

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA**

JULIO CÉSAR LOURENÇO

**Efeito do processo de solidificação, deformação
plástica e recristalização sobre o comportamento
eletroquímico da liga Al-4,5 % p. Cu em soluções
aquosas**

Lorena
2017

JULIO CÉSAR LOURENÇO

Efeito do processo de solidificação, deformação plástica e recristalização sobre o comportamento eletroquímico da liga Al-4,5 % p. Cu em soluções aquosas

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais na área de concentração: Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos.

Orientador: Prof. Dr. Alain Laurent Marie Robin

Edição reimpressa e corrigida

Lorena
Janeiro, 2017

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Lourenço, Julio César

Efeito do processo de solidificação, deformação plástica e recristalização sobre o comportamento eletroquímico da liga Al-4,5 % p. Cu em soluções aquosas / Julio César Lourenço; orientador Alain Laurent Marie Robin - ed. reimp., corr. - Lorena, 2017.

129 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais na Área de Materiais Convencionais e Avançados) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2017

Orientador: Alain Laurent Marie Robin

1. Alumínio. 2. Corrosão. 3. Liga al-4,5 % p. cu. 4. Solidificação. 5. Forjamento. I. Título. II. Robin, Alain Laurent Marie, orient.

Dedico este trabalho aos meus pais, familiares, e pessoas que estiveram ao meu lado nessa caminhada e me ajudaram e me deram forças para que este trabalho fosse possível.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por tudo que Ele me deu e possibilitou-me a fazer e a ser.

Agradeço aos meus pais, Izolina Donizete Lourenço e José Maria Lourenço, por tudo que eles me ajudaram nessa caminhada da vida, todo amor, carinho e suporte oferecidos por eles.

Agradeço à Laila Teixeira da Costa, minha companheira, com quem estive ao meu lado em todos os momentos me ajudando e dando apoio.

Aos professores doutores Alain Laurent Marie Robin, meu orientador, e Maria Ismênia Sodero Toledo Faria, pessoas por quem tenho muito apreço, aos quais me mostraram a carreira acadêmica e me ajudaram a decidir em segui-la.

Ao professor doutor Paulo Atsushi Suzuki pelo auxílio na etapa de difração de raios X apresentados nessa dissertação.

A todas as pessoas que me ajudaram nesse trabalho, aos técnicos e companheiros de mestrado, dando apoio e ajudando em discussões sobre o trabalho.

Ao professor doutor Gilbert Silva pela doação das amostras utilizadas neste trabalho.

À Capes, pelo suporte financeiro em forma de bolsa estudantil, que me permitiu a desenvolver este trabalho.

RESUMO

LOURENÇO, J. C. **Efeito do processo de solidificação, deformação plástica e recristalização sobre o comportamento eletroquímico da liga Al-4,5 % p. Cu em soluções aquosas.** 2016. 129p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2017.

A liga binária Al-Cu é a base para todas as ligas da série 2xxx que são de grande importância em diversas aplicações como na indústria aeronáutica, transporte, máquinas e equipamentos. No entanto, pouco se conhece sobre os efeitos do tipo de solidificação desta liga e da deformação plástica sobre sua resistência à corrosão em meio aquoso. O escopo deste trabalho foi procurar correlacionar microestruturas da liga Al-4,5%p.Cu solidificada de maneira convencional e unidirecional vertical ascendente (brutas de fusão, deformadas plasticamente por forjamento rotativo a frio, e tratadas termicamente visando recristalização), orientações preferenciais de grãos com as características de resistência à corrosão. Foram utilizadas técnicas de microscopia eletrônica de varredura e óptica, difratometria de raios X e ensaios eletroquímicos em soluções de NaCl 0,6 M e Na₂SO₄ 0,1M por polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. A taxa de corrosão foi maior em solução de NaCl 0,6 M do que em Na₂SO₄ 0,1M para todas as amostras. O aumento da redução por deformação plástica conduziu a uma diminuição da resistência à corrosão da liga devido ao aumento das tensões internas e ao aparecimento de orientações preferenciais dos grãos de menor densidade planar como (200) e (220). As amostras recristalizadas apresentaram de uma forma geral uma resistência maior quando comparada às amostras não recristalizadas, comportamento atribuído ao alívio de tensões internas e ao desaparecimento da orientação preferencial do plano menos denso (220).

Palavras-chave: Alumínio. Corrosão. Liga Al-4,5 % p. Cu. Solidificação. Forjamento

ABSTRACT

LOURENÇO, J. C. **Effect of the solidification, plastic deformation and recrystallization on the electrochemical behavior of Al-4.5 % wt. Cu alloy in aqueous medium.** 2016. 129p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, SP, Brazil, 2017.

The binary Al-Cu alloy is the basis for all AA2xxx alloys, being important in several applications as aeronautical industry, transportation, machines and equipments. However, few is known about the effect of the type of solidification of this alloy and plastic deformation on the corrosion resistance in aqueous medium. The scope of this work was to correlate microstructures of the Al-4.5 % wt. Cu alloy solidified under conventional and upward direct chilling conditions (as cast condition, plastic formed by cold swaging, and heat treated seeking recrystallization), crystallographic orientations and corrosion resistance characteristics. Scanning electron microscopy and optical, X ray diffractometry techniques and electrochemical measurements in NaCl 0,6 M and Na₂SO₄ 0,1 M potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy were used. The corrosion rate in NaCl 0,6 M was higher than in Na₂SO₄ 0,1 M for all samples. The increase of the plastic deformation led to alloy corrosion resistance decrease, due to the internal stresses increase and the arising of less dense grain preferred orientations of lower planar density as (200) and (220) orientations. The recrystallized samples presented in a general way a higher corrosion resistance, when compared to the non recrystallized samples, being imputed to the internal tension relieve and the extinction of the plane (220) of lower planar density to a structure of random orientation.

Keywords: Aluminium. Corrosion. Al-4.5 % wt. Cu alloy. Solidification. Swaging.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação das relações dos principais elementos usados em liga com o alumínio.	24
Figura 2 - Diagrama de fases Al-Cu.	30
Figura 3 - Modelo das estruturas cristalinas que podem ser encontradas em ligas Al-Cu envelhecidas.	31
Figura 4 - Canto enriquecido em alumínio do diagrama de fases do sistema Al-Cu com adição das linhas solvus das fases metaestáveis.	31
Figura 5 - Representação esquemática das diferentes zonas de solidificação de um lingote	34
Figura 6 - Esquema de um dispositivo para a solidificação unidirecional ascendente.	36
Figura 7 - Diagrama esquemático de uma estrutura dendrítica de uma liga Al-4,5%Cu, com indicação dos locais dos braços primários das dendritas.	37
Figura 8 - Estrutura granular de ligas Al-Cu com diferentes teores de cobre e taxas de resfriamento.	38
Figura 9 - Desenho esquemático de um forjamento rotativo.	41
Figura 10 - Mapa de cores por orientação da microestrutura em (a) no plano normal a direção do forjamento swage e em (b) no plano paralelo da direção do forjamento swage.	42
Figura 11 - Índice de orientação para os planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) e (2 2 2) para o cobre e diferentes amostras de cobre submetidas à forjamento rotativo swage e trefilação.	46
Figura 12 - Mecanismo de corrosão do alumínio por pites.	51
Figura 13 - Desenho esquemático de corrosão por frestas em alumínio.	52
Figura 14 - Corrosão intergranular	53
Figura 15 - Microestrutura esquemática de uma liga Al-4%Cu tratada termicamente.	54
Figura 16 - Diagrama simplificado potencial x concentração de NaCl mostrando o tipo de ataque ocorrido numa liga Al-4%Cu envelhecida.	55
Figura 17 - Curvas de Potencial versus tempo para diferentes ligas em solução de água deionizada com solo até a saturação.	58
Figura 18 - Curva de polarização potenciodinâmica para a liga Al-5 % p. Cu em solução de NaCl 0,5 M.	59
Figura 19 - Diagramas de Bode para ligas do sistema Al-Cu em solução de NaCl 0,5 M.	60
Figura 20 - Fluxograma com as etapas deste trabalho.	62
Figura 21 - Desenho esquemático do corte e da seção central analisada das amostras	63
Figura 22 - Amostras solidificadas unidirecionalmente.	63
Figura 23 - Amostras embutidas para ensaios eletroquímicos.	65
Figura 24 - Interface eletroquímica e analisador de resposta em frequência utilizados nos ensaios eletroquímicos.	66
Figura 25 - Micrografia da amostra Al-4,5%Cu obtida por fusão convencional, no estado bruto de fusão.	69
Figura 26 - Micrografia da amostra Al-4,5%Cu obtida por fusão convencional, no estado bruto de fusão.	70
Figura 27 - Micrografia da amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada convencionalmente, com redução em área de 54 %.	71

Figura 28 - Micrografia da amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada convencionalmente, com 76 % de redução em área.....	71
Figura 29 - Micrografia da amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada convencionalmente, com 91 % de redução em área.....	72
Figura 30 - Micrografia da amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada convencionalmente, com 54 % de redução em área.....	72
Figura 31 - Micrografia da amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada convencionalmente, com 76 % de redução em área.....	73
Figura 32 - Micrografia da amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada convencionalmente, com 91 % de redução em área.....	73
Figura 33 - Micrografia da amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada convencionalmente, com 91 % de redução em área e recristalizada.....	74
Figura 34 - Micrografia da amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada convencionalmente, com 91 % de redução em área e recristalizada.....	75
Figura 35 - Micrografia da amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada convencionalmente, com 91 % de redução em área e recristalizada obtida por microscopia óptica.....	75
Figura 36 - Micrografia da amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada convencionalmente, com 91% de redução em área e recristalizada antes do ataque com reagente Keller ser realizado.	76
Figura 37 - Micrografia da Topografia da amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada convencionalmente, com 91 % de redução em área e recristalizada.	77
Figura 38 – Micrografia da amostra Al-4,5%Cu obtida por fusão unidirecional vertical ascendente, no estado bruto de fusão.	78
Figura 39 – Micrografia da amostra Al-4,5%Cu obtida por fusão unidirecional no estado bruto de fusão.....	78
Figura 40 - Micrografia da amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada unidirecionalmente com redução em área de 54 % feita por forjamento rotativo tipo swaging.	79
Figura 41 - Micrografia da amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada unidirecionalmente com redução em área de 76 % feita por forjamento rotativo tipo swaging.	80
Figura 42 - Micrografia da amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada unidirecionalmente com redução em área de 91 % feita por forjamento rotativo tipo swaging.	80
Figura 43 – Micrografia da amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada unidirecionalmente com redução em área de 76 % feita por forjamento rotativo tipo swaging.	81
Figura 44 - Micrografia da amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada unidirecionalmente, com 91 % de redução em área e recristalizada.....	82
Figura 45 - Micrografia da amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada unidirecionalmente, com 91 % de redução em área e recristalizada.....	82
Figura 46 - Micrografia da amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada unidirecionalmente, com 91 % de redução em área e recristalizada.....	83
Figura 47 - Micrografia da topografia da amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada unidirecionalmente, com 91 % de redução em área e recristalizada.....	83
Figura 48 - Difratoograma teórico obtido através de fichas cristalográficas de uma liga Al-4,5 % p.Cu.	85
Figura 49 - Difratoograma obtido para a amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada convencionalmente, no estado bruto de fusão.....	88

Figura 50 - Difratoograma obtido para a amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada convencionalmente, no estado reduzido 54 % em área.	90
Figura 51 - Difratoograma obtido para a amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada convencionalmente, no estado reduzido 76 % em área.	91
Figura 52 - Difratoograma obtido para a amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada convencionalmente, no estado reduzido 91 % em área.	92
Figura 53 - Difratoograma obtido para a amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada convencionalmente, no estado reduzido 91 % em área e recristalizada.	94
Figura 54 - Intensidades relativas médias para as amostras solidificadas convencionalmente.....	95
Figura 55 - Índice de orientação preferencial para as amostras solidificadas convencionalmente, bruta de fusão e reduzidas por forjamento rotativo a frio swage.....	95
Figura 56 - Difratoograma obtido para a amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada unidirecionalmente, no estado bruto de fusão.....	96
Figura 57 - Difratoograma obtido para a amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada unidirecionalmente, no estado reduzido 54 % em área.....	97
Figura 58 - Difratoograma obtido para a amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada unidirecionalmente, no estado reduzido 76 % em área.....	98
Figura 59 - Difratoograma obtido para a amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada unidirecionalmente, no estado reduzido 91 % em área.....	100
Figura 60 - Difratoograma obtido para a amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada unidirecionalmente, no estado reduzido 91 % em área e recristalizado.	101
Figura 61 - Intensidades relativas médias para as amostras solidificadas unidirecionalmente.....	102
Figura 62 - Índice de orientação preferencial para as amostras solidificadas unidirecionalmente, bruta de fusão e reduzidas por forjamento rotativo a frio swage.....	102
Figura 63 - E vs t Al -4,5 % p. Cu solidificada convencionalmente e reduzida 76 % em área por forjamento rotativo a frio swage, ensaiada em solução de NaCl 0,6 mol l ⁻¹	104
Figura 64 - Potencial em circuito aberto versus tempo em solução de NaCl 0,6 mol l ⁻¹ para as amostras solidificadas convencionalmente.....	106
Figura 65 - Curvas potenciodinâmicas obtidas em solução de NaCl 0,6 mol l ⁻¹ para as amostras solidificadas convencionalmente.....	106
Figura 66 - Diagrama de Bode em solução de NaCl 0,6 mol l ⁻¹ para as amostras solidificadas convencionalmente.	107
Figura 67 - Densidade de corrente de corrosão para a liga Al-4,5 % p. Cu em solução de NaCl 0,6 mol l ⁻¹ solidificada convencionalmente.	108
Figura 68 - Potencial em circuito aberto em solução de NaCl 0,6 mol l ⁻¹ para as amostras solidificadas unidirecionalmente.	111
Figura 69 - Curvas potenciodinâmicas obtidas em solução de NaCl 0,6 mol l ⁻¹ para as amostras solidificadas unidirecionalmente.	112
Figura 70 - Gráfico comparativo do diagrama de Bode para os ensaios de impedância eletroquímica em solução de NaCl 0,6 mol l ⁻¹ para as amostras solidificadas unidirecionalmente.....	112
Figura 71 - Densidade de corrente de corrosão para a liga Al-4,5 % p. Cu em solução de NaCl 0,6 mol l ⁻¹ solidificada unidirecionalmente.	113
Figura 72 - Potencial em circuito aberto versus tempo em solução de Na ₂ SO ₄ 0,1 mol l ⁻¹ para as amostras solidificadas convencionalmente.....	115

