

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia

Departamento de Metalurgia

**PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE SILÍCIO EMBEBIDAS EM UMA MATRIZ DE  
ALUMÍNIO VIA TÉCNICA DE MELT SPINNER**

Mauro José Diniz Almeida Júnior

Trabalho para diplomação em Engenharia Metalúrgica

Orientador Professor Doutor Luis Frederico Pinheiro Dick

Porto Alegre

2014

Agradeço pelo apoio e pelo esforço de todos ao longo da minha graduação.  
A jornada nunca acaba. O que acaba são as etapas.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à minha família, à minha namorada, ao grupo ELETROCORR, aos meus colegas queridos, aos professores do departamento de metalurgia, os quais nunca deixaram de dedicar o seu tempo ao ensino e sempre me atenderam com boa vontade, e, acima de tudo, agradeço a UFRGS pela oportunidade que esta oferece ao povo brasileiro em cursar o ensino superior com qualidade. Muito obrigado.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>VI</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>VIII</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS</b> .....	<b>IX</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>X</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>XI</b>
<b>1.0 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
<b>2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>14</b>
2.1. ALUMÍNIO .....	14
2.1.1. <i>Breve história</i> .....	14
2.1.2. <i>Estrutura e propriedades</i> .....	15
2.1.3. <i>Alumínio e suas ligas</i> .....	16
2.1.4. <i>Aplicações</i> .....	18
2.2 LIGAS DE ALUMÍNIO SILÍCIO .....	19
2.3. APLICAÇÕES DAS LIGAS DE ALUMÍNIO SILÍCIO.....	20
2.5. ZONAS DE GUINIER-PRESTON (GP).....	24
<b>3.0 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>29</b>
3.1. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA .....	29
3.2. <i>Parâmetros de operação do Melt Spinner</i> .....	29
3.2.1 Resultados obtidos dos testes dos parâmetros do Melt Spinner .....	32
3.3. <i>Análise morfológica</i> .....	34
3.3.1. Microscopia ótica (MO).....	34
3.3.2. Difração de Raios-X (DRX).....	34
3.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV – EDS) .....	35
<b>4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>36</b>
4.1. ESTUDO DA LIGA RESFRIADA RAPIDAMENTE.....	36
4.2. COMPARAÇÃO ENTRE A LIGA EUTÉTICA E A LIGA RESFRIADA RAPIDAMENTE .....	38
4.3. ESTUDO DE MORFOLOGIA MEDIANTE RAIOS X .....	38
4.4. ESTUDO DO EFEITO DO ATAQUE DE BROMO-METANOL A DIFERENTES TEMPOS .....	39
4.4.1 <i>Estudo morfológico por MO</i> .....	39
4.4.2 <i>Estudo morfológico por MEV e de composição química via EDS</i> .....	43

5.0	CONCLUSÕES.....	48
6.0	TRABALHO FUTURO .....	49
7.0	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	50

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Escala de tamanhos (García-Martínez et al., 2008).....	12
Figura 2. Imagem ilustrativa de um alumínio puro (Fonte site Info Escola). ....	14
Figura 3. Imagem do AUDI A2, com estrutura de alumínio (Fonte site AUDI). ....	15
Figura 4. Diagrama de fases para o Al-Si (WARNES). ....	20
Figura 5. Imagem ilustrativa de um pistão de alumínio (Fonte site DIGUS). ....	21
Figura 6. Imagem de uma bateria de íons-lítio convencional, simbólica (Fonte site How Stuff Works). ....	23
Figura 7. Diagrama da estrutura de um precipitado coerente e de um precipitado incoerente (METALS HANDBOOK). ....	25
Figura 8. Imagem apresentando os componentes externos do melt spinner construído no Eletrocorr/UFRGS.....	26
Figura 9. Desenho do processo de solidificação rápida mediante Melt-Spinner (Santamarta, 2001). ....	28
Figura 10. Retas de calibragem do Melt Spinner (Temperatura VS Amperagem). ....	30
Figura 11. Imagem do cadinho incandescente dentro do melt spinner. ....	31
Figura 12. Imagem das fitas de alumínio silício produzidas com os parâmetros descritos no procedimento. ....	32
Figura 13. Imagem das fitas produzidas com uma sobrepressão de 2N/m <sup>2</sup> de gás argônio..	33
Figura 14. Fitas produzidas com uma velocidade tangencial da roda de cobre de 15m/s. ....	33
Figura 15. Imagem por microscópio ótico da superfície da amostra não atacada com aumento de 20X (esquerda) e a mesma imagem com aumento de 50X (direita). ....	36
Figura 16. Imagem em MO da superfície não atacada de alumínio silício com aumento de 100X. ....	37
Figura 17. Diagrama de fases alumínio silício com destaque no resfriamento aplicado usando o melt spinner.....	37
Figura 18. Imagem em MO da superfície da liga eutética (esquerda) e superfície da liga tratada termicamente (direita).....	38
Figura 19. Difrátograma da amostra alumínio silício. ....	39
Figura 20. Imagem analisada por microscopia ótica da microestrutura de alumínio silício atacada por 1 minuto. ....	40
Figura 21. Imagem analisada por microscopia ótica da microestrutura de alumínio silício atacada por cinco minutos. ....	40
Figura 22. Imagem analisada por microscopia ótica da microestrutura de alumínio silício atacada por dez minutos.....	41
Figura 23. Diâmetro médio do vazio em micros versus o tempo em segundos. ....	42

<b>Figura 24. Imagem MEV da superfície atacada por 1 minuto em bromo metanol. ....</b>	<b>43</b>
<b>Figura 25. Imagem com detalhes de várias estruturas formadas com o ataque de um minuto na superfície da amostra de Al-Si. A seta mostra o ponto onde foi analisado por EDS. 44</b>	<b>44</b>
<b>Figura 26. Imagem por MEV de uma amostra atacada por 5 minutos em bromo metanol. ....</b>	<b>44</b>
<b>Figura 27. Imagem MEV em detalhe do interior do vazio marcando onde foi realizada a análise EDS. ....</b>	<b>45</b>
<b>Figura 28. Imagem em MEV de uma amostra atacada por dez minutos por bromo metanol. 46</b>	<b>46</b>
<b>Figura 29. Imagem em detalhes do interior do vazio observando a estrutura nanométrica formada. ....</b>	<b>47</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1. Classificação das ligas de alumínio trabalhadas. ....</b>	<b>17</b>
<b>Tabela 2. Classificação das ligas de alumínio fundidas.....</b>	<b>17</b>
<b>Tabela 4. Comparação entre o diâmetro dos vazios formados versus o tempo.....</b>	<b>42</b>
<b>Tabela 5. Composição química das amostras via EDS. ....</b>	<b>47</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CCC	Cúbico de Corpo Centrado
CFC	Cúbico de Faces Centrado
DRX	Difração de Raios-X
EDS	Espectroscopia Eletrônica de Raios-X
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MO	Microscópio Ótico
NP	Nanopartículas
NT	Nanotubos
ZGP	Zona de Guinier Preston (Zona GP)

## RESUMO

Neste trabalho busca-se o desenvolvimento de uma nova rota mais econômica que as atuais (dentre estas cita-se a anodização, corrosão por sparking, etc) para se obter nanopartículas de silício emergidas numa matriz de alumínio mediante o rápido resfriamento de uma liga eutética utilizando a técnica de Melt Spinner. Além disso, buscou-se a otimização dos parâmetros do melt spinner. Misturou-se 6,14g de alumínio (com pureza de 99.99% em peso) e 0,87g de silício (com pureza de 99.9999%) para se obter uma liga de 12,4% de silício. O alumínio foi dissolvido com bromo metanol com o objetivo de visualizar a estrutura de silício formada na liga posterior a tempera. Caracterizou-se a morfologia da amostra por microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de difração de raios-x (EDS) e difração de raios-x (DRX). Como resultado se obteve si-nanoparticulado disperso numa matriz de alumínio durante um tempo de 10 minutos de dissolução em bromo-metanol.

## ABSTRACT

In this work seeks to develop a new route less expensive than that current (among these there is anodization, sparking corrosion, etc.) to obtain silicon nanoparticles emerged in an aluminum matrix by fast cooling of a eutectic alloy using the Melt Spinner technique. Besides, we sought to optimize the melt spinner parameters. It was blended 6,14g aluminum (with a purity of 99.99 wt %) and 0.87g of silicon (with a purity of 99.9999%) to obtain an alloy of 12.4% silicon. Aluminum was dissolved in bromine methanol in order to show the silicon structure formed in the alloy, subsequent quenching. The sample morphology was characterized by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) spectroscopy, X-ray diffraction (EDS) and X-ray diffraction (XRD). The result was obtained Si-nanoparticle dispersed in the aluminum matrix during a time of 10 minutes dissolving in bromine-methanol.

## 1.0 INTRODUÇÃO

O conceito de nanotecnologia e nanomateriais não são novos. A ideia atrás da nanotecnologia data do ano 1959 apresentado pelo físico Richard Feynman. Foi então em 1989 quando começou o que atualmente se conhece como a nanotecnologia, quando foi desenvolvido e usado o microscópio de tunelamento de corrente que podia “ver” átomos individuais.

Devido ao seu pequeno tamanho, os nanomateriais apresentam novas propriedades que até podem ser diferentes das propriedades dos mesmos materiais com um tamanho maior. Estas novas propriedades incluem o efeito quântico devido ao seu tamanho ou propriedades óticas não-lineares.

Nos últimos anos, existe um grande interesse nos processos de produção de nanopartículas para que possam controlar o tamanho destas ou sua forma. Na Figura 1 se mostra uma escala em tamanho representativa dos nanomateriais.

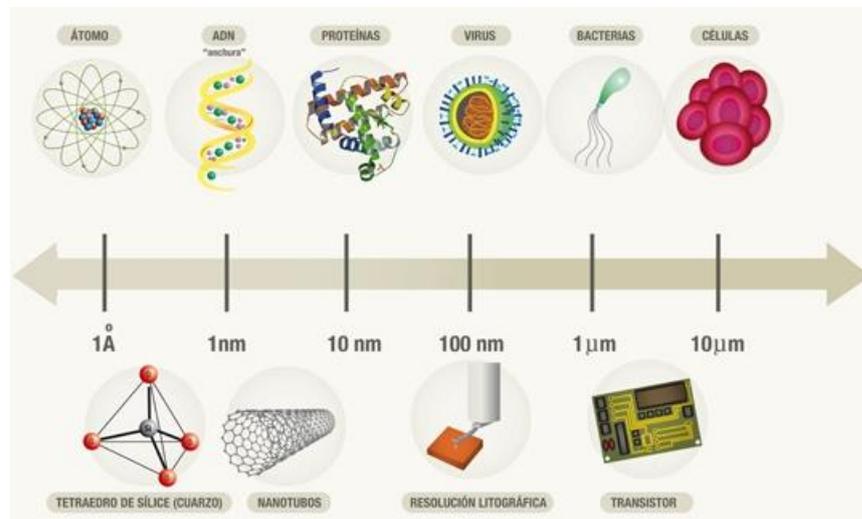


Figura 1. Escala de tamanhos (García-Martínez et al., 2008).

