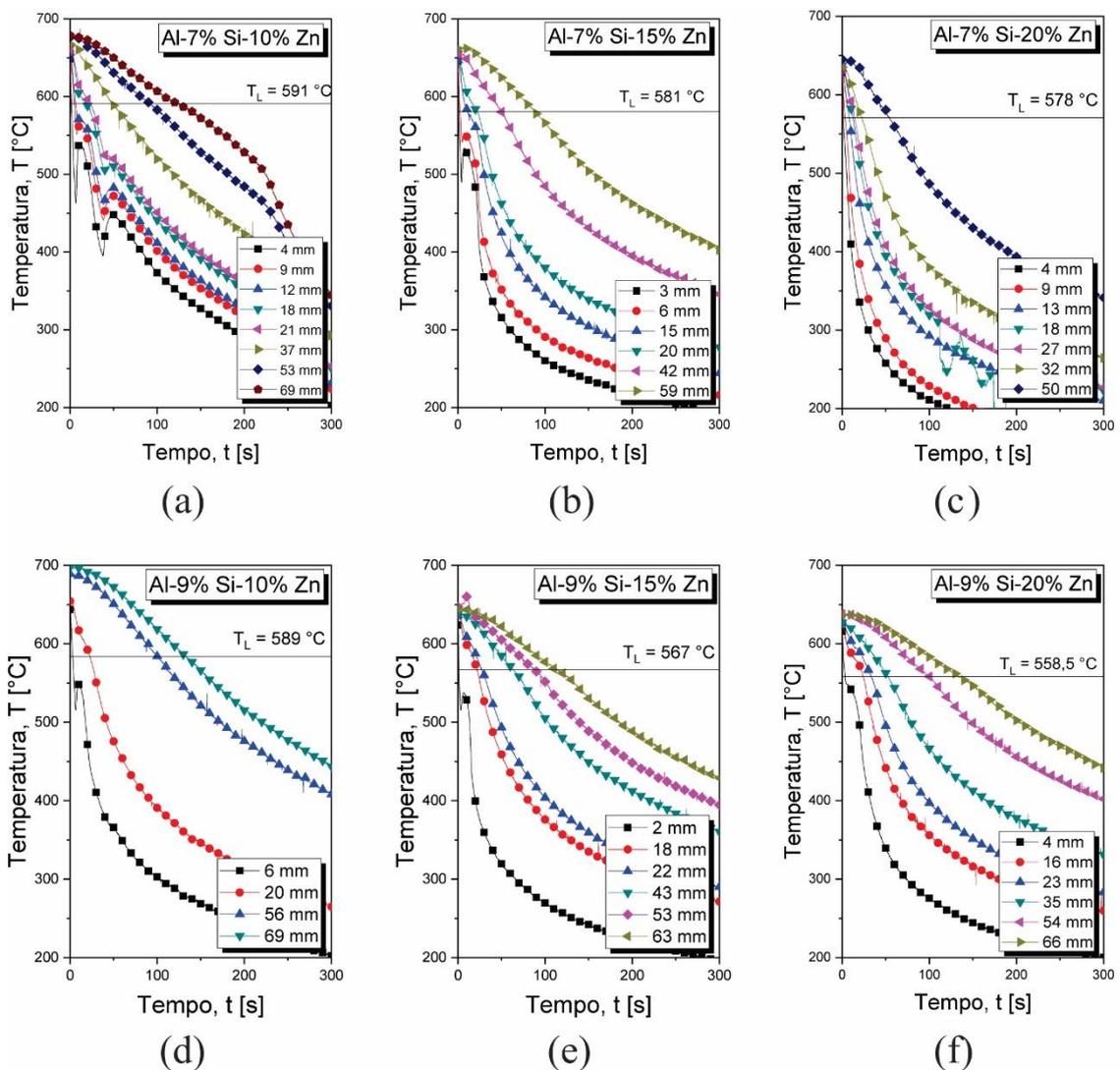


Figura 4.2. Perfis térmicos de solidificação das ligas a) Al-7%Si-10% Zn, b) Al-7%Si-15% Zn, c) Al-7%Si-20%Zn, d) Al-9% Si-10%Zn, e) Al-9%Si-15%Zn e f) Al-9%Si-20%Zn.

Recalescências foram reportadas nos termopares mais próximos da base, com maior intensidade nas ligas com 7% de Si, mas o aumento de Zn diminuiu a recalescência, a ponto de torná-la imperceptível na liga com 20% de Zn. Essas recalescências são comuns em ligas que contém Si, e com a presença de outros elementos de liga, a recalescência tende a diminuir

(Kakitani *et al.*, 2020; Bertelli *et al.*, 2015). O calor latente do eutético Al-Si é elevado e próximo de 500 J/g (Wang *et al.*, 2017b), assim, a recalcência surge quando uma grande quantidade de calor deve ser dissipada em um tempo muito curto, caso das posições mais próximas da base refrigerada. E o aumento no teor de um segundo soluto pode reduzir o calor latente da liga (Wang e Davidson, 2001), atenuando a recalcência.

Após o processamento dos dados térmicos descrito na seção 3.1.4 (cálculo dos parâmetros térmicos), as taxas de resfriamento e velocidades de solidificação, em relação à posição, podem ser visualizadas na Figura 4.3. Condizendo com as observações dos perfis térmicos,  $\dot{T}$  e  $v$  decrescem com o maior distanciamento da base refrigerada ( $P = 0$  mm).

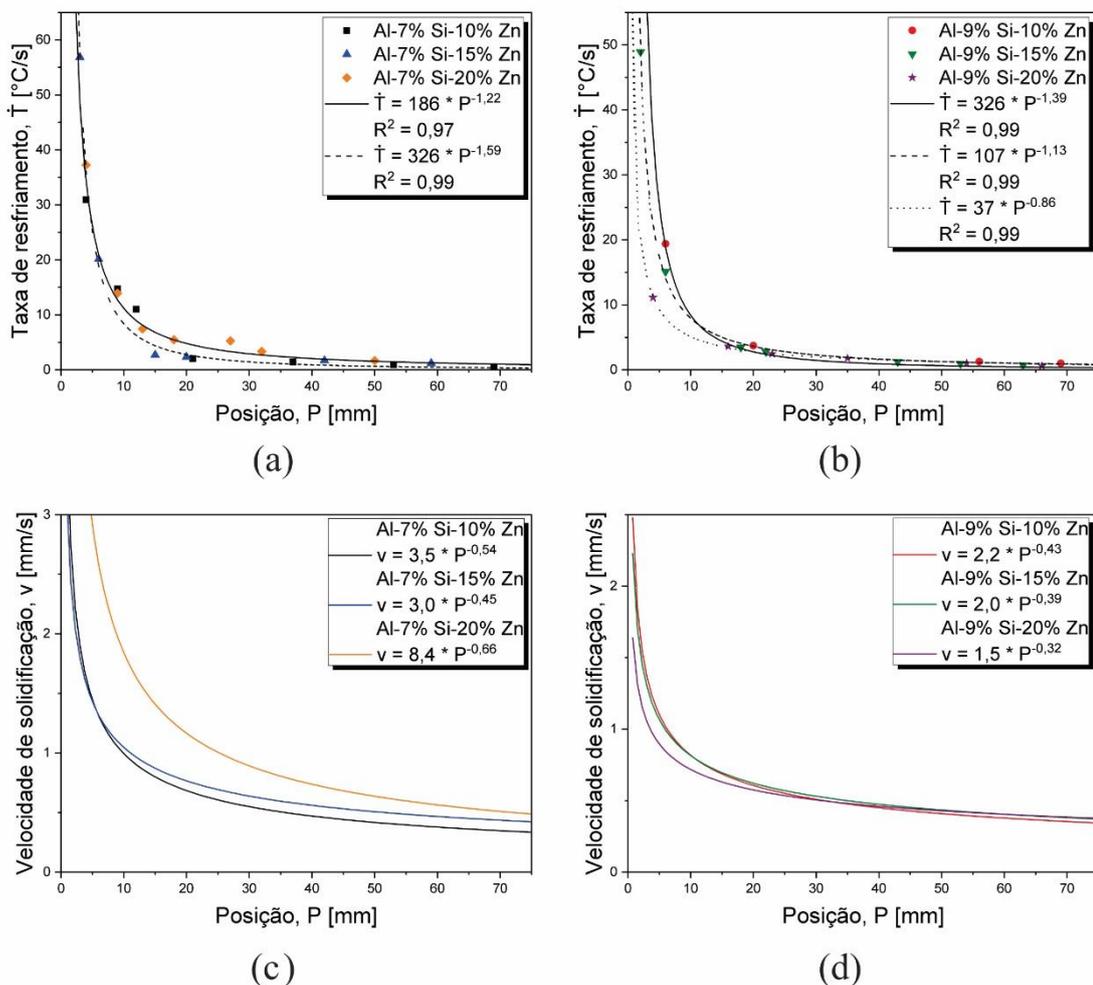


Figura 4.3. Taxa de resfriamento,  $\dot{T}$ , em relação à posição,  $P$ , das ligas a) Al-7%Si-Zn e b) Al-9%Si-Zn. E velocidade de solidificação,  $v$ , em relação à  $P$ , das ligas c) Al-7%Si-Zn e d) Al-9%Si-Zn.  $R^2$  é o coeficiente de determinação.

Em relação à taxa de resfriamento, para as ligas Al-7%Si-10%Zn e Al-7%Si-20%Zn, uma única correlação descreveu sua evolução de acordo com a posição, e sendo necessária outra correlação para a liga Al-7%Si-15%Zn. A diferença entre as duas correlações recai nas posições intermediárias, entre as posições 10 e 40 mm, onde a liga Al-7%Si-15%Zn apresentou um perfil de  $\dot{T}$  inferior.

As ligas com 9% de Si não puderam ser descritas em uma única correlação, já que até a posição 10 mm, mostraram  $\dot{T}$  incompatíveis, apesar de que, após 30 mm não exibiram diferenças expressivas. Vale notar que as ligas Al-7%Si-15%Zn e Al-9%Si-10%Zn possuem a mesma correlação para  $\dot{T}$ . Como o aparato experimental permite que  $\dot{T}$  e  $v$  sejam independentes um do outro, a velocidade de solidificação demonstrou um comportamento diferente da taxa de resfriamento, necessitando de uma correlação para cada liga Al-Si-Zn. Comparativamente, a liga Al-7%Si-20%Zn manifestou maiores  $\dot{T}$  e  $v$ , porém, não foi encontrada uma relação direta entre o teor de elementos de liga e os parâmetros térmicos.

#### 4.1.2 Caracterização das ligas Al-Si-Zn

A distribuição de solutos (Si, Zn e Fe) ao longo dos lingotes nas ligas Al-Si-Zn pode ser observada na Figura 4.4. Nas seis ligas, o Si apresentou uma ligeira segregação inversa, enquanto que o Zn se manteve próximo da composição nominal. O teor de Fe encontrado nas ligas é proveniente dos elementos utilizados para compor as ligas, sobretudo do Al e Si, e do contato entre o metal líquido e a base de aço do molde.

Nas ligas com menor quantidade de Si (Figura 4.4a), a quantidade de Fe ficou em torno de 0,4%, e nas ligas Al-9%Si-Zn, o teor de Fe aumentou para 0,6%, em média (Figura 4.4b). Como o Si utilizado para compor as ligas possuía 0,49% Fe em sua composição (Tabela 3.1), uma maior quantidade de Si na liga implicou em um aumento de Fe nas ligas. Nas ligas comerciais BAlSi, o teor máximo de Fe é de 0,8%.

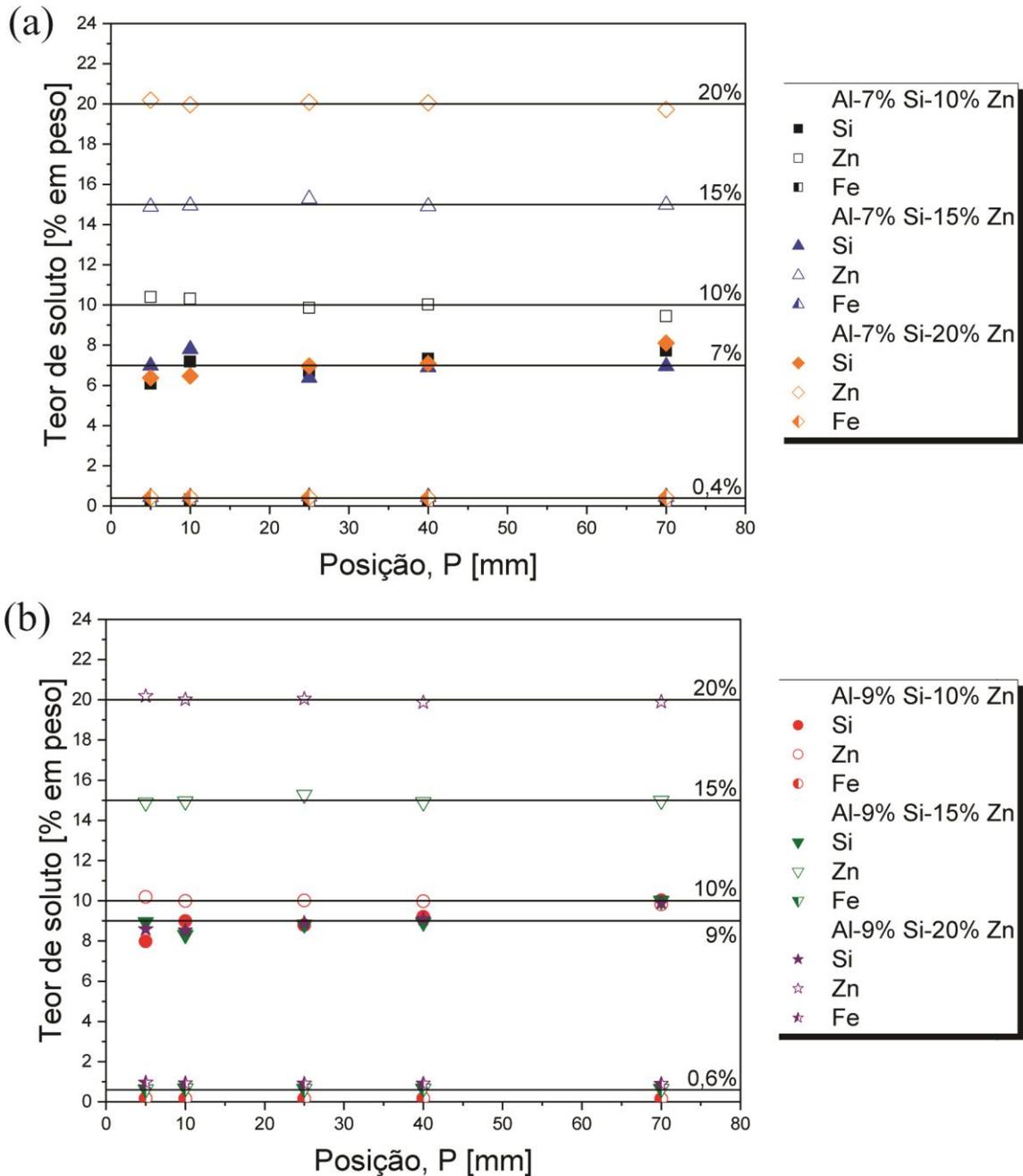


Figura 4.4. Distribuição de solutos ao longo dos lingotes nas ligas a) Al-7%Si-Zn, b) Al-9%Si-Zn.

Na Figura 4.5, observam-se as macroestruturas das ligas Al-Si-Zn, com predominância de grãos colunares e ausência de transição colunar-equiaxial. A falta de uma região equiaxial pode estar relacionada com a taxa de resfriamento, por não atingir o valor crítico para induzir a transição, e com o alto teor de Zn, inibindo a formação dos grãos equiaxiais. Em ligas binárias hipoeutéticas a base de Al, a transição colunar-equiaxial ocorreu para  $\dot{T} < 0,3 \text{ } ^\circ\text{C/s}$  (Ares e Schvezov, 2007; Canté *et al.*, 2007; Peres *et al.*, 2004; Siqueira *et al.*, 2002), mas

valores maiores já foram relatados, como 1,3 °C/s na liga eutética Al-11%Si-5%Ni (Kakitani *et al.*, 2019a) e 4,8 °C/s na liga hipereutética Al-8%Ni (Carrara *et al.*, 2021). Dentre as amostras analisadas – até a posição de 70 mm – a menor taxa de resfriamento foi de 0,4 °C/s, e mesmo no restante dos lingotes, a transição não foi observada.

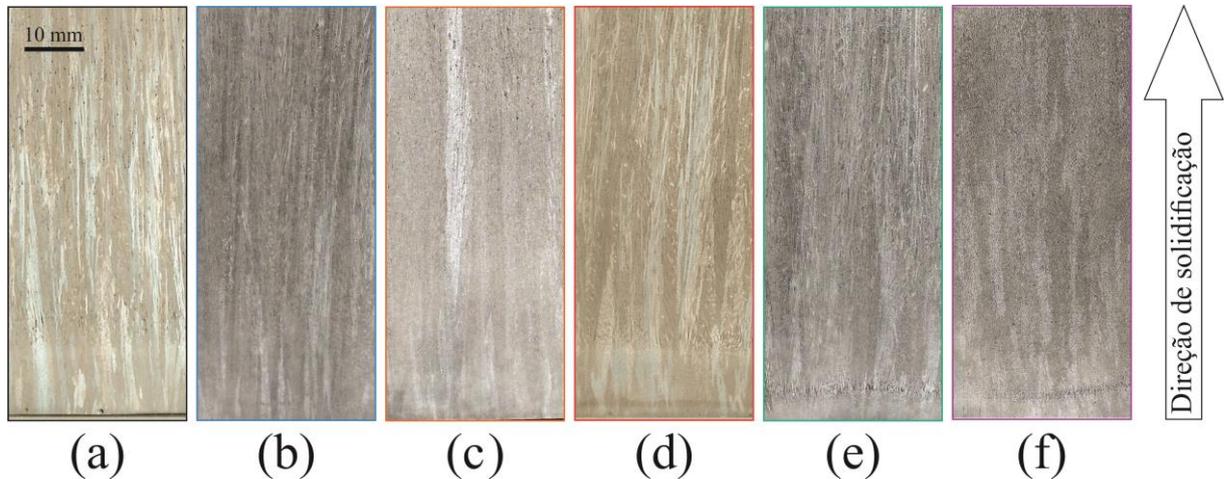
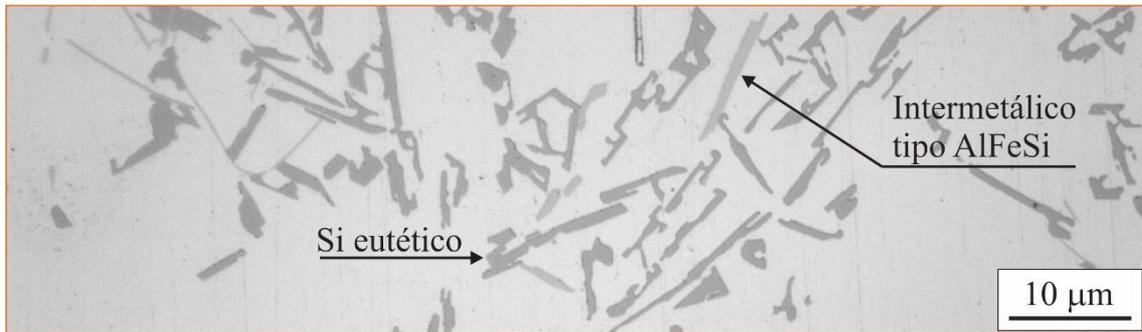


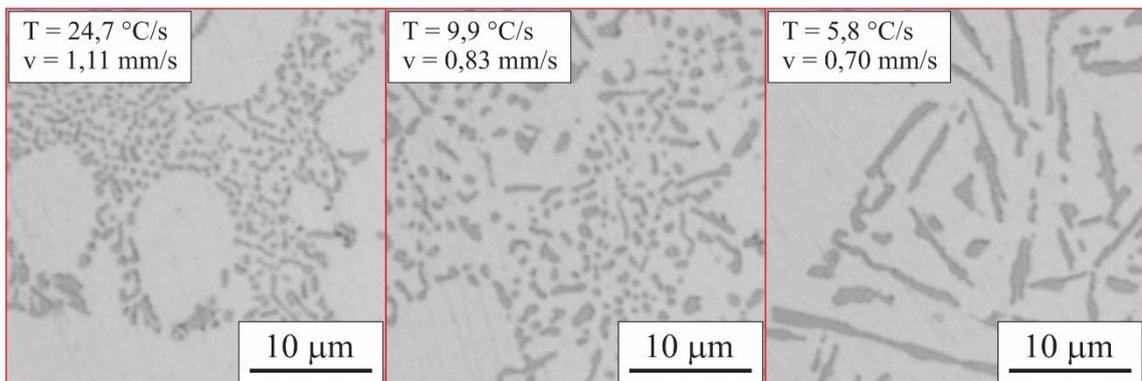
Figura 4.5. Macroestrutura das ligas a) Al-7%Si-10%Zn, b) Al-7%Si-15%Zn, c) Al-7%Si-20%Zn, d) Al-9%Si-10%Zn, e) Al-9%Si-15%Zn e f) Al-9%Si-20%Zn.

Com exceção da liga Al-9%Si-20%Zn, a microestrutura das ligas Al-Si-Zn é essencialmente dendrítica, com matriz de  $\alpha$ -Al e presença de três fases na região interdendrítica, sendo, provavelmente,  $\alpha$ -Al, Si e uma terceira fase na forma de placa (Figura 4.6a). Mais adiante, será verificado que tal fase é um intermetálico do tipo AlFeSi.

O Si se manifestou, preferencialmente, com morfologia de agulhas, e de forma pontual, formato poligonal. Conforme mostrado na Figura 4.6b, apenas na liga Al-9%Si-10%Zn, com  $\dot{T} = 24,7$  °C/s e  $v = 1,11$  mm/s, o Si precipitou na forma de glóbulos, passando para uma transição entre glóbulo e agulha quando os parâmetros térmicos diminuíram para 9,9 °C/s e 0,83 mm/s. Os valores de  $v$  corroboram com o estudo de Hosch e Napolitano (Hosch e Napolitano, 2010), no qual a velocidade de solidificação crítica para se obter 100% de glóbulos é 0,95 mm/s. As demais ligas atingiram condições para o surgimento dos glóbulos de Si, não obstante, o Zn pode ter bloqueado a formação dessa morfologia. Detalhe que a transição glóbulo-fibra só ocorreu na liga com proporção Si:Zn próxima de 1:1.



(a)



(b)

Figura 4.6. a) Região interdendrítica na liga Al-7%Si-20%Zn e b) evolução do Si na liga Al-9%Si-10%Zn.

A evolução da microestrutura nas amostras transversais da liga Al-7%Si-10%Zn pode ser vista na Figura 4.7, demonstrando o efeito dos parâmetros térmicos sobre o refinamento da microestrutura. Nota-se que altos valores de  $\dot{T}$  e  $v$  proporcionaram uma alta densidade de dendritas por área, e conforme os parâmetros térmicos reduziram, toda a microestrutura se tornou mais grosseira. Essas observações também são válidas para as ligas Al-7%Si-15%Zn e Al-7%Si-20%Zn, as quais, na vista transversal, são similares à liga Al-7%Si-10%Zn. As dendritas nas ligas Al-7%Si-10%Zn e Al-7%Si-15%Zn exibiram ramificação de até terceira ordem, enquanto que na liga Al-7%Si-20%Zn não surgiram os ramos terciários.

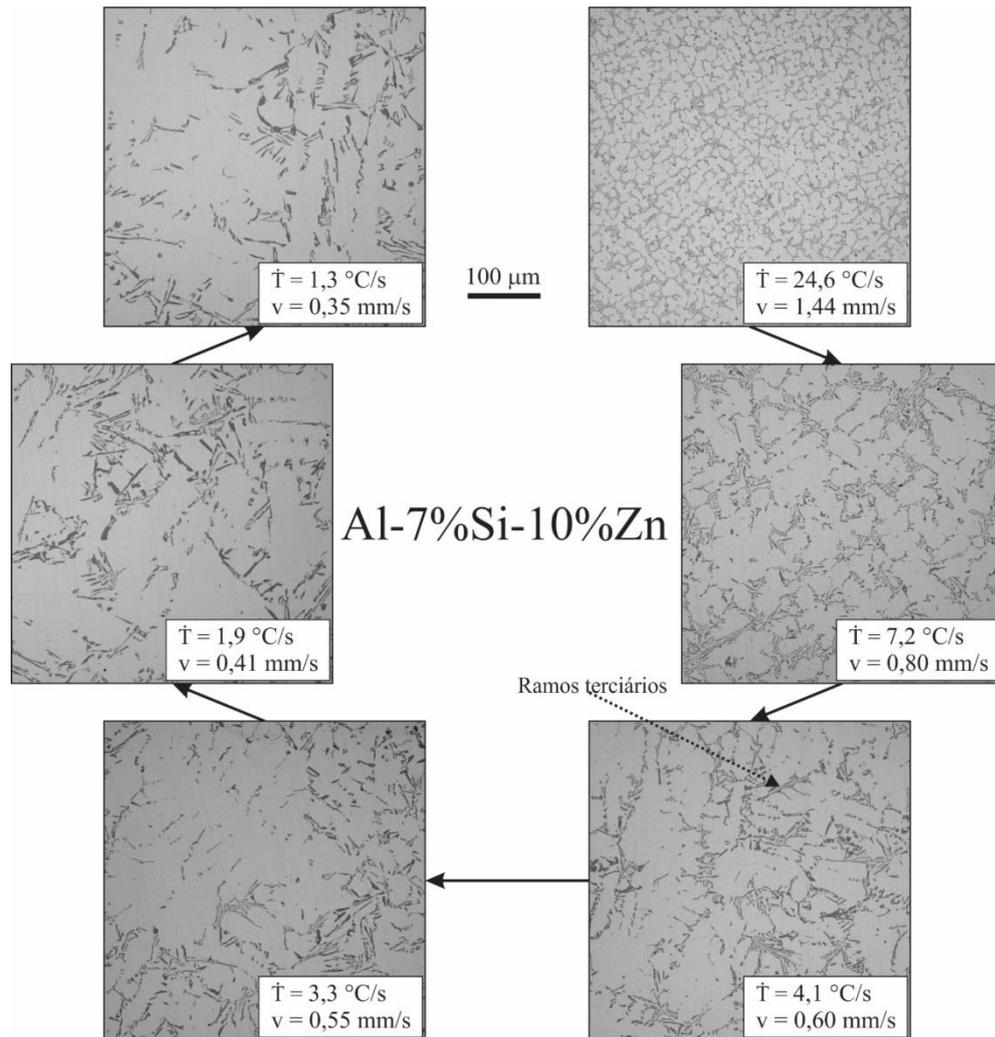


Figura 4.7. Evolução da microestrutura da liga Al-7%Si-10%Zn, a partir de imagens na seção transversal de dendritas.

Com o incremento no teor de Zn, as dendritas se tornaram menos definidas e os braços secundários perderam a ortogonalidade com o ramo principal. Essa mudança é mais fácil de visualizar nas amostras longitudinais, conforme a Figura 4.8. Em ligas Al-Si hipoeutéticas (Kakitani *et al.*, 2020; Peres *et al.*, 2004), as dendritas se assemelham com as encontradas na liga Al-7%Si-10%Zn, enquanto que em ligas Al-Zn (Acer *et al.*, 2017; Chen *et al.*, 2016; Friedli *et al.*, 2013), as dendritas podem crescer na forma tipo alga (*seaweed*) e os ramos secundários possuem um ângulo menor que  $90^\circ$ , em relação ao ramo primário.

## Al-7%Si-Zn

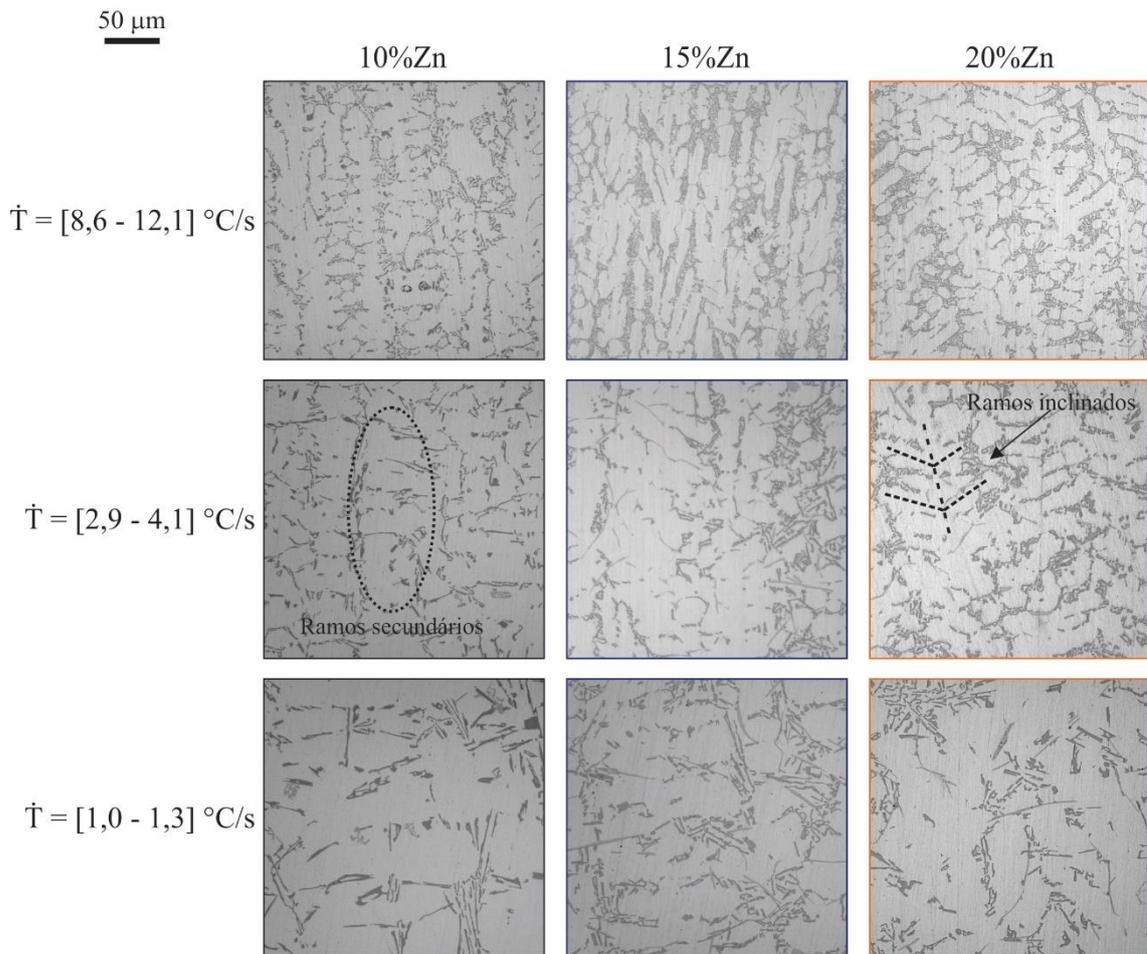


Figura 4.8. Microestrutura nas amostras visualizando dendritas na sua longitudinal das ligas Al-7%Si-Zn.

No estudo de Oliveira e colaboradores (Oliveira *et al.*, 2019), há uma hipótese acerca da relação entre a estrutura cristalina do elemento de liga e a morfologia da dendrita, em ligas binárias à base de Al com ponto eutético: elementos com estrutura cúbica de face centrada (CFC) estão associados com o crescimento de dendritas com ramificações ortogonais; elementos com estrutura hexagonal compacta (HC) ocasionam dendritas cujas ramificações crescem inclinadas em relação ao ramo primário; e elementos com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) promovem a formação de células, em vez de dendritas. A hipótese se baseou em ligas hipoeutéticas dos sistemas Al-Si, Al-Ni, Al-Cu, Al-Ag, Al-Mg, Al-Zn, Al-Fe e Al-Mn, nos quais Si é cúbica do diamante (semelhante à CFC), Ni, Cu e Ag são CFC, Mg e Zn são HC, e Fe e Mn são CCC (detalhe que Fe e Mn possuem alotropia, o ferro em 912 °C, de CFC para CCC, e o manganês em 707 °C, de cúbica simples para CCC). Essa hipotética dependência entre morfologia e elemento de liga se baseia na anisotropia da energia de

interface sólido/líquido. Como o Al possui baixa anisotropia, próxima de 1% (Liu *et al.*, 2001), um elemento de liga com outra estrutura cristalina, cuja anisotropia é maior, consegue facilmente perturbar o crescimento do  $\alpha$ -Al primário, alterando sua direção de crescimento (Friedli *et al.*, 2012). Já o Zn, possui anisotropia em torno de 30% (Friedli *et al.*, 2013), demonstrando seu alto potencial em modificar a morfologia das dendritas de  $\alpha$ -Al.

Em complemento, a transição celular-dendrítica tem sido constatada em ligas binárias Al-Co e Al-Sn e ternárias Al-Mg-Si e Al-Mn-Ni (Oliveira *et al.*, 2020; Silva *et al.*, 2020a; Oliveira *et al.*, 2019; Brito *et al.*, 2015b), onde a alta taxa de resfriamento ou velocidade de solidificação induziu a formação de células, e a evolução para dendritas se sucedeu em baixos valores de  $\dot{T}$  ou  $v$ . Nas ligas binárias citadas, o Co tem uma alotropia entre 420 e 450 °C – acima dessas temperaturas é CFC e abaixo, é HCP (Briese *et al.*, 2020; de la Peña O’Shea *et al.*, 2010) – e o Sn possui estrutura tetragonal de corpo centrado (Wang *et al.*, 2014). Nas ligas ternárias, os elementos de liga possuem estruturas cristalinas distintas, sendo sugestiva que as diferentes anisotropias estejam em conflito, levando à formação de estruturas atípicas.

Com isso, cabem duas observações: (i) a alotropia do Co ocorre abaixo da  $T_L$  das ligas Al-Co, se diferenciando dos elementos que são sempre CFC ou HCP, e daqueles que possuem alotropia acima da  $T_L$ ; (ii) e dentre as ligas Al-Sn, a transição celular-dendrítica só foi observada para Al-9%Sn, sendo que, abaixo desse teor, as ligas eram completamente celulares, e apenas dendritas foram observadas em teores superiores. Portanto, além da estrutura cristalina, nota-se que há componentes associados aos parâmetros térmicos e teor de soluto no desenvolvimento da fase primária  $\alpha$ -Al.

Voltando às ligas Al-Zn, Acer e colaboradores (Acer *et al.*, 2018; Acer *et al.*, 2017) solidificaram, em um dispositivo Bridgman, uma série de ligas Al-Zn, constatando transição celular-dendrítica ao manipularem  $v$ . A transição foi notada para composições de até 10%Zn, e na liga Al-20%Zn foi obtida uma microestrutura inteiramente dendrítica, com ramos secundários oblíquos. Entretanto, ao contrário dos trabalhos citados, as células se formaram em baixa velocidade de solidificação, iniciando-se a transição para dendrita com o aumento de  $v$ . Em outros estudos de solidificação direcional, a velocidade de solidificação e gradiente térmico não desempenharam função significativa sobre a direção preferencial de crescimento. (Chen *et al.*, 2016; Friedli *et al.*, 2013; Gonzales e Rappaz, 2006).

Para ligas com até 10% de Zn, verificou-se que a direção preferencial de crescimento das dendritas  $\alpha$ -Al não se alterava, e os ramos secundários cresciam ortogonais ao ramo principal. Na liga Al-25%Zn, a direção preferencial se manteve, contudo, os ramos secundários não eram mais ortogonais, e em composições superiores de Zn, a direção

preferencial se alterou e as dendritas eram tipo alga. Em suma, a influência do Zn sobre a fase primária  $\alpha$ -Al não está restrita à sua estrutura cristalina, mas também sua quantidade na liga e os parâmetros térmicos de solidificação. E, aparentemente, a perda de ortogonalidade dos ramos secundários ocorre com teores entre 10 e 25% de Zn.

Nas ligas Al-7%Si-Zn, a modificação das dendritas é mais perceptível nas amostras da liga Al-7%Si-15%Zn onde  $\dot{T} > 1,5$  °C/s, e em toda a liga Al-7%Si-20%Zn, condizendo com os estudos citados sobre ligas Al-Zn. Dessa forma, um teor de 15% de Zn parece ser suficiente para alterar a forma do crescimento das dendritas, sobrepondo a influência do Si.

A Figura 4.9 apresenta a evolução da microestrutura, de acordo com os parâmetros térmicos, na liga Al-9%Si-10%Zn. Por conta do maior teor de Si, a fração de região interdendrítica é maior do que nas ligas Al-7%Si-Zn e há um ligeiro aumento na quantidade do intermetálico com morfologia de placa.

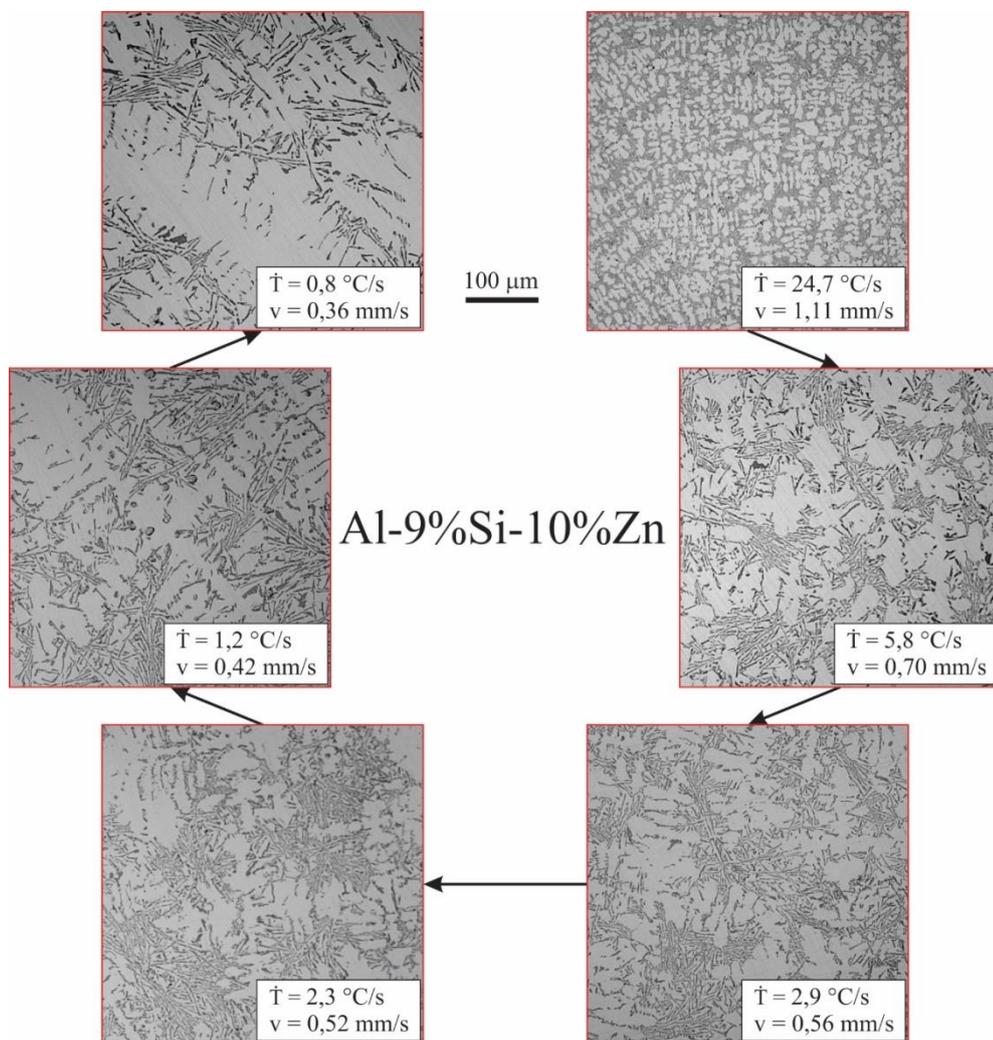


Figura 4.9. Evolução da microestrutura da liga Al-9%Si-10%Zn, a partir de imagens na seção transversal de dendritas.

Novamente, através das imagens longitudinais das dendritas (Figura 4.10) é possível detectar a influência do Zn sobre o crescimento dendrítico. Nas ligas Al-9%Si-10%Zn e Al-9%Si-15%Zn, as ramificações oblíquas não foram encontradas, contudo, as dendritas na liga Al-9%Si-20%Zn estavam indefinidas, a ponto de não ser possível distinguir uma ramificação da outra. Em adição, na liga com maior teor de Zn, o intermetálico atingiu um tamanho excessivo, ultrapassando 100  $\mu\text{m}$  de comprimento (Figura 4.10, canto inferior direito), o que pode ser prejudicial para as propriedades mecânicas.

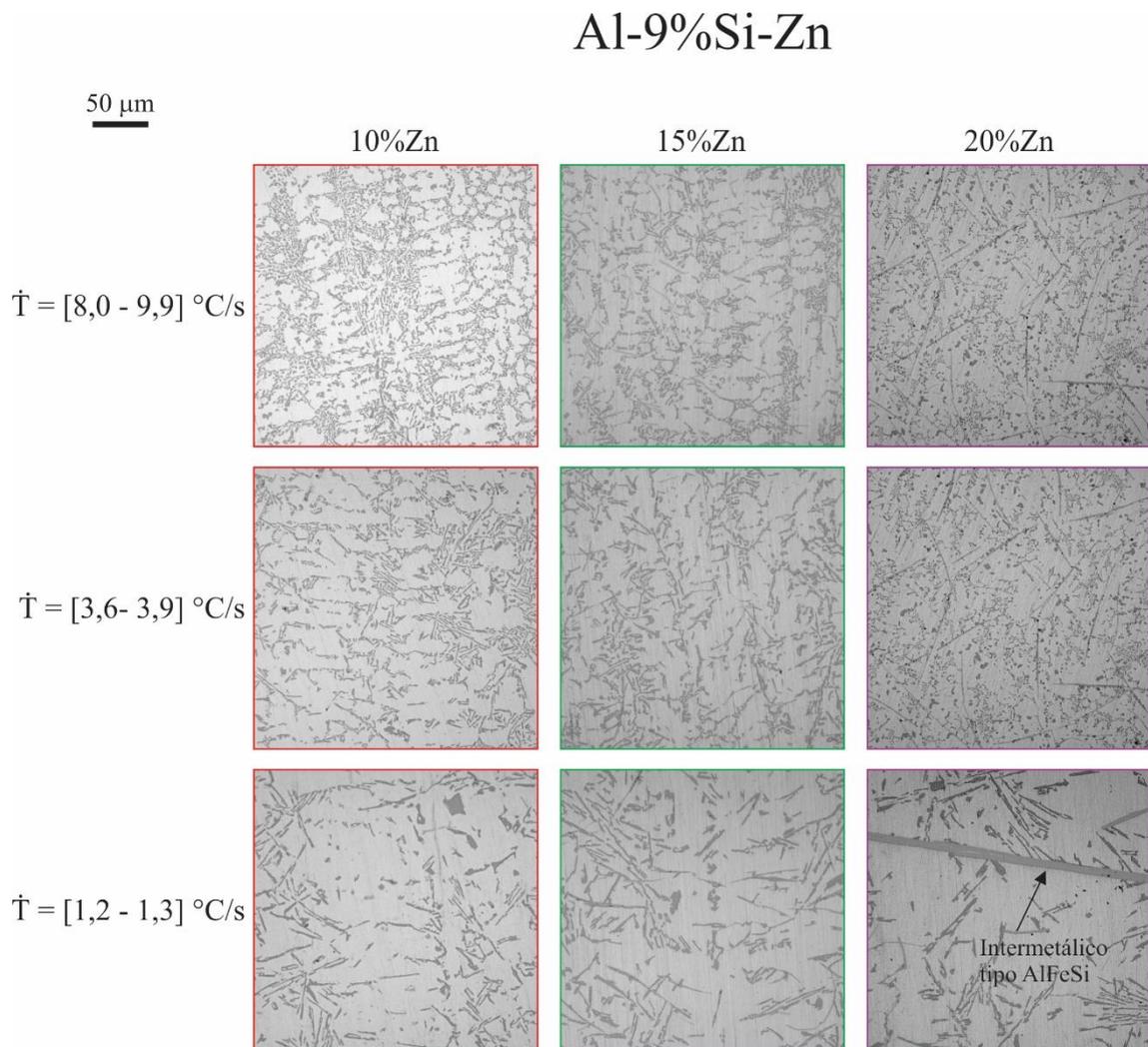


Figura 4.10. Microestrutura nas amostras visualizando dendritas na sua seção longitudinal das ligas Al-9%Si-Zn.

A proporção Si:Zn pode ser um indicativo para a manutenção do ângulo de  $90^\circ$  entre os ramos primário e secundário na liga Al-9%Si-15%Zn, já que nas ligas Al-7%Si-Zn, quando essa proporção foi superior a 1:2, as ramificações não eram ortogonais, caso das ligas

com 15 e 20% de Zn. A proporção nas ligas Al-9%Si-Zn se inicia em 1:1,1, aumentado para 1:1,7 e atingindo o máximo com 1:2,2, sendo que uma alteração significativa das dendritas só foi perceptível quando a quantidade de Zn era mais que o dobro de Si. Logo, há indícios de uma intensa competição entre as anisotropias provocadas pelo Si e Zn, chegando ao ponto de tornar as dendritas indistinguíveis.

Os espaçamentos dendríticos das ligas Al-Si-Zn foram medidos e correlacionados com os parâmetros térmicos, resultando nas correlações experimentais expostas nas Figuras 4.11-13, lembrando que na liga Al-9%Si-20%Zn não foi possível mensurar os espaçamentos dendríticos, e na liga Al-7%Si-20%Zn não houve crescimento de ramos terciários. De um modo geral, as ligas que contêm 7% de Si apresentaram espaçamento mais grosseiro ou equivalente às ligas com maior teor de Si.

No espaçamento dendrítico primário (Figura 4.11), em relação à taxa de resfriamento, apenas a liga Al-7%Si-10%Zn exigiu uma correlação distinta das demais. Já em relação à velocidade de solidificação, duas correlações foram propostas, uma para as ligas Al-7%Si-Zn e outra para as ligas Al-9%Si-Zn.

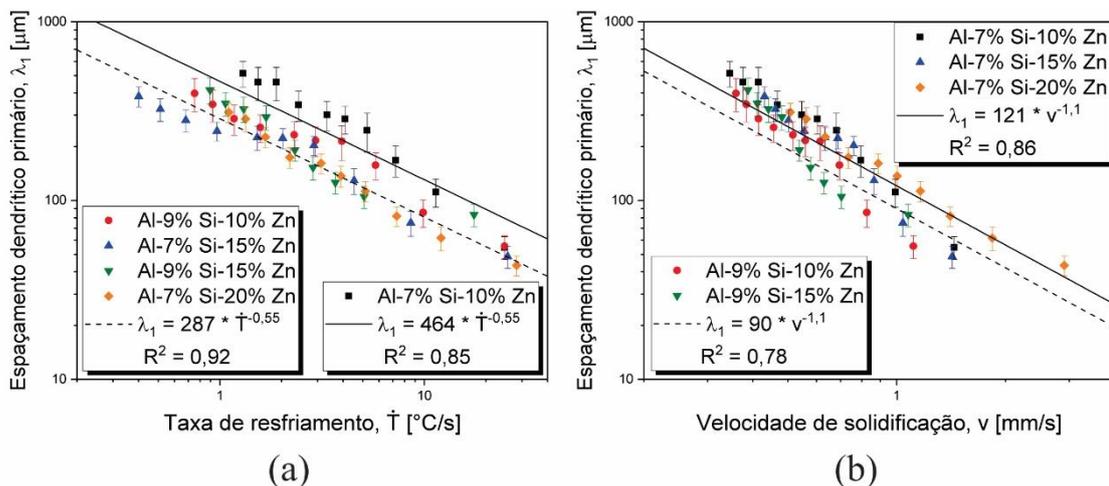


Figura 4.11. Espaçamento dendrítico primário,  $\lambda_1$ , em relação à a)  $\dot{T}$  e b)  $v$ .  $R^2$  é o coeficiente de determinação.

Assim como no  $\lambda_1$ , os espaçamentos dendríticos secundário e terciário (Figuras 4.12-13) das ligas Al-9%Si-Zn puderam ser expressos em correlações únicas, indicando que o Zn não afetou o refino das dendritas nessas ligas. Por outro lado, nas ligas Al-7%Si-Zn, o aumento para 15% Zn promoveu o refino de  $\lambda_2$  e  $\lambda_3$ , em relação à  $\dot{T}$ , mas quando o teor de Zn alcançou 20%, o espaçamento dendrítico secundário se tornou mais grosseiro. Essa característica é semelhante à adição excessiva de modificadores, conhecida por

supermodificação, na qual o modificador deixa de refinar a microestrutura, passando a torná-la mais grosseira.

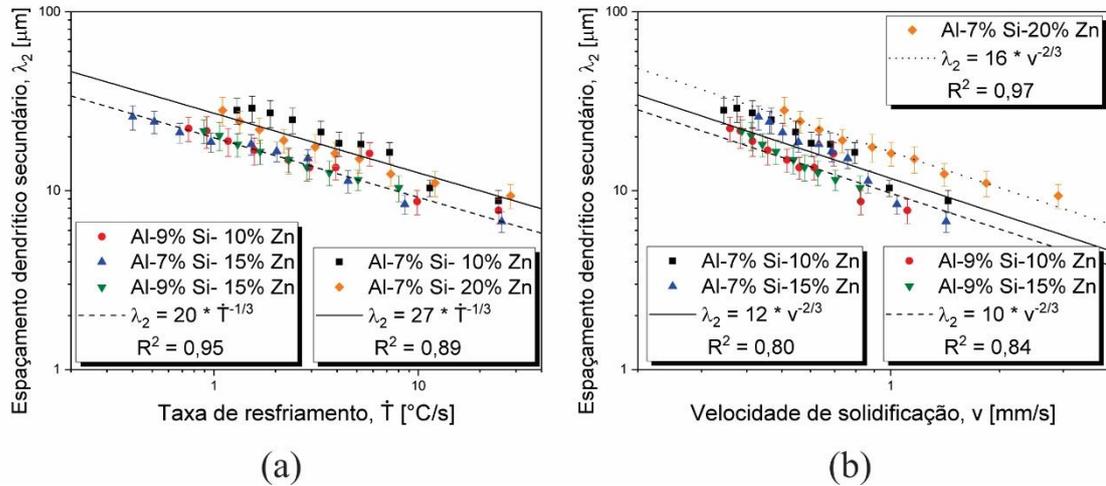


Figura 4.12. Espaçamento dendrítico secundário,  $\lambda_2$ , em relação à c)  $\dot{T}$  e d)  $v$ .  $R^2$  é o coeficiente de determinação.

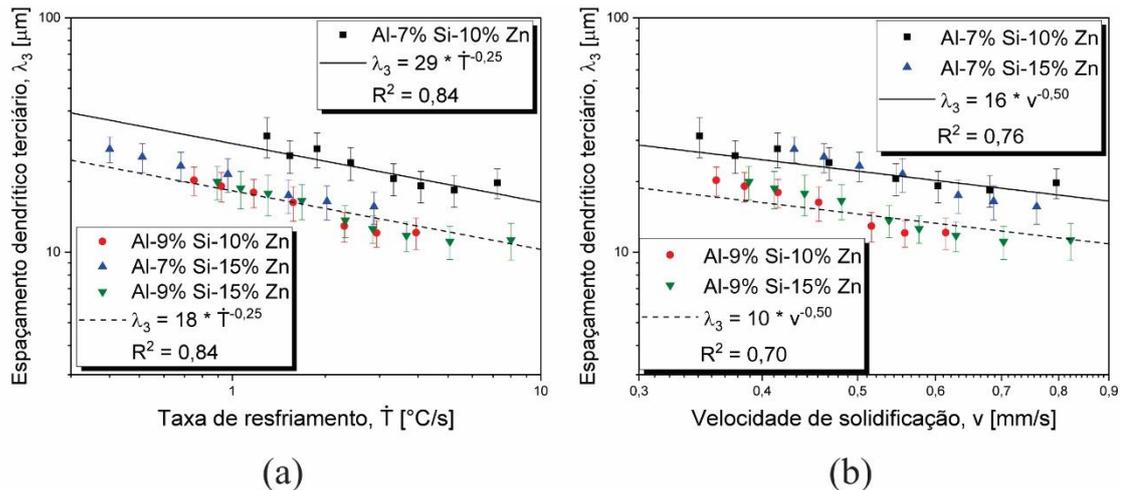


Figura 4.13. Espaçamento dendrítico terciário,  $\lambda_3$ , em relação à e)  $\dot{T}$  e f)  $v$ .  $R^2$  é o coeficiente de determinação.

A medição de  $\lambda_3$  não foi realizada em todas as amostras das ligas Al-Si-Zn, já que a ramificação terciária ou não estava totalmente desenvolvida ou não apareceu. Inesperadamente, as amostras sem  $\lambda_3$  eram as mais próximas da base ( $P = 0$  mm), as quais deveriam apresentar uma maior ramificação, por conta dos altos valores de  $\dot{T}$  e  $v$ . Pela teoria apresentada na seção 2.1.2 (Microestrutura), o aumento dos parâmetros térmicos de

solidificação contribui para aumentar a instabilidade na frente de solidificação, e assim, favorecer a formação de ramificações.

Entretanto, Zhang e colaboradores (Zhang *et al.*, 2019) verificaram, através de um modelo numérico por campo de fase (*phase-field modeling*), o crescimento de ramos terciários apenas quando  $\lambda_1$  era maior que 72  $\mu\text{m}$ . O modelo consistia na solidificação direcional da liga Al-2%Si. Já Sá e colaboradores (Sá *et al.*, 2004), adotaram a razão entre  $\dot{T}$  e a concentração de soluto, como fator paramétrico, para determinar o início do crescimento dos ramos terciários em ligas Al-Cu. Adotando o critério do  $\lambda_1$  mínimo para as 4 ligas Al-Si-Zn com presença de  $\lambda_3$ , verifica-se que ramos terciários começaram a crescer quando  $158 < \lambda_1 < 215 \mu\text{m}$ , sugerindo que um  $\lambda_1$  crítico está contido nessa faixa. Ao aplicar o fator paramétrico, não foi possível encontrar um consenso, sendo que cada liga apresentou um valor diferente.

Agora, os espaçamentos dendríticos das ligas Al-7%Si e Al-9%Si foram expressos de acordo com as equações 4.1 a 4.4 (Rosa *et al.*, 2006; Peres *et al.*, 2004), e comparando com as ligas Al-Si-Zn, é nítida que a adição de Zn aumentou  $\lambda_1$ , chegando a ultrapassar seu dobro, mas em contrapartida,  $\lambda_2$  foi refinado entre 38 e 55%. No caso de  $\lambda_3$ , a comparação direta não é possível, já que os expoentes das correlações empíricas são diferentes. Em comum, para  $\dot{T} = 1 \text{ }^\circ\text{C/s}$ , as ligas binárias Al-Si e ternárias Al-Si-Zn possuem o mesmo valor de  $\lambda_3$ , assim, para  $\dot{T} > 1 \text{ }^\circ\text{C/s}$ , as ligas Al-Si-Zn são mais grosseiras, e para  $\dot{T} < 1 \text{ }^\circ\text{C/s}$  ocorre uma inversão, fazendo com que as ligas ternárias se tornem mais refinadas, dentro dos pontos experimentais estudados. Essa constatação não é válida para a liga Al-7%Si-10%Zn, pois esta sempre possui maior  $\lambda_3$  do que a liga Al-7%Si.

$$\lambda_1 = 220 * \dot{T}^{-0,55} \text{ (Al-7\%Si e Al-9\%Si)} \quad (4.1)$$

$$\lambda_2 = 26 * v^{-2/3} \text{ (Al-7\%Si)} \quad (4.2)$$

$$\lambda_2 = 22 * v^{-2/3} \text{ (Al-9\%Si)} \quad (4.3)$$

$$\lambda_3 = 18 * \dot{T}^{-0,55} \text{ (Al-7\%Si e Al-9\%Si)} \quad (4.4)$$

Infelizmente, não foram encontrados na literatura, estudos sistemáticos correlacionando o espaçamento dendrítico com os parâmetros térmicos para ligas Al-(10, 15, 20)%Zn. Apesar disso, Osório e colaboradores (Osório *et al.*, 2006) realizaram solidificação direcional em regime transiente da liga Al-20%Zn, encontrando  $\lambda_2$  na faixa de 18-75  $\mu\text{m}$ , mas sem mencionar os parâmetros térmicos. Visto que na liga Al-7%Si-20%Zn, o valor mínimo de  $\lambda_2$  foi de 9,4  $\mu\text{m}$  e o máximo de 28,1  $\mu\text{m}$ , é válido supor que o Si auxiliou no refinamento da liga Al-Zn.

Inicialmente, seguindo os diagramas de fases pseudobinários (Figura 3.3), esperava-se que a microestrutura final das ligas Al-Si-Zn seria composta por  $\alpha$ -Al + Si +  $\eta$ -Zn. Atualizando os diagramas de fases pseudobinários com os teores de Fe determinados pelas análises de FRX, conforme a Figura 4.14, verifica-se que não há formação da fase  $\eta$ -Zn, mas ocorre a precipitação da fase  $\beta$ -AlFeSi. Apesar de estar condizente com as microestruturas observadas por microscopia óptica, existe uma mudança significativa nos valores de  $T_L$  e  $T_S$ , ampliando o intervalo de solidificação. Os diagramas de fases, considerando Fe, apontam para  $T_L$  mais altas e para  $T_S$  consideravelmente mais baixas. O aumento das  $T_L$  está relacionado com uma nova região de formação da fase  $\beta$ -AlFeSi, indicando que o aumento do teor de Zn não ocasiona o desejável efeito de reduzir a  $T_L$ . Entretanto, conforme os experimentos de resfriamento lento (Figura 4.1), as temperaturas de transformação de fases das ligas Al-Si-Zn estavam mais próximas dos diagramas de fases iniciais (sem a presença de Fe). Possivelmente, a simulação de ligas Al-Si-Zn-Fe no *software* Thermo-Calc apresentou imprecisões nas transformações de fases por conta da base de dados.

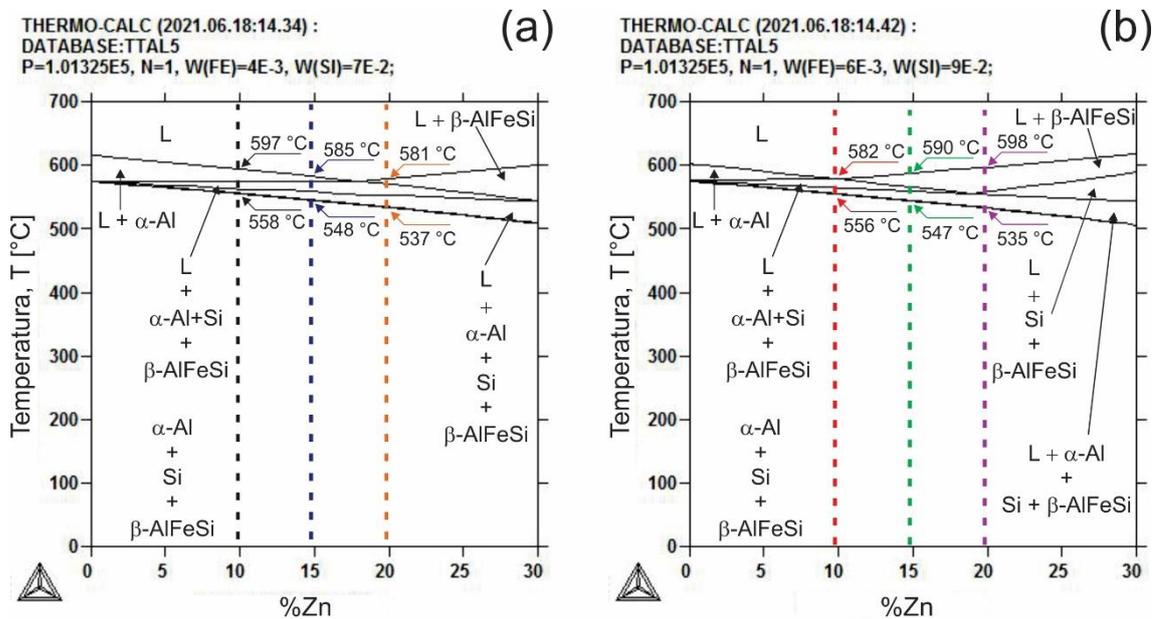


Figura 4.14. Diagramas de fases pseudobinários a) Al-7%Si-Zn-0,4%Fe e b) Al-9%Si-Zn-0,6%Fe, obtidos no *software* Thermo-Calc de simulação termodinâmica, utilizando a base TTAL5.

Empregando a microscopia eletrônica de varredura, as fases que compõem a microestrutura podem ser caracterizadas adequadamente. Os resultados obtidos, para algumas amostras, das ligas Al-7%Si-Zn podem ser vistos na Figura 4.15. Três fases estão presentes

nas três ligas, nenhuma rica em Zn: a matriz  $\alpha$ -Al (fase cinza), formando solução sólida com o Si e o Zn; o Si (fase escura), com morfologia de agulha; e um intermetálico do tipo AlFeSi (fase cinza claro), precipitado na forma de placas. A existência de Zn nesse intermetálico será discutida mais adiante.

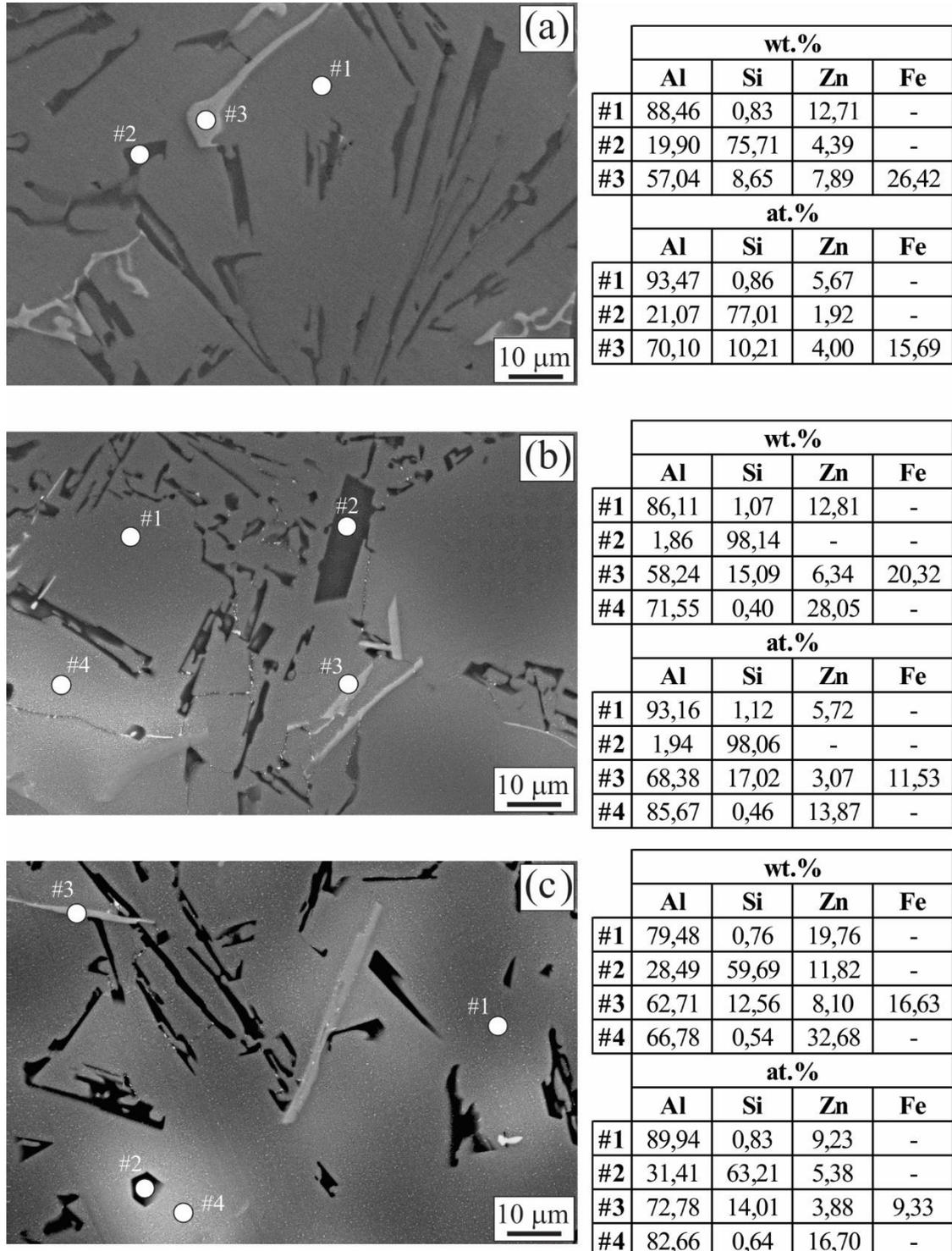


Figura 4.15. Análise de microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva (MEV-EDS) nas ligas a) Al-7%Si-10%Zn (amostra da posição 70 mm), b) Al-7%Si-15%Zn (amostra da posição 40 mm) e c) Al-7%Si-20%Zn (amostra da posição 60 mm).

Em temperatura ambiente, as solubilidades do Si e Zn no Al são inferiores a 0,1% (Mazilkin *et al.*, 2006; Murray e McAllister, 1984; Murray, 1983), contudo, a espectroscopia por energia dispersiva indicou uma maior solubilidade desses elementos. Nas ligas Al-7%Si-Zn, a máxima solução sólida supersaturada de Si no Al foi de 1,1%, em  $\dot{T} > 8,6$  °C/s, e a mínima de 0,7%, em  $\dot{T} < 1,3$  °C/s, enquanto que a solução sólida com o Zn foi menos sensível aos parâmetros térmicos. O aumento do teor de Zn nas ligas também resultou em um gradativo aumento de solução sólida supersaturada, sendo que, em média, a quantidade de zinco na matriz foi de 11,5, 13,0 e 17,2% nas ligas com 10, 15 e 20% de Zn, respectivamente. Em comparação ao trabalho de Mazilkin e colaboradores (Mazilkin *et al.*, 2006), após fusão em forno de indução à vácuo, a solução sólida supersaturada nas ligas Al-10%Zn e Al-20%Zn continha 6 e 12% Zn, respectivamente.

A formação de solução sólida supersaturada está relacionada com as condições transientes de solidificação, propiciando uma rápida cinética de solidificação e, em consequência, restringindo a difusão dos elementos de liga. Outro fator que explica a alta solubilidade é o raio atômico do Zn ser menor em relação ao Al, sendo 1,332 Å do Zn e 1,432 Å do Al (Sivasankaran *et al.*, 2021). As solubilidades do Al e Zn no Si, em qualquer temperatura, são praticamente nulas (Olesinski e Abbaschian, 1985; Murray e McAllister, 1984), portanto, a presença de outros elementos na fase Si é explicada pela penetração do feixe de raios-X do MEV, atingindo uma profundidade maior do que a espessura da fase, na ordem de 2 µm. Isso evidencia a morfologia de agulha do Si, que apesar de possuir um comprimento considerável, a espessura é reduzida.

Em diversos estudos que tentam construir diagramas de fases do sistema Al-Si-Zn-Fe (Liu *et al.*, 2016; Raghavan, 2011; Pan *et al.*, 2009), nenhum intermetálico quaternário foi encontrado, tanto em ligas à base de Al quanto de Zn. Nas ligas Al-Si-Zn-Fe (Liu *et al.*, 2016), a solubilidade máxima de Zn nos intermetálicos tipo AlFeSi foi de 8,8% em massa, e tal solubilidade aumentou para 14,7% em ligas Zn-Al-Si-Fe (Pan *et al.*, 2009). Nas ligas Al-7%Si-Zn, a quantidade média de Zn nos intermetálicos AlFeSi foi de 8,3%, com o máximo de 9,0% na liga com 10%Zn e o mínimo de 7,4% na liga com 20%Zn.

Os intermetálicos tipo AlFeSi mais comuns são o  $\beta$ -Al<sub>8</sub>FeSi, reconhecidamente prejudicial para as propriedades mecânicas,  $\alpha$ -Al<sub>12</sub>Fe<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> e  $\delta$ -Al<sub>4</sub>FeSi<sub>2</sub>, podendo ser distinguidos pela morfologia, estrutura cristalina e proporção atômica de Fe e Si (Becker *et al.*, 2019; Gao *et al.*, 2013; Khalifa *et al.*, 2003). A morfologia de placas dos intermetálicos nas ligas Al-Si-Zn se assemelha à fase  $\beta$ -Al<sub>8</sub>FeSi, porém, o reduzido tamanho e a proporção atômica são incompatíveis. No quesito de tamanho, os intermetálicos são similares à  $\alpha$ -

$\text{Al}_{12}\text{Fe}_3\text{Si}_2$ , enquanto que a proporção atômica é mais próxima da fase  $\delta\text{-Al}_4\text{FeSi}_2$ . Dessa forma, apenas com os resultados de MEV-EDS, não é possível determinar qual é a fase tipo  $\text{AlFeSi}$ .

Nas ligas  $\text{Al-7\%Si-15\%Zn}$  e  $\text{Al-7\%Si-20\%Zn}$ , em todas as amostras analisadas, surgiram regiões esbranquiçadas (Figura 4.15b-c), próximas da região interdendrítica. A quantidade de Zn apontada pela EDS nessas regiões é superior à matriz  $\alpha\text{-Al}$  (região cinza), e também não está diretamente relacionada com os parâmetros térmicos. Nas ligas com 15 e 20% de Zn, o centro dessas regiões brancas contém, em média, 26,2 e 31,3%Zn, respectivamente, e o teor de Si é inferior ao encontrado na matriz.  $\alpha\text{-Al}$ . Realizando uma análise por EDS em *linescan* (análise em uma linha contínua), nota-se que não há uma mudança abrupta nos teores de Al e Zn, conforme a Figura 4.16, descartando a possibilidade de ser um intermetálico. A distribuição de Zn na região branca (Figura 4.16c) tende a indicar uma microsegregação.

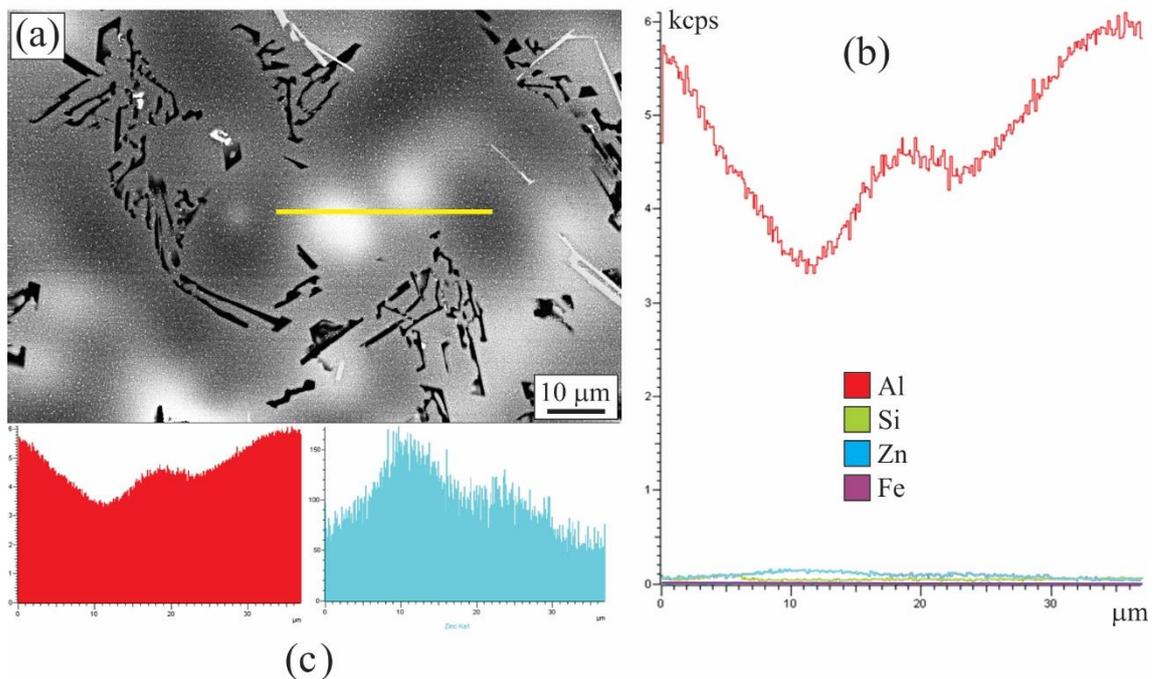


Figura 4.16. Análise de MEV-EDS, utilizando *linescan*, na liga  $\text{Al-7\%Si-15\%Zn}$ . a) A linha amarela é o *linescan*, b) distribuição de todos os elementos e c) intensidade separada dos elementos Al e Zn.

Como o líquido interdendrítico é a última porção a ser solidificada, após a formação do Si e do intermetálico, a rejeição de soluto pode ter favorecido uma solução saturada de Zn no líquido acima da tolerada, porém, sem condições químicas e termodinâmicas propícias

para formar a fase  $\eta$ -Zn. Lembrando que, em ligas de Al, a fase  $\eta$ -Zn é formada a partir de uma reação eutetóide (Figura 2.15). Dessa forma, conforme o líquido ia se solidificando, o Zn era rejeitado para a porção ainda líquida, criando um gradiente de composição.

A Figura 4.17 representa os resultados de MEV-EDS nas ligas Al-9%Si-10%Zn e Al-9%Si-15%Zn, e a maior quantidade de Si não implicou em alterações significativas. Três fases estão presentes nas ligas Al-9%Si-Zn:  $\alpha$ -Al (fase cinza) como fase primária e matriz, o Si (fase escura) e o intermetálico tipo AlFeSi (fase cinza claro) compondo a região interdendrítica. A solução sólida supersaturada de Si em  $\alpha$ -Al atingiu o valor máximo de 1,2% e o mínimo de 0,8%, e em média, a concentração de Zn na matriz  $\alpha$ -Al foi de 12,0 e 13,8% nas ligas Al-9%Si-10%Zn e Al-9%Si-15%Zn, respectivamente. Em relação aos intermetálicos AlFeSi, houve um ligeiro aumento da solubilidade de Zn, atingindo uma média de 9,1%.

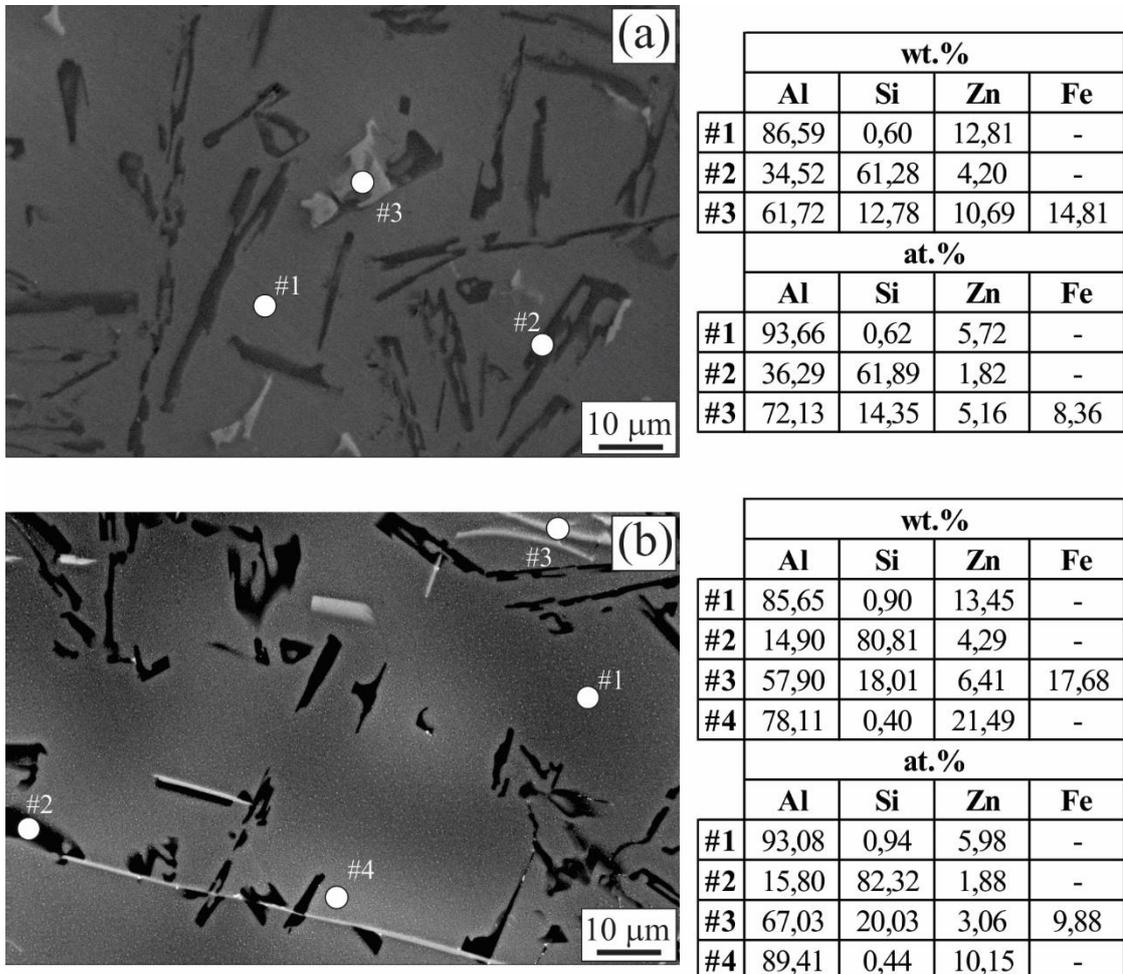


Figura 4.17. Análise de MEV-EDS nas ligas a) Al-9%Si-10%Zn (amostra da posição 50 mm) e b) Al-9%Si-15%Zn (amostra da posição 50 mm).

Na liga Al-9%Si-15%Zn também foram encontradas regiões brancas, com 28,9% de Zn, em média, no centro delas. Aplicando a análise por EDS em *linescan* (Figura 4.18), configurou-se o mesmo comportamento de microsegregação encontrado nas ligas Al-Si-Zn com menores teores de Si.

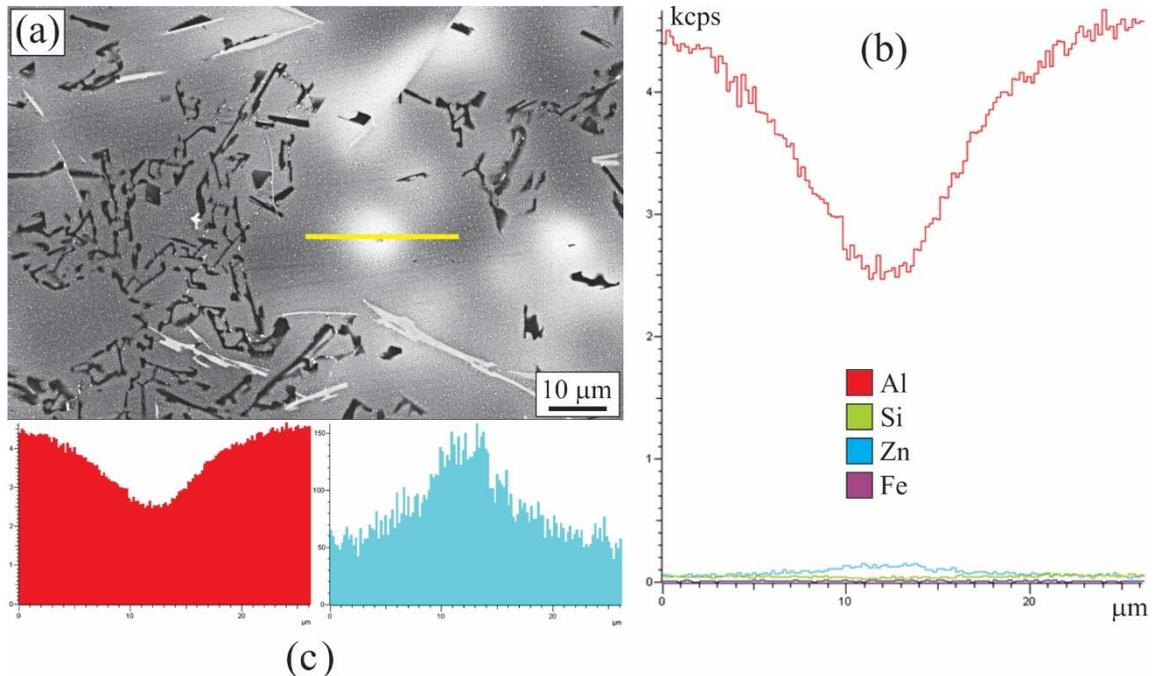


Figura 4.18. Análise de MEV-EDS, utilizando *linescan*, na liga Al-9%Si-15%Zn. a) A linha amarela é o *linescan*, b) distribuição de todos os elementos e c) intensidade separada dos elementos Al e Zn.

Através de um mapeamento de EDS (*mapscan*), é possível ver claramente a distribuição dos elementos em toda a microestrutura. Assim, na Figura 4.19 se observa o *mapscan* da liga Al-9%Si-15%, detalhando que o Fe está restrito ao intermetálico AlSiFe; o Si compõe tanto a fase de Si e o intermetálico; o Zn está distribuído em toda a matriz de  $\alpha$ -Al, com maior concentração nas regiões brancas; e o Al só não está presente na fase de Si. A presença do intermetálico tipo AlSiFe é indesejável para a proposta deste estudo, por conta dos motivos levantados na seção 2.3. Apesar disso, o intermetálico e o Si possuem tamanhos e geometrias análogos, e os efeitos deletérios dos intermetálicos tipo AlFeSi são, normalmente, relacionados com o tamanho excessivo e arestas não arredondadas. Entretanto, na liga Al-9%Si-20%Zn, a fase AlFeSi apresenta as características prejudiciais, conforme o *mapscan* da Figura 4.20, onde o tamanho e concentração de Fe se destacam. Por essa razão, a liga Al-9%Si-20%Zn não se qualifica para um potencial metal de adição para brasagem.

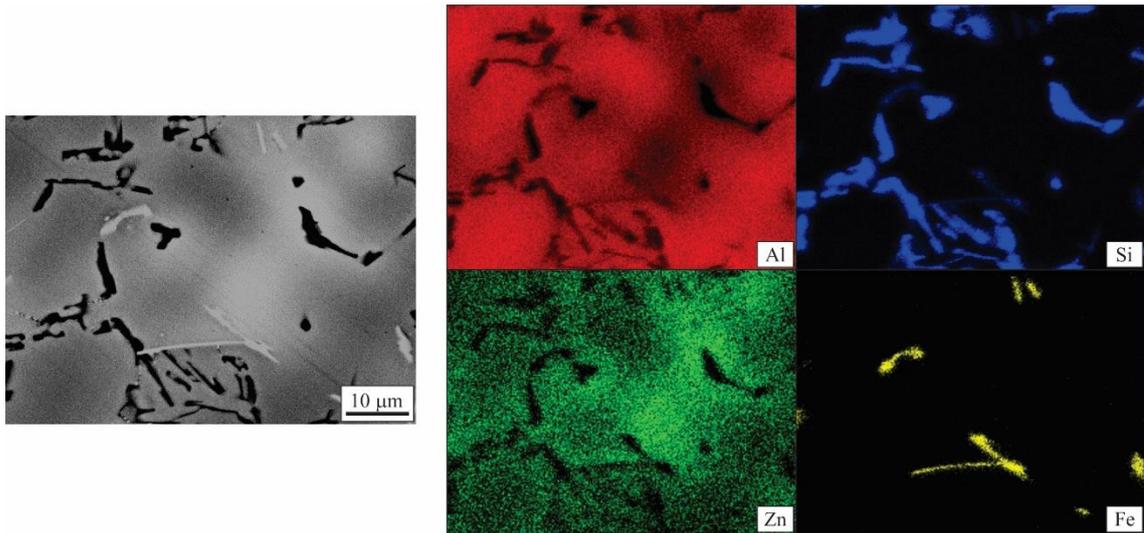


Figura 4.19. Análise de MEV-EDS, utilizando *mapscan*, na liga Al-9%Si-15%Zn.

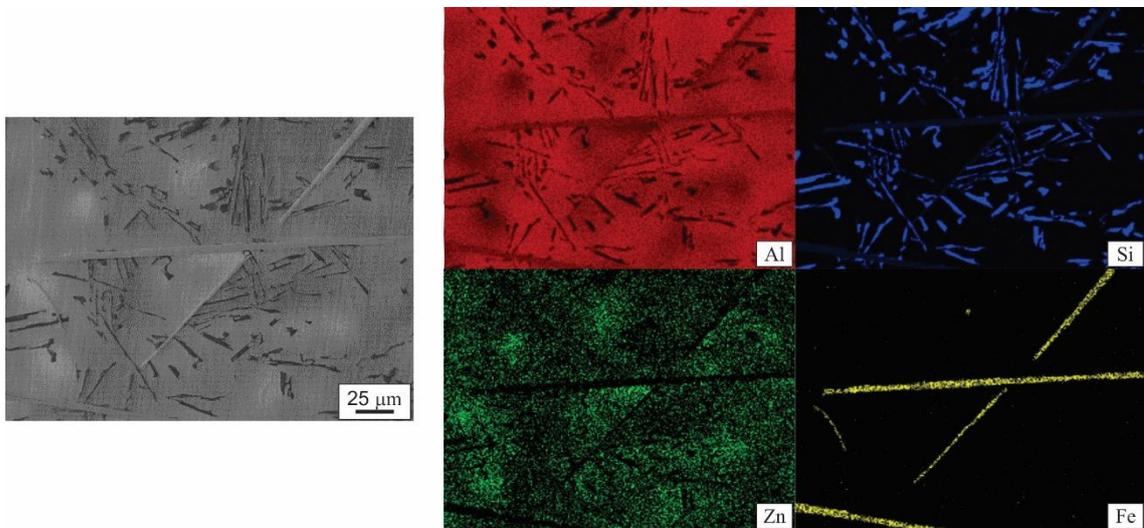


Figura 4.20. Análise de MEV-EDS, utilizando *mapscan*, na liga Al-9%Si-20%Zn.

A identificação das fases foi realizada por meio da difração de raios-X (DRX), cujos resultados se encontram na Figura 4.21. Confirmando a análise de MEV-EDS, três fases foram reconhecidas nas ligas Al-Si-Zn:  $\alpha$ -Al, Si e  $\alpha$ -Al<sub>12</sub>Fe<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>. A formação de  $\alpha$ -Al<sub>12</sub>Fe<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> (ou simplesmente  $\alpha$ -AlFeSi) geralmente está relacionada com uma solidificação mais rápida, com taxas de resfriamento acima de 1 °C/s, e presença de Mn (Jiao *et al.*, 2020; Becker *et al.*, 2019). Apesar do Zn não afetar diretamente na precipitação das fases AlFeSi (Zhang *et al.*, 2012), as taxas de solidificação obtidas nas ligas Al-Si-Zn pode ter favorecido a fase  $\alpha$ -AlFeSi em vez da fase  $\beta$ -AlFeSi.

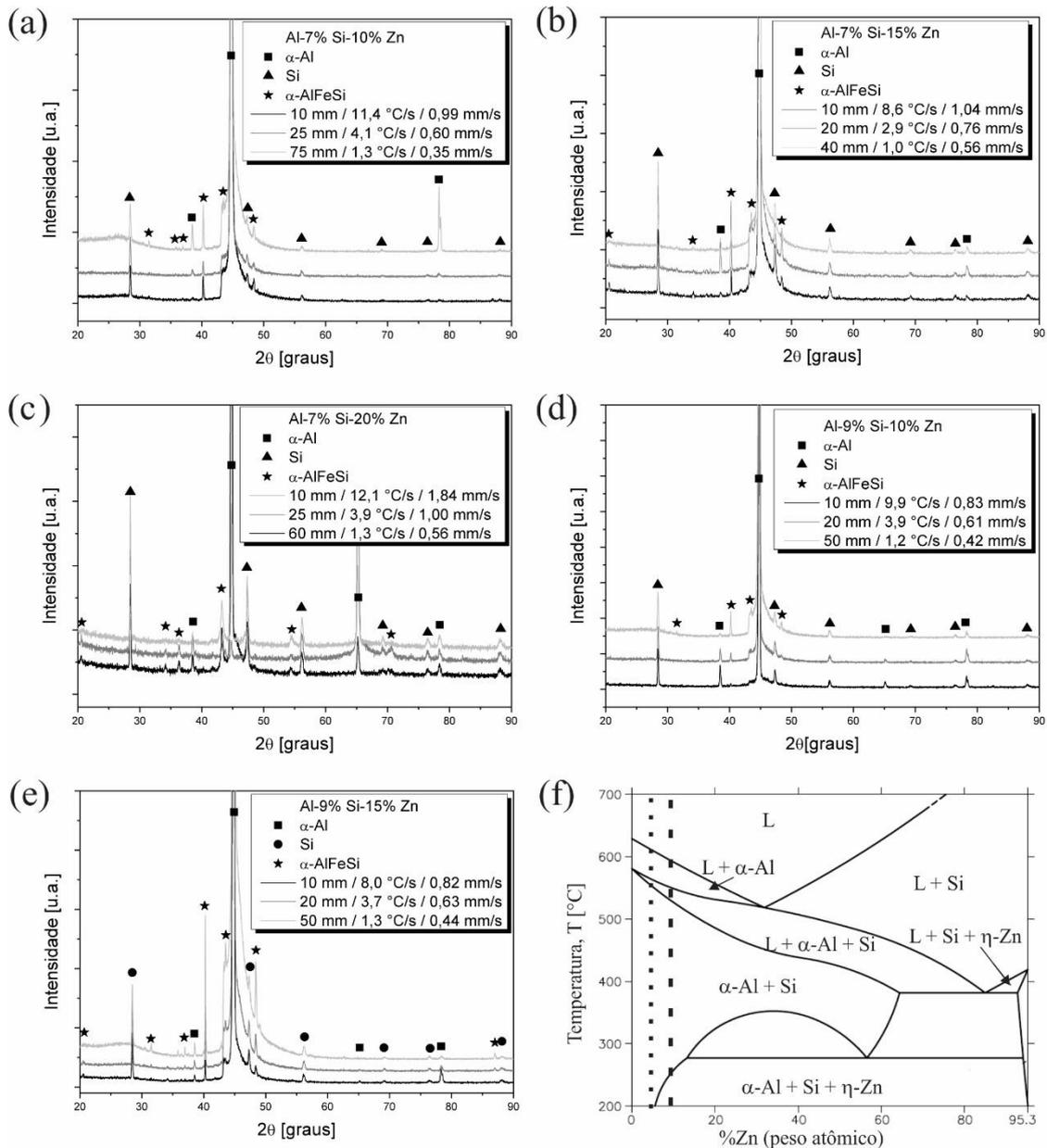


Figura 4.21. Resultados da difração de raios-X das ligas a) Al-7%Si-10%Zn, b) Al-7%Si-15%Zn, c) Al-7%Si-20%Zn, d) Al-9%Si-10%Zn, e) Al-9%Si-15%Zn. f) Diagrama pseudobinário Al-Si-Zn, com um teor de Si fixo em 4,7% (em peso atômico), adaptado de (Raghavan, 2007).

Pelos diagramas de fases (Figura 3.3), a fase  $\eta$ -Zn deveria se formar abaixo de 250 °C, e entre essa temperatura e a  $T_S$ , existem apenas as fases  $\alpha$ -Al e Si, sem líquido remanescente. Apesar do Zn apresentar uma boa difusividade no Al sólido (Cui *et al.*, 2006; Gale e Totemeier, 2004), maior do que Si, Cu e Mg, as condições de solidificação não permitiram um tempo suficiente para que a difusão formasse uma fase rica em Zn. E conforme debatido,

maior parte do Zn se manteve como solução sólida supersaturada no  $\alpha$ -Al, formando regiões de microsegregação entre os ramos dendríticos.

Em um diagrama pseudobinário Al-Si-Zn (Figura 4.21f), construído a partir de cálculos termodinâmicos e confronto com resultados experimentais (Raghavan, 2007; Jacobs e Spencer, 1995), o Si foi mantido em 4,7% (em peso atômico) e o Zn se situou na faixa de 0 - 95,3%. Para o equivalente a 10%Zn em peso (linha pontilhada da Figura 4.21f), a quantidade em peso de Si seria de 4,6% e haveria uma pequena fração de fase  $\eta$ -Zn. Aumentando para 20%Zn em peso (linha tracejada da Figura 4.21f), o teor em peso de Si diminuiu para 4,3% e a quantidade de  $\eta$ -Zn tende a aumentar. Esse diagrama apresenta uma quantidade de Si menor do que das ligas Al-Si-Zn deste trabalho, contudo, a região de formação de  $\eta$ -Zn é mais limitada do que a apontada pelos diagramas simulados pelo ThermoCalc. Nesse sentido, somado à alta solubilidade do Zn em  $\alpha$ -Al, supõe-se que apenas em uma solidificação muito lenta, uma fase rica em Zn se formaria.

#### 4.1.3 Microdureza das ligas Al-Si-Zn

A medição de dureza Vickers em juntas brasadas é um procedimento rápido e não destrutivo, que fornece informações importantes para averiguar a qualidade do material unido. Para um melhor processamento, conhecer a variação da dureza conforme o refino da microestrutura é essencial. De acordo com Campbell (Campbell, 2015), o espaçamento dendrítico de maior ordem possui a maior influência sobre as propriedades mecânicas. Nas ligas Al-Si-Zn,  $\lambda_2$  é o espaçamento de maior ordem em comum a todas as ligas e está presente em todas as amostras.

Logo, a variação da microdureza Vickers em relação ao  $\lambda_2$  está contido na Figura 4.22, estipulando correlações baseadas na equação de Hall-Petch. Para as ligas Al-7%Si-10%Zn e Al-9%Si-15%Zn, a microdureza não demonstrou ser dependente do espaçamento dendrítico, mantendo um valor constante. A variação da microdureza nas ligas Al-7%Si-15%Zn e Al-7%Si-20%Zn ocorreu em uma determinada faixa de  $\lambda_2^{-1/2}$ , e apenas na liga Al-9%Si-10%Zn o comportamento mecânico foi totalmente sensível ao refino da microestrutura. Entre as ligas Al-7%Si-Zn, quando o teor de Zn acrescia em 5%, a microdureza aumentava mais de 30 HV<sub>0,5</sub>, enquanto que a liga Al-9%Si-15%Zn manifestou um aumento de 23 a 30 HV<sub>0,5</sub> em relação à liga Al-9%Si-10%Zn.

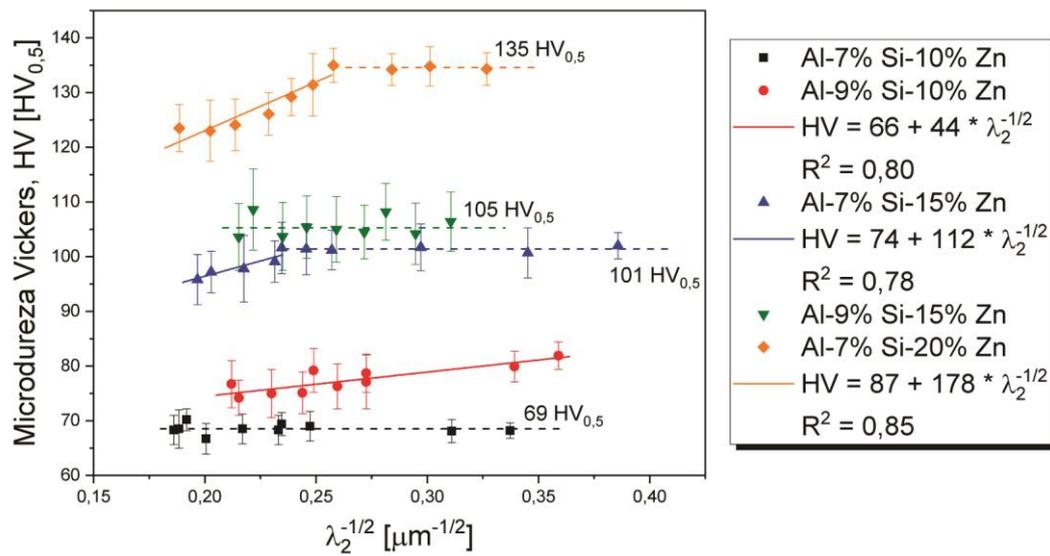


Figura 4.22. Relação entre microdureza Vickers e  $\lambda_2^{-1/2}$  das ligas Al-Si-Zn.  $R^2$  é o coeficiente de determinação.

Excetuando as ligas Al-7%Si-10%Zn e Al-9%Si-15%Zn, cujos perfis de dureza também são invariantes em relação à  $\dot{T}$ , é possível estipular uma taxa de resfriamento crítica para atingir a dureza máxima de cada liga. Conforme a Figura 4.23, para as ligas Al-7%Si-15%Zn e Al-7%Si-20%Zn, os valores críticos de  $\dot{T}$  são, respectivamente, 1,5 °C/s e 5,1 °C/s. Aplicando essas taxas nas equações de  $\lambda_2$  (Figura 4.12), obtém-se a faixa de 15,7 – 16,6  $\mu\text{m}$ . No caso da liga Al-9%Si-10%Zn, a dureza máxima só foi alcançada com a maior  $\dot{T}$  obtida para essa liga, sendo 24,7 °C/s e correspondendo a um  $\lambda_2$  de 7,8  $\mu\text{m}$ .

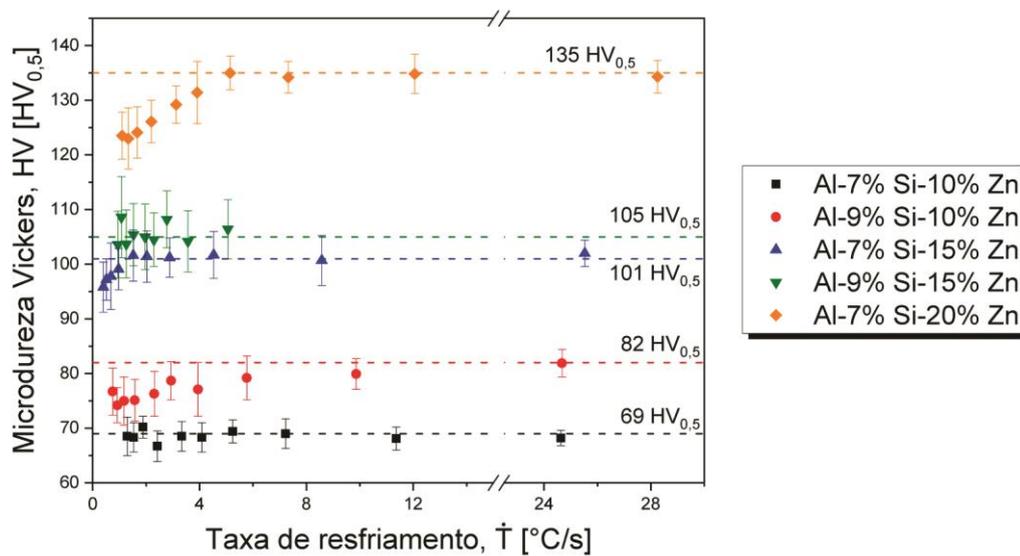


Figura 4.23. Relação entre microdureza Vickers e  $\dot{T}$  das ligas Al-Si-Zn.

De acordo com a literatura, a microdureza da liga Al-7%Si está na faixa de 42-49 HV (Bayraktar e Afyon, 2020; Alemdağ e Beder, 2014; Kumar *et al.*, 2008) e da liga Al-9%Si entre 53 e 60 HV (Carvalho *et al.*, 2018; Cheung *et al.*, 2008). Com a adição de 10% de Zn nas ligas binárias Al-Si já foi possível obter um significativo aumento na microdureza, acima de 20%, e com maiores teores de Zn, a melhora ultrapassou 100%. Adicionando, gradativamente, uma maior quantidade de Zn na liga Al-7%Si, Alemdağ e Beder (Alemdağ e Beder, 2014) constataram um crescente aumento da dureza, devido ao aumento da solução sólida supersaturada da fase  $\alpha$ -Al. Logo, a melhora na microdureza das ligas Al-Si-Zn pode ser atribuída, principalmente, à formação de solução sólida supersaturada de Zn no  $\alpha$ -Al, na qual a saturação aumenta com o maior teor de Zn na liga; e em menor parte, à precipitação do intermetálico  $\alpha$ -Al<sub>12</sub>Fe<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>, cuja dureza é de 1025 HV (Song *et al.*, 2010).

#### 4.1.4 Resistência à corrosão das ligas Al-Si-Zn

Assim como a resistência mecânica, a resistência à corrosão de um material pode ser avaliada por meio de diversos ensaios, fornecendo diferentes propriedades sob diferentes condições. No caso do ensaio de PL, aplicada nas ligas Al-Si-Zn, foram obtidos o  $E_{\text{Corr}}$  e  $i_{\text{Corr}}$  em uma solução eletrolítica com 0,06 M de NaCl, de duas amostras com diferentes graus de refino microestrutural. Para as amostras com microestrutura mais refinadas, foram escolhidas aquelas na qual  $\dot{T} \geq 8,0$  °C/s, e no caso da microestrutura mais grosseira, ensaiou-se as amostras cujas taxas de resfriamento eram inferiores a 3,0 °C/s.

As curvas de polarização das ligas Al-7%Si-Zn podem ser visualizadas na Figura 4.24. Adotando o método de extrapolação das retas de Tafel, obtém-se que o potencial de corrosão não apresentou diferenças expressivas quanto ao nível de refino microestrutural. Nas três ligas, a maior variação de  $E_{\text{Corr}}$  entre uma amostra mais refinada e outra mais grosseira foi de apenas 0,005 V. Verificando a influência do teor de Zn nas ligas, observa-se que os valores de  $E_{\text{Corr}}$  são levemente diferentes, atingindo o maior valor de -0,874 V na liga Al-7%Si-15%Zn, e o menor de -0,891 V na liga Al-7%Si-20%Zn.

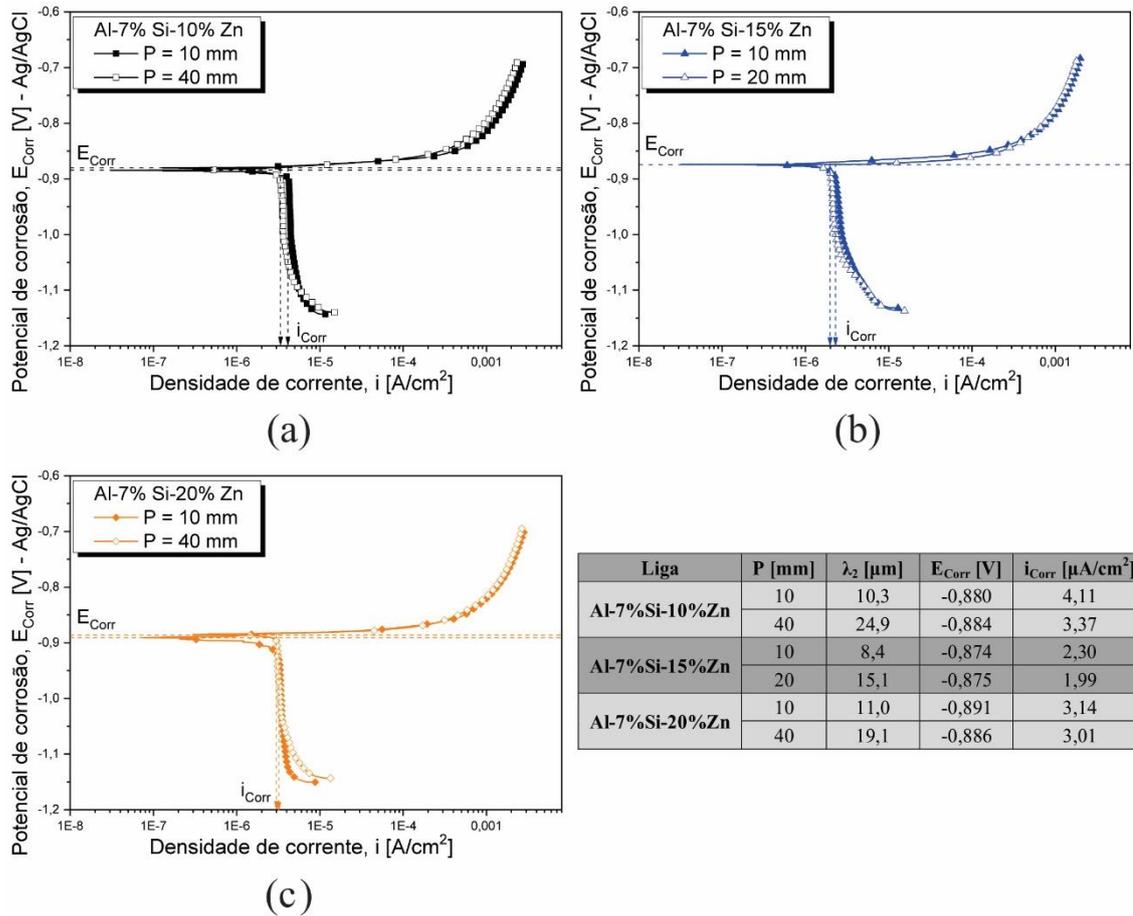
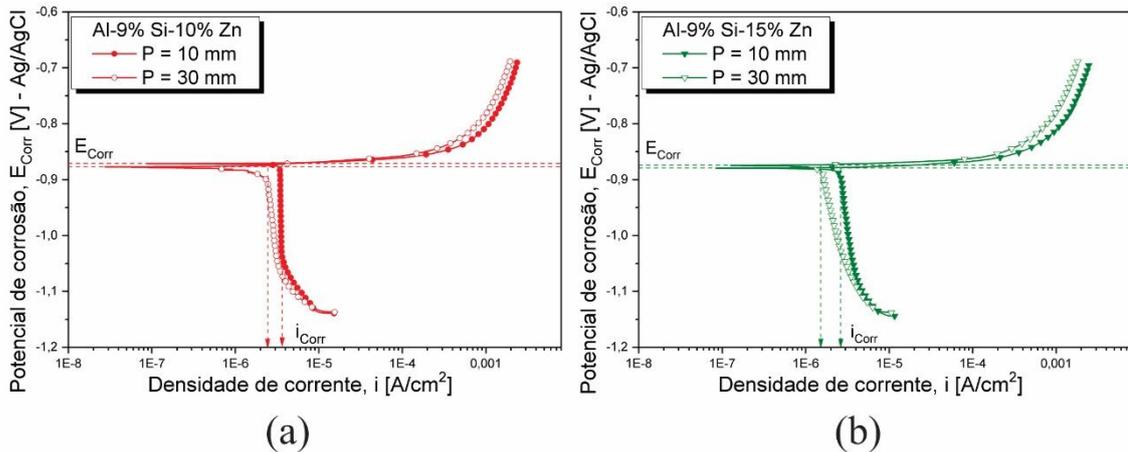


Figura 4.24. Curvas de polarização das ligas a) Al-7%Si-10%Zn, b) Al-7%Si-15%Zn e c) Al-7%Si-20%Zn.

Agora, uma maior distinção foi encontrada para a taxa de corrente de corrosão, variando tanto em relação ao refino quanto à composição. Em termos de refino, as amostras com microestrutura mais grosseira demonstram uma propensão de reduzir a  $i_{\text{Corr}}$ , indicando uma tendência de melhor resistência à corrosão. E quanto à composição, o aumento da quantidade de Zn tende a reduzir a  $i_{\text{Corr}}$ , contudo, os menores valores foram obtidos na liga Al-7%Si-15%Zn. Com base na taxa de corrente de corrosão, a resistência à corrosão das ligas segue, em ordem decrescente: Al-7%Si-15%Zn > Al-7%Si-20%Zn > Al-7%Si-10%Zn.

Nas ligas Al-9%Si-Zn, o comportamento corrosivo (Figura 4.25) foi semelhante, no qual o  $E_{\text{Corr}}$  não foi sensível ao refino microestrutural e nem à composição das ligas, mas a  $i_{\text{Corr}}$  tende a ser menor nas amostras mais grosseiras e na liga com 15% de Zn.



Liga	P [mm]	$\lambda_2$ [ $\mu\text{m}$ ]	$E_{\text{Corr}}$ [V]	$i_{\text{Corr}}$ [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]
Al-9%Si-10%Zn	10	8,7	-0,871	3,52
	30	14,8	-0,877	2,45
Al-9%Si-15%Zn	10	10,4	-0,879	2,62
	30	14,9	-0,874	1,52

Figura 4.25. Curvas de polarização das ligas a) Al-9%Si-10%Zn, b) Al-9%Si-15%Zn.

De acordo com Osório e colaboradores (Osório *et al.*, 2011; Osório *et al.*, 2008), nas ligas Al-5%Si e Al-9%Si, a maior resistência à corrosão da microestrutura grosseira está relacionada com os distintos tipos de crescimento das fases  $\alpha$ -Al e Si. Uma vez que a fase  $\alpha$ -Al cresce de modo não facetado, e o Si por sua vez de modo facetado, a interface entre essas duas fases não é livre de tensões. Em nível atômico, existe uma tensão superficial localizada, principalmente no lado da fase  $\alpha$ -Al, que favorece a corrosão do Al. E como nas amostras refinadas a densidade de Si por área é maior, a resistência à corrosão tende a ser menor. Nas ligas Al-Si-Zn, a redução da taxa de resfriamento apenas influenciou no refino da microestrutura, não alterando as fases formadas e nem as soluções supersaturadas de Si e Zn. Dessa forma, o mecanismo de corrosão das ligas Al-Si-Zn parece ser o mesmo das ligas Al-Si hipoeutéticas.

Em média, o  $E_{\text{Corr}}$  das ligas Al-Si-Zn foi de  $-0,879 \pm 0,006$  V, sendo que as ligas Al-7%Si-15%Zn e Al-9%Si-15%Zn apresentaram as menores  $i_{\text{Corr}}$ , inferiores a  $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , e a liga Al-7%Si-10%Zn obteve o pior comportamento corrosivo. Apesar da microsegregação, o aumento da supersaturação de Zn contribuiu para melhorar resistência à corrosão, com uma concentração ótima de 15% Zn na liga. Ainda que a liga Al-7%Si-20%Zn demonstrou menores  $i_{\text{Corr}}$  em relação à liga Al-7%Si-10%Zn, a microsegregação mais acentuada pode ter favorecido corrosões localizadas, sobrepujando o efeito benéfico da supersaturação de Zn.

Comparando ligas com os mesmos teores de Zn, não é possível inferir se o aumento de Si nas ligas é positivo ou negativo à corrosão. Quando o teor de Zn é de 10%, o aumento na quantidade de Si melhorou a resistência à corrosão, independente do grau de refino da microestrutura, porém, para as ligas com 15% Zn, a liga com 9% Si possui um  $i_{\text{CORR}}$  menor apenas na amostra com microestrutura mais grosseira.

#### 4.2 Liga Al-12%Si e comparação com as ligas Al-Si-Zn

A liga Al-12%Si, equivalente à liga comercial BAlSi4, também foi analisada pelo mesmo procedimento experimental adotado para as ligas Al-Si-Zn. O perfil térmico da solidificação está mostrado na Figura 4.26a, onde se observa um acentuado decréscimo da temperatura nos termopares mais próximos da base, e ao passo que se distancia da base, o resfriamento é mais ameno. A recalescência também apareceu, estando presente no termopar posicionado em 4 mm. Na Figura 4.26b constam os perfis de taxa de resfriamento e velocidade de solidificação em relação à posição, verificando-se faixas de  $[0,4 - 15,6] \text{ } ^\circ\text{C/s}$  e  $[0,27 - 0,95] \text{ mm/s}$ , respectivamente.

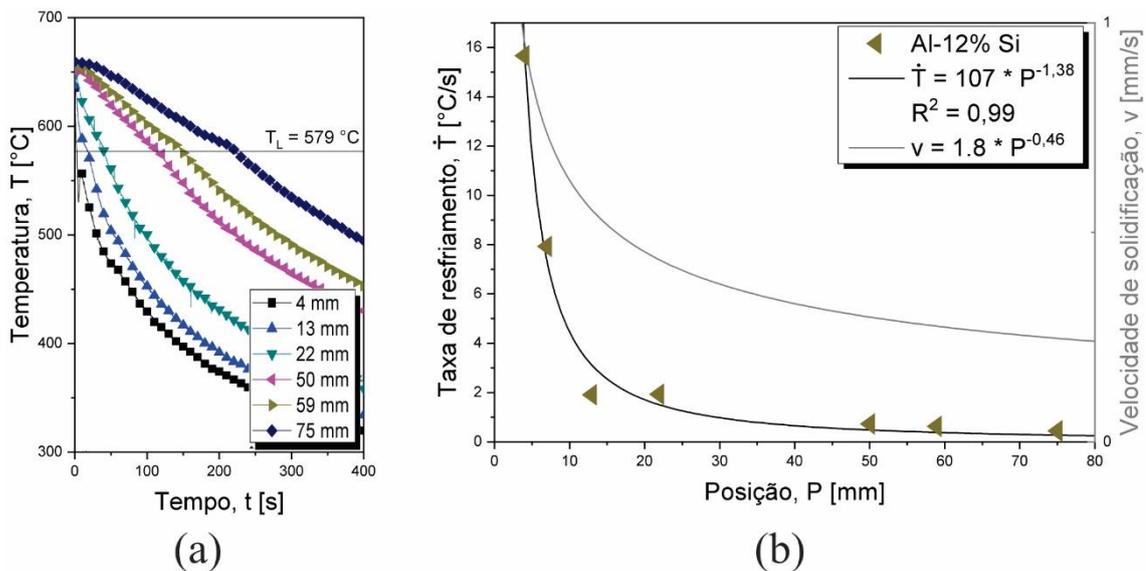


Figura 4.26. a) Perfil térmico e b) parâmetros térmicos da liga Al-12%Si.

A macroestrutura da liga Al-12%Si pode ser vista na Figura 4.27, com algumas microestruturas típicas dessa liga. Verifica-se a prevalência de grãos colunares bem definidos, e uma microestrutura dendrítica, com alta fração do eutético  $\alpha\text{-Al} + \text{Si}$ . As dendritas

desenvolveram ramificação de até terceira ordem, e seus espaçamentos em relação aos parâmetros térmicos estão expostos na Figura 4.28.

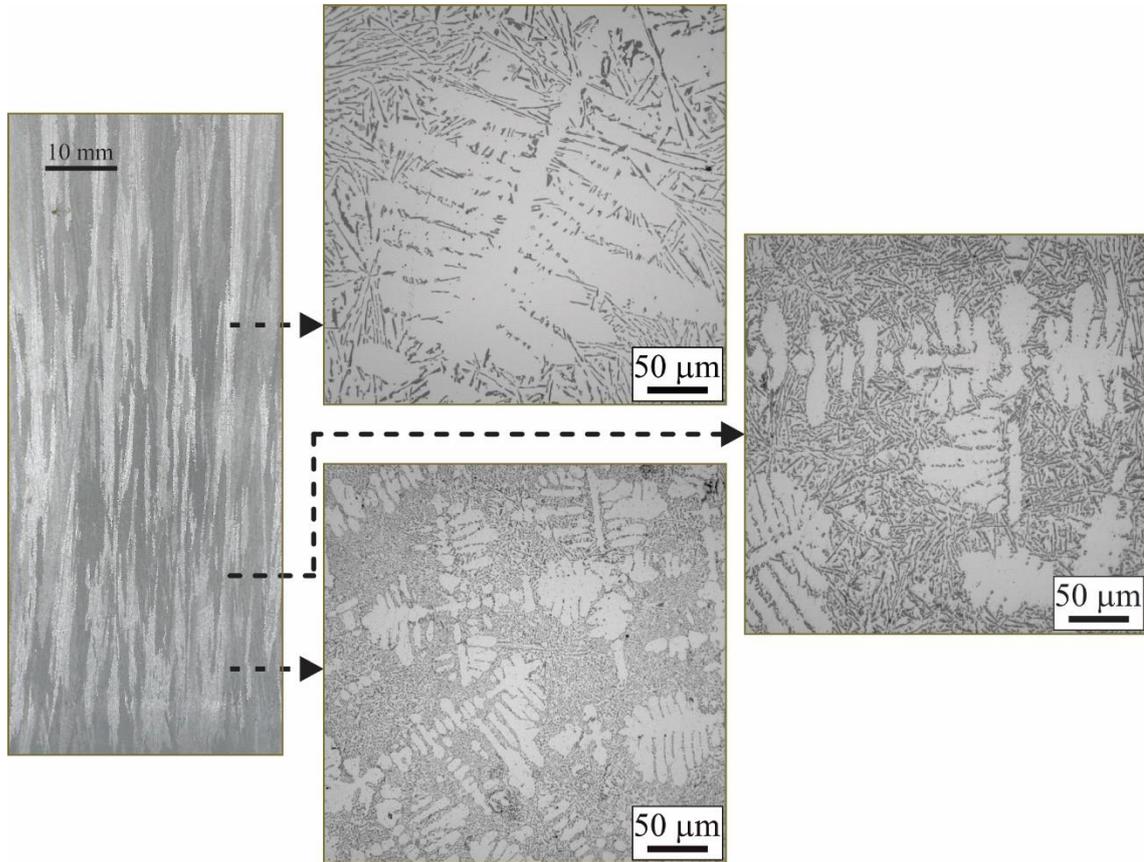


Figura 4.27. Macro e microestrutura da liga Al-12%Si.

Dentre as ligas Al-Si hipoeutéticas (Kakitani *et al.*, 2020; Peres *et al.*, 2004), o aumento na quantidade de Si não implica, necessariamente, em uma relação proporcional com os espaçamentos dendríticos, visto que há apenas uma correlação  $\lambda_1 \times \dot{T}$  para as ligas Al-Si com até 9%Si. Na liga Al-11%Si (Kakitani *et al.*, 2020) as dendritas são mais grosseiras, na qual o coeficiente angular da equação tipo potência é 405, e na liga A-12%Si ocorreu um refinamento, reduzindo o coeficiente para 347 (Figura 4.28a). Entretanto,  $\lambda_2$  tende a diminuir com o aumento de Si, fato observável para teores de 3 a 11% de Si. Apesar do coeficiente angular da liga Al-12%Si ser maior do que da liga Al-11%Si (11 contra 9,1), a pequena diferença aponta que uma única correlação poderia ser estabelecida para essas duas ligas. Para até 11% de Si, o  $\lambda_3$  é similar ao comportamento do  $\lambda_1$ , e a cinética de crescimento se tornou mais lenta na liga Al-12%Si, já que o expoente aumentou de -0,55 para -0,25 (Figura 4.28e). A influência combinada do teor de soluto e parâmetros térmicos, sobre a evolução do crescimento dendrítico, ainda não está esclarecida na literatura e poucos estudos a abordam.

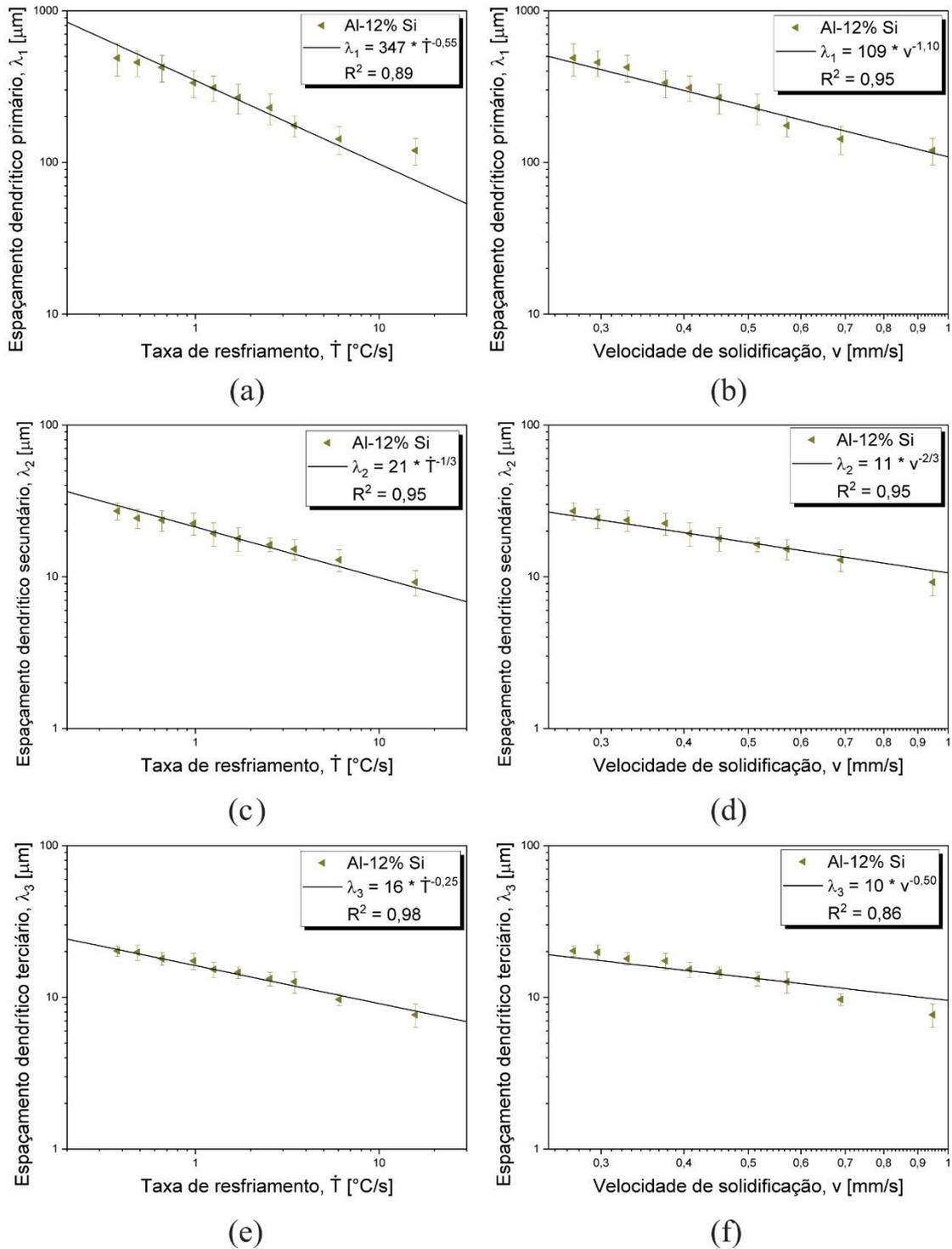


Figura 4.28.  $\lambda_1$  em função de a)  $\dot{T}$  e b)  $v$ ,  $\lambda_2$  em função de c)  $\dot{T}$  e d)  $v$  e  $\lambda_3$  em função de e)  $\dot{T}$  e f)  $v$  da liga Al-12%Si.  $R^2$  é o coeficiente de determinação.

No trabalho de Canté e colaboradores (Canté *et al.*, 2008), os autores verificaram que os espaçamentos dendríticos primário e secundário de ligas Al-Ni era inversamente proporcional ao calor latente de fusão. Adotando essa constatação em ligas hipoeutéticas dos sistemas Al-Si, Al-Cu e Al-Sn (Jacomé *et al.*, 2011; Cruz *et al.*, 2008; Rosa *et al.*, 2006; Peres

*et al.*, 2004; Rocha *et al.*, 2003), não se obtém um consenso, demonstrando ser uma relação circunstancial das ligas Al-Ni.

O  $\lambda_1$  da liga Al-12%Si se situa entre as correlações experimentais das ligas Al-Si-Zn, enquanto que os demais espaçamentos dendríticos se situam mais próximos dos espaçamentos mais refinados das ligas ternárias, e em alguns casos, compartilhando a mesma correlação.

A variação da microdureza Vickers em relação à  $\lambda_2^{-1/2}$  está exposta na Figura 4.29, mostrando um comportamento que pode ser expresso por uma equação tipo Hall-Petch. Mesmo com uma maior quantidade de Si e, conseqüentemente, maior fração de eutético  $\alpha$ -Al + Si, a liga Al-12%Si foi apenas levemente superior à liga Al-9%Si (Carvalho *et al.*, 2018). Em comparação com as ligas Al-Si-Zn, a liga Al-12%Si possui uma microdureza muito menor, justificada pela menor quantidade de elemento de liga e ausência de outro mecanismo de aumento de resistência mecânica, além do fornecido pelo Si. No limite inferior, as ligas ternárias Al-Si-Zn têm microdureza Vickers 19% acima da liga Al-12%Si, e no limite superior esse aumento cresce para até 133%. Dessa forma, ressalta-se o mecanismo de aumento de resistência por solução sólida supersaturada nas ligas Al-Si-Zn.

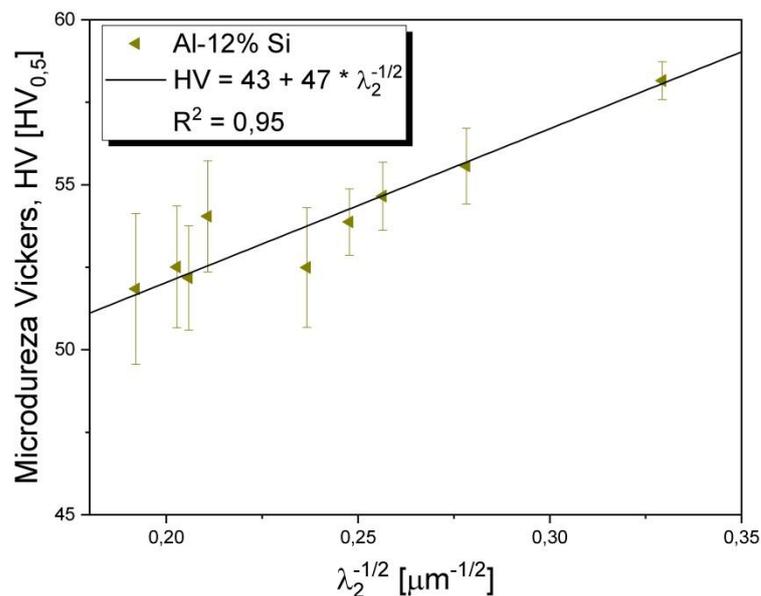


Figura 4.29. Perfil de microdureza em relação à  $\lambda_2^{-1/2}$  da liga Al-12%Si.  $R^2$  é o coeficiente de determinação.

A Figura 4.30 ilustra as curvas de polarização da liga Al-12%Si, indicando que o refinamento da microestrutura promoveu uma pequena redução de -0,019 V no potencial de corrosão e uma melhora de 42,9% na taxa de corrente de corrosão. Tomando  $i_{\text{Corr}}$  como

parâmetro, ao contrário do que foi visto e afirmado anteriormente, a amostra com microestrutura mais grosseira exibiu menor resistência à corrosão. Possivelmente, ocorreu uma mudança do mecanismo de corrosão, na qual a corrosão localizada deixa de ser predominante, sendo substituída por uma corrosão generalizada (configuração anodo/catodo). A maior fração de eutético  $\alpha$ -Al + Si, em relação às ligas Al-5%Si e Al-9%Si (Osório *et al.*, 2011; Osório *et al.*, 2008), pode ser o responsável por essa alteração e uma microestrutura mais refinada diminuiu a intensidade da corrosão do par Al/Si (anodo/catodo, respectivamente).

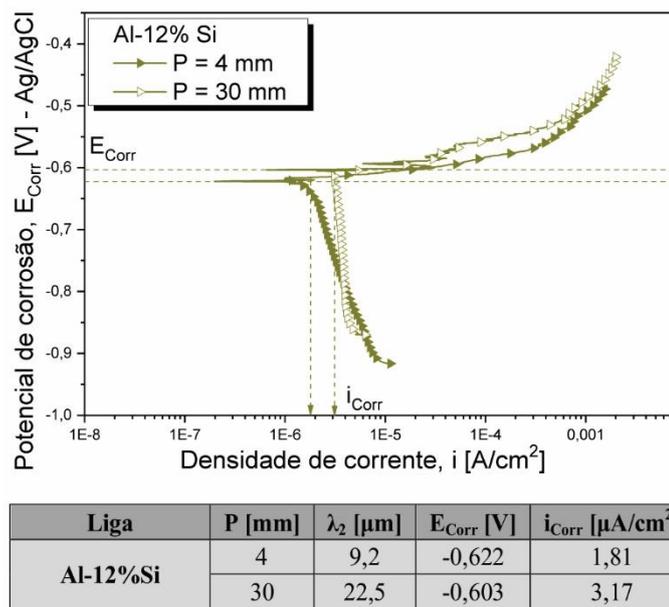


Figura 4.30. Curvas de polarização da liga Al-12%Si.

Em relação às ligas Al-Si-Zn, a liga Al-12%Si tem um  $E_{\text{Corr}}$  consideravelmente maior – mais de 0,2 V acima do potencial de corrosão médio – e a menor  $i_{\text{Corr}}$  dentre as amostras com microestrutura mais refinada. Agora, nas amostras mais grosseiras, com exceção da liga Al-7%Si-10%Zn, as ligas Al-Si-Zn demonstraram maior resistência à corrosão do que a liga binária Al-Si. Assim, para uma microestrutura grosseira, em ordem decrescente, a resistência à corrosão segue: Al-9%Si-15%Zn > Al-7%Si-15%Zn > Al-9%Si-10%Zn > Al-7%Si-20%Zn > Al-12%Si > Al-7%Si-10%Zn.

No caso da liga Al-9%Si-15%Zn, cuja dureza não foi sensível à taxa de resfriamento, um resfriamento lento é mais adequado para se obter a vantagem da maior resistência à corrosão. Nas demais ligas Al-Si-Zn, exceto a liga Al-7%Si-10%Zn, a redução de  $\dot{T}$  tende a

diminuir a microdureza, por isso, deve-se realizar um balanço entre a resistência mecânica e resistência à corrosão para se obter um metal de adição apropriado.

### 4.3 Seleção de materiais

Conforme visto nas seções 4.1 e 4.2, as ligas Al-Si-Zn apresentaram características termofísicas, mecânicas e corrosivas vantajosas em relação à liga Al-12%Si, tornando-as promissoras como metais de adição para brasagem. Por conta das peculiaridades de cada liga, nas quais as melhores propriedades não são exclusivas de apenas uma delas, é difícil estabelecer qual seria o material mais apropriado para substituir os metais de adição comerciais. Para tanto, a seleção da melhor liga, ou melhores ligas, será baseada em 5 critérios: custo, temperatura, microestrutura, dureza e resistência à corrosão. Cada critério está dividido em 3 níveis, de 1 até 3, sendo que quanto maior o nível, melhor é a classificação. Para atingir o nível 3, a liga deve atingir quesitos específicos de cada critério, e caso não os apresente, o material é classificado em níveis mais baixos. Na avaliação dos critérios, as ligas serão comparadas entre si, com exceção do critério de custo, no qual foi adotada uma liga de referência. A Tabela 4.2 lista os critérios adotados e os quesitos de cada nível.

Tabela 4.2. Resumo dos critérios e níveis da seleção de materiais.

<b>Critério\Nível</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
<b>Custo (em relação à referência)</b>	> 10%	5 – 10%	< 5%
<b>Temperatura</b>	$T_L > 580\text{ °C}$ e $\Delta T > 20\text{ °C}$	$T_L > 580\text{ °C}$ e $\Delta T < 20\text{ °C}$	$T_L < 580\text{ °C}$ e $\Delta T < 20\text{ °C}$
<b>Microestrutura</b>	Heterogênea e dendritas grosseiras	Heterogênea ou dendritas grosseiras	Homogênea e dendritas refinadas
<b>Dureza</b>	< 90 HV <sub>0,5</sub>	90 – 120 HV <sub>0,5</sub>	> 120 HV <sub>0,5</sub>
<b>Resistência à corrosão</b>	< 3,00 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	3,00 – 4,00 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	> 4,00 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

Para o critério de custo, será considerado apenas o valor dos elementos de liga que compõem as ligas, e para comparação, a referência será a liga Al-12%Si. Na classificação dos níveis, a regra se baseia no quanto a liga custa a mais em relação à liga de referência: (i) quando mais que 10% será nível 1; (ii) entre 5 e 10% será nível 2; (iii) e quando menos que

5% será nível 3. A tabela 4.3 mostra o custo médio, em dólar, USD/kg, no ano de 2020, dos principais elementos de liga que constituem os metais de adição.

Tabela 4.3. Preço dos elementos químicos, em dólar, durante o ano de 2020 (US Geological Survey, 2021)

Elementos	Al	Si	Zn	Cu	Mg
Custo [USD/kg]	1,962	2,116	2,403	6,173	5,512

O preço da liga Al-12%Si é de 1,981 USD/kg, valor abaixo das ligas comerciais BAlSi, cujos custos são até 8,66% mais caros e ficam na faixa de 1,985 a 2,152 USD/kg. Apesar da grande quantidade de Zn, as ligas Al-Si-Zn custam na faixa de 2,017 a 2,061 USD/kg, representando até 4,06% a mais em relação à liga de referência, conforme a Tabela 4.4. O relativo baixo custo das ligas Al-Si-Zn pode ser atribuído ao preço do Zn, apenas 13,6% mais caro que o Si e menos da metade dos preços do Cu e Mg. No caso das ligas BAlSi, a quantidade de Cu e Mg é inferior a 5%, proporcionando um leve aumento do preço em relação à liga Al-12%Si. Já as ligas Al-Si-Cu propostas na literatura (descritas na seção 2.3.2), a quantidade mínima de Cu é de 10%, fazendo com que estes materiais custem até 42,3% mais caro em relação à liga Al-12%Si. Em contrapartida, ligas Al-Si-Mg (também descritas na seção 2.3.2), com teores de Mg entre 1,8 e 4,7%, custam entre 2,046 e 2,151 USD/kg, superando em até 8,6% o preço da liga de referência. Dessa forma, as ligas Al-Si-Zn também são economicamente vantajosas e todas recaindo no nível 3 de custo.

Tabela 4.4. Custo das ligas Al-Si-Zn.

Liga	Custo [USD/kg]	Diferença em relação à liga Al-12%Si
<b>Al-12%Si</b>	1,981	-
<b>Al-7%Si-10%Zn</b>	2,017	1,84%
<b>Al-7%Si-15%Zn</b>	2,039	2,95%
<b>Al-7%Si-20%Zn</b>	2,061	4,06%
<b>Al-9%Si-10%Zn</b>	2,020	1,99%
<b>Al-9%Si-15%Zn</b>	2,042	3,11%

No critério de temperatura, os quesitos são a temperatura *liquidus* e o intervalo de solidificação, sendo que, para a brasagem, baixa  $T_L$  e reduzido  $\Delta T$  são as melhores características. No entanto, ainda que a  $T_L$  não seja tão baixa, um curto  $\Delta T$  contribui para melhorar a brazeabilidade do metal de adição. Assim, adotando os limites de 580 °C para a  $T_L$  e 20 °C para o  $\Delta T$ , a divisão dos níveis será:

- Nível 1:  $T_L > 580 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $\Delta T > 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- Nível 2:  $T_L > 580 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $\Delta T < 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- Nível 3:  $T_L < 580 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $\Delta T < 20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Um resumo das características térmicas das ligas Al-Si-Zn consta na tabela 4.5. Com essa classificação, as ligas Al-7%Si-10%Zn e Al-7%Si-15%Zn são consideradas como metais de adição com  $T_L$  relativamente alta e amplo  $\Delta T$  (nível 1), enquanto que a liga Al-9%Si-10%Zn pertence ao nível 2, por conta do curto  $\Delta T$ . Com as menores  $T_L$  dentre as ligas Al-Si-Zn, as ligas Al-7%Si-20%Zn e Al-9%Si-15%Zn são categorizadas como nível 3.

Tabela 4.5. Temperatura *liquidus* e intervalo de solidificação das ligas Al-Si-Zn.

Liga	$T_L$ [ $^\circ\text{C}$ ]	$\Delta T$ [ $^\circ\text{C}$ ]
<b>Al-7%Si-10%Zn</b>	591	32
<b>Al-7%Si-15%Zn</b>	581	26
<b>Al-7%Si-20%Zn</b>	578	19,5
<b>Al-9%Si-10%Zn</b>	584	9
<b>Al-9%Si-15%Zn</b>	567	9

Em termos de microestrutura, além da fração de intermetálicos, a homogeneidade também é relevante para verificar a qualidade do metal de adição. Microsegregação, distribuição irregular das fases secundárias, presença de impurezas não metálicas e descontinuidades caracterizam uma microestrutura heterogênea. Tais heterogeneidades podem comprometer a confiabilidade do material, já que podem resultar em locais com concentração de tensão, alta tendência à formação de pilhas galvânicas e entre outros aspectos negativos. Ainda, uma estrutura dendrítica refinada tende a promover uma melhor distribuição das fases secundárias na região interdendrítica.

Nas ligas Al-Si-Zn, o único intermetálico é o  $\alpha$ -AlFeSi, e apesar da diferença nos teores de Fe, não foram notadas diferenças significativas. Em termos de uniformidade, todas as ligas Al-Si-Zn apresentaram microestrutura dendrítica, com uma matriz  $\alpha$ -Al supersaturada e região interdendrítica formada por  $\alpha$ -Al + Si +  $\alpha$ -AlFeSi, sendo a microsegregação, presente nas ligas com 15 e 20%Zn, a única irregularidade para caracterizar a heterogeneidade. Nesse sentido, o critério de microestrutura se baseia no espaçamento dendrítico (grosseiro ou refinado) e na uniformidade (homogênea ou heterogênea) do material.

Adotando a evolução dos  $\lambda_{1,2,3}$  em relação à  $\dot{T}$  (devido à maior conveniência em medir a taxa de resfriamento na brasagem), na classificação do quesito, a liga Al-7%Si-20%Zn é nível 1, com  $\lambda_2$  mais grosseiro, ausência de ramificação terciária e uma microestrutura heterogênea; o nível 2 contém as ligas Al-7%Si-10%Zn, Al-7%Si-15%Zn e Al-9%Si-15%Zn,

por apresentarem  $\lambda_{1,2,3}$  mais grosseiros ou heterogeneidade; e apenas a liga Al-9%Si-10%Zn recai no nível 3, com  $\lambda_{1,2,3}$  mais refinados e uma microestrutura homogênea.

A dureza das ligas Al-Si-Zn pode ser simplesmente dividida em 3 intervalos, já que o aumento da dureza estava diretamente relacionado com o teor de Zn. Assim, cada nível do critério de dureza compreende um intervalo:

- Nível 1: Entre 60 e 90  $HV_{0,5}$ , como as ligas Al-7%Si-10%Zn e Al-9%Si-10%Zn;
- Nível 2: Entre 90 e 120  $HV_{0,5}$ , como as ligas Al-7%Si-15%Zn e Al-9%Si-15%Zn;
- Nível 3: E acima de 120  $HV_{0,5}$ , como a liga Al-7%Si-20%Zn.

Não foi observada uma variação significativa no potencial de corrosão das ligas Al-Si-Zn, cabendo à taxa de corrente de corrosão como parâmetro para o quesito de resistência à corrosão. Assim, lembrando que quanto menor for  $i_{Corr}$ , maior será a resistência à corrosão, o nível 3 corresponde às ligas em que  $i_{Corr} < 3,00 \mu A/cm^2$ , independentemente do grau de refino da microestrutura, como as ligas Al-7%Si-15%Zn e Al-9%Si-15%Zn. Caso o material apresente a  $i_{Corr}$  dentro da faixa  $[3,00 - 4,00] \mu A/cm^2$ , seja microestrutura refinada ou grosseira, a classificação é nível 2, como as ligas Al-7%Si-20%Zn e Al-9%Si-10%Zn. Por último, o nível 1 engloba a liga Al-7%Si-10%Zn, cuja microestrutura refinada ultrapassou o valor de  $4,00 \mu A/cm^2$ .

Para resumir e fornecer uma melhor percepção dos critérios, a classificação das ligas Al-Si-Zn está ilustrada nos mapas pentagonais da Figura 4.31, onde as linhas mais internas correspondem ao nível 1, e conforme vai se aproximando das linhas mais externas, o nível aumenta. Ou seja, o preenchimento total do pentágono mais externo indicaria que a liga obteve a melhor classificação nos cinco critérios. Nota-se que a liga Al-7%Si-10%Zn possui o menor preenchimento, com um pequeno destaque no critério de microestrutura, ao passo que a liga Al-9%Si-15%Zn é o material com maior preenchimento, não atingindo o nível 3 apenas nos critérios de microestrutura e microdureza. Nas demais ligas, cada uma se sobressai em um critério, mas atingiram o nível 1 em outro critério:

- A liga Al-7%Si-15%Zn se destaca pela resistência à corrosão, porém, está limitado no critério de temperatura;
- A liga Al-7%Si-20%Zn apresentou a maior microdureza, mas a microestrutura pode ser um fator restritivo;
- E a liga Al-9%Si-10%Zn demonstrou uma ótima microestrutura, contudo, a microdureza pode não ser satisfatória.

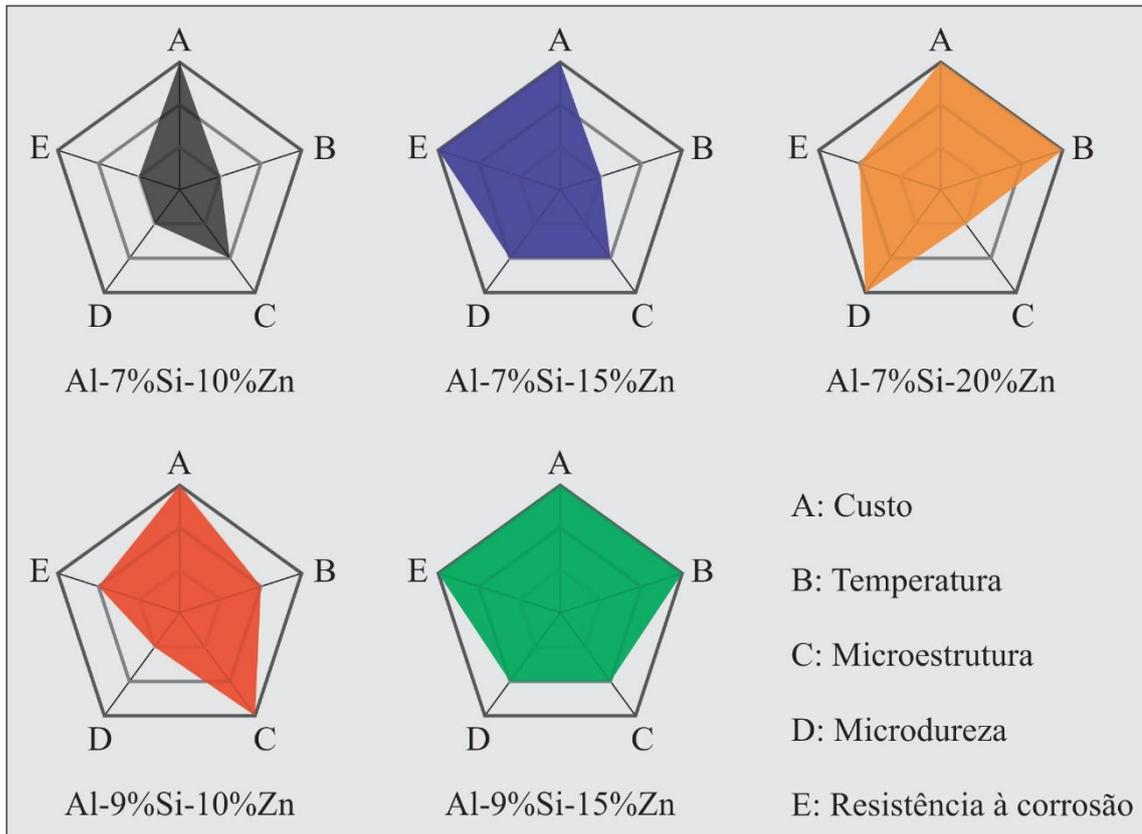


Figura 4.31. Seleção de materiais através da distribuição dos critérios.

Em vista disso, a liga Al-9%Si-15%Zn é a melhor candidata para se utilizar como metal de adição em brasagem, enquanto que as ligas Al-7%Si-20%Zn e Al-9%Si-10%Zn podem ser utilizadas para casos específicos, nas quais, respectivamente, uma microestrutura homogênea e alta dureza, são fatores imprescindíveis. Já o uso das ligas Al-7%Si-10%Zn e Al-7%Si-15%Zn está limitado, principalmente, pela temperatura *liquidus* e intervalo de solidificação.

## 5 CONCLUSÕES

O estudo das seis ligas do sistema Al-Si-Zn e da liga Al-12%Si, solidificadas unidirecionalmente em regime transiente de extração de calor, permitiu averiguar que:

1. As temperaturas *liquidus* das ligas Al-Si-Zn foram inferiores a 595 °C, sendo que a liga Al-9%Si-20%Zn apresentou a menor (558,5 °C);
2. As macroestruturas das ligas Al-(7, 9)%Si-(10, 15, 20)% revelaram grãos colunares, com ausência de transição colunar-equiaxial;
3. A análise por fluorescência de raios-X indicou uma leve segregação inversa do Si, enquanto que o Zn se manteve próximo da composição nominal das ligas Al-Si-Zn. Nas ligas Al-7%Si-Zn e Al-9%Si-Zn, os teores de Fe ficaram em torno de 0,4 e 0,6%, respectivamente;
4. A caracterização microestrutural das ligas Al-Si-Zn revelou que a fase primária  $\alpha$ -Al cresceu como dendritas, com a região interdendrítica composta por Si e  $\alpha$ -Al<sub>12</sub>Fe<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> em uma matriz de  $\alpha$ -Al. O Si possuía morfologia de agulhas, enquanto que o intermetálico  $\alpha$ -Al<sub>12</sub>Fe<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> se desenvolveu na forma de placas irregulares. Em adendo, as dendritas da liga Al-9%Si-20%Zn estavam indefinidas, dificultando a distinção entre os ramos dendríticos e medição dos espaçamentos microestruturais;
5. Os espaçamentos dendríticos das ligas Al-Si-Zn puderam ser correlacionados com os parâmetros térmicos de solidificação através de funções potência, adotando os seguintes expoentes:

Correlação	b
$\lambda_1 \propto \dot{T}^{-b}$	0,55
$\lambda_1 \propto v^{-b}$	1,10
$\lambda_2 \propto \dot{T}^{-b}$	1/3
$\lambda_2 \propto v^{-b}$	2/3
$\lambda_3 \propto \dot{T}^{-b}$	0,25
$\lambda_3 \propto v^{-b}$	0,50

6. As condições transientes de solidificação levaram à formação de solução supersaturada de Si e Zn na matriz  $\alpha$ -Al. A quantidade de Zn na matriz

aumentou com a maior quantidade de Zn na liga, enquanto que a supersaturação de Si foi insensível à concentração da liga. Nas ligas Al-7%Si-(15, 20)%Zn e Al-9%Si-15%Zn ocorreu microsegregação do Zn na região interdendrítica;

7. O principal mecanismo de aumento de dureza nas ligas Al-Si-Zn foi a supersaturação de Zn, sendo que a microdureza Vickers aumentou conforme o aumento da quantidade de Zn na matriz  $\alpha$ -Al. A maior quantidade de Si na composição da liga também implicou em uma melhora da dureza;
8. Em média, o potencial de corrosão das ligas Al-Si-Zn foi de  $-0,879 \pm 0,006$  V, enquanto que a taxa de corrente de corrosão apresentou uma tendência de redução quando a microestrutura se tornava mais grosseira;
9. A liga Al-12%Si apresentou grãos colunares, com uma microestrutura formada por dendritas de  $\alpha$ -Al e o eutético  $\alpha$ -Al + Si. Os espaçamentos dendríticos também puderam ser correlacionados com os parâmetros térmicos, aplicando os mesmos expoentes das ligas Al-Si-Zn. A microdureza Vickers foi inferior às ligas Al-Si-Zn e seguiu a equação tipo Hall-Petch  $HV = 43 + 47*\lambda_2^{-1/2}$ . O potencial de corrosão ficou em torno de -0,6 V e a taxa de corrente de corrosão demonstrou uma propensão de ascensão com o engrossamento da microestrutura;
10. Em termos de metal de adição, a liga Al-9%Si-15%Zn foi classificada como a melhor candidata para substituir a liga Al-12%Si em brasagem de Al. Suas principais características foram temperatura *liquidus* inferior a 570 °C, curto intervalo de solidificação, microdureza de 105 HV<sub>0,5</sub> e boa resistência à corrosão.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Por conta da pandemia, e suas consequências, como o fechamento dos laboratórios por mais de 6 meses e restrição de viagens internacionais, alguns ensaios previstos inicialmente não puderam ser executados. Dessa forma, os ensaios de tração e espalhamento nas ligas Al-Si-Zn e Al-12%Si, brasagem a laser das ligas Al-Si-Zn em chapas de Al (a qual seria realizada em um estágio no exterior) e ensaios mecânicos nessas peças brasadas não foram incluídos neste trabalho.

Dessa forma, com o intuito de ampliar ainda mais o conhecimento sobre as ligas Al-Si-Zn, com foco na aplicação para brasagem, seguem sugestões para trabalhos futuros:

- Realizar ensaios de tração nas ligas Al-Si-Zn, determinando o limite de resistência à tração e alongamento específico;
- Aplicar ensaios de espalhamento ou de molhabilidade nas ligas Al-Si-Zn, empregando Al ou ligas de Al como substrato;
- Verificar as temperaturas de transformação de fases das ligas Al-Si-Zn através da calorimetria exploratória diferencial ou análise térmica diferencial;
- Testar as ligas Al-Si-Zn como metal de adição em brasagem de Al ou ligas de Al, estudando a interação entre os componentes;
- Realizar ensaios mecânicos nas juntas brasadas com ligas Al-Si-Zn;
- E efetuar outros tipos de ensaios de corrosão, como espectroscopia de impedância eletroquímica e corrosão galvânica.

## TRABALHOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

Durante o desenvolvimento desta tese (2017 - 2021), os seguintes trabalhos sobre ligas de Al foram publicados:

- KAKITANI, R.; REYES, R. V.; GARCIA, A.; SPINELLI, J. E.; CHEUNG, N. Relationship between spacing of eutectic colonies and tensile properties of transient directionally solidified Al-Ni eutectic alloy, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 733, p. 59-68, 2018;
- KAKITANI, R.; CRUZ, C. B.; LIMA, T. S.; BRITO, C.; GARCIA, A.; CHEUNG, N. Transient directional solidification of a eutectic alloy: Macrostructure, microstructure, dendritic growth and hardness, **Materialia**, v. 7, p. 100358, 2019;
- KAKITANI, R.; GOUVEIA, G. L.; GARCIA, A.; CHEUNG, N.; SPINELLI, J. E. Thermal analysis during solidification of an Al-Cu eutectic alloy: interrelation of thermal parameters, microstructure and hardness, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 137, p. 983-996, 2019;
- KAKITANI, R.; REYES, R. V.; GARCIA, A.; SPINELLI, J. E.; CHEUNG, N. Effects of Melt Superheating on the Microstructure and Tensile Properties of a Ternary Al-15 Wt Pct Si-1.5 Wt Pct Mg Alloy, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 50, p. 1308-1322, 2019;
- KAKITANI, R.; GARCIA, A.; CHEUNG, N. Morphology of intermetallics tailoring tensile properties and quality index of a eutectic Al-Si-Ni alloy, **Advanced Engineering Materials**, v. 22, p. 2000503, 2020;
- KAKITANI, R.; OLIVEIRA, R.; REYES, R. V.; RODRIGUES, A. V.; BERTELLI, F.; GARCIA, A.; SPINELLI, J. E.; CHEUNG, N. Metal/mold thermal conductance affecting ultrafine scale microstructures in aluminum eutectic alloys, **Case Studies in Thermal Engineering**, v. 26, p. 101144, 2021;
- KAKITANI, R.; KONNO, C.; GARCIA, A.; CHEUNG, N. 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** (no prelo).

## REFERÊNCIAS

ACER, E.; ÇADIRLI, E.; EROL, H.; KAYA, H.; GÜNDÜZ, M. Effects of growth rates and compositions on dendrite arm spacings in directionally solidified Al-Zn alloys, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 48, p. 5911-5923, 2017.

ACER, E.; ÇADIRLI, E.; EROL, H.; KAYA, H.; ŞAHIN, M.; GÜNDÜZ, M. Effect of growth velocity and Zn content on microhardness in directionally solidified Al-Zn alloys, **Materials Research**, v. 21, p. e20180337, 2018.

ACHE, C.; LOPES, M.; REIS, B.; GARCIA, A.; SANTOS, C. Dendritic spacing/columnar grain diameter of Al-2Mg-Zn alloys affecting hardness, tensile properties, and dry sliding wear in the as-cast/heat-treated conditions, **Advanced Engineering Materials**, v. 22, p. 1901145, 2020.

AFSHAR, F. N.; DE WIT, J. H. W.; TERRY, H.; MOL, J. M. C. The effect of brazing process on microstructure evolution and corrosion performance of a modified AA4XXX/AA3XXX brazing sheet, **Corrosion Science**, v. 58, p. 242-250, 2012.

ALEMDAĞ, Y.; BEDER, M. Microstructural, mechanical and tribological properties of Al-7Si-(0-5)Zn alloys, **Materials & Design**, v. 63, p. 159-167, 2014.

ALFAIA, M. A. O.; OLIVEIRA, R.; LIMA, T. S.; MARIANI, F. E.; CASTELETTI, L. C.; CHEUNG, N.; GARCIA, A. Effects of cooling rate and microstructure scale on wear resistance of unidirectionally solidified Al-3.2wt.%Bi-(1; 3) wt.%Pb alloys, **Materials Today Communications**, v. 25, p. 101659, 2020.

ALKAHTANI, S. A.; ELGALLAD, E. M.; TASH, M. M.; SAMUEL, A. M.; SAMUEL, F. H. Effect of rare earth metals on the microstructure of Al-Si based alloys, **Materials**, v. 9, p. 45, 2016.

AMERICAN WELDING SOCIETY. **Brazing Handbook**. 5. ed. Miami: ASM International, 2007. 783p.

ARAUJO, I. J. C.; SILVA, B. L.; SPINELLI, J. E.; GARCIA, A. Evolution of eutectic spacing during unidirectional solidification of Al-Ni alloys, **Materials Research**, v. 14, p. 268-273, 2011.

ARENAS, M. F.; ACOFF, V. L.; REDDY, R. G. Physical properties of selected brazing filler metals, **Science and Technology of Welding and Joining**, v. 9, p. 423-429, 2004.

ARES, A. E.; SCHVEZOV, C. E. Solidification parameters during the columnar-to-equiaxed transition in lead-tin alloys, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 31, p. 1611-1625, 2000.

ARES, A.E.; SCHVEZOV, C.E. Influence of solidification thermal parameters on the columnar-to-equiaxed transition of aluminum-zinc and zinc-aluminum alloys, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 38, p. 1485-1499, 2007.

ASM INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEES, **ASM Handbook. Volume 3, Alloy Phase Diagrams**. Materials Park : ASM International, 2016. 800p.

BARROS, A.; CRUZ, C.; SILVA, A. P.; CHEUNG, N.; GARCIA, A.; ROCHA, O.; MOREIRA, A. Length scale of solidification microstructure tailoring corrosion resistance and microhardness in T6 heat treatment of an Al-Cu-Mg alloy, **Corrosion Engineering Science and Technology**, v. 55, p. 471-479, 2020.

BAYRAKTAR, Ş.; AFYON, F. Machinability properties of Al-7Si, Al-7Si-4Zn and Al-7Si-4Zn-3Cu alloys, **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, v. 42, p. 187, 2020.

BAYRAM, Ü.; MARAŞLI, N. Influence of growth rate on eutectic spacing, microhardness, and ultimate tensile strength in the directionally solidified Al-Cu-Ni eutectic alloy, **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 49, p. 3293-3305, 2018.

BAYRAM, Ü.; MARAŞLI, N. Effects of growth rate on eutectic spacing, microhardness, and ultimate tensile strength in the Al-Cu-Ti eutectic alloy, **Physics of Metals and Metallography**, v. 121, p. 382-390, 2020.

BECKER, H.; BERGH, T.; VULLUM, P. E.; LEINWEBER, A.; LI, Y. Effect of Mn and cooling rates on  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\delta$ -Al-Fe-Si intermetallic phase formation in a secondary Al-Si alloy, **Materialia**, v. 5, p. 100198, 2019.

BERTELLI, F.; BRITO, C.; FERREIRA, I. L.; REINHART, G.; NGUYEN-THI, H.; MANGELINCK-NOËL, N.; CHEUNG, N.; GARCIA, A. Cooling thermal parameters, microstructure, segregation and hardness in directionally solidified Al-Sn-(Si;Cu) alloys, **Materials & Design**, v. 72, p. 31-42, 2015.

BERTELLI, F.; FREITAS, E. S.; CHEUNG, N.; ARENAS, M. A.; CONDE, A.; DAMBORENEA, J.; GARCIA, A. Microstructure, tensile properties and wear resistance correlations on directionally solidified Al-Sn-(Cu; Si) alloys, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 695, p. 3621-3631, 2017.

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

BRIESE, L. C.; SELLE, S.; DEUBENER, J.; HÖCHE, T. Formation of  $\epsilon$ -Co nanocrystals in borosilicate and aluminosilicate glasses, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 535, p. 119961, 2020.

BRITO, C.; COSTA, T. A.; VIDA, T. A.; BERTELLI, F.; CHEUNG, N.; SPINELLI, J. E.; GARCIA, A. 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, p. 3342-3355, 2015a.

BRITO, C.; REINHART, G.; NGUYEN-THI, H.; MANGELINCK-NOËL, N.; CHEUNG, N.; SPINELLI, J. E.; GARCIA, A. High cooling rate cells, dendrites, microstructural spacings and microhardness in a directionally solidified Al-Mg-Si alloy, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 636, p. 145-149, 2015b.

BRITO, C.; VIDA, T.; FREITAS, E.; CHEUNG, N.; SPINELLI, J. E.; GARCIA, A. Cellular/dendritic arrays and intermetallic phases affecting corrosion and mechanical resistances of an Al-Si-Mg alloy, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 673, p. 220-230, 2016.

ÇADIRLI, E.; GÜNDÜZ, M. The dependence of lamellar spacing on growth rate and temperature gradient in the lead-tin eutectic alloy, **Journal of Materials Processing Technology**, v. 97, p. 74-81, 2000.

CAMPBELL, J. *Complete Castings Handbook: Metal Casting Processes, Metallurgy, Techniques and Design*. 2. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2015. 1054.

CANTÉ, M. V.; CRUZ, K. S.; SPINELLI, J. E.; CHEUNG, N.; GARCIA, A. Experimental analysis of the columnar-to-equiaxed transition in directionally solidified Al-Ni and Al-Sn alloys, **Materials Letters**, v. 61, p. 2135-2138, 2007.

CANTÉ, M. V.; SPINELLI, J. E.; FERREIRA, I. L.; CHEUNG, N.; GARCIA, A. Microstructural development in Al-Ni alloys directionally solidified under unsteady-state conditions, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 39, p. 1712-1726, 2008.

CARRARA, A. P.; KAKITANI, R.; GARCIA, A.; CHEUNG, N. Effect of cooling rate on microstructure and microhardness of hypereutectic Al-Ni alloy, **Archives of Civil and Mechanical Engineering**, v. 21, p. 14, 2021.

CARVALHO, D., RODRIGUES, J., SOARES, D., AVIZ, J., BARROS, A., SILVA, M., ROCHA, O., FERREIRA, I., MOREIRA, A. Microindentaion hardness-secondary dendritic spacings correlation with casting thermal parameters in an Al-9wt.%Si alloy, **Materials Science**, v. 24, p. 18-23, 2018.

CHANG, S. Y.; TSAO, L. C.; LI, T. Y.; CHUANG, T. H. Joining 6061 aluminum alloy with Al-Si-Cu filler metals, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 488, p. 174-180, 2009.

CHANG, S. Y.; LEI, Y. H.; TSAO, L. C.; LI, T. Y. Effects of copper content on the microstructure and brazing properties of Al-Si-Cu-Zn-Re filler metals, **Welding in the World**, v. 60, p. 109-116, 2016.

CHEN, S.; LI, L.; CHEN, Y.; LIU, D. Si diffusion behavior during laser welding-brazing of Al alloy and Ti alloy with Al-12Si filler wire, **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 20, p. 64-70, 2010.

CHEN, Z.; WANG, E.; HAO, X. Microstructure and orientation evolution in unidirectional solidified Al-Zn alloys, **Materials Science and Engineering A**, v. 667, p. 1-8, 2016.

CHENG, F.; ZHAO, H.; WANG, Y.; XIAO, B.; YAO, J. Evolution of surface oxide film of typical aluminum alloy during medium-temperature brazing process, **Transactions of Tianjin University**, v. 20, p. 54-59, 2014.

CHEUNG, N.; CRUZ, K. A. S.; KHAN, N. H.; GARCIA, A. Numerical and experimental analysis of laser surface remelting of Al 9wt% Si alloy samples, **Materials Science Forum**, v. 587-588, p. 721-725, 2008.

CHO, Y.H.; KIM, H.W.; KIM, W.; JO, D.A.; LEE, J.M. The effect of Ni additions on the microstructure and castability of low Si added Al casting alloys, **Materials Today: Proceedings**, v. 2, p. 4924-4930, 2015.

CHUANG, T. H.; TSAO, L. C.; TSAI, T. C.; YEH, M. S.; WU, C. S. Development of a low-melting point filler metal for brazing aluminum alloys, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 31, p. 2239-2245, 2000.

CORDERO, Z. C.; KNIGHT, B. E.; SCHUH, C. A. Six decades of the Hall-Petch effect – a survey of grain-size strengthening studies on pure metals, **International Materials Review**, v. 61, p. 495-512, 2016.

COSTA, T. A.; MOREIRA, A. L.; MOUTINHO, D. J.; DIAS, M.; FERREIRA, I. L.; SPINELLI, J. E.; ROCHA, O. L.; GARCIA, A. Growth direction and Si alloying affecting directionally solidified structures of Al-Cu-Si alloys, **Materials Science and Technology**, v. 31, p. 1103-1112, 2015.

CRUZ, K. S.; SPINELLI, J. E.; FERREIRA, I. L.; CHEUNG, N.; GARCIA, A. Microstructural development in Al-Sn alloys directionally solidified under transient heat flow conditions, **Materials Chemistry and Physics**, v. 109, p. 87-98, 2008.

CRUZ, K. S.; MEZA, E. S.; FERNANDES, F. A. P.; QUARESMA, J. M. V.; CASTELETTI, L. C.; GARCIA, A. Dendritic arm spacing affecting mechanical properties and wear behavior of Al-Sn and Al-Si alloys directionally solidified under unsteady-state conditions, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 41, p. 972-984, 2010.

CRUZ, C.; LIMA, T.; KAKITANI, R.; BARROS, A.; GARCIA, A.; CHEUNG, N. Plate-like growth in a eutectic Bi-Ni alloy: effects of morphological microstructure evolution and Bi<sub>3</sub>Ni intermetallic phase on tensile properties, **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, p. 4940-4950, 2020.

CUI, Y. W.; OIKAWA, K.; KAINUMA, R.; ISHIDA, K. Study of diffusion mobility of Al-Zn solid solution, **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v. 27, p. 333-342, 2006.

DAI, W.; XUE, S.; LOU, J.; WANG, S. Development of Al-Si-Zn-Sr filler metals for brazing 6061 aluminum alloy, **Materials & Design**, v. 42, p. 395-402, 2012.

DAI, W.; XUE, S.; JI, F.; LOU, J.; SUN, B.; WANG, S. Brazing 6061 aluminum alloy with Al-Si-Zn filler metals containing Sr, **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 20, p. 365-370, 2013a.

DAI, W.; XUE, S.; SUN, B.; LOU, J.; WANG, S. Study on microstructure of 6061 aluminum alloy brazed with Al-Si-Zn filler metals bearing Sr and Ti, **Rare Metal Materials and Engineering**, v. 42, p. 2442-2446, 2013b.

DE LA PEÑA O'SHEA, V. A.; MOREIRA, I. P. R.; ROLDÁN, A.; ILLAS, F. Electronic and magnetic structure of bulk cobalt: The  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\epsilon$ -phases from density functional theory calculations, **The Journal of Chemical Physics**, v. 133, p. 024701, 2010.

DIAS, M.; OLIVEIRA, R.; KAKITANI, R.; CHEUNG, N.; HENEIN, H.; SPINELLI, J. E.; GARCIA, A. Effects of solidification thermal parameters and Bi doping on silicon size, morphology and mechanical properties of Al-15wt.% Si-3.2wt.% Bi and Al-18wt.% Si-3.2wt.% Bi alloys, **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, p. 3460-3470, 2020.

EDO, M.; YOSHINO, M.; KURODA, S. Effect of additional elements of Al-Si filler alloy on flowability and clearance fillability. In: 13th International Conference on Aluminum Alloys (ICAA13), 2012, Pittsburgh. **Proceedings of the 13th International Conference on Aluminum Alloys**. Pittsburgh: Carnegie Mellon University, 2012. p. 743-748.

ELLIOT, R. **Eutectic solidification processing**. 1. ed. Bodmin: Butterworths & Co, 1983. 378p.

ESKIN, D. G.; KATGERMAN, L.; SUYITNO, MOONEY, J. F. Contraction of aluminum alloys during and after solidification, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 35, p. 1325-1335, 2004.

FARAHANY, S.; IDRIS, M. H.; OURDJINI, A.; FARIS, F.; GHANDVAR, H. Evaluation of the effect of grain refiners on the solidification characteristics of an Sr-modified ADC12 die-casting alloy by cooling curve thermal analysis, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 119, p. 1593-1601, 2015.

FEDOROV, V.; UHLIG, T.; PODLESAK, H.; WAGNER, G. Microstructural study of Al-Ag-Cu-Si filler metal for brazing high-strength aluminum alloys to stainless steel, **Metals**, v. 10, p. 1563, 2020.

FEURER, U. Influence of alloy composition and solidification conditions on dendrite arm feeding and hot tearing properties of aluminum alloys, **Proceedings of the Symposium on Quality Control of Engineering Alloys**, p. 131-145, 1977.

FLEMING, K. M.; ZHU, A.; SCULLY, J. R. Corrosion of AA6061 brazed with an Al-Si alloy: Effects of Si on metallurgical and corrosion behavior, **Corrosion**, v. 68, p. 1126-1145, 2012.

FREITAS, E. S.; SILVA, A. P.; SPINELLI, J. E.; CASTELETTI, L. C.; GARCIA, A. Inter-relation of microstructural features and dry sliding wear behavior of monotectic Al-Bi and Al-Pb alloys, **Tribology Letters**, v. 55, p. 111-120, 2014.

FRIEDLI, J.; DI NAPOLI, P.; RAPPAZ, M.; DANTZIG, J. A. Phase-field modeling of the dendrite orientation transition in Al-Zn alloys, **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 33, p. 012111, 2012.

FRIEDLI, J.; FIFE, J. L.; DI NAPOLI, P.; RAPPAZ, M. Dendritic growth morphologies in Al-Zn alloys – Part 1: X-ray tomographic microscopy, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 44, p. 5522-5531, 2013.

GALE W. F.; TOTEMEIER, T. C. (Ed.). **Smithells metals reference book**. 8. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2004. 2080p.

GAO, T.; WU, Y.; LI, C.; LIU, X. Morphologies and growth mechanisms of  $\alpha$ -Al(FeMn)Si in Al-Si-Fe-Mn alloy, **Materials Letters**, v. 110, p. 191-194, 2013.

GARCIA, A. **Solidificação: Fundamentos e aplicações**. 2. ed. Campinas: Editora Unicamp, 2007. 400p.

GONZALES, F.; RAPPAZ, M. Dendrite growth directions in aluminum-zinc alloys, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 37, p. 2797-2806, 2006.

GOULART, P. R.; SPINELLI, J. E.; OSÓRIO, W. R.; GARCIA, A. Mechanical properties as a function of microstructure and solidification thermal variables of Al-Si castings, **Materials Science and Engineering A**, v. 421, p. 245-253, 2006.

GOULART, P. R.; SPINELLI, J. E.; CHEUNG, N.; GARCIA, A. 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, p. 272-278, 2010.

GOUVEIA, G. L.; KAKITANI, R.; GOMES, L. F.; AFONSO, C. R. M.; CHEUNG, N.; SPINELLI, J. E. Slow and rapid cooling of Al-Cu-Si ultrafine eutectic composites: Interplay of cooling rate and microstructure in mechanical properties, **Journal of Materials Research**, v. 34, p. 1381-1394-2019.

GRUGEL, R. N. Secondary and tertiary dendrite arm spacing relationships in directionally solidified Al-Si alloys, **Journal of Materials Science**, v. 28, p. 677-683, 1993.

GÜNDÜZ, M.; ÇADIRLI, E. Directional solidification of aluminium-copper alloys, **Materials Science and Engineering A**, v. 327, p. 167-185, 2002.

GÜNDÜZ, M.; KAYA, H.; ÇADIRLI, E.; ÖZMEN, A. Interflake spacings and undercooling in Al-Si irregular eutectic alloy, **Materials Science and Engineering A**, v. 369, p. 215-229, 2004.

GUO, E.; CAO, G.; FENG, Y.; WANG, L.; WANG, G.; LV, X. Modification of Sr on 4004 aluminum alloy, **JOM**, v. 65, p. 613-617, 2013.

GUO, F.; WANG, W.; YU, W.; ZHANG, Y.; PAN, S.; ZHOU, Z.; LIU, D.; QIN, J.; WANG, Y.; TIAN, X. Enhanced nucleation and refinement of eutectic Si by high number-density nano-particles in Al-10Si-0.5Sb alloys, **Materials & Design**, v. 117, p. 382-389, 2017.

HAN, Y.; XUE, S.; FU, R.; LIN, L.; LIN, Z.; PEI, Y.; SUN, H. Influence of hydrogen embrittlement on impact property and microstructural characteristics in aluminum alloy weld, **Vacuum**, v. 172, p. 109073, 2020.

HOLZER, M.; HOFMANN, K.; MANN, V.; HUGGER, F.; ROTH, S.; SCHMIDT, M. Change of hot cracking susceptibility in welding of high strength aluminum alloy AA7075, **Physics Procedia**, v. 83, p. 463-471, 2016.

HOSCH, T.; NAPOLITANO, R. E. The effect of the flake to fiber transition in silicon morphology on the tensile properties of Al-Si eutectic alloys, **Materials Science and Engineering A**, v. 528, p. 226-232, 2010.

HOSCH, T.; ENGLAND, L. G.; NAPOLITANO, R. E. Analysis of the high growth-rate transition in Al-Si eutectic solidification, **Journal of Materials Science**, v. 44, p. 4892-4899, 2009.

HUNT, J. D.; LU, S. -Z. Numerical modelling of cellular and dendritic array growth: spacing and structure predictions, **Materials Science and Engineering A**, v. 173, p. 79-83, 1993.

HUNT, J. D. Cellular and primary dendrite spacings. In: **Solidification and Casting of Metals: Proceedings of an International Conference on Solidification**, London: The Metals Society, 1979, p. 3-9.

IWAO, S.; KURODA, S.; ASANO, M. Effects of Cu content in the core, Zn in the filler, and sheet thickness on the corrosion resistance of a brazing sheet, **Welding International**, v. 23, p. 886-894, 2009.

JACKSON, K. A.; HUNT, J. D. Lamellar and Rod Eutectic Growth, **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, v. 236, p. 1129-1142, 1966.

JACOBS, M. H. G.; SPENCE, P. J. Thermodynamic evaluations of the systems Al-Si-Zn and Cu-Mg-Ni, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 220, p. 15-18, 1995.

JÁCOME, P. A. D.; LANDIM, M. C.; GARCIA, A.; FURTADO, A. F.; FERREIRA, I. L. The application of computational thermodynamics and a numerical model for the determination of surface tension and Gibbs-Thomson coefficient of aluminum based alloys, **Thermochemica Acta**, v. 523, p. 142-149, 2011.

JIAO, X.Y.; LIU, C.F.; GUO, Z.P.; TONG, G.D.; MA, S.L.; BI, Y.; ZHANG, Y.F.; XIONG, S.M. The characterization of Fe-rich phases in a high-pressure die cast hypoeutectic aluminum-silicon alloy, **Journal of Materials Science & Technology**, v. 51, p. 54-62, 2020.

KAKITANI, R.; REYES, R. V.; GARCIA, A.; SPINELLI, J. E.; CHEUNG, N. Relationship between spacing of eutectic colonies and tensile properties of transient directionally solidified Al-Ni eutectic alloy, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 733, p. 59-68, 2018.

KAKITANI, R.; CRUZ, C. B.; LIMA, T. S.; BRITO, C.; GARCIA, A.; CHEUNG, N. Transient directional solidification of a eutectic alloy: Macrostructure, microstructure, dendritic growth and hardness, **Materialia**, v. 7, p. 100358, 2019a.

KAKITANI, R.; GOUVEIA, G. L.; GARCIA, A.; CHEUNG, N.; SPINELLI, J. E. Thermal analysis during solidification of an Al-Cu eutectic alloy: interrelation of thermal parameters, microstructure and hardness, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 137, p. 983-996, 2019b.

KAKITANI, R.; GARCIA, A.; CHEUNG, N. Morphology of intermetallics tailoring tensile properties and quality index of a eutectic Al-Si-Ni alloy, **Advanced Engineering Materials**, v. 22, p. 2000503, 2020.