Figura 73 - Curvas potenciodinâmicas obtidas em solução de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ para as amostras solidificadas convencionalmente.	115
Figura 74 - Diagrama de Bode em solução de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ para as amostras solidificadas convencionalmente.	116
Figura 75 - Densidade de corrente de corrosão para a liga Al-4,5 % p. Cu em solução de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ solidificada convencionalmente.	118
Figura 76 – Densidade de corrente passiva para $E = 1,5 \text{ V}$ para as amostras solidificadas convencionalmente e ensaiadas em solução de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol l}^{-1}$	118
Figura 77 - Gráfico comparativo dos ensaios de potencial de circuito aberto em solução de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ para as amostras solidificadas unidirecionalmente.	119
Figura 78 - Gráfico comparativo dos ensaios potenciodinâmicos em solução de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ para as amostras solidificadas unidirecionalmente.	120
Figura 79 - Gráfico comparativo do diagrama de Bode para os ensaios de impedância eletroquímica em solução de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ para as amostras solidificadas unidirecionalmente.	122
Figura 80 - Densidade de corrente de corrosão para a liga Al-4,5 % p. Cu em solução de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ solidificada unidirecionalmente.	123
Figura 81 – Densidade de corrente passiva para $E = 1,5 \text{ V}$ para as amostras solidificadas unidirecionalmente e ensaiadas em solução de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol l}^{-1}$	123

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Designação de ligas de alumínio forjadas e fundidas.....	25
Quadro 2 - Principais precipitados encontrados no binário Al-Cu.	30
Quadro 3. Potenciais de eletrodo de alumínio e alguns micro-constituintes em relação ao eletrodo de calomelano 0,1M em solução aquosa NaCl 53 g.l ⁻¹ e 3 g.l ⁻¹ H ₂ O ₂ .	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -Estrutura de fases e intensidades teóricas do difratograma teórico para a liga Al-4,5 % p. Cu.	86
Tabela 2 – Estrutura de fases, intensidades relativas e índice de orientação para a amostra da liga Al-4,5 % p. Cu bruta de fusão solidificada convencionalmente.....	88
Tabela 3 – Estrutura de fases, intensidades relativas e índice de orientação para a amostra da liga Al-4,5 % p. Cu reduzida 54 % em área e solidificada convencionalmente.....	89
Tabela 4 – Estrutura de fases, intensidades relativas e índice de orientação para a amostra da liga Al-4,5 % p. Cu reduzida 76 % em área e solidificada convencionalmente.....	91
Tabela 5 - Estrutura de fases, intensidades relativas e índice de orientação para a amostra da liga Al-4,5 % p. Cu reduzida 91 % em área e solidificada convencionalmente.....	92
Tabela 6 - Estrutura de fases, intensidades relativas e índice de orientação para a amostra da liga Al-4,5 % p. Cu reduzida 91 % em área e recristalizada. Amostra solidificada convencionalmente.	93
Tabela 7 - Estrutura de fases, intensidades relativas e índice de orientação para a amostra da liga Al-4,5 % p. Cu bruta de fusão. Amostra solidificada unidirecionalmente.....	96
Tabela 8 - Estrutura de fases, intensidades relativas e índice de orientação para a amostra da liga Al-4,5 % p. Cu reduzida 54 % em área. Amostra solidificada unidirecionalmente.	97
Tabela 9 - Estrutura de fases, intensidades relativas e índice de orientação para a amostra da liga Al-4,5 % p. Cu reduzida 76 % em área. Amostra solidificada unidirecionalmente.	98
Tabela 10 - Estrutura de fases, intensidades relativas e índice de orientação para a amostra da liga Al-4,5 % p. Cu reduzida 91 % em área. Amostra solidificada unidirecionalmente.	99
Tabela 11 - Estrutura de fases, intensidades relativas e índice de orientação para a amostra da liga Al-4,5 % p. Cu reduzida 91 % em área e recristalizada. Amostra solidificada unidirecionalmente.	101
Tabela 12 - Orientações preferenciais presentes na liga Al- 4,5 % Cu, solidificadas convencionalmente e unidirecionalmente, brutas de fusão e com reduções em área por forjamento rotativo a frio.	103
Tabela 13 - Valores de potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão e módulo de impedância a baixa frequência (0,01 Hz) para as amostras solidificadas convencionalmente ensaiadas em solução de NaCl 0,6 mol l ⁻¹	107
Tabela 14 - Valores de potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão e módulo de impedância a baixa frequência (0,01 Hz) para as amostras solidificadas unidirecionalmente ensaiadas em solução de NaCl 0,6 mol l ⁻¹	113

Tabela 15 - Valores de potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão, densidade de corrente passiva e módulo de impedância a baixa frequência (0,01 Hz) para as amostras solidificadas convencionalmente ensaiadas em solução de Na ₂ SO ₄ 0,1 mol l ⁻¹	116
Tabela 16 - Valores de potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão, densidade de corrente passiva e módulo de impedância a baixa frequência (0,01 Hz) para as amostras solidificadas unidirecionalmente ensaiadas em solução de Na ₂ SO ₄ 0,1 mol l ⁻¹	122

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	<i>American Aluminium Association</i>
CFC	Cúbica de face centrada
CCC	Cúbica de corpo centrado
TCC	Tetragonal de corpo centrado
Fm3m	Grupo espacial para cristal CFC ao qual pertence o Al
I4/mcm	Grupo espacial para TCC ao qual pertence a fase θ
θ	Al ₂ Cu tetragonal de corpo centrado
θ'	Al ₂ Cu tetragonal
GP zones	Zonas de Guinier-Preston
SSS	Solução sólida supersaturada
SCE	<i>Saturated Calomel Electrode</i> – Eletrodo de Calomelano Saturado
SCC	<i>Stress Corrosion Cracking</i> – Corrosão sob tensão
RA	Redução em área
RC	Recristalizado
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
DRX	Difração de raios X

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 Considerações Iniciais	19
1.2 Motivação	20
1.3 Justificativa	21
2 OBJETIVOS	22
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1 O alumínio e suas ligas	23
3.1.1 Alumínio grau superpureza e alumínio comercialmente puro – 1xxx.....	25
3.1.2 O sistema Al-Mn-(Mg) – 3xxx	26
3.1.3 O sistema Al-Si – 4xxx.....	26
3.1.4 O sistema Al-Mg – 5xxx.....	27
3.1.5 O sistema Al-Mg-Si – 6xxx	27
3.1.6 O sistema Al-Zn-Mg-(Cu) – 7xxx	28
3.1.7 O sistema Al-Cu – 2xxx.....	29
3.2 Solidificação	32
3.2.1 Solidificação Convencional	34
3.2.2 Solidificação Unidirecional	35
3.2.3 Solidificação de ligas Al-Cu ricas em alumínio	37
3.3 Conformação plástica dos metais	39
3.4 Conformação mecânica por forjamento.....	40
3.4.1 Forjamento rotativo a frio (“swage”).....	41
3.5 Textura.....	43
3.6 Corrosão em alumínio e suas ligas	47
3.6.1 A influência dos elementos de liga e impurezas no alumínio.....	47
3.6.2 Tipos mais comuns de corrosão em alumínio.....	48
3.6.2.1 Corrosão uniforme	48
3.6.2.2 Corrosão por pites.....	49
3.6.2.2.1 Mecanismo de iniciação e propagação de corrosão por pites	49
3.6.2.3 Corrosão por frestas	51
3.6.2.4 Corrosão intergranular e transgranular	53
3.6.2.5 Corrosão sob tensão – “Stress Corrosion Cracking – SCC”.....	55
3.6.2.6 Corrosão sob fadiga	56
3.7 Ensaio eletroquímicos aplicados à corrosão.....	57
3.7.1 Acompanhamento do potencial em circuito aberto - E vs t.....	57
3.7.2 Ensaio potenciodinâmico – E vs log i.....	58
3.7.3 Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica	60
4 MATERIAIS E MÉTODOS	61
4.1 Materiais	61
4.2 Métodos	62
4.2.1 Preparação das amostras	62
4.2.2 Análise morfológica.....	63
4.2.3 Medidas de difração de raios X - DRX.....	64
4.2.4 Ensaio eletroquímicos	65
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	68
5.1 Análise morfológica.....	68
5.1.1 Micrografias da liga Al-4,5 % p. Cu solidificadas convencionalmente	68

5.1.2 Micrografias da liga Al-4,5 % p. Cu solidificadas unidirecionalmente.....	77
5.2 Análise por difratometria de raios X.....	84
5.2.1 Difratoograma teórico da liga Al-4,5 % p. Cu.....	84
5.2.2 Análise dos difratogramas obtidos para as amostras de Al-4,5 % p. Cu	87
5.2.2.1 Difratoogramas da liga Al-4,5 % p. Cu solidificada convencionalmente.....	87
5.2.2.2 Difratoogramas da liga Al-4,5 % p. Cu solidificada unidirecionalmente	96
5.2.3 Características eletroquímicas.....	104
5.2.3.1 Resultados dos ensaios eletroquímicos em solução de NaCl 0,6 mol l ⁻¹	105
5.2.3.2 Resultados dos ensaios eletroquímicos em solução de Na ₂ SO ₄ 0,1 mol l ⁻¹	113
6 CONCLUSÕES	124
REFERÊNCIAS.....	126

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Iniciais

A importância e a vasta gama de aplicações do alumínio fazem com que este seja um material relevante em diversas áreas. Suas propriedades físicas e químicas, como baixa massa específica (comparada ao elemento ferro), grande capacidade de deformação, estabilidade contra corrosão em diversos meios devido ao seu óxido superficial passivador, entre outras propriedades fazem com que o alumínio e suas ligas sejam aplicados desde os mais simples usos, como em peças para banheiros, como em aplicações das mais complexas, como no caso de materiais para a indústria aeronáutica (trens de pouso, partes estruturais de aeronave, peças de sistemas de refrigeração, cabos etc.).

Apesar de sua boa capacidade mecânica, em muitas aplicações estruturais ou em aplicações que o material sofrerá um esforço mecânico maior que em aplicações rotineiras, o alumínio acaba sendo ligado a outros metais, com a finalidade de se aumentar suas propriedades mecânicas, como tração, compressão, torção e esforços combinados, focando também em aproveitar ao máximo suas propriedades do elemento puro. Um elemento de liga relativamente comum para se atingir tal meta é o cobre. Entretanto, o alumínio em liga com o cobre faz com que o alumínio perca outras propriedades, como a sua densidade que aumenta em relação ao percentual de cobre e também ocorre uma diminuição na resistência à corrosão.

Deve-se lembrar que as propriedades finais de qualquer material, assim como também o alumínio, dependem da forma como o material é processado. Como um exemplo, a liga AA7075 com o tratamento térmico típico T6 faz com que a liga apresente melhores propriedades mecânicas, enquanto o tratamento do tipo T7 faz um superenvelhecimento que, apesar de diminuir um pouco as propriedades mecânicas, faz com que o material reganhe um pouco do que foi perdido em relação a sua estabilidade contra corrosão. Assim, fatores como o elemento ou elementos que serão utilizados como liga, tipo de solidificação, cinética de solidificação, forma de conformação, tratamentos térmicos, entre outros fatores, fazem com que esses materiais tenham propriedades finais diferentes.

1.2 Motivação

A literatura reporta (CANTOR; O'REILLY, 2003) que a solidificação de materiais influencia diretamente nas propriedades finais do material uma vez que ela determina uma série de parâmetros microestruturais tais como tamanho de grão, grau de anisotropia, microsegregação, fazendo com que o material se comporte especificamente de uma maneira macroscópica. Padilha (2005) explica em diversas ocasiões os efeitos do tamanho de grão, assim como a deformação, e relaciona com as propriedades mecânicas finais do material. Fontana (1987) e Gentil (2011) também relatam os efeitos da microestrutura e da adição de outros elementos de liga em relação à resistência à corrosão.

As propriedades de corrosão estão diretamente relacionadas com as propriedades dos elementos e seus óxidos formados em sua superfície, como também tem ligação direta com uma série de outros parâmetros microestruturais, como regiões empobrecidas de algum elemento de liga, contornos de grão com ângulos variados, entre outros fatores, o que pode dar preferência a certos tipos de corrosão. Como exemplo, nas ligas AA2XXX e AA7XXX é reportado corrosão intergranular e corrosão sob tensão – “*Stress Corrosion Cracking – SCC*” como sendo formas de corrosão tipicamente direcionais (KNIGHT *et al.*, 2010). O alumínio e materiais de maneira geral apresentaram propriedades protetivas diferentes frente à corrosão com relação à energia contida em sua microestrutura. Mudanças na energia contida na microestrutura podem ser obtidas pela aplicação de forças que induzem tensões no material, como também pode ser diminuída com aplicação de tratamentos térmicos com a finalidade de se relaxar a microestrutura.

A literatura também reporta (KNIGHT *et al.*, 2010) que diferentes planos cristalográficos geram diferentes propriedades em relação à resistência à corrosão, uma vez que as formas de corrosão podem ser preferencialmente direcionais. Planos cristalinos preferenciais podem vir a trazer susceptibilidade ou proteção contra corrosão no material. Como exemplo para ilustrar, Haendel e colaboradores (2011) reportam que para a liga AA6082 os planos (002) são menos afetados pela corrosão.

Uma vez que o alumínio e suas ligas são materiais escolhidos em projetos para aplicações que necessitam de resistência à corrosão, a identificação da influência dos planos cristalinos sobre o comportamento corrosivo se torna uma informação importante no desenvolvimento de melhores materiais e processos industriais.

1.3 Justificativa

Pouco se sabe sobre a influência dos planos cristalográficos na resistência à corrosão das ligas de alumínio, e, visto que grande parte do uso do alumínio é devido à sua resistência à corrosão, entender a influência desses planos cristalográficos e conseguir relacioná-los com essa propriedade pode trazer a tona uma melhoria de forma geral tanto no alumínio como em suas ligas, como também explicar o efeito prejudicial que uma eventual solidificação direcional localizada não intencional possa fazer (defeitos de solidificação). Adicionalmente, o desenvolvimento de orientações por diferentes tipos de solidificações e conformações e sua correlação com o comportamento eletroquímico de ligas de alumínio é um tema que, apesar de comprovada e observada sua influência, poucas informações sobre essas influências (como se processa, mecanismos propostos, observações experimentais etc) são documentadas.

2 OBJETIVOS

O estudo a ser apresentado na seguinte dissertação possui como objetivo geral avaliar como os processos de solidificação, deformação por forjamento rotativo a frio e recristalização influenciam no comportamento eletroquímico da liga Al-4,5 % p. Cu. Para se obter este objetivo geral, os seguintes objetivos específicos serão analisados:

- Avaliar a morfologia e microestrutura da liga Al-4,5 % p. Cu solidificada convencionalmente e unidirecionalmente.
- Avaliar a morfologia e microestrutura da liga Al-4,5 % p. Cu submetidas à diferentes reduções em área por conformação a frio *swage*. Avaliar a morfologia dessa liga recristalizada após alto grau de redução em área.
- Identificar quais as orientações estão presentes em cada amostra da liga Al-4,5 % p. Cu.
- Realizar ensaios eletroquímicos na liga Al-4,5 % p. Cu solidificadas convencionalmente, unidirecionalmente, sob diferentes reduções em área e recristalizada, em meio agressivo ($\text{NaCl } 0,6 \text{ mol l}^{-1}$) e em meio passivador do alumínio ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,1 \text{ mol l}^{-1}$).
- Correlacionar as características eletroquímicas com a microestrutura, morfologia dos grãos, fases precipitadas e planos cristalográficos para a liga Al-4,5 % p. Cu.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O alumínio e suas ligas

O alumínio é um material de características únicas e que tem sido foco de estudos por pesquisadores e é de uso extensivo na engenharia. Suas características de baixa densidade comparada com o ferro ($2,7 \text{ g cm}^{-3}$ contra $7,86 \text{ g cm}^{-3}$), sua resistência em diversos meios em relação à corrosão faz do alumínio um material de interesse na sociedade. Devido à sua densidade, é considerado um metal leve, junto a outros metais como magnésio, berílio e titânio (CAHN *et al.*, 2005). Entretanto, alumínio comercialmente puro apresenta características mecânicas relativamente baixas em comparação ao ferro e seu baixo ponto de fusão ($660,3 \text{ }^\circ\text{C}$) acaba limitando aplicações em altas temperaturas. O alumínio possui uma estrutura cristalina do tipo CFC (Cúbica de Face Centrada) e sua ductilidade é mantida mesmo em temperaturas muito baixas (Callister e Rethwisch, 2012).

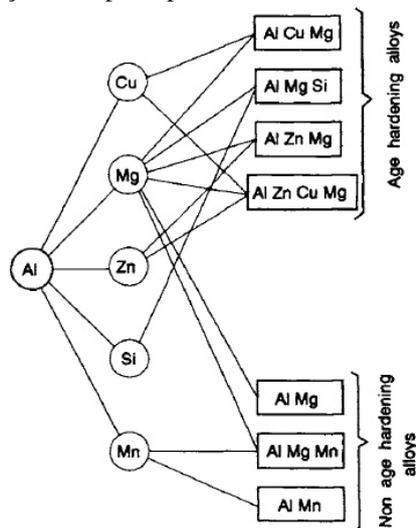
O alumínio é o terceiro elemento mais reativo – ficando atrás do berílio e do magnésio apenas – e, apesar de ser um material termodinamicamente reativo, possui uma boa resistência à corrosão devido a presença de um filme óxido, fino (de 2,5 nm até 3,0 nm em temperatura ambiente), compacto e aderente que age como barreira. Esse filme é estável em soluções aquosas com pH entre 4,5 e 8,5 e possui a propriedade de se auto-regenerar (KORB; OLSON, 1992; CAHN *et al.*, 2005).

Devido ao fato de suas características mecânicas serem baixas como metal puro, o alumínio é comumente ligado a outros elementos, e, apesar de sua capacidade de formar ligas com quase todos os metais, apenas alguns são geralmente usados devido às solubilidades mais altas que estes elementos possuem no alumínio, dentre eles pode-se citar o cobre, zinco, magnésio e silício. A maioria das ligas formadas com o alumínio têm o intuito de fazer um endurecimento por solução sólida, na qual solutos individuais de elementos produzem distorções na rede da matriz, sendo o aumento de propriedades mecânicas mais pronunciadas quando a rede se torna notavelmente assimétrica. Porém, no caso de átomos substitucionais na rede do alumínio, pode ocorrer distorções simétricas, o que acaba gerando um tipo de endurecimento mais brando. Logo, em termos práticos, a vantagem dessas

adições está tanto no fato de que ela não só pode vir a aumentar a resistência mecânica no material, mas como pode vir a se tornar requisito para materiais encruados ou precipitação sólida (CAHN *et al.*, 2005). A figura 1 mostra os principais elementos de ligas usados com o alumínio, separados em ligas tratadas por envelhecimento e ligas não tratáveis por envelhecimento.

Materiais que possui o elemento alumínio como principal constituinte são usualmente divididos em três classes: superpureza, comercialmente puro e ligas, onde as ligas são subdivididas em forjadas (“*wrought*”) e fundidas (“*cast*”). A classe de ligas forjadas recebe uma nomenclatura de quatro dígitos, sendo o primeiro deles relacionado ao elemento de liga majoritário. O segundo dígito é um dígito especial, indicando se há alguma modificação no limite de impureza ou alguma outra modificação da liga original. Os últimos dois dígitos servem para outras identificações. O quadro 1 mostra a designação segundo a American Aluminum Association (AA).

Figura 1 - Representação das relações dos principais elementos usados em liga com o alumínio.



Fonte:(POLMEAR; JOHN, 2005).

Quadro 1 - Designação de ligas de alumínio forjadas e fundidas

Ligas Forjadas		Ligas Fundidas	
Designação	Elementos de ligas majoritários	Designação	Elementos de ligas majoritários
1xxx	Nenhum	100	Nenhum
2xxx	Cu	110-199	Si
3xxx	Mn	200-299	Cu
4xxx	Si	300-399	Mg
5xxx	Mg	400-499	Zn
6xxx	Mg e Si	500-599	Mn
7xxx	Zn	600-699	Ni
8xxx	Outros	700-799	Sn

Fonte: (CAHN *et al.*, 2005)

A seguir será feita uma breve revisão sobre os principais tipos de ligas de alumínio e seu comportamento com relação à corrosão.

3.1.1 Alumínio grau superpureza e alumínio comercialmente puro – 1xxx (KORB; OLSON, 1992; VARGEL, 2004; CAHN *et al.*, 2005; POLMEAR; JOHN, 2005)

A série 1xxx é o grupo que inclui o alumínio de superpureza (com porcentagem acima de 99,99 % peso) e vários tipos diferentes de alumínio grau comercialmente puro, nos quais ocorrem impurezas de até 1 % ou elementos adicionais de pequenas quantidades. Devido aos vários tipos de alumínio comercialmente puro, pode-se conseguir uma melhora razoável em suas propriedades mecânicas por meio de têmperas.

O minério de alumínio apresenta normalmente como impurezas o ferro e o silício, assim, o ternário Al-Fe-Si na parte rica em alumínio é de grande interesse de estudo. Sabe-se que o alumínio tem uma solubilidade de até 1,65 % peso em 577 °C no ferro, entretanto, o ferro apresenta uma baixa solubilidade na rede do alumínio, e, devido a este fator, várias fases metaestáveis de compostos Al-Fe podem aparecer além da fase estável Al₃Fe. O cobre também está presente em algumas dessas ligas, na forma de solução sólida.

As ligas de alumínio dessa série apresentam de maneira geral uma alta resistência à corrosão, entretanto, em muitos casos, essa resistência decai com o aumento da quantidade de elementos de liga. Devido a essas fases metaestáveis, como o Al₆Fe, Al₁₂Fe₃Si₂ e a fase

estável Al_3Fe serem catódicas em relação ao alumínio em solução sólida e as áreas expostas na superfície do material dessas fases gerarem uma camada de óxido mais fina que as regiões ocupadas pela solução sólida de alumínio, pode-se ter o início de uma corrosão prematura e sua progressão mais rápida em regiões da solução sólida de alumínio ao redor dessas partículas.

3.1.2 O sistema Al-Mn-(Mg) – 3xxx (KORB; OLSON, 1992; VARGEL, 2004; CAHN *et al.*, 2005; POLMEAR; JOHN, 2005)

De maneira geral, as ligas da série 3xxx são usadas em casos em que se precisa de propriedades mecânicas moderadas combinadas com alta ductilidade e quando é também necessária excelente resistência à corrosão. As ligas Al-Mn possuem geralmente até 1,25 % peso de manganês, muito embora seu limite de solubilidade vá até 1,82 % peso, devido ao fato de o ferro ocorrer como impureza reduzindo a solubilidade do manganês, o que poderia levar a formação de grandes precipitados Al_6Mn , prejudicando a ductilidade local. O magnésio se apresenta em muitas ligas dessa série como um terceiro elemento majoritário de liga, pois concede ao material um endurecimento por solução sólida. Um exemplo de uso de ligas Al-Mn-Mg é a fabricação de latas de alumínio.

O manganês, por sua vez, está presente tanto em partículas de precipitados submicroscópicos, como em fases maiores, como o $\text{Al}_6(\text{Mn}, \text{Fe})$. Entretanto, esses precipitados possuem potenciais eletroquímicos próximos, não afetando na diminuição na resistência à corrosão do alumínio.

3.1.3 O sistema Al-Si – 4xxx (KORB; OLSON, 1992; VARGEL, 2004; CAHN *et al.*, 2005; POLMEAR; JOHN, 2005).

As ligas da série 4xxx consistem em materiais contendo silício como segundo elemento majoritário e são empregadas principalmente na fabricação de eletrodos de solda e em varetas de brasagem. O silício é catódico em relação à solução sólida de alumínio da matriz, entretanto têm-se pouco efeito em relação à corrosão galvânica, devido à baixa

densidade de corrente resultante do fato das partículas contendo silício serem altamente polarizadas.

3.1.4 O sistema Al-Mg – 5xxx (KORB; OLSON, 1992; VARGEL, 2004; CAHN *et al.*, 2005; POLMEAR; JOHN, 2005).

As ligas da série 5xxx pertencem a uma classe de materiais extensivamente usados como ligas não tratáveis termicamente, apresentando alta resistência à corrosão e podendo ser aplicados em locais como componentes estruturais de processos químicos, equipamento de manuseio de alimentos, tendo aplicações até mesmo de exposição à água do mar.

Muito embora o magnésio tenha grande solubilidade em alumínio, o binário não mostra grande ganho por endurecimento por precipitação em concentrações menores que 7 % peso de magnésio. Entretanto, o magnésio concede grande ganho de propriedades mecânicas por meio de processos de conformação.

Essas ligas, entretanto, podem vir a apresentar duas instabilidades: o precipitado β - Al_3Mg_5 apresenta uma tendência de se precipitar em bandas de escorregamento e em contornos de grão, levando a uma susceptibilidade à corrosão intergranular e ataque sob tensão em ambientes corrosivos. Essa fase é acelerada em condições de grande trabalho a frio desse material. Devido a esse fato, pequenas adições de cromo são feitas para aumentar a temperatura de recristalização desse material. A segunda instabilidade é o fato dessas ligas poderem sofrer de “*age-softening*” em temperatura ambiente, sendo o principal motivo a relaxação da fase β nas bandas de escorregamento. Para se diminuir esse problema, são empregados tratamentos térmicos da série H3.

3.1.5 O sistema Al-Mg-Si – 6xxx (KORB; OLSON, 1992; VARGEL, 2004; CAHN *et al.*, 2005; POLMEAR; JOHN, 2005).

Usadas em sua grande parte como ligas estruturais, as ligas da série 6xxx possuem propriedades mecânicas médias associadas a uma boa soldabilidade, resistência à corrosão, imunidade à corrosão sob tensão. Essa série está na subdivisão das ligas de alumínio que são tratáveis termicamente, e dentre suas aplicações podemos citar aplicações em ambiente

marinho, maquinários, peças de acabamento decorativo, entre outros. No caso dessa liga ter excesso de silício além da quantidade necessária para formar o Mg_2Si , considerado o precipitado base para o endurecimento por precipitação, poderá ocorrer um acréscimo na corrosão intergranular.

3.1.6 O sistema Al-Zn-Mg-(Cu) – 7xxx (KORB; OLSON, 1992; VARGEL, 2004; CAHN *et al.*, 2005; POLMEAR; JOHN, 2005).

Esse sistema é subdividido em duas categorias. A primeira delas contém apenas uma pequena quantidade ou nenhuma quantidade do elemento cobre, tendo a vantagem de ser uma liga com boa soldabilidade. Já a segunda classe é de ligas contendo quantidades apreciáveis de cobre e com teores mais elevados de zinco e magnésio, sendo essas ligas consideradas de alto desempenho mecânico.

A respeito da primeira classe - ligas da série 7xxx sem o elemento cobre presente em quantidade apreciável – são materiais soldáveis, pois possuem características de envelhecimento significativo à temperatura ambiente e não apresentam sensibilidade a altas taxas de resfriamento, aliadas também a uma alta taxa de recuperação de propriedades mecânicas após a soldagem. Nessas ligas o teor de zinco e magnésio geralmente é menor que 6 % peso, o que torna essa liga também menos susceptível à corrosão sob tensão. A resistência à corrosão de uma maneira geral nessas ligas sem cobre é considerada boa, tendo aplicações no setor automotivo, como para-choques, armaduras para veículos militares e componentes para transporte de equipamentos.

As ligas 7xxx contendo quantidades apreciáveis de cobre (segunda classe) são ligas de grande interesse estratégico, pois são as ligas de alumínio que possuem a maior resposta ao endurecimento por envelhecimento. Entretanto, essas ligas apresentam uma susceptibilidade à corrosão sob tensão – fato atribuído às quantidades de zinco – sendo, portanto, necessárias contramedidas como o emprego de têmperas, *design* apropriado e forma de montagem. Um fato importante de ser ressaltado é que a presença de cobre nessas ligas apesar de diminuir de maneira geral a resistência à corrosão, é benéfica para a minimização da corrosão sob tensão, uma vez que o cobre permite que em altas temperaturas ocorra a formação de precipitados que evita a perda excessiva de propriedades.

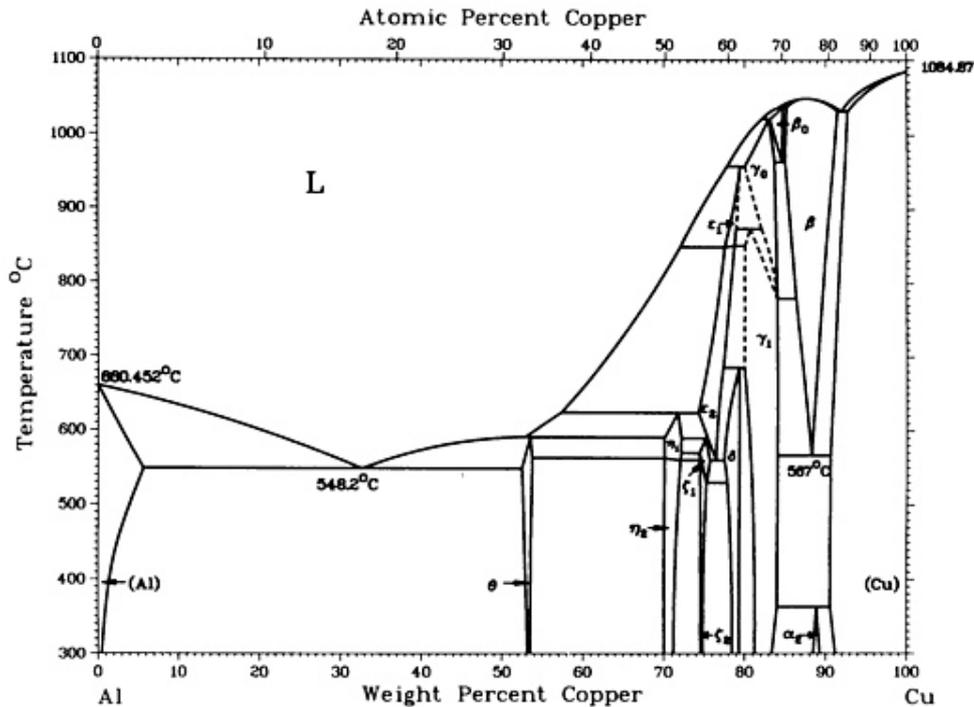
3.1.7 O sistema Al-Cu – 2xxx (KORB; OLSON, 1992; VARGEL, 2004; CAHN *et al.*, 2005; POLMEAR; JOHN, 2005).

As ligas do sistema Al-Cu são ligas extensivamente estudadas e são conhecidas por ser uma das primeiras descobertas do uso da nanotecnologia devido ao seu endurecimento por envelhecimento, causado pela precipitação de partículas finas de tamanho nanométricos. Nesse sistema, a formação de zonas de Guinier-Preston – “GP zones”, foi foco de estudos extensivos, que serviu como base para prever o mecanismo de endurecimento por envelhecimento. O sistema consiste no seguinte processo:



no qual a sigla SSS significa “solução sólida supersaturada”. Assim, para estudo desse processo, tipicamente se faz uma solubilização completa do elemento cobre, que tem uma solubilidade de até 5,65 % peso a 548 °C em alumínio, de acordo com o diagrama de fases apresentado na figura 2 (a uma temperatura suficiente na região da única fase rica em alumínio, logo a quantidade de cobre não deve ultrapassar 5,65 % peso para solubilização completa), seguido de um rápido resfriamento para o aprisionamento dos átomos de cobre e assim obter a solução sólida supersaturada.

Figura 2 - Diagrama de fases Al-Cu.



Fonte: (MURRAY *et al.*, 1992). Eixo *x* abaixo: porcentagem em peso de cobre; eixo *x* acima: porcentagem atômica de cobre; eixo *y*: temperatura (°C).

Em seguida, faz-se uma decomposição controlada da solução sólida supersaturada formando um fino precipitado, sendo feito tanto à temperatura ambiente como em temperaturas mais elevadas, conforme for necessário. A literatura também reporta os dados sobre as fases no sistema Al-Cu expostos no quadro 2.

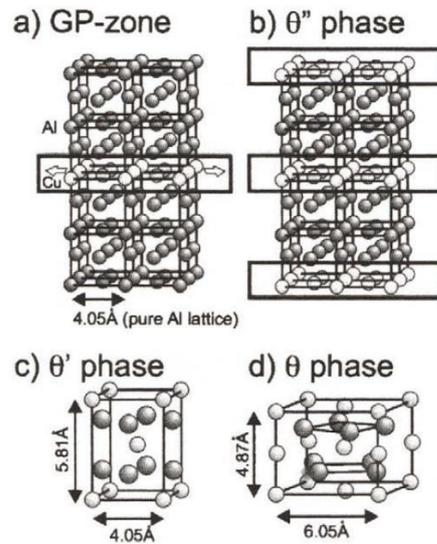
Quadro 2 - Principais precipitados encontrados no binário Al-Cu.

Precipitados	Observações
Zonas GP como placas finas em $\{100\}_\alpha$	Normalmente camada única de átomos de cobre em $\{100\}_\alpha$
θ'' (também conhecido como GP [2])	Camada coerente, provavelmente dupla, de átomos de cobre, separadas por três camadas de átomos de alumínio. Podem ser nucleadas sobre as zonas GP.
θ' - tetragonal Al_2Cu	Placas semi-coerentes nucleadas sobre discordâncias. Formação em $\{100\}_\alpha$
θ - tetragonal de corpo centrado Al_2Cu	Fase de equilíbrio incoerente. Pode ser nucleada sobre a fase θ'

Fonte: (POLMEAR; JOHN, 2005).

Assim, a literatura também fornece um desenho esquemático das transformações propostas em (1) de acordo com a figura 3.

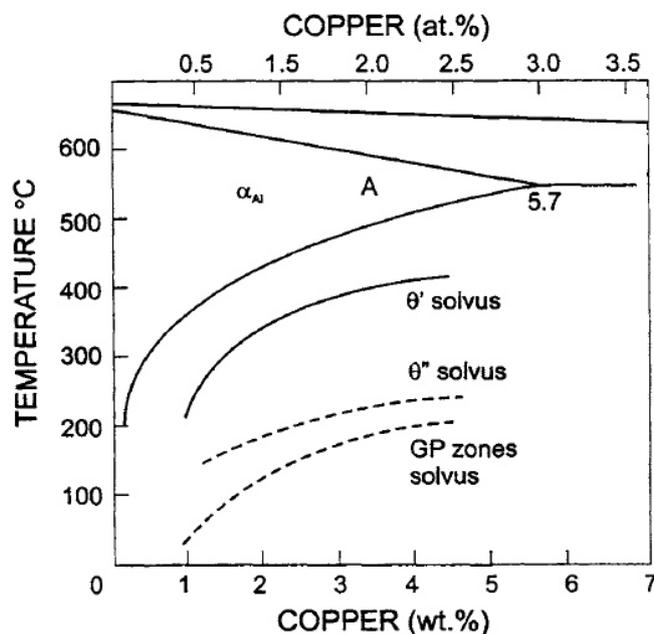
Figura 3 - Modelo das estruturas cristalinas que podem ser encontradas em ligas Al-Cu envelhecidas.



Fonte: (POLMEAR; JOHN, 2005). Em a) Zonas GP; b) θ'' (conhecida como GP [2]); c) θ' -Al₂Cu tetragonal e d) θ -Al₂Cu tetragonal de corpo centrado. Esferas claras representam átomos de cobre e escuras representam átomos de alumínio.

A figura 4 representa apenas o lado rico em alumínio do diagrama de fases da figura 2, com a adição das linhas *solvus* das fases metaestáveis, sendo importante para definir os limites de estabilidade de cada zona, muito embora seja fortemente influenciada pela concentração de vacâncias encontradas no material.

Figura 4 - Canto enriquecido em alumínio do diagrama de fases do sistema Al-Cu com adição das linhas *solvus* das fases metaestáveis.



Fonte: (POLMEAR; JOHN, 2005). Eixo y: temperatura; eixo x inferior: cobre % em peso; eixo x superior: cobre % atômico.

Sob o ponto de vista eletroquímico, as ligas da série 2xxx apresentam uma resistência à corrosão menor do as outras séries de ligas em alumínio, devido a dois fatores principais: o primeiro é a mudança no potencial de eletrodo conforme a quantidade do elemento cobre em solução sólida e em segundo, em alguns casos, a presença de não uniformidade na concentração sólido-líquido durante a solidificação. Deve-se destacar, entretanto, que a resistência à corrosão de maneira geral decresce com o aumento da quantidade de cobre devido ao fato de células galvânicas serem criadas pela precipitação de intermetálicos maiores com atividade eletroquímica diferente da matriz, levando ao fenômeno de corrosão localizada.

3.2 Solidificação

O processo de solidificação representa um papel importante nas propriedades finais do material. Muito embora apenas cerca de 20 % dos materiais serem utilizados da maneira como solidificado sem nenhum trabalho posterior (conformação, tratamentos térmicos etc.), as propriedades físicas finais de todos os materiais são fortemente influenciadas pelas características da microestrutura de solidificação (GRANGE *et al.*, 1995; GARCIA, 2007).

Uma vez fixada a composição química de uma liga metálica, a dinâmica de solidificação é quem determinará a microestrutura resultante final, como tamanhos de grão, espaçamentos dendríticos e lamelares, heterogeneidades de composição química, distribuição de inclusões etc. Nesse processo, fatores como a temperatura de vazamento do líquido, tipo de molde, forma do molde, material de fabricação do molde, forma de extração de calor do líquido pelo molde, entre outras variáveis, são importantes na determinação dessas características (GARCIA, 2007).

Sendo assim, a solidificação pode ser definida como um processo de transferência de calor ocorrendo transformações de fases onde se tem o aparecimento e o crescimento posterior de núcleos sólidos a partir de um líquido, de maneira que esse crescimento continua ocorrendo conforme o resfriamento se processa. O processo de resfriamento ocorre pela transferência de calor do líquido para a parede do molde e o ambiente (MATOS, 2014).

A estrutura bruta de solidificação pode ser de um modo geral discutida a partir das macroestruturas observadas em lingotes, que são divididas em zonas, chamadas de coquilhada, colunar e equiaxial (WANG; BECKERMANN, 1996; GARCIA, 2007), muito embora

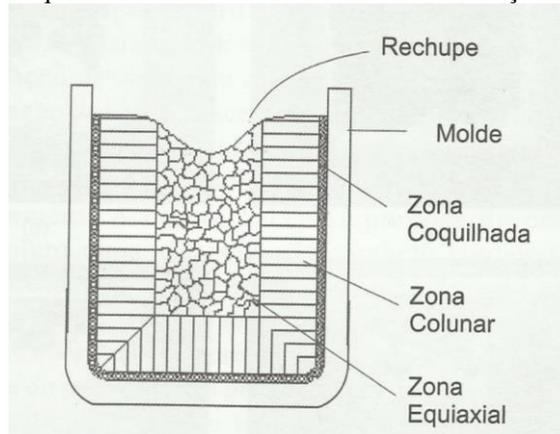
vários autores dividam as estruturas basicamente em colunar e equiaxial, visto que a zona coquilhada em muitos materiais é a camada mais externa, sendo extremamente fina na superfície do metal solidificado.

A zona coquilhada ocorre devido ao contato do metal líquido com a superfície do molde, gerando um super-resfriamento de uma fina camada de líquido que entra em contato direto com a parede do molde, nucleando assim grãos cristalinos de orientação aleatória. A taxa de nucleação nesse processo é intensa, ocorrendo assim uma zona de pequenos grãos equiaxiais, de pouca espessura (GARCIA, 2007). Essa espessura, por sua vez, depende de alguns parâmetros, como a temperatura de vazamento do metal líquido, sendo que, de maneira geral, quanto mais superaquecido for o líquido e as paredes do molde frias, resultará em uma zona coquilhada menos espessa. A zona coquilhada pode ser também imperceptível ou inexistente se o molde for previamente pré-aquecido (GARCIA, 2007).

Em seguida, o calor latente de solidificação liberado, associado à transferência de calor do líquido aquecido em direção à parede do molde faz com que a taxa de super-resfriamento nas proximidades da parede do molde diminua bruscamente. Por outro lado, as regiões centrais do líquido estão ainda acima da temperatura de solidificação, por esse motivo, não ocorre a formação de grãos nessas regiões. Os grãos que se nuclearam na parede do molde crescem em direção ao líquido, sendo que grãos que têm direção cristalográfica de crescimentos mais coincidentes com a direção de extração de calor são favorecidos nesse processo devido ao crescimento dendrítico nessas direções. Esse processo acaba por formar uma região de grãos alongados, orientados preferencialmente com a direção da extração de calor, e recebe o nome de zona colunar (GARCIA, 2007).

Por fim, o crescimento dos grãos colunares cresce em direção ao centro do lingote, e ao mesmo tempo o calor é retirado por condução e conduzido à parede do molde. Esse fato pode levar o líquido a se tornar super-resfriado, podendo levar ao aparecimento de embriões sólidos que podem crescer no líquido aleatoriamente, levando a uma região formada por grãos equiaxiais. Essa região é chamada de zona equiaxial central e ela pode bloquear o crescimento da zona colunar (GARCIA, 2007). A figura 5 a seguir mostra um esquema dessas zonas.

Figura 5 - Representação esquemática das diferentes zonas de solidificação de um lingote



Fonte: (GARCIA, 2007).

3.2.1 Solidificação Convencional

Em aplicações rotineiras e complexas de engenharia, a grande parte de peças e componentes exigem materiais com isotropia de propriedades mecânicas. A solidificação convencional procura trazer uma micro e macroestrutura composta de grãos equiaxiais o mais homogêneo possível. Nessas condições, o tamanho de grão resultante da solidificação é resultado da composição química, taxa de resfriamento e também de interferências no processo de nucleação dos cristais como nos crescimentos do mesmo, sendo essas interferências tanto composicional como mecânicas. Esse processo tenta minimizar o crescimento colunar. A literatura reporta os dois procedimentos principais para se obter estruturas completamente equiaxiais (GARCIA, 2007):

- Controle da nucleação das condições de solidificação com ou sem o uso de inoculantes distribuídos uniformemente pelo metal líquido;
- Produção da movimentação forçada no metal líquido por meios físicos (vibração, agitação mecânica, agitação eletromagnética etc.).

3.2.2 Solidificação Unidirecional

Muito embora a maioria das aplicações exijam uma isotropia de propriedades mecânicas, em certos casos é necessária melhores propriedades apenas em algumas direções. Isto ocorre quando os esforços mecânicos são aplicados constantemente na mesma direção e sentido no material. Nesse caso, podem-se empregar materiais que têm uma orientação preferencial de crescimento de grãos, tal que a direção em que a sollicitação mecânica ocorra seja favorecida, obtendo melhores propriedades em certas direções com relação a outras.

Para se conseguir tal direcionamento dos cristais utilizam-se técnicas de solidificação unidirecional, que de uma maneira geral consiste em um molde isolado termicamente, exceto por uma das faces, que por meio dela será feita a extração de calor forçada. Desta forma, com o fluxo de calor direcionado, e, sabendo que os grãos tendem a crescer em direção ao líquido em orientações próximas ao da extração do fluxo de calor, consegue-se grãos de maneira unidirecional, ou seja, com apenas uma ou algumas orientações desejadas (GARCIA, 2007; MATOS, 2014). Tal estrutura é desejada, por exemplo, em pás de turbinas, pois dendritas colunares apresentam geralmente maior vida em fluência que grãos equiaxiais, sendo esses grãos considerados como defeitos de solidificação nesses componentes (DONG; LEE, 2005).

Dong e Lee (2005) estudaram a transição da estrutura colunar para equiaxial em ligas de alumínio-cobre a fim de entender os fatores necessários para se controlar a microestrutura final desejada nessas ligas, e, utilizando modelamentos matemáticos chegou-se a conclusão de que os grãos equiaxiais provavelmente formam-se em regiões entre as pontas das dendritas colunares, ao invés de serem formadas em regiões de líquido a frente delas, fato esse devido a ação combinada das diferenças de concentração e resfriamento sobre a atividade de núcleos heterogêneos. Dentre os resultados ainda citados, observou-se que orientação cristalográfica dessas dendritas colunares pouco influenciava na transformação de grãos colunares para equiaxiais.

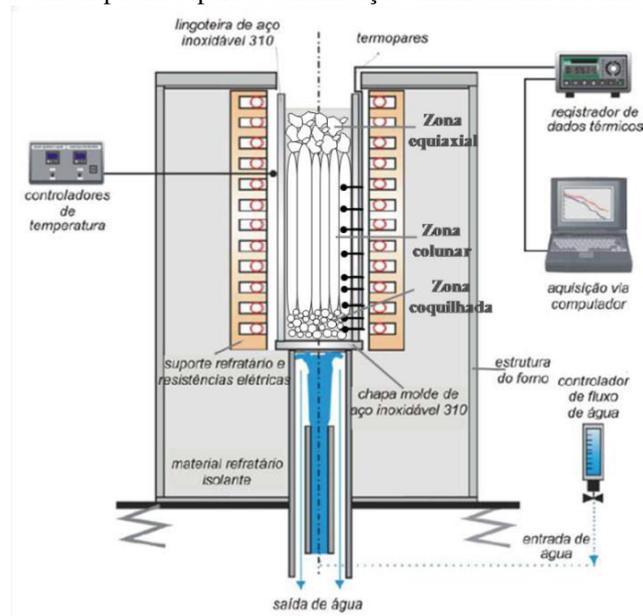
Matos (2014) cita que para ligas Al-Cu com teores baixos de cobre, quando a extração de calor é feita de forma vertical descendente, os grãos equiaxiais são duas vezes maiores na parte superior do topo do que na inferior. Já no processo de solidificação unidirecional com retirada de calor vertical ascendente, a macroestrutura de solidificação é composta por finos grãos equiaxiais e grãos maiores na parte superior e inferior. Tal fato foi atribuído à

refrigeração e à adição do refinador de grão, que ajudaram na aniquilação de grãos instáveis na solidificação unidirecional vertical ascendente.

A figura 6 apresenta um esquema de um sistema de solidificação unidirecional vertical ascendente. Nesse sistema, o sistema de refrigeração (troca de calor com o exterior) é feita na base, e as paredes são devidamente isoladas termicamente. Na base, por sua vez ocorre um rápido resfriamento do metal líquido em contato com a parede em que ocorre a troca de calor, assim o resultado é em super-resfriamento gerando uma zona equiaxial pequena de orientações aleatórias. Em seguida, com os devidos controles de temperatura de resfriamento, ocorre o crescimento dos grãos colunares da zona colunar na mesma direção ascendente em que se está retirando o calor. Nesse sistema, portanto, o sentido da solidificação ocorre contrário ao da ação da gravidade, e o próprio peso do lingote acaba favorecendo o contato térmico com a base refrigerada (MATOS, 2014).

No presente trabalho, utilizou-se corpos de prova da liga Al-4,5 % p. Cu solidificados unidirecionalmente com retirada de calor vertical ascendente para comparação com a solidificação convencional.

Figura 6 - Esquema de um dispositivo para a solidificação unidirecional ascendente.



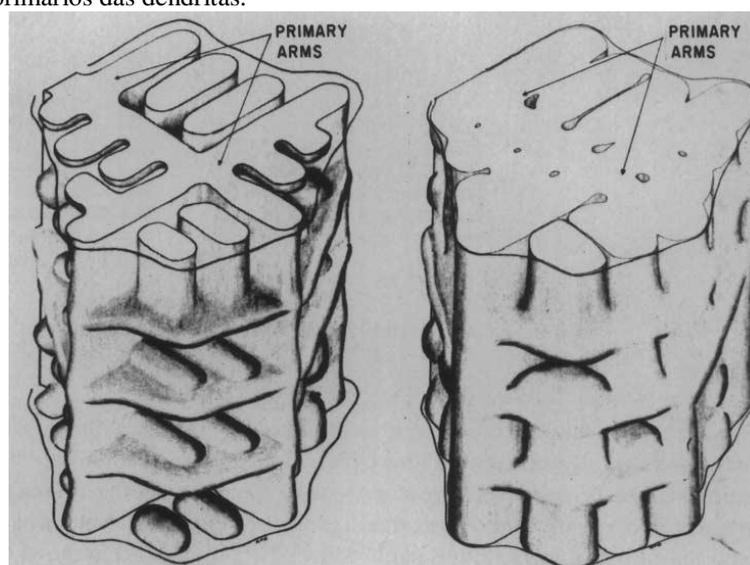
Fonte: (MATOS, 2014).

3.2.3 Solidificação de ligas Al-Cu ricas em alumínio

Segundo o diagrama de fases mostrado na figura 2, o canto rico em alumínio apresenta uma faixa de solubilidade do cobre em solução sólida de até 5,65 % peso, podendo ser solubilizado completamente em uma temperatura de 548,2 °C. Assim sendo, uma liga como a do estudo em questão nessa dissertação – com teor de cobre em torno de 4,5% peso – deve apresentar, sob as condições de resfriamento lento (resfriamento ao ar) uma fase rica em cobre, e outra fase menor, de menor quantidade volumétrica, constituída da fase θ -Al₂Cu (MATOS, 2014).

No sistema Al-Cu no lado rico em alumínio pode-se encontrar na literatura vários estudos relacionando a morfologia com parâmetros de solidificação. Segundo os espaçamentos dendríticos, a literatura (XIE *et al.*, 1999) mostra um desenho esquemático (figura 7) desses espaçamentos em espaços de tempos durante a evolução da solidificação, mostrando o tipo da estrutura final a ser obtida.

Figura 7 - Diagrama esquemático de uma estrutura dendrítica de uma liga Al-4.5%Cu, com indicação dos locais dos braços primários das dendritas.



(a)

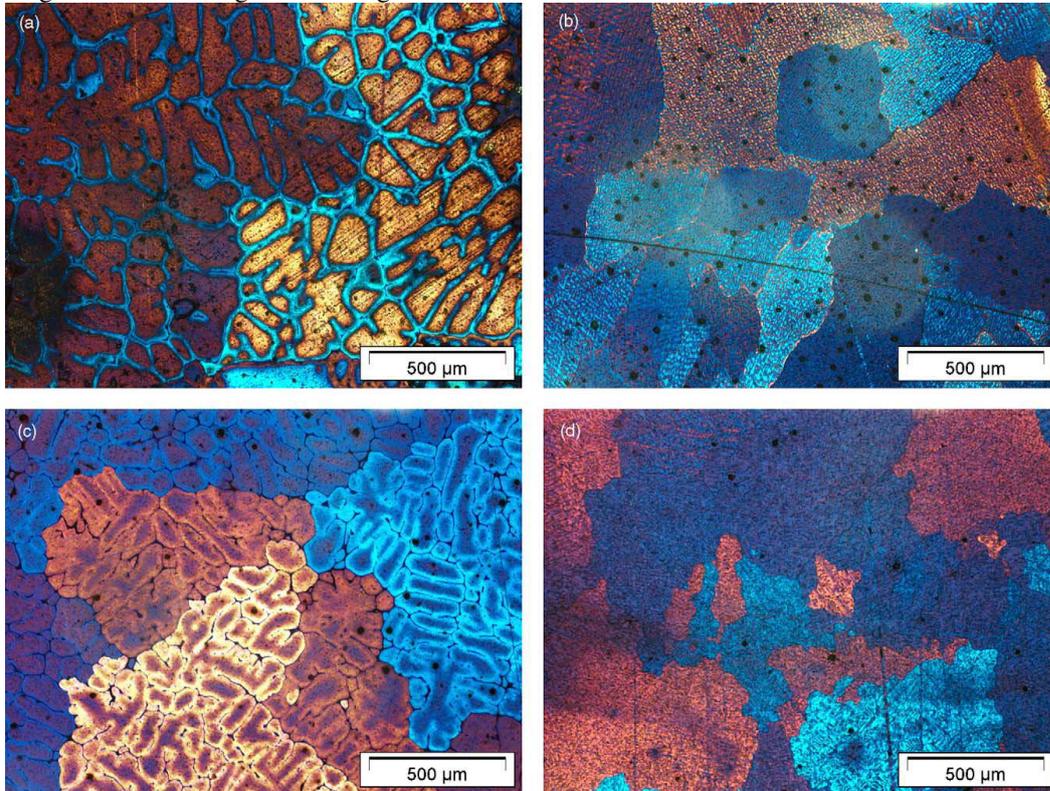
(b)

Fonte: (XIE *et al.*, 1999). A figura (a) representa o estágio de solidificação com 50 % sólido, e (b) mostra a estrutura 90 % solidificada.

Eskin e colaboradores (2005) estudaram a influência dos teores de cobre e da taxa de resfriamento sobre a microestrutura das ligas Al-Cu ricas em alumínio, concluindo que o tamanho de grão e os espaçamentos entre os braços das dendritas diminuem com o aumento

da taxa de resfriamento e a concentração de cobre na liga. A figura 8 comprova esses resultados. Comparando a microestrutura (a) com a (c) observamos que com o aumento da concentração de cobre há um refino leve tanto no tamanho de grão como dos espaçamentos entre os braços das dendritas. Quando se compara (a) com (b) e (c) com (d), observa-se um forte refinamento tanto no tamanho dos grãos como no espaçamento entre os braços das dendritas.

Figura 8 - Estrutura granular de ligas Al-Cu com diferentes teores de cobre e taxas de resfriamento.



Fonte: (ESKIN *et al.*, 2005). Em (a) Al-9,8 % p. Cu, 0,3 K/s; (b) Al-0,98 % p. Cu, 13,6 K/s; (c) Al-4,3 % p. Cu, 0,2 K/s; (d) Al-4,3 % p. Cu, 9,1 K/s.

Sob o ponto de vista da resistência à corrosão das ligas Al – 4,5 % p. Cu, a literatura reportou que em condições de solidificação rápida o precipitado Al_2Cu apresenta uma taxa de corrosão dez vezes maior do que o alumínio puro quando submetido ao ensaio de polarização potenciodinâmica em solução 0,5 M de NaCl a 25 °C. Entretanto, também foi alertado que apesar dessas partículas apresentarem um potencial de corrosão maior que a fase rica em alumínio, sua taxa de corrosão também é maior, o que sugere que essas partículas são mais susceptíveis à corrosão do que o alumínio puro (OSORIO *et al.*, 2007).

Em literatura é reportado, também, que o refinamento dendrítico leva a uma diminuição das taxas de corrosão quando comparadas a estruturas mais grosseiras. A macrossegregação, porém não apresentou nenhum efeito significativo. Na microestrutura das ligas Al-4,5 % p. Cu as partículas Al_2Cu estão “envelopadas” pela fase rica em alumínio,

o que protege essa fase contra corrosão. Assim, espaçamentos dendríticos menores oferecem uma melhor distribuição dessas fases produzindo uma “barreira protetora” mais eficiente (OSORIO *et al.*, 2007).

3.3 Conformação plástica dos metais

A conformação plástica de materiais metálicos é definida como sendo a mudança da forma que um corpo possui em outra forma definida. Quando um metal é conformado, uma mudança em sua microestrutura ocorre para acomodar as tensões e se adequar a sua nova forma, podendo mudar suas propriedades mecânicas e propriedades de textura. A conformação também, por sua vez, altera fortemente as condições de recuperação e recristalização, visto que os processos de conformação podem ativar movimentação e multiplicação de discordâncias, o que proporciona endurecimento nos metais e favorece a recuperação e a recristalização (BRESCIANI FILHO *et al.*, 2011; MATOS, 2014).

Os processos de conformação podem ser divididos em dois grupos, sendo o primeiro grupo o de conformação por processos metalúrgicos, que consiste em mudar a forma dos metais podendo ser com auxílio de tensões externas, na maioria dos casos em altas temperaturas, e nesses processos ocorre a liquefação do metal ou a difusão de partículas metálicas (como na sinterização). O segundo grupo consiste na de conformação por processos mecânicos, associados a tensões externas, podendo ser ou não em altas temperaturas, mas a liquefação do metal não ocorre. Com essas técnicas objetiva-se adquirir peças com dimensão e formas definidas, propriedades mecânicas controladas e dentro do especificado e condições superficiais desejadas (BRESCIANI FILHO *et al.*, 2011).

Dentre os processos de conformação mecânica, podem-se citar alguns tipos mais convencionais como a usinagem, laminação, extrusão, trefilação, estampagem e forjamento. Materiais deformados plasticamente por sua vez acabam por se deformar preferencialmente em certas direções cristalográficas segundo as direções principais de escoamento. Ocorre então o aparecimento mais pronunciado de certas direções cristalográficas, e o material então deixa de ser isotrópico. Tem-se então uma textura no material, nesse caso caracterizada como sendo textura de deformação (BRESCIANI FILHO *et al.*, 2011).

A seguir será descrito o processo de forjamento. Nessa dissertação de mestrado os corpos de provas foram conformados por forjamento rotativo “swage”. Considerando que a

conformação mecânica pode vir a induzir texturas em materiais, o foco desse trabalho foi entender a influência de texturas sobre o comportamento corrosivo.

3.4 Conformação mecânica por forjamento

O forjamento é uma operação de conformação na qual a forma desejada é obtida por meio de martelamento ou prensagem. Na operação de martelamento, o processo de conformação se dá por aplicação de sucessivos golpes sobre o metal, e com essa aplicação de forças por impacto o metal se transforma progressivamente até o formato final desejado. Já no forjamento por prensagem essa mudança de forma até o formato final desejado ocorre por aplicação de força de compressão de baixa velocidade (BRESCIANI FILHO *et al.*, 2011; MATOS, 2014).

Sob o ponto de vista de mudanças microestruturais no material, a operação de martelamento deforma mais severamente regiões superficiais do material, causando assim uma mudança gradativa nas propriedades do material superficialmente em relação ao seu centro. Já na prensagem, a aplicação de forças compressivas de baixas velocidades proporciona ao material uma melhor distribuição dessa deformação para as camadas mais profundas, produzindo uma peça final com propriedades mecânicas mais regulares em todas as regiões superficiais e mais profundas. (BRESCIANI FILHO *et al.*, 2011; MATOS, 2014).

As operações de forjamento podem ser feitas a quente ou a frio. A operação de forjamento a quente traz como vantagem a capacidade de reduzir a área do material sem que ocorra a fratura, e o material final apresenta uma menor quantidade de defeitos, pois as altas temperaturas favorecem as cinéticas de recuperação e recristalização dos materiais na maioria dos casos. Já o forjamento a frio traz como principais vantagens um bom acabamento superficial, peças com um nível de encruamento maior, propriedades mecânicas mais elevadas, e um favorecimento econômico, visto que não é necessário aquecer as peças para serem conformadas. A desvantagem, entretanto, é que as reduções em área devem ser feitas em passos menores, pois uma grande redução em área a frio pode causar sua fratura. (BRESCIANI FILHO *et al.*, 2011; MATOS, 2014).

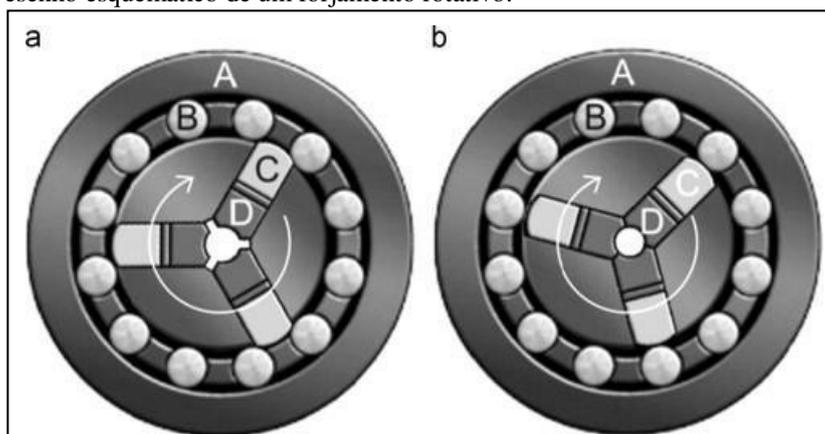
Para a operação de conformação por forjamento, as máquinas empregadas nessa operação podem ser do tipo livre (também conhecido como matriz aberta) e do tipo matriz fechada. Máquinas de forjamento livre são utilizadas geralmente para peças de grande porte

e para baixas produções. Normalmente é utilizada essa máquina para se pré-conformar o material para usar no forjamento em matriz fechada. Já na produção do tipo matriz fechada, o material é prensado entre duas matrizes que darão o formato final à peça, sendo utilizada em situações onde se precisa de grandes produções, justificando o alto custo envolvido com o equipamento (BRESCIANI FILHO *et al.*, 2011; MATOS, 2014).

3.4.1 Forjamento rotativo a frio (“swage”)

O forjamento rotativo a frio “swage”, consiste em, por meio de golpes radiais sucessivos no material, reduzir a seção transversal de tubos, barras e arames, e, por se tratar de um processo de conformação plástica sem a alteração do volume, a redução da seção transversal tem como consequência o alongamento na direção axial. Nesse processo, a dureza, a resistência à tração, a redução em área de cada passe e fatores microestruturais influenciam no grau de forjabilidade do metal (MATOS, 2014). A figura 9 representa esquematicamente o interior de uma máquina de forjamento swage.

Figura 9 - Desenho esquemático de um forjamento rotativo.



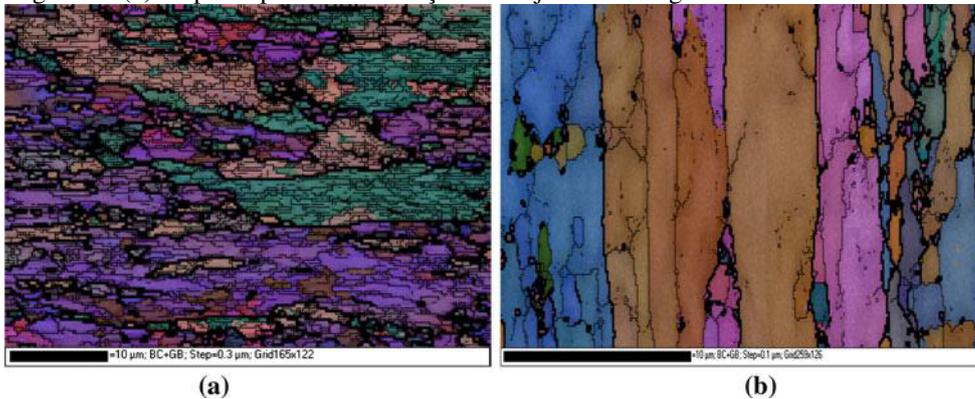
Fonte: (MATOS, 2014). Em (a) Abertura dos cunhos; (b) Fechamento dos moldes.

Na literatura pode-se encontrar alguns trabalhos que relacionam a conformação a frio ou a quente por forjamento rotativo com relação a microestrutura. MacAskill *et al.* (2009) observaram para liga Alumix 431D (liga de composição semelhante às da série 7xxx) obtida por metalurgia do pó tanto melhorias de densificação no forjamento *swage* a frio como a quente, sendo mais pronunciado quando realizado a quente, ou seja, nessa liga de alumínio evidenciou-se uma diminuição na porosidade dos corpos de prova. Evidenciou-se ainda no estudo um ganho nas propriedades de tração dessas ligas e um aumento de ductilidade em

relação ao material somente sinterizado, juntamente com um aumento nas propriedades de fadiga do material. Um segundo estudo utilizando a liga AA2324 obtida por metalurgia do pó relata a presença de texturas na orientação dos grãos e uma diminuição na porosidade das amostras (MANN *et al.*, 2011).

Abdulstaar e colaboradores (2014) investigaram alumínio comercialmente puro, AA1050, com grãos ultrafinos produzidos por forjamento rotativo e concluíram que o uso de um recozimento após a deformação do material forjado pode levar a uma melhora na capacidade de encruamento e ductilidade, conseqüentemente melhorando as propriedades de fadiga do material. O material, como apresentado na figura 10, exibe grãos de uma forma alongada nos planos na direção paralela à do forjamento.

Figura 10 - Mapa de cores por orientação da microestrutura em (a) no plano normal a direção do forjamento swage e em (b) no plano paralelo da direção do forjamento swage.



Fonte: (ABDULSTAAR, M. A. *et al.*, 2014).

Guerra e colaboradores (2014) reporta que para a liga AA7050 ocorreu uma diminuição na porosidade de barras extrudadas e atribuiu ao processo de extrusão e de forjamento rotativo uma boa eficiência na quebra de partículas de fases secundárias formadas nos contornos de grão.

Abdulstaar e colaboradores (2014) em outro estudo, investigaram o comportamento corrosivo da liga AA1050 severamente deformada por forjamento rotativo *swage*, e observaram uma resistência à corrosão maior em relação ao material como recebido que apresenta microestrutura de grãos grosseiros. Esse resultado foi atribuído ao fato de que a alta densidade de discordâncias de contornos de grão oferece bons locais para a formação de filmes passivadores, aliado ao fato que as tensões residuais internas ajudam na estabilidade do filme em comparação ao material como recebido.

3.5 Textura

Materiais policristalinos são constituídos de pequenos cristais separados uns dos outros por uma região concentrada de defeitos chamada de contornos de grão, sendo que cada um desses grãos têm uma orientação cristalográfica diferente de seus vizinhos possuindo uma diferença geralmente na ordem de dezenas de graus (PADILHA; SICILIANO JUNIOR, 2005).

Os materiais policristalinos convencionais possuem uma distribuição de orientações cristalográficas aleatórias, entretanto, em certos casos, sob certas condições de processamento, os grãos podem apresentar distribuições de orientação mais concentrada ao redor de algumas orientações distintas. Nessas condições, diz-se que o material possui uma orientação preferencial ou textura. Deve-se levar em consideração que orientação cristalográfica e formato de grãos não necessariamente estão relacionados, assim, grãos não equiaxiais não necessariamente apresentarão uma orientação cristalográfica preferencial (PADILHA; SICILIANO JUNIOR, 2005).

A textura pode aparecer a partir de certas operações de processamento, como fundição, conformação mecânica, eletrodeposição etc. Em geral, em peças fundidas, a região da zona colunar apresenta forte orientação preferencial em direções próximas à direção paralela da retirada de calor. (PADILHA; SICILIANO JUNIOR, 2005; GARCIA, 2007). Já nos processos de conformação mecânica, a deformação plástica ocorre principalmente nos planos cristalinos preferenciais para o deslizamento das discordâncias, ocorrendo assim uma rotação do reticulado cristalino para orientações mais favoráveis. Esse tipo de orientação preferencial é chamado de *textura de deformação*. A orientação preferencial também pode ser encontrada em processos de recozimento na qual o material sofre recristalização. Esse tipo de orientação é denominado *textura de recristalização* (PADILHA; SICILIANO JUNIOR, 2005).

Os tipos de texturas encontradas podem ser divididos em dois tipos principais: a textura do tipo chapa, na qual os grãos se orientam preferencialmente em torno de um determinado plano cristalográfico (hkl) paralelo ao plano da superfície de chapas. Nesse caso, comumente a orientação cristalográfica tem uma direção [uvw] desse plano (hkl) aproximadamente paralelo à direção da laminação. Nesse caso, não existe idealmente a liberdade da rotação de orientações cristalográficas. Esse tipo de textura pode ocorrer em

materiais laminados, tubos extrudados e arames achatados (PADILHA; SICILIANO JUNIOR, 2005).

O segundo tipo mais comum de textura é o tipo fibra, na qual a textura ocorre quase que paralela a um eixo central de peças com simetria rotacional ao redor de um eixo. Essa textura pode ser comumente encontrada, portanto em peças conformadas por aplicação de forças radiais, como em fios e tubos trefilados, forjadas por *swaging* ou extrudados. Como exemplo, fios de alumínio trefilados a frio apresentam praticamente só a textura de fibra simples (111) (PADILHA; SICILIANO JUNIOR, 2005).

O escorregamento de discordâncias do alumínio ocorre normalmente nos planos $\{111\}$ e direção $\langle 110 \rangle$. Fios, hastes e barras de alumínio apresentam texturas do tipo fibra nos quais a direção $\langle 110 \rangle$ é paralela ao eixo do produto, com uma orientação aleatória de cristais nas direções perpendiculares ao eixo. Já em alumínio trabalhado a frio por laminação, novos grãos nucleados por recristalização devido ao recozimento tendem a apresentar textura cubo alinhados com a direção da laminação, e uma segunda textura que retém a textura imposta pelas direções de laminação (POLMEAR; JOHN, 2005).

Uma das maneiras de se determinar a presença de texturas é por meio da técnica de difração de raios X, sendo essa técnica uma das mais aplicadas, pois permite analisar um volume razoável da amostra além de ser rápida e barata (PADILHA; SICILIANO JUNIOR, 2005).

A utilização dessa técnica para determinação da textura consiste na comparação da intensidade dos respectivos picos de difração de uma amostra sem textura com aqueles das amostras que supostamente estão com uma orientação preferencial. Os valores das intensidades de uma amostra sem textura podem ser feitos tanto experimentalmente, a partir do pó da amostra ou de uma amostra com grãos equiaxiais, como se pode também fazer o cálculo teórico das intensidades com boa precisão. A amostra por sua vez deve estar devidamente polida para que não ocorram diferenças na difração devido ao corte e lixamento da amostra e assim se obter uma amostra representativa (PADILHA; SICILIANO JUNIOR, 2005).

A quantificação das orientações preferenciais obtidas por técnica de difração de raios X foi proposta inicialmente por Lotgering (1959). No presente trabalho é estabelecido como utilizar difratogramas de maneira comparativa com o difratograma teórico (ou difratograma do pó da amostra, com grãos equiaxiais, isentos de orientação preferencial) juntamente com a base matemática comprobatória, ficando esta técnica conhecida como “fator de orientação

preferencial R ". Robin e colaboradores (2012) e Sarkis e colaboradores (2011) utilizam este fator de orientação em seus trabalhos para encontrar as orientações preferenciais.

O cálculo do fator de orientação preferencial R consiste em encontrar as intensidades integradas para a condição teórica de cada pico e dividir pelo somatório de todas as intensidades teóricas, o que é chamado de R_0 . Dizemos então que:

$$R_0 = \frac{I_0(hkl)}{\sum I_0(hkl)}$$

Em que $I_0(hkl)$ é a intensidade integrada teórica do pico correspondente ao plano em questão. $\sum I_0(hkl)$ consiste da soma de todas as intensidades teóricas (pó ou amostra equiaxial isenta de orientação preferencial). É feito em seguida o mesmo procedimento para cada difratograma que se deseja saber o comportamento da orientação cristalográfica, sendo a fórmula utilizada:

$$R = \frac{I(hkl)}{\sum I(hkl)}$$

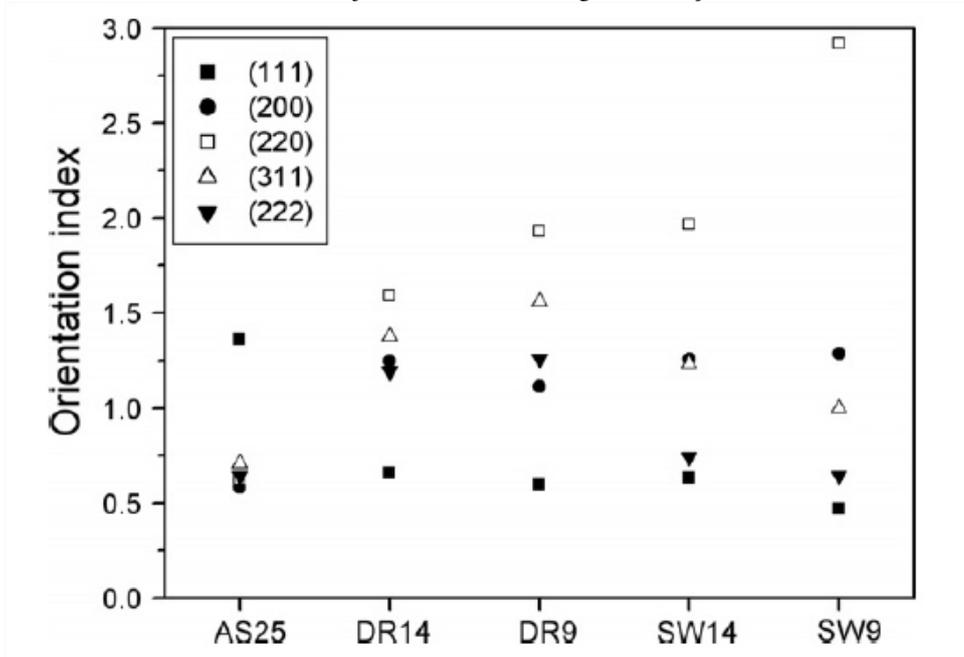
Em que $I(hkl)$ é a intensidade integrada do pico correspondente ao plano para o difratograma medido. $\sum I(hkl)$ consiste da soma de todas as intensidades obtidas neste difratograma. Pode-se então com estes resultados encontrar o "índice de orientação R ", que é a relação dada por:

$$\text{índice } R_{(hkl)} = \frac{R_{(hkl)}}{R_{0(hkl)}}$$

O índice é interpretado como um valor que começa em zero (isento da orientação), tendo como sendo o valor 1 (um) como coincidente com o valor teórico (orientação não preferencial), e para valores acima de 1 (um), a orientação do plano cristalográfico é preferencial (orientação acentuada dos grãos nessa direção).

Pode-se ainda apresentar os resultados em forma gráfica, como na figura 11. Observou-se que o plano (2 2 0) é orientado tanto nas amostras trefiladas a frio como naquelas que foram processadas por forjamento rotativo a frio *swage*. A amostra SW9 foi o material que apresentou maior orientação desse plano.

Figura 11 - Índice de orientação para os planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) e (2 2 2) para o cobre e diferentes amostras de cobre submetidas à forjamento rotativo swage e trefilação.



Fonte: (ROBIN *et al.*, 2012). No gráfico, eixo y: índice de orientação; eixo x: AS25 corresponde ao material como recebido. DR14 e DR9 são as barras trefiladas a frio. SW14 e SW9 correspondem ao cobre processadas por forjamento rotativo a frio *swage*. 14 significa 68 % de redução em área, e 9 significa 87 % de redução em área.

Para a determinação da textura em materiais ainda existem outros métodos de determinação, como a difração de neutrons ou elétrons, difração de elétrons retroespalhados, cavidades de corrosão (“etch pitting”) e a técnica EBSD (PADILHA; SICILIANO JUNIOR, 2005).

A literatura reporta alguns trabalhos sobre a textura de ligas Al-Cu em diferentes condições de processamento. Barlat (1996) reporta que em uma liga Al-3 % p. Cu extrudado e tratado termicamente para recristalização com objetivo de obter orientação cristalográfica preferencial apresenta uma intensa textura cubo $\{100\} \langle 001 \rangle$.

A literatura também reporta que no sistema Al-Cu com orientação do tipo cubo colocado em condições de laminação sofre conforme a redução de área uma mudança da textura do tipo cubo para várias texturas variantes do tipo S (ENGLER *et al.*, 1999). Outro estudo no sistema binário Al-Cu laminado com orientações iniciais (011)[100] (orientação Goss), (011)[211] (orientação Brass) e (112) [111] (orientação Cobre) mostrou que essas orientações são estáveis até um alto grau de deformação, e, em cerca de 90 % de redução, ocorre a transformação da orientação Goss em duas variantes da orientação Brass (ENGLER *et al.*, 2001).

Na literatura não foram encontrados trabalhos sobre as orientações encontradas no sistema Al-Cu obtidas por forjamento rotativo “*swaging*”.

3.6 Corrosão em alumínio e suas ligas

O alumínio é um metal ativo que se oxida prontamente devido à sua alta energia livre de reação. Entretanto, o alumínio e suas ligas são materiais estáveis na maioria dos meios, fato que se deve ao seu filme óxido natural formado na superfície, a alumina Al_2O_3 que inibe as reações espontâneas previstas pela termodinâmica (FONTANA, 1987; VARGEL, 2004; POLMEAR; JOHN, 2005).

O filme óxido é estável e forma-se rapidamente na maioria dos ambientes numa faixa de pH de 4,5 até 8,5, no entanto, é dissolvido em meios de ácidos ou bases fortes. A camada mais externa é comumente chamada de “camada protetora” devido às propriedades dielétricas desse filme. É uma camada amorfa formada sempre que o metal entrar em contato com o ar ou um meio oxidante, sendo que a temperatura age somente na espessura final da camada (VARGEL, 2004; POLMEAR; JOHN, 2005).

A concentração de elementos de ligas, aditivos ou impurezas geralmente é diferente no metal e na camada do filme óxido na superfície, sendo que a velocidade de formação da camada passivadora e as propriedades de superfície dos óxidos dependem da própria composição superficial da camada de óxido, e não da composição do metal em si (núcleo do material) (VARGEL, 2004).

3.6.1 A influência dos elementos de liga e impurezas no alumínio

Elementos de ligas podem apresentar-se tanto em solução sólida com o alumínio como em fases secundárias podendo ou não ser compostas do elemento alumínio. Na maioria dos casos, a solução sólida é a fase mais resistente à corrosão que ocorre em uma liga, muito embora possa ser mais anódica (POLMEAR; JOHN, 2005; OSORIO *et al.*, 2007). O quadro 3 mostra os potenciais de eletrodo de algumas soluções sólidas e de algumas fases secundárias. Como exemplo, magnésio em solução sólida faz com que o potencial de

eletrodo seja mais anódico, entretanto, suas ligas se mostram resistentes à corrosão, particularmente em água do mar e meios alcalinos. Já o cromo, silício e zinco provocam poucas mudanças na resistência à corrosão em solução sólida, muito embora o zinco provoque um aumento significativo no potencial de eletrodo (POLMEAR; JOHN, 2005).

De maneira geral o cobre diminui a resistência à corrosão das ligas mais do que os outros elementos comumente usados nas ligas de alumínio. Isso deve-se ao fato de que as fases formadas com o alumínio geralmente são propensas à corrosão, levando ao ataque localizado não uniforme em áreas específicas, o que ocasiona corrosão por pites e corrosão intergranular (POLMEAR; JOHN, 2005).

Quadro 3. Potenciais de eletrodo de alumínio e alguns micro-constituintes em relação ao eletrodo de calomelano 0,1M em solução aquosa NaCl 53 g.l⁻¹ e 3 g.l⁻¹ H₂O₂.

Solução sólida ou segunda fase	Potencial (V)
Mg ₅ Al ₈	-1,24
Solução sólida Al-Zn-Mg (4% MgZn ₂)	-1,07
MgZn ₂	-1,05
Al ₂ CuMg	-1,00
Solução sólida Al-5%Mg	-0,88
MnAl ₆	-0,85
Alumínio (99,95%)	-0,85
Solução sólida Al-Mg-Si (1% Mg ₂ Si)	-0,83
Solução sólida Al-1%Si	-0,81
Solução sólida supersaturada Al-2%Cu	-0,75
Solução sólida supersaturada Al-4%Cu	-0,69
FeAl ₃	-0,56
CuAl ₂	-0,53
NiAl ₃	-0,52
Si	-0,26

Fonte: (POLMEAR; JOHN, 2005).

3.6.2 Tipos mais comuns de corrosão em alumínio

3.6.2.1 Corrosão uniforme

Corrosão uniforme ou corrosão generalizada é um tipo de ataque à superfície do material que se processa em toda a extensão da superfície, ocorrendo perda uniforme de espessura. Esse tipo de corrosão ocorre em meios básicos e ácidos fortes, onde a taxa de dissolução do filme protetor é maior que a velocidade de formação da camada passivadora.

A velocidade de corrosão é facilmente determinada por meio do cálculo da perda de massa ou quantidade de hidrogênio liberado, sendo esta última medida menos utilizada. O uso de inibidores apropriados pode reduzir a velocidade de corrosão em certos meios (VARGEL, 2004).

3.6.2.2 Corrosão por pites

Corrosão por pites, ou corrosão puntiforme, é uma forma de corrosão localizada que consiste na formação de cavidades de profundidade razoável na superfície do alumínio. O diâmetro e a profundidade destas cavidades e sua distribuição dependem de vários fatores relacionados ao metal, o meio em exposição e condições de serviço.

O alumínio é propenso à corrosão por pites em meios com pH próximo ao neutro, como água do mar e ar úmido. Na maioria das vezes os produtos de corrosão do alumínio são fáceis de serem identificados, pois seus produtos de corrosão são normalmente pústulas de alumina em gel brancas e gelatinosas.

3.6.2.2.1 Mecanismo de iniciação e propagação de corrosão por pites

Os mecanismos de iniciação por pites são propostos baseados na interação com os meios em que os materiais são expostos. O processo de corrosão por pite inicia com a ruptura do filme passivador localmente, expondo a superfície ativa (FONTANA, 1987; VARGEL, 2004).

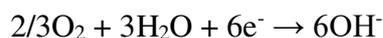
A presença de íons cloreto na solução proporciona a iniciação e o desenvolvimento dos pites, pois são adsorvidos no filme óxido e o rompem em locais em que o filme óxido é mais fraco, ocasionando a formação de microtrincas de alguns nanômetros. Entretanto, a maioria dos pites cessam seu crescimento após alguns dias, ocorrendo assim a repassivação naquele ponto de ruptura do filme (FONTANA, 1987; VARGEL, 2004). O mecanismo a seguir é descrito por Vargel (2004).

Uma vez iniciados os pites, as reações eletroquímicas que ocorrem no alumínio são:

- Oxidação do alumínio no fundo do pite (anodo):



- Redução do O_2 (catodo) no filme passivador, fora da cavidade:



Assim, a reação total no pite será:



A dissolução do alumínio e formação dos íons alumínio no fundo da cavidade do pite cria um campo elétrico positivo que faz com que os íons cloretos, que são altamente móveis, se desloquem em direção ao fundo do pite, neutralizando eletricamente a solução. Ocorre então hidrólise dos cloretos de alumínio AlCl_3 , (ou dos seus íons complexos intermediários hidroclorados do tipo AlCl_4^{-}) de acordo com a reação,



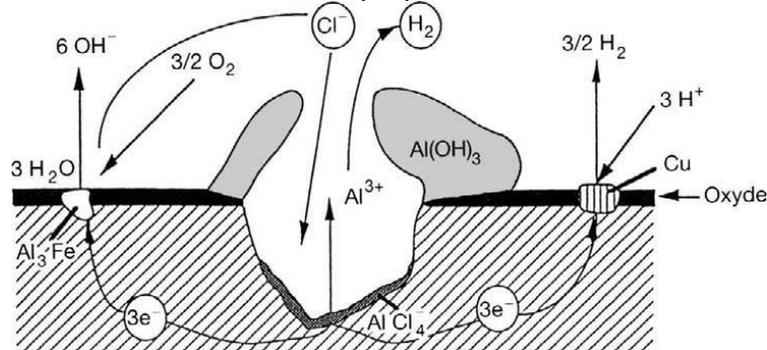
e ocasionará na acidificação do fundo da cavidade do pite, diminuindo o pH para valores menores que 3, tornado o meio agressivo e, proporcionando a autopropagação dos pites, de acordo com as reações



Os íons Al^{3+} , por sua vez, estando em altas concentrações no fundo da cavidade dos pites se difundirá para regiões em direção à abertura inicial do pite, encontrando um meio mais alcalino, especialmente as superfícies laterais em volta dos pites, onde a reação catódica provoca a alcalinização, levando assim à precipitação do $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Nesse processo de redução do H^+ as microbolhas de hidrogênio formadas empurram os produtos de corrosão, $Al(OH)_3$, para a abertura do pite, onde se forma um produto de corrosão branco. A figura 12 ilustra o mecanismo.

Figura 12 - Mecanismo de corrosão do alumínio por pites.



Fonte: (VARGEL, 2004).

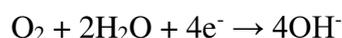
3.6.2.3 Corrosão por frestas

A corrosão por frestas é um tipo de corrosão especial que ocorre em regiões de estagnação de líquido, podendo acontecer, por exemplo, em gaxetas, regiões rebitadas, espaços confinados entre porcas e arruelas, juntas etc. (FONTANA, 1987; VARGEL, 2004; POLMEAR; JOHN, 2005).

Nesse processo de corrosão, tão logo a reação eletroquímica começa a ocorrer nas regiões de confinamento, a composição do eletrólito começa a mudar, tendo como consequência, potencial de dissolução mais eletronegativo e a superfície do metal na região de estagnação começa a ficar mais anódica em relação ao resto da estrutura. No caso de o material ser de alumínio, este será oxidado na fresta segundo a reação,



enquanto que nas regiões ao redor da fresta a redução do oxigênio se processa,



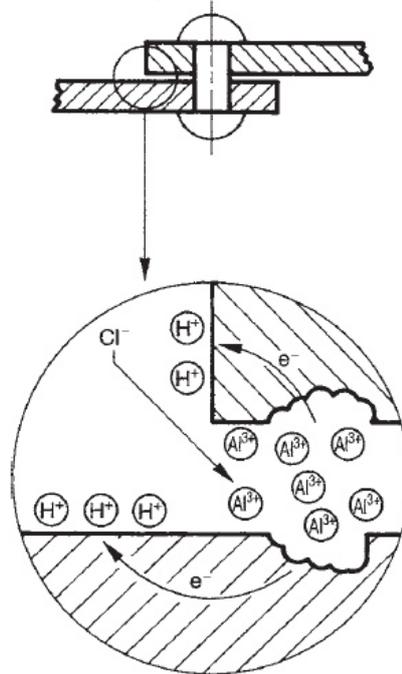
Enquanto o alumínio é corroído na região estagnada, o oxigênio dissolvido no líquido será consumido. Entretanto, com o passar do tempo, o eletrólito começa a ficar empobrecido

em oxigênio devido ao fato da região estagnada não possuir movimentação de líquido, enquanto que a oxidação do alumínio continua a se processar, levando a um excesso de cargas positivas de Al^{3+} . Para o sistema manter a neutralidade elétrica, íons cloreto se difundem para a região da fresta, formando cloretos de alumínio. Em seguida, o cloreto de alumínio se hidrolisa conforme a reação:



Essa reação aliada ao fato da região ser estagnada leva o meio a se tornar rapidamente ácido, com um pH variando entre 2 e 3. Há acidificação do eletrólito dentro da fresta posteriormente a um processo corrosivo parecido ao da corrosão por pites. A figura 13 representa o mecanismo de corrosão por frestas (VARGEL, 2004).

Figura 13 - Desenho esquemático de corrosão por frestas em alumínio.



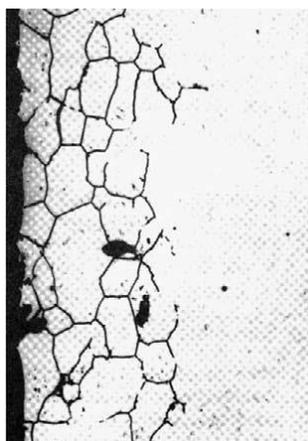
Fonte: (VARGEL, 2004).

Muito embora materiais passiváveis como aços inoxidáveis apresentem susceptibilidade à corrosão por frestas, o alumínio apresenta uma baixa susceptibilidade à esse tipo de corrosão, sendo essa propriedade atribuída aos produtos da corrosão do alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) que acabam selando essas regiões de estagnação.

3.6.2.4 Corrosão intergranular e transgranular

No interior do metal, a nível granular, pode-se ter a propagação da corrosão de duas formas: uma corrosão que se propaga indiferentemente de todos os constituintes metalúrgicos da liga, não ocorrendo uma seletividade nas reações, sendo esse tipo de corrosão chamada de transgranular, ou transcristalina; já a outra forma de corrosão ocorre em caminhos preferenciais, nos contornos de grãos, consumindo apenas uma quantidade bem pequena de material, levando ao esfarelamento do material e perda de propriedades mecânicas, visto que muitos materiais têm elementos nos contornos de grão que possuem a função de barrar o escorregamento de discordâncias e assim manter a estrutura estável sob condições de carregamento mais elevadas, melhorando assim suas propriedades mecânicas (FONTANA, 1987; VARGEL, 2004). A figura 14 mostra um exemplo de corrosão intergranular.

Figura 14 - Corrosão intergranular



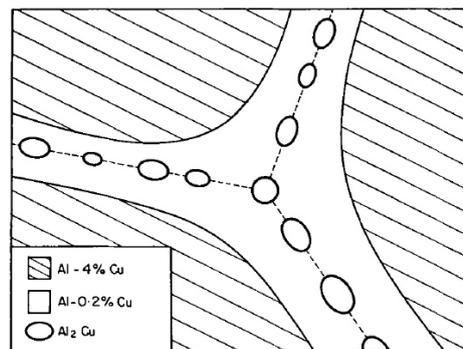
Fonte: Corrosão intergranular (VARGEL, 2004).

A corrosão intercristalina é causada por uma diferença de potencial eletroquímico entre o núcleo do grão e os seus contornos onde ocorrem fases intermetálicas precipitadas. Isso ocorre normalmente com metais aonde a solubilidade do metal no alumínio é relativamente baixa, obtendo uma solução sólida e intermetálicos dispersos. Esses intermetálicos por sua vez podem ser menos eletronegativos que o alumínio ou a solução sólida de alumínio, como por exemplo, o Al_3Fe e o Al_2Cu , sendo assim fases catódicas e no caso de corrosão intergranular, a solução sólida é o material que será corroído (fase anódica) (VARGEL, 2004).

Alguns outros intermetálicos podem ser mais eletronegativos que a solução sólida, como o $MgZn_2$, Al_3Mg_2 e Mg_2Si , sendo portanto anódicos em relação à solução sólida de alumínio e assim, esses intermetálicos serão as fases corroídas (VARGEL, 2004).

A literatura propõe um mecanismo de corrosão para a liga Al-4 % p. Cu (GALVELE; DEMICHEL, 1970). A microestrutura típica da liga Al-4 % p. Cu tratada termicamente é composta de grãos de solução sólida, e, regiões nos contornos de grãos têm uma maior precipitação da fase Al_2Cu . Esse fato se dá devido ao contorno de grão ser uma região de mais defeitos na rede cristalina, favorecendo assim a movimentação de átomos maiores. As partículas de precipitados formados no contorno de grão podem empobrecer regiões mais próximas dos contornos de grão em relação ao núcleo do grão (FONTANA, 1987; KORB; OLSON, 1992). A microestrutura proposta é composta de uma fase solução sólida no núcleo do grão, uma região próxima ao contorno de grão empobrecida do elemento cobre que se difundiu para o contorno de grão, precipitando a fase $\theta-Al_2Cu$ nesses contornos, como mostra a figura 15. O processo de corrosão intergranular nesse sistema é definido como um sistema de três fases de zonas anódicas e catódicas (GALVELE; DