DANIEL SIERRA YOSHIKAWA

**Correlação entre microestrutura e comportamento de corrosão em
duas ligas do sistema Al-Fe-Si produzidas pelos processos
industriais de lingotamento contínuo e semi-contínuo**

São Paulo

2015

DANIEL SIERRA YOSHIKAWA

**Correlação entre microestrutura e comportamento de corrosão em
duas ligas do sistema Al-Fe-Si produzidas pelos processos
industriais de lingotamento contínuo e semi-contínuo**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo como parte dos
requisitos para obtenção do título de
Doutor em Engenharia.

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Angelo Fernando Padilha

São Paulo
2015

DANIEL SIERRA YOSHIKAWA

**Correlação entre microestrutura e comportamento de corrosão em
duas ligas do sistema Al-Fe-Si produzidas pelos processos
industriais de lingotamento contínuo e semi-contínuo**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo como parte dos
requisitos para obtenção do título de
Doutor em Engenharia.

Orientador:
Prof. Dr. Angelo Fernando Padilha

São Paulo
2015

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 9 de outubro de 2015

Assinatura do autor:

Daniel Sierra Yoshikawa

Assinatura do orientador:

Augusto F. de A. B. Jr.

Catlogação-na-publicação

Yoshikawa, Daniel Sierra

Correlação entre microestrutura e comportamento de corrosão em duas ligas do sistema Al-Fe-Si produzidas pelos processos industriais de lingotamento contínuo e semi-contínuo / D. S. Yoshikawa -- versão corr. -- São Paulo, 2015.

167 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS 2.MATERIAIS NÃO FERROSOS 3.ALUMÍNIO - LIGAS Al-Fe-Si 4.CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL 5.RESISTÊNCIA À CORROSÃO I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

À Sabrina R. Paiva, mulher, namorada, esposa, parceira, crítica e apoiadora, principalmente nos momentos mais difíceis. À minha família, Maria Augusta Amaro Sierra (Avó), Reinaldo Mastsugu Yoshikawa (Pai), Neide Sierra Yoshikawa (Mãe) e Pablo Sierra Yoshikawa (irmão), Rogério e Tiago Sierra di Polito (irmãos) e a todos antepassados e descendentes das famílias Sierra e Yoshikawa.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Angelo Fernando Padilha, pela orientação, apoio, colaboração, e pelo constante estímulo transmitido durante todo trabalho.

Aos amigos, em especial, Leandro Gomes de Carvalho, Leandro César Pereira Gomes Safra, Felipe Massicano e Jeferson A. Moreto pela ajuda, apoio, esclarecimentos, conversas, sincera amizade e momentos de descontração com muitas risadas.

Ao Dr. Sérgio Luiz de Assis pelas colaborações, sugestões e discussões para melhoria do trabalho.

Ao professor Dr. Marcelo de Aquino Martorano pela colaboração e por me proporcionar a experiência de monitoria em suas disciplinas de graduação.

À professora Cristina Borba e ao amigo Tiago P. Lima pelas dicas e colaboração.

Ao Dr. Ricardo do Carmo Fernandes por fornecer os materiais de estudo.

Aos funcionários da Votorantim Metais - Companhia Brasileira de Alumínio (CBA), Miguel Borodiak, Bruna G. Meirelles e Heber P. Otomar por me receber e fornecerem informações e esclarecimentos sobre as ligas, etapas de produção e prospecção dos ensaios de condutividade elétrica.

Aos funcionários da USP, em especial, Eliana Aparecida Teodoro (secretária - EPUSP), técnicos Veríssimo e Rubens (PMT) pelas colaborações e esclarecimentos.

Aos funcionários do IPEN, em especial, Olandir V. Correa, Glauson A. Ferreira e Dr. Hidetoshi Takiishi (IPEN) pelas conversas, colaborações e esclarecimentos.

Aos amigos Caio de Abreu e Emerson Mikihara, representando todos os amigos e peladeiros, pelos importantes e necessários momentos de descontração.

Aos amigos e colegas do programa de pós-graduação do PMT, Fabrício, Tiago, Litzie, Denilson, Angelo e Denise.

À Dra. Maysa Terada pelas colaborações, sugestões e discussões para melhoria do trabalho.

À Dra. Isolda Costa pelo uso das instalações e laboratórios de corrosão do IPEN e pelas colaborações.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro durante a pesquisa desenvolvida.

E a todos que participaram de alguma forma para realização do presente trabalho.

“Viva uma vida boa e honrada. Assim, quando
você ficar mais velho e pensar no passado,
poderá obter prazer uma segunda vez”.

Tenzin Gyatso, Dalai Lama.

RESUMO

As chapas de ligas de alumínio trabalháveis são produzidas atualmente por dois processos, o método de vazamento contínuo conhecido TRC (*Twin Roll Continuous Casting*) ou pelo método tradicional de vazamento de placas DC (*Direct Chill*). A fabricação de ligas de alumínio pelos dois processos confere características microestruturais diferentes quando comparadas entre si, o que se reflete em suas propriedades. Além disto, ocorrem variações microestruturais ao longo da espessura, especialmente nas chapas produzidas pelo processo TRC. Neste sentido, é importante estudar a evolução microestrutural que ocorre durante o seu processamento e sua influência com relação à resistência à corrosão. Dessa forma foi realizado neste trabalho um estudo comparativo do comportamento de corrosão, bem como das microestruturas do alumínio de alta pureza AA1199 (99,995% Al) e das ligas de alumínio AA1050 (Fe+Si $\approx$ 0,5%) e AA4006 (Fe+Si $\approx$ 1,8%) produzidas pelos processos industriais de lingotamento contínuo e semi-contínuo. Os resultados obtidos evidenciaram que as microestruturas das ligas AA4006 DC e AA4006 TRC são distintas, sendo observada maior fração volumétrica dos precipitados na liga fabricada pelo processo TRC comparativamente ao DC. Para caracterizar o comportamento de corrosão foram realizados ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e Polarização Potenciodinâmica, que mostraram a maior resistência à corrosão localizada para a liga fabricada pelo processo TRC em comparação ao processo DC. Além disso, foi verificada, em ordem decrescente, uma maior resistência à corrosão do alumínio AA1050, seguida pela superfície da liga AA4006 e por fim, pelo centro da chapa desta última. Os resultados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica para as ligas AA4006 fabricadas pelo processo TRC apresentaram melhor desempenho que o processo DC, principalmente em intervalos de 2 a 12 horas de imersão na solução de sulfato de sódio contaminada com íons cloreto. Para tempos de imersão acima de 4 horas foi observado comportamento indutivo em baixas frequências para os dois tipos de processamento investigados, o que foi associado à adsorção de espécies químicas, principalmente íons sulfato e oxigênio, na interface metal/óxido. As curvas de polarização anódica mostraram maior resistência à corrosão localizada para a liga fabricada pelo processo

TRC em comparação ao processo DC. Este comportamento foi associado às diferentes características microestruturais, observadas para liga AA4006 obtida pelos dois processos.

Palavras-chave: Alumínio. Liga AA4006. *Twin roll caster*. Ensaios eletroquímicos. Resistência à corrosão.

ABSTRACT

Currently, wrought aluminum alloys are manufactured by two different processes: the twin roll continuous casting (TRC) or the more conventional method of Direct Chill (DC). The production method of the aluminum alloys through both processes results in different microstructures when compared to each other, which has a direct influence on their final properties. Besides this, there are also microstructural variations across sheet thickness, especially in alloys obtained by the TRC casting mode. Therefore, it is important to study the microstructural evolution that occurs during the casting process and its influence regarding corrosion resistance. In the present work both the microstructural characteristics and the corrosion behavior of the AA4006 (Fe + Si $\approx$ 1.8%) aluminum alloys sheets produced by both TRC and semi-continuous DC industrial processes were studied and compared to the commercial AA1050 aluminum (Fe + Si $\approx$ 0.5%) and to the high purity aluminum AA1199 (99,995% Al). The results demonstrate that size and distribution of intermetallic compounds are quite distinct in DC and TRC alloys, resulting in higher volumetric fractions of the precipitates in TRC, when compared to the DC process.

Electrochemical Impedance Spectroscopy and Potentiodynamic Polarization tests were carried out to establish the corrosion behavior of aluminum alloys, and in both tests a higher resistance to localized corrosion in the alloy produced by TRC, when compared to the DC process was verified.

The results have also showed, in decreasing order, a higher corrosion resistance of AA1050 TRC followed by the surface of AA4006 TRC, and finally by the center of AA4006 TRC sheet. The electrochemical impedance spectroscopy results showed better performance in the center of the AA4006 TRC than in its surface, when submitted to low aggressive media for periods of immersion higher than 24 hours.

The AA4006 DC in sulfate solution containing chloride ions presented worse performance, mainly in immersion periods from 2 to 12 hours, when compared to the corrosion behavior in the AA4006 TRC process. After 4 hours of immersion, the impedance results presented inductive behavior in low frequencies for both manufacture processes. This behavior was attributed to the adsorption of

intermediates, mainly sulfate and oxygen ions on metal/oxide interface. The anodic polarization curves showed higher localized corrosion resistance (Pit Corrosion) for the alloy manufactured by the TRC process in comparison to the DC process. This behavior was associated with different microstructural characteristics observed in AA4006 obtained by these two processes.

Keywords: Aluminum. AA4006 alloy. *Twin Roll caster*. Electrochemical tests. Corrosion resistance.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Fluxograma da obtenção do Alumínio. (fonte: Totten e MacKenzie, 2003. Adaptado).....	5
Figura 2 - Fluxograma para a classificação válida para de todas as ligas de alumínio conforme a classificação da Aluminum Association.	9
Figura 3 – A) Diagrama de fases binário do sistema Al-Fe no canto rico em Al (KATTNER, 1992), B) Diagrama de fases binários do sistema Al-Si (JACOBS, 1999) e C) no canto rico em Al, MURRAY e McALISTER,1984).	15
Figura 4 - A) Diagrama ternário Al-Fe-Si no canto rico em Al com a quantidade de Fe fixa em 0,7% em massa (Ghosh 1992, Mondolfo, 1976). B) Superfície <i>Liquidus</i> do diagrama ternário Al-Fe-Si no canto rico em Al em massa (ALLEN <i>et al</i> , 1998).	16
Figura 5 - A) Representação esquemática dos processos de fabricação de laminados de alumínio por lingotamento semicontínuo (DC), e B) lingotamento contínuo (TRC). Fonte: KOPELIOVICH, 2013a e 2013b. ...	18
Figura 6 - Diagrama de Pourbaix simplificado do alumínio em meio aquoso. Fonte: Totten e MacKenzie, 2003.....	24
Figura 7 - Variação da condutividade elétrica dos alumínios em função da pureza dos materiais estudados por Oliveira (2009), no estado “como recebido”. Oliveira (2009).	29
Figura 8 - Circuitos elétricos equivalentes propostos para caracterizar a camada passiva e fenômenos interfaciais em alumínio e suas ligas.	38
Figura 9 - Ilustração esquemática das amostras ensaiadas na <u>superfície</u> e <u>centro</u> da chapa das ligas de alumínio.	44
Figura 10 - Fluxogramas representativos das etapas experimentais realizadas nesse estudo, (a) Caracterização microestrutural e (b) Ensaio eletroquímicos.	51
Figura 11 - Curvas Isócronas de condutividade elétrica para tratamentos térmicos com duração de 5 horas em função da variação da temperatura, na liga de alumínio AA4006 TRC faces <u>superior</u> e <u>inferior</u>	55

Figura 12 – Curvas de condutividade elétrica em função do tempo de tratamento térmico de solubilização a 550°C, em amostras da liga AA4006 TRC nas faces, <u>superior</u> e <u>inferior</u> .	57
Figura 13 - Condutividade elétrica em função do tempo de tratamentos térmicos de precipitação a 250°C (A) e 300°C (B), em amostras da liga AA4006 TRC nas faces <u>superior</u> e <u>inferior</u> .	58
Figura 14 – Comparação das condutividades elétricas para os tratamentos térmicos de precipitação para as temperaturas, 250°C e 300°C em função do tempo. (A) face <u>superior</u> e (B) face <u>inferior</u> .	60
Figura 15 – Fração transformada derivada das medidas de condutividade, em função do tempo de transformação isotérmica nas temperaturas, 250°C e 300°C. Faces <u>superior</u> e <u>inferior</u> . AA4006 TRC.	60
Figura 16 - Johnson-Mehl - Avrami - Kolmogov (JMAK) na forma linearizada em função do logaritmo do tempo de transformação isotérmica, a 250°C e 350°C, (A) face <u>superior</u> e (B) face <u>inferior</u> .	61
Figura 17 – Impressão das medidas de dureza Brinell em alumínio AA1199 (a) estado encruado com 50% de redução em laminação e (b) estado recozido a 250 °C por 1 hora.	64
Figura 18 - Macrografias obtidas após os ensaios de dureza Brinell, nas superfícies da liga de alumínio AA4006 TRC nas condições: (A), “como recebido”, (B) tratada termicamente a 300 °C durante 12,5 horas e (C) tratada termicamente a 550°C por 3 horas.	65
Figura 19 – Difratoograma do alumínio comercialmente puro AA1050 TRC, <u>centro</u> da chapa “como recebida”.	67
Figura 20 - Difratoograma da liga AA4006 TRC <u>centro</u> da chapa “como recebida”. ...	68
Figura 21 - Micrografias da superfície do alumínio de alta pureza AA1199, recozido.	69
Figura 22 - Micrografias comparativas das superfícies para alumínios AA1050 (a) e (b) e ligas de alumínio AA4006 (c) e (d) produzidos por lingotamento semi-contínuo e lingotamento contínuo (DC e TRC). Elétrons retroespalhados, FEG.	70

Figura 23 - Micrografias da liga AA4006 TRC como recebida, na (a) <u>superfície</u> , e (b) <u>centro</u> da chapa. Elétrons retroespalhados, FEG.....	71
Figura 24 - Micrografia da superfície do alumínio AA1050 DC onde foram obtidas as análises por semi-quantitativas por EDS. MEV-FEG.....	74
Figura 25 - Micrografia da superfície do alumínio AA1050 TRC onde foram obtidas as análises por semi-quantitativas por EDS. MEV-FEG.....	75
Figura 26 - Micrografias na superfície do alumínio AA4006 DC onde foram obtidas as análises por semi-quantitativas por EDS. MEV-FEG.....	76
Figura 27 - Micrografias das amostras da liga de alumínio AA4006 TRC na <u>superfície</u> onde foram obtidas as análises por EDS.	78
Figura 28 - Micrografias das amostras da liga de alumínio AA4006 TRC no <u>centro</u> da chapa onde foram obtidas as análises por EDS.....	78
Figura 29 - Micrografia da liga de alumínio AA4006 TRC, na <u>superfície</u> (a), e <u>centro</u> da chapa (b), com destaque para o 1º quadrante, onde foram obtidos os valores de fração volumétrica e raio médio dos precipitados através do método da contagem de pontos (grade).....	82
Figura 30 - Contagem do número de objetos de interesse (NA) na liga de alumínio AA1050 DC, superfície da chapa, para obtenção valores de fração de área (AA) e cálculo do raio médio (r) dos precipitados intermetálicos.....	84
Figura 31 - Contagem do número de objetos de interesse (NA) na liga de alumínio AA1050 TRC, superfície da chapa, para obtenção valores de fração de área (AA) e cálculo do raio médio (r) dos precipitados intermetálicos.....	84
Figura 32 - Contagem do número de objetos de interesse (NA) na liga de alumínio AA4006 DC, superfície da chapa, para obtenção valores de fração de área (AA) e cálculo do raio médio (r) dos precipitados intermetálicos.....	85
Figura 33 - Contagem do número de objetos de interesse (NA) na liga de alumínio AA4006-TRC, <u>superfície</u> da chapa, para obtenção valores de fração de área (AA) e cálculo do raio médio (r) dos precipitados intermetálicos.....	85
Figura 34 - Contagem do número de objetos de interesse por unidade de área (NA) na liga de alumínio AA4006 TRC, <u>centro</u> da chapa, para obtenção valores de fração de área (AA) e cálculo do raio médio (r) dos precipitados.....	86

Figura 35 - Micrografias da liga de alumínio AA4006 DC na superfície das amostras como recebidas após polimento.....	87
Figura 36 - Diagramas de EIE: (a) Nyquist e (b) Bode para <u>superfície</u> da liga AA4006 (TRC). Evolução em função do tempo de imersão em solução 0,5 mol.L-1 de sulfato de sódio Na ₂ SO ₄ , pH = 4,0.	90
Figura 37 - Diagramas de EIE: (a) Nyquist e (b) Bode para o <u>centro</u> da liga AA4006 (TRC). Evolução em função do tempo de imersão em solução 0,5 mol.L-1 de sulfato de sódio Na ₂ SO ₄ , pH = 4,0.	91
Figura 38 - Diagramas de EIE: (a) Nyquist e (b) Bode para <u>superfície</u> da liga AA4006 (TRC). Evolução em função do tempo de imersão em solução 0,5 mol.L-1 de sulfato de sódio Na ₂ SO ₄ , pH = 4,0 + 600ppm de íons cloreto.....	92
Figura 39 - Diagramas de EIE: (a) Nyquist e (b) Bode para <u>centro</u> da liga AA4006 (TRC). Evolução em função do tempo de imersão em solução 0,5 mol.L-1 de sulfato de sódio Na ₂ SO ₄ , pH = 4,0 + 600ppm de íons cloreto.....	93
Figura 40 - Representação esquemática do circuito elétrico equivalente usado para o ajuste dos dados de experimentais de espectroscopia de impedância eletroquímica.....	95
Figura 41 - Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para alumínio AA4006 TRC na <u>superfície</u> e no <u>centro</u> da chapa após 5 dias de imersão em solução de 0,5 mol.L-1 de Na ₂ SO ₄ , pH = 4,0, sem contaminação de cloreto.....	99
Figura 42 - Micrografias obtidas com detector de elétrons retroespalhados (coluna da esquerda) e detector de elétrons secundários (coluna direita) para <u>superfície</u> (a),(b), e <u>centro</u> (c),(d) da chapa do alumínio AA4006 (TRC) após polarização anódica.	101
Figura 43 - Micrografias obtidas com detector de elétrons retroespalhados (a) e detector de elétrons secundários (b) para <u>superfície</u> do alumínio AA4006 (TRC) após polarização anódica.	102
Figura 44 - Curvas de polarização anódica para alumínio AA1050 TRC e liga AA4006 TRC na <u>superfície</u> e <u>centro</u> das amostras, após 1 hora de imersão em solução de 0,5 mol.L-1 de sulfato de sódio (Na ₂ SO ₄ , pH = 4,0), contaminada com 600 ppm de cloreto de sódio (NaCl).....	104

Figura 45 - Micrografias das amostras de alumínio AA1050 TRC na <u>superfície</u> (a) e da liga AA4006 TRC b) <u>superfície</u> e c) <u>centro</u> após polarização anódica. Detector de elétrons secundários - MEV.	106
Figura 46 - Micrografias obtidas por MEV na superfície da liga AA4006 TRC após polarização anódica em imersão em solução de 0,5 mol.L-1 de sulfato de sódio Na ₂ SO ₄ , pH = 4,0 contaminada com 600 ppm de NaCl.....	109
Figura 47 - Micrografias obtidas por MEV para liga AA4006 após polarização anódica em imersão em solução de 0,5 mol.L-1 de sulfato de sódio Na ₂ SO ₄ , pH = 4,0 contaminada com 600 ppm de NaCl. Quarto quadrante.	110
Figura 48 – Comparação dos espectros de EDS para os precipitados nº15 e nº16 identificados no 4º quadrante da superfície da liga AA4006 TRC, após polarização anódica em imersão em solução de 0,5 mol.L-1 de sulfato de sódio Na ₂ SO ₄ , pH = 4,0 contaminada com 600 ppm de NaCl.....	110
Figura 49 – Micrografia AA4006 TRC (a) sobreposição do mapeamento a micrografia (b), mapa da distribuição dos elementos químicos (c), Al (d), Fe (e) e Si (f), para região da superfície da amostra após polarização anódica em solução de Na ₂ SO ₄ contaminada com 600 ppm de NaCl.	111
Figura 50 - Micrografia (a), sobreposição do mapeamento na micrografia (a), e mapas sobrepostos e individuais da distribuição dos elementos químicos Fe, Si e Al, (c), (d), (e) e (f) para região da amostra de AA4006 TRC após polarização anódica em solução 0,5 mol.L-1 de Na ₂ SO ₄ contaminada com 600 ppm de NaCl.....	112
Figura 51 - Diagramas de EIE: (a) e (b) Nyquist e (c) Bode para a <u>superfície</u> da liga AA4006 DC. Evolução em função do tempo de imersão em solução 0,5 mol.L-1 de sulfato de sódio (Na ₂ SO ₄), pH = 4,0 contaminada com 600 ppm de íons cloreto.	114
Figura 52 - Diagramas de EIE: (a) e (b) Nyquist e (c) Bode para a superfície da liga AA4006 TRC. Evolução em função do tempo de imersão em solução 0,5 mol.L-1 de sulfato de sódio Na ₂ SO ₄ , pH = 4,0.	115

Figura 53 - Comparação dos diagramas de EIE: (a) Nyquist e (b) Bode para a liga AA4006 DC e TRC para 2 e 4 horas de imersão em solução 0,5 mol.L-1 de sulfato de sódio (Na_2SO_4), pH = 4,0 contaminada com 600 ppm de íons cloreto.....	117
Figura 54 - Representação esquemática do circuito elétrico equivalente usado para o ajuste dos dados de experimentais de EIE.	119
Figura 55 - Variação da resistência R_s resultante dos ajustes dos circuitos elétricos equivalentes da Figura 54 aos diagramas experimentais de EIE obtidos para as ligas AA4006 DC e TRC em função do tempo de imersão em solução 0,5 mol.L-1 de sulfato de sódio (Na_2SO_4), pH = 4,0.....	119
Figura 56 – Variação dos parâmetros elétricos resultante dos ajustes dos circuitos elétricos equivalentes da Figura 54 aos diagramas experimentais de EIE obtidos para as ligas AA4006 DC e TRC em função do tempo de imersão em solução 0,5 mol.L-1 de sulfato de sódio (Na_2SO_4), pH = 4,0 contaminada com 600 ppm de íons cloreto. a) Capacitância da dupla camada elétrica em função do tempo de imersão. c) Resistência à transferência de carga em função do tempo de imersão. b) Resistência do indutor em função do tempo de imersão.	120
Figura 57 - Variação da resistência R_p para as ligas AA4006 DC e TRC em função do tempo de imersão em solução 0,5 mol.L-1 de sulfato de sódio (Na_2SO_4), pH = 4,0.....	122
Figura 58 - Curvas de polarização catódica para as ligas de alumínio AA4006 DC e TRC na superfície das amostras, após 1 hora de imersão em solução de 0,5 mol.L-1 de sulfato de sódio, pH = 4, contaminada com 600 ppm de cloreto de sódio (NaCl).....	123
Figura 59 - Comparação das curvas de polarização anódica para as ligas AA4006 DC e TRC após 1 hora de imersão em solução 0,5 mol.L-1 de sulfato de sódio (Na_2SO_4), pH = 4,0 contaminada com 600 ppm de íons cloreto..	124

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação e usos de ligas de alumínio.....	8
Tabela 2 - Fases ternárias estáveis no sistema Al-Fe-Si (RAGHAVAN, 2009)	13
Tabela 3 - Valores de Condutividade elétrica para alumínio de pureza comercial (Oliveira, 2009).....	29
Tabela 4 - Solubilidade (% massa) dos principais elementos de liga em alumínio, nos sistemas binários (Mondolfo, 1976; Pomear, 1989).	30
Tabela 5 - Valores de Condutividade elétrica em ligas de alumínio AA4006 DC e TRC (Souza, 2012c).....	31
Tabela 6 - Composição de alumínio de alta pureza AA1199, alumínio “não ligado” AA1050 e liga de alumínio AA4006.....	43
Tabela 7 - Relação das espessuras mínimas para medidas de condutividade (ZAPPI, 2014).....	45
Tabela 8 - Condições das amostras utilizadas nas medidas de condutividade elétrica.....	45
Tabela 9 - Análises químicas (% em massa) da liga de alumínio AA4006 e do alumínio comercialmente puro AA1050, DC e TRC. Resultados obtidos por espectrometria de emissão óptica com fonte de centelha (Spark-AES).....	52
Tabela 10 - Condutividade elétrica (% IACS) para alumínio de alta pureza AA1199, estado Encruado (50% de redução) e estado Recozido (Tratamento térmico a 250 °C por 1 hora).	53
Tabela 11 - Condutividade elétrica (% IACS) para o alumínio AA1050 e as ligas de alumínio AA4006 no estado “como recebido”, fabricadas pelos processos DC e TRC.....	54
Tabela 12 - Condutividade elétrica (% IACS) para alumínio AA4006 TRC no estado “como recebido”.	55
Tabela 13 - Coeficientes de Avrami, n e $\log k$ para alumínio AA4006 TRC.	62
Tabela 14 - Valores de dureza Brinell para alumínio de alta pureza AA1199.	64

Tabela 15 - Valores de dureza Brinell obtidos para liga de alumínio AA4006 TRC...	65
Tabela 16 - Proporção entre os elementos nas fases ternárias Al-Fe-Si:	73
Tabela 17 - Composição química em peso (wt. %) e massa atômica (at. %) obtida por EDS para os compostos intermetálicos na superfície do alumínio AA1050 DC.	75
Tabela 18 - Composição química em peso (wt. %) e massa atômica (at. %) obtida por EDS para os compostos intermetálicos na superfície do alumínio AA1050 TRC.	76
Tabela 19 - Composição química em peso (wt. %) e massa atômica (at. %) obtida por EDS para os compostos intermetálicos na superfície do alumínio AA4006 DC.	77
Tabela 20 - Composição química em peso (wt. %) e massa atômica (at. %) obtida por EDS para os compostos intermetálicos na superfície do alumínio AA4006 DC.	77
Tabela 21 - Composição química em peso (wt. %) e massa atômica (at. %) obtida por EDS para os compostos intermetálicos na superfície da liga AA 4006 TRC.....	79
Tabela 22 - Composição química em peso (wt. %) e massa atômica (at. %) obtida por EDS para os compostos intermetálicos no centro da liga AA 4006 TRC.....	79
Tabela 23 - Fração volumétrica (V_v) de precipitados na <i>superfície</i> e <i>centro</i> na liga de alumínio AA4006 TRC.....	82
Tabela 24 - Número de precipitados por unidade de linha teste (NL) e raio médio (r) dos precipitados na <i>superfície</i> e <i>centro</i> na liga de alumínio AA4006 TRC.	83
Tabela 25 - Fração volumétrica (V_v), e diâmetro médio ($D = 2r^*$) dos precipitados nas superfícies das amostras de AA1050 (DC e TRC), AA4006 DC e na <i>superfície</i> e <i>centro</i> da liga de alumínio AA4006 TRC.....	86
Tabela 26 - Valores dos parâmetros ajustados com o programa Zview2 para os diagramas de EIE da liga AA4006 TRC na superfície, em solução sem contaminação.	97

Tabela 27 - Valores dos parâmetros ajustados com o programa Zview2 para os diagramas de EIE da liga AA4006 TRC no centro da chapa, em solução sem contaminação.	97
Tabela 28 - Valores dos parâmetros ajustados com o programa Zview2 para os diagramas de EIE da liga AA4006 TRC na superfície, em solução Na ₂ SO ₄ + 600 ppm NaCl.....	97
Tabela 29 - Valores dos parâmetros ajustados com o programa Zview2 para os diagramas de EIE da liga AA4006 TRC no centro da chapa, em solução Na ₂ SO ₄ + 600 ppm NaCl.....	97
Tabela 30 - Valores de potencial de quebra para o alumínio AA1050 TRC e ligas de alumínio e AA4006 TRC, obtidos após uma hora de imersão em solução de 0,5 mol.L ⁻¹ de sulfato de sódio (Na ₂ SO ₄ , pH = 4), contaminada com 600 ppm de cloreto de sódio (NaCl).....	104
Tabela 31 - Valores de fração volumétrica dos precipitados e potenciais de quebra para alumínio AA1050 e ligas de alumínio e AA4006 (TRC), obtidos após uma hora de imersão em solução de sulfato de sódio contaminada com 600 ppm de cloreto de sódio (NaCl).....	105
Tabela 32 - Valores dos parâmetros ajustados com o programa Zview 2 para os diagramas de EIE da liga AA4006 DC na <i>superfície</i> da chapa, em solução Na ₂ SO ₄ + 600 ppm NaCl.	118
Tabela 33 - Valores dos parâmetros ajustados com o programa Zview 2 para os diagramas de EIE da liga AA4006 TRC na <i>superfície</i> da chapa, em solução Na ₂ SO ₄ + 600 ppm NaCl.	118
Tabela 34 - Valores de potencial de quebra para ligas de alumínio AA4006 DC e TRC, obtidos após uma hora de imersão em solução de 0,5 mol.L ⁻¹ de sulfato de sódio, pH = 4,0, contaminada com 600 ppm de cloreto de sódio.....	125

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO e JUSTIFICATIVA	3
3. REVISÃO DA LITERATURA	4
3.1 ALUMÍNIO	4
3.1.1 Obtenção do Alumínio	4
3.1.2 Vantagens de utilização do alumínio	5
3.2 LIGAS DE ALUMÍNIO	7
3.2.1 Tratamento do metal líquido	11
3.2.2 Solubilidade de hidrogênio no alumínio	11
3.2.3 Impurezas no metal líquido	12
3.2.4 Alumínio de Alta Pureza	12
3.2.5 Ligas do sistema Al-Fe-Si	13
3.3 PROCESSAMENTOS DE LIGAS DE AL	17
3.4 RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO ALUMÍNIO E SUAS LIGAS	19
3.4.1 Corrosão por pites	21
3.4.2 Passividade do alumínio	23
3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	28
3.5.1 Condutividade elétrica	28
3.5.2 Dureza Brinell	33
3.5.3 Difração de raios X	33
3.5.4 Estereologia quantitativa	34
3.6 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS NO ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO	35
3.6.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	35
4. MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1 MATERIAIS	42

4.2 MÉTODOS	43
4.2.1 Preparação das amostras	43
4.2.2 Caracterização microestrutural	44
4.2.2.1 Condutividade elétrica	44
4.2.2.2 Dureza Brinell – MO	46
4.2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura	47
4.2.2.4 Estereologia quantitativa (Metalografia quantitativa)	47
4.2.2.5 Difração de raios X	48
4.2.3 Ensaio Eletroquímico	49
4.2.3.1 Medidas de potencial a circuito	49
4.2.3.2 Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	50
4.2.3.3 Polarização potenciodinâmica	50
4.2.4 Fluxogramas das atividades experimentais	50
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DOS MATERIAIS	52
5.1.1 Condutividade elétrica	53
5.1.1.1 Condutividade elétrica para liga AA4006 TRC tratada termicamente:	55
5.1.2 Ensaio de dureza Brinell	63
5.1.3 Difração de raios-X	66
5.1.3.1 DR-X para alumínio comercialmente puro AA1050 TRC	66
5.1.3.2 DR-X para liga de alumínio AA4006	67
5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	69
5.1.4.1 Alumínio de alta pureza AA1199	69
5.1.4.2 AA1050 e AA4006; DC e TRC	69
5.1.4.3 AA4006 TRC: superfície versus centro	71
5.1.5 Análise química semi-quantitativa por espectroscopia por energia dispersiva (EDS)	72
5.1.5.1 AA1050 DC	74
5.1.5.2 AA1050 TRC	75

5.1.5.3 AA4006 DC	76
5.1.5.4 AA4006 TRC	78
5.1.6 Estereologia quantitativa ou metalografia quantitativa	81
5.1.6.1 Estereologia quantitativa - método manual de contagem de pontos	81
5.1.6.2 Estereologia quantitativa - utilizando o programa <i>Image J</i>	83
5.2 AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO UTILIZANDO TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS	88
5.2.1 Comparação da resistência à corrosão na superfície e centro da liga AA4006 TRC.	89
5.2.1.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica (Superfície versus Centro):	89
5.2.1.2 Polarização potenciodinâmica anódica da liga AA4006 TRC (superfície versus centro) em solução sem contaminação	99
5.2.2 Polarização potenciodinâmica anódica em solução contaminada com íons cloreto, liga AA4006 TRC (superfície versus centro) comparada ao AA1050 TRC.	103
5.2.3 Investigação das fases ternárias Al-Fe-Si no início da corrosão por pites na superfície do AA4006 TRC	109
5.2.4 Comparação da resistência à corrosão na superfície das ligas AA4006-DC e AA4006-TRC em sulfato de sódio contaminado com íons cloreto	113
5.2.4.1 Ensaios de EIE para superfície das ligas AA4006 DC e TRC com adição de íons cloreto	113
5.2.4.2 Polarizações potenciodinâmicas catódicas e anódicas para as ligas AA4006 DC versus TRC com adição de íons cloreto	123
6. CONCLUSÕES	128
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	131
8. REFERÊNCIAS	132

APÊNDICE A – Diagramas EIE experimental e ajustado (AA4006 TRC - superfície versus centro).	142
APÊNDICE B – Diagramas EIE experimental e ajustado (AA4006 - DC versus TRC). .	154
ANEXO A – Cartas de difração de raios-X	162

1. INTRODUÇÃO

Atualmente o alumínio é o metal não-ferroso mais produzido no mundo e o segundo metal mais utilizado em diferentes segmentos da indústria, ficando atrás apenas do aço. A importância do alumínio na indústria é resultado de uma série de fatores e a escolha para uso em diferentes aplicações está relacionada à excelente combinação de propriedades, além da fácil trabalhabilidade utilizando técnicas de fabricação, de soldagem e de acabamento por processos metalúrgicos. Avanços tecnológicos e pesquisas desenvolvidas na área de engenharia permitem gerar uma adequabilidade técnica para um campo vasto de aplicações para este material.

Dentre as principais características físico-químicas do alumínio, podemos destacar seu baixo peso específico em comparação com outros metais consumidos em larga escala e a excelente condutibilidade térmica e elétrica. Outra grande vantagem está associada à elevada resistência à corrosão, que permite extrema versatilidade de uso, gerando acentuada produção e consumo do alumínio e suas ligas. Entretanto as principais desvantagens estão o alto custo nos processos de obtenção do metal primário e a resistência mecânica relativamente baixa.

Atualmente, muitas ligas de alumínio trabalháveis são fabricadas pelo método conhecido como *Twin Roll Continuous Casting* (TRC ou “Caster”), que oferece vantagens quando comparado ao tradicional método de vazamento de placas, *Direct Chill* (DC ou “Placa”). O processo TRC possui baixo custo operacional, produz chapas com espessura reduzida, além de eliminar duas das etapas obrigatórias na fabricação de chapas pelo método DC. Sendo estas, as etapas de fresagem (utilizada para remoção tanto das impurezas, quanto da camada de óxido superficial), e a etapa de laminação a quente (utilizada para redução da espessura da placa para obtenção de chapas).

Os laminados de alumínio fabricados pelo processo TRC apresentam microestrutura diferente quando comparados com as chapas laminadas obtidas pelo processo DC. A fabricação de ligas de alumínio utilizando o processo TRC confere alterações microestruturais significativas, provocando modificações fortes nas suas propriedades. A elevada taxa de resfriamento à qual a chapa produzida pelo processo TRC é submetida promove a precipitação de grande quantidade de pequenos intermetálicos na região da superfície, enquanto que no centro da chapa, onde o

resfriamento é mais lento, há a formação de precipitados de maior dimensão e microestrutura dendrítica bastante diferenciada em comparação a superfície da chapa. Deste modo, em chapas fabricadas pelo processo TRC é necessária a realização de um tratamento térmico de homogeneização a fim de melhorar a distribuição dos precipitados na liga e promover a precipitação de elementos retidos em solução sólida supersaturada.

As intervenções e alterações no processamento de ligas de alumínio tornam possível a obtenção de diferentes produtos, agregando assim, maior valor de mercado ao material, um exemplo disso, é a conformação de chapas para a fabricação de utensílios de cozinha. Diversos métodos de conformação são utilizados em ligas de alumínio para obtenção, por exemplo, de frigideiras, painéis de pressão, entre outros.

Dependendo do processamento realizado em chapas de alumínio fabricadas por lingotamento contínuo (TRC), regiões do centro da chapa ($1/2$ espessura) laminada que não estão expostas ao ambiente em uma chapa originalmente plana podem vir a ser expostas ao ambiente e, portanto, suscetíveis aos processos espontâneos de degradação (corrosão).

A indústria do alumínio aliada a diversos centros de pesquisa tem investido em tecnologia para atender a demanda de mercado aprimorando cada vez mais a qualidade dos produtos finais. A literatura apresenta uma série de estudos em ligas de alumínio do sistema Al-Fe-Si, no entanto, estudos na liga AA4006 são escassos e até o momento, nenhum estudo relacionado à corrosão em ligas AA4006 foi encontrado. Neste sentido, é importante estudar a evolução microestrutural que ocorre durante o processamento das ligas de alumínio e sua influência em relação à resistência à corrosão nesses materiais.

2. OBJETIVO e JUSTIFICATIVA

O objetivo desse estudo foi caracterizar a microestrutura e avaliar o comportamento de corrosão da liga de alumínio AA4006 fabricada por dois processos distintos de lingotamento: (1) processo contínuo, *Twin Roll Continuous Casting* – TRC e (2) processo semicontínuo, ou tradicional de vazamento de placas, *Direct Chill* - DC. Para efeito de comparação, alumínio comercialmente puro - AA1050, fabricado por esses mesmos processos e alumínio de alta pureza - AA1199, produzido em laboratório, também foram avaliados. A escolha desses materiais teve como objetivo comparar a liga AA4006 com materiais do sistema Al-Fe-Si, porém com menores teores de Fe e Si. Os ensaios eletroquímicos e de caracterização da microestrutura foram realizados em duas regiões da chapa da liga AA4406: (1) na superfície e no (2) centro ($\frac{1}{2}$ espessura). Isso foi assim definido, pois o uso da estampagem mecânica para produção de painéis, que é uma das principais aplicações da liga AA4406, pode expor a região central da chapa, fazendo com ela se torne suscetível ao processo de corrosão. Nesse sentido foi importante a comparação das propriedades e do comportamento de corrosão nas duas regiões da chapa.

3. REVISÃO DA LITERATURA

O alumínio apresenta uma ampla variedade de utilização, sendo o metal não-ferroso mais importante e mais consumido no mundo, fato que justifica o considerável aumento no consumo anual desse metal nas últimas décadas (ABAL, 2007). O alumínio apresenta excelentes propriedades físico-químicas, entre as quais se destacam o baixo peso específico, a boa resistência à corrosão, a alta condutibilidade elétrica e térmica, a facilidade de conformação mecânica, além da infinita possibilidade de reciclagem (ABAL, 2007).

3.1 ALUMÍNIO

O alumínio é um dos metais mais abundantes no planeta, sendo responsável por 8% da composição da crosta terrestre. Esse metal é encontrado na forma de óxidos e hidróxidos de alumínio sendo a bauxita¹, o principal composto mineral para a obtenção do metal alumínio (TOTTEN e MacKENZIE, 2003).

3.1.1 Obtenção do Alumínio

No processo de obtenção do alumínio, a bauxita é dissolvida em solução de hidróxido de sódio (NaOH), sob pressão e em determinadas condições. Os produtos dessa dissolução são a alumina, na forma de aluminatos e grande quantidade de lama vermelha, contendo principalmente óxidos de ferro e outras impurezas. A bauxita contém cerca de 50% de alumina (Al_2O_3) na forma de hidróxidos de alumínio. Portanto, para a produção de 1 tonelada alumínio são necessárias 4 toneladas de Bauxita e 2 toneladas alumina (Al_2O_3), conforme é mostrado no fluxograma de obtenção do alumínio apresentado na Figura 1.

¹ A gibbsita, a boehmita e o diásporo são os três principais constituintes minerais da Bauxita.

Figura 1 - Fluxograma da obtenção do Alumínio. (fonte: TOTTEN e MacKENZIE, 2003. Adaptado).

Resumidamente, o processo de obtenção do alumínio inicia-se com a mineração de bauxita. Em seguida, são feitas as etapas de moagem, lavagem, processamento para dissolução e cristalização da alumina (processo Bayer). Por fim, é realizada a redução eletrolítica da alumina, que consiste na quebra das ligações covalentes entre alumínio e oxigênio, através da passagem de corrente elétrica para obtenção do metal alumínio na fase líquida (processo Hall-Herout) (TOTTEN e MacKENZIE, 2003).

3.1.2 Vantagens de utilização do alumínio

Diversas características fazem com que o alumínio seja um metal atraente para uma grande variedade de aplicações, uma vez que os produtos que o utilizam ampliam consideravelmente sua competitividade no mercado. A seguir, estão ordenados hierarquicamente os principais atributos incorporados aos produtos, quando se faz uso de alumínio e suas ligas como matéria prima (ABAL, 2007; DAVIS, 1993; OLIVEIRA, 2009; ROELANDTS, 1991):

- Leveza: a leveza é uma das principais características do alumínio, que é essencial na indústria de transportes, pois representa menores consumo de

combustível e desgaste, bem como maiores eficiência e capacidade de carga aos veículos. Para o setor de alimentos, traz funcionalidade e praticidade às embalagens por seu peso reduzido em comparação a outros materiais. O peso específico do alumínio é aproximadamente 35% do peso do aço e 30% do cobre;

- Condutibilidade elétrica e térmica: o alumínio é um excelente meio de transmissão de energia, seja elétrica ou térmica. Um condutor elétrico de alumínio pode conduzir tanta corrente elétrica quanto um condutor de cobre, porém o cobre tem peso específico aproximadamente três vezes maior que o alumínio, o que o torna mais caro. Por isso, o alumínio é muito utilizado pelo setor de fios e cabos. O metal também oferece um bom ambiente de aquecimento e resfriamento, portanto, trocadores de dissipadores de calor são utilizados em larga escala nas indústrias alimentícia, automobilística, química, aeronáutica, petrolífera, etc. Para embalagens e utensílios domésticos, essa característica confere ao alumínio a condição de melhor condutor térmico, o que na cozinha é extremamente importante;
- Impermeabilidade e opacidade: característica fundamental para embalagens de alumínio tanto para alimentos quanto para medicamentos. O alumínio não permite a passagem de umidade, oxigênio e luz. Essa propriedade faz com que o metal evite a deterioração de alimentos, remédios e outros produtos consumíveis;
- Alta relação resistência/peso: importante aspecto para indústria automotiva e de transportes, confere um desempenho excepcional em qualquer parte de equipamento de transporte que consuma energia para se movimentar. Aos utensílios domésticos oferece uma maior durabilidade e manuseio seguro, com facilidade de conservação;
- Excelente aspecto estético: o aspecto externo do alumínio, além de conferir um bom acabamento apenas com sua aplicação pura, confere também modernidade a qualquer aplicação por ser um material nobre, limpo e que não se deteriora facilmente com o passar do tempo. Por outro lado, o metal permite uma ampla gama aplicações de tintas e outros acabamentos, mantendo sempre o aspecto original e permitindo soluções criativas de design;
- Durabilidade: o alumínio oferece uma excepcional resistência a agentes externos, intempéries, raios ultravioleta, proporcionando elevada durabilidade, inclusive quando usado na orla marítima e em ambientes agressivos;
- Moldabilidade e soldabilidade: a alta maleabilidade e a ductilidade do alumínio permitem a indústria utilizá-lo de diversas formas. Suas

propriedades mecânicas facilitam sua conformação e possibilitam a construção de formas adequadas aos mais variados projetos;

- Resistência à corrosão: o alumínio tem uma autoproteção natural que só é destruída por uma condição agressiva ou por determinada substância que danifique ou deteriore sua película de óxido protetora. Essa propriedade facilita a conservação e a manutenção das obras em produtos como portas, janelas, forros, telhas e revestimentos usados na construção civil, bem como em equipamentos e estruturas de veículos de qualquer porte;
- Dureza: ao mesmo tempo em o alumínio possui um alto grau de maleabilidade, ele também pode ser trabalhado de forma a aumentar a sua dureza. Tais características permitem o seu uso em estruturas com excelente comportamento mecânico, aprovado em aplicações como aviões e trens;
- Possibilidade de muitos acabamentos: seja pela anodização ou pintura, o alumínio assume a aparência adequada para aplicações em construção civil, como por exemplo, em acabamentos que reforçam ainda mais a resistência à corrosão;
- Reciclabilidade: uma das principais características do alumínio, que pode ser reaproveitado com recuperação de parte significativa do investimento e economia de energia. Além disso, o meio ambiente é beneficiado com a redução de resíduos e economia de matérias-primas propiciadas pela reciclagem.

3.2 LIGAS DE ALUMÍNIO

Algumas propriedades do alumínio podem ser alteradas e melhoradas por meio da adição de elementos de liga, originando, portanto, as ligas de alumínio. Considerando a aplicação final dos produtos de alumínio e suas ligas, é possível ajustar características tecnológicas de acordo com o interesse da aplicação industrial. Assim, pode-se obter uma grande variedade de combinações envolvendo, por exemplo: resistência mecânica, resistência à corrosão, condutibilidade térmica, condutibilidade elétrica, usinabilidade, conformabilidade, ductibilidade, entre outras propriedades e características (DAVIS,1993).

Os processos industriais de fabricação (tipo de planta industrial), tratamentos térmicos e tratamentos mecânicos subsequentes promovem alterações microestruturais no alumínio e suas ligas, que podem influenciar diretamente na resistência à corrosão localizada. A composição dos microconstituintes, o tamanho, a

quantidade, a continuidade, a localização e o potencial de corrosão relativo à matriz de alumínio são aspectos da microestrutura que afetam diretamente o comportamento de corrosão das ligas de alumínio (HATCH, 1984).

A grande variedade de propriedades físicas e mecânicas do alumínio e suas ligas justificam o fato de haver mais de 300 ligas reconhecidas e outras centenas de ligas especiais desenvolvidas de acordo com necessidades específicas.

O sistema de classificação das ligas de alumínio adotado pela Aluminium Association em 1971 é o mais aceito atualmente (DAVIS, 1993). Esse sistema subdivide-se em duas partes: a primeira, adotada para as ligas utilizadas em trabalhos mecânicos, ou seja, em processos de conformação, tais como laminação, extrusão, forjamento, estampagem entre outros, e a segunda que foi adotada para ligas destinadas exclusivamente à produção de peças fundidas. As composições químicas das séries de ligas e suas principais aplicações estão apresentadas de forma simplificada na Tabela 1.

Tabela 1 - Classificação e usos de ligas de alumínio.

Série	Composição Química	Principais Aplicações
1XXX	Al comercialmente puro	Contatos elétricos, Alclad
2XXX	Al-Cu e Al-Cu-Mg	Indústria aeronáutica
3XXX	Al-Mn e Al-Mn-Mg	Latas de bebidas, painéis.
4XXX	Al-Si*	Metal de adição para soldas, pistões Utensílios de cozinha (*AA4006).
5XXX	Al-Mg	Aplicações náuticas (navios e barcos)
6XXX	Al-Mg-Si	Perfis arquitetônicos, componentes automotivos, utensílios de cozinha.
7XXX	Al-Zn-Mg e Al-Zn-Mg-Cu	Indústria aeronáutica.
8XXX	Outras ligas (Al-Li, Al-Fe)	Diversas e variadas

Fonte: Davis, 1993. Adaptado.

O símbolo representativo de cada liga na classificação AA é composto por um número com quatro algarismos XXXX. No caso de ligas de fundição, o último algarismo é separado por um ponto (XXX.X). Para as ligas trabalháveis, o primeiro algarismo identifica o elemento de liga majoritário (Tabela 1). O segundo algarismo

identifica se a liga possui o padrão normal ou existe alguma variação específica na liga normal. Caso o primeiro algarismo estiver acompanhado do número zero a liga é normal, porém se o segundo algarismo variar, 1, 2, 3 a liga contém adição de certo elemento em teor mínimo ou máximo.

Os últimos algarismos não possuem nenhuma conotação lógica, sendo utilizados arbitrariamente. Entretanto para a série 1XXX ou alumínio não-ligado, os dois últimos algarismos representam os centésimos do teor de pureza do alumínio em % (GOMES e BRESCIANI, 1976). Por exemplo, alumínio denominado 1000 possui 99,00% e o denominado 1099 até 99,99% de pureza. Assim sendo, o alumínio comercialmente puro com 99,50% de alumínio é conhecido como 1050, já o alumínio com 99,70% de pureza é denominado 1070 e assim por diante (DAVIS, 1993; REBOUL e BAROUX, 2011).

Na Figura 2, é apresentado um fluxograma representativo da classificação válida para todas as ligas de alumínio conforme a classificação da Aluminum Association.

Figura 2 - Fluxograma para a classificação válida para de todas as ligas de alumínio conforme a classificação da Aluminum Association.

As ligas de alumínio utilizadas em trabalhos mecânicos são subdivididas em dois subgrupos: as ligas tratáveis termicamente, de maior resistência mecânica, e as ligas não tratáveis termicamente, cuja resistência só pode ser aumentada através do trabalho a frio. As ligas tratáveis termicamente podem ser trabalhadas a frio e, posteriormente, sofrer o tratamento térmico para o aumento da resistência mecânica. O principal mecanismo de aumento de resistência mecânica desta classe de ligas é o endurecimento por precipitação coerente. Enquanto as ligas não tratáveis termicamente podem ser submetidas a tratamentos térmicos de estabilização e recozimentos plenos ou parciais. (DAVIS, 1993; GOMES e BRESCIANI, 1976).

Para aumentar a resistência mecânica dos metais, a movimentação de discordâncias deve ser dificultada. Para isso, duas abordagens podem ser utilizadas, deformação da estrutura cristalina por trabalho a frio (laminação, extrusão, forjamento) ou adição de elementos de liga de diferentes diâmetros atômicos. Estes processos são comuns a todos os materiais metálicos. As discordâncias geradas durante a deformação plástica tornam a movimentação de discordâncias mais difícil, enquanto os elementos de liga, seja em solução sólida ou na forma de precipitados, também constituem obstáculos ao movimento das discordâncias. Em ligas de alumínio, apenas dois elementos são usados em solução sólida para endurecer o metal sem efeito prejudicial à sua resistência à corrosão: manganês na série 3XXX e magnésio na série 5XXX (ASM Handbook, 2003; REBOUL e BAROUX, 2011).

Nas ligas de alumínio da série 4XXX, o silício constitui o elemento de liga majoritário, que aumenta a fluidez do metal no estado líquido, por meio da diminuição da tensão superficial de banho, levando à diminuição da contração térmica e diminuição da ocorrência de trinca a quente (DEVAVID, 2012; SUAREZ, 2012).

Agentes modificadores como sódio, estrôncio ou antimônio são adicionados ao banho com concentrações entre 0,005 e 0,02% em massa, para alterar o crescimento das plaquetas de silício, promovendo uma morfologia mais refinada que contribui para o aumento da ductilidade das ligas (DEDAVID, 2012; HATCH, 1984). Em ligas da série 5XXX o antimônio é adicionado para aumentar a proteção à corrosão em água salgada pela formação de um filme protetor de óxido de antimônio. Outros elementos, como Zn e Ti, também podem ser adicionados como refinadores de grão em ligas de alumínio (DEDAVID, 2012; HATCH, 1984).

3.2.1 Tratamento do metal líquido

Até o ano 1990, a indústria de alumínio no Brasil esteve muito defasada em comparação a outros países, com relação ao processamento e tratamento do metal líquido. Durante esse período, o conhecimento teórico sobre o processamento do metal na fase líquida foi praticamente inexistente ou muito pouco difundido. Multinacionais importantes possuíam tecnologias ineficientes, utilizando sais poluentes, bem como métodos de filtração pouco eficazes para obtenção do alumínio primário (FILLETI, 2013).

O alumínio no estado líquido possui diversas impurezas, como por exemplo: inclusões gasosas, inclusões não metálicas provenientes de fora para dentro do metal líquido e também metais alcalinos. Em alguns casos, o surgimento de defeitos no metal pode ser decorrente da oxidação da região exposta ao oxigênio do ar e também da absorção de hidrogênio no metal na fase líquida (FILLETI, 2013).

3.2.2 Solubilidade de hidrogênio no alumínio

O hidrogênio é solúvel em alumínio tanto na fase sólida quanto na fase líquida. Geralmente, o hidrogênio é considerado deletério acima da solubilidade sólida do alumínio (HATCH, 1984). No metal líquido, a presença de vapor d'água promove a reação (Equação 1) da água com alumínio, gerando gás hidrogênio, que é diretamente dissolvido no metal – Equação 1.

Atualmente, se utiliza uma mistura de 85% de nitrogênio e 15% cloro para remoção de impurezas do alumínio na fase líquida através da fluxação, ou degaseificação do metal líquido, bem como uma mistura de sais, NaCl, KCl e Na₃AlF₆ (criolita) que funciona como escorificante, auxiliando na diminuição do ponto de fusão da escória (ABAL, 2006, FILLETI, 2013). A flotação também auxilia na remoção do gás hidrogênio e de impurezas do metal líquido, o processo de separação ocorre quando as inclusões se fixam a superfície das bolhas do gás de arraste e por meio

das reações de Na, Ca e Li com Cl_2 , formando cloretos que são levados à superfície do banho (escória) (FILLETI, 2013).

3.2.3 Impurezas no metal líquido

Pequenas quantidades de impurezas provenientes do processo de obtenção do metal estão presentes em alumínio líquido. Produtos de combustão como O_2 do ar de combustão, CO e CO_2 do excesso de combustível reagido, SO_2 , N_2 e vapor d'água (H_2) são encontrados parcialmente dissolvidos no banho líquido (FILLETI, 2013).

Elementos alcalinos como sódio (Na), cálcio (Ca) e lítio (Li), oriundos do banho eletrolítico, também são indesejáveis no metal líquido (FILLETI, 2013). Inclusões não metálicas não solúveis em alumínio como Al_2O_3 , MgO, MgAl_2O_4 , possuem origem da exposição do banho a O_2 e H_2O . Outras como Al_4C_3 , são provenientes da cuba e da reação com o grafite (Cátodo) do processo eletrolítico; TiB_2 , da adição de refinadores de grão, (Ti-V)B podem também estar presentes pois são adicionados ao metal líquido para aumentar a condutividade elétrica do banho auxiliando na eficiência do processo de obtenção do metal. Os sais halógenos provenientes do fluxo salino e fluxação com cloro, além de inclusões cerâmicas originárias dos refratários dos fornos também podem ser encontrados (FILLETI, 2013).

Outros elementos, como por exemplo, ferro e silício, presentes na solidificação do metal líquido formam soluções sólidas, ou seja, estão distribuídos de maneira uniforme dentro da matriz, mas também podem estar segregadas nos contornos de grão (BROWN *et al.*, 1992; SHIMIZU *et al.*, 1998).

3.2.4 Alumínio de Alta Pureza

O alumínio primário, obtido através do processo de redução da alumina pode ser produzido com grau de pureza de até 99,70% (DAVIS, 1993). Brown *et al.* (1993) confirmaram que até mesmo em amostras de alumínio com grau de pureza 99,99% é possível identificar a presença de heterogeneidades na superfície. Acima dessa porcentagem, o alumínio de alta pureza (acima de 99,99% Al) é produzido através da combinação dos processos, eletrolítico e de segregação ou fusão por zona (TOTTEN e MacKENZIE, 2003).

Atualmente, o alumínio ultra-alta pureza, 99,9999%, vêm sendo produzido e contém impurezas de urânio e tório abaixo de 1 ppb. A redução contendo elementos radioativos é necessária para prevenir erros associados com a emissão de partículas alfa, quando o alumínio é utilizado em larga escala como condutor para circuitos elétricos integrados (TOTTEN e MacKENZIE, 2003).

Em estudos realizados por Oliveira (2009) as principais impurezas encontradas no alumínio de alta pureza, AA1199, foram Si (21 ppm), Fe (13 ppm) e Mn (5 ppm) sendo isento de partículas (OLIVEIRA, 2009).

3.2.5 Ligas do sistema Al-Fe-Si

O ferro e o silício são as impurezas mais comuns em alumínio e suas ligas. Em uma revisão recente realizada por Raghavan (2009) para ligas do sistema Al-Fe-Si, o autor relata que pelo menos 10 fases ternárias estáveis podem ocorrer nesse sistema. A Tabela 2 apresenta as fases ternárias estáveis para o sistema Al-Fe-Si.

Tabela 2 – Fases ternárias estáveis no sistema Al-Fe-Si (RAGHAVAN, 2009)

Fases	Composição em % atômica		
	Al	Fe	Si
$\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Si}_3$ (τ_1 ou τ_9)	44,5 – 21,5	~ 37	15,2 – 41,5
Al_3FeSi (τ_2 ou γ)	64,8 – 54,4	~ 20	15,2 – 25,6
Al_2FeSi (τ_3)	55,5 – 53,5	~ 24	20,5 – 22,5
Al_3FeSi_2 (τ_4 ou δ)	53,5 – 46	~ 16	30,5 – 38
$\text{Al}_{7,4}\text{Fe}_2\text{Si}$ (τ_5 ou α)	71,25 – 68,75	~ 18,75	10 – 12,5
$\text{Al}_{4,5}\text{FeSi}$ (τ_6 ou β)	67 – 65	~ 16	17 – 19
$\text{Al}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3$ (τ_7)	48,2 – 39,7	~ 24	27,8 – 36,3
$\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Si}_4$ (τ_8)	28,5 – 24,6	~ 32,4	39,5 – 43
$\text{Al}_9\text{Fe}_4\text{Si}_3$ (τ_{10})	58,5 – 75,5	~ 24,5	17 – 18
$\text{Al}_5\text{Fe}_2\text{Si}$ (τ_{11})	66 – 64,5	~ 24,5	9,5 – 11

Segundo a literatura, as duas fases ternárias α ($\text{Al}_{7,4}\text{Fe}_2\text{Si}$) e β ($\text{Al}_{4,5}\text{FeSi}$), podem estar em equilíbrio com o alumínio, porém outras fases, δ (Al_3FeSi_2) e γ (Al_3FeSi) também são encontradas em ligas com altos teores de Si e em ligas com altos Fe e Si, respectivamente (HATCH, 1984; MONDOLFO, 1976; RAGHAVAN, 2009).

Os diagramas de fase binários Al-Fe, Al-Si e o ternário Al-Fe-Si podem auxiliar no estudo, no controle e na localização de diferentes fases sólidas através da combinação dos seus respectivos elementos em equilíbrio termodinâmico (SOUZA, 2012).

Na Figura 3 são apresentados os diagramas de fase binários para o sistema Al-Fe e sistema Al-Si.

O elemento ferro possui alta solubilidade em alumínio na fase líquida (fundido), porém em alumínio sólido, a solubilidade do ferro é baixa, com limite máximo de 0,05% a 655 °C. Para o silício, considerado soluto de solubilidade intermediária em alumínio na fase sólida, entre 1 e 10 % atômico, a solubilidade é de 1,65% a 577 °C (HATCH, 1984; MONDOLFO, 1976; PADILHA e PLAUT, 2003). Deste modo, acima dos limites de solubilidade, os microconstituintes (compostos intermetálicos) precipitam nos contornos de grão e nos contornos ou paredes de células de discordâncias (TOTTEN e MacKENZIE, 2003).

Vale ressaltar, que na presença de ambos os elementos, ferro e silício em alumínio, o silício reduz ainda mais a solubilidade do ferro, pois altera a velocidade do processo de precipitação antecipando a precipitação e estabilizando a fase Al_3Fe (SANDERS, 1986). Como resultado da baixa solubilidade do ferro em alumínio, quase todo ferro está presente na forma de partículas de Al_3Fe , conforme a Figura 3a. Já para o alumínio não ligado, o silício se encontra em solução sólida, o que pode ser observado no diagrama de fase Al-Si, Figura 3b.

Para o sistema binário Al-Fe existem três fases estáveis a temperatura ambiente (25°C), Al_2Fe , Al_5Fe_2 (70 - 73 % at. Al) e Al_3Fe ou $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ (74,5 – 76,6 %at. Al) (RAGHAVAN, 2009). O diagrama do sistema Al-Fe, Figura 3a, apresenta um eutético a 655 °C com composição aproximada de 1,7% a 2,2% de Fe. Além disso, o diagrama ainda prediz que o ferro estará presente na forma de constituinte Al_3Fe (40,7% Fe) (fase em equilíbrio com alumínio), mas em muitos processos de solidificação comercial em ligas da série 1XXX, fases metaestáveis Al_6Fe (25,6% Fe) ou Al_xFe podem ser observadas (SANDERS, 1986; HATCH, 1984).

(A)

(B)

(C)

Figura 3 – A) Diagrama de fases binário do sistema Al-Fe no canto rico em Al (KATTNER, 1992), B) Diagrama de fases binários do sistema Al-Si (JACOBS, 1999) e C) no canto rico em Al, MURRAY e McALISTER, 1984).

O diagrama apresentado na Figura 3, 3b e 3c, também mostram um eutético a 577 °C com uma provável composição de 12,2% a 12,9% de Si, abaixo dessa temperatura o silício puro está em equilíbrio com alumínio e a 250 °C a solubilidade máxima do Si em alumínio é de 0,05% em massa e 0,77 % atômica (MONDOLFO, 1976; MURRAY e McALISTER, 1984, POLMEAR, 1989).

A liga AA4006 é uma liga desenvolvida na França (YEUNG e LEE, 1998) que faz parte do sistema Al-Fe-Si, onde a porcentagem em massa do elemento Ferro pode

variar entre 0,5 e 0,8%. No caso específico desta liga, os diagramas ternários com quantidade de Fe fixa em 0,7% foram utilizados por Souza *et al.* (2012a) para justificar os comportamentos microestruturais encontrados nas ligas AA4006 fabricadas por lingotamento contínuo (TRC) e semi-contínuo (DC).

A Figura 4 apresenta o diagrama ternário do sistema Al-Fe-Si no canto rico em alumínio com teor de ferro fixo em 0,7% em massa, (Figura 4a), teor bastante próximo ao encontrado nas ligas AA4006, e a superfície *liquidus* do diagrama ternário Al-Fe-Si (Figura 4b).

Figura 4 - A) Diagrama ternário Al-Fe-Si no canto rico em Al com a quantidade de Fe fixa em 0,7% em massa (GHOSH 1992, MONDOLFO, 1976). B) Superfície *Liquidus* do diagrama ternário Al-Fe-Si no canto rico em Al em massa (ALLEN *et al.*, 1998).

As ligas de alumínio com composições próximas a 100% de alumínio, ou seja, localizadas na região da borda do Al podem apresentar diferentes fases em suas

microestruturas. O diagrama ternário Al-Fe-Si na borda do Al já foi bastante estudado e diferentes tipos de precipitados foram encontrados (GHOSH, 1992; MONDOLFO, 1976).

Em chapas obtidas através de processos industriais, a solidificação ocorre em condições fora do equilíbrio termodinâmico e, portanto, diferentes fases ternárias podem estar presentes após a solidificação (variantes estruturais das fases α ($\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$) e β (Al_5FeSi) são observadas em ligas obtidas pelo processo de lingotamento semicontínuo) (ALLEN et al, 1998; GHOSH, 1992; MONDOLFO, 1976).

Em condições de equilíbrio, Figuras 4a e 4b, o resfriamento no sistema ternário Al-Fe-Si ocorre inicialmente com uma reação eutética, com o líquido formando Al + $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ (ou Al_3Fe). Posteriormente, há a ocorrência de duas reações peritéticas, uma reação do líquido + $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ formando em Al + α ($\text{Al}_{7,5}\text{Fe}_2\text{Si}$) e a outra reação do líquido + β ($\text{Al}_{4,5}\text{FeSi}$) formando em Al + α ($\text{Al}_{7,5}\text{Fe}_2\text{Si}$), encerrando a solidificação como uma eutética ternária, líquido formando Al + α ($\text{Al}_{7,5}\text{Fe}_2\text{Si}$) (ALLEN et al, 1998; GHOSH, 1992; MONDOLFO, 1976; SOUZA et al, 2012a). A região marcada em vermelho na Figura 4a sugere uma possível região com as composições da liga AA4006, onde as fases intermetálicas citadas podem ocorrer caso o resfriamento ocorra em equilíbrio (SOUZA et al. 2012a).

3.3 PROCESSAMENTOS DE LIGAS DE AL

Atualmente, as chapas de ligas de alumínio são produzidas utilizando basicamente apenas dois processos distintos de fabricação, o processo usualmente denominado “Placa” ou lingotamento semicontínuo (Direct Chill; DC) e o processo “Caster” ou lingotamento contínuo (Twin Roll Continuous Casting; TRC).

O tradicional processo DC mostrado na Figura 5a consiste no vazamento de placas com dimensões típicas de 8000 mm de comprimento, 2000 mm de largura e espessura em torno 500 - 600 mm. Posteriormente, as etapas de homogeneização a 500 °C e de laminações a quente são feitas para obtenção de chapas com espessura reduzida (6 - 8 mm) (SOUZA, 2012, MINATEL, 2009).

A) Lingotamento Semi-contínuo Vertical (Direct chill)

B) Lingotamento Contínuo (Twin Roll Continuous Casting)

Figura 5 - A) Representação esquemática dos processos de fabricação de laminados de alumínio por lingotamento semicontínuo (DC), e B) lingotamento contínuo (TRC). Fonte: KOPELIOVICH, 2013a e 2013b.

No Processo TRC mostrado na Figura 5b, as chapas são bobinadas diretamente do metal fundido, combinando em um único processo de operação a

solidificação do alumínio e a laminação a quente, produzindo assim, chapas com espessura reduzida (aproximadamente 3 a 20 mm), largura máxima de 2150 mm e comprimento variado devido ao bobinamento direto, que são prontas para realização de trabalhos a frio (KAMMER,1999). Esse processo oferece vantagens devido ao seu baixo custo operacional, bem como ao baixo capital de investimento associado à implantação do processo em plantas de produção de alumínio (FERNANDES, 2006, 2008). Outra grande vantagem desse processo, que atualmente contribui significativamente para produção de produtos laminados de alumínio, é a eliminação das etapas de laminação a quente, associadas ao método tradicional de vazamento de placas, DC.

3.4 RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO ALUMÍNIO E SUAS LIGAS

A corrosão de materiais metálicos manifesta-se em diferentes meios. No entanto, o meio em que ela ocorre com maior frequência é o aquoso, onde o mecanismo de corrosão é essencialmente eletroquímico.

Uma reação é considerada eletroquímica se ela estiver associada à passagem de corrente elétrica através de uma distância finita, maior que a distância interatômica. Esta passagem de corrente envolve o movimento de partículas carregadas, íons, elétrons ou ambos. Dessa forma, a maioria das reações que se manifestam em uma superfície metálica são reações eletroquímicas em sua natureza (WOLYNEC, 2003). Assim, técnicas eletroquímicas podem ser utilizadas no estudo, investigação e no controle do processo de corrosão.

Do ponto de vista termodinâmico, para ocorrência espontânea de uma reação química, é suficiente que a variação de energia livre seja negativa; porém, do ponto de vista cinético, esta condição não é suficiente. De fato, para que uma reação ocorra, é necessário que as espécies reagentes tenham energia suficiente para superar uma ou mais barreiras energéticas, sendo que a etapa controladora da velocidade da reação será aquela com maior barreira energética (DARKEN e GURRY, 1953; WEST, 1971; WOLYNEC, 2003). Fundamentalmente, a corrosão ocorre porque os metais apresentam uma condição termodinâmica instável e, em razão disso, tendem a mudar para uma condição mais estável pela formação de óxidos, hidróxidos ou sais (WOLYNEC, 2003).

A corrosão em alumínio é uma reação eletroquímica que depende da transferência de elétrons de um sítio, ou região anódica, onde o alumínio é dissolvido liberando elétrons para outro sítio, ou região catódica, onde os elétrons são consumidos. A reação de dissolução do alumínio nas áreas anódicas (oxidação) é mostrada na Equação 2:

Na presença de água existem duas possíveis reações catódicas (redução). Se oxigênio está presente, a reação catódica é redução do oxigênio, conforme apresentado na Equação 3:

A reação de redução do oxigênio ocorre rapidamente em regiões onde estão presentes impurezas de ferro e cobre, por exemplo. Por esse motivo, ligas de alumínio que possuem uma única fase têm maior resistência à corrosão quando comparadas a ligas que contém partículas intermetálicas de segunda fase (TOTTEN e MACKENZIE, 2003).

Se o oxigênio não está presente, a segunda possível reação catódica é a evolução do hidrogênio, apresentada na Equação 4:

A reação de evolução do hidrogênio é uma reação lenta, porém em meios ácidos ou quando aplicado um grande potencial negativo ao substrato de alumínio esta reação pode ser acelerada.

Os cátions Al^{3+} formados pela dissolução do alumínio nas áreas anódicas, na presença de água, podem se difundir para outras áreas e se precipitar como hidróxido de alumínio (Equações 5 e 6).

As duas reações de precipitação do hidróxido de alumínio (Equações 5 e 6) alteram o pH local, tornando a região mais ácida. O mecanismo de corrosão do alumínio

é conhecido como um mecanismo de Dissolução-Precipitação (TOTTEN e MACKENZIE, 2003).

A corrosão em metais é classificada em diferentes tipos: corrosão generalizada, galvânica, por fresta, intergranular, corrosão-erosão, corrosão sob tensão fraturante, corrosão seletiva e corrosão por pites, sendo que esta última, um tipo de corrosão muito importante que ocorre apenas em materiais passivos, como por exemplo, titânio, aços inoxidáveis e ligas de alumínio (DAVIS, 1993, RAMANATHAN, 1988, TOTTEN e MACKENZIE, 2003; WOLYNEC, 2003).

3.4.1 Corrosão por pites

Os metais passivos possuem excelentes propriedades de resistência à corrosão devido à proteção exercida pelo filme de óxido formado sobre sua superfície (DAVIS, 1993). Todavia, este filme pode ser rompido na presença de espécies corrosivas, sofrendo ataque localizado. O alumínio e suas ligas estão susceptíveis à corrosão por pites quando expostos a ambientes agressivos, especialmente em meios contendo íons cloreto (Cl^-).

A corrosão por pites consiste na formação de cavidades de pequena extensão e com razoável profundidade, este tipo de corrosão é resultado da perda na passividade local do filme protetor (MENG *et al.*, 2009). Em atmosferas ou ambientes contaminados com íons cloreto a corrosão por pites é geralmente favorecida. Entretanto, embora o cloreto seja necessário, ele não é suficiente para desenvolver o processo de corrosão, pois a presença de um oxidante também se faz necessária. Vale ressaltar que corrosão por pites não ocorre no mar em elevadas profundidades, onde a presença de oxigênio dissolvido na água é praticamente inexistente (meio desaerado). (REBOUL e BAROUX, 2011).

Em meios aquosos aerados, por exemplo, água de torneira naturalmente aerada quando a quantidade de íons cloreto está acima de 50 ppm ($\text{Cl}^- > 50 \text{ ppm}$) e/ou quando metais pesados estão presentes no meio (Cu^{2+} , Pb^{2+} , entre outros), é possível calcular, utilizando uma fórmula empírica, o número de semanas necessárias para que os pites atinjam uma profundidade de 1 mm no alumínio, (PATHAK e GODARD, 1968).

A corrosão por pites tem início em condições agressivas à proteção exercida pelo filme de óxido formado sobre a superfície do alumínio, enquanto desenvolvimento e estabilização da corrosão localizada resultam da hidrólise dos cátions metálicos e migração de íons cloreto (Cl^-) para o interior dos pites (FRANKEL e SRIDHAR, 2008; TOTTEN e MacKENZIE, 2003).

Segundo alguns autores (FRANKEL E McCREERY, 2001, FRANKEL e SRIDHAR, 2008, MENG *et al.*, 2009, SMIALOWSKA, 1992, TOTTEN e MacKENZIE, 2003), a corrosão por pites em substratos de alumínio pode ser dividida em uma sequência de etapas, a saber (a) quebra do filme passivo, (b) nucleação e crescimento de pites metaestáveis (nesse contexto, metaestável indica que muitos dos pites param de crescer, não atingindo a etapa seguinte), (c) formação de pites estáveis, ou seja, aumento em grande escala o tamanho e da profundidade do pite e, finalmente, em determinadas condições, (d) repassivação ou término do ataque localizado.

3.4.1.1 Efeito dos íons cloreto (Cl^-) na corrosão do alumínio e suas ligas

Geralmente, a corrosão por pites ocorre em atmosferas e meios contendo íons cloreto (íons Cl^-). Atualmente, esforços vêm sendo realizados a fim de se produzir um alumínio “inoxidável”, ou seja, que possua alta resistência à corrosão localizada (corrosão por pites) em soluções contendo íons cloreto. (SMIALOWSKA, 1999).

A presença de íons cloreto na água aumenta a condutividade e auxilia no processo de dissolução do alumínio metálico em íons Al^{3+} . Quando íons Al^{3+} gerados nos sítios ativos anódicos são hidrolisados reagindo com hidroxilas (OH^-), o resultado é a acidificação da solução, nessa região localizada, por aumento de íons H^+ disponíveis nessa região. O excesso de íons positivos (H^+ e Al^{3+}) atraem os ânions, OH^- e Cl^- , e como os íons Cl^- possuem menor raio iônico, a difusão comparada aos ânions OH^- é muito mais rápida, gerando uma região ácida nos sítios anódicos (concentrada com íons cloretos, muito próxima a uma solução de ácido clorídrico diluído). Como a camada passiva de óxido de alumínio em pH ácido é instável, não ocorre regeneração do filme dando início a formação de um pite. (HATCH, 1984; REBOUL e BAROUX, 2011; TOTTEN e MacKENZIE, 2003).

A hidrólise dos íons Al^{3+} na região externa ao pite onde a solução se encontra menos ácida (ou neutra dependendo do pH do meio), por sua vez, forma sobre o pite

uma “tampa” volumosa, composta por hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$), restringindo a migração de íons na solução, dentro e fora do pite, mantendo assim, a condição mais agressiva da solução dentro dos pites. Ambos os fenômenos, consumo de OH^- e fechamento do pite, contribuem para formação de uma solução mais agressiva (ácida e rica em Cl^-) e para a manutenção da atividade no interior dos pites. Por isso, a corrosão por pite no alumínio é chamada de fenômeno auto-catalítico (HATCH, 1984; REBOUL e BAROUX, 2011).

A alta concentração de íons Cl^- possibilita a formação de uma camada solúvel de AlCl_4^- no fundo dos pites que substitui a camada passiva (Al_2O_3) impedindo sua regeneração. Por outro lado, a formação de bolhas de hidrogênio (H_2 gasoso) resultante da auto-corrosão do alumínio contribui, juntamente com a difusão, para limitar o aumento da concentração na solução agressiva dentro do pite. Assim a propagação do pite cessa, quando a corrente de corrosão diminui, tornando-se insuficiente para permitir a renovação da camada solúvel de $(\text{AlCl}_4)^-$ de forma suficientemente rápida, no fundo dos pites. A camada de complexo de cloreto é então dissolvida e substituída pelo filme de óxido passivo. Dessa forma, a solução agressiva dentro do pite será então diluída pela solução externa, colocando um fim à propagação do pite (HATCH, 1984; REBOUL e BAROUX, 2011).

3.4.2 Passividade do alumínio

O alumínio possui elevada resistência à corrosão em virtude da fina camada amorfa de óxido de alumínio (Al_2O_3) que se forma naturalmente em sua superfície (ABAL, 1996; ASM, 2003; REBOUL e BAROUX, 2011). Óxidos formados ao ar e à temperatura ambiente possuem espessura de 2 a 4 nm, enquanto que óxidos formados a temperaturas de 425 °C podem dobrar de espessura após 24 h de recozimento e atingir até 20 nm de espessura (ALWITT, 1976; BRESCIANI, 1997). A película de óxido é muito compacta e intimamente aderida à superfície metálica, ou seja, o volume de óxido é alto comparado ao volume do metal envolvido na oxidação ($\rho\text{Al}_2\text{O}_3/\rho\text{Al} = 1.4$) (REBOUL e BAROUX, 2011).

Entretanto, para o uso industrial, este tipo de filme não proporciona longa proteção. A película de óxido em alumínio é muito fina e inclui um grande número de

defeitos (10^4 cm^2), principalmente sob a forma de micro-falhas com tamanho aproximado de 10 nm (THOMPSON *et al.*, 1982).

Em meios aquosos, o alumínio é protegido por uma dupla camada de óxido, composta por uma película de óxido amorfo anidro na interface metal//filme e um filme de óxido hidratado na interface ambiente úmido//filme. A camada mais externa resulta da hidrólise do filme óxido em meio aquoso. Esta camada hidratada por ser mais porosa, é menos protetora do que a camada mais interna e seca. Em caso de quebra da camada, a perda de proteção é compensada por oxidação imediata do metal formando uma nova camada de óxido-hidratado correspondente ao novo equilíbrio entre o metal e o ambiente úmido (REBOUL e BAROUX, 2011).

Através de estudos em que a propriedade de resistência à corrosão das películas passivas de óxido-hidróxido de alumínio foi investigada, Shimizu *et al.* (1998), afirmam que um elemento-chave no processo de corrosão está na natureza heterogênea microscópica da superfície do alumínio.

Os diagramas de Pourbaix, Potencial-pH, descrevem aspectos fundamentais das reações que controlam o comportamento de corrosão do alumínio, porém não levam em consideração um fator importante associado à velocidade das reações que limita a taxa de dissolução do filme óxido-hidróxido no processo de corrosão (MOSHIER *et al.*, 1987).

A Figura 6 apresenta o diagrama de Pourbaix simplificado do alumínio em meio aquoso.

Figura 6 - Diagrama de Pourbaix simplificado do alumínio em meio aquoso. Fonte: TOTTEN e MacKENZIE, 2003.

O alumínio pode sofrer corrosão tanto em meio ácido quanto em meio alcalino, sendo que, como já foi mencionado, o tipo de corrosão mais comum é a corrosão por pites (Van der WALDE *et al.*, 2005). Todavia, em uma faixa de pH entre 4,0 a 9,0, ocorre a formação de uma camada passiva de óxido-hidróxido altamente protetora (DAVIS, 1993; MATTSSON, 1989), fazendo com que o alumínio não sofra corrosão em uma extensa faixa de potenciais. Porém, uma alteração na natureza do ambiente, por exemplo, o aumento na concentração da espécie corrosiva ativa, pode fazer com que o material passivo passe para o estado ativo e qualquer dano subsequente à película passivadora pode aumentar expressivamente a taxa de corrosão do metal (CALLISTER, 2008).

O diagrama de Pourbaix simplificado, apresentado na Figura 6, ilustra as regiões onde ocorrem a passividade, a imunidade e a corrosão do alumínio. A região de estabilidade do óxido-hidróxido de alumínio em meios aquosos pode ser indicada pela região de passividade, e corresponde a um intervalo de pH que varia entre 4,0 e 9,0. Porém, em regiões onde o pH está abaixo de 4,0 ou acima de 9,0, essa camada perde seu caráter protetor devido à alta solubilidade da camada passiva em meios agressivos ácidos ou básicos. Em meios ácidos ($\text{pH} < 4,0$) ocorre a formação de íons Al^{3+} e em meios alcalinos ($\text{pH} > 9,0$) ocorre a formação de íons AlO_2^- (POURBAIX, 1974; REBOUL e BAROUX, 2011).

É importante ressaltar a possível ocorrência da oxidação do alumínio por meio de corrosão localizada (por pites) tanto dentro, quanto fora de região de passividade. Além disso, pode-se notar a não ocorrência da oxidação do alumínio na região de corrosão do diagrama de Pourbaix devido à formação de filmes óxidos insolúveis no meio em questão (REIS *et al.*, 2006).

A fase termodinâmica mais estável entre todos os hidróxidos ou oxi-hidróxidos de alumínio que podem ser formados durante a imersão em água é a hidrargilita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) (ALWIIT, 1976). Outros autores (HART, 1957; VEDDER e VERMILYEA, 1969) afirmam que a fase pseudo-boehmita (AlOOH = boehmita, porém com diferenças na composição estrutural) é a primeira a se formar, sendo considerada precursora da fase $\text{Al}(\text{OH})_3$ e pode perdurar na superfície durante longos períodos de tempo.

Considerando que durante a polarização do alumínio uma grande variação de óxidos-hidróxidos pode ser formada, Moshier *et al.* (1987) utilizaram espectroscopia

fotoelétrica de raios X (XPS – X-ray photoelectron spectroscopy) para determinar a composição e espessura do filme em diferentes condições de pH, confirmando que a fase termodinamicamente mais estável é $\text{Al}(\text{OH})_3$, e que a fase AlOOH (Boehmita ou Pseudo-Boehmita) se forma na maioria dos meios quando submetidos à polarização.

3.4.3 Influência dos elementos de liga na corrosão do alumínio e suas ligas

Alguns elementos se encontram naturalmente como impurezas em alumínio e suas ligas. Entretanto, em certos casos, os elementos de liga são adicionados intencionalmente no material para melhoria e obtenção de propriedades desejadas.

Poucos metais possuem alta solubilidade no estado sólido em alumínio, ou seja, solubilidade superior a 10% em porcentagem atômica; dentre eles estão zinco, prata, magnésio e lítio, em ordem decrescente de solubilidade ($\text{Li} \sim 10\%$). Alguns elementos possuem solubilidade intermediária, gálio, germânio, cobre e silício (em ordem decrescente), onde o limite de solubilidade está entre 10 a 1% em porcentagens atômicas (HATCH, 1984).

O cobre é considerado um dos elementos de liga de maior importância devido a sua boa solubilidade (5,7% em porcentagem atômica) e principalmente ao efeito de endurecimento por precipitação proporcionado em ligas de alumínio. (HATCH, 1984). Segundo Mueller *et al.* (1997) *apud* Smialowska, o cobre em solução sólida em alumínio favorece a inibição da corrosão por pites. Porém, ligas contendo cobre em sua composição, formam fases intermetálicas, apresentando baixa resistência à corrosão localizada principalmente em ambientes contendo ions Cl^- (DAVIS, 1993).

Kruger *et al.* (1992), Scully *et al.* (1993) e Natishan *et al.* (1988) afirmam que elementos de liga normalmente são adicionados em porcentagem atômica acima do limite de solubilidade e, em certos casos, devem ser mantidos em solução sólida em condições de supersaturação, para garantir o aumento da resistência à corrosão. Porém, quando não ocorre a formação de solução sólida total, os elementos adicionados precipitam na forma de compostos intermetálicos (precipitados), que possuem atividade eletroquímica diferente da matriz, gerando sérios problemas de corrosão localizada (BIRBILIS *et al.*, 2005).

De acordo com literatura (SMIALOWSKA, 1992), a resistência à corrosão localizada do alumínio e suas ligas depende principalmente da diferença de potencial entre os precipitados presentes na superfície e a matriz de alumínio. Quanto mais intensa a atividade eletroquímica superficial em determinada região, maior será a suscetibilidade à corrosão localizada. Nas regiões de interface entre matriz e precipitados, o filme passivo de óxido de alumínio pode não estar presente ou apresentar falhas (SMIALOWSKA, 1992). Precipitados eletroquimicamente mais nobres em relação à matriz atuam como cátodo, enquanto que as inclusões na matriz ou a própria interface entre matriz e precipitado sofrem dissolução anódica (SMIALOWSKA, 1999).

Os elementos mais comumente encontrados como impurezas no alumínio não ligado ou comercialmente puro, série 1XXX, são o ferro (Fe) e silício (Si) em maior ou menor grau, dependendo do nível de pureza do material (HATCH, 1984; CAMPESTRINI, 2001a; REBOUL e BAROUX, 2011).

A solubilidade do silício no alumínio (solubilidade máxima: 1,65% em massa a 577 °C e 0,05% a 250 °C) é muito maior em relação ao ferro no alumínio (solubilidade máxima: 0,052% em massa a 655 °C) (PADILHA e PLAUT, 2003). Dessa forma, o silício em temperaturas próximas a 600 °C pode estar dissolvido na matriz de alumínio em composições aproximadas de até 1,65% em massa de Si (JACOBS, 1999; SOUZA *et al.*, 2011)

As impurezas ferro e silício formam precipitados catódicos em relação a matriz de alumínio. Estes elementos podem formar diversas fases intermetálicas (vide Tabela 2), devido à limitada solubilidade do ferro no alumínio (DAVIS, 2003; HATCH, 1984; MONDOLFO, 1976; RAGHAVAN, 2009). Estes precipitados apresentam diferentes tamanhos, morfologias e distribuição, prejudicando as propriedades protetoras da matriz. Isso ocorre principalmente quando se apresentam com tamanho grosseiro, morfologia alongada e concentrados nos contornos de grão (BROWN *et al.*, 1993; SHIMIZU *et al.*, 1998). Além disso, quando os precipitados estão presentes na superfície, o filme óxido de alumínio que protege o material contra a corrosão não se faz presente nessas regiões ou então é extremamente fino (HATCH, 1984).

3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

3.5.1 Condutividade elétrica

A condutividade elétrica (σ) é fortemente dependente da microestrutura dos metais, essa propriedade é muito sensível à concentração de defeitos puntiformes, especialmente átomos de soluto em solução sólida, isso porque a condutividade indica a facilidade com que um material é capaz de conduzir corrente elétrica. Deste modo, quanto maior a quantidade de barreiras, em especial, defeitos puntiformes que dificultam o movimento dos elétrons no reticulado, espalhando ou impedindo a movimentação dos elétrons, menor será a condutividade elétrica.

A condutividade elétrica está relacionada com a resistividade (ρ) pela equação (7) (PADILHA, 1997):

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (7)$$

A unidade de condutividade elétrica é mega siemens por metro (MS/m) no sistema internacional ou equivalente metro por ohm milímetro quadrado (m/ Ω .mm²). Porém, em alguns medidores de condutividade a leitura é realizada em unidade %IACS (*% of International Annealed Copper Standard*). Nesta escala, o cobre padrão recozido é proporcional a 100 %IACS, na temperatura de 20 °C (ZAPPI, 2014).

Em metais não magnéticos, as medidas de condutividade elétrica podem ser utilizadas para confirmar a presença de átomos de soluto em solução sólida (OLIVEIRA, 2009). De modo geral, para sistemas binários de alumínio, a condutividade diminui proporcionalmente com o aumento do teor de soluto (ROYSET e RYUM, 2005).

A resistividade elétrica de um monocristal puro e bem recozido é muito baixa devido à pequena quantidade de defeitos que espalham ou param os elétrons em movimento no reticulado sob a diferença de potencial externo. É importante ressaltar que, durante o processamento (deformação plástica, tratamento térmico, etc) de um material metálico, a variação da condutividade elétrica ocasionada pela variação da concentração de defeitos cristalinos lineares e bidimensionais (discordâncias, contornos de grão, contornos de macla, defeitos de empilhamento, etc) é muito menos

sensível que a variação ocasionada por defeitos puntiformes, tais como lacunas e átomos de soluto em solução sólida (OLIVEIRA, 2009).

A explicação para isto é que a variação da densidade de defeitos (número de defeitos por unidade de volume) puntiformes é em geral muito mais acentuada que a variação da densidade de defeitos lineares e bidimensionais. Isto faz com que as medidas de condutividade elétrica sejam extremamente sensíveis às variações de soluto em solução sólida. Em outras palavras, as medidas de condutividade elétrica são muito adequadas para acompanhar processos de precipitação e dissolução de precipitados.

A Figura 7 apresenta a variação da condutividade elétrica dos alumínio em função da pureza dos materiais estudados por Oliveira (2009), no estado “como recebido” e os valores em %IACS são apresentados na Tabela 3.

Figura 7 - Variação da condutividade elétrica dos alumínio em função da pureza dos materiais estudados por Oliveira (2009), no estado “como recebido”. OLIVEIRA (2009).

Tabela 3 - Valores de Condutividade elétrica para alumínio de pureza comercial (OLIVEIRA, 2009).

Alumínios estudados por Oliveira, 2009.	Condutividade elétrica (% IACS)
AA1199	63,50 ± 0,11
AA1070 DC	62,19 ± 0,12
AA1050 DC	61,83 ± 0,15
AA1100 DC	61,01 ± 0,21

Os resultados de condutividade elétrica obtidos por Oliveira (2009) comprovam experimentalmente que o nível de pureza do alumínio é inversamente proporcional ao percentual de átomos de soluto em solução sólida. A diminuição do grau de pureza do alumínio ocasionada pela presença de impurezas (Fe+Si em AA1070 e AA1050), ou pela adição de elementos de liga (Fe+Si+Cu em AA1100) possibilita que um maior percentual de átomos de soluto se encontre em solução sólida, causando assim a diminuição nos valores de condutividade elétrica observados na Tabela 3.

A Tabela 4 apresenta a solubilidade (% em massa) dos principais elementos de liga do alumínio, nos sistemas binários (MONDOLFO, 1976; POMEAR, 1989). Podemos observar que ferro possui solubilidade extremamente reduzida no alumínio. Portanto, praticamente todo ferro presente está na forma de precipitados intermetálicos nos aluminios de pureza comercial (AA1050, AA1070 e AA1100) e nas ligas de alumínio.

Elementos com alta solubilidade no alumínio comparados à solubilidade do ferro (Tabela 4, por exemplo: silício, cobre, manganês e zinco) quando presentes em baixas porcentagens estão dissolvidos na matriz de alumínio, ou seja, em solução sólida. No caso de ligas de alumínio, onde os elementos são adicionados a fim de alterar e melhorar determinadas propriedades do material, esses elementos podem estar tanto em solução sólida, quanto na forma de precipitados intermetálicos em condições acima da supersaturação.

Tabela 4 - Solubilidade (% massa) dos principais elementos de liga em alumínio, nos sistemas binários (MONDOLFO, 1976; POMEAR, 1989).

Soluto	Solubilidade máxima no estado sólido	Solubilidade em mais baixas temperaturas	Solubilidade à temperatura ambiente
Si	1,65 (577 °C)	0,05 (250 °C)	~ 0,0
Fe	0,05 (655 °C)	0,001 (400 °C)	~ 0,0
Cu	5,65 (548 °C)	0,2 (200 °C)	0,05
Mn	1,82 (658 °C)	0,36 (500 °C)	~ 0,0
Zn	70 (443 °C)	4,4 (100 °C)	2,5 (76 °C)

A variação na condutividade elétrica entre os alumínio estudados por Oliveira (2009) pode ser considerada baixa, quando comparados os valores de condutividade do alumínio contendo maior porcentagem de elementos de liga (AA1100) em relação ao alumínio de alta pureza (61,01 %IACS para AA1100 e 63,5 %IACS para AA1199). A autora relaciona a variação encontrada (<4%), aos baixos percentuais de silício e cobre no alumínio de pureza comercial, AA1100, pois os percentuais desses elementos estão abaixo dos limites de suas respectivas solubilidades em alumínio, não atingindo saturação máxima (Tabela 4). Entretanto, para o elemento ferro, o percentual nos alumínio estudados por Oliveira (2009) é superior ao limite de solubilidade, no entanto, como a solubilidade do ferro em alumínio é baixa (Tabela 4), o ferro atinge saturação máxima, ficando quase todo na forma partículas intermetálicas em ligas comerciais.

Resultados de condutividade elétrica obtidos por Souza (2012c) para ligas de alumínio AA4006 fabricadas pelos processos *DC* e *TRC* auxiliam a compreensão do comportamento da solubilidade sólida em função da temperatura, mais especificamente do silício em alumínio.

Na Tabela 5, são apresentados os valores de condutividade elétrica obtidos por Souza (2012c), em quatro condições: no estado “como recebido”, após 2 horas e 24 horas de tratamento térmico 400 °C; e após 2 h de tratamento térmico a 550 °C.

Tabela 5 - Valores de Condutividade elétrica em ligas de alumínio AA4006 *DC* e *TRC* (Souza, 2012c).

(% IACS)	“Como recebido”	2 horas 400 °C	24 horas 400 °C	2 horas 550 °C
AA4006 - DC	54,0 ± 0,1	58,0 ± 0,1	58,9 ± 0,1	52,2 ± 0,1
AA4006 - TRC	55,1 ± 0,1	57,9 ± 0,1	57,7 ± 0,1	51,6 ± 0,1

Foi observado por Souza (2012c), que a condutividade elétrica nas amostras tratadas termicamente a 550 °C foi consideravelmente inferior em relação às demais amostras, indicando que parte do Si presente nas ligas AA4006 foi dissolvido na matriz de alumínio. Amostras tratadas termicamente por intervalos de tempo suficientemente longos para difusão de soluto (400 °C, por 24 horas) apresentaram maior condutividade elétrica que as demais amostras (Tabela 5). Esse comportamento foi associado à saída de átomos de soluto (Si) durante o recozimento a 400 °C, já que

para ligas de alumínio AA4006, tanto a liga *DC* quanto a *TRC* os elementos Fe e Si se encontravam em condições de supersaturação.

Foi observada pelos autores que na temperatura de 550 °C (2 horas) ocorreu diminuição na condutividade elétrica devido à provável dissolução parcial de precipitados, causando aumento de soluto em solução sólida (SOUZA, 2012c). É importante ressaltar que além da difusão no volume durante o recozimento das ligas de alumínio (AA4006), a migração de contornos de alto ângulo também pode induzir a redistribuição de soluto na matriz por difusão ao longo do contorno de grão (FALLEIROS, 1972, SOUZA, 2012c).

Medidas de condutividade elétrica em alumínio e suas ligas auxiliam a compreensão do comportamento da solubilidade sólida em função da temperatura. Como a condutividade é uma propriedade sensível a variações da microestrutura de modo indireto é possível determinar a fração transformada em função do tempo de reação (*t*) (RIOS e PADILHA, 2007).

Em condições isotérmicas a fração transformada $f(t)$ pode ser expressa segundo a Equação 8 (ROYSET e RYUM, 2005):

$$f(t) = \frac{\frac{1}{\sigma_0} - \frac{1}{\sigma_{(t)}}}{\frac{1}{\sigma_0} - \frac{1}{\sigma_{(T)}}} \quad (8)$$

Onde σ_0 , $\sigma_{(t)}$ e $\sigma_{(T)}$ são, respectivamente, as condutividades das amostras no início, no tempo *t* e no equilíbrio para uma temperatura fixa de precipitação. Uma vez obtida a fração transformada para diversos tempos, é possível descrever a cinética das transformações de fases em condições isotérmicas utilizando a relação Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) apresentada pela Equação 9:

$$f(t) = 1 - \exp^{(-kt^n)} \quad (9)$$

Onde $f(t)$ é a fração transformada, enquanto *n* e *k* são os coeficientes de Avrami, constantes independentes do tempo. O coeficiente *n* está relacionado com o mecanismo de nucleação da precipitação. Em uma situação ideal, onde todas as partículas são nucleadas simultaneamente de maneira aleatória, o valor de *n* será

igual a $3/2$. Se a taxa de nucleação for constante durante a transformação o valor de n será igual a $5/2$ (CHRISTIAN, 1975).

Para verificar se a equação JMAK é aplicável para a reação de precipitação, os dados obtidos devem ser lançados em gráfico de forma linearizada em função do logaritmo do tempo ($\log t$). Caso essa relação for válida, os dados devem obedecer a uma reta, onde a inclinação da reta (ou coeficiente angular da reta) é o coeficiente de Avrami, n (ROYSET e RYUM, 2005, RIOS e PADILHA, 2007).

3.5.2 Dureza Brinell

A dureza é uma das técnicas mais utilizadas em análise microestrutural devido à facilidade e rapidez de realização de medidas. Ensaio de Dureza Brinell realizados por SOUZA et al. (2012a) em diferentes faces ou superfícies (longitudinal, transversal e normal) em relação à direção de laminação (DL), não foram identificadas variações significativas nos valores de dureza em relação as diferentes faces, nem ao longo da espessura em ligas de alumínio AA4006 obtidas tanto por twin roll caster (TRC), quanto por direct chill (DC).

3.5.3 Difração de raios X

A difração de raios X é uma técnica muito utilizada na caracterização microestrutural dos materiais, permitindo a obtenção de diversas informações referentes ao material de interesse. Determinadas características são específicas de cada substância cristalina, como por exemplo, padrões de difração, planos cristalinos de difração, intensidades difratadas (normalizadas) e as distâncias interplanares. A comparação dessas características com cartas ou fichas previamente catalogadas que fornecem a posição ou ângulo de difração e a intensidade relativa aos picos de difração auxiliam na identificação das fases presentes em um material (CULLITY, 2001).

3.5.4 Estereologia quantitativa

Como diversas propriedades dos materiais são dependentes de suas microestruturas, a determinação de parâmetros que quantifiquem de alguma maneira essas microestruturas se faz necessária. A quantificação da quantidade das fases presentes em uma microestrutura é geralmente dada pela sua fração volumétrica (V_v), enquanto que o diâmetro médio ($2r$) é utilizado para quantificar o tamanho (PADILHA,1997).

As equações 10 e 11 fornecem as relações para os cálculos dos parâmetros em três dimensões, utilizando valores medidos em duas dimensões. Essas equações foram deduzidas para distribuições ao acaso de esferas de mesmo raio.

$$V_v = A_A = L_L = P_P \quad (10)$$

$$r = \frac{3(V_v)}{4(N_L)} = \frac{2(N_L)}{\pi(N_A)} \quad (11)$$

A fração volumétrica (V_v) pode ser obtida utilizando o método da contagem de pontos P_p , análise linear (L_L) ou análise de área (A_A), devido a equivalência apresenta na Equação 10. Os parâmetros apresentados na Equação 11 são dados definidos por, N_L é o número de partículas por unidade de linha teste e N_A equivale ao número de partículas por unidade de área teste (PADILHA,1997).

A contagem de pontos é o método mais utilizado em quantificação de microestruturas, pois comparado com os outros, pode ser obtido mais facilmente, quando efetuado manualmente. Esse método é normatizado pela ASTM E562 (PADILHA e AMBROZIO, 1985, PADILHA,1997).

Vale lembrar que em microestruturas contendo dispersão de partículas, caso dos precipitados em ligas de alumínio, a determinação da fração volumétrica pode ser obtida de maneira simples. Entretanto a determinação do tamanho médio das partículas é um problema mais complexo. Nesse caso é necessária a criação de hipóteses simplificadoras fortes, por exemplo, uma distribuição ao acaso de esferas todas de mesmo raio (RIOS e PADILHA, 2007).

Estudos realizados por Cavanaugh et al. (2009) correlacionam os parâmetros determinados por esterologia quantitativa, diâmetro médio (tamanho) e número de partículas por unidade de área (N_A) dos diversos tipos de precipitados predominantes na liga de alumínio AA7075-T651 ($MgZn_2$, Al_7Cu_2Fe , Al_3Fe Mg_2Si e Al_2CuMg) com o comportamento eletroquímico (anódico ou catódico) de cada tipo de intermetálico em relação a matriz de alumínio.

3.6 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS NO ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO

Técnicas eletroquímicas são aplicadas com o objetivo de investigar os mecanismos e a cinética de corrosão de um sistema. Os métodos eletroquímicos podem ser divididos em técnicas de corrente contínua (d.c.) e de corrente alternada (a.c.) (WOLYNEC, 2003). Em meios de baixa condutividade (10 mM de NaCl), as técnicas d.c. apresentam o inconveniente da queda ôhmica elevada devido à resistência da solução, o que pode introduzir erros significativos aos resultados (Queiroz, 2008).

A utilização de técnicas a.c. permite a identificação da resistência da solução e, portanto, possibilita a detecção de sua contribuição na resposta. Outra limitação das técnicas d.c. é que as altas polarizações requeridas para obter informação cinética completa alteram irreversivelmente a superfície do eletrodo, impossibilitando o monitoramento contínuo do mesmo. As técnicas d.c. também não permitem a identificação de propriedades que não envolvam a transferência de carga, como por exemplo, a capacitância da dupla camada elétrica.

3.6.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) é uma técnica cada vez mais aplicada em diversos estudos de corrosão por possibilitar a separação de vários processos que ocorrem com cinéticas diferentes (MANSFELD e SHIH, 1988). Essa técnica tem sido amplamente utilizada, juntamente com análises de superfície na investigação de propriedades protetoras de metais, especificamente para alumínio e

suas ligas (BONORA *et al.*, 1996; CAMPESTRINI *et al.*, 2001b; DOMINGUES *et al.*, 2003; de SOUZA *et al.*, 2010; de SOUZA *et al.*, 2011; REIS *et al.*, 2006, SUEGAMA *et al.*, 2010).

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) é uma excelente ferramenta de análise de superfícies, interfaces e substratos metálicos (BONORA *et al.*, 1996). Essa técnica possibilita a obtenção de informações sobre o processo de corrosão, adsorção de espécies, processos de difusão, e propriedades de revestimentos, bem como defeitos e propriedade barreira dos filmes passivos.

É possível analisar por meio dos resultados experimentais de EIE as características do sistema estudado, como propriedades da interface, utilizando modelos de circuito elétrico equivalente (CEE), compostos por elementos passivos, (resistências, capacitores e indutores) para ajuste dos dados de impedância, os quais devem estar associados fisicamente às propriedades características do sistema eletroquímico em estudo (BONORA *et al.*, 1996).

Embora o indutor seja um dos elementos de um circuito, normalmente ele não é considerado em abordagens eletroquímicas. Isso porque, a base do funcionamento de indutor implica no armazenamento energia em um campo magnético, o que não possui qualquer analogia ou equivalência com processos eletroquímicos interfaciais (FERNANDES, 2000).

Em estudos que envolvem sistemas de alumínio e suas ligas, a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica é uma importante ferramenta de análise e identificação das propriedades anti-corrosivas de revestimentos de proteção, bem como do filme de óxido-hidróxido passivo formado na superfície (BESSONE *et al.*, 1992).

Pelo meio de ajustes dos resultados experimentais de EIE utilizando circuitos elétricos equivalentes, é possível obter diferentes tipos de informação sobre fenômenos de interface do sistema de estudo. Contudo, o circuito proposto para o ajuste dos dados deve conter o menor número de componentes possíveis dentro de um erro aceitável.

Em muitos casos é utilizado o elemento de fase constante (CPE = Constant Phase Element) em um CEE, considerando que em um sistema eletroquímico o comportamento do ajuste para um capacitor não corresponde a um capacitor ideal (puro). Esse artifício é frequentemente utilizado com o objetivo de compensar a não

homogeneidade do sistema. A impedância do CPE é representada pela Equação 12, onde o expoente está associado com a distribuição de corrente que não é uniforme, devido a heterogeneidades na superfície do metal analisado (ASM, 2003, ASSIS, 2006; FERNANDES, 2000; LASIA, 1999).

$$Z_{CPE} = \left(\frac{1}{Y_0} \right) (j\omega)^{-\alpha} \quad (12)$$

Na equação (12), ($Y_0 = 1/C$) e α são as constantes do CPE e representam, respectivamente, as características superficiais das espécies eletroativas independentes e a distribuição não uniforme de corrente, devido às heterogeneidades superficiais (MATINI e MULLER, 2000); j é um número complexo que equivale $\sqrt{-1}$ e ω é a frequência angular ($\omega = 2\pi f$, sendo f a frequência em Hz).

O expoente α pode variar entre 1 e -1. Quando $\alpha = 1$, $Y_0 = C$, o CPE é representado por um capacitor puro (ideal). Se $\alpha = 0$, o CPE se torna um resistor puro e se $\alpha = -1$, o CPE se comporta como um indutor, pois as impedâncias de um capacitor, de um resistor e de um indutor são dadas pelas equações (13), (14) e (15), respectivamente por Z_C , Z_R e Z_L (FERNANDES, 2000):

$$Z_C = \left(\frac{1}{j\omega C} \right) \quad (13)$$

$$Z_R = (R) \quad (14)$$

$$Z_L = (j\omega L) \quad (15)$$

Na literatura, vários CEE são propostos para explicar as características físicas da superfície de alumínio e suas ligas, e alguns destes circuitos estão representados na Figura 8.

Figura 8 - Circuitos elétricos equivalentes propostos para caracterizar a camada passiva e fenômenos interfaciais em alumínio e suas ligas.

Fonte : (a) QUEIROZ *et al.*, 2008; (b) ARMSTRONG e EDMONDSON, 1973; (c) OKEOMA *et al.*, 2014

O circuito elétrico equivalente da Figura 8a foi utilizado por Queiroz *et al.* (2008) para alumínio AA2024-T3. O circuito equivalente proposto contém três constantes de tempo, onde a primeira constante de tempo (par R_{ox}/CPE_{ox}), em altas frequências (AF), representa a resposta dos defeitos na camada de óxido-hidróxido devido à grande quantidade de intermetálicos presentes na liga de alumínio AA2024-T3. A segunda constante, em médias frequências (MF), (par R_{ct}/C_{dl}), é atribuída às reações de transferência de carga que ocorrem na interface da matriz. Finalmente, a terceira constante em baixas frequências (BF) (R_{cor}/C_{cor}) foi associada ao fenômeno de corrosão na matriz da liga, principalmente ao redor dos intermetálicos.