KAYA, H.; ÇADIRLI, E.; GÜNDÜZ, M.; ÜLGEN, A. Effect of the temperature gradient, growth rate, and the interflake spacing on the microhardness in the directionally solidified Al-Si eutectic alloy, **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 12, p. 544-551, 2003.

KAYGISIZ, Y.; MARAŞLI, N. Microstructural, mechanical, and electrical characterization of directionally solidified Al-Cu-Mg eutectic alloy, **Physics of Metals and Metallography**, v. 118, p. 389-398, 2017.

KHALIFA, W.; SAMUEL, F. H.; GRUZLESKI, J. E. Iron intermetallic phases in the Al corner of the Al-Si-Fe system, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 34, p. 807-825, 2003.

KHAN, S.; OURDJINI, A.; NAMED, Q. S.; NAJAFABADI, M. A. A.; ELLIOTT, R. Hardness and mechanical property relationships in directionally solidified aluminium-silicon eutectic alloys with different silicon morphologies, **Journal of Materials Science**, v. 28, p. 5957-5962, 1993.

KUMAR, S.; CHAKRABORTY, M.; SARMA, V. S.; MURTY, B. S. Tensile and wear behaviour of *in situ* Al-7Si/TiB<sub>2</sub> particulate composites, **Wear**, v. 265, p. 134-142, 2008.

KURZ, W.; FISHER, D. J., Dendrite growth at the limit of stability: tip radius and spacing, **Acta Metallurgica**, v. 29, n. 1, p. 11-20, 1981.

KURZ, W.; FISHER, D. J. **Fundamentals of Solidification**. 4. ed. Ann Arbor: Trans Tech Publications Ltd, 1998. 316p.

KURZ, W. Solidification microstructure-processing maps: Theory and application, **Advanced Engineering Materials**, v. 3, p. 443-452, 2001.

LAKSHMINARAYANAN, A. K.; BALASUBRAMANIAN, V.; ELANGO VAN, K. Effect of welding processes on tensile properties of AA6061 aluminium alloy joints, **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 40, p. 286-296, 2009.

LI, S. M.; QUAN, Q. R.; LI, X. L.; FU, H. Z. Increasing the growth velocity of coupled eutectics in directional solidification of off-eutectic alloys, **Journal of Crystal Growth**, v. 314, p. 279-284, 2011.

LIU, S.; NAPOLITANO, R. E.; TRIVEDI, R. Measurement of anisotropy of crystal-melt interfacial energy for a binary Al-Cu alloy, **Acta Materialia**, v. 49, p. 4271-4276, 2001.

LIU, X.; LUO, J.; WANG, X.; WANG, L.; XIE, J. Columnar grains-covered small grains Cu-Sn alloy prepared by two-phase zone continuous casting, **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 23, p. 94-101, 2013.

LIU, Y. Q.; WEI, S. H.; FAN, J. Z.; MA, Z. L.; ZUO, T. Mechanical properties of a low-thermal-expansion aluminum/silicon composite produced by powder metallurgy, **Journal of Materials Science & Technology**, v. 30, p. 417-422, 2014.

LIU, L.; PAN, X.; LU, L.; LIU, Y.; SU, X.; WANG, J. Phase equilibria of 600 °C isothermal section of Zn-Al-Fe-Si quaternary system, **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v. 37, p. 693-701, 2016.

LU, L.; NOGITA, K.; DAHLE, A. K. Combining Sr and Na additions in hypoeutectic Al-Si foundry alloys, **Materials Science and Engineering A**, v. 399, p. 244-253, 2005.

LUDWIG, T. H.; SCHAFFER, P. L.; ARNBERG, L. Influence of phosphorus on the nucleation of eutectic silicon in Al-Si alloys, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 44, p. 5796-5805, 2013.

LUO, W.; WANG, L. T.; WANG, Q. M., GONG, H. L.; YAN, M. A new filler metal with low contents of Cu for high strength aluminum brazed joints, **Materials & Design**, v. 63, p. 263-269, 2014.

MA, P.; JIA, Y.; PRASHANTH, K. G.; YU, Z.; LI, C.; ZHAO, J.; YANG, S.; HUANG, L. Effect of Si content on the microstructure and properties of Al-Si alloys fabricated using hot extrusion, **Journal of Materials Research**, v. 32, p. 2210-2217, 2017.

MAZHAR, A.A., ARAB, S.T., NOOR, E.A. The role of chloride ions and pH in the corrosion and pitting of Al-Si alloys, **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 31, p. 1131-1140, 2001.

MAZILKIN, A. A.; STRAUMAL, B. B.; RABKIN, E.; BARETZKY, B.; ENDERS, S.; PROTASOVA, S. G.; KOGTENKOVA, O. A.; VALIEV, R. Z. Softening of nanostructured Al-Zn and Al-Mg alloys after severe plastic deformation, **Acta Materialia**, v. 54, p. 3933-3939, 2006.

METALARY, **Metal Prices**. Disponível em: <[www.metalary.com](http://www.metalary.com)>. Acesso em 26 mar. 2021.

MIRIHANAGE, W. U.; DAI, H.; DONG, H.; BROWNE, D. J. Computational modeling of columnar to equiaxed transition in alloy solidification, **Advanced Engineering Materials**, v. 15, p. 216-229, 2013.

MITTELSTÄDT, C.; SEEFELD, T.; RADEL, T.; VOLLERTSEN, F. Novel approach to increase the energy-related process efficiency and performance of laser brazing, **Physics Procedia**, v. 83, p. 523-531, 2016.

MORTENSEN, A. On the rate of dendrite arm coarsening, **Metallurgical Transactions A**, v. 22, p. 569-574, 1991.

MUÑOZ-MORRIS, M. A.; REXACH, J. I.; LIEBLICH, M. Comparative study of Al-TiAl composites with different intermetallic volume fractions and particle sizes, **Intermetallics**, v. 13, p. 141-149, 2005.

MURRAY, J. L.; MCALISTER, A. J. The Al-Si (aluminum-silicon) system, **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**, v. 5, p. 74-83, 1984.

MURRAY, J. L. The Al-Zn (aluminum-zinc) system, **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**, v. 4, p. 55-73, 1983.

NELSON, S. D.; LIU, S.; KOTTILINGAM, S.; MADENI, J. C. Spreading and solidification behavior of nickel wide-gap brazes, **Welding in the World**, v. 58, p. 593-600, 2014.

NIKARONOV, S. P.; DERKACHENKO, L. I.; KARDASHEV, B. K.; KORCHUNOV, B. N.; OSIPOV, V. N.; SHPEIZMAN, V. V. Structural and physicomechanical properties of directionally crystallized aluminum-silicon alloys, **Physics of the Solid State**, v. 55, p. 1207-1213, 2013.

NIU, Z.; HUANG, J.; YANG, H.; CHEN, S.; ZHAO, X. Preparation and properties of a novel Al-Si-Ge-Zn filler metal for brazing aluminum, **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 24, p. 2327-2334, 2015.

NIU, Z.; HUANG, J.; LIU, K.; XU, F.; CHEN, S.; ZHAO, X. Brazing of 6061 aluminum alloy with the novel Al-Si-Ge-Zn filler metal, **Materials Letters**, v. 179, p. 47-51, 2016a.

NIU, Z.; HUANG, J.; CHEN, S.; ZHAO, X. Effects of germanium additions on microstructures and properties of Al-Si filler metals for brazing aluminum, **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 26, p. 775-782, 2016b.

NIU, Z.; HUANG, J.; CHEN, S.; ZHAO, X. Influence of Sr additions on microstructure and properties of Al-Si-Ge-Zn filler metal for brazing 6061 aluminum alloy, **Journal of Materials Research**, v. 32, p. 822-830, 2017.

NOGITA, K.; MCDONALD, S. D.; DAHLE, A. K. Eutectic modification of Al-Si alloys with rare earth metals, **Materials Transactions**, v. 45, p. 323-326, 2004.

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

OKAYASU, M.; TAKEUCHI, S. Crystallization characteristics of cast aluminum alloys during a unidirectional solidification process, **Materials Science and Engineering A**, v. 633, p. 112-120, 2015.

OLABODE, M.; KAH, P.; MARTIKAINEN, J. Aluminium alloys welding processes: Challenges, joint types and process selection, **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture**, v. 227, n. 8, p. 1129-1137, 2013.

OLESINSKI, R. W.; ABBASCHIAN, G. J. The Si-Zn (silicon-zinc) system, **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**, v. 6, p. 545-548, 1985.

OLIVEIRA, R.; KAKITANI, R.; RAMOS, L. R.; GONÇALVES, D. L.; GARCIA, A.; CHEUNG, N. The roles of Mn and Ni additions to Fe-contaminated Al in neutralizing Fe and stabilizing the cellular  $\alpha$ -Al microstructure, **Journal of Sustainable Metallurgy**, v. 5, p. 561-580, 2019.

OLIVEIRA, R.; COSTA, T. A.; DIAS, M.; KONNO, C.; CHEUNG, N.; GARCIA, A. Transition from high cooling rates cells to dendrites in directionally solidified Al-Sn-(Pb) alloys, **Materials Today Communications**, v. 25, p. 101490, 2020.

OSÓRIO, W. R.; SPINELLI, J. E.; CHEUNG, N.; GARCIA, A. Secondary dendrite arm spacing and solute redistribution effects on the corrosion resistance of Al-10 wt% Sn and Al-20 wt% Zn alloys, **Materials Science and Engineering A**, v. 420, p. 179-186, 2006.

OSÓRIO, W.R., GOULART, P.R., GARCIA, A. Effect of silicon content on microstructure and electrochemical behavior of hypoeutectic Al-Si alloys, **Materials Letters**, v. 62, p. 365-369, 2008.

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

PAN, S.; YIN, F.; ZHAO, M.; LIU, Y.; SU, X. The zinc-rich corner of the 450 °C isothermal section of the Zn-Al-Fe-Si quaternary system, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 470, p. 600-605, 2009.

PECH-CANUL, M.A., PECH-CANUL, M.I., BARTOLO-PÉREZ, P., ECHEVERRÍA, M. The role of silicon alloying addition on the pitting corrosion resistance of an Al-12wt.%Si alloy, **Electrochimica Acta**, v. 140, p. 258-265, 2014.

PEI, C.; WU, X.; ZHANG, G.; CHENG, Y.; REN, X.; WANG, W.; XIONG, H. Microstructures and mechanical properties of brazed 6063 aluminum alloy joint with Al-Cu-Si-Ni filler metal, **Welding in the World**, v. 64, p. 1933-1938, 2020.

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, p. 168-181, 2004.

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

RAGHAVAN, V. Al-Si-Zn (aluminum-silicon-zinc), **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v. 28, p. 197, 2007.

RAGHAVAN, V. Al-Fe-Si-Zn (aluminum-iron-silicon-zinc), **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v. 32, p. 158-159, 2011.

REVIE, R. W.; UHLIG, H. H. **Corrosion and corrosion control: An introduction to corrosion science and engineering**. 4. ed. New Jersey: Wiley-Interscience, 2008.

REYES, R. V.; KAKITANI, R.; COSTA, T. A.; SPINELLI, J. E.; CHEUNG, N.; GARCIA, A. Cooling thermal parameters, microstructural spacing and mechanical properties in a directionally solidified hypereutectic Al-Si alloy, **Philosophical Magazine Letters**, v. 96, p. 228-237, 2016.

REYES, R. V.; BELLO, T. S.; KAKITANI, R.; COSTA, T. A.; GARCIA, A.; CHEUNG, N.; SPINELLI, J. E. Tensile properties and related microstructural aspects of hypereutectic Al-Si alloys directionally solidified under different melt superheats and transient heat flow conditions, **Materials Science and Engineering A**, v. 685, p. 235-243, 2017.

REYES, R. V.; PINOTTI, V. E.; AFONSO, C. R. M.; CASTELETTI, L. C.; GARCIA, A.; SPINELLI, J. E. Processing, as-cast microstructure and wear characteristics of a monotectic Al-Bi-Cu alloy, **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 28, p. 1201-1212, 2019.

RIBEIRO, T. M.; CATELLAN, E.; GARCIA, A.; SANTOS, C. A. The effects of Cr addition on microstructure, hardness and tensile properties of as-cast Al-3.8wt.%Cu-(Cr) alloys, **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, p. 6620-6631, 2020.

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

RODRIGUES, A. V.; LIMA, T. S.; VIDA, T. A.; BRITO, C.; GARCIA, A.; CHEUNG, N. Microstructure and tensile/corrosion properties relationships of directionally solidified Al-Cu-Ni alloys, **Metals and Materials International**, v. 24, p. 1058-1076, 2018.

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

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

SANDOVAL-JIMÉNEZ, A.; NEGRETE, J.; TORRES-VILLASEÑOR, G. The triclinic high temperature modification of the  $\alpha$  phase of the Zn-Al system, **Materials Research Bulletin**, v. 34, p. 2291-2296, 1999.

SANDOVAL-JIMÉNEZ, A.; NEGRETE, J.; TORRES-VILLASEÑOR, G. Phase transformations in the Zn-Al eutectoid alloy after quenching from the high temperature triclinic beta phase, **Materials Characterization**, v. 61, p. 1286-1289, 2010.

SANTOS, R. G. **Transformações de fases em materiais metálicos**. 1. ed. Campinas: Editora Unicamp, 2006. 432p.

SCHWARTZ, M.M. **Brazing**. 2. ed. Ohio: ASM International, 2003. 297p.

SEKULIC, D. P.; GALENKO, P. K.; KRIVILYOV, M. D.; WALKER, L.; GAO, F. Dendritic growth in Al-Si alloys during brazing. Part 1: Experimental evidence and kinetics, **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 48, p. 2372-2384, 2005.

SHARMA, A.; ROH, M. -H.; JUNG, D. -H.; JUNG, J. -P. Effect of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles on the microstructure of Al-Si-Cu filler for low-temperature Al brazing applications, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 47, p. 510-521, 2016a.

SHARMA, A.; ROH, M.H.; JUNG, J. P. Effect of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles on the brazeability, microstructure, and mechanical properties of Al-11Si-20Cu alloy, **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 25, p. 3538-3545, 2016b.

SHI, Y.; YU, Y.; LI, Y.; XIA, Z.; LEI, Y.; LI, X.; GUO, F. Study on the microstructure and wettability of an Al-Cu-Si braze containing small amounts of rare earth erbium, **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 18, p. 278-281, 2009.

SHUTOV, I. V.; KAMAEVA, L. V.; KRIVILYOV, M. D.; YU, C. -N.; MESAROVIC, S. DJ.; SEKULIC, D. P. Effect of processing parameters on microstructure in brazing of Al-Si alloys, **Journal of Crystal Growth**, v. 530, p. 125287, 2020.

SILVA, C. A. P.; KAKITANI, R.; CANTÉ, M. V.; BRITO, C.; GARCIA, A.; SPINELLI, J. E.; CHEUNG, N. Microstructure, phase morphology, eutectic coupled zone and hardness of Al-Co alloys, **Materials Characterization**, v. 169, p. 110617, 2020a.

SILVA, C.; SOARES, T.; CHEUNG, N.; GARCIA, A.; REIS, D. A. P.; BRITO, C. Dendritic spacing and macrosegregation affecting microhardness of an Al-Si-Mg alloy solidified under unsteady state conditions, **Materials Research**, v. 22, p. e20190390, 2020b.

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

SIVASANKARAN, S.; RAMKUMAR, K. R.; AMMAR, H. R.; AL-MUFADI, F. A.; ALABOODI, A. S.; IRFAN, O. M. Microstructural evolutions and enhanced mechanical performance of novel Al-Zn die-casting alloys processed by squeezing and hot extrusion, **Journal of Materials Processing Technology**, v. 292, p. 117063, 2021.

SONG, J.L.; LIN, S.B.; YANG, C.L.; FAN, C.L.; MA, G.C. Analysis of intermetallic layer in dissimilar TIG welding-brazing butt joint of aluminium alloy to stainless steel, **Science and Technology of Welding and Joining**, v. 15, p. 213-218, 2010.

SPINELLI, J. E.; CHEUNG, N.; GARCIA, A. On array models theoretical predictions versus measurements for the growth of cells and dendrites in the transient solidification of binary alloys, **Philosophical Magazine**, v. 91, p. 1705-1723, 2011.

SPINELLI, J. E.; SILVA, B. L.; CHEUNG, N.; GARCIA, A. The use of a directional solidification technique to investigate the interrelationship of thermal parameters, microstructure and microhardness of Bi-Ag solder alloys, **Materials Characterization**, v. 96, p. 115-125, 2014.

SPITTLE, J. A. Columnar to equiaxed grain transition in as solidified alloys, **International Materials Reviews**, v. 51, p. 247-269, 2006.

SRINIVAS, V.; SINGH, A. K.; KRISHNA, V. G.; REDDY, G. M. Vacuum brazing of dissimilar component of AA2219 and AISI 304 by a low melting Al-18Ag-20Cu-5Si-0.2Zn braze alloy, **Journal of Materials Processing Technology**, v. 252, p. 1-12, 2018.

STEFANESCU, D. M. **Science and engineering of casting solidification**. 2. ed. New York: Springer, 2009. 402p.

SU, T. L.; WANG, S. S.; TSAO, L. C.; CHANG, S. Y.; CHUANG, T. H., YEH, M. S. Corrosion behaviors of Al-Si-Cu-based filler metals and 6061-T6 brazements, **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 11, p. 187-193, 2002.

SURI, V.K.; EL-KADDAH, N.; BERRY, J. T. Control of macrostructure in aluminum castings, part I: determination of columnar/equiaxed transition for aluminum-4.5% copper alloy, **AFS Transactions**, v. 99, p.187–191, 1991.

SUZUKI, K.; KAGAYMA, M.; TAKEUCHI, Y. Eutectic phase equilibrium of Al-Si-Zn system and its applicability for lower temperature brazing, **Journal of Japan Institute of Light Metals**, v. 43, p. 533-538, 1993.

TRIVEDI, R.; SOMBOONSUK, K. Constrained dendritic growth and spacing, **Materials Science and Engineering**, v. 65, p. 65-74, 1984.

TRIVEDI, R. Interdendritic spacing part II. A comparison of theory and experiment, **Metallurgical Transactions A**, v. 15, p. 977-982, 1984.

TSAO, L. C.; TSAI, T. C.; WU, C. S.; CHUANG, T. H. Brazeability of the 6061-T6 aluminum alloy with Al-Si-20Cu-based filler metals, **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 10, p. 705-709, 2001.

TSAO, L. C.; CHIANG, M. J.; LIN, W. H.; CHENG, M. D.; CHUANG, T. H. Effects of zinc additions on the microstructure and melting temperatures of Al-Si-Cu filler metals, **Materials Characterization**, v. 48, p. 341-346, 2002a.

TSAO, L. C.; WENG, W. P.; CHENG, M. D.; TSAO, C. W.; CHUANG, T. H. Brazeability of a 3003 aluminum alloy with Al-Si-Cu-based filler metals, **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 11, p. 360-364, 2002b.

U.S. Geological Survey. USGS, 2021. Disponível em: < <https://www.usgs.gov/>>. Acesso em 20 de jul. de 2021.

UZUN, O.; YILMAZ, F.; KÖLEMEN, U.; BAŞMAN, N. Sb effect on micro structural and mechanical properties of rapidly solidified Al-12Si alloy, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 21-26, 2011.

VIDA, T. A.; BRITO, C.; LIMA, T. S.; SPINELLI, J. E.; CHEUNG, N.; GARCIA, A. Near-eutectic Zn-Mg alloys: Interrelations of solidification thermal parameters, microstructure length scale and tensile/corrosion properties. **Current Applied Physics**, v. 19, n. 5, p. 582–598, 2019.

WANG, Q. G.; DAVIDSON, C. J. Solidification and precipitation behaviour of Al-Si-Mg casting alloys, **Journal of Materials Science**, v. 36, p. 739-750, 2001.

WANG, S. S.; CHENG, M. D.; TSAO, L. C.; CHUANG, T. H. Corrosion behavior of Al-Si-Cu-(Sn, Zn) brazing filler metals, **Materials Characterization**, v. 47, p. 401-409, 2001.

WANG, S.; ZHOU, H.; KANG, Y. The influence of rare earth elements on microstructures and properties of 6061 aluminum alloy vacuum-brazed joints, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 352, n. 1-2, p. 79-83, 2003.

WANG, S.; MA, R.; WANG, Y.; WANG, Y.; YANG, L. Growth mechanism of primary silicon in cast hypoeutectic Al-Si alloys, **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 22, p. 1264-1269, 2012.

WANG, Z.; SU, Q.; SHI, J.; DENG, H.; YIN, G. Q.; GUAN, J.; WU, M. P.; ZHOU, Y. L.; LOU, H. L.; FU, Y. Q. Comparison of tetragonal and cubic tin as anode for Mg ion batteries, **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, p. 6786-6789, 2014.

WANG, B.; XUE, S.; WANG, J.; LIN, Z. Effect of combinative addition of mischmetal and titanium on the microstructure and mechanical properties of hypoeutectic Al-Si alloys used for brazing and/or welding consumables, **Journal of Rare Earths**, v. 35, n. 2 p. 193-202, 2017a.

WANG, Z.; WANG, H.; YANG, M.; SUN, W.; YIN, G.; ZHANG, Q.; REN, Z. Thermal reliability of Al-Si eutectic alloy form thermal energy storage, **Materials Research Bulletin**, v. 95, p. 300-306, 2017b.

WANG, Z.; SHEN, J.; HU, S.; WANG, T.; BU, X. Investigation of welding crack in laser welding-brazing welded TC4/6061 and TC4/2024 dissimilar butt joints, **Journal of Manufacturing Processes**, v. 60, p. 54-60, 2020.

WAY, M.; WILLINGHAM, J.; GOODALL, R. Brazing filler metals, **International Materials Reviews**, v. 65, p. 257-285, 2020.

WEMAN, K. **Welding Processes Handbook**. 2. ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2012. 280p.

XIA, H.; ZHANG, L.; TAN, C.; WU, L.; CHEN, B.; LI, L. Effect of heat input on a laser powder deposited Al/steel butt joint, **Optics & Laser Technology**, v. 111, p. 459-469, 2019.

XIAO, B.; WANG, D.; CHENG, F.; WANG, Y. Development of ZrF<sub>4</sub>-containing CsF-AlF<sub>3</sub> flux for brazing 5052 aluminium alloy with Zn-Al filler metal, **Materials & Design**, v. 90, p. 610-617, 2016.

YANG, T.; ZHANG, D., WANG, K., HUANG, J. Aluminium-silicon-magnesium filler metal for aluminium vacuum brazing wettability and characteristics of brazing microstructure, **Materials Transactions**, v. 57, p. 983-987, 2016a.

YANG, T.; ZHANG, D.; WANG, K.; HUANG, J. Effect of strontium and SmO on the microstructure and fracture mode of Al-Mg<sub>2</sub>Si brazing filler metal, **Journal of Rare Earths**, v. 34, p. 187-196, 2016b.

YANG, J., XUE, S.; LIU, H.; XUE, P.; DAI, W. Effects of silicon on microstructures and properties of Al-40Zn-xSi filler metal, **Rare Metal Materials and Engineering**, v. 45, p. 333-338, 2016c.

YILMAZ, F.; ELLIOTT, R. The microstructure and mechanical properties of unidirectionally solidified Al-Si alloys, **Journal of Materials Science**, v. 24, p. 2065-2070, 1989.

YUAN, Z.; TU, Y.; YUAN, T.; ZHANG, Y.; HUANG, Y. Effect of post-brazing heat treatment on the corrosion mechanism of sandwich multi-layered aluminium sheets, **Vacuum**, v. 183, p. 109781, 2021.

ZHANG, L.; GAO, J.; DAMOAH, L.N.W.; ROBERTSON, D.G. Removal of iron from aluminum: A review, **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 33, p. 99-157, 2012.

ZHANG, B.; ZHAO, Y.; CHEN, W.; XU, Q.; WANG, M.; HOU, H. Phase field simulation of dendrite sidebranching during directional solidification of Al-Si alloy, **Journal of Crystal Growth**, v. 522, p. 183-190, 2019.

ZHU, Z.; CHEN, Y.; LUO, A. A.; LIU, L. First conductive atomic force microscopy investigation on the oxide-film removal mechanism by chloride fluxes in aluminum brazing, **Scripta Materialia**, v. 138, p. 12-16, 2017a.

ZHU, B., FEDEL, M., ANDERSSON, N.-E., LEISNER, P., DEFLORIAN, F., ZANELLA, C. Effect of Si content and morphology on corrosion resistance of anodized cast Al-Si alloys, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 164, p. 435-441, 2017b.

ZHUANG, Y.X., ZHANG, X.M., ZHU, L.H., HU, Z.Q. Eutectic spacing and faults of directionally solidified Al-Al<sub>3</sub>Ni eutectic, **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 2, p. 37-39, 2001.

ZOLOTOREVSKY, V.S., BELOV, N.A., GLAZOFF, M.V. *Casting aluminum alloys*. 1. ed. Amsterdam: Elsevier Ltd., 2007. 544p.