O “Melt Spinner” é um equipamento de solidificação rápida que, mediante um jato metálico sobre uma roda de cobre em rotação, permite a produção de finas tiras metálicas a partir de uma liga fundida. A solidificação da liga é causada pela transferência de calor por convecção com o gás da câmara. Tiras contínuas e longas podem ser produzidas pela técnica, com 1 a 100 μm de espessura para velocidades tangenciais da roda entre 15 e

300 m/s. Mesmo o “Melt Spinner” sendo um processo útil e econômico de obter fitas rapidamente resfriadas, a espessura das fitas se limita a valores inferiores a 100  $\mu\text{m}$ .

A bateria à base de lítio é um dos tipos de acumuladores de energia que têm recebido maior atenção e investimentos por conta de suas elevadas densidades de potência e de energia – característica fundamental para a viabilização das tecnologias dos veículos elétricos e híbridos (MARIA DE FÁTIMA). As novas gerações de tecnologias de ânodo buscam elevar seu potencial no sentido de reter os íons de lítio, e, de modo geral, têm sido bem menos pesquisadas do que os materiais dos cátodos.

Atualmente são desenvolvidas pesquisas de viabilidade de novos materiais baseados em silício, nanoestruturas de carbono, óxidos de titânio, vanádio, estanho, alumínio, etc. Apesar de demonstrar maior capacidade teórica para íons de lítio, até recentemente o silício tem apresentado problemas com durabilidade. No entanto, modificações estruturais no eletrodo de silício têm apresentado resultados que o coloca como uma tecnologia altamente impactante nesse mercado.

No presente trabalho se estudou a morfologia de uma liga de Al-Si comum resfriada rapidamente mediante “melt spinner” visando obter nanopartículas de silício aleatoriamente dispersas no alumínio. Desta forma, espera-se desenvolver uma nova rota, mais econômica que as atuais, para fabricação de Si-nanoparticulado para sua aplicação como ânodo em células combustíveis de lítio.

## 2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Alumínio

#### 2.1.1. Breve história

O metal alumínio foi obtido, sob a forma pura, pela primeira vez, no ano de 1825 por Oersted, mediante o aquecimento do cloreto de alumínio com uma amalgama de potássio. Somente a partir de 1886, quando o processo de metalurgia por eletrólise foi desenvolvido, independentemente e quase simultaneamente, por Charles Martin Hall (em Ohio, Estados Unidos) e por Paul Louis Toussaint Héroult (na França), este metal alcançou importância significativa. Desde então o alumínio foi se tornando um material altamente competitivo e econômico. É considerado um metal de grande relevância em engenharia e/ou arquitetura, devido à sua grande potência de aplicação em inúmeros setores industriais (na confecção de equipamentos e estruturas, por exemplo), bem como na construção civil. Maiores detalhes sobre a história do alumínio e sobre os processos de obtenção do mesmo podem ser encontrados em Metals Handbook (1990) e SHREVE (1997). A Figura 2 mostra o alumínio na sua forma pura e ilustrativa.



Figura 2. Imagem ilustrativa de um alumínio puro (Fonte site Info Escola).

### 2.1.2. Estrutura e propriedades

O alumínio comercialmente puro tem uma estrutura cristalina do tipo CFC e caracteriza-se por apresentar baixa resistência mecânica e dureza. No entanto, estas propriedades (resistência mecânica e dureza) podem ser aumentadas significativamente através da adição de pequenas quantidades de elementos de liga ou por meio de tratamentos térmicos adequados. Em virtude deste fato, certas ligas de alumínio quando corretamente tratadas, apresentam uma resistência mecânica superior a resistência de determinados aços. Conseqüentemente, essas ligas são utilizadas substituindo o aço em determinadas situações.

O alumínio é um metal não-ferroso (característica intrínseca ao alumínio), tornando-o muito importante em determinadas aplicações na indústria eletroeletrônica. É um metal não pirofórico, o que é muito importante quando se trata de aplicações envolvendo materiais inflamáveis ou com propriedades explosivas. Não é tóxico, o que possibilita a sua utilização na indústria farmacêutica, de bebidas e de alimentos, bem como em inúmeros utensílios de uso domésticos.

A Figura 3 ilustra a aplicação do alumínio em uma carcaça de um veículo produzido pela empresa AUDI, a qual tem focado no uso de alumínio para diminuir o peso dos veículos e melhor aproveitar o rendimento dos carros.



Figura 3. Imagem do AUDI A2, com estrutura de alumínio (Fonte site AUDI).

### 2.1.3. Alumínio e suas ligas

Pode-se dizer que o alumínio e suas ligas são muito versáteis, pois são maleáveis, podendo ser facilmente moldados nas mais diversas formas. Por exemplo, podem ser fundidos, transformados em lingotes e/ou barras, estampados, laminados, repuxados, torneados, usinados, perfurados, extrudados, martelados e forjados. Ainda podem ser rebitados, soldados (ou servir como junta de solda forte), assim como ligados a diversos tipos de resinas utilizando-se os processos térmicos ou mecânicos de conformação. O metal alumínio e suas ligas podem ser transformados em inúmeras peças apresentando uma grande variedade de geometrias e acabamentos.

De acordo com o Metals Handbook (1990), e segundo sistema de Aluminium Association (desenvolvido em 1971 e que atualmente é o sistema mais aceito internacionalmente), as ligas de alumínio são classificadas, a princípio, em duas categorias básicas principais:

1. Ligas trabalhadas (submetidas a trabalho mecânico);
2. Ligas fundidas.

Desta forma, as tabelas 1 e 2 apresentam respectivamente, a classificação das ligas de Al trabalhadas e fundidas (conforme a Aluminum Association – Metals Handbook, 1990), onde a coluna de direita exibe alguns exemplos gerais de aplicações. Maiores detalhes deste sistema de classificação (bem como de outros sistemas menos conhecidos) podem ser encontrados em Metal Handbook (1990) e ROSS (1992).

Tabela 1. Classificação das ligas de alumínio trabalhadas.

<b>Designação da série</b>	<b>Principal elemento de liga</b>	<b>Exemplos gerais de aplicações</b>
1xxx	Alumínio (>= 99,00%)	Contatos elétricos Processo de cladização
2xxx	Cobre	Indústria aeronáutica
3xxx	Manganês	Indústria de alimentos e bebidas (latas para cerveja e refrigerantes) Utensílios domésticos (panelas)
4xxx	Silício	Metal de adição para soldas Pistões forjados para motores
5xxx	Magnésio	Aplicações náuticas (embarcações e navios)
6xxx	Magnésio e silício	Perfis arquitetônicos Componentes automotivos
7xxx	Zinco	Indústria aeronáutica
8xxx	Outros elementos, tais como, lítio, ferro, etc.	Diversas
9xxx	Série não utilizada	-

Tabela 2. Classificação das ligas de alumínio fundidas.

<b>Designação da série</b>	<b>Principal elemento de liga</b>	<b>Exemplos gerais de aplicações</b>
1xx.x	Alumínio (>= 99,00%)	Contatos elétricos
2xx.x	Cobre	Indústria aeronáutica
3xx.x	Silício com adição de cobre ou magnésio	Diversas
4xx.x	Silício	Pistões fundidos para motores
5xx.x	Magnésio	Aplicações náuticas (embarcações e navios)
6xx.x	Série não utilizada	-
7xx.x	Zinco	Indústria aeronáutica
8xx.x	Estanho	Diversas Em ligas que apresentam baixo ponto de fusão
9xx.x	Outros elementos	-

Com este sistema, tem-se a classificação das ligas de alumínio quando a sua composição química. No entanto, não se tem informações a respeito de tratamentos térmicos aplicáveis. Em outras palavras, somente com este sistema, não se pode distinguir entre ligas que são tratáveis termicamente daquelas que só admitem trabalho mecânico seguido de encruamento para se conseguir aumento (desejado) de dureza da liga. Por este motivo a “Aluminum Association” estabeleceu, adicionalmente, um sistema de classificação quanto ao tipo de tratamento térmico. Esse sistema, denominado “Temper”, faz uso das letras maiúsculas F, O, H, W e T para designar os diversos tipos de tratamentos térmicos e/ou mecânicos que estas ligas admitem.

#### 2.1.4. Aplicações

Devido a essas características mencionadas no anterior capítulo, inerentes ao alumínio, este metal e suas ligas são muito utilizados na indústria aeroespacial, aeronáutica e automobilística, onde a diminuição do peso das estruturas é um parâmetro de fundamental importância na determinação da liga. Nestas indústrias, o alumínio e suas ligas mostram-se presentes na confecção de fuselagens para aeronaves, pára-choques de automóveis, radiadores, componentes de motores de combustão interna (como pistões e buchas), embreagens, roldanas, mancais, pivôs e inúmeros outros elementos de máquinas que são altamente solicitadas termicamente e mecanicamente.

Na indústria eletroeletrônica, pode-se mencionar a utilização do alumínio e suas ligas na confecção de placas para capacitores eletrolíticos, no desenvolvimento de ligas (especiais) que apresentam altos graus de resistividade elétrica e na fabricação de cabos de transmissão de energia.

Na indústria de bebidas e de alimentos, o alumínio e suas ligas mostram-se presentes na confecção de recipientes para armazenamento de bebidas e conservas, em trocadores de calor e evaporadores, além de serem muito utilizados em embalagens para transporte e uso doméstico.

Na indústria farmacêutica, pode-se mencionar que o alumínio é muito utilizado em virtude de não ser tóxico e de apresentar uma elevada resistência (natural) à corrosão. Enfim, o alumínio é abundante, apresenta boa aparência superficial, mostra-se adequado para uma imensa diversidade de aplicações e é indefinidamente reciclável.

## 2.2 Ligas de alumínio silício

Sabe-se da literatura que algumas propriedades específicas do metal alumínio podem ser melhoradas através da adição de determinados elementos de liga. Também, que estes elementos de liga podem formar ou promover condições favoráveis para o surgimento de compostos intermetálicos em ligas de alumínio, Metals Handbook (1990) e ROSS (1992).

Segundo ROSS (1992), o elemento silício reduz o ponto de fusão do alumínio. Quando este elemento é adicionado ao alumínio em proporção de aproximadamente 12%, o ponto de fusão da liga resultante é reduzido para um valor em torno de 500°C. A maioria destas ligas é conseqüentemente, utilizada em virtude de suas características de moldagem e, assim, permitem uma boa produtividade de modelos (padrões). As ligas de alumínio-silício apresentam relativamente baixa resistência mecânica, a qual pode ser aumentada pela adição de outros elementos tais como o cobre. Muito pouco destas ligas podem ser tratadas termicamente com o objetivo de aumentar as propriedades mecânicas. Sua resistência a corrosão é também marcada por ser menor que a do alumínio puro ou de ligas contendo adições de magnésio.

Ainda, em ligas a base de alumínio-silício, o elemento químico silício pode formar compostos intermetálicos, particularmente com o magnésio, o qual se dissolve na matriz de alumínio, com o um tratamento térmico adequado, e então precipita causando endurecimento por envelhecimento (age hardening), (ROSS, 1992).

A Figura 4 apresenta o diagrama binário de fases para uma liga de alumínio-silício.

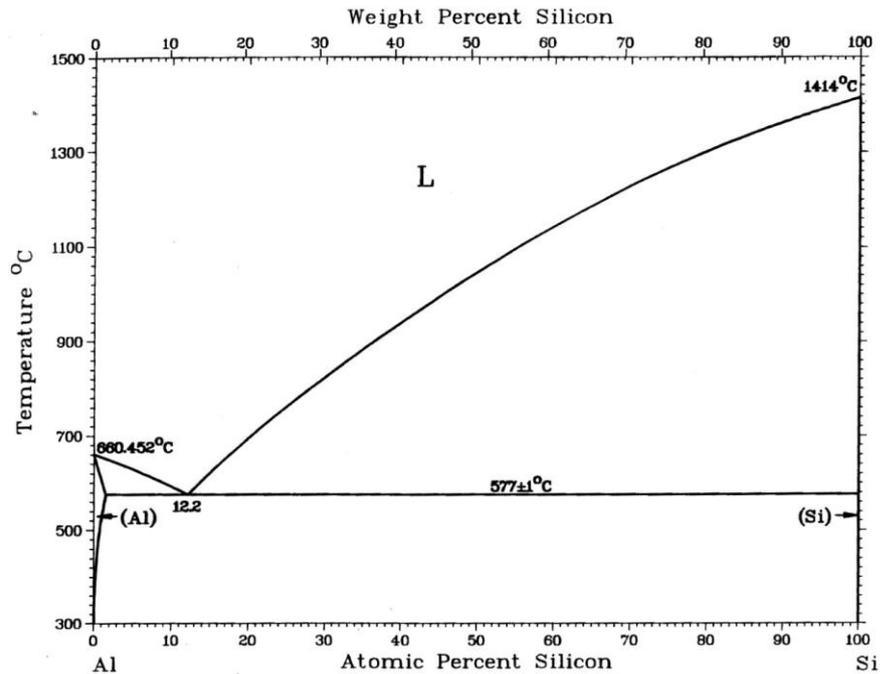


Figura 4. Diagrama de fases para o Al-Si (WARNES).

De acordo com o diagrama de fases mostrado na Figura 4, nota-se que o ponto, correspondente às coordenadas de temperatura igual a 577 °C e composição de silício igual a 12,2% (em massa), apresenta duas fases sólidas, as quais se denominam alfa ( $\alpha$ ) e silício ( $\beta$ ); e uma fase líquida. Este ponto é denominado de ponto eutético. Vale salientar que a temperatura mais baixa, na qual uma solução resiste permanecendo completamente líquida, é denominada de temperatura eutética; e a composição que esta solução apresenta nesse ponto é denominada de composição eutética. Conseqüentemente, o sistema binário alumínio silício é denominado eutético ocorrendo à temperatura de 577°C e para a composição de silício igual a 11,6% (em peso).

### 2.3. Aplicações das ligas de alumínio silício

Segundo WANG et al (2004), as ligas de alumínio e silício são muito estudadas para aplicações automotivas devido à atrativa combinação de um baixo coeficiente de expansão térmica, elevado módulo de elasticidade, excelente resistência ao desgaste e boa estabilidade térmica. Entretanto, o lingote convencional obtido metalurgicamente possibilita o aparecimento de uma grosseira fase primária de silício a qual limita o melhoramento das propriedades das ligas hipoeutéticas de alumínio-silício. Uma maneira

de impedir o aparecimento desta fase de silício primária, grosseira e frágil é a solidificação rápida da liga.

A Figura 5 apresenta uma das aplicações da liga de alumínio, onde as propriedades mecânicas do material são mais exigentes caracterizados pela boa resistência ao desgaste e baixa densidade, em um pistão para automóveis.



Figura 5. Imagem ilustrativa de um pistão de alumínio (Fonte site DIGUS).

Conforme RAO et al (2004), ligas de alumínio-silício são muito utilizadas em indústrias automobilísticas, em virtude de apresentarem uma elevada razão resistência mecânica por peso da liga, excelentes características para moldagem, boas propriedades mecânicas incluindo ainda a resistência ao desgaste, baixo coeficiente de expansão térmica, alta condutividade elétrica e elevada resistência a corrosão.

Ligas hipoeutéticas de alumínio-silício tem uma grande fração de  $\alpha$ -alumínio primário em sua microestrutura, a qual pode ser refinada levando a formação de uma fina estrutura dendrítica. Estruturas finas de grão levam a muitos benefícios tais como melhoramento de propriedades mecânicas, melhoramento da alimentação durante a solidificação, porosidade reduzida e mais uniformemente distribuída no encruamento, melhor dispersão da segunda fase e melhoramento da superfície final.

## 2.4 Nanopartículas de silício como anodo para baterias de íons-lítio.

A pesquisa e o desenvolvimento de novos materiais e compostos para o cátodo as baterias de íons-lítio são determinantes para elevar as características elétricas e de desempenho das diferentes tecnologias de baterias. O desenvolvimento de materiais avançados que substituirão o atual estado da arte de cátodos, e também de ânodos, baseia-se na melhoria da densidade de energia e de potência da bateria, além de sua vida cíclica e segurança.

Tanto o ânodo de grafita atual como o cátodo de lítio-cobalto, utilizados tradicionalmente na química das baterias de íons-lítio, estão a um passo da extinção, uma vez que estão prestes a atingir o limite das inovações tecnológicas e dificilmente poderão melhorar notavelmente seu desempenho.

As novas gerações de tecnologias de ânodo buscam elevar seu potencial no sentido de reter os íons de lítio, e, de modo geral, têm sido bem menos pesquisadas do que os materiais dos cátodos. Atualmente são desenvolvidas pesquisas de viabilidade de novos materiais baseados em silício, nanoestruturas de carbono, óxidos de titânio, vanádio, estanho, alumínio, etc. Apesar de demonstrar maior capacidade teórica para íons de lítio, até recentemente o silício tem apresentado problemas com durabilidade. No entanto, modificações estruturais no eletrodo de silício têm apresentado resultados que o coloca como uma tecnologia potencialmente impactante nesse mercado.

O ânodo de silício é uma tecnologia que está sendo amplamente pesquisada no meio acadêmico e no ambiente empresarial, por empresas de pequeno e médio porte de alta tecnologia, com expectativas de exercer um forte impacto na indústria. Embora tenha um cronograma de desenvolvimento mais longo, apresenta potencial considerável para causar impacto nesse mercado.

A Figura 6 representa uma bateria de íons de lítio simbólica apresentando como se dá a transferência dos íons dentro da célula.

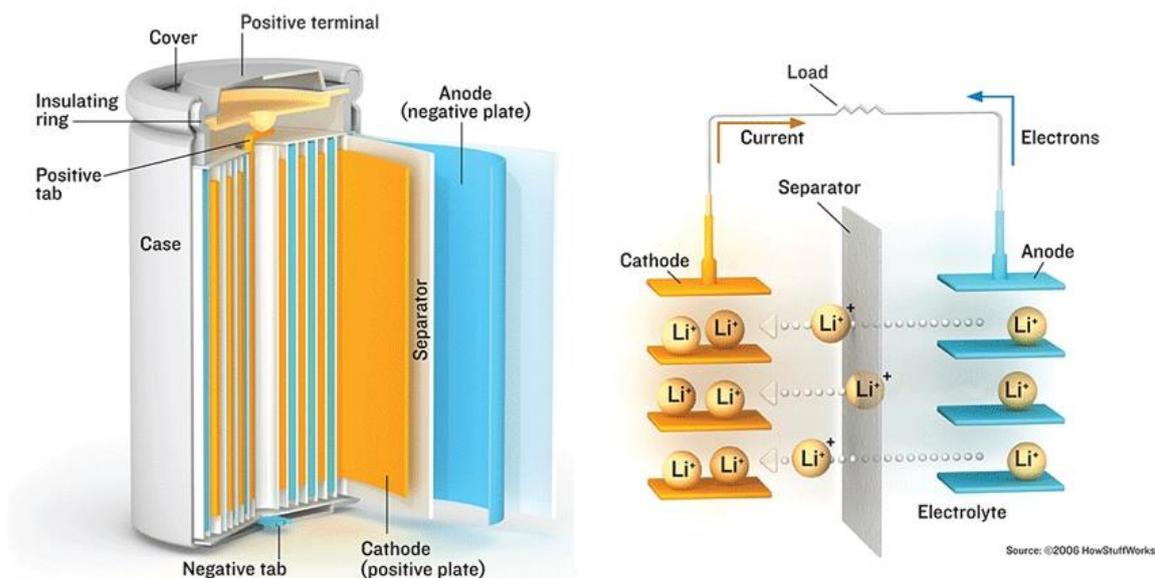


Figura 6. Imagem de uma bateria de íons-lítio convencional, simbólica (Fonte site How Stuff Works).

Muitas pesquisas têm sido direcionadas para ânodo à base de óxidos de titânio, tais como  $\text{TiO}_2$  (TO) e  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO). Baterias de lítio com esses tipos de ânodo apresentam menor tensão e capacidade em relação às baterias convencionais com eletrodo à base de carbono, o que resulta em baterias com densidade energética inferior, no entanto, o interesse em se pesquisar esse material é decorrente das seguintes características:

- a) baixa alteração de volume de sua estrutura cristalina (1%) durante a ciclagem, o que < corresponde a níveis elevados de estabilidade da bateria durante a aplicação cíclica;
- b) não há decomposição do eletrólito, não apresentando a formação da camada de interface (SEI);
- c) capacidade de operar em condições cíclicas que exigem elevada taxa de corrente e baixa temperatura;
- d) elevada estabilidade térmica, tanto na carga como na descarga.

Vale à pena destacar a existência de baterias comerciais que estão utilizando eletrodos negativos à base de titânio. Outra linha de pesquisa é a tecnologia de nanomateriais na estrutura física do material ativo do eletrodo. Essa tecnologia busca aumentar a área superficial para o armazenamento de carga e também resolver problemas relacionados à durabilidade, por conta da significativa expansão e contração de alguns

materiais quando da captura ou liberação de íons de lítio, que provoca fissura no material ativo dos eletrodos.

As nanopartículas ou nanotubos, sob a forma de um pó, são o ponto de partida para o desenvolvimento de binders (material aglutinante da massa ativa dos eletrodos), que proveem uma matriz condutora à qual as nanoestruturas podem ser incorporadas.

Os binders são normalmente usados para dar consistência à massa ativa dos eletrodos à base de pó e melhorar sua condutividade, ao mesmo tempo em que aumentam sua área superficial para a absorção de íons de lítio, sendo aplicados em camada homogênea com espessura controlada sobre as lâminas de cobre e alumínio que formarão os eletrodos da bateria (ânodo e cátodo, respectivamente) (ZHANG, 2011).

## 2.5. Zonas de Guinier-Preston (GP)

Em 1938, Guinier e Preston sob a base de trabalhos de difração de raios-X apresentaram o primeiro modelo estrutural explicando as primeiras etapas da composição da solução sólida, com ligas de alumínio-cobre e alumínio-prata temperadas, onde se formam grupos de forma planar de átomos da mesma natureza, chamadas zonas de Guinier Preston ou zonas GP.

Se uma liga de alumínio silício é temperada se torna uma solução sólida metaestável supersaturada em soluto, com os átomos de soluto de forma aleatória em nós da rede cúbica de faces centradas de alumínio, formando uma solução sólida substitucional. Depois de colocar a solução sob aquecimento, normalmente entre 120 e 180°C, o endurecimento por envelhecimento se deve pela formação de precipitados coerentes com a matriz, a partir desta solução supersaturada (Baile, 2005).

Durante a etapa de envelhecimento, a liga endurece progressivamente e espontaneamente e a solução sólida se decompõe para dar lugar à formação de pequenas zonas ou grupos de átomos de soluto (Zonas GP). Estes grupos estão sempre situados nos nós da rede de alumínio e estão constituídas por pequenas porções de planos cristalográficos da rede de alumínio enriquecido de átomos de soluto.

A Figura 7 representa de forma ilustrativa a organização dos átomos na presença de precipitados coerentes e incoerentes.

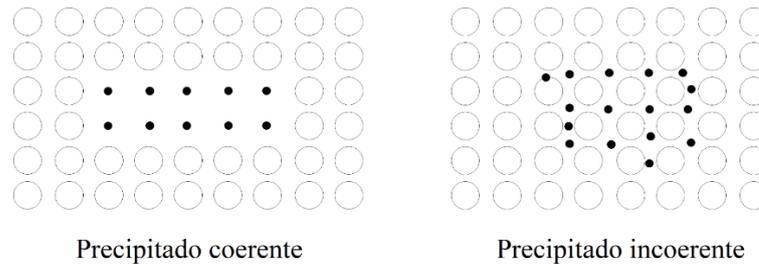


Figura 7. Diagrama da estrutura de um precipitado coerente e de um precipitado incoerente (METALS HANDBOOK).

Estas zonas GP introduzem distorções elásticas na matriz. Em certos casos esta precipitação se encontra pela presença de defeitos da rede cristalina, tais como discordâncias que favorecem a difusão mais elevada de átomos de soluto que acomodam os campos de deformação elástica.

Um aquecimento posterior sob uma moderada temperatura acentua a decomposição da solução sólida pela precipitação de mais átomos, produzindo precipitados mais finos (tamanhos entre 2 e 50nm) que endurecem mais a liga, assim tendo um máximo de resistência mecânica. Estes precipitados coerentes e semicoerentes são compostos por intermetálicos metaestáveis, que possui uma redução cristalina e uma composição química própria, distinta do composto intermetálico metaestável em equilíbrio. A fração volumétrica de precipitados metaestáveis aumenta, também, com o grau da supersaturação e com a concentração relativa do alumínio precipitado (Baile, 2005).

A aparição de um novo precipitado em equilíbrio só é possível mediante um envelhecimento realizado a temperatura elevada, durante um tempo maior do que o de máximo endurecimento. O amolecimento da liga é devido à coalescência dos precipitados e os maiores (ordem de um micron) se tornam visíveis ao microscópio ótico. O envelhecimento produz uma microestrutura de equilíbrio e os precipitados normalmente possuem uma microestrutura de Windmastätten (Baile, 2005).

## 2.6 Melt Spinning

O Melt Spinner é um equipamento de solidificação rápida que, mediante um jato do substrato metálico sobre uma roda de cobre em rotação, permite a produção de finas tiras

metálicas a partir de uma liga fundida. A solidificação da liga é causada pela transferência de calor a energia cinética (Fernandes de Lima et al., 1992).

Tiras contínuas e longas podem ser produzidas pela técnica, com 1 a 100  $\mu\text{m}$  de espessura para velocidades tangenciais da roda entre 15 e 300  $\text{m s}^{-1}$  (Fernandes de Lima et al., 1992). Embora o Melt Spinner seja um processo útil e econômico de obter fitas rapidamente resfriadas, a espessura das fitas é limitada a valores inferiores a 100  $\mu\text{m}$  (Malarría et al., 2006). O aparelho, construído no laboratório de Processos Eletroquímicos e Corrosão (ELETROCORR), é apresentado conforme a Figura 8 e composto por (Cózar et al., 2010):

- Tubo onde se coletam as fitas.
- Câmara onde fica a amostra.
- Bobina de indução.
- Roda de cobre.



Figura 8. Imagem apresentando os componentes externos do melt spinner construído no Eletrocorr/UFRGS.

Para este método precisa-se de uma atmosfera controlada e inerte para evitar a oxidação dos componentes da liga. Para obter esta atmosfera, purga-se o interior da câmara e posteriormente preenche-se com um gás nobre como o argônio.

As amostras são introduzidas em um tubo de quartzo onde no extremo cônico se há um orifício de dimensões pré-determinadas. Esta abertura está acima da roda metálica de rádio determinado. A liga funde-se mediante indução a alta frequência mediante um solenóide que envolve ao tubo de quartzo. Uma vez fundida a liga e com a temperatura desejada, a liga se expulsa através da pressão exercida pelo gás inerte até a roda. Quando o jato é lançado sobre o substrato forma-se uma poça com cerca do dobro do diâmetro do filete. Essa poça é carregada pela superfície da roda, durante determinado tempo de contato e expelida pela ação da força centrífuga, após o início do processo de solidificação (Fernandes de Lima et al., 1992). Então, a variação da velocidade da roda permite um efetivo controle da taxa de resfriamento do processo melt spinning (Silva et al., 2011). No processo de melt spinning, a taxa de resfriamento obtida ultrapassa facilmente os  $10^6 \text{ K s}^{-1}$  (Malarría et al., 2006). Na Figura 9 é mostrado um desenho do processo (Santamarta, 2001).

Os principais parâmetros a serem considerados neste processo são (Cózar et al., 2010):

- Diâmetro do buraco do cadinho no qual o metal é fundido.
- Distância do cadinho até a roda de cobre.
- Pressão na câmara.
- A pressão de injeção do gás nobre.
- Velocidade linear da roda de cobre, que determina o tempo de contato entre o metal e a roda.
- Temperatura dentro do cadinho.

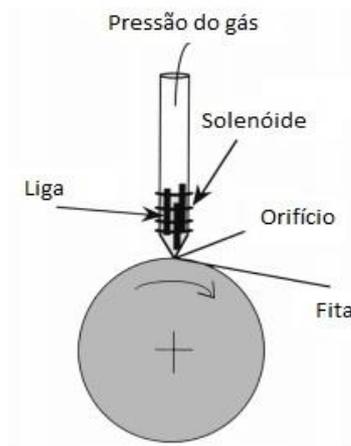


Figura 9. Desenho do processo de solidificação rápida mediante Melt-Spinner (Santamarta, 2001).

O processo melt spinning permite a fabricação de ligas homogêneas, supersaturadas, que dificilmente podem ser produzidas por outros métodos. De fato, entre as técnicas de resfriamento rápido, uma das mais usadas é o melt spinning (Malarría et al., 2006). As ligas produzidas por melt spinning são frequentemente amorfas, de baixa ductilidade o que facilita a moagem e a transformação deste material em pó. Para a fabricação de óxidos o uso das fitas finas é uma vantagem, pois pode ser transformada em óxido completamente através de anodização, dispensando um processo de separação de óxido e substrato metálico.

### 3.0 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Preparação da amostra

Para a preparação da liga usaram-se alumínio metal com uma pureza de 99,99% e silício macio com uma pureza de 99,9999% (grau eletrônico) da empresa SIGMA-ALDRICH. As amostras foram limpas mediante um banho em ultrassom em etanol durante 10 minutos. O alumínio utilizado também foi da empresa SIGMA-ALDRICH de cilindros de diâmetro de cerca de 3,0mm e 100 mm de comprimento. Estes foram cortados em peças menores para melhor uso no cadinho para posterior produção via melt spinner.

O silício que veio também em forma de chapas e foi cortado para melhor uso em melt spinner.

As proporções foram cortadas e pesadas em uma balança de precisão. As frações foram pesadas com aproximadamente 6,14 g de alumínio e 0,87 g de silício, totalizando uma porcentagem em peso do Si de 12,4%, isto seria o ponto quase eutético. Devido à dificuldade de fracionar as quantidades, optou-se por levar a diante o trabalho nestas condições.

#### 3.2. Parâmetros de operação do Melt Spinner

Para definir os parâmetros de operação do melt spinner foi realizada uma pesquisa bibliográfica dos parâmetros principais: diâmetro do furo do cadinho, a distância do cadinho até a roda, a velocidade de rotação da roda de cobre, pressão de injeção e a temperatura do cadinho.

O furo do cadinho foi uma fenda de dimensões 5x2 mm. Com estas dimensões quadradas, esperou-se obter fitas mais alongadas mantendo uma mínima espessura. A roda de cobre usada possui um diâmetro de 125 mm e usou-se uma velocidade tangencial de  $10 \text{ m s}^{-1}$ .

Para evitar a oxidação do alumínio quando atingir altas temperaturas foi realizado vácuo em toda a câmara do Melt Spinner. Obteve-se um vácuo de, aproximadamente,  $10^{-1} \text{ atm}$ . Para conseguir que o metal fundido saíra do cadinho, aplicou-se uma pressão no topo do cadinho para vencer a tensão superficial.

Para calcular a temperatura dentro do cadinho realizou-se uma reta de calibragem do melt spinner. No equipamento, a variável de controle é a corrente aplicada no solenóide. Para realizar essa reta de calibragem, aqueceram-se metais de composição conhecida até fusão. Quando se observou que o metal fundia-se, anotou-se a amperagem aplicada. Este procedimento se realizou com chumbo puro, Sn-Pb (40% em peso de Si), Al-Si (14.8% em massa de Si) e Al puro. Na Figura 10 mostram-se os resultados.

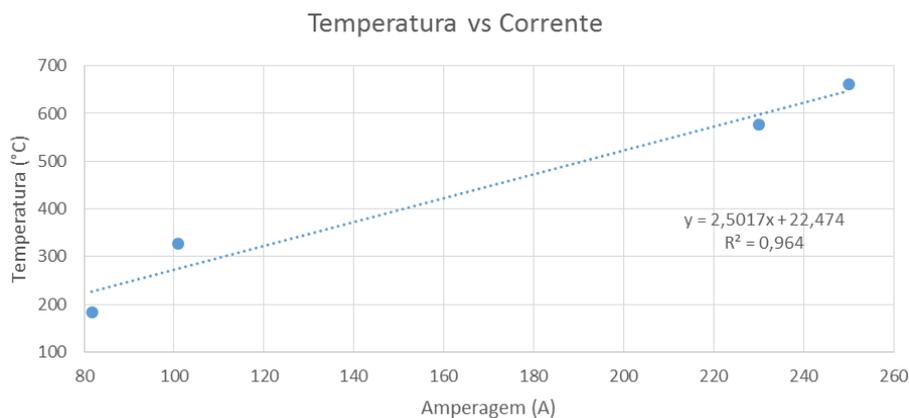


Figura 10. Reta de calibragem do Melt Spinner (Temperatura VS Amperagem).