A Figura 8b apresenta o circuito proposto Armstrong e Edmondson (1973) e utilizado por Bessone *et al.* (1983) para ajustar os dados experimentais de impedância em camadas passivas de óxido-hidróxido de alumínio (99,99% Al), em solução eletrolítica 0,16 M de NH_4 -tartarato. Em outro trabalho do mesmo grupo (BESSONE *et al.*, 1992) também em amostras de alumínio de alta pureza (com 99,99% Al) foram utilizados diferentes tipos de eletrólitos (0,5 M de NaCl, 0,5 M de Na_2SO_4 , 0,16 M de NH_4 -tartarato) no estudo da camada óxido-hidróxido.

Cabot *et al.* (1995), utilizando o circuito proposto por Armstrong e Edmondson (1973), mostrado na Figura 8b, ajustaram os dados de EIE obtidos para uma liga de alumínio, zinco e magnésio (Al-Zn-Mg, 5,00% Zn, 1,66% Mg, 0,23% Cu e 0,053% Nb) em solução 0,1 M de NaCl. No CEE da Figura 8b, R_1 é associada à resistência do eletrólito, R_2 à resistência da solução dentro de um “caminho facilitado”, por defeitos do filme óxido-hidróxido, que é acessado conforme o crescimento dos pites, L

representa os processos de adsorção de íons cloreto (Cl^-) e R_3 a resistência a transferência de carga. A origem das alterações no comportamento do filme passivo em relação ao eletrólito de ensaio ainda não foi totalmente esclarecida. Nesse sentido é compreensiva a falta de consenso encontrada na literatura, em relação às interpretações associadas às diferentes constantes de tempo obtidas nos resultados de ensaios de impedância.

Visto que existem várias propostas na literatura para explicar o arco capacitivo que se observa na região de alta frequência, nos diagramas de EIE para alumínio e suas ligas, Brett *et al.* (1992) relacionam este arco às reações que envolvem a formação da camada de óxido. Os autores sugerem que o alumínio presente na interface metal//óxido é oxidado a Al^+ , e que posteriormente passa a Al^{3+} , na interface solução//óxido, acompanhado pela formação de O^{2-} ou OH^- .

Bessone *et al.*, (1992) também associaram o arco capacitivo observado na região de alta frequência às propriedades dielétricas e a espessura da camada barreira do filme óxido passivo na superfície do alumínio de alta pureza. Alguns autores (FRERS *et al.*, 1990; LENDENRINK *et al.*, 1993) relacionam esse arco a processos de transporte através da camada de óxido de alumínio, enquanto que outros (de WIT e LENDERINK, 1996) ao carregamento da dupla camada em paralelo com a transferência de carga, ou a ambos os processos, gerando a sobreposição dos arcos capacitivos.

Segundo a literatura arcos indutivos são relacionados a sistemas variados e em diferentes condições experimentais, como por exemplo, a inibição da dissolução metálica numa região de transição ativo-passivo (EPELBOIN *et al.*, 1975), a existência de espécies adsorvidas à superfície do metal (BECHET *et al.*, 1977; DAWSON e FERREIRA, 1986; FRANCESCHETTI e MacDONALD, 1977) ou ainda a formação de um depósito não passivante de produtos de corrosão (FERNANDES, 2000). Na realidade, a origem desse fenômeno ainda não é totalmente esclarecida. Este tipo de comportamento tem sido frequentemente observado para alumínio e suas ligas e reportado em diversos trabalhos publicados (AL-KHARAFI e BADAWI, 1995; AOKI *et al.*, 2001; ARMSTRONG e EDMONDSON, 1973; BESSONE *et al.*, 1983 e 1992; CABOT *et al.*, 1995; de WIT e LENDERINK, 1996; OKEOMA *et al.*, 2014; SAYED *et al.*, 2002).

Em geral o fenômeno que origina o arco indutivo nos diagramas de impedância é atribuído à relaxação de intermediários adsorvidos (AOKI *et al.*, 2001, WANG *et al.*, 2009), como ânions sulfato, cloreto, tartarato ou citrato, dependendo da solução eletrolítica utilizada e também aos íons oxigênio adsorvidos na superfície do eletrodo (AOKI *et al.*, 2001, BESSONE *et al.*, 1992). A literatura (REIS *et al.*, 2006) também sugere que a formação do arco indutivo em médias e baixas frequências pode estar associada à competição de íons sulfato pela superfície do alumínio, bem como ao intenso ataque localizado, particularmente nas regiões de vizinhança entre os precipitados e a matriz, pelo efeito de micropilhas galvânicas.

Mansfeld e Fernandes (1993) atribuem o comportamento indutivo ao intenso aumento da corrosão localizada devido ao sistema não ter atingido a linearidade em intervalos curtos de imersão, em solução de cloreto de sódio. Outros autores (de Wit *et al.*, 1979) sugerem também que a constante de tempo indutiva é um resultado do rearranjo das cargas na interface metal//óxido.

Ensaio de impedância realizados por Burstein e Cinderey (1991) e Burstein e Liu (1994) visando estudar a repassivação da camada passiva em alumínio propositalmente danificada por uma guilhotina, não mostraram a presença de arco indutivo, sugerindo que esse tipo de constante de tempo está fortemente relacionado com a existência de um filme passivo na superfície de alumínio (de WIT e LENDERINK, 1996).

Outra característica relevante são os diferentes tipos de comportamento do filme passivo, indicados nas respostas de impedância em diferentes soluções de ensaio. Arcos indutivos não foram observados em alguns eletrólitos como sulfato de potássio, nitrato de sódio, ou ácido nítrico. Segundo os autores, isso pode ser devido à influência específica da adsorção de íons da solução de ensaio, em particular ânion incorporado nas lacunas da camada porosa do alumínio (de WIT e LENDERINK, 1996).

De acordo com de Souza *et al.* (2011) o arco indutivo observado nos diagramas EIE em solução de sulfato de sódio está relacionado com a adsorção de íons sulfato na superfície da liga AA7475-T3. Esta hipótese foi embasada a partir da comparação dos resultados EIE obtidos em solução 0,6 mol.L⁻¹ de cloreto de sódio, que não apresentaram arco indutivo em baixas frequências, porém a corrosão por pites foi observada na superfície da liga de alumínio AA7475-T3.

No CEE da Figura 8b, os autores (de SOUZA *et al.* 2011) atribuíram a constante de tempo, par resistor/capacitor (R/CPE), aos processos de transferência de carga através filme de óxido de alumínio (R_{ct}) e a capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}), provavelmente em série com a capacitância do filme de óxido (C_{ox}) e, a outra constante representada pelo par resistor/indutor (R/L), com a relaxação de espécies adsorvidas, principalmente íons sulfato e oxigênio no substrato metálico exposto abaixo dos defeitos do filme de óxido de alumínio (de SOUZA *et al.* 2011).

O circuito elétrico equivalente proposto Armstrong e Edmondson (1973) e utilizado por Bessone *et al.* (1983) consiste de um capacitor (C) em paralelo com duas resistências (R_1 e R_2) e um indutor (L) em paralelo com a segunda resistência (R_2). O mesmo circuito também foi utilizado por de Souza *et al.*, (2011), sendo que o capacitor foi substituído por um elemento de fase constante (CPE).

Okeoma *et al.*, (2012 e 2014) em estudos realizados em ligas de alumínio AA8011 (composição das ligas, em 2012: Si- 0.22; Fe- 0.57 e em 2014: Si- 0.24; Fe - 0.98) em solução 0,1 Mol.L⁻¹ de H₂SO₄ ajustaram os resultados de obtidos por EIE com uma variação do circuito elétrico equivalente proposto Armstrong e Edmondson (1973), onde os componentes estão associados em paralelo e apenas o indutor (L) está em série com a resistência (R_L) (Figura 8c). Os autores atribuem o arco capacitivo aos processos de transferência de carga associados a dupla camada capacitiva na interface metal//solução, enquanto que o arco indutivo foi relacionado aos produtos intermediários, resultantes do processo de corrosão.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados e as técnicas usadas para caracterização microestrutural desses materiais, bem como os métodos experimentais e as técnicas eletroquímicas utilizadas.

4.1 MATERIAIS

Nesse estudo foram utilizados os seguintes materiais:

1. Liga de alumínio AA4006
2. Alumínio comercialmente puro AA1050
3. Alumínio de alta pureza AA1199

O alumínio comercialmente puro AA1050 e as ligas de alumínio AA4006 obtidos por dois processos de fabricação distintos, Direct Chill (DC) e Twin Roll Caster (TRC) foram recebidos na forma de chapas com dimensões aproximadas de uma folha de papel A4, com espessura de 8 mm para o DC e de 6 mm para os TRC.

O alumínio de alta pureza AA1199 (99,995 % Al) foi recebido na forma de bloco, no estado “bruto de fundição”, e cortado em tiras de dimensão 20 mm, 100 mm de comprimento e 8 mm de espessura.

O alumínio comercialmente puro AA1050 e a liga de alumínio AA4006, ambas produzidas por DC, e por TRC, foram fornecidas pela Votorantim Metais - Companhia Brasileira do Alumínio (CBA), enquanto o alumínio de alta pureza AA1199, produzido em laboratório, foi cedido pela *Aluminium Company of America* - Alcoa (99,995% Al).

A escolha desses materiais teve como objetivo comparar a liga de alumínio AA4006 com o alumínio comercialmente puro AA1050 e o alumínio alta pureza (AA1199) como base de referência.

As amostras de todos os materiais foram cortadas com as dimensões 2,0 cm x 2,0 cm e espessura variável, dependendo do material. Essas amostras foram usadas nos ensaios de caracterização microestrutural e nos ensaios eletroquímicos.

As composições químicas nominais dos materiais, alumínio de alta pureza AA1199, alumínio comercialmente puro AA1050 e liga de alumínio AA4006 são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Composição de alumínio de alta pureza AA1199, alumínio “não ligado” AA1050 e liga de alumínio AA4006.

Elemento	Composição química em % em massa		
	AA1199	AA1050	AA4006
Si	0,006	≤ 0,25	0,8 - 1,2
Fe	0,006	≤ 0,40	0,50 - 0,80
Cu	0,006	≤ 0,05	≤ 0,10
Mn	0,002	≤ 0,05	≤ 0,03
Mg	0,006	≤ 0,05	≤ 0,01
Cr	-	-	≤ 0,20
Ni	-	-	-
Zn	0,006	≤ 0,05	≤ 0,05
Ti	0,002	≤ 0,03	-
Ga	0,005	-	-
V	0,005	≤ 0,05	-
*Outros	-	-	-
**Outros (Cada)	0,002	≤ 0,03	≤ 0,15
**Outros (Total)	-	-	≤ 0,15
Al (mínimo)	99,99	99,50	97,4 – 98,7

* Outros elementos especificados ** Outros elementos não especificados

(a) 0,0008 máximo de Be apenas para eletrodos de solda e fios de metais de adição (solda)

Fonte: DAVIS, 1990.

4.2 MÉTODOS

Neste item são apresentados os procedimentos de preparação das amostras da condição “como recebida” até a condição de realização dos ensaios, bem como as principais técnicas de caracterização microestrutural e análises eletroquímicas.

4.2.1 Preparação das amostras

Amostras das ligas de alumínio AA4006, do alumínio comercialmente puro AA1050 e do alumínio de alta pureza AA1199, na condição “como recebido”, foram lixadas com lixas de carboneto de silício (SiC) de 400#, 600#, 1200#, 2000# e 2500# e enxaguadas com água deionizada. Após este procedimento a limpeza foi feita em ultrassom com água deionizada por 5 minutos. Posteriormente as amostras foram polidas com suspensão de diamante de 3 e 1 μm . O mesmo procedimento de limpeza em ultrassom foi aplicado na mudança de polimento com suspensão de diamante 3 μm para 1 μm . As amostras polidas foram submetidas aos ensaios de caracterização microestrutural da superfície e aos ensaios eletroquímicos.

Para liga de alumínio AA4006 TRC, os testes eletroquímicos e de caracterização microestrutural foram realizadas em duas posições diferentes da chapa bruta de fundição: superfície e centro. Essas amostras foram preparadas por meio de fresagem e a Figura 9 representa esquematicamente as regiões da superfície e do centro.

Figura 9 - Ilustração esquemática das amostras ensaiadas na superfície e centro da chapa das ligas de alumínio.

4.2.2 Caracterização microestrutural

A caracterização microestrutural foi realizada por meio de medidas de condutividade elétrica, ensaios de dureza Brinell, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, estereologia quantitativa, difração de raios-X e análises químicas semi-quantitativas realizadas por espectroscopia de energia dispersiva EDS.

4.2.2.1 Condutividade elétrica

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas no equipamento DC-11M Zappi, localizado na Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT).

Na Tabela 7 é apresentado o valor mínimo de espessura exigido para diferentes metais, com destaque para alumínio, garantindo assim a precisão das medidas de condutividade elétrica realizadas no condutivímetro DC-11M Zappi.

Tabela 7 - Relação das espessuras mínimas para medidas de condutividade (ZAPPI, 2014).

Metal	Condutividade (% IACS)	Espessura mínima
Cobre	65 – 100	1,0 mm
Alumínio	45 – 65	1,2 mm
Ligas: Latão, Bronze	20 – 45	1,8 mm
Chumbo, Estanho	5 – 20	3,0 mm

As amostras avaliadas tinham dimensão 20 x 20 mm e espessura de 6 mm para ligas *TRC* (AA1050 e AA4006) e 8 mm para ligas *DC* (AA1050 e 4006). A espessura das amostras do alumínio de alta pureza (AA1199) foi 5 mm. Para cada amostra foram realizadas dez medidas de condutividade elétrica em diferentes regiões, medições na face superior e na face inferior da chapa. A partir dessas medidas, foi obtida a média dos valores da condutividade em cada amostra.

As superfícies das amostras avaliadas eram planas, não sendo necessário acabamento superficial para realização das medidas. As medidas foram realizadas em 7 condições distintas nas amostras de alumínio e ligas de alumínio, apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Condições das amostras utilizadas nas medidas de condutividade elétrica.

Alumínio de alta pureza:	Amostras das ligas no estado como recebido:	
(1) AA1199 - encruado	(3) AA1050 - DC	(5) AA4006 - DC
(2) AA1199 - recozido	(4) AA1050 - TRC	(6)- <u>Superfície</u> } AA4006-TRC
		(7)- <u>Centro</u>

As medidas de condutividade elétrica no alumínio de alta pureza AA1199 foram realizadas em duas condições, estado encruado (50% de redução em laminação) e estado recozido (após tratamento térmico de 1 hora a 250 °C). As medidas de condutividade elétrica em amostras da liga alumínio AA4006 TRC também foram realizadas no centro da chapa, assim como nas faces superior e inferior após tratamentos térmicos isócronos e isotérmicos.

O padrão de calibração utilizado foi o padrão de liga de alumínio com condutividade 59,4 %IACS fornecido pela empresa Zappi Tecnologia juntamente com o medidor de condutividade DC-11M.

O cálculo do erro total nas medidas de condutividade elétrica foi realizado considerando o erro estatístico e o erro experimental do equipamento de medida, utilizando a Equação 16:

$$E_{total} = \sqrt{E_{est}^2 + E_{exp}^2} \quad (16)$$

Onde, $E_{est} = \sigma$ (desvio padrão) é o erro estatístico e $E_{exp} = 0,01 \cdot \bar{m}$ (precisão 1%, fornecido no manual do fabricante que foi multiplicado pela média das medidas de condutividade realizadas nos equipamentos) é o erro experimental.

4.2.2.2 Dureza Brinell – MO

Amostras do alumínio de alta pureza A1199 em duas condições, estado encruado (50% de redução em laminação) e estado recozido (após tratamento térmico de 1 hora a 250 °C) e amostras da liga de alumínio AA4006 nas condições, “como recebidas” e tratadas termicamente (a 300 °C e a 550 °C) foram submetidas ao ensaio de dureza Brinell. Esse ensaio consiste em comprimir lentamente uma esfera de aço, de diâmetro D , sobre a superfície plana, polida e limpa de um metal usando uma carga Q durante um intervalo de tempo, t . Essa compressão provoca uma impressão permanente no metal com formato de calota esférica, cujo diâmetro d foi medido por intermédio de uma lupa graduada, utilizando o software Axio Vision LE-Zeiss, após a carga ser removida. O valor d foi tomado como a média de duas leituras feitas a 90° uma da outra.

A dureza Brinell é definida, $[N/mm^2]$ ou $[Kgf/mm^2]$ como o quociente entre a carga aplicada, Q , pela área de contato (área superficial), S_c , a qual é relacionada com os valores D e d , conforme a expressão dada pela Equação 17:

$$HB = \frac{Q}{S_c} = \frac{Q}{\pi D p} = \frac{2Q}{\pi D (D - \sqrt{D^2 - d^2})} \quad (17)$$

Onde, p é a profundidade da impressão (SOUZA, 1982). Para materiais moles a razão $Q/D^2 = 5$ deve ser considerada.

As medidas de dureza Brinell foram realizadas com uma esfera de aço de 2,5 mm de diâmetro, carga de 31,25 Kg e o intervalo de tempo de impressão de 30 segundos. Os resultados apresentados são a média de cinco impressões em cada condição analisada. As medidas de dureza foram realizadas no durômetro instalado na Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT).

4.2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Amostras da liga de alumínio AA4006 (DC e TRC), do alumínio comercialmente puro AA1050 (DC e TRC) e do alumínio de alta pureza AA1199 nas condições “como recebida”, antes e após os ensaios eletroquímicos foram observados por microscopia eletrônica de varredura. As micrografias foram obtidas em microscópios eletrônicos de varredura, FEG FEI Quanta 650 do Laboratório Nacional de Nanotecnologia – LNNano/CNPEM, Campinas-SP, e nos microscópios, MEV FEI Quanta 600 pertencente ao Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT e MEV Inspect 50 do Laboratório de Microscopia Eletrônica e Força Atômica – Labmicro dos Departamentos de Engenharia Minas e de Petróleo e Engenharia Metalúrgica de Materiais, respectivamente, localizados na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP.

4.2.2.4 Estereologia quantitativa (Metalografia quantitativa)

Para quantificar a quantidade e o tamanho dos precipitados, ou seja, a fração volumétrica (V_v) e raio médio (r) dos precipitados encontrados nas ligas de alumínio AA4006 (DC e TRC) e nos alumínios AA1050 (DC e TRC), foi utilizado o método da contagem de pontos ASTM E562 (PADILHA e AMBROZIO, 1985, PADILHA, 1997). A

contagem foi realizada manualmente e com o auxílio do programa *IMAGE J* usando o cálculo da fração de área (A_A). Ambos os métodos utilizados são descritos a seguir:

- Contagem de pontos manual: A micrografia foi dividida em quatro quadrantes, e para cada quadrante foi colocada uma grade com 484 pontos (grade: 22 x 22 linhas, com 130 mm de comprimento para cada linha). Esse método foi usado apenas na liga AA4006 TRC (regiões da superfície e centro da chapa).
- Contagem utilizando programa *IMAGE J*: O uso do programa *IMAGE J* possibilitou estimar a fração de área (A_A) nas micrografias de todos os materiais estudados, como consequência, a comparação dos valores obtidos manualmente para a fração volumétrica e raio médio das partículas nas ligas 4006 TRC.

O método da contagem manual para o alumínio comercialmente puro AA1050 (DC e TRC) não foi realizado devido a dificuldade da contagem em função ao tipo de distribuição refinada apresentada nas amostras.

4.2.2.5 Difração de raios X

Amostras de alumínio comercialmente puro AA1050-TRC e da liga de alumínio AA4006-TRC ambas na região do centro da chapa foram submetidas a análise por difração de raios X.

As análises de difração de raios X foram realizadas no difratômetro PANalytical, X' PERT, instalado no Laboratório de Caracterização Tecnológica, localizado no Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

As condições de ensaio de caracterização por difração de raios X foram, passo angular de $0,02^\circ$, tempo de contagem de 50 minutos e com tubo de Cobre, radiação de Cu-K α ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ e potência de 2,2 kW - foco fino longo). Configuração vertical θ - θ e θ - 2θ , com detector X'Celerator sensível à posição (comodato PANalytical).

4.2.3 Ensaios Eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em um Potenciostato/Galvanostato ZRA, PCI4 Gamry Instruments. Todos os ensaios foram obtidos utilizando uma célula eletroquímica com capacidade de 200 mL de solução e um arranjo experimental de três eletrodos. Foi usado um fio de platina como contra eletrodo, um eletrodo de referência de sulfato mercurioso (ESM) e as amostras de alumínio ou liga de alumínio como eletrodo de trabalho, com área de exposição de 1 cm², para todas as condições.

Como eletrólito de ensaio foi usada solução de sulfato de sódio (Na₂SO₄) 0,5 M naturalmente aerada, à temperatura ambiente, com pH ajustado em 4,0 através de uma solução tampão de biftalato de potássio (C₈H₅O₄K) e hidróxido de sódio (NaOH). O pH da solução de ensaio foi ajustado em 4,0 pois esse valor de pH se localiza o limiar de estabilidade do filme passivo, conforme ilustra o diagrama simplificado de Pourbaix mostrado na Figura 6. A solução de ensaio (0,5 Mol.L⁻¹ de Na₂SO₄, pH = 4) também foi utilizada com 600ppm de cloreto de sódio (NaCl) como contaminante, tornando a solução mais apropriada para a identificação dos fenômenos de corrosão.

Os ensaios eletroquímicos foram divididos em duas etapas, primeiramente avaliou-se a resistência à corrosão da superfície e do centro da chapa na liga AA4006 TRC, em seguida foi incluído o alumínio comercialmente puro AA1050 TRC (superfície) como referência na comparação dos ensaios de polarização anódica. Por último foi realizada a comparação do tipo de lingotamento, semi-contínuo e contínuo (DC e TRC) da liga AA4006, na região da superfície das amostras.

4.2.3.1 Medidas de potencial a circuito

Medidas de potencial a circuito aberto em função do tempo (PCA) foram realizadas desde os períodos iniciais de imersão, sendo utilizadas também para avaliar a estabilidade do potencial, necessária para a validação dos resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica. As amostras avaliadas tiveram seus potenciais monitorados por 24 h, para determinação do tempo necessário para estabilização do potencial e realização das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

4.2.3.2 Ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados no potencial de circuito aberto (PCA), na faixa de 100 KHz a 10 mHz, com uma amplitude de perturbação de 10 mV e taxa de aquisição de 10 pontos por década. Os resultados obtidos foram ajustados utilizando circuitos elétricos equivalentes (CEE) e o software *Zview 2*.

4.2.3.3 Polarização potenciodinâmica

As curvas de polarização potenciodinâmica anódica foram obtidas desde o PCA até 1,5 V_{ESM}, ou até a quebra do potencial (potencial de pite), com velocidade de varredura de 1 mV/s. Nesta parte dos experimentos, a solução de ensaio foi contaminada com íons cloreto pela adição de 600 ppm cloreto de sódio (NaCl), o que permitiu avaliar a resistência dos materiais em relação à resistência à corrosão localizada.

Para amostras da liga AA4006 TRC os ensaios foram realizados na superfície e no centro da chapa ($\frac{1}{2}$ espessura), enquanto que para liga AA4006 DC e o alumínio AA1050 TRC, realizou-se apenas ensaios de polarização potenciodinâmica na superfície. Cada condição foi repetida no mínimo três vezes para verificar a reprodutibilidade dos ensaios eletroquímicos.

4.2.4 Fluxogramas das atividades experimentais

Os fluxogramas das atividades experimentais realizadas nesse estudo são apresentados na Figura 10. Os ensaios experimentais realizados em cada condição de cada material avaliado foram divididos em duas partes: a) caracterização microestrutural e b) ensaios de resistência à corrosão utilizando técnicas eletroquímicas.

A) Caracterização Microestrutural:

B) Ensaios Eletroquímicos:

Figura 10 - Fluxogramas representativos das etapas experimentais realizadas nesse estudo, (a) Caracterização microestrutural e (b) Ensaios eletroquímicos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise química das amostras de alumínio, apresentada na Tabela 9, foi realizada por espectrometria de emissão óptica com fonte de centelha (*Spark-AES*), no equipamento (marca, ARL/modelo, 3460) localizado na fábrica da Votorantim Metais, no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Produtos, Tecnologia e Processos da Companhia Brasileira de Alumínio – CBA.

Tabela 9 - Análises químicas (% em massa) da liga de alumínio AA4006 e do alumínio comercialmente puro AA1050, DC e TRC. Resultados obtidos por espectrometria de emissão óptica com fonte de centelha (*Spark-AES*).

<i>Elem</i>	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	V	Al	Outros
4006 (TRC)	1,100	0,700	0,020	0,020	-	0,010	-	0,020	0,010	98,13	0,03
4006 (DC)	1,089	0,630	-	-	0,001	0,002	0,006	0,013	0,006	98,27	*Ca- 0,0001 *B - 0,002
1050 (TRC)	0,110	0,281	0,003	0,003	0,004	0,002	0,008	0,019	0,005	99,59	*B - 0,002
1050 (DC)	0,111	0,416	0,002	0,003	0,001	0,002	0,005	0,008	0,007	99,47	*Ca- 0,0001
1199	0,002	0,001	-	0,005	-	-	-	-	-	99,995	

Obs: AA 4006 (DC) placa: Fe + Si = 1,72 e Ti + V = 0,019;
 AA1050 (DC) placa: Fe + Si = 0,53 e Ti + V = 0,015;
 AA 4006 (TRC) caster: Fe + Si = 1,80 e Ti + V = 0,030;
 AA1050 (TRC) caster: Fe + Si = 0,39 e Ti + V = 0,024.

As composições químicas de todas as amostras estão dentro dos valores de nominais de referência apresentados na Tabela 6. Para as ligas AA4006 a soma dos valores dos elementos titânio e vanádio está abaixo do limite mínimo total exigido nos valores nominais de referência, Tabela 6.

5.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DOS MATERIAIS

A seguir são apresentados os resultados de caracterização microestrutural dos materiais pesquisados usando medidas de condutividade elétrica, ensaios de dureza Brinell, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, estereologia

quantitativa, difração de raios-X e análises químicas semi-quantitativas realizadas por espectroscopia de energia dispersiva EDS.

5.1.1 Condutividade elétrica

Inicialmente, estudou-se o efeito da redução de 50% em laminação e tratamentos térmicos na condutividade do alumínio de alta pureza AA1199. Em seguida avaliou-se a influência do tipo de lingotamento na condutividade elétrica de chapas da liga de alumínio AA4006 produzidas pelos processos industriais de lingotamento contínuo (Twin roll caster; TRC) e semicontínuo (Direct chill; DC), em comparação com alumínio de pureza comercial (AA1050). Posteriormente, foi estudado o efeito de tratamentos térmicos na condutividade elétrica de chapas da liga AA4006 produzidas pelo processo TRC.

A Tabela 10 apresenta os valores condutividade elétrica que foram obtidos para o alumínio de alta pureza AA1199 em duas condições: estado encruado (50% de redução em laminação) e recristalizado, após tratamento térmico a 250 °C por 1 hora.

Tabela 10 - Condutividade elétrica (% IACS) para alumínio de alta pureza AA1199, estado Encruado (50% de redução) e estado Recozido (Tratamento térmico a 250 °C por 1 hora).

Alumínio de alta pureza AA1199	Encruado	Recozido
Condutividade %IACS	64,1 ± 0,6	64,3 ± 0,6

Os valores de condutividade elétrica do alumínio de alta pureza AA1199 nas duas condições avaliadas, estado encruado e recozido, foram idênticos, considerando o erro experimental das medidas. Este resultado é importante, pois revela que a técnica de correntes parasitas utilizada para medir a condutividade elétrica mostrou-se insensível à quantidade de defeitos cristalinos introduzidos por deformação plástica, em um material praticamente isento de soluto. Portanto, as variações de condutividade que serão medidas nas ligas poderão ser atribuídas predominantemente às variações de soluto em solução sólida.

Em seguida foram determinadas as condutividades do alumínio AA1050 e da liga AA4006, obtidos pelos processos DC e TRC, na superfície das amostras (vide Tabela 11).

Tabela 11 - Condutividade elétrica (% IACS) para o alumínio AA1050 e as ligas de alumínio AA4006 no estado “como recebido”, fabricadas pelos processos DC e TRC.

Desig. AA	Ligas no estado “como recebido” AA1050 e AA4006:			
	1050 DC	1050 TRC	4006 DC	4006 TRC
Condutividade %IACS	61,0 ± 0,6	60,3 ± 0,6	53,1 ± 0,5	53,5 ± 0,5

Comparando os valores de condutividade elétrica de amostras fabricadas por diferentes processos, DC e TRC (Tabela 11), tanto para amostras de alumínio AA1050, como para as ligas AA4006, não se observou diferenças significativas, considerando o erro experimental. Comparativamente os valores de condutividade elétrica para o alumínio de alta pureza AA1199 (Tabela 10) e o alumínio AA1050 são maiores aos valores obtidos para as ligas AA4006. Nota-se que a condutividade elétrica diminui com o aumento da quantidade total de soluto. Em ordem decrescente de condutividade:

$$AA1099 > AA1050 \text{ DC} \approx AA1050 \text{ TRC} > AA4006 \text{ DC} \approx AA4006 \text{ TRC}.$$

Considerando apenas o erro estatístico na realização das medidas (desvio padrão), apenas para a liga de alumínio AA4006 TRC foi observada variação na condutividade elétrica em relação às superfícies inferior e superior da chapa. Portanto, para essa liga foram realizadas medidas de condutividade para duas superfícies, superior e inferior nos ensaios realizados com amostras tratadas termicamente.

As superfícies inferior e superior das amostras da liga de alumínio AA4006 TRC foram denominadas de face superior e face inferior respectivamente. A Tabela 12 apresenta os valores de condutividade para três regiões distintas das amostras da liga de alumínio AA4006 TRC, superfícies (face superior e face inferior) e centro da chapa.

Tabela 12 - Condutividade elétrica (% IACS) para alumínio AA4006 TRC no estado “como recebido”.

Desig. AA	AA 4006 TRC		
Condições:	face <u>superior</u>	face <u>inferior</u>	<u>centro</u>
Condutividade %IACS	53,3 ± 0,5	53,7 ± 0,5	50,9 ± 0,5

A análise dos resultados da Tabela 12 sugere uma menor quantidade de soluto em solução sólida (maior quantidade de precipitados) no centro da chapa do que na superfície. As diferenças de condutividade entre as duas superfícies também podem ser atribuídas às diferenças na velocidade de resfriamento e, portanto, nas diferentes concentrações de soluto em solução sólida e precipitada (SOUZA, 2012).

5.1.1.1 Condutividade elétrica para liga AA4006 TRC tratada termicamente:

Na Figura 11 são apresentadas curvas isócronas de condutividade elétrica para tratamentos térmicos com duração de 5 horas em função da variação da temperatura, em amostras da liga AA4006 TRC nas superfícies, face superior e face inferior.

Figura 11 - Curvas Isócronas de condutividade elétrica para tratamentos térmicos com duração de 5 horas em função da variação da temperatura, na liga de alumínio AA4006 TRC faces superior e inferior.

Após os tratamentos isócronos com duração de 5 horas (vide Figura 11), as duas faces (superior e inferior) da liga AA4006 TRC apresentaram o mesmo tipo de comportamento para condutividade elétrica em função da temperatura. No trecho

inicial, para temperaturas entre 20°C e 150°C, os valores de condutividade elétrica se mantiveram constantes e próximos dos valores das amostras na condição como recebida (~53,5 %IACS). No intervalo entre 150°C e 250°C, a condutividade aumenta e, em seguida, estabiliza em um patamar entre as temperaturas de 250°C e 350°C (~57,2 %IACS). A partir de 350°C, a condutividade elétrica começa a diminuir, atingindo a 600 °C o valor de 49,0 %IACS.

O aumento de condutividade, com relação à condição inicial, está associado à saída de soluto de solução sólida via precipitação, enquanto a queda de condutividade está relacionada ao aumento de soluto em solução sólida causado pela dissolução de precipitados (SOUZA, 2012). Portanto, embora a precipitação máxima tenha ocorrido por volta de 350°C, só a partir de 450°C começa a predominar a dissolução de compostos intermetálicos.

Os valores de condutividade obtidos para ambas as faces estão dentro erros experimentais, como pode ser observado nas barras de erro da Figura 11.

Para um estudo mais aprofundado da liga de alumínio AA4006 TRC, a partir da curva isócrona (Figura 11) foram escolhidos três valores de temperaturas para realização de tratamentos isotérmicos. A temperatura de 550 °C foi escolhida para o trecho de diminuição da condutividade, em que ocorre a solubilização ou a dissolução dos precipitados, enquanto as temperaturas de 250 e 300°C foram escolhidas para o trecho com as maiores condutividades, onde há a precipitação máxima na matriz.

Na Figura 12 são apresentadas curvas de condutividade elétrica em função do tempo tratamento térmico de solubilização a 550°C, para amostras da liga AA4006 TRC na superfície, faces superior e inferior da chapa, respectivamente.

Figura 12 – Curvas de condutividade elétrica em função do tempo de tratamento térmico de solubilização a 550°C, em amostras da liga AA4006 TRC nas faces, superior e inferior.

Observa-se na Figura 12 que para períodos relativamente curtos (1200 segundos = 20') de tratamento térmico a 550°C condutividade elétrica diminui rapidamente de 53,5 %IACS para 50,0%IACS e para tempos mais longos a tendência de diminuição ainda se mantém, porém, de modo extremamente lento atingindo um patamar após 18000 segundos (5 horas) em valores próximos a 49 %IACS. A análise das variações de condutividade da Figura 12 sugere que o processo de dissolução de partículas intermetálicas ocorre inicialmente muito rapidamente, devido provavelmente à dissolução de partículas menores, e em seguida mais lentamente, devido à dissolução de partículas maiores.

Na Figura 13 são apresentadas curvas de condutividade elétrica em função do tempo de tratamento térmico de precipitação a 250°C (Figura 13a) e 300°C (Figura 13b), que foram obtidas com amostras da liga AA4006 TRC na superfície da chapa, face superior e face inferior.

Figura 13 - Condutividade elétrica em função do tempo de tratamentos térmicos de precipitação a 250°C (A) e 300°C (B), em amostras da liga AA4006 TRC nas faces superior e inferior.

A condutividade elétrica em função do tempo de tratamento térmico de precipitação a 250°C e 300°C (Figura 13a e 13b) apresentaram comportamentos similares. Esse comportamento pode ser avaliado em duas etapas. A primeira etapa para intervalos de tempo iniciais, onde se observa aumento da condutividade elétrica até atingir 57,0 %IACS, e a segunda etapa para intervalos de tempo maiores, onde os valores de condutividade praticamente estabilizaram, ficando entre 57,1 e 57,5 %IACS.

Para o tratamento térmico de precipitação a 250°C, Figura 13a, a primeira etapa é atingida (57,0 %IACS) após o intervalo de tempo (Δt) de 9600 segundos (2,4 horas)

e ao final da segunda etapa o valor de condutividade é de 57,3 %IACS ($\Delta t = 42300 \text{ s} = 12\text{h}$).

Para o tratamento térmico de precipitação a 300°C, Figura 13b, a primeira etapa é atingida (57,0 %IACS) após (Δt) 2520 segundos (42 minutos) e ao final da segunda etapa o valor de condutividade é de 57,5 %IACS ($\Delta t = 42300 \text{ s} = 12\text{h}$).

O comportamento observado nas curvas da Figura 13 é consistente com o comportamento de precipitação no estado sólido que ocorre por nucleação e crescimento e é controlado por difusão atômica (RIOS e PADILHA, 2006).

Não foram observadas diferenças significativas nos valores de condutividade elétrica entre as faces, superior e inferior, porém para intervalos de tempo relativamente curtos (1440 segundos para 250°C e 360 segundos a 300°C) os valores atingem o limite da faixa erro, acima desses intervalos de tratamento térmico os resultados convergem entre as duas faces.

As comparações dos resultados entre os tratamentos térmicos de precipitação para as temperaturas de 250°C e 300°C entre as faces superior e inferior são apresentadas na Figura 14.

Figura 14 – Comparação das condutividades elétricas para os tratamentos térmicos de precipitação para as temperaturas, 250°C e 300°C em função do tempo. (A) face superior e (B) face inferior.

Observa-se na Figura 14 que para curva de precipitação a 250°C o patamar de condutividade é atingido para intervalos tempos superiores (após 10^4 segundos) em comparação a curva de precipitação a 300°C, onde o patamar é atingido mais rapidamente (após 10^3 segundos).

A Figura 15 apresenta a fração transformada derivada a partir das medidas de condutividade elétrica, em função do tempo de transformação isotérmica a 250°C e 300°C, face superior e face inferior.

Figura 15 – Fração transformada derivada das medidas de condutividade, em função do tempo de transformação isotérmica nas temperaturas, 250°C e 300°C. Faces superior e inferior. AA4006 TRC.

O comportamento observado nas curvas das Figuras 13, 14 e 15 são consistentes com o comportamento de precipitação no estado sólido que ocorre por nucleação e crescimento e é controlado por difusão atômica (RIOS e PADILHA, 2006).

A Figura 16 apresenta os ajustes das curvas de fração transformada (Figura 14) na forma linearizada da equação Johnson-Mehl - Avrami - Kolmogorov (JMAK) em função do logaritmo do tempo de transformação isotérmica para 250°C e 300°C, (A) face superior e (B) face inferior.

Figura 16 - Johnson-Mehl - Avrami - Kolmogorov (JMAK) na forma linearizada em função do logaritmo do tempo de transformação isotérmica, a 250°C e 350°C, (A) face superior e (B) face inferior.

A Tabela 13 apresenta os valores dos coeficientes de Avrami, n e $\log k$.

Tabela 13 – Coeficientes de Avrami, n e $\log k$ para alumínio AA4006 TRC.

Estágio	Temperatura	Face	n	$\log k$	R
1º	250 °C	superior	$2,7 \pm 0,3$	$-9,22 \pm 0,9$	0,984
		inferior	$2,4 \pm 0,2$	$-8,29 \pm 0,5$	0,990
	300°C	superior	$3,4 \pm 0,7$	$-10,0 \pm 2,0$	0,979
		inferior	$2,0 \pm 0,1$	$-6,05 \pm 0,3$	0,997
2º	250°C	superior	$0,5 \pm 0,1$	$-1,66 \pm 0,3$	0,966
		inferior	$0,6 \pm 0,1$	$-1,82 \pm 0,2$	0,978
	300°C	superior	$0,3 \pm 0,1$	$-0,66 \pm 0,1$	0,997
		inferior	$0,2 \pm 0,1$	$-0,44 \pm 0,1$	0,977

A análise realizada (vide Figura 16 e Tabela 13) revela que a precipitação apresenta duas etapas bem distintas. O primeiro estágio, que possui o valor de n de Avrami entre 2,0 e 3,4, pode estar associado ao mecanismo de crescimento de precipitados a partir de pequenas dimensões com taxa de nucleação constante cujo valor de n é igual a 2,5. Enquanto a segunda etapa, que tem o valor de n na faixa de 0,2 e 0,6, pode estar relacionada ao engrossamento de partículas com grande tamanho, que teve mudanças devido ao crescimento e com taxa de nucleação praticamente zero. Tal mecanismo possui o valor de n igual a 0,5 (STARINK, 1997).

As medidas experimentais de condutividade elétrica e as análises realizadas permitiram as seguintes constatações:

- A técnica de medida de condutividade elétrica utilizada permitiu acompanhar as variações de concentração de soluto em solução sólida ocasionadas pelo tipo de lingotamento utilizado e por tratamentos térmicos, mas não permitiu acompanhar as variações de defeitos cristalinos ocasionadas pela deformação plástica e por recozimentos subsequentes.
- A condutividade elétrica diminuiu com o aumento do teor de soluto dos materiais analisados: AA1109 > AA1050 > AA4006. Além disso, a liga AA4006 TRC apresentou variações de condutividade elétrica ao longo da espessura da chapa.

- Após os tratamentos isócronos com duração de 5 horas na faixa entre a temperatura ambiente e 600°C, a liga AA4006 TRC apresentou valores praticamente inalterados de condutividade elétrica entre 20°C e 150°C. Para o intervalo de 150 a 250°C ocorreu um acentuado aumento dessa grandeza atribuído à precipitação, enquanto na faixa de 250 a 350°C a condutividade manteve-se praticamente constante, e a partir de 350°C até 600°C ocorreu uma acentuada diminuição de condutividade, relacionada à dissolução de compostos intermetálicos;
- A análise da cinética isotérmica de solubilização a 550°C mostrou a ocorrência de dois estágios distintos. O estágio inicial, caracterizado por acentuada e rápida queda de condutividade, foi atribuído à dissolução de precipitados (compostos intermetálicos). O estágio final, caracterizado por lenta queda de condutividade, foi atribuído ao engrossamento de precipitados; e
- O acompanhamento da cinética de precipitação nas temperaturas de 250 e 300°C mostrou também a existência de dois estágios, que foram analisados com auxílio da equação de Johnson-Mehl - Avrami – Kolmogorov.

5.1.2 Ensaios de Dureza Brinell

Os ensaios de dureza Brinell foram realizados para alumínio de alta pureza AA1199 em duas condições: encruado (50% de redução em laminação) e recristalizado, após tratamento térmico a 250 °C por 1 hora. Para liga de alumínio AA4006 TRC a dureza Brinell também foi medida nas condições: “como recebido”, tratada termicamente a 300 °C durante 12,5 horas e tratada termicamente a 550°C por 3 horas.

A Figura 17 apresenta as macrografias obtidas nas superfícies do alumínio AA1199, após a compressão da esfera de aço realizada no ensaio de dureza Brinell, enquanto que a Tabela 14 mostra a média dos valores dureza Brinell para o alumínio AA1199 nas condições encruado (50% de redução em espessura) e recristalizado (250 °C por 1 hora).

Figura 17 – Impressão das medidas de dureza Brinell em alumínio AA1199 (a) estado encruado com 50% de redução em laminação e (b) estado recozido a 250 °C por 1 hora.

Tabela 14 - Valores de dureza Brinell para alumínio de alta pureza AA1199.

AA1199	Encruado (50% redução)	Recristalizado (250°C, 1 hora)
Dureza (HB)	31,8 ± 0,1	22,4 ± 0,1

A maior dureza foi observada para o alumínio AA1199 encruado em comparação ao alumínio recristalizado. Essa diferença pode ser explicada por mecanismos de endurecimento. A deformação causada pela redução de 50% em laminação do AA1199 gera um aumento na densidade de discordâncias. O aumento na dureza é decorrente de um maior número de obstáculos à livre movimentação das próprias discordâncias (FERNANDES 2008; MARTINS, 2006, 2009; SOUZA et al., 2012). A maior densidade de discordâncias dificulta a movimentação das mesmas provocando um aumento da resistência mecânica do material. Após a recristalização (tratamento térmico a 250°C durante 1 hora) (OLIVEIRA, 2009), as discordâncias podem ser aniquiladas e/ou rearranjadas para configurações de menor energia e sendo absorvidas por contornos de alto ângulo em migração. Esses fenômenos geram um “amolecimento” do material observado pela diminuição dos valores de dureza (PADILHA e SICILIANO, 2005).

A Figura 18 apresenta as macrografias obtidas após os ensaios de dureza Brinell, onde foram realizadas as medidas de diâmetro, d , após a compressão da esfera de aço na superfície da liga de alumínio AA4006 TRC nas condições: “como recebido”, tratadas termicamente a 300 °C, durante 12,5 horas, e a 550°C por 3 horas.

Figura 18 - Macrografias obtidas após os ensaios de dureza Brinell, nas superfícies da liga de alumínio AA4006 TRC nas condições: (A), “como recebido”, (B) tratada termicamente a 300 °C durante 12,5 horas e (C) tratada termicamente a 550°C por 3 horas.

A Tabela 15 apresenta a média dos valores obtidos para dureza Brinell na liga de alumínio AA4006 TRC nas condições: “como recebido”, tratadas termicamente a 300 °C, durante 12,5 horas, e a 550°C por 3 horas.

Tabela 15 - Valores de dureza Brinell obtidos para liga de alumínio AA4006 TRC.

Condição	Como recebido	300 °C	550°C
Dureza (HB)	47,5 ± 0,1	43,5 ± 0,1	37,4 ± 0,1

Nota-se que os valores de dureza Brinell obtidos para liga de alumínio AA4006 TRC em comparação a condição inicial (“como recebido”) diminuem para amostras tratadas termicamente a 300 °C durante 12,5 horas, e a 550°C por 3 horas. Nesse caso, durante os tratamentos térmicos podem ocorrer os processos de recuperação e recristalização, causando a eliminação de defeitos cristalinos (discordâncias) provenientes da deformação plástica gerada pelo processo de fabricação TRC (SOUZA, 2012). Como a liga de alumínio AA4006 é uma liga do sistema Al-Fe-Si, trabalhável mecanicamente ou forjável, mas não tratável termicamente, isto é, não é susceptível à ocorrência de endurecimento por precipitação coerente, pode ser observado que a solubilidade do silício afeta levemente a dureza do material nas amostras tratadas a 550 °C por 3 horas. Esse comportamento corrobora com resultados obtidos por Souza et al. (2012).

As medidas experimentais de dureza Brinell permitiram as seguintes constatações:

- A técnica de medida de dureza Brinell permitiu acompanhar as variações de defeitos cristalinos unidimensionais (discordâncias) ocasionadas pela deformação plástica e por recozimentos subsequentes;
- Para alumínio de alta pureza AA1199 a maior dureza obtida após redução de 50% em laminação ocorre devido ao endurecimento por deformação plástica e a menor dureza para o alumínio AA1199 recozido (recristalizado a 550°C, 1h) devido à diminuição da densidade de defeitos cristalinos (discordâncias) e consequente amolecimento durante o recozimento; e
- Amostras da liga AA4006 TRC tratadas termicamente apresentaram menores valores de dureza Brinell comparativamente a condição inicial “como recebido”, devido ao endurecimento por deformação gerado pelo processo de lingotamento contínuo.

5.1.3 Difração de raios-X

Medidas experimentais de difração de raios X foram realizadas na região do centro das chapas do alumínio comercialmente puro AA1050 TRC e da liga de alumínio AA4006 TRC.

5.1.3.1 DR-X para alumínio comercialmente puro AA1050 TRC

O difratograma de raios X para o centro da chapa de alumínio comercialmente puro AA1050-TRC “como recebida” é apresentado na Figura 19. Nota-se que para o alumínio comercialmente puro AA1050 TRC foram identificados apenas os máximos referentes a matriz de alumínio (vide, Apêndice A), os picos de pouca intensidade marcados com o símbolo de interrogação, em destaque na Figura 19b, não foram identificados.

Figura 19 – Difratoograma do alumínio comercialmente puro AA1050 TRC, centro da chapa “como recebida”.

5.1.3.2 DR-X para liga de alumínio AA4006

A Figura 20 apresenta o difratograma obtido no centro da chapa para liga AA4006 TRC, “como recebida”. As fases $\text{Al}_{4,5}\text{FeSi}$ (τ_6 ou $\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$) (GHOSH, 1992, RAGHAVAN, 2009) e Si foram identificadas junto ao padrão de difração do alumínio (vide, Apêndice A).

Na Figura 20b, notam-se picos de pouca intensidade que, marcados com interrogação que não puderam ser identificados.

Figura 20 - Difratoograma da liga AA4006 TRC centro da chapa “como recebida”.

As análises de difração de raios x permitiram as seguintes constatações:

- Em todas as análises foram identificados o padrão de difração do alumínio, porém picos de pouca intensidade que não puderam ser identificados; e,

- A técnica também permitiu uma análise qualitativa da liga de alumínio AA4006 TRC, sendo possível identificar a presença da fase τ_6 ($\text{Al}_{4,5}\text{FeSi}$ ou $\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$) e ainda do Si.

5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A seguir serão apresentadas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura realizadas em amostras de alumínio de alta pureza AA1199, alumínio comercialmente puro AA1050 (DC e TRC) e ligas de alumínio AA4006 (DC e TRC).

5.1.4.1 Alumínio de alta pureza AA1199

A Figura 21 apresenta micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para superfícies das amostras de alumínio de alta pureza, AA1199, após polimento mecânico. Na Figura 21b, estão destacadas duas regiões onde nota-se a presença de cavidades de diferentes tamanhos, em diversas regiões da matriz de alumínio.

Figura 21 - Micrografias da superfície do alumínio de alta pureza AA1199, recozido.

Estas cavidades foram notadas em toda preparação de amostras AA1199, sugerindo que elas são decorrentes do processamento de obtenção do material. A porosidade observada pode ser proveniente da segregação de átomos de hidrogênio dos cristais de alumínio durante o resfriamento do material devido alta solubilidade do

hidrogênio em alumínio, dando origem as cavidades (porosidades) no interior do metal sólido (ABAL, 2006).

5.1.4.2 AA1050 e AA4006; DC e TRC

A Figura 22 apresenta a comparação de micrografias na superfície para alumínios comercialmente puros AA1050 e ligas de alumínio AA4006 produzidos por lingotamento semi-contínuo e lingotamento contínuo (DC e TRC).

Figura 22 - Micrografias comparativas das superfícies para alumínios AA1050 (a) e (b) e ligas de alumínio AA4006 (c) e (d) produzidos por lingotamento semi-contínuo e lingotamento contínuo (DC e TRC). Elétrons retroespalhados, FEG.

Na Figura 22, nota-se que todas as superfícies das amostras avaliadas apresentaram compostos intermetálicos na matriz de alumínio. As chapas fabricadas por lingotamento semi-contínuo (DC), Figura 22a e 22c, apresentam precipitados com maiores dimensões (tamanho) e distribuição mais grosseira na superfície em comparação com as chapas fabricadas por lingotamento contínuo (TRC), onde os precipitados de tamanho reduzido podem ser encontrados homogeneamente distribuídos, Figura 22b e 22d.

5.1.4.3 AA4006 TRC: superfície versus centro

Na Figura 23 são apresentadas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras da liga AA4006 TRC, como recebida, na *superfície* e no *centro* da chapa, após polimento mecânico. Na superfície Figura 23a, nota-se uma grande quantidade de precipitados de tamanho reduzido, enquanto que no centro, Figura 23b, é observada uma microestrutura dendrítica bastante diferenciada, onde podem ser encontrados precipitados com maior dimensão distribuídos grosseiramente.

Figura 23 - Micrografias da liga AA4006 TRC como recebida, na (a) *superfície*, e (b) *centro* da chapa. Elétrons retroespalhados, FEG.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura permitiram as seguintes constatações:

- A superfície do alumínio AA1199 apresentou cavidades ou poros em todas as condições de preparação das amostras, provenientes provavelmente do processo de obtenção do alumínio de alta pureza;
- A comparação das micrografias nas superfícies das amostras mostrou que há diferenças de tamanho e distribuição dos precipitados, relacionadas ao tipo de lingotamento no alumínio AA1050 e na liga AA4006; e,
- Existe uma grande variação microestrutural na liga AA4006 TRC com relação espessura da chapa, sendo que a superfície apresentou compostos intermetálicos homogeneamente distribuídos, enquanto no centro uma microestrutura dendrítica diferenciada.

5.1.5 Análise química semi-quantitativa por espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

A seguir são apresentadas as análises obtidas por espectroscopia de energia dispersiva, bem como as relações de proporção para os elementos ferro (Fe) e silício (Si), observadas nos precipitados presentes nas ligas AA1050 e AA4006.

A partir da composição percentual dos elementos pode-se determinar a fórmula empírica de um composto. Análises semi-quantitativas realizadas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) fornecem o percentual em massa e a porcentagem atômica dos elementos químicos presentes no material. Porém, é de extrema importância considerar os erros envolvidos na quantificação percentual dos elementos obtida por EDS. Por exemplo, na quantificação dos elementos em um precipitado de Al-Fe-Si, o feixe de elétrons que incide em determinada região da amostra pode sofrer interferência da matriz adjacente de alumínio, alterando significativamente o resultado da quantificação. Esse fato torna a determinação da fórmula empírica sujeita a erros. Todavia, a relação aproximada de proporção entre os elementos ferro e silício nos precipitados encontrados nas ligas de alumínio obtidos pela quantificação por EDS pode ser utilizada para estimar uma provável composição das fases presentes. A identificação aproximada das fases presentes foi realizada por meio da comparação na porcentagem atômica dos elementos ferro e silício, obtida por EDS. A fórmula empírica dos compostos intermetálicos nas amostras também foram estimadas,

porém foi considerado um valor aleatório X para estequiometria obtida para o alumínio (Al_xFeSi).

A partir da Tabela 2 apresentada por Raghavam (2009) e mostrada no item 3.2.5 do presente trabalho, foi possível obter a proporção e a razão para os elementos ferro e silício nas fases ternárias Al-Fe-Si. Esses resultados são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - Proporção entre os elementos nas fases ternárias Al-Fe-Si:

Fases	Proporção (Fe:Si)	Razão (%at. Fe / %at. Si)
$\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Si}_3$ (τ_1 ou τ_9)	1:1	0,89 – 2,43
Al_3FeSi (τ_2 ou γ)	1:1	0,78 – 1,32
Al_2FeSi (τ_3)	1:1	1,07 – 1,17
Al_3FeSi_2 (τ_4 ou δ)	1:2	0,42 – 0,52
$\text{Al}_{7,4}\text{Fe}_2\text{Si}$ (τ_5 ou α)	2:1	1,50 – 1,87
$\text{Al}_{4,5}\text{FeSi}$ (τ_6 ou β)	1:1	0,80 – 0,94
$\text{Al}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3$ (τ_7)	2:3	0,66 – 0,86
$\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Si}_4$ (τ_8)	3:4	0,75 – 0,82
$\text{Al}_9\text{Fe}_4\text{Si}_3$ (τ_{10})	4:3	1,44 – 1,36
$\text{Al}_5\text{Fe}_2\text{Si}$ (τ_{11})	2:1	2,22 – 2,58

Na Tabela 16, nota-se que as fases estáveis em ligas ternárias Al-Fe-Si podem ser divididas em três grupos com relação à proporção estequiométrica entre os átomos Fe e Si. Primeiro grupo, onde a proporção estequiométrica é igual para os elementos ferro e silício. Segundo grupo, onde a proporção dos átomos de ferro é menor em relação aos átomos de silício e terceiro e último grupo onde a proporção de átomos de Ferro é superior aos átomos de silício.

1º grupo - (Fe = Si), 2º grupo - (Fe < Si) e 3º grupo - (Fe > Si)

Conforme a classificação das fases ternárias Al-Fe-Si realizada por Raghavan (2009), temos:

- 1 - Fases que apresentaram proporção estequiométrica de 1 átomo de ferro para 1 átomo de silício, fases: $\tau_1 \sim \tau_9$, τ_2 , τ_3 , τ_6 .

- 2 - Fases que apresentaram maior proporção de átomos de silício em relação aos átomos de ferro, fases: τ_4 , τ_7 e τ_8 .
- 3 - Fases que apresentaram maior proporção de átomos de ferro em relação aos átomos de silício, fases: τ_5 , τ_{10} e τ_{11} .

5.1.5.1 AA1050 DC

A Figura 24 apresenta a micrografia da superfície do alumínio AA1050 DC, onde a caracterização semi-quantitativa dos compostos intermetálicos foi realizada por EDS.

Figura 24 - Micrografia da superfície do alumínio AA1050 DC onde foram obtidas as análises por semi-quantitativas por EDS. MEV-FEG

A Tabela 17 apresenta as composições químicas, em massa (wt.%) e atômica (at.%) obtidas por EDS nos compostos intermetálicos da superfície da liga de alumínio AA1050 DC.

Os precipitados identificados na superfície do alumínio AA1050 DC foram classificados dentro do 3º grupo, que apresenta maior proporção de átomos de ferro em comparação aos átomos de silício. Considerando apenas a estequiometria dos elementos ferro e silício, os precipitados $Al_xFe_2Si_1$ podem ser correlacionados com a

classificação realizada por Raghavan (2009) das fases $\text{Al}_{7,4}\text{Fe}_2\text{Si}$ (τ_5 ou α) e $\text{Al}_5\text{Fe}_2\text{Si}$ (τ_{11}), que apresentam a mesma relação de proporção para os elementos Fe e Si.

Tabela 17 - Composição química em peso (wt. %) e massa atômica (at. %) obtida por EDS para os compostos intermetálicos na superfície do alumínio AA1050 DC.

Superfície	AA1050 DC - compostos intermetálicos					
Elementos	Spot 1 - Figura 24		Spot 2 - Figura 24		Spot 3 - Figura 24	
	wt. %	at. %	wt. %	at. %	wt. %	at. %
Al	81,84	88,69	86,32	91,66	88,20	92,70
Si	3,48	3,63	2,62	2,67	2,61	2,64
Fe	14,68	7,69	11,06	5,67	9,19	4,66
Proporção Al:Fe:Si	(24 : 2 : 1)		(34 : 2 : 1)		(35 : 2 : 1)	
Fórmula Empírica	$\text{Al}_x \text{Fe}_2 \text{Si}_1$		$\text{Al}_x \text{Fe}_2 \text{Si}_1$		$\text{Al}_x \text{Fe}_2 \text{Si}_1$	

5.1.5.2 AA1050 TRC

A Figura 25 apresenta a micrografia onde foi realizada a caracterização semi-quantitativa por EDS dos compostos intermetálicos na *superfície* do alumínio AA1050 TRC. Nota-se a presença de precipitados com composição ternária $\text{Al}_x\text{Fe}_3\text{Si}_1$, como pode ser observado na Tabela 18.

Figura 25 - Micrografia da superfície do alumínio AA1050 TRC onde foram obtidas as análises por semi-quantitativas por EDS. MEV-FEG

Tabela 18 - Composição química em peso (wt. %) e massa atômica (at. %) obtida por EDS para os compostos intermetálicos na superfície do alumínio AA1050 TRC.

Superfície AA1050 TRC - compostos intermetálicos				
Elementos	Spot 1 - Figura 25		Spot 2 - Figura 25	
	wt. %	at. %	wt. %	wt. %
Al	84,33	90,78	86,92	92,39
Si	2,19	2,25	1,85	1,88
Fe	13,49	6,98	11,23	5,74
Proporção Al:Fe:Si	(50 : 3 : 1)		(50 : 3 : 1)	
Fórmula Empírica	$Al_x Fe_3 Si_1$		$Al_x Fe_3 Si_1$	

Os compostos intermetálicos $Al_xFe_3Si_1$ foram classificados dentro do 3º grupo, que apresenta maior proporção de átomos de ferro em relação aos átomos de silício, porém não foi possível correlacionar os precipitados identificados por EDS com a classificação de fases estáveis do sistema Al-Fe-Si realizada por RAGHAVAN (2009).

5.1.5.3 AA4006 DC

A Figura 26 apresenta micrografias obtidas por MEV para *superfície* da liga de alumínio AA4006 DC onde foi realizada a caracterização semi-quantitativa por EDS dos compostos intermetálicos.

Figura 26 - Micrografias na superfície do alumínio AA4006 DC onde foram obtidas as análises por semi-quantitativas por EDS. MEV-FEG

As Tabelas 19 e 20 apresentam composições químicas, em massa (wt. %) e atômica (at.%) obtidas por EDS, dos compostos intermetálicos na superfície da liga de alumínio AA4006 DC.

Tabela 19 - Composição química em peso (wt. %) e massa atômica (at. %) obtida por EDS para os compostos intermetálicos na superfície do alumínio AA4006 DC.

Superfície	AA4006 DC - compostos intermetálicos					
Elementos	Spot 1 - Figura 26(a)		Spot 2 - Figura 26(a)		Spot 3 - Figura 26(a)	
	wt. %	at. %	wt. %	at. %	wt. %	at. %
Al	83,79	87,75	82,51	87,95	84,80	89,05
Si	8,09	8,14	5,98	6,12	6,45	6,51
Fe	8,12	4,11	11,51	5,93	8,76	4,44
Proporção Al:Fe:Si	(21 : 1 : 2)		(15 : 1 : 1)		(20 : 1 : 1,5)	
Fórmula Empírica	Al _x Fe ₁ Si ₂		Al _x Fe ₁ Si ₁		Al _x Fe ₁ Si _{1,5}	

Tabela 20 - Composição química em peso (wt. %) e massa atômica (at. %) obtida por EDS para os compostos intermetálicos na superfície do alumínio AA4006 DC.

Superfície	AA4006 DC - compostos intermetálicos					
Elementos	Spot 1 - Figura 26(b)		Spot 2 - Figura 26(b)		Spot 3 - Figura 26(b)	
	wt. %	at. %	wt. %	at. %	wt. %	at. %
Al	82,04	86,48	73,35	80,10	83,23	87,45
Si	8,70	8,80	11,21	11,76	8,06	8,13
Fe	9,26	4,72	15,44	8,14	8,71	4,42
Proporção Al:Fe:Si	(18 : 1 : 2)		(10 : 1 : 1,5)		(20 : 1 : 2)	
Fórmula Empírica	Al _x Fe ₁ Si ₂		Al _x Fe ₁ Si _{1,5}		Al _x Fe ₁ Si ₂	

Os precipitados Al_xFe₁Si₂ observados no alumínio AA4006 DC foram classificados dentro dos grupos 2º grupo, que apresentam menor proporção de átomos de ferro em relação aos átomos de silício. A estequiometria da fase τ_4 ou δ (Al₃FeSi₂) classificada por RAGHAVAN (2009) possui a mesma proporção para os elementos ferro e silício dos precipitados Al_xFe₁Si₂. Analogamente, a fase Al₃Fe₂Si₃ (τ_7) pode ser

correlacionada com os precipitados de estequiometria $Al_xFe_1Si_{1,5}$, obtida por análises semi-quantitativas (EDS).

5.1.5.4 AA4006 TRC

Nas Figuras 27 e 28 são apresentadas micrografias onde foram realizadas as análises semi-quantitativas por EDS da liga de alumínio AA4006 TRC, na região da *superfície* e do *centro* da chapa, respectivamente.

Figura 27 - Micrografias das amostras da liga de alumínio AA4006 TRC na superfície onde foram obtidas as análises por EDS.

Figura 28 - Micrografias das amostras da liga de alumínio AA4006 TRC no centro da chapa onde foram obtidas as análises por EDS.

A Tabela 21 e Tabela 22 apresentam composições químicas obtidas por EDS, em massa (wt.%) e em massa atômica (at.%), dos compostos intermetálicos da liga de alumínio AA4006 TRC na superfície e centro da chapa, respectivamente.

Tabela 21 - Composição química em peso (wt. %) e massa atômica (at. %) obtida por EDS para os compostos intermetálicos na superfície da liga AA 4006 TRC.

Superfície AA4006 TRC - compostos intermetálicos						
Elementos	Spot 1 - Figura 27(a)		Spot 2 - Figura 27(b)		Spot 3 - Figura 27(c)	
	wt. %	at. %	wt. %	at. %	wt. %	at. %
Al	85,92	90,00	79,44	85,75	64,80	71,61
Si	4,71	4,74	6,94	7,17	17,62	18,74
Fe	8,96	4,54	13,61	7,07	18,04	9,65
Proporção Al:Fe:Si	(20 : 1 : 1)		(11 : 1 : 1)		(7.4 : 1 : 2)	
Fórmula Empírica	$Al_x Fe_1 Si_1$		$Al_x Fe_1 Si_1$		$Al_x Fe_1 Si_2$	

Tabela 22 - Composição química em peso (wt. %) e massa atômica (at. %) obtida por EDS para os compostos intermetálicos no centro da liga AA 4006 TRC.

Centro AA4006 TRC - compostos intermetálicos						
Elementos	Spot 1 - Figura 28(a)		Spot 2 - Figura 28(b)		Spot 3 - Figura 28(c)	
	wt. %	at. %	wt. %	at. %	wt. %	at. %
Al	64,62	73,22	64,57	73,87	72,18	77,93
Si	13,69	14,91	11,99	13,18	14,66	15,20
Fe	21,69	11,87	23,45	12,96	13,17	6,87
Proporção Al:Fe:Si	(6 : 1 : 1)		(6 : 1 : 1)		(11 : 1 : 2)	
Fórmula Empírica	$Al_x Fe_1 Si_1$		$Al_x Fe_1 Si_1$		$Al_x Fe_1 Si_2$	

As análises semi-quantitativas realizadas para liga AA4006 TRC, tanto para a superfície, quanto no centro da chapa apresentaram fases ternárias identificadas como $Al_x Fe_1 Si_1$ e $Al_x Fe_1 Si_2$. A fase $Al_x Fe_1 Si_1$ foi classificada no 1º grupo, que apresentam igual proporção de átomos de ferro e silício (fases: $\tau_1 \sim \tau_9$, τ_2 , τ_3 , τ_6) e a fase $Al_x Fe_1 Si_2$ foi classificada no 2º grupo, que apresentam menor proporção de átomos de ferro em relação aos átomos de silício, (fases: τ_4 , τ_7 , τ_8).

A fase τ_6 ou β que possui estequiométrica $\text{Al}_{4,5}\text{Fe}_1\text{Si}_1$, se aproxima da composição dos precipitados $\text{Al}_6\text{Fe}_1\text{Si}_1$ observada em diversas nas análises por obtidas por EDS, principalmente no centro da chapa da liga alumínio AA4006 TRC. Vale lembrar que nos resultados de difração de raios x para liga AA4006 TRC foram identificados picos de difração referentes a fase τ_6 ou β ($\text{Al}_{4,5}\text{Fe}_1\text{Si}_1$).

As análises semi-quantitativas por espectroscopia de energia dispersiva permitiram as seguintes constatações:

- O alumínio comercialmente puro AA1050 e a liga AA4006 apresentaram intermetálicos de composição ternária Al-Fe-Si.
- A relação estequiométrica entre os elementos ferro e silício, proporção igual, maior ou menor nos precipitados analisados pode ser utilizada para classificar e diferenciar os tipos precipitados observados no alumínio AA1050 e liga AA4006.
- O alumínio comercialmente puro AA1050 apresentou precipitados com maior proporção de ferro em comparação a liga de alumínio AA4006, que pode ser atribuído ao maior teor de silício encontrado nas ligas.
- Em alguns casos as análises permitiram correlacionar as fases estáveis do sistema Al-Fe-Si encontradas na literatura com a composição dos precipitados observados por MEV.
- Os intermetálicos que apresentaram proporção 1:1 dos elementos ferro e silício podem estar associados com as fases estáveis $\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Si}_3$ (τ_1 ou τ_9), Al_3FeSi (τ_2 ou γ), Al_2FeSi (τ_3) ou ainda $\text{Al}_{4,5}\text{FeSi}$ (τ_6 ou β). Já aqueles que apresentaram proporção ferro e silício 1:2 podem ser relacionados com a fase estável Al_3FeSi_2 (τ_4 ou δ). Finalmente precipitados que possuem proporção dos elementos ferro e silício 2:3 podem indicar a presença da fase estável $\text{Al}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3$ (τ_7).

5.1.6 Estereologia quantitativa ou metalografia quantitativa

Inicialmente serão apresentados os resultados de estereologia quantitativa na superfície e centro da chapa para amostras de alumínio AA4006 TRC utilizando o método manual de contagem de pontos. Em seguida, serão apresentados os resultados para alumínio AA1050 e liga AA4006 (DC e TRC) com o auxílio do programa *Image J*, para obtenção da fração de área das amostras avaliadas. O uso dos dois métodos é justificado pelo primeiro contato com a norma ASTM E562 e posterior agilidade para obtenção dos valores dos parâmetros de interesse com ao auxílio do programa *Image J*.

5.1.6.1 Estereologia quantitativa - método manual de contagem de pontos

- Fração volumétrica (V_v) AA4006 TRC superfície e centro:

A Figura 29 apresenta as micrografias utilizadas para os cálculos de estereologia quantitativa, utilizando o método de contagem de pontos, que foi realizado manualmente para amostras da liga AA4006 TRC na superfície, mostrado na Figura 29a, e no centro da chapa, como mostrado na Figura 29b. Ambas as figuras destacam a grade ou a malha utilizada no primeiro quadrante.

(B)

Figura 29 - Micrografia da liga de alumínio AA4006 TRC, na *superfície* (a), e *centro* da chapa (b), com destaque para o 1º quadrante, onde foram obtidos os valores de fração volumétrica e raio médio dos precipitados através do método da contagem de pontos (grade).

A Tabela 23 apresenta a fração volumétrica obtida através da contagem de pontos segundo a norma ASTM E562, sendo apresentada a média dos valores obtidos nos quatro quadrantes da liga de alumínio AA4006-TRC, superfície, Figura 29a, e centro, Figura 29b.

Tabela 23 - Fração volumétrica (V_v) de precipitados na *superfície* e *centro* na liga de alumínio AA4006 TRC.

V_v - Superfície	V_v - Centro
6,0 % $\pm$ 0,5	9,0 % $\pm$ 0,6

- Cálculo do raio médio das partículas (r) AA4006 TRC superfície e centro:

Considerando que distribuição das partículas nas micrografias apresentadas na Figura 29 é uma distribuição ao acaso de esferas, todas de mesmo raio, o raio médio (r) pode ser obtido utilizando o lado esquerdo da Equação 11:

$$r = \frac{3(V_v)}{4(N_L)} = \frac{2(N_L)}{\pi(N_A)} \quad (11)$$

A Tabela 24 apresenta os valores obtidos para o número de objetos de interesse interceptados por unidade de comprimento de linha teste (N_L) e raio médio (r), que foi feita a partir da contagem dos interceptos em quatro regiões distintas (quatro quadrantes) na superfície e no centro chapa de alumínio nas micrografias da liga AA4006 TRC. (Figura 29). Os valores apresentados para N_L são a média do número de precipitados interceptados em 22 linhas testes de comprimento $79,3 \mu\text{m}^{-1}$ (130 mm).

Tabela 24 - Número de precipitados por unidade de linha teste (N_L) e raio médio (r) dos precipitados na superfície e centro na liga de alumínio AA4006 TRC.

AA4006 TRC	Superfície:	Centro:
* $N_L =$	$0,05 \mu\text{m}^{-1}$	$0,06 \mu\text{m}^{-1}$
$r =$	$0,87 \mu\text{m}$	$1,04 \mu\text{m}$

* Fração volumétrica (V_V) e o número de objetos de interesse por linha teste (N_L) foram obtidos pela contagem de pontos manualmente.

Na região da superfície da liga AA4006 TRC, mostrada na Figura 29a, a fração volumétrica calculada dos precipitados foi de 6,0% e o diâmetro médio das partículas intermetálicas encontradas foi da ordem de $1,8 \mu\text{m}$. Enquanto que na Figura 29b, a fração volumétrica dos precipitados encontrada na região do centro foi de 9,0%.

A hipótese de que as partículas possuem distribuição ao acaso e todas têm formato esférico de mesmo raio, considerada para ambos os cálculos, no entanto, se torna pouco adequada para estimativa do raio médio dos precipitados na região do centro da chapa devido à morfologia alongada (distribuição dendrítica) dos precipitados.

5.1.6.2 Estereologia quantitativa - utilizando o programa *Image J*

- Cálculo da fração de área (A_A) dos precipitados utilizando o programa *Image J*.

O programa *IMAGE J* foi utilizado para auxiliar nos cálculos de estereologia quantitativa, possibilitando a obtenção de dois parâmetros, número de objetos de interesse (precipitados) por unidade de área (N_A) e a fração de área ($A_A = V_V$), de modo

mais eficaz para estimar a fração volumétrica (quantidade) e raio médio das partículas (tamanho).

As Figuras 30, 31, 32, 33 e 34 apresentam imagens utilizadas para contagem dos precipitados a partir das micrografias processadas pelo programa *IMAGE J*, nas superfícies do alumínio AA1050 (DC e TRC) e nas ligas de alumínio AA4006 DC e AA4006 TRC na região da superfície e centro chapa.

Figura 30 - Contagem do número de objetos de interesse (N_A) na liga de alumínio AA1050 DC, superfície da chapa, para obtenção valores de fração de área (A_A) e cálculo do raio médio (r) dos precipitados intermetálicos.

Figura 31 - Contagem do número de objetos de interesse (N_A) na liga de alumínio AA1050 TRC, superfície da chapa, para obtenção valores de fração de área (A_A) e cálculo do raio médio (r) dos precipitados intermetálicos.

Figura 32 - Contagem do número de objetos de interesse (N_A) na liga de alumínio AA4006 DC, superfície da chapa, para obtenção valores de fração de área (A_A) e cálculo do raio médio (r) dos precipitados intermetálicos.

Figura 33 - Contagem do número de objetos de interesse (N_A) na liga de alumínio AA4006-TRC, superfície da chapa, para obtenção valores de fração de área (A_A) e cálculo do raio médio (r) dos precipitados intermetálicos.

Figura 34 - Contagem do número de objetos de interesse por unidade de área (N_A) na liga de alumínio AA4006 TRC, centro da chapa, para obtenção valores de fração de área (A_A) e cálculo do raio médio (r) dos precipitados.

A partir dos valores do número de precipitados por unidade de área (N_A) e fração volumétrica (V_V) calculados pelo programa *Image J* foram obtidos os seguintes parâmetros, o número de precipitados por unidade de linha teste (N_L) e o raio médio (r) dos precipitados de modo indireto, aplicando a relação apresentada na Equação 11 (PADILHA e AMBROSIO, 1986).

A Tabela 25 apresenta os valores de fração volumétrica e de diâmetro médio dos precipitados obtidos a partir dos parâmetros calculados pelo programa *IMAGE J*:

Tabela 25 - Fração volumétrica (V_V), e diâmetro médio ($D = 2r^*$) dos precipitados nas superfícies das amostras de AA1050 (DC e TRC), AA4006 DC e na *superfície* e *centro* da liga de alumínio AA4006 TRC.

Designação AA	$V_V = A_A$ ($\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^2$)	$D = 2r^*$ (μm)
AA1050 – DC <u>Superfície</u>	2,0 % $\pm$ 0,3	1,4 $\pm$ 0,1
AA1050 – TRC <u>Superfície</u>	1,0 % $\pm$ 0,5	0,7 $\pm$ 0,1
AA4006 – DC <u>Superfície</u>	4,0 % $\pm$ 0,2	3,8 $\pm$ 0,1
AA4006 - TRC <u>Superfície</u>	5,0 % $\pm$ 1,7	1,4 $\pm$ 0,1
AA4006 - TRC <u>Centro</u>	8,0 % $\pm$ 3,7	2,4 $\pm$ 0,2

* Parâmetros raio médio (r) e número de precipitados por linha teste (N_L) calculados de modo indireto.

A Figura 35 apresenta micrografias dos compostos intermetálicos observados na superfície da liga de alumínio AA4006 DC. Nota-se que podem ser encontrados precipitados de tamanho maior ao diâmetro médio obtido nos cálculos de estereologia quantitativa.

Figura 35 - Micrografias da liga de alumínio AA4006 DC na superfície das amostras como recebidas após polimento.

Os cálculos realizados por estereologia quantitativa a partir das micrografias obtidas MEV permitiram as seguintes constatações:

- As análises de fração volumétrica e diâmetro médio permitiram quantificar a quantidade e o tamanho médio dos precipitados presentes nas amostras analisadas, alumínios comercialmente puros AA1050 e ligas de alumínio AA4006.
- A fração volumétrica ou quantidade dos precipitados na superfície dos materiais analisados aumentam com o teor dos elementos ferro e silício presentes no alumínio. A maior quantidade de precipitados foi observada em ordem decrescente nas superfícies das amostras:

$$- \text{AA4006 TRC} > \text{AA4006 DC} > \text{AA1050DC} > \text{AA1050 TRC}$$

- A liga de alumínio AA4006 TRC apresentou uma variação ou aumento de aproximadamente 45% na fração volumétrica da superfície para o centro da chapa;
- A comparação do diâmetro médio nas superfícies mostrou diferenças no tamanho das partículas relacionadas ao tipo de lingotamento do alumínio AA1050 e da liga AA4006;

- O diâmetro médio para os compostos intermetálicos presentes nas ligas se mostrou, ordem decrescente, maior para superfície da liga DC (3,8 μm), seguido pelo centro da liga TRC (2,4 μm) e posteriormente a superfície da liga TRC (1,4 μm);
- O erro experimental associado com a distribuição não homogênea e o formato alongado dos precipitados devem ser considerados nos resultados obtidos para o diâmetro médio das partículas.
- Amostras da liga 4006 TRC apresentaram maiores erros para tanto para fração volumétrica no centro da chapa e (~4% para o centro), quanto para o diâmetro médio dos compostos intermetálicos (0,2 μm), esse fato foi atribuído à microestrutura dendrítica muito diferenciada apresentada no centro da chapa e ao tipo de distribuição grosseira e não homogênea das partículas.
- Nas ligas AA4006 foram encontrados precipitados com maior dimensão distribuídos grosseiramente. Nesse caso, a distribuição ao acaso de esferas (todas) de mesmo raio, condição estabelecida para utilização das equações dos cálculos de raio médio, ou diâmetro médio das partículas, não foi aplicada em condições ideais, aumentando ainda mais o erro associado ao valor de diâmetro médio calculado.

5.2 AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO UTILIZANDO TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

Inicialmente avaliou-se a resistência à corrosão da liga de alumínio AA4006 TRC na superfície e centro da chapa. Em seguida estes resultados foram comparados ao alumínio AA1050 TRC. Por último foi realizada a comparação do tipo de lingotamento, semi-contínuo e contínuo (DC e TRC) da liga AA4006. Os resultados obtidos com as técnicas eletroquímicas foram correlacionados com os resultados de caracterização microestrutural.

5.2.1 Comparação da resistência à corrosão na superfície e centro da liga AA4006 TRC.

A comparação da resistência à corrosão da superfície e centro da chapa na liga AA4006 TRC foi realizada utilizando ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica e curvas de polarização anódica em meio de sulfato de sódio 0,5 Mol.L⁻¹, com e sem contaminação com íons cloreto (Cl⁻). A contaminação com 600 ppm de cloreto de sódio (NaCl ~ 10 mM) na solução de ensaio foi escolhida por apresentar uma concentração de íons Cl⁻ ideal para diferenciar e avaliar os valores de quebra do potencial (E_{pit}). Após os ensaios eletroquímicos as amostras foram observadas por microscopia eletrônica de varredura, e os resultados obtidos foram correlacionados com características microestruturais observadas previamente.

5.2.1.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica (Superfície versus Centro):

Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados após 1, 2, 3, 4 e 5 dias de imersão em solução sulfato de sódio. Nas Figuras 36 e 37 são apresentados os diagramas EIE obtidos para liga de alumínio AA4006 TRC na superfície e centro da chapa em solução sem contaminação. As Figuras 38 e 39 mostram os diagramas obtidos em solução de sulfato de sódio contaminado com 600 ppm de íons cloreto.

Optou-se, pelo início das análises após um dia de imersão como medida comparativa com resultados obtidos para o alumínio comercialmente puro AA1050 realizados por Yoshikawa (2011).

Nota-se nas Figuras 36 a 39 que o comportamento eletroquímico das amostras imersas na solução de sulfato de sódio, pH 4, com e sem contaminação por íons cloreto apresentaram pelo menos duas constantes de tempo, sendo uma constante capacitiva na região de alta e média frequências (100KHz - 10Hz) e outra constante, indutiva, em frequências mais baixa (< 10Hz).

Figura 36 - Diagramas de EIE: (a) Nyquist e (b) Bode para superfície da liga AA4006 (TRC). Evolução em função do tempo de imersão em solução 0,5 mol.L⁻¹ de sulfato de sódio Na₂SO₄, pH = 4,0.

Figura 37 - Diagramas de EIE: (a) Nyquist e (b) Bode para o centro da liga AA4006 (TRC). Evolução em função do tempo de imersão em solução $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de sulfato de sódio Na_2SO_4 , $\text{pH} = 4,0$.

Figura 38 - Diagramas de EIE: (a) Nyquist e (b) Bode para superfície da liga AA4006 (TRC). Evolução em função do tempo de imersão em solução 0,5 mol.L⁻¹ de sulfato de sódio Na₂SO₄, pH = 4,0 + 600ppm de íons cloreto.

Figura 39 - Diagramas de EIE: (a) Nyquist e (b) Bode para centro da liga AA4006 (TRC). Evolução em função do tempo de imersão em solução $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de sulfato de sódio Na_2SO_4 , $\text{pH} = 4,0$ + 600ppm de íons cloreto.

Segundo a literatura o arco capacitivo é atribuído ao filme passivo de óxido de alumínio existente nas interfaces solução/óxido (BESSONE *et al.*, 1983) ou metal/óxido (de WIT e LENDERINK, 1995), entretanto as justificativas para o arco indutivo, em baixas frequências são controversas. Na literatura são encontradas diferentes explicações para justificar esse comportamento (ARMSTRONG e EDMONDSON, 1973; AOKI *et al.*, 2001, BECHET *et al.*, 1977; BESSONE *et al.*, 1983 e 1992; CABOT *et al.*, 1995; DAWSON e FERREIRA, 1986; de SOUZA *et al.*, 2011;

de WIT e LENDERINK, 1996; EPELBOIN *et al.*, 1975; FERNANDES, 2000; FRANCESCHETTI e MacDONALD, 1977; OKEOMA *et al.*, 2014, SAYED *et al.*, 2002; WANG *et al.*, 2009).

Os diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica para a liga AA4006 TRC nas duas regiões avaliadas, superfície e centro, mostrados nas Figuras 36 a 39, apresentaram valores de impedância da mesma ordem de grandeza. Esse comportamento pode ser observado nos diagramas de Bode, Figura 36b a 39b, onde o módulo da impedância ($|Z|$) no limite de baixa frequência é da ordem de $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, para todo o período de imersão.

Os arcos indutivos em baixa frequência foram observados em todo período de imersão. Os diagramas de Bode mostram grande similaridade indicando que o mecanismo eletroquímico não se altera durante todo o intervalo de tempo de imersão. Nota-se que os ângulos de fase são próximos a -90° em frequências intermediárias indicando o alto comportamento capacitivo da camada passiva de óxido de alumínio.

A oscilação observada nos diagramas de Nyquist (Figuras 36a a 39a), aumento e diminuição dos arcos capacitivos durante o período de imersão (1 a 5 dias) pode ser atribuída, inicialmente às partículas intermetálicas superficiais mais ativas, seguida da remoção das mesmas, promovendo assim uma “limpeza” superficial e posteriormente pela ativação de partículas com menor atividade inicial, conforme a evolução do tempo de imersão.

A resistência à corrosão nas duas condições, superfície e centro, imersas em solução sem contaminação está relacionada ao efeito protetor do filme de óxido presente na superfície do alumínio às espécies iônicas. É importante enfatizar que a os íons sulfato da solução de ensaio auxiliam na passivação da camada de óxido de alumínio, embora o pH da solução tenha sido ajustado para o limite de da região de estabilidade e corrosão do óxido de alumínio, $\text{pH} = 4$, como indica o diagrama de Pourbaix na Figura 6 (HATCH 1984; TOTTEN e MacKENZIE, 2003),

A adição dos íons cloreto como contaminante na solução $0,5 \text{ Mol.L}^{-1}$ de sulfato de sódio é responsável pela quebra do filme passivo em regiões enfraquecidas, induzindo o início da corrosão localizada por pites em materiais passivos (SMIALOWKA, 1992).

Os resultados de EIE obtidos no presente trabalho estão de acordo com os resultados reportados na literatura para descrever o comportamento de corrosão de alumínio e suas ligas, onde o arco capacitivo nos diagramas de impedância é atribuído ao filme passivo de óxido de alumínio (ARMSTRONG e EDMONDSON, 1973; BESSONE *et al.*, 1992; BRETT, *et al.*, 1992; de Wit e LENDERINK, 1996; KOBOTIATIS *et al.*, 2012) e o arco indutivo associado com a adsorção de espécies iônicas na interface do filme de óxido de alumínio (AOKI *et al.*, 2001; BESSONE *et al.*, 1992 REIS *et al.*, 2006; de SOUZA *et al.*, 2011, WANG *et al.* 2009).

Os resultados experimentais de EIE foram ajustados com o programa *Zview 2* utilizando o circuito elétrico equivalente proposto por Armstrong e Edmondson (1973). Esse circuito, mostrado na Figura 40, foi usado por Bessone *et al.* (1983) e Souza *et al.*, (2011).

Figura 40 - Representação esquemática do circuito elétrico equivalente usado para o ajuste dos dados de experimentais de espectroscopia de impedância eletroquímica.

O circuito equivalente apresentado na Figura 40 é composto por cinco elementos, três resistências, R_s , R_{ct} e R_L , um elemento de fase constante, CPE_{dl} , e um indutor L .

As duas constantes de tempo observadas em todos os diagramas de EIE (Figuras 36 a 39) foram associadas aos conjuntos, par resistor/capacitor (R_{ct}/CPE_{dl}) e par resistor/indutor (R_L/L) em “cascata”.

A primeira constante de tempo (R_{ct}/CPE_{dl}) está associada aos processos de transferência de carga através filme de óxido de alumínio (R_{ct}) e a capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}), provavelmente em série com a capacitância do filme de óxido (C_{ox}). A segunda constante (R_L/L) está associada à relaxação de espécies adsorvidas, principalmente íons sulfato e oxigênio, no substrato metálico exposto abaixo dos defeitos do filme de óxido de alumínio (de SOUZA *et al.* (2011).

Nas Tabelas 26 a 27 são apresentados os valores dos parâmetros de cada componente do circuito elétrico equivalente utilizado para ajuste dos dados

impedância para a liga de alumínio AA4006 TRC, na superfície e centro da chapa em solução de Na_2SO_4 , sem contaminação, enquanto que, as Tabelas 28 e 29 apresentam os valores dos parâmetros de ajuste em solução contaminada com 600 ppm de cloreto sódio (NaCl).

Os parâmetros de ajuste para cada elemento no CEE, resultado dos ajustes realizados no programa *Zview 2* para os dados experimentais de cada ensaio de EIE, na superfície e centro da liga AA4006 TRC foram sobrepostos e estão apresentados no Apêndice A.

Nota-se nas Tabelas 26 a 29, que os valores de resistência da solução (R_s) permaneceram constantes durante todo o período de imersão para cada condição avaliada. Não era esperado que ocorressem alterações nesses valores, pois a resistência da solução depende principalmente, da concentração da solução e da distância entre eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho que foram condições mantidas constantes durante todo período de ensaio.

Analisando os valores de CPE_{dl} para cada condição, superfície e centro da chapa de AA4006 TRC, com e sem contaminação com íons cloreto, pode ser observado que existe um leve aumento com tempo de imersão crescente (1 a 5 dias). Entretanto, o comportamento para os valores de resistência da camada de óxido (R_{ct}) apresentou oscilação em todas as condições analisadas, não sendo observado um padrão claro (Tabelas 26 a 29).

Considerando períodos de imersão intermediários (2, 3 e 4 dias) em solução de sulfato de sódio sem contaminação com íons cloreto, o comportamento das amostras de AA4006 TRC em ambas as condições (superfície e centro) foram similares, embora a impedância global ($|Z|$) tenha apresentado levemente superior para região do centro da chapa.

Tabela 26 - Valores dos parâmetros ajustados com o programa Zview2 para os diagramas de EIE da liga AA4006 TRC na superfície, em solução sem contaminação.

Dias	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	CPE_{dl} ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	α	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	R_L ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	L ($\text{H} \cdot \text{cm}^{-2}$)
1	10,95	6,1904 E-6	0,958	13172	4982	8075
2	9,985	6,4705 E-6	0,957	17465	6324	19295
3	10,97	6,5132 E-6	0,961	12950	4555	7599
4	10,84	6,7262 E-6	0,956	14515	4526	8306
5	10,76	7,7082 E-6	0,952	18598	4411	21824

Tabela 27 - Valores dos parâmetros ajustados com o programa Zview2 para os diagramas de EIE da liga AA4006 TRC no centro da chapa, em solução sem contaminação.

Dias	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	CPE_{dl} ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	α	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	R_L ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	L ($\text{H} \cdot \text{cm}^{-2}$)
1	36,04	5,5746 E-6	0,950	32112	9081	51469
2	35,96	5,6715 E-6	0,958	28885	7266	34993
3	35,45	5,9603 E-6	0,956	30938	10688	33458
4	35,08	5,7819 E-6	0,959	22897	5273	22298
5	35,36	6,0790 E-6	0,958	27187	7310	28916

Tabela 28 - Valores dos parâmetros ajustados com o programa Zview2 para os diagramas de EIE da liga AA4006 TRC na superfície, em solução Na_2SO_4 + 600 ppm NaCl.

Dias	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	CPE_{dl} ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	α	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	R_L ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	L ($\text{H} \cdot \text{cm}^{-2}$)
1	8,05	8,7996 E-6	0,967	10452	3544	10252
2	8,08	8,6794 E-6	0,968	11154	2874	8892
3	8,03	8,8343 E-6	0,967	10983	2585	7795
4	7,72	9,1720 E-6	0,966	8649	2017	5207
5	7,75	9,1997 E-6	0,966	9604	2242	6101

Tabela 29 - Valores dos parâmetros ajustados com o programa Zview2 para os diagramas de EIE da liga AA4006 TRC no centro da chapa, em solução Na_2SO_4 + 600 ppm NaCl.

Dias	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	CPE_{dl} ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	α	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	R_L ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	L ($\text{H} \cdot \text{cm}^{-2}$)
1	7,54	8,1444 E-6	0,969	7492	2458	5203
2	7,41	8,3209 E-6	0,968	8407	2324	4906
3	7,37	8,4088 E-6	0,967	8965	2133	4504
4	7,54	8,2934 E-6	0,966	8313	1885	4446
5	7,57	8,7628 E-6	0,965	10070	2479	6371

Quando os íons cloreto foram adicionados na solução (Tabelas 28 e 29), nota-se que os valores de CPE_{dl} aumentaram em comparação à solução sem contaminação indicando que os processos de corrosão foram intensificados. A condição da superfície apresentou valores de CPE_{dl} levemente superiores em relação ao centro da chapa (Tabelas 28 e 29). O aumento dos valores de CPE_{dl} pode ser associado ao crescimento de defeitos na fina camada de óxido de alumínio, ao aumento da área dos pites, ou mesmo a maior atividade superficial devido a acidificação localizada dentro dos pites, em qualquer uma dessas situações esse aumento está relacionado com a maior atividade dos pites quando íons cloreto são adicionados na solução (MORETO *et al.*, 2014). A diminuição dos valores de R_{ct} quando comparados os valores das Tabelas 26 a 29 para cada condição também está de acordo com o aumento da atividade superficial e consequentemente intensificação do processo de corrosão. A diminuição dos valores de R_{ct} observada com a evolução do tempo de imersão para ambas as condições (superfície e centro) quando íons cloreto são adicionados também pode ser explicada pelo aumento da área real onde está ocorrendo o processo de corrosão (MORETO *et al.*, 2014; FERREIRA *et al.* 2011).

Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica obtidos para a liga AA4006 TRC na superfície e centro da chapa permitiram as seguintes constatações:

- Os resultados de EIE para as duas condições, superfície e centro da chapa, em solução de sulfato com e sem contaminação apresentaram valores de impedância da mesma ordem de grandeza mesmo após 5 dias de imersão.
- Todas as condições avaliadas apresentaram arcos capacitivos no intervalo de alta e média frequências e arcos indutivos em baixa frequência.
- O ajuste dos dados experimentais com o auxílio do programa *Zview 2* utilizando o circuito elétrico equivalente proposto por Armstrong e Edmondson, (1973) permitiu a identificação de duas constantes de tempo. As constantes de tempo observadas nos diagramas de EIE foram relacionadas ao filme de óxido passivo e a adsorção de íons sulfato e oxigênio na interface metal/óxido, respectivamente.

- O comportamento similar de ambas as condições pode estar associado à presença de íons sulfato (SO_4^{2-}) na solução, auxiliando na passivação das amostras em longos períodos de imersão.
- As análises dos ajustes de impedância permitiram identificar o aumento dos processos de corrosão em solução contendo íons cloreto, porém não permitiu diferenciar o comportamento de corrosão entre as condições superfície e centro da chapa.

5.2.1.2 Polarização potenciodinâmica anódica da liga AA4006 TRC (superfície versus centro) em solução sem contaminação

Após os ensaios de EIE as amostras da liga de alumínio AA4006 TRC, superfície e centro foram submetidas à polarização potenciodinâmica. As curvas de polarização anódica após 5 dias de imersão em solução $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 , pH = 4,0, sem contaminação com íons cloreto são apresentadas na Figura 41.

Figura 41 - Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para alumínio AA4006 TRC na superfície e no centro da chapa após 5 dias de imersão em *solução de* $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 , pH = 4,0, sem contaminação de cloreto.

Ao final de cinco dias de imersão as duas condições analisadas apresentaram o mesmo potencial de corrosão, -1,0 V. Nota-se, que ao início da polarização, ambas condições, superfície e centro apresentaram aumento contínuo de densidade de

corrente, indicando que o filme de óxido presente na superfície das amostras não foi suficiente para compensar a polarização, o que levou ao aumento da densidade de corrente. Para o centro da chapa, esse aumento se manteve até $7\text{E-}6 \text{ A/cm}^2$ e na superfície até $1\text{E-}5 \text{ A/cm}^2$. A partir desses valores de densidade de corrente, nota-se passivação para as duas condições. Ao final do ensaio, no potencial de 1,5 V, a densidade de corrente para o centro é de $2\text{E-}5 \text{ A/cm}^2$ e para a superfície é de $5\text{E-}5 \text{ A/cm}^2$. Apesar da passivação da superfície ter ocorrido em densidades de corrente, mais baixas, comparadas ao centro da chapa, ambas apresentaram valores na mesma ordem de grandeza.

As curvas de polarização apresentaram comportamentos similares, concordando com os resultados de impedância. O aparecimento da região de passividade pode estar associado ao longo período de imersão (5 dias) das amostras da liga AA4006 (TRC) em um meio pouco agressivo ao filme de óxido de alumínio, solução sem contaminação com íons cloreto, apesar da solução ter sido ajustada ao $\text{pH} = 4$, limite entre a região de estabilidade e corrosão do óxido de alumínio.

Nas duas condições avaliadas, superfície e centro, nenhuma das amostras apresentou potencial de quebra (E_{pite}), esse fato foi comprovado após a observação das amostras por microscopia eletrônica de varredura, que não apresentaram pites estáveis.

- Microscopia eletrônica de varredura da (Superfície vs Centro) após polarização anódica em solução sem contaminação:

Após a polarização anódica as amostras da liga AA4006 TRC nas duas condições ensaiadas, superfície e centro, foram observadas utilizando microscopia eletrônica de varredura. As micrografias obtidas são apresentadas na Figura 42.

Figura 42 - Micrografias obtidas com detector de elétrons retroespalhados (coluna da esquerda) e detector de elétrons secundários (coluna direita) para superfície (a),(b), e centro (c),(d) da chapa do alumínio AA4006 (TRC) após polarização anódica.

Para as duas regiões analisadas (superfície e centro) da liga de alumínio AA4006 TRC após a polarização anódica em solução $0,5 \text{ Mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 , $\text{pH}=4$, sem contaminação, nota-se a presença de regiões corroídas, apesar da ausência de potencial de quebra. A Figura 43 apresenta em detalhe, uma região corroída onde anteriormente existiam precipitados presentes.

Figura 43 - Micrografias obtidas com detector de elétrons retroespalhados (a) e detector de elétrons secundários (b) para superfície do alumínio AA4006 (TRC) após polarização anódica.

Nas micrografias apresentadas nas Figuras 42 e 43 fica evidente que a corrosão está diretamente ligada aos compostos intermetálicos presentes na liga. Entretanto, não foi possível determinar apenas por ensaios eletroquímicos (EIE e polarização) e microscopia eletrônica aliada a microanálise química semi-quantitativa por EDS, se os precipitados na superfície das amostras sofreram “destacamento” da matriz devido à corrosão na interface matriz/precipitado ou se houve dissolução dos compostos dentro dos precipitados.

Seri e Furumata (2002) reportam em estudos sobre a influência de fases intermetálicas ternárias Al-Fe-Si na corrosão por pites, que início do ataque localizado por pites ocorre nos contornos dos precipitados (interface entre matriz) com maiores teores de ferro, e que tanto o destacamento das partículas devido à dissolução da matriz, quanto à dissolução simultânea de ferro e alumínio dentro dos compostos intermetálicos são responsáveis pelo desaparecimento das partículas na superfície das amostras.

É importante ressaltar que em alguns casos os precipitados podem estar abaixo da superfície, podendo ser observados apenas em micrografias obtidas com detector de elétrons retroespalhados, Figura 43(a), que permite a diferenciação de fases e elementos com diferentes números atômicos, e não podendo ser claramente observados em micrografias realizadas com detector de elétrons secundários, Figuras 43(b).

Como os resultados dos ensaios eletroquímicos se mostraram similares na liga de alumínio AA4006 TRC para as duas condições avaliadas, superfície e centro da chapa, e estudos comparativos das propriedades de resistência à corrosão para essa liga não foram encontrados na literatura, realizou-se ensaios de polarização anódica em solução de sulfato de sódio $0,5 \text{ Mol.L}^{-1}$ contaminada com 600 ppm de íons cloreto (Cl^-), após 1 hora de imersão. Os resultados foram comparados com os resultados obtidos para a superfície do alumínio comercialmente puro AA1050 TRC.

5.2.2 Polarização potenciodinâmica anódica em solução contaminada com íons cloreto, liga AA4006 TRC (superfície versus centro) comparada ao AA1050 TRC.

Para estabelecer uma comparação da resistência à corrosão entre as amostras estudadas da liga AA4006 (TRC) superfície e centro, e a superfície do alumínio AA1050 TRC, foi utilizada a solução de sulfato de sódio contaminada com 600 ppm de íons cloreto. Optou-se pela comparação através de curvas de polarização potenciodinâmica anódica.

As curvas de polarização apresentadas na Figura 44 após uma hora de imersão em solução mostram valores de potencial de corrosão próximos a $-1,0 \text{ V}$, para as três condições, superfície AA1050 e superfície e centro da liga AA4006 TRC. Nota-se que todas as curvas apresentaram duas inclinações em regiões distintas. Na primeira região, a partir do potencial de corrosão até o potencial de $-0,5 \text{ V}_{\text{ESM}}$ observa-se um contínuo aumento da densidade de corrente. Porém, os valores de densidade de corrente obtidos ainda são típicos de materiais passivos ($10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$), indicando que o filme passivo de óxido de alumínio está presente na superfície das amostras. Em potenciais acima de $-0,5 \text{ V}_{\text{ESM}}$ a densidade de corrente apresenta gradativa variação com o aumento do potencial, mostrando claramente que a região de passividade que se mantém até a quebra do filme protetor de óxido de alumínio.

Figura 44 - Curvas de polarização anódica para alumínio AA1050 TRC e liga AA4006 TRC na superfície e centro das amostras, após 1 hora de imersão em solução de 0,5 mol.L⁻¹ de sulfato de sódio (Na₂SO₄, pH = 4,0), contaminada com 600 ppm de cloreto de sódio (NaCl).

Para a superfície o centro da liga AA4006 TRC a densidade de corrente aumenta abruptamente ao atingir os valores de potencial 1,25 V_{ESM}, e 1,10 V_{ESM}, respectivamente, evidenciando a quebra do filme de óxido protetor (E_{pite}). Para a superfície do alumínio AA1050 TRC foi detectado o potencial de quebra (E_{pite}), quando a polarização atinge o valor de 1,40 V_{ESM}. Os valores de E_{pite} estão mostrados na Tabela 30.

Tabela 30 - Valores de potencial de quebra para o alumínio AA1050 TRC e ligas de alumínio e AA4006 TRC, obtidos após uma hora de imersão em solução de 0,5 mol.L⁻¹ de sulfato de sódio (Na₂SO₄, pH = 4), contaminada com 600 ppm de cloreto de sódio (NaCl).

Amostras	Potencial de Quebra (V _{ESM})
AA1050 TRC (<u>superfície</u>)	1,40 V _{ESM} ± 0,2
AA4006 TRC (<u>superfície</u>)	1,25 V _{ESM} ± 0,1
AA4006 TRC (<u>centro</u>)	1,00 V _{ESM} ± 0,2

O potencial de quebra na superfície do alumínio AA1050 TRC foi 150 mV maior, comparado ao potencial de quebra para liga AA4006 TRC na superfície. Esse comportamento é justificado pela significativa diferença apresentada na composição

química dos dois materiais (Tabela 9). As porcentagens em massa de ferro e silício no alumínio AA1050 TRC são inferiores ($\text{Fe}+\text{Si} \approx 0,40\%$), quando comparadas aos maiores teores de Fe (0,7% em massa) e silício (1,1% em massa) na liga AA4006 TRC ($\text{Fe}+\text{Si} \approx 1.80\%$), revelando que a quantidade de precipitados encontrados no alumínio AA1050 é inferior à da liga AA4006 TRC, como constatado nos resultados de estereologia quantitativa para fração volumétrica (V_V) dos precipitados, Tabela 25.

Para a liga AA4006 TRC nas duas regiões, superfície e centro a diferença entre os valores de potencial de pite foi da ordem de 250 mV. Essa diferença pode ser explicada através da distribuição microestrutural dos precipitados na superfície ser muito diferente da região do centro da chapa nas ligas TRC, como observado na Figura 23.

Neste caso, acredita-se que a fração volumétrica (V_V), ou quantidade dos precipitados presentes em cada condição analisada influencie diretamente no valor do potencial de quebra, já que o aumento da fração volumétrica de precipitados pode estar associado com a diminuição nos valores de potencial de quebra (Tabela 31), indicando que o centro da liga AA4006 TRC apresenta uma maior suscetibilidade à corrosão por pites.

Tabela 31 - Valores de fração volumétrica dos precipitados e potenciais de quebra para alumínio AA1050 e ligas de alumínio e AA4006 (TRC), obtidos após uma hora de imersão em solução de sulfato de sódio contaminada com 600 ppm de cloreto de sódio (NaCl).

Amostras	Fração volumétrica (V_V)	Potencial de Quebra (V_{ESM})
AA1050 TRC (<u>superfície</u>)	1,0 % $\pm$ 0,5	1,40 $V_{\text{ESM}} \pm 0,2$
AA4006 TRC (<u>superfície</u>)	5,0 % $\pm$ 1,7	1,25 $V_{\text{ESM}} \pm 0,1$
AA4006 TRC (<u>centro</u>)	8,0 % $\pm$ 3,7	1,00 $V_{\text{ESM}} \pm 0,2$

Após os ensaios de polarização anódica onde foram obtidos os valores de potencial de quebra do filme passivo as amostras foram observadas por MEV.

- Microscopia eletrônica de varredura do alumínio AA1050 TRC e da liga AA4006 TRC, na superfície e centro após polarização anódica em solução de Na₂SO₄ contaminada com íons cloreto.

Na Figura 45 são apresentadas as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura após os ensaios de polarização potenciodinâmica anódica, em solução de sulfato de sódio contaminada com íons cloreto. Em todas as amostras foram observados pites estáveis, como pode ser notado nas micrografias das amostras da liga AA4006 TRC, superfície e centro, e na superfície do alumínio comercialmente puro AA1050 TRC.

Figura 45 - Micrografias das amostras de alumínio AA1050 TRC na superfície (a) e da liga AA4006 TRC b) superfície e c) centro após polarização anódica. Detector de elétrons secundários - MEV.

Nas micrografias da Figura 45b e 45c, nota-se que a morfologia dos pites obtidos na liga AA4006 TRC para as duas regiões, superfície e centro, foram similares, apresentando uma superfície mais irregular (áspera). No entanto, na superfície no alumínio AA1050 TRC apresentou uma região aparentemente menos “áspera” dentro da cavidade do pite.

Nos ensaios de polarização anódica a presença de pites estáveis foi observada apenas quando íons Cl^- são adicionados na solução de sulfato de sódio.

De acordo com a literatura (REBOUL e BAROUX, 2011; SERI e FURUMATA, 2002) é bem aceito que o processo de corrosão por pites inicia-se com a reação de redução do oxigênio em sítios catódicos. Em seguida, a reação anódica, que é uma reação de dissolução ocorre nos sítios anódicos, regiões mais frágeis de interface entre matriz de alumínio e partículas intermetálicas. As Equações 18 e 19 representam as reações, catódica e anódica, respectivamente:

Seri e Furumata (2002) afirmam que partículas intermetálicas mais ricas em ferro favorecem a reação de redução do oxigênio, Equação 18, sugerindo que a matriz nos contornos dos precipitados pode ser facilmente dissolvida (Equação 19). A dissolução da matriz indica que a região anódica será recoberta por produtos de corrosão ($\text{Al}(\text{OH})_3$), que restringem a migração de íons na solução, promovendo uma maior acidificação ($\uparrow \text{H}^+$) dentro dos pites, condição ideal para sua propagação. Porém a concentração de íons Cl^- dentro dos pites é um fator determinante para que ocorra a propagação do processo de corrosão por pite. A formação de uma camada solúvel composta por um complexo de cloreto (AlCl_4^-) no fundo dos pites substitui a camada passiva (Al_2O_3) impedindo sua regeneração e consequentemente sua proteção contra à corrosão (REBOUL e BAROUX, 2011; SERI e FURUMATA, 2002). A ausência da corrente de corrosão por transporte iônico, que está principalmente associado aos íons Cl^- devido a sua maior mobilidade, cessa a propagação do pite. (REBOUL e BAROUX, 2011).

A explicação do mecanismo de corrosão por pite aliada a observação das micrografias obtidas por MEV justificam os resultados de polarização em solução de

sulfato de sódio, sem contaminação e contaminada com íons cloreto. Após as polarizações anódicas na liga AA4006 TRC, superfície e centro da chapa, em solução sem contaminação, apresentaram regiões corroídas nos contornos dos compostos intermetálicos, (Figura 42), indicando que processo de corrosão não atinge a etapa de propagação dos pites. Em solução contaminada, as amostras apresentaram potencial de quebra (E_{pit}) devido à presença de íons cloreto na solução que permitem que o processo se desenvolva para etapa de propagação dos pites, como observado nas micrografias da Figura 45.

A comparação da resistência à corrosão realizada por ensaios de polarização potenciodinâmica, aliados a observação das micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, para a liga AA4006 TRC e alumínio AA1050 TRC em solução contaminada com íons cloreto permitiram as seguintes constatações:

- Foi identificado o potencial de quebra para todas as condições avaliadas em solução sulfato de sódio contaminada com íons cloreto ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 , $\text{pH} = 4,0 + 600 \text{ ppm}$ de NaCl) possibilitando a classificação do desempenho do alumínio comercialmente puro AA1050 TRC com relação à corrosão localizada por pites:

AA1050 TRC (superfície) > AA4006 TRC (superfície) > AA4006 TRC (centro)

- Os valores de potencial de quebra foram associados as características microestruturais de distribuição, quantidade e tamanho dos precipitados presentes em cada condição avaliada.
- Foi possível correlacionar o mecanismo de corrosão por pite, início e propagação do processo, com os resultados obtidos nos ensaios de polarização em solução com e sem contaminação de íons cloreto para liga AA4006 TRC na superfície e centro da chapa.

5.2.3 Investigação das fases ternárias Al-Fe-Si no início da corrosão por pites na superfície do AA4006 TRC

Após ensaios de polarização na superfície da liga AA4006 TRC foi realizada uma investigação das fases intermetálicas que provavelmente dão origem ao início da corrosão por pites. Na Figura 46 são apresentadas micrografias da superfície amostra de AA4006 TRC após polarização anódica em solução $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 contaminada com 600 ppm de NaCl .

Figura 46 - Micrografias obtidas por MEV na superfície da liga AA4006 TRC após polarização anódica em imersão em solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de sulfato de sódio Na_2SO_4 , $\text{pH} = 4,0$ contaminada com 600 ppm de NaCl .

Na Figura 46a observa-se a presença de um pite estável na região superior da micrografia e uma região destacada, em maiores aumentos, na Figura 46b onde nota-se a possível região de início da corrosão localizada (“nucleação” de outro pite). A região observada foi dividida em quatro quadrantes, Figura 46b, para melhor visualização e caracterização das partículas presentes na superfície da liga AA4006 TRC.

Os precipitados dentro da região circular destacada na Figura 46b foram numerados e caracterizados por EDS. A Figura 47 apresenta micrografias do 4º quadrante destacando precipitados identificados, com sua respectiva numeração.

Figura 47 - Micrografias obtidas por MEV para liga AA4006 após polarização anódica em imersão em solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de sulfato de sódio Na_2SO_4 , $\text{pH} = 4,0$ contaminada com 600 ppm de NaCl. Quarto quadrante.

A Figura 48 apresenta comparação dos espectros de energia dispersiva (EDS) dos precipitados nº15 e nº16 identificados na superfície da liga AA4006 TRC.

Figura 48 – Comparação dos espectros de EDS para os precipitados nº15 e nº16 identificados no 4º quadrante da superfície da liga AA4006 TRC, após polarização anódica em imersão em solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de sulfato de sódio Na_2SO_4 , $\text{pH} = 4,0$ contaminada com 600 ppm de NaCl.

A comparação dos espectros permite analisar qualitativamente que o precipitado nº16 possui maiores teores dos elementos Fe e Si em comparação ao precipitado nº15, porém este tipo de comparação para o alumínio, dependendo das características

do feixe de elétrons incidido, é suscetível a erros como discutido previamente. Portanto, optou-se pela realização de mapeamentos da distribuição dos elementos químicos em determinadas áreas de interesse.

- Mapeamento da distribuição dos elementos químicos em regiões atribuídas ao início do processo de corrosão por pite.

Na Figura 49 são apresentados as micrografias e os mapas de distribuição dos elementos químicos, Al, Fe e Si, na região da superfície da liga AA4006 TRC para determinada área atribuída ao início da corrosão localizada.

Figura 49 – Micrografia AA4006 TRC (a) sobreposição do mapeamento a micrografia (b), mapa da distribuição dos elementos químicos (c), Al (d), Fe (e) e Si (f), para região da superfície da amostra após polarização anódica em solução de Na_2SO_4 contaminada com 600 ppm de NaCl.

Na Figura 49a, nota-se que a interface entre matriz e precipitados apresenta uma coloração mais escura nos contornos, indicando a provável dissolução da matriz ou simultaneamente a dissolução dos elementos ferro e alumínio dos precipitados. A Figura 49b, apresenta à sobreposição do mapeamento a micrografia. A distribuição

dos elementos químicos, alumínio, ferro e silício, são representados nas cores azul, verde e vermelha, respectivamente, Figura 49b.

Nota-se que em determinadas regiões a concentração da cor vermelha (Si) e verde (Fe) é mais intensa comparada à região da matriz de alumínio onde predomina a coloração azul.

A Figura 50 apresenta a micrografia e os mapas da distribuição dos elementos químicos Al, Fe e Si e na liga de alumínio AA4006 TRC, para região do 3º quadrante da Figura 46, em maiores aumentos.

Figura 50 - Micrografia (a), sobreposição do mapeamento na micrografia (a), e mapas sobrepostos e individuais da distribuição dos elementos químicos Fe, Si e Al, (c), (d), (e) e (f) para região da amostra de AA4006 TRC após polarização anódica em solução 0,5 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄ contaminada com 600 ppm de NaCl.

A caracterização por mapeamento da distribuição dos elementos químicos pode ser utilizada para acompanhar a evolução da corrosão por pite, pois esse tipo de caracterização permite submeter uma região previamente observada da amostra antes e após ensaios de polarização até um potencial próximo ao valor do potencial de pite previamente determinado, realizando uma análise comparativa com a mesma região já caracterizada.

5.2.4 Comparação da resistência à corrosão na superfície das ligas AA4006-DC e AA4006-TRC em sulfato de sódio contaminado com íons cloreto

A influência do tipo de lingotamento, semi-contínuo (DC) e contínuo (TRC) na resistência à corrosão das ligas de alumínio AA4006 foi avaliada utilizando ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica, anódica e catódica. Os resultados obtidos foram correlacionados com as características microestruturais observadas previamente. Os ensaios foram realizados apenas na superfície das chapas das ligas AA4006.

5.2.4.1 Ensaios de EIE para superfície das ligas AA4006 DC e TRC com adição de íons cloreto

Na Figura 51 são apresentados diagramas de impedância obtidos para a liga de alumínio AA4006 DC, em função do tempo de imersão em solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de sulfato de sódio (Na_2SO_4), $\text{pH} = 4,0$ contaminada com 600 ppm de íons cloreto. Considerando que não foram obtidas diferenças significativas nos resultados de EIE realizados para superfície e centro por períodos de imersão de 1 a 5 dias, optou-se por períodos de imersão mais curtos (2 a 12 horas). Para garantir a estabilização do potencial de circuito aberto os ensaios foram iniciados após 2 horas de imersão.

No diagrama de Nyquist, Figura 51a, os resultados de EIE obtidos após 2 horas de imersão ficaram sobrepostos devido à escala utilizada, portanto estes diagramas foram destacados na Figura 51b.

Nota-se uma clara diminuição dos valores de impedância para todo intervalo de tempo dos ensaios. Esse comportamento é observado por meio da diminuição do arco capacitivo, principalmente nos intervalos de tempo iniciais, 2 e 4 horas. Para os períodos maiores de imersão (6h, 8h e 10h) os valores de impedância diminuem gradativamente. O ensaio com 2 horas apresenta o valor de impedância uma ordem de grandeza maior, comparado aos demais períodos de imersão, como pode ser observado no diagrama de Bode, Figura 51c, onde o módulo da impedância ($|Z|$) no limite de baixa frequência é da ordem de $10^5 \Omega.\text{cm}^2$.

Na Figura 51c, para 2 horas de imersão, os diagramas de bode ângulo de fase sugerem a separação de duas constantes de tempo capacitivas na região de média

para baixas frequências (10 - 0,1Hz), para tempos maiores de imersão essas constantes se sobrepõem. A diminuição do ângulo de fase na região de baixa frequência está associada à intensificação dos processos interfaciais que ocorrem em virtude da perda da capacidade de proteção do filme de óxido (PALOMINO, 2003; SZURKALO, 2009).

Figura 51 - Diagramas de EIE: (a) e (b) Nyquist e (c) Bode para a superfície da liga AA4006 DC. Evolução em função do tempo de imersão em solução $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de sulfato de sódio (Na_2SO_4), pH = 4,0 contaminada com 600 ppm de íons cloreto.

Na Figura 52 são apresentados diagramas de impedância obtidos para a superfície da liga de alumínio AA4006 TRC em função do tempo (2 até 10 horas) de

imersão. Do mesmo modo que foi realizado nos diagramas da liga AA4006 DC, os diagramas de Nyquist sobrepostos na Figura 52a foram destacados na Figura 52b para melhor visualização.

Figura 52 - Diagramas de EIE: (a) e (b) Nyquist e (c) Bode para a superfície da liga AA4006 TRC. Evolução em função do tempo de imersão em solução $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de sulfato de sódio Na_2SO_4 , $\text{pH} = 4,0$.

Nota-se que o valor de impedância para o ensaio de 2 horas de imersão foi superior aos valores obtidos para os demais tempos de imersão (4, 6, 8 e 10 horas). A evolução do tempo de exposição à solução revela uma clara diminuição da impedância e o aparecimento da constante de tempo indutiva, em baixa frequência, que ocorre a partir do ensaio com 4 horas de imersão.

Na Figura 52c, nota-se a separação de duas constantes de tempo capacitivas determinadas na região transição entre média para baixa frequência. Esse comportamento fica evidente na comparação dos ensaios de 2 e 4 horas de imersão no diagrama de bode ângulo de fase.

A perda da capacidade de proteção do filme de óxido é mais intensa nos períodos iniciais de imersão (2 e 4 horas), comparado aos demais períodos de ensaio (6h, 8h e 10h) onde os valores de impedância diminuem de modo gradativo. Para o ensaio com 2 horas, o valor da impedância é uma ordem de grandeza maior ($|Z|$ da ordem de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$), comparado ao ensaio de 4 horas ($|Z|$ da ordem de $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$) e duas ordens de grandeza maior, comparados aos demais períodos de imersão ($|Z|$ da ordem de $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$), como observado no limite de baixa frequência nos diagramas de Bode, Figura 52c.

A comparação dos diagramas de EIE nos intervalos iniciais de imersão 2 e 4 horas foram escolhidos por apresentarem as principais diferenças nos resultados com relação ao comportamento de corrosão das amostras analisadas em cada processo de fabricação DC e TRC separadamente. Os diagramas obtidos para essa finalidade estão apresentados na Figura 53.

Figura 53 - Comparação dos diagramas de EIE: (a) Nyquist e (b) Bode para a liga AA4006 DC e TRC para 2 e 4 horas de imersão em solução 0,5 mol.L⁻¹ de sulfato de sódio (Na₂SO₄), pH = 4,0 contaminada com 600 ppm de íons cloreto.

Os resultados de EIE tanto para liga AA4006 DC, quanto para liga A4006 TRC foram ajustados com o programa *Zview 2* utilizando o circuito elétrico equivalente, previamente apresentado na Figura 40, proposto por Armstrong e Edmondson, 1973, e usado por Bessone et al. (1983) e de Souza *et al.*, (2011), Figura 54a. Porém, para a liga AA4006 TRC o circuito utilizado para o ajuste do ensaio de 2 horas, foi o circuito equivalente de Randles simplificado, Figura 54b, por não apresentar arco indutivo em baixas frequências (HINTZE e CALLE, 2006; OZORIO et al., 2010).

Nas Tabelas 32 a 33 são apresentados os valores dos parâmetros de cada componente dos circuitos elétricos equivalente utilizados para ajuste dos dados impedância para liga de alumínio AA4006 DC e TRC na superfície das chapas, em solução de sódio contaminada com íons cloreto.

Tabela 32 - Valores dos parâmetros ajustados com o programa Zview 2 para os diagramas de EIE da liga AA4006 DC na superfície da chapa, em solução Na₂SO₄ + 600 ppm NaCl.

Horas	$R_s (\Omega.cm^{-2})$	$CPE_{dl} (F.cm^{-2})$	α	$R_{ct} (\Omega.cm^{-2})$	$R_L (\Omega.cm^{-2})$	$L (H.cm^{-2})$
2	13,00	4,0468 E-6	0,928	330600	103150	658800
4	13,02	5,0303 E-6	0,939	57661	23338	123860
6	13,02	5,8973 E-6	0,946	30927	15387	81322
8	13,09	6,5855 E-6	0,951	25541	12746	68115
10	13,04	6,9475 E-6	0,947	21439	10628	52444
12	13,01	7,1251 E-6	0,955	21273	9663	47893

Tabela 33 - Valores dos parâmetros ajustados com o programa Zview 2 para os diagramas de EIE da liga AA4006 TRC na superfície da chapa, em solução Na₂SO₄ + 600 ppm NaCl.

Horas	$R_s (\Omega.cm^{-2})$	$CPE_{dl} (F.cm^{-2})$	α	$R_{ct} (\Omega.cm^{-2})$	$R_L (\Omega.cm^{-2})$	$L (H.cm^{-2})$
2	10,32	3,2205 E-6	0,921	2548400	-	-
4	10,43	3,7744 E-6	0,931	219160	61021	418900
6	10,49	4,6818 E-6	0,935	59547	18490	166500
8	10,55	5,4764 E-6	0,942	32958	12499	77441
10	10,54	5,9989 E-6	0,947	25717	11602	63816
12	10,59	6,3482 E-6	0,950	24835	10673	50278

O parâmetro de ajuste de cada elemento que compõe o CEE e os resultados dos ajustes realizados no programa Zview 2 para os dados experimentais de cada ensaio de EIE foram sobrepostos e estão apresentados no Apêndice B (4006 - DC versus TRC).

Na Figura 54 são apresentados os circuitos elétricos equivalentes utilizados para ajuste dos resultados experimentais de EIE para liga AA4006 DC e TRC.

Figura 54 - Representação esquemática do circuito elétrico equivalente usado para o ajuste dos dados de experimentais de EIE.

Nas Figuras 55 e 56 são apresentados os gráficos que mostram a evolução dos parâmetros elétricos obtidos com os ajustes dos diagramas de impedância da liga AA4006 DC e TRC. Nota-se na Figura 55 que os valores de resistência da solução (R_s) permanecem constantes durante todo o período de imersão para cada condição avaliada, indicando que o posicionamento entre os eletrodos de trabalho e referência foram mantidos constantes durante o período de ensaio.

Figura 55 - Variação da resistência R_s resultante dos ajustes dos circuitos elétricos equivalentes da Figura 54 aos diagramas experimentais de EIE obtidos para as ligas AA4006 DC e TRC em função do tempo de imersão em solução $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de sulfato de sódio (Na_2SO_4), $\text{pH} = 4,0$

Figura 56 – Variação dos parâmetros elétricos resultante dos ajustes dos circuitos elétricos equivalentes da Figura 54 aos diagramas experimentais de EIE obtidos para as ligas AA4006 DC e TRC em função do tempo de imersão em solução 0,5 mol.L⁻¹ de sulfato de sódio (Na₂SO₄), pH = 4,0 contaminada com 600 ppm de íons cloreto. a) Capacitância da dupla camada elétrica em função do tempo de imersão. c) Resistência à transferência de carga em função do tempo de imersão. b) Resistência do indutor em função do tempo de imersão.

Para as duas condições analisadas, DC e TRC, nota-se que os valores de CPE_{dl} (Figura 56a) aumentam gradativamente com o tempo de imersão (2 a 12 horas). Os valores de resistência à transferência de carga na camada de óxido (R_{ct}) apresentam acentuada diminuição nos intervalos iniciais (2 a 6 horas) e mais lenta diminuição após 8h de imersão (Figura 56b), nas duas condições analisadas (DC e TRC). Observa-se que a resistência R_L segue o mesmo padrão de comportamento da resistência R_{ct} .

O aumento nos valores de CPE_{dl} indicam que o processo de corrosão foi intensificado, podendo ser associado ao crescimento de defeitos na camada de óxido de alumínio, ao aumento da área dos pites, ou mesmo a maior atividade superficial devido a ativação de compostos intermetálicos mais ativos. O aumento nos valores de capacitância ainda pode ser associado à diminuição da espessura da camada de óxido, considerando que a separação das duas constantes de tempo capacitivas determinadas na transição entre média para baixa frequência observada na Figura 52c, pode ser atribuída a provável associação da capacitância da camada de óxido C_{ox} com a capacitância da dupla camada elétrica C_{dl} (de Souza, 2011), pois a capacitância é inversamente proporcional à espessura da camada, seguindo a expressão apresentada na Equação 20:

$$C = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{A}{d} \quad (20)$$

Onde, ε é a constante dielétrica da camada de óxido (≈ 8.4 , MANSFELD et al, 1982), ε_0 é a permissividade do vácuo ($8,85 \times 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$), d é a espessura do filme passivo e A é a área exposta do eletrodo de trabalho.

A diminuição dos valores de R_{ct} é associada tanto à intensificação dos processos interfaciais em virtude da permeação de eletrólito através dos poros do filme de óxido, quanto a maior atividade superficial devido ao aumento da área dos pites.

A partir do período de imersão de 4 horas, intervalo de tempo no qual todos os diagramas de EIE apresentaram o comportamento indutivo em baixas frequências foram determinados os valores de resistência à polarização R_p , ou a contribuição da

parte real da impedância, segundo a relação apresentada na Equação 21 (PINTO et al. 2009):

$$R_p = \frac{(R_{ct}) \cdot (R_L)}{R_{ct} + R_L} \quad (21)$$

A Figura 57 apresenta os valores de resistência a polarização R_p , para as ligas AA4006 DC e TRC, em função da evolução do tempo de imersão em solução (0,5 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄, pH = 4,0) contaminada com íons cloreto.

Figura 57 - Variação da resistência R_p para as ligas AA4006 DC e TRC em função do tempo de imersão em solução 0,5 mol.L⁻¹ de sulfato de sódio (Na₂SO₄), pH = 4,0

Na Figura 57, nota-se para o intervalo de 4 horas de imersão que o valor de resistência a polarização na liga AA4006 TRC (48 KΩ.cm⁻²) é superior comparado a liga AA4006 DC (17 KΩ.cm⁻²), e se mantém superior até 8 horas de imersão, quando os valores de R_p para ambas as ligas se aproximam a dezenas de KΩ.cm⁻². A comparação dos valores de R_p , aliada a análise dos valores de capacitância (CPE), sempre menores para liga AA4006 TRC (Figura 56a) sugerem um melhor comportamento frente à corrosão, principalmente para intervalos curtos de imersão, em comparação as ligas AA4006 DC. De fato, maiores valores de resistência R_p combinada aos menores valores de capacitância (CPE) indicam uma menor na taxa corrosão (PINTO et al. 2009).

5.2.4.2 Polarizações potenciodinâmicas catódicas e anódicas para as ligas AA4006 DC versus TRC com adição de íons cloreto

A resistência à corrosão das ligas de alumínio AA4006 DC e TRC e a influência dos íons cloreto no potencial de quebra (E_{pit}) foram avaliadas utilizando polarizações potenciodinâmica catódica e anódica após uma hora de imersão em solução de sulfato de sódio ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 , $\text{pH} = 4,0$) contaminada com 600 ppm de íons cloreto.

Nas Figuras 58 e 59 são apresentadas as curvas de polarização catódica e anódica, respectivamente, para as ligas de alumínio AA4006 DC e TRC.

Figura 58 - Curvas de polarização catódica para as ligas de alumínio AA4006 DC e TRC na superfície das amostras, após 1 hora de imersão em solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de sulfato de sódio, $\text{pH} = 4$, contaminada com 600 ppm de cloreto de sódio (NaCl).

Figura 59 - Comparação das curvas de polarização anódica para as ligas AA4006 DC e TRC após 1 hora de imersão em solução 0,5 mol.L⁻¹ de sulfato de sódio (Na₂SO₄), pH = 4,0 contaminada com 600 ppm de íons cloreto.

As curvas de polarização catódica mostradas na Figura 58 apresentam grande similaridade, não foram observadas diferenças significativas com relação a polarização da reação de redução do oxigênio (meio aerado), nem foi possível a determinação da densidade corrente limite (i_L) para ambas as condições. Nota-se apenas que o potencial de corrosão para liga AA4006 TRC é superior em comparação a liga 4006 DC.

Como nas curvas de polarização catódica, diferentes valores potenciais de corrosão também foram observados nas curvas anódicas, Figura 59. Nota-se que após uma hora de imersão os valores de potencial de corrosão para as ligas AA4006 DC e AA4006 TRC estão próximos a -1,12 e -0,95 V_{ESM}, respectivamente. Na liga AA4006 DC, ao se iniciar a polarização observa-se um aumento contínuo da densidade de corrente e posterior quebra do filme quebra do potencial (E_{pit}), indicando a quebra do filme presente na superfície da amostra, quando o potencial atinge valores próximos a -0,8 V_{ESM}.

A curva de polarização para liga AA4006 TRC apresenta duas inclinações bem definidas, sendo a segunda inclinação associada região de passivação. Ao atingir o potencial de 1,25 V_{ESM}, nota-se a quebra do filme de óxido protetor evidenciado pelo aumento contínuo da densidade de corrente.

A comparação dos valores de potencial de quebra (E_{pite}), entre as ligas AA4006 DC e TRC na superfície das amostras é apresentada na Tabela 34.

Tabela 34 - Valores de potencial de quebra para ligas de alumínio AA4006 DC e TRC, obtidos após uma hora de imersão em solução de 0,5 mol.L⁻¹ de sulfato de sódio, pH = 4,0, contaminada com 600 ppm de cloreto de sódio.

Amostras	Potencial de Quebra (V_{ESM})
AA4006 DC	- 0,85 $V_{\text{ESM}} \pm 0,2$
AA4006 TRC	+ 1,25 $V_{\text{ESM}} \pm 0,2$

O menor potencial de pite para a liga AA4006 DC em comparação ao valor de obtido na liga AA4006 TRC pode ser atribuído a diferenças microestruturais entre as duas condições avaliadas. Vale lembrar que as características de distribuição, tamanho, quantidade, e composição química dos precipitados encontradas na liga DC foram diferentes da liga TRC.

Na liga obtida por lingotamento semi-contínuo (DC) foram encontrados precipitados com diâmetros maiores e distribuição grosseira na superfície, enquanto que na liga obtida pelo processo contínuo a distribuição dos precipitados foi mais homogênea e com diâmetros inferiores, como observado nas micrografias das Figuras 22c e 22d, bem como pela comparação das Figuras 32 e 33.

A fração volumétrica obtida na superfície da liga AA4006 DC foi menor em comparação a superfície da liga AA4006 TRC (Tabela 25), concordando com a soma dos valores de porcentagem em massa dos elementos ferro e silício em ambas as condições (Tabela 9 - Na liga AA4006 DC a soma de Fe+Si = 1,73 % em massa, enquanto que na liga AA4006 TRC a soma de Fe+Si = 1,80 % em massa). Considerando o erro das medidas de estereologia quantitativa na superfície das ligas AA4006 (DC e TRC) os valores de fração volumétrica dos precipitados foram similares. Portanto, a maior suscetibilidade à corrosão localizada verificada na liga AA4006 DC pode ser atribuída a dois fatores que geram um aumento da atividade eletroquímica e maior suscetibilidade à corrosão em regiões de interface entre os precipitados e a matriz de alumínio. Primeiro, a presença de precipitados com diâmetros superiores e não homogêneamente distribuídos na superfície e segundo, à presença de precipitados de composição química Al-Fe-Si que possam ter maior atividade eletroquímica em relação à matriz de alumínio, comparado aos precipitados

observados na liga TRC. Entretanto, para distinção dos potenciais eletroquímicos e determinação do tipo de comportamento, anódico ou catódico em relação à matriz de alumínio em cada tipo de precipitado é necessária uma caracterização mais aprofundada, utilizando técnicas eletroquímicas localizadas por meio de microeletrodos (BIRBILIS e BUCHHEIT, 2005).

A comparação da resistência à corrosão realizada por ensaios eletroquímicos para as ligas AA4006 DC e TRC em solução de sulfato contaminada com íons cloreto permitiram as seguintes constatações:

- A comparação de todos os parâmetros listados abaixo permite afirmar: A superfície da liga AA4006 TRC, em solução de sulfato de sódio contaminada com íons cloreto tem maior resistência à corrosão localizada do que a superfície da liga AA4006 DC.
 - $IZI_{(AA4006\ TRC)} > IZI_{(AA4006\ DC)}$
 - $R_{ct\ (AA4006\ TRC)} > R_{ct\ (AA4006\ DC)}$
 - $R_p\ (AA4006\ TRC) > R_p\ (AA4006\ DC)$
 - $E_{corr\ (AA4006\ TRC)} > E_{corr\ (AA4006\ DC)}$
 - $E_{pit\ (AA4006\ TRC)} > E_{pit\ (AA4006\ DC)}$
- Os diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica para liga AA4006 TRC obtidos em solução de sulfato de sódio contaminada com íons cloreto apresentaram maior módulo de impedância (IZI) e menor suscetibilidade à intensificação dos processos interfaciais, comparado a liga DC.
- A perda da capacidade de proteção do filme de óxido na liga DC foi mais acentuada nos intervalos iniciais de imersão (2h e 4h), indicando que a superfície da liga TRC possui caráter protetor por intervalos de tempo maiores.
- Tanto os ensaios de espectroscopia de impedância quanto as curvas de polarização indicaram maior suscetibilidade à corrosão localizada nas ligas obtidas por lingotamento semi-contínuo (DC):
- O valor de potencial de pite para a liga DC foi inferior ao obtido para a liga TRC. Essa diferença no potencial de pite pode ser explicada pela distribuição mais uniforme e refinada dos precipitados encontrados na liga AA4006 TRC, comparada à distribuição grosseira encontrada na superfície da liga DC.

- A presença de precipitados de maior diâmetro na superfície da liga AA4006DC pode estar relacionada com maior suscetibilidade à corrosão localizada, devido a falhas no filme de óxido protetor nas regiões de interface matriz/precipitado, causando maior fragilidade e maior tendência à quebra do potencial, quando o filme é submetido a ensaio de polarização anódica.
- Cabe ressaltar, que na liga AA4006 TRC existe uma diferença na distribuição dos compostos intermetálicos com maior concentração (fração volumétrica) localizada no centro da chapa em relação à superfície.

6. CONCLUSÕES

As conclusões foram agrupadas em dois conjuntos, o primeiro abordando a caracterização microestrutural dos materiais estudados e o segundo versando sobre o comportamento de corrosão e suas correlações com as respectivas microestruturas.

- **Caracterização microestrutural**

O trabalho experimental foi iniciado com a caracterização química e microestrutural dos materiais pesquisados, envolvendo várias técnicas complementares. A quantidade, o tamanho e a distribuição dos precipitados foram avaliados com auxílio de microscopia óptica e de microscopia eletrônica de varredura, seguidas de análise das imagens por estereologia quantitativa. As estruturas cristalinas das fases presentes foram estudadas por difração de raios X e as composições químicas dos precipitados foram determinadas por espectroscopia de energia dispersiva dos raios X emitidos pelas partículas. As medidas de condutividade elétrica permitiram acompanhar as variações de concentração de soluto em solução sólida, ocasionadas pelo tipo de lingotamento utilizado e por tratamentos térmicos.

O soluto das ligas AA1050 e AA4006 encontrava-se predominantemente precipitado, na forma de compostos intermetálicos contendo Al, Fe e Si. A liga AA4006 apresentou precipitados maiores e em maior quantidade que a liga AA1050. No caso da liga AA4006 TRC, a quantidade e o tamanho dos precipitados foram mais elevados no centro da chapa do que na superfície. Tratamentos térmicos isócronos com duração de 5 horas realizados na liga AA4006 TRC revelaram que entre 20°C e 150°C a microestrutura permaneceu praticamente inalterada, enquanto no intervalo entre 150 a 250°C ocorreu precipitação e a partir de 350°C até 600°C ocorreu dissolução de compostos intermetálicos. As cinéticas de precipitação e de dissolução ocorridas durante tratamentos térmicos isotérmicos realizados em temperaturas selecionadas foram acompanhadas com sucesso por meio de medidas de condutividade elétrica. A cinética de precipitação foi interpretada com auxílio da equação de Johnson - Mehl - Avrami - Kolmogorov.

- **Comportamento eletroquímico e correlações com a microestrutura**

Nos estudos de corrosão foram utilizados ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica e de polarização potenciodinâmica. Após os ensaios de polarização, as superfícies das amostras foram observadas por microscopia eletrônica de varredura.

O comportamento de corrosão estudado por espectroscopia de impedância eletroquímica não apresentou diferenças significativas para amostras da liga de alumínio AA4006 TRC nas regiões distintas da chapa (superfície e centro) em solução de sulfato de sódio, sem contaminação e contaminado com íons cloreto, para períodos de imersão de um até cinco dias. A adição de íons cloreto na solução de ensaio intensificou o processo de corrosão, em comparação as amostras em solução não contaminada.

Os resultados de polarização potenciodinâmica aliados às análises por microscopia eletrônica de varredura das superfícies corroídas permitiram a comparação mais detalhada da resistência à corrosão por pites, nas duas condições da liga AA4006 (superfície e centro), e ainda sua comparação com a superfície do alumínio AA1050 TRC. Foi possível constatar o melhor desempenho do alumínio AA1050, seguido pela superfície da liga AA4006 e por fim, pelo centro da chapa desta última, com pior desempenho.

As características dos precipitados presentes nas amostras observadas por microscopia eletrônica de varredura aliada à quantificação obtida por estereologia quantitativa e análise química semi-quantitativa realizada por espectroscopia de energia dispersiva permitiram correlacionar o comportamento de corrosão da liga AA4006 com os respectivos modos de fabricação, TRC (twin roll caster) e DC (direct chill). As superfícies das ligas AA4006, DC e TRC, expostas à solução contaminada com íons cloreto em intervalos de imersão, até 12 horas, apresentaram um melhor comportamento, tanto para os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, quanto para a polarização potenciodinâmica.

Nos diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica obtidos para tempos de imersão acima de 4 horas foi observado comportamento indutivo em baixas frequências, para os dois tipos de processamento investigados. Esse comportamento foi associado à adsorção de espécies iônicas na interface metal/óxido. As curvas de

polarização anódica mostraram um maior potencial de pite para a liga fabricada pelo processo TRC em comparação com o processo DC.

A maior suscetibilidade à corrosão localizada constatada na liga AA4006 DC em solução de sulfato de sódio contaminada com ions cloreto, comparada a liga AA4006 TRC foi atribuída a dois fatores: a) presença de precipitados com diâmetros superiores e não homogeneamente distribuídos na superfície; b) diferenças de composição química das fases formadas, devido ao processamento de fabricação. Esses dois fatores geram um aumento da atividade eletroquímica em regiões de interface entre os precipitados e a matriz de alumínio, onde filme passivo de óxido de alumínio não se faz presente ou apresenta falhas.

Os resultados devem ser levados em consideração, especialmente em aplicações de chapas da liga AA4006 onde as regiões abaixo da superfície possam ser expostas durante a fabricação do produto final, e onde o processamento possa ter influência direta em falhas no produto causadas por corrosão.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

São apresentadas abaixo três sugestões para continuidade do presente trabalho:

- Acompanhamento da evolução do comportamento de corrosão utilizando mapas de distribuição dos precipitados;
- Realização de ensaios localizados de espectroscopia de impedância eletroquímica (LEIS) em solução de cloreto de sódio para identificação do comportamento catódico ou anódico dos diferentes tipos precipitados em relação a matriz;
- Realização de ensaios eletroquímicos (EIS) e de caracterização em solução de cloreto de sódio concentração ($0,6 \text{ mol.L}^{-1}$) para tratamentos térmicos de precipitação e solubilização nas ligas AA4006 TRC.

8. REFERÊNCIAS

- ABAL, Associação Brasileira do Alumínio, **Fundamentos e Aplicações do ALUMÍNIO**. São Paulo, Ed. Abal, 2ª edição. 2007. 68p.
- ABAL, Associação Brasileira do Alumínio, **Guia Técnico do Alumínio. Tratamento de superfície**, São Paulo, Ed. Abal, 13. 1996. 179p.
- ABAL, Associação Brasileira do Alumínio, **Guia Técnico do Alumínio. Tratamento do metal Líquido**, São Paulo, Ed. Abal, v.9. 2006. 86p.
- ALLEN, C. M.; O'REILLY, K. A. Q.; CANTOR, B.; EVANS, P. V. Intermetallic phase selection in 1XXX Al alloys. **Progress in Materials Science**. v. 43, p. 89–170, 1998.
- AL-KHARAFI, F.M., BADAWY, W.A. Corrosion and passivation of Al and Al-Si alloys in nitric acid solutions II – Effect of chloride ions. **Electrochimica Acta**, v.40, p.1811-1817, 1995.
- ALWITT, R.S., **The Aluminum Water System, in Oxides and oxides films**, vol.4, Dekker, M. Editora J.W.Diggel, New York, p.169-254, 1976.
- ARMSTRONG, R.D.; EDMONDSON, K. The impedance of metal in the passive and transpassive regions. **Electrochimica Acta**, v.18, p. 937-943, 1973.
- AOKI, I.V.; BERNARD, M.C.; DE TORRESI, S.I.C.; DESLOUIS, C.; DE MELO, H.G.; JOIRET, S.; TRIBOLET, B. Ac-impedance and Raman spectroscopy study of the electrochemical behavior of pure aluminium in citric acid media. **Electrochimica Acta**, v.46, p. 1871-1878, 2001.
- ASM Handbook, **Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection**, Volume 13A, Ohio: ASM international, 2003. p. 61 - 67.
- ASSIS S.L., **Investigação da Resistência à corrosão da liga Ti-13Nb-13Zr por meio de técnicas eletroquímicas e de análise de superfície**. Tese (doutorado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2006.
- ASTM E562-11, **Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011, www.astm.org.
- BALTAT-BAZIA, A.; CELATI, N.; KEDDAN, M.; TAKENOUTI, H.; WIART, R. Electrochemical impedance spectroscopy and electron microscopies applied to the structure of anodic oxide layers on pure aluminum. **Materials Science Forum**, v. 111-112, p. 359-368, 1992.
- BECHET, B., EPELBOIN, I., KEDAM, M. New data from impedance measurements concerning the anodic dissolution of iron in acidic sulfuric media. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v.76, n.1, p.129-134, 1977.

BESSONE, J. B., MAYER, C., JUTTNER, K., LORENZ, W. J. AC-impedance measurements on aluminium barrier type oxide films. **Electrochimica Acta**, v.28, n.2, p.171-175, 1983.

BESSONE, J.B.; SALINAS, D.R.; MAYER, C.; EBERT, M.; LORENZ, W.J. An EIS study of aluminium barrier-type oxide films formed in different media. **Electrochimica Acta**, v.37, n.12, p. 2283-2290, 1992.

BIRBILIS, N.; BUCHHEIT, R. G. Electrochemical Characteristics of Intermetallic Phases in Aluminum Alloys. **Journal of Electrochemical Society**, v.152, n.4, p. B140-151, 2005.

BONORA, P. L.; DEFLORIAN, F.; FEDRIZZI, L. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. **Electrochimica Acta**, v.41, n.7-8, p.1073-1082, 1996.

BRESCIANI, E. F., **Seleção de Metais Não Ferrosos**, editora da Unicamp, 2ª Edição, Campinas, 1997. p. 25-43.

BRETT, C. M. A. On the eletrochemical behavior of aluminium in acidic choride solution. **Corrosion Science**, v.33, n.2, p. 203-210, 1992.

BROWN, G. M.; SHIMIZU, K.; KOBAYASHI, K.; THOMPSON, G. E.; WOOD, G. C. The growth of chromate conversion coatings on high purity aluminium. **Corrosion Science**, v. 34, n. 7, p. 1045-1054, 1993.

BURSTEIN, G.T.; CINDERREY, R.J. The potential of freshly generated metal surfaces determined from the guillotined electrode – A new technique. **Corrosion Science**, v.23, n.11, 1991.

BURSTEIN, G.T.; LIU, C. Time-resolved electrochemical impedance of guillotined aluminum electrode. **Electrochimica Acta**, v. 39, n.7, p. 873-882, 1994.

CABOT, P.L.; GARRIDO, J.A.; PÉREZ, E.; MOREIRA, A. H.; SUMODJO P. T. A; PROUD, W. EIS study of heat-treated Al-Zn-Mg alloys in the passive and transpassive potential regions. **Electrochimica Acta**, v. 40, n. 4, p. 447-454, 1995.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, Editora LTC – Livros Técnicos e Científicos editora S.A, p.705. 7ª edição, 2008.

CAMPESTRINI, P.; VAN WESTING, E. P. M.; DE WIT, J. H. W. Influence of surface preparation performance of chromate conversion coatings on Alclad 2024 aluminum alloy Part II: EIS investigation. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 2631-2647, 2001b.

CAMPESTRINI, P.; VAN WESTING, E.P.M.; de WIT, J.H.W. Influence of surface preparation performance of chromate conversion coatings on Alclad 2024 aluminum alloy Part I: EIS investigation. **Electrochimica Acta**, v.46, p. 2631-2647, 2001a.

CAVANAUGH, M. K.; BUCHHEIT, R. G.; BIRBILIS, N. Evaluation of a simple microstructural-electrochemical model for corrosion damage accumulation in microstructurally complex aluminum alloys. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 76, p.641- 650, 2009.

CHRISTIAN, J. W. **Transformations in metals and alloys**. Part I: Equilibrium and general Kinetic theory, Oxford: 2nd edition, Pergamon press. 1975, p.1-20.

CULLITY, B.D.; STOCK S.R. **Elements of X-ray diffraction**. 3rd Edition, New Jersey, Prentice Hall, 2001. 664p.

DARKEN, L.; GURRY, R. **Physical Chemistry of Metals**, ed. McGraw Hill Education, 1953. 212 p.

DAVIS, J. R. (Davis & Associate), **Aluminum and Aluminum Alloys**. Ohio: 3th ed, ASM Specialty Handbook, 1993. cap. 6 e 7, p. 201-319.

de SOUZA, S.; YOSHIKAWA, D. S.; IZALTINO, W. A. S.; ASSIS, S. L.; I. COSTA. "Self-assembling molecules as corrosion inhibitors for 1050 aluminum". **Surface and Coatings Technology**, v. 204, p. 3238-3242, 2010a.

de SOUZA, S.; YOSHIKAWA, D. S.; IZALTINO, W. A. S.; ASSIS, S. L.; I. COSTA. Nanostructured surface pre-treatment based on self-assembled molecules for corrosion protection of Alclad 7475-T761 aluminum alloy. **Materials and Corrosion**, v. 62, p. 913-919, 2011.

de SOUZA, S.; YOSHIKAWA, D.S.; ASSIS, S.L; SANTOS, W.I.A.; I, COSTA. "Efeito de moléculas auto-organizáveis na resistência à corrosão da liga AA2024-T3". **Tecnol. Met. Mater. Mine**. v. 6, n. 3, p.130-135, 2010b.

de WIT, J. H.; LENDERINK, H. J. W. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool to obtain mechanistic information on the passive behaviour of aluminium. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 7/8, p. 1111-1119, 1996.

DEDAVID, B. A. Revista Industrial Heating, Metalografia de ligas de alumínio, 2013 Disponível em: <http://www.revistaih.com.br/coluna/metalografia-metalografia-de-ligas-de-aluminio/> Acesso em: 29 ago. 2013.

DOMINGUES, L.; FERNANDES, J.C.S.; DA CUNHA BELO, M.; GUERRA-ROSA, L. Anodising of Al 2024-T3 in a modified sulfuric acid/boric acid bath for aeronautical applications. **Corrosion Science**, v. 45, p. 149-160, 2003.

EPELBOIN, I.; GRABRIELLI, C.; KEDDAM, M. Role de la diffusion dans les phenomenes de passivation et de corrosion localisee du fer en milieu acide. **Corrosion Science**, v. 15, p.155-171,1975.

FALLEIROS, I. G. S. Qualitative evidence of solute redistribution during grain boundary migration. **Metallography**, v. 5, p.125-137, 1972.

FERNANDES, J. S. **Espectroscopia de Impedância Electroquímica**, IST – Instituto Técnico Superior, Portugal, 2000.

FERNANDES, R. C.; PADILHA, A. F. Efeito de teores Mn e de Fe na evolução microestrutural de duas ligas do sistema Al-Fe-Mn-Si obtidas por fundição contínua de chapas (Twin Roll Caster)". **REM – Revista escola de Minas**, v. 61, p. 165-169, 2008.

FERNANDES, R. C. Efeito de teores manganês e de ferro na evolução microestrutural de duas ligas do sistema Al-Fe-Mn-Si obtidas por lingotamento contínuo (Twin Roll Caster). São Paulo: Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2006. 184 p. (**Tese de Doutorado**).

FERREIRA, S. C.; ROCHA, L.A.; ARIZA, E.; SEQUEIRA, P.D.; WATANABE, Y.; FERNANDES, J.C.S. Corrosion behaviour of Al/Al₃Ti and Al/Al₃Zr functionally graded materials produced by centrifugal solid-particle method: Influence of the intermetallics volume fraction. **Corrosion Science**, v. 53, p. 2058-2065. 2011.

FILLETTI, A. **Tratamento do metal líquido**, São Paulo, Associação Brasileira do Alumínio – ABAL. 02 jun. 2013. Palestra proferida por ocasião de promoção da comissão técnica da ABAL. São Paulo, 2013.

FRANCESCHETTI, D. R.; MACDONALD, J. R. Electrode kinetics, equivalent circuits, and system characterization: small-signal conditions. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 82, p. 271-301, 1977.

FRANKEL, G.S.; McCREERY, R. L. Inhibition of Al alloy by chromates. **Electrochemical Society Interface**, v. 10, n. 1-4, p. 34-38, 2001.

FRENKEL, G. S.; SRIDHAR, N. Understanding localized corrosion. **Materials Today**, v.11, n.10, p. X - X, 2008.

FRERS, S.E.; STEFENEL, M.M.; MAYER, C., CHIERCHIE; E T. AC-Impedance measurements on aluminium in chloride containing solutions and below the pitting potential. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 20, n. 6, p. 996-999, 1990.

GHOSH, G. Aluminium – Iron – Silicon. In: PETZOW, G., EFFENBERG, G. (ed.). v. 5: **A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams**. 1 ed. Weinheim (Federal Republic of Germany): VCH, 1992. 695 p. cap. 1, p. 394 – 438.

GOMES, M.R. e BRESCIANI, E.F., **Propriedades e usos de metais não-ferrosos**, Ed. ABM, II impressão, 1976. p.6-28.

HART, R.K. The formation of films on aluminium immersed in water. **Transactions of the Faraday Society**. v. 53, p.1020-1027, 1957.

HATCH, J. E. **Aluminum: Properties and Physical Metallurgy**. Ohio: ASM, 5th edition. 1984. 424 p.

HINTZE, P.E.; CALLE, L.M. Electrochemical properties and corrosion protection of organosilane self-assembled monolayers on aluminum 2024-T3. **Electrochimica Acta**, v.51, p.1761-1766, 2006.

JACOBS, M. H. Introduction to Mechanical Properties, Solidification and Casting, Joining and Corrosion of Aluminium and its Alloys. 1999. Disponível em: <http://www.alueurope.eu/talat/lectures/1205.pdf>. Acesso em: 29 ago. 2013.

JACOBS, M. H. Phase Diagrams. 1999. Disponível em: <http://www.alueurope.eu/talat/lectures/1203.pdf>. Acesso em: 29 ago. 2013.

KAMMER, C. Continuous Casting of Aluminium. 1999. Disponível em: <http://www.alueurope.eu/talat/lectures/3210.pdf>. Acesso em: 29 ago. 2013.

KATTNER, U.R.; BURTON, B.P. Binary alloy phase diagrams. In: ASM HANBOOK. Alloy Phase **Diagrams**. Ohio, ASM International, 1992. v.3, p.44.

KOBOTIATIS, L.; PEBERE, N.; KOUTSOUKOS, P.G. Study of the electrochemical behavior of the 7075 aluminum alloy in the presence of sodium oxalate. **Corrosion Science**, v. 41, p. 941-957, 1999.

KOPELIOVICH, D. **www.substech.com. 2013. Disponível em:** http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=continuous_casting_of_aluminum_based_bearing_alloys. Acesso em: 29 Ago. 2013a.

KOPELIOVICH, D. **www.substech.com. 2013. Disponível em:** http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=direct_chill_dc_casting. Acesso em: 29 Ago. 2013b.

KRUGER, J.; LILLARD, R. S.; STREINZ, C. C.; MORAN, P. J. Effect of microstructure on passive film formation and breakdown of Al-Ta alloys. **Faraday Discussion**, v. 94, p. 127-136, 1992.

LASIA A., **Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications, Modern Aspects of Electrochemistry**, B. E. Conway, J. Bockris, and R.E. White, Editora Publishers, New York, v.32, , 1999. 248 p.

LENDERINK, H. J. K.; LINDEN, M. V. D.; DE WIT, J. H. W. Corrosion of aluminium in acidic and neutral solutions. **Electrochimica Acta**, v. 38, n. 14, p. 1989-1992, 1993.

MANSFELD, F.; SHIH, H. Detection of pitting with electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of the Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology**, v.138, p.1171-1172, 1988.

MANSFELD, F.; FERNANDES J.C.S. Short Communication Impedance spectra for aluminum 7075 during the early stages of immersion in sodium chloride. **Corrosion Science**, v.34, p. 2105-2108, 1993.

MANSFELD, F.; KENDIG, M. W.; TSAI, S. Evaluation of Corrosion Behavior of Coated Metals with AC Impedance Measurements. **Corrosion**, v. 38, p.478-485, 1982.

MARTINS, J. P.; CARVALHO, A. L. M.; PADILHA, A. F., Microstructure and texture assessment of Al-Mn-Fe-Si (3003) aluminum alloy produced by continuous and semicontinuous casting processes. **Journal of Materials Science**, v. 44, p. 2966-2976, 2009.

MARTINS, J. P.; PADILHA, A.F. Caracterização da liga comercial de alumínio 3003 produzida por fundição contínua de chapas (twin roll caster) – microestrutura. **REM-Revista Escola de Minas**, v. 59, p. 427-431, 2006.

MATINI, E.A.M.; MULLER, I.L., Characterization of the film formed on iron in borate solution by electrochemical impedance spectroscopy. **Corrosion Science**, v.42, n.3, p.433-454, 2000.

MENG, G.; WEI, L.; ZHANG, T.; SHAO, Y.; WANG, F.; DONG, C.; LI, X. Effect of microcrystallization on pitting corrosion of pure aluminium. **Corrosion Science**, v.51, p.2151-2157, 2009

MINATEL, R. **Um estudo comparativo sobre a res cristalização de chapas de alumínio AA1200 e AA3003 obtidas por lingotamento contínuo (twin roll caster) e por fundição de placas (direct chill)**. 2009. 66 p. (dissertação de Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo. 2009.

MONDOLFO, L.F. **Aluminum Alloys: Structure and properties**. London – Boston: Butterworths, 1976. 971p.

MORETO, J. A.; MARINO, C. E. B.; BOSE FILHO, W.W.; ROCHA, L. A.; FERNANDES, J. C. S. SVET, SKP and EIS study of the corrosion behaviour of high strength Al and Al-Li alloys used in aircraft fabrication. **Corrosion Science**, v. 84, p. 30-41. 2014

MOSHIER, W. C.; DAVIS, G. D.; AHEARN, J. S. The corrosion and passivity of aluminium exposed to dilute sodium sulfate solutions. **Corrosion Science**, v.27, n.8, p.785-801, 1987.

MURRAY, J.L.; McALISTER, A.J. The Al-Si (Aluminum-Silicon) System. **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**. v.5, p. 74-84. 1984.

NATISHAN, P. M.; MCCAFFERTY, E.; HUBLER, G.K. Surface charge considerations in the pitting of ion-implanted aluminum. **Journal of Electrochemical Society**, v. 135, n. 2, p. 321-327, 1988.

OKEOMA, K. B.; OWATE, I. O.; OGUZIE, E. E.; MEJEHA, I. M. Effects of heat treatment on the electrochemical corrosion behavior of aluminium alloy AA8011 in 0.1M H₂SO₄ acid media. **International Journal of Materials and Chemistry**. v. 2(4), p. 178-184, 2012.

OKEOMA, K. B.; OWATE, I. O.; OGUZIE, E. E.; MEJEHA, I. M.; LEBE, N.; JOSEPH, J. The effects of heat treatment on the electrochemical properties and corrosion of aluminium alloy AA8011 in an aqueous acid media. **International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy**. v. 5, p. 17-31, 2014.

OLIVEIRA, J.C.P.T. **Estudo da microestrutura e da textura durante a laminação a frio e a recristalização de alumínio com diferentes níveis de pureza**. 2009. 261p. (Tese de Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2009.

PADILHA, A. F., PLAUT, R. L. Work Hardening, Recovery, Recrystallization, and Grain Growth. In: TOTTEN, G. E. and MACKENZIE, D. S. (ed.). **Handbook of Aluminum**. v. 2: Alloy Production and Materials Manufacturing. New York: Marcel Dekker, 2003. 724 p. cap. 6, p. 193 - 220.

PADILHA, A.F. **Materiais de Engenharia Microestrutura e Propriedades**, São Paulo: Ed Hemus, 1997. p.271-287.

PADILHA, A.F.; AMBRÓSIO FILHO, F. **Técnicas de Análise Microestrutural**, São Paulo: Ed. Hemus, 1985. p.113-141.

PADILHA, A.F.; SICILIANO Jr, F. **Encruamento, recristalização, crescimento de grão e textura**, São Paulo: ABM 3ª ed. 2005, p.92-105

PALOMINO, L.M.; de CASTRO, J.F.; AOKI, I.V.; de MELO, H.G. Microstructural and electrochemical characterization of environmentally friendly conversion layers on aluminium alloys. *Journal Brazilian Chemical Society*, v.14, p.651-659, 2003.

PATHAK, B. R. e GODARD, H. P. Equation for predicting the corrosivity of natural fresh waters to aluminium. **Nature**, v. 218, p. 893-894, 1968.

PINTO, G.M.; NAYAK, J.; SHETTY, A.N. Corrosion behavior of 6061 Al-15%vol. Pct.SiC composite and its base alloy in mixture of 1:1 hydrochloric and sulphuric acid medium. **International journal of Electrochemical Science**, v.4, p.1452-1468, 2009.

POLMEAR, J. **Light Alloys Metallurgy of the Light Metals**. 2nd ed. London, Edward Arnold, 1989. p. 18

QUEIROZ, F.M.; MAGNANI, M.; COSTA I.; DE MELO H.G. "Investigation of the corrosion behaviour of AA 2024-T3 in low concentrated chloride media". **Corrosion Science**, v. 50, p. 2646-2657, 2008.

RAGHAVAN, V. Al-Fe-Si (Aluminum-Iron-Silicon). **JPED: Journal of Phase of Equilibria and Diffusion**, v. 30, 184-188, 2009.

RAMANATHAN, L. V., **Corrosão e seu Controle**, São Paulo, Ed. Hemus, 1988.

REBOUL, M. C.; BAROUX, B. Metallurgical aspects of corrosion resistance of aluminium alloys. **Materials and Corrosion**, v.62, n.3, p. 215-233, 2011.

REIS, F.M.; DE MELO, H.G.; COSTA, I. EIS Investigation on Al 5052 Alloy Surface Preparation for Self-Assembling Monolayer. **Electrochimica Acta**, v.51, p.1780-1788, 2006.

RIOS, P. R.; PADILHA, A. F. **Transformações de Fase**, Capítulo 1, Noções básicas de estereologia quantitativa. São Paulo, Ed. Artliber, 2007. p. 13-33.

RIOS, P. R.; PADILHA, A. F. **Transformações de Fase**, São Paulo, Ed. Artliber, 2007. p. 107-129.

ROELANDTS, I. Aluminium and aluminium alloy reference materials. **Spectrochimica Acta**, v.46B, n.67, p.1101-1119, 1991.

RØYSET, J.; RYUM, N. Kinetics and mechanisms of precipitation in an Al-0.2 wt.% Sc alloy. **Materials Science and Engineering**, v. A396 p. 409–422, 2005.

SANDERS, R. E. J.; BAUMANN, S.F.; STUMPF, H.C. Non-heat-treatable aluminum alloys. In STARKE, E.A. Aluminum Alloys – Physical and Mechanical Properties. Jr. West Midlands.: EMAS, 1986. 3, p.1441-1484.

SAYED, S.; REHIM, A.; HASSAN, H. H.; AMIN, A. M. Corrosion and corrosion inhibition of Al and some alloys in sulphate solutions containing halite ions investigated by an impedance technique. **Applied Surface Science**, v.187, p.279-290, 2002.

SCULLY, J.R.; KNIGHT, T.O.; BUCHHEIT, R.G.; PEEBLES, D.E. Electrochemical characteristics of the Al₂Cu, Al₃Ta and Al₃Zr intermetallic phases and their relevancy to the localized corrosion of Al alloys. **Corrosion Science**, v.35, n.1-4, p.185-195, 1993.

SERI, O.; FURUMATA, K. Effect of Al-Fe-Si intermetallic compound phases on initiation and propagation of pitting attacks for aluminum 1100. **Materials and Corrosion**, v. 53, p.111-120, 2002.

SHIMIZU, K.; BROWN, G. M.; KOBAYASHI, K.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E.; WOOD, G. C. Ultramicrotomy a route towards the enhanced understanding of the corrosion and filming behavior of aluminium and its alloys. **Corrosion Science**, v.40, n.7, p.1049 -1072, 1998.

SMIALOWSKA, Z. S. Insight into the pitting corrosion behavior of aluminum alloys. **Corrosion Science**, v.33, n.8, p.1193-1202, 1992.

SMIALOWSKA, Z.S. Pitting corrosion of aluminum. **Corrosion Science**, v.41, p.1743-1767, 1999.

SOUZA, A. S. **Ensaio Mecânicos de Materiais Metálicos: fundamentos teóricos e práticos**, Ed.Blutcher, São Paulo. 1982. p.105-111.

SOUZA, F. M.; LIMA, N. B.; PLAUT, R. L.; FERNANDES, R. C.; PADILHA, A. F. Um estudo comparativo entre chapas produzidas pelos processos de lingotamento contínuo e de lingotamento semicontínuo da liga AA4006: microestrutura e textura cristalográfica. **REM. Revista Escola de Minas**, v. 65, p. 207-216, 2012a.

SOUZA, F. M.; PLAUT, R. L. ; LIMA, N. B. ; FERNANDES, R. C.; PADILHA, A. F. Recrystallization and crystallographic texture in AA4006 aluminum alloy sheets produced by twin roll caster and direct chill processes. **REM. Revista Escola de Minas**. v. 65, p. 363-370, 2012b.

SOUZA, M. F. **Estudo da microestrutura, da textura cristalográfica e da recristalização em chapas obtidas por lingotamento contínuo e semicontínuo da liga de alumínio AA4006**. 2012. 107 p. (Tese de Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2012c.

STARINK, M. J. Kinetic equations for diffusion-controlled precipitation reactions. **Journal of Materials Science**, v. 32, p.4061-4070, 1997.

SUAREZ, M. A.; FIGUEROA, I.; CRUZ, A.; HERNANDEZ, A.; CHAVEZ, J.F. Study of the Al-Si-X System by Different Cooling Rates and Heat Treatment. **Materials Research**, v. 15, n. 5, p. 763-769, 2012.

SUEGAMA, P. H.; YOSHIKAWA, D. S.; DE SOUZA, S.; TERADA, M.; COSTA I. Electrochemical, chemical and morphological characterization of self-assembled molecules for corrosion protection of Alclad 7475-T761 aluminum alloys. In: 8th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY, **Anais...** Carvoro, 2010. p. 115.

SZURKALO, M. **Investigação do efeito de moléculas auto-organizáveis na resistência a corrosão da liga de alumínio 1050**. 2009. 100 p. (Dissertação de Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energética e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo. 2009.

THOMPSON, G.E.; DOHERTY, P.E.; WOOD, G.C. Observations of flaws on preconditioned aluminum surfaces. **Journal of The Electrochemical Society**. v.129, p.1515-1517. 1982.

TOTTEN, G.E.; MacKENZIE, D.S. **Handbook of Aluminum**. v. 2. New York – Basel. 2003. 724 p.

Van der WALDE, K.; BROCKENBROUGH, J.R.; CRAIG, B.A.; HILLBERRY, B.M. Multiple fatigue crack growth in pre-corroded 2024-T3 aluminum. **International Journal of Fatigue**, v.27, p.1509-1518, 2005.

VEDDER, W.; VERMILYEA, D.A. Aluminum + water reaction. **Transactions of the Faraday Society**. v. 65, p.561-584, 1969.

WANG, J. M.; WANG, J. B.; SHAO, H. B.; ZENG, X. X.; ZHANG, J. Q.; Cao, C. N. Corrosion and electrochemical behaviors of pure aluminum in novel KOH-ionic liquid-water solutions. **Materials and Corrosion**, v. 60, p. 997-981, 2009.

WEST, J. M. **Electrodeposition and Corrosion Processes**, 2^o edition. Londres, Ed. Van Nostrand Reinhold, 1971. p.1-47.

WOLYNIEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**, EDUSP, São Paulo. 2003. p.13-16.

YEUNG, C.F.; LEE W.B. The Effect of homogenization on the recrystallization behavior of AA4006 Al-Si Alloy. **Journal of Materials Processing Technology**, v.82, p.102-106, 1998.

YOSHIKAWA, D. S. **Efeito de tratamentos de modificação da superfície na resistência à corrosão do alumínio 1050**. 2011. 123 p. (dissertação de Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energética e Nucleares IPEN/CNEN – SP, São Paulo, 2011.

ZAPPI. Medidor de Condutividade Digital. Manual do Usuário. Modelo: DC-11M **www.zappitec.com. 2014. Disponível em:** <http://www.zappitec.com/?p=p&l=p>. Acesso em: 22 Set. 2014.

APÊNDICE A – Diagramas EIE experimental e ajustado (AA4006 TRC - superfície versus centro).

Valores dos parâmetros ajustados com o programa *Zview 2* para os dados experimentais de Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) com os respectivos diagramas, experimental e ajustado para superfície da liga AA4006 TRC.

1 - 5 Dias - AA4006 TRC, *superfície*

1º DIA - AA4006 TRC, *superfície*, em solução Na₂SO₄ (sem contaminação).

2º DIA - AA4006 TRC, *superfície*, em solução Na₂SO₄ (sem contaminação).

3º DIA - AA4006 TRC, *superfície*, em solução Na₂SO₄ (sem contaminação).

4º DIA - AA4006 TRC, *superfície*, em solução Na₂SO₄ (sem contaminação).

5º DIA - AA4006 TRC, *superfície*, em solução Na₂SO₄ (sem contaminação).

Valores dos parâmetros ajustados com o programa Zview para os dados experimentais de Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) com os respectivos diagramas, experimental e ajustado para o centro da liga AA4006 TRC.

AA4006 TRC, *centro*

1º DIA - AA4006 TRC, *centro*, em solução Na₂SO₄ (**sem contaminação**).

2º DIA - AA4006 TRC, *centro*, em solução Na₂SO₄ (sem contaminação).

3º DIA - AA4006 TRC, *centro*, em solução Na₂SO₄ (sem contaminação).

4º DIA - AA4006 TRC, **centro**, em solução Na₂SO₄ (sem contaminação).

5º DIA - AA4006 TRC, **centro**, em solução Na₂SO₄ (sem contaminação).

Valores dos parâmetros ajustados com o programa Zview para os dados experimentais de Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) com os respectivos diagramas, experimental e ajustado para superfície da liga AA4006 TRC.

AA4006 TRC, *superfície*

1º DIA - AA4006 TRC, *superfície*, em solução Na_2SO_4 + 600 ppm de NaCl.
(Contaminada com íons Cl^-)

2º DIA - AA4006 TRC, *superfície*, em solução Na₂SO₄ + 600 ppm de NaCl.

3º DIA - AA4006 TRC, *superfície*, em solução Na₂SO₄ + 600 ppm de NaCl.

4º DIA - AA4006 TRC, *superfície*, em solução Na₂SO₄ + 600 ppm de NaCl.

5º DIA - AA4006 TRC, *superfície*, em solução Na₂SO₄ + 600 ppm de NaCl.

Valores dos parâmetros ajustados com o programa *Zview 2* para os dados experimentais de Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) com os respectivos diagramas, experimental e ajustado para o centro da liga AA4006 TRC.

AA4006 TRC, *centro*

1º DIA - AA4006 TRC, *centro*, em solução Na₂SO₄ + 600 ppm de NaCl. (Contaminada Cl⁻)

2º DIA - AA4006 TRC, *centro*, em solução Na₂SO₄ + 600 ppm NaCl.

3º DIA - AA4006 TRC, *centro*, em solução Na₂SO₄ + 600 ppm NaCl.

4º DIA - AA4006 TRC, *centro*, em solução Na₂SO₄ + 600 ppm NaCl.

5º DIA - AA4006 TRC, *centro*, em solução Na₂SO₄ + 600 ppm NaCl.

APÊNDICE B – Diagramas EIE experimental e ajustado (AA4006 - DC versus TRC).

Valores dos parâmetros ajustados com o programa *Zview 2* para os dados experimentais de Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) com os respectivos diagramas, experimental e ajustado para ligas AA4006 fabricadas por lingotamento semi-contínuo (DC).

2h -12h AA4006 DC

2 Horas - AA4006 DC, *superfície*, em solução Na_2SO_4 + 600 ppm de NaCl. (Contaminada Cl^-)

4 Horas - AA4006 DC, superfície, em solução Na₂SO₄ + 600 ppm de NaCl.

6 Horas - AA4006 DC, superfície, em solução Na₂SO₄ + 600 ppm de NaCl.

8 Horas - AA4006 DC, superfície, em solução Na₂SO₄ + 600 ppm de NaCl.

10 Horas - AA4006 DC, superfície, em solução Na₂SO₄ + 600 ppm de NaCl.

12 Horas - AA4006 DC, superfície, em solução Na₂SO₄ + 600 ppm de NaCl.

Valores dos parâmetros ajustados com o programa Zview para os dados experimentais de Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) com os respectivos diagramas, experimental e ajustado para ligas AA4006 fabricadas por lingotamento contínuo (TRC).

2h -12h AA4006 TRC

2 Horas - AA4006 TRC, *superfície*, em solução Na_2SO_4 + 600 ppm de NaCl. (Contaminada Cl^-)

4 Horas - AA4006 TRC, superfície, em solução Na_2SO_4 + 600 ppm de NaCl.

6 Horas - AA4006 TRC, superfície, em solução Na_2SO_4 + 600 ppm de NaCl.

8 Horas - AA4006 TRC, superfície, em solução Na₂SO₄ + 600 ppm de NaCl.

10 Horas - AA4006 TRC, superfície, em solução Na₂SO₄ + 600 ppm de NaCl.

12 Horas - AA4006 TRC, superfície, em solução Na₂SO₄ + 600 ppm de NaCl.

ANEXO A – Cartas de difração de raios-X

Cartas utilizadas para identificação dos padrões de difração nos alumínios AA1199 e AA1050 e liga de alumínio AA4006.

Card Information

Names: Aluminum
Aluminum, syn
Formula: Al
PDF Number: 4-787
Quality: star
Subfiles: inorganic mineral alloy NBS CP FOR EDU EXP

Cell and Symmetry Information

System: cubic **Space Group:** Fm-3m (no. 225)
a: 4.0494
Density (Dx): 2.697 **Z:** 4

Instrument Information

Radiation: CuK α 1 **Wavelength:** 1.54056 **Filter:** Ni
Instrument(d): unknown
Instrument(l): diffractometer **I type:** unknown
I/I_{cor}: 3.62

Comments and Additional Information

Colour: Light gray metallic
Preparation: The material used for the NBS sample was a melting point standard sample of aluminum prepared at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA.
Analysis: The chemical analysis (%): Si 0.011, Cu 0.006, Fe 0.007, Ti 0.0001, Zr 0.003, Ga 0.004, Mo 0.00002, S 0.0001, Al 99.9+ (by difference).
Temperature: Pattern taken at 25 C.
General: Mineral species of doubtful validity, Am. Mineral., 65 205 (1980).
Pattern: See ICSD 64700 (PDF 85-1327).

Literature References

General: Swanson, Tatge. *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ.* 539 I 11 (1953)

Peak Data

PeakList

h	k	l	d	I
1	1	1	2.3380	100
2	0	0	2.0240	47
2	2	0	1.4310	22
3	1	1	1.2210	24
2	2	2	1.1690	7
4	0	0	1.0124	2
3	3	1	0.9289	8
4	2	0	0.9055	8
4	2	2	0.8266	8

Card Information

Names: beta-Aluminum Iron Silicon
Formula: $\text{Al}_{4.5}\text{FeSi}$
PDF Number: 49-1
Quality: Rietveld
Subfiles: inorganic alloy

Cell and Symmetry Information

System:	monoclinic	Space Group:	A2/a (no. 15)	
a:	6.16757	b:	6.16611	c: 20.8093
β:	91.0005			
Density (Dx):	3.447	Z:	8	

Instrument Information

Radiation:	Sync	Wavelength:	1.0983
Instrument(d):	calculated	Standard:	Si
Instrument(l):	calculated	I type:	unknown

Comments and Additional Information

General: Rietveld refinement.
Preparation: Prepared from the melt and electrolytic dissolution of the matrix phase.
Structure: Structure is highly faulted.
Pattern: See ICSD 54050 (PDF 87-330); ICSD 74569 (PDF 82-546).

Literature References

General: Hansen, V., Hauback, B., Sundberg, M., Romming, Chr., Gjønnes, J. *Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science* **54** 351 (1998)
Unit Cell: Romming, Chr., Hansen, V., Gjønnes, J. *Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science* **50** 307 (1994)

Peak Data

PeakList				
h	k	l	d	I
0	0	4	5.2013	63
2	2	0	2.1802	80
1	1	-9	2.0530	86
1	1	9	2.0321	84
2	0	-8	2.0053	61
0	2	8	1.9879	66
2	0	8	1.9711	64
3	1	-1	1.9445	70
1	3	-1	1.9424	72
1	3	1	1.9404	73
3	1	1	1.9385	71
4	2	0	1.3789	71
2	4	0	1.3788	70
4	0	-8	1.3364	64
0	4	8	1.3261	68
4	0	8	1.3161	74
0	4	10	1.2386	51
3	3	-9	1.2373	100
4	0	10	1.2284	57
3	3	9	1.2237	99
0	0	18	1.1559	83
4	4	0	1.0901	76
1	5	-9	1.0730	53
3	1	-17	1.0445	56
1	3	-17	1.0392	50
1	3	17	1.0340	63
3	1	17	1.0290	53
6	0	0	1.0278	87
0	6	0	1.0277	88
5	1	-11	1.0269	53
0	0	22	0.9457	64
1	5	17	0.8587	50

Card Information

Names: Silicon
Formula: Si
PDF Number: 000-77-2109
Quality: calculated
Subfiles: inorganic alloy MAP

Cell and Symmetry Information

System: cubic **Space Group:** Fd-3m (no. 227)
a: 5.41855
Density (Dx): 2.345 **Z:** 8

Instrument Information

Radiation: CuK α 1 **Wavelength:** 1.54060
Instrument(d): calculated **Cut Off:** 17.7
Instrument(l): calculated **I type:** peak heights
I/I_{cor}: 4.55

Comments and Additional Information

ICSD Number: 060387
RM REM TEM 77.4.
TT No R value given.
TT At least one TF missing.
Pattern: See PDF 77-2110.

Literature References

General: *Calculated from ICSD using POWD-12++* (1997)
Structure: Batchelder, D.N., Simmons, R.O. *J. Chem. Phys.* **41** 2324 (1964)

Peak Data

Wavelength 1.5406 used to convert d to 2theta

PeakList

h	k	l	d	2theta	I
1	1	1	3.1284	28.5081	999
2	2	0	1.9158	47.4162	551
3	1	1	1.6337	56.2608	298
2	2	2	1.5642	59.0026	1
4	0	0	1.3546	69.3086	69
3	3	1	1.2431	76.5803	95
4	2	2	1.1061	88.2806	114