Segundo a reta de calibragem obtida, para que o cadinho atinja os 660 °C (temperatura de fusão do alumínio) se precisaria aplicar 255 A. Experimentalmente observou-se que o Alumínio começava a fundir entre 230 e 250 A o que confirma que a aproximação mediante a reta de calibragem é adequada nesta faixa de temperaturas. Para a liga de Al-Si produzida, aplicou-se uma corrente de 300 A o que supõe um sobreaquecimento estimado de 150 °C. Assim, assegurou-se atingir a temperatura de fusão na liga.

A liga de Al-14.2Si foi introduzida em um cadinho de quartzo para o tratamento térmico com o melt spinner. Uma vez introduzida, ligou-se uma bomba de vácuo durante 30 minutos para obter o melhor vácuo possível, atingindo uma pressão de  $3,9 \cdot 10^1$  mbar o que equivale a 0,04 atm. Depois de atingida a pressão, iniciou-se o processo de aquecimento da amostra. Foi incrementada a corrente da bobina do melt spinner em passos de 50 A, a cada 5 minutos, até atingir os 300 A. Atingidos os 300 A que equivale a uma temperatura de 810 °C deixou-se a amostra nessa temperatura durante 20 minutos.

Conforme a Figura 11 apresenta a amostra dentro do melt spinner utilizado para estudo. Pode-se observar como a amostra se torna incandescente quando a corrente atingiu a temperatura de 810°C.

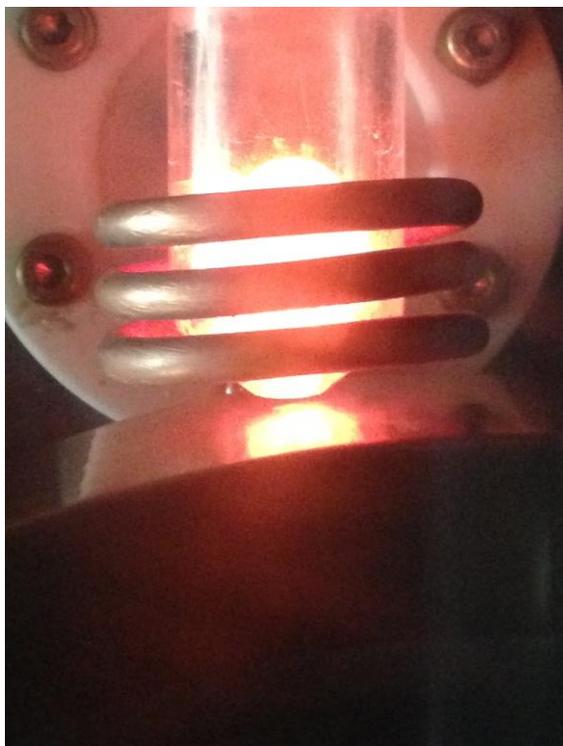


Figura 11. Imagem do cadinho incandescente dentro do melt spinner.

Transcorridos os 20 minutos a 300 A, aplicou-se uma sob pressão com argônio acima do cadinho para expulsar o metal para fora do cadinho. Usou-se um fluxo de Argônio de  $7,5 \text{ l min}^{-1}$  equivalente a uma pressão de menos de  $0,25 \text{ Kgf. cm}^{-2}$ . O metal saiu do cadinho e atingiu a roda do Melt Spinner que girava a  $10 \text{ m s}^{-1}$ .

Foram obtidas fitas com dimensões médias de 2,0 mm de largura e 0,18 mm de espessura. O comprimento das fitas ficou entre 10 a 15 mm.

A Figura 12 mostra as fitas da liga de alumínio silício produzida com os parâmetros descritos. É visível notar que as fitas produzidas são finas, contínuas e alongadas, bem como desejado. Portanto decidiu-se utilizar essas como resultado para dar continuidade ao trabalho para posteriores análises morfológica e ataque em bromo-metanol.



Figura 12. Imagem das fitas de alumínio silício produzidas com os parâmetros descritos no procedimento.

### 3.2.1 Resultados obtidos dos testes dos parâmetros do Melt Spinner

Durante a produção das fitas da liga de alumínio silício, os seguintes parâmetros foram alternados para tentar se chegar na produção das fitas da liga. Mudaram-se os parâmetros sobrepressão do gás argônio, velocidade tangencial da roda de cobre e orifício da fenda do cadinho.

É importante assinalar que também se obteve pedaços mais grosseiros junto às fitas. Estes pedaços são causados pela tensão superficial da liga dentro do cadinho. Para expelir o metal fundido para fora do carinho foi necessário aplicar uma sob pressão para vencer a força exercida pela tensão superficial. Uma vez vencida a tensão superficial, essa sob pressão expeliu uma grande quantidade de metal pelo furo originando estes pedaços grosseiros.

Na Figura 13 as fitas foram produzidas com uma sobrepressão do gás inerte argônio com  $2\text{N/m}^2$ . A sobrepressão utilizada foi em excesso, pois não expeliu o material de maneira adequada, formando as fitas com o aspecto não contínuo e quebradiças. Levando-se em conta o resultado obtido, as amostras foram descartadas para o prosseguimento do trabalho.



Figura 13. Imagem das fitas produzidas com uma sobrepressão de  $2\text{N/m}^2$  de gás argônio.

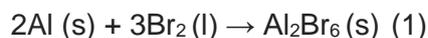
Na Figura 14 as fitas foram produzidas com o parâmetro de velocidade tangencial da roda de cobre com  $15\text{m/s}$ . Nota-se que as fitas estão quebradiças devido a elevada velocidade tangencial. Conclui-se que a velocidade foi excessiva, pois não foi dado tempo suficiente para a liga resfriar e produzir a fita como desejada. Portanto descartou-se este resultado para dar continuidade ao trabalho.



Figura 14. Fitas produzidas com uma velocidade tangencial da roda de cobre de  $15\text{m/s}$ .

### 3.3. Análise morfológica

Como é conhecido, o alumínio reage fortemente com o bromo, conforme a reação (1), pois o alumínio se oxida na presença do bromo:



Cuidados devem ser tomados para evitar acidentes, pois esta combinação pode se tornar perigosa, tendo ainda o cuidado para evitar o contato do bromo com os olhos e a inspiração.

Dissolveu-se o alumínio da matriz de Al-Si para se observar a nanoestrutura esperada de silício. Inseriu-se as amostras em um Becker e se registrou os diferentes tempos (1, 5, 10 e 30 minutos) para estudar o efeito da taxa de corrosão. Além disso, aproveitou-se para determinar o possível efeito do bromo na estrutura do silício.

Para analisar a microestrutura do material utilizou-se microscopia ótica, difração de raios-x e microscopia eletrônica de varredura.

#### 3.3.1. Microscopia ótica (MO)

Para realização da microscopia ótica foi utilizado um microscópio Olympus BX-51 do laboratório de Processos Eletroquímicos e Corrosão (ELETROCORR/UFRGS), equipado com contraste de interferência diferencial e filtros de polarização, acoplado a uma câmera Olympus DP-20.

#### 3.3.2. Difração de Raios-X (DRX)

A estrutura cristalográfica da obtida no Melt Spinner foi determinada por difratometria de Raios-X. A literatura (Kishore et al., 2005; RRUFF Project) foi usada como base para identificação dos picos. A análise foi realizada no Instituto de Física no laboratório de raios-X, com o equipamento GONIÔMETRO TIPO D500 marca SIEMENS, localizado no Instituto de Física da UFRGS. Esta técnica permite a avaliação da composição química da amostra mediante a comparação com padrões.

### 3.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV – EDS)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) aplicada nas amostras foi realizada no centro de microscopia eletrônica (CME-UFRGS), utilizando microscópio JEOL JSM-5800, equipado com espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS). A tensão de trabalho utilizada foi de 15 kV e a altura de trabalho variou entre 8 e 10 mm.

## 4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Estudo da liga resfriada rapidamente

Na Figura 15 apresentam-se a superfície da amostra não atacada por microscópio ótico usando 20X e 50X de aumento. Nota-se que na superfície contém vazios formados durante a rápida solidificação por consequência da contração do material. A superfície plana é devido ao contato direto com a roda de cobre do melt Spinner, além disso, observam-se os riscos consequentes da mesma causa.

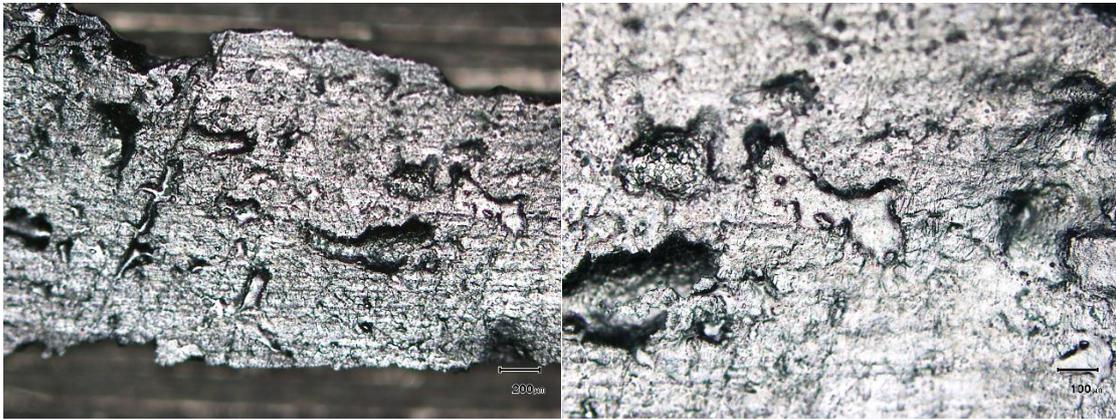


Figura 15. Imagem por microscópio ótico da superfície da amostra não atacada com aumento de 20X (esquerda) e a mesma imagem com aumento de 50X (direita).

Na Figura 16 se observam partículas de aproximadamente 10 µm com cor distinta da matriz. Estas partículas provavelmente são macro partículas de silício precipitado.



Figura 16. Imagem em MO da superfície não atacada de alumínio silício com aumento de 100X.

A Figura 17 apresenta o diagrama de fases do alumínio silício com destaque no ponto 1 indicando com a seta, no qual se obteve a proporção das fases. A liga, com aproximadamente 12,4% em peso de Si, não encontra-se no ponto eutético. Ao resfriar até temperaturas inferiores a 577°C nucleiam os primeiros cristais de alumínio e silício. Até 2% de silício o alumínio consegue dissolver (coeficiente de solubilidade do Al), o restante que sobrou de silício o alumínio não consegue dissolver e expulsa para a superfície do material, assim precipitando silício puro.

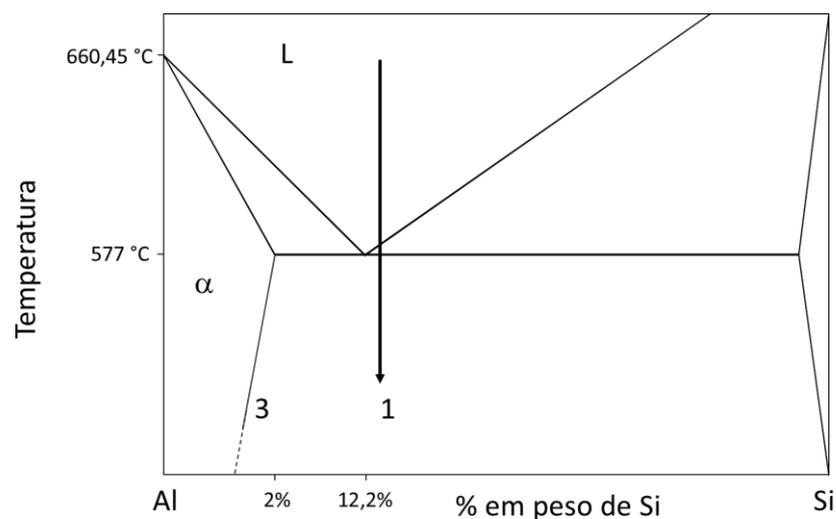


Figura 17. Diagrama de fases alumínio silício com destaque no resfriamento aplicado usando o melt spinner.

#### 4.2. Comparação entre a liga eutética e a liga resfriada rapidamente

Na Figura 18 mostra-se a superfície da liga eutética (esquerda) e da liga tratada termicamente (direita). As amostras foram lixadas a partir de uma lixa de granulométrica de 180 até 4000# progressivamente. A superfície eutética apresenta uma microestrutura equiaxial dendrítica enquanto para a liga tratada termicamente não foi observada nenhuma estrutura dendrítica. Além disso, observam-se partículas aleatoriamente dispersas de silício, como esperado numa amostra que foi submetida a um rápido resfriamento.



Figura 18. Imagem em MO da superfície da liga eutética (esquerda) e superfície da liga tratada termicamente (direita).

#### 4.3. Estudo de morfologia mediante Raios X

Para análise da composição química da liga formada mediante melt spinner, utilizou-se a técnica de difração por Raios-X. Comparando o difratograma obtido com os picos padrões (Site de padrões no <http://rruff.info/>), interpretam-se os resultados conforme segue na Figura 19.

Observando a forma dos picos alongados confere-se que a morfologia da microestrutura da amostra de alumínio silício é cristalina.

Analisando a amostra em raios-X, verificou-se que a liga é cristalina. Como explicado na revisão bibliográfica normalmente obtém-se morfologias amorfas produzidas mediante o rápido resfriamento embora morfologia cristalina possa ser obtida por este método.

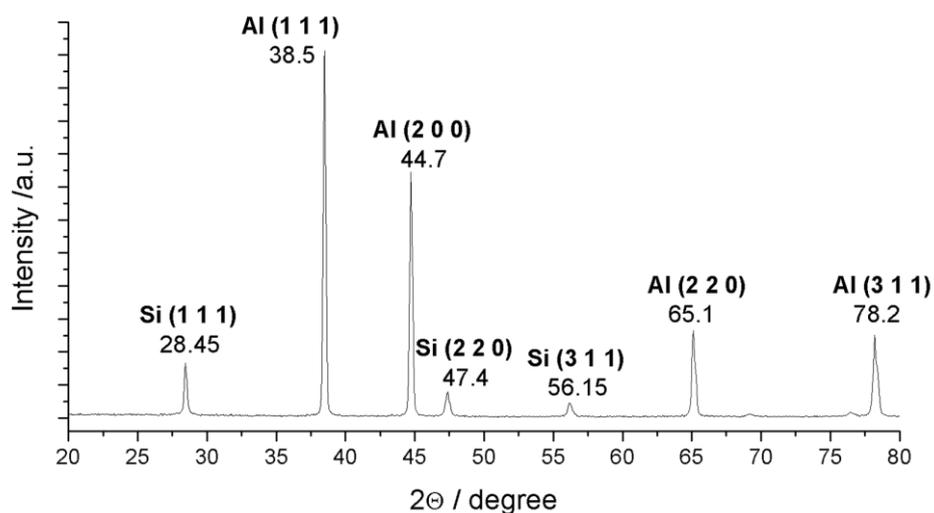


Figura 19. Difratoograma da amostra alumínio silício.

#### 4.4. Estudo do efeito do ataque de bromo-metanol a diferentes tempos

Para estudar as mudanças na morfologia da amostra se imergiram as amostras de Al-Si durante 1 minuto, 5 minutos, 10 minutos e 30 minutos. As primeiras três amostras foram analisadas mediante MO e MEV com EDS. A amostra atacada durante 30 minutos foi totalmente dissolvida, não podendo ser recuperada para a análise. Portanto, conclui-se que para mostrar a estrutura de silício da amostra uma submersão de 30 minutos é tempo demais.

##### 4.4.1 Estudo morfológico por MO

Na Figura 20 é apresentada a superfície da amostra alumínio silício atacada por um minuto por bromo metanol. Ao realizar o ataque, verifica-se a presença de buracos no alumínio devido ao ataque de bromo. O diâmetro médio dos buracos é de 8,43 µm.

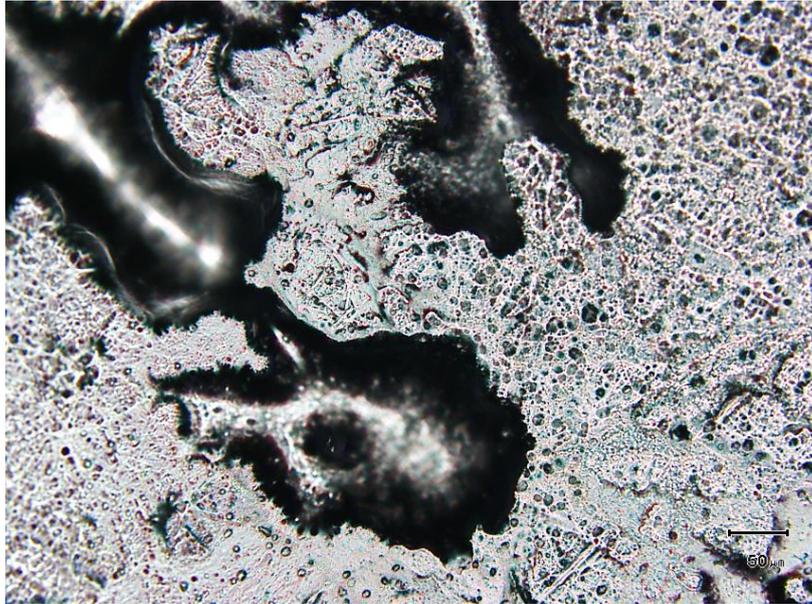


Figura 20. Imagem analisada por microscopia ótica da microestrutura de alumínio silício atacada por 1 minuto.

A amostra atacada por cinco minutos é apresentada na Figura 21. Observa-se que os buracos apresentam um diâmetro maior do que o com ataque de um minuto, sendo o seu diâmetro médio de  $21,73\mu\text{m}$ .

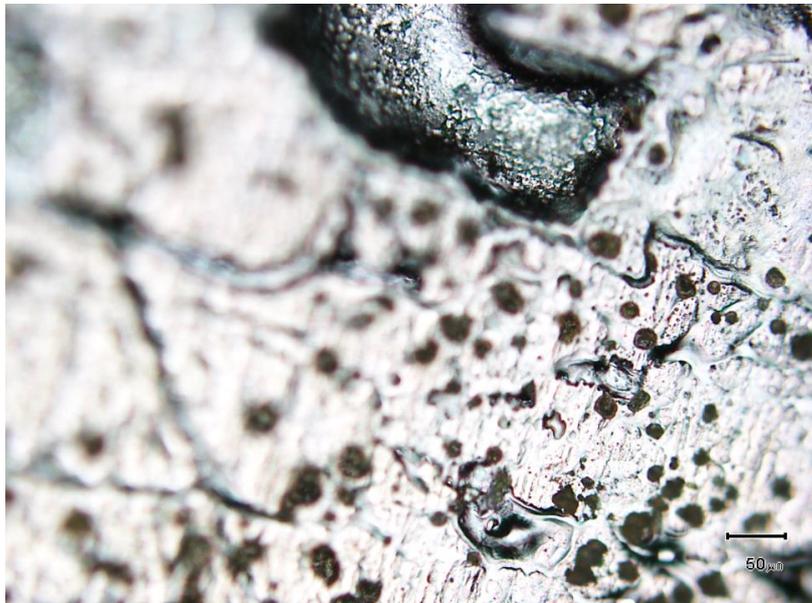


Figura 21. Imagem analisada por microscopia ótica da microestrutura de alumínio silício atacada por cinco minutos.

A amostra atacada por dez minutos é apresentada na Figura 22. Observa-se que os buracos apresentam um diâmetro maior do que o com ataque de um e cinco minutos, sendo o seu diâmetro médio de  $50,38\mu\text{m}$ .

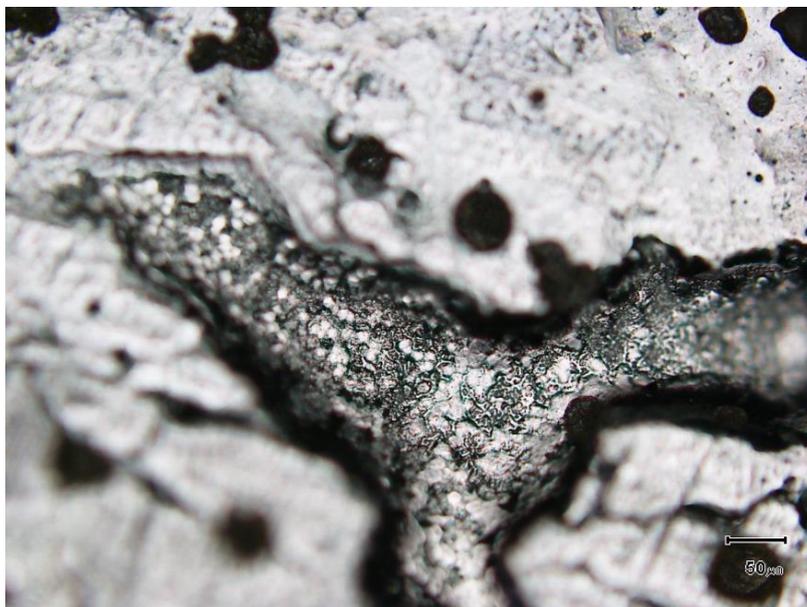


Figura 22. Imagem analisada por microscopia ótica da microestrutura de alumínio silício atacada por dez minutos.

Para análise das imagens foi utilizado o software gratuito ImageJ para avaliar o tamanho dos diâmetros dos poros que surgiram após a reação química com bromo metanol. Buscou-se nos resultados avaliar o diâmetro médio dos poros para cada tempo de reação. Utilizou-se cerca de 20 poros para cada tempo para se obter uma média e um desvio padrão do resultado obtido. O resultado gráfico foi extraído do software Origin 7.0.

Na Tabela 3 se apresentam os resultados do diâmetro dos vazios formados durante o ataque químico versus o tempo. Verifica-se que maior o tempo de exposição ao ataque obtém-se maiores diâmetros de vazios e o desvio padrão também aumenta.

Tabela 3. Comparação entre o diâmetro dos vazios formados versus o tempo.

Tempo (s)	Diâmetro do vazio ( $\mu\text{m}$ )
60	$8,43 \pm 1,06$
300	$21,73 \pm 3,76$
600	$50,38 \pm 10,01$

O gráfico a seguir na Figura 23 foi construído com base no diâmetro dos orifícios do alumínio para os diferentes tempos de dissolução. No caso deste trabalho, foram realizados em 3 tempos diferentes, descartando a amostra que foi atacada por 30 minutos, pois foi totalmente consumida no ataque. Embora poucos pontos tenham sido analisados, a relação entre eles aparentemente descreve uma curva exponencial.

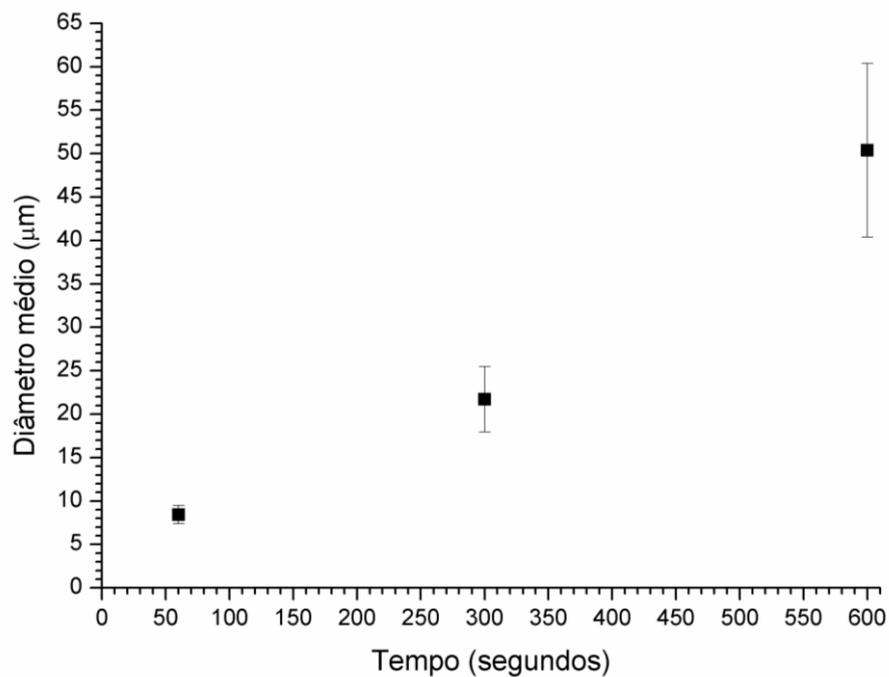


Figura 23. Diâmetro médio do vazio em micros versus o tempo em segundos.

#### 4.4.2. Estudo morfológico por MEV e de composição química via EDS

##### 4.4.2.1. Amostra atacada por 1 minuto

Na Figura 24 mostra uma imagem em MEV do fundo do vazio da amostra atacada durante 1 minuto. Analisou-se esta região para verificar a microestrutura formada pelo silício durante o rápido resfriamento. Na imagem obtida em MEV verifica-se uma estrutura perto da escala nanométrica.

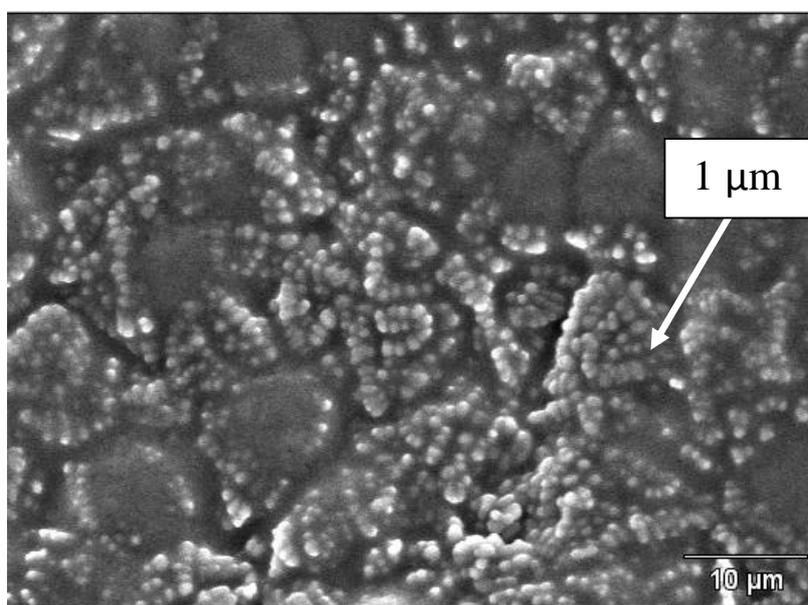


Figura 24. Imagem MEV da superfície atacada por 1 minuto em bromo metanol.

Visualizando com maiores aumentos, conforme a Figura 25, é possível verificar a formação de estruturas nanométricas, aparentemente de silício. Para confirmar a composição química se realizou a análise por EDS. O resultado desta análise forma 92,7% atômico de Al e 7,3% atômico de Si. Portanto o ataque foi insuficiente para dissolver o alumínio da matriz.

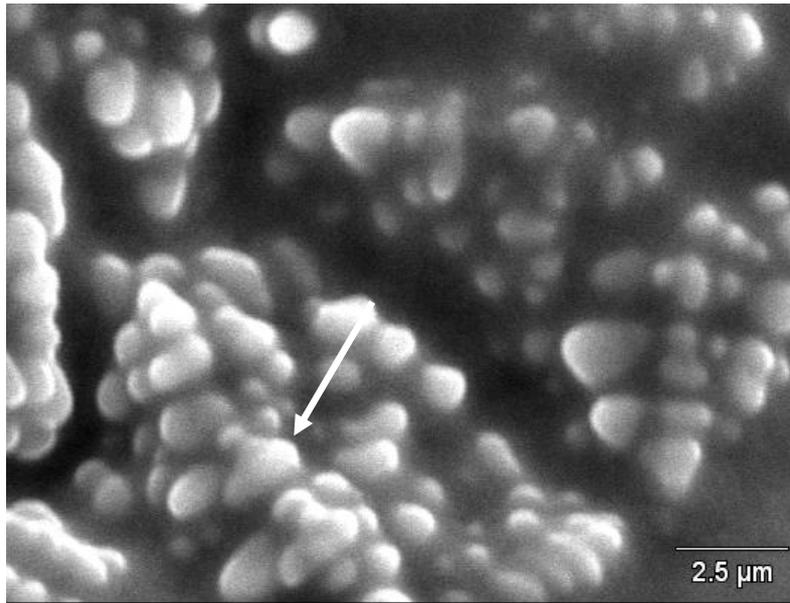


Figura 25. Imagem com detalhes de várias estruturas formadas com o ataque de um minuto na superfície da amostra de Al-Si. A seta mostra o ponto onde foi analisado por EDS.

#### 4.4.2.2. Amostra atacada por 5 minutos

Na Figura 26 mostra-se uma imagem em MEV da superfície da amostra atacada durante cinco minutos. Nos vazios formados pelo ataque químico é possível verificar a existência de poros nanométricos enquanto que a superfície continua sendo plana.

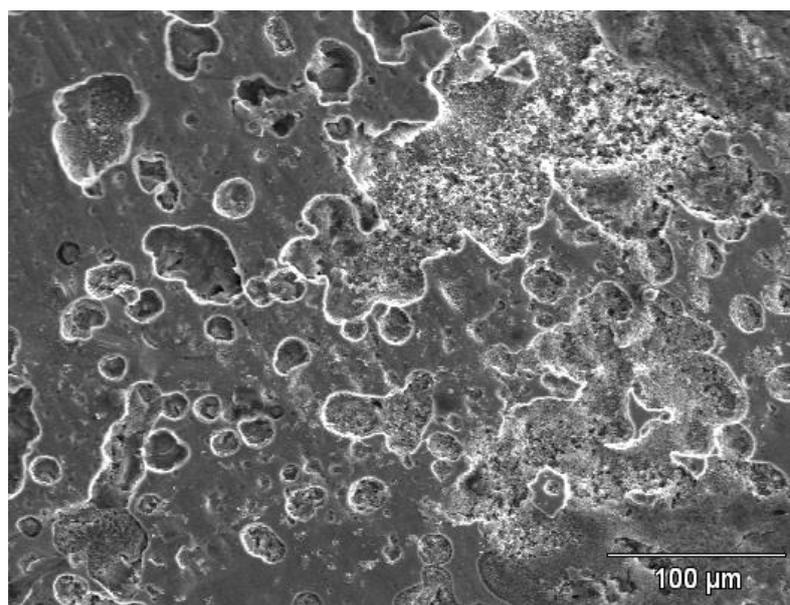


Figura 26. Imagem por MEV de uma amostra atacada por 5 minutos em bromo metanol.

Na Figura 27 mostra em detalhe o interior dos vazios, revelando a estrutura nanométrica. Conforme a análise em EDS se encontrou 23,5% de atômico de alumínio e 76,5% atômico de silício. Portanto, a composição dentro do vazio é maior da inicial da amostra, que corresponderia aproximadamente a um 14% at. em silício, o que indica que as estruturas formadas são compostas de silício puro, mas o ataque químico foi insuficiente para remover totalmente o alumínio.

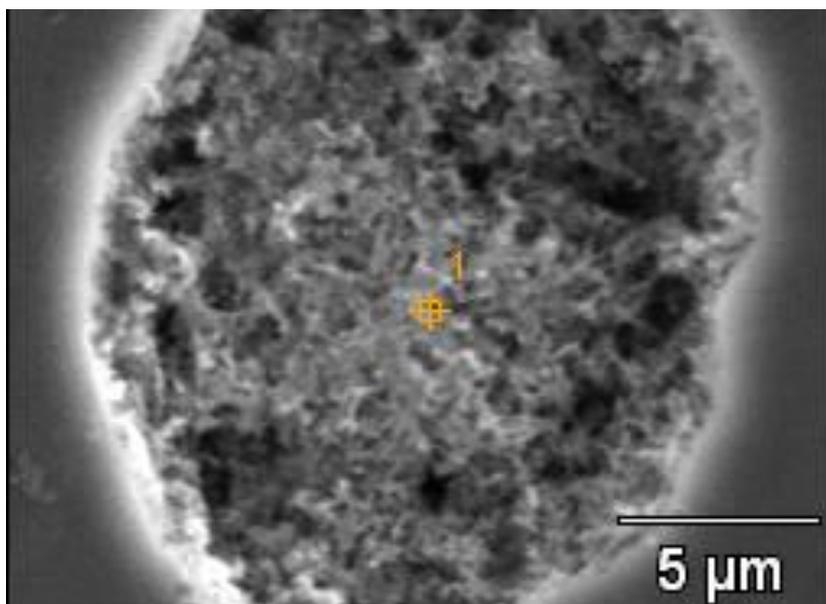


Figura 27. Imagem MEV em detalhe do interior do vazio marcando onde foi realizada a análise EDS.

#### 4.4.2.3. Amostra atacada por 10 minutos

Na Figura 28 mostra-se uma imagem em MEV da superfície da amostra atacada durante dez minutos. Verifica-se que a superfície é semelhante à observada na amostra atacada por cinco minutos. Observam-se vazios com estrutura porosa.

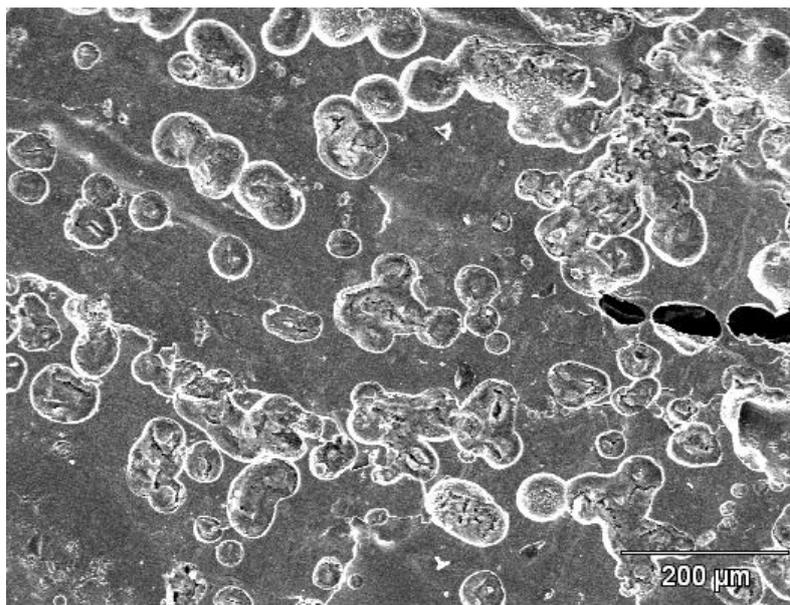


Figura 28. Imagem em MEV de uma amostra atacada por dez minutos por bromo metanol.

Como realizado para a amostra com cinco minutos de ataque, na Figura 29 mostra-se em detalhe o interior dos vazios. Comprova-se que as nanopartículas formadas estão mais definidas no ataque em dez minutos, comparando com o que foi observado no ataque com cinco minutos. A análise mediante EDS apresentou 4,8% atômico de alumínio e 95,2% atômico de silício. Portanto, a estrutura formada é silício puro. Chegando a duas conclusões: verificou-se que o tratamento térmico formou nanopartículas de silício e o tempo ótimo para revelar esta estrutura seria cerca de dez minutos.

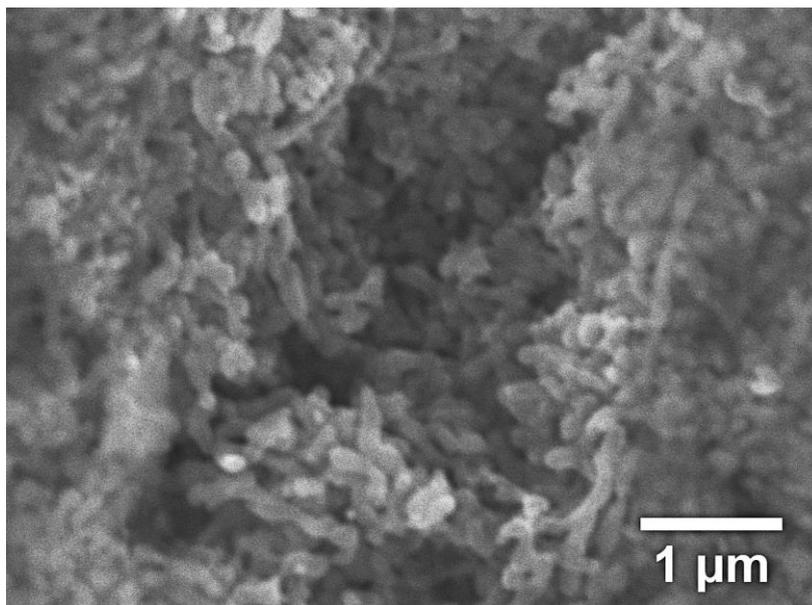


Figura 29. Imagem em detalhes do interior do vazio observando a estrutura nanométrica formada.

Na Tabela 4 é resumida a composição das nanoestruturas obtidas após o ataque químico com diferentes tempos. Observa-se que o teor de alumínio na superfície aumenta com o tempo de ataque com bromo-metanol. O tempo ótimo estimado para obter uma superfície totalmente coberta só por silício ficaria em um tempo maior de 10 minutos e menor de 30.

Aparentemente, o bromo-metanol não atacou o silício, pois é observado que a quantidade relativa de silício tende a ser maior conforme aumenta o tempo de ataque.

Tabela 4. Composição química das amostras via EDS.

<b>Amostra</b>	<b>Al (% atômica)</b>	<b>Si (% atômica)</b>
Atacada por 1 minuto	92,7	7,3
Atacada por 5 minutos	23,5	76,5
Atacada por 10 minutos	4,8	95,2

## 5.0 CONCLUSÕES

Confirmou-se uma nova rota para obter nanoestruturas de silício embebidas em uma matriz de alumínio mediante o rápido resfriamento utilizando a técnica Melt Spinner para uma liga quase eutética.

Aperfeiçoaram-se os parâmetros de operação do Melt Spinner para fitas homogêneas de alumínio silício.

Com o ataque químico mediante bromo-metanol verificou-se que o tempo ótimo para revelar a nanoestrutura de silício na amostra é cerca de 10 minutos, sendo 30 minutos um tempo em excesso, pois neste período de tempo foi totalmente consumida. O silício não foi atacado pelo bromo-metanol.

Como resultado mais significativo é importante salientar que a produção de nanopartículas de silício como resultado pode ser utilizado em um futuro como ânodo de baterias, tendo em vista que o seu custo de produção é menor que os atuais conhecidos.

## **6.0 TRABALHO FUTURO**

O presente trabalho, formação de nanopartículas de silício embebidas em uma matriz de alumínio, abre um amplo leque de aplicações. O processo aqui descrito é mais econômico que os atuais processos de obtenção de nanopartículas, sendo aplicável não só a ligas de alumínio-silício.

A obtenção de nanoestruturas de silício é de grande importância na área de baterias de lítio, pois este material pode ser utilizado como ânodo.

## 7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAILE, P. M.; Estudio de La Conformación de Componentes Aluminio-Silicio em Estado Semisolido, 2005

CÓZAR RABAZA, R.; CRESPO, D.; PINEDA, E.. Estudio de las propiedades viscoelásticas em aceros amorfos. Trabalho de conclusão de curso, Universitat Poliècnica de Catalunya, 2010.

DICK, L.F.P., RÄDER, A.S., “Behavior of Si-Precipitates During the Anodization of Quenched Al-Si Alloys”, In: 207th Meeting of the Electrochemical Society, Quebec, 2005.

FERNANDES DE LIMA, M.S.; FERREIRA, P.I. Produção e Caracterização Microestrutural e Mecânica de Aluminetos de Níquel Solidificados Rapidamente. Dissertação, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo, 1992.

GARCÍA-MARTÍNEZ, J.; ALBELLÁN, G.; I.CARRILLO, A.; LINEARES, N.; Nanomateriales para aplicaciones avanzadas. Poster, Universidad de Alicante, Laboratorio de Nanotecnología Molecular, 2008.

KISHORE, R.; HOTZ, C.; NASEEM, H.A.; BROWN, W.D. Transmission Electron Microscopy and X-Ray Diffraction Analysis of Aluminum-Induced Crystallization of Amorphous Silicon in  $[\alpha\text{-Si:H/Al}]$  and  $\text{Al}[\alpha\text{-Si:H}]$  Structures. Microscopy and Microanalysis v.11(02), p.133–137, 2005

KNÖRNSCHILD, G. ; POZNYAK, A.A.; POLUBOK,V.A. “Effect Of Electrolyte Composition On The Structure And IR Spectroscopic Properties Of Porous Anodic Alumina” Doklady BGUIR, v. 71, p. 26-32-32, 2013.

MALARRÍA, J.; ELGOYHEN, C.; VERMAUT, PH.; OCHIN, P.; PORTIER, R. Shape memory properties of Cu-based thin tapes obtained by rapid solidification methods. Materials Science and Engineering A, v. 438-440, p. 763-767, 2006.

METALS HANDBOOK, Tenth Edition, Volume 2, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special – Purpose Materials, 1990, ASM Internationa – The Materials Information Society.

RAO, A. K. P., DAS, K., MURTY, B. S.; CHAKRABORTY, M.; Effect of grain refinement on wear properties of Al and Al-7Si alloy, Wear, 257 (2004) 148-153.

ROSELEM, M. F., BECK, R. F., DOS SANTOS, G. R. ARIOLI, V. T.; Bateria de lítio-íon: conceitos básicos e potencialidades, dezembro de 2012.

ROSS, R. B.; *Metallic Materials Specification Handbook*, Chapman & Hall, Fourth Edition, 1992.

SANTAMARTA MARTÍNEZ, R., *Caracterización de aleaciones base Ni-Ti producidas por solidificación rápida (Melt-Spinner)*. Tese de doutorado, Universitat de les Illes Balears, novembro de 2001.

SHREVE, R. N.; BRINK Jr., J. A.; *Indústrias de Processos Químicos*, Editora Guanabara, 4ª Edição, 1997.

SILVA, A.C.S.; DE CASTRO, W.B.; ANSELMO, G.C.S.; DE ARAÚJO, C.J. *Caracterização física e mecânica de uma liga Ni-Ti solidificada rapidamente*. 6º congresso brasileiro de engenharia de fabricação, Caixias do Sul (Brasil), abril de 2011.

WANG, F.; LIU, H.; MA, Y.; JIN, Y.; *Effect of Si content on the dry sliding wear properties of spray-deposited Al-Si alloy*, *Materials and Design*, 25 (2004) 163-166.

ZHANG, Z-K; GUO, D-Z; XING, Y-J; ZHANG, G-M. *Fabrication of open-ended TiO<sub>2</sub> nanotube arrays by anodizing a thermally evaporated Ti/Au bilayer film*. *Applied Surface Science*, v. 257, p. 4139-4143, 2011.

ZUPANIČ, F.; BONČINA, T.; KRIŽMAN, A.; GROGGER, W.; GSPAN, C.; MARKOLI, B.; SPAIĆ, S. "Quasicrystalline phase in melt-spun Al-Mn-Be ribbons," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 452, no. 2, pp. 343-347, Mar. 2008a.

ZUPANIČ, F.; BONČINA, T.; ŠUŠTARŠIČ, B.; ANŽEL, I.; MARKOLI, B. "Microstructure of Al-Mn-Be melt-spun ribbons," *Materials Characterization*, vol. 59, no. 9, pp. 1245-1251, Sep. 2008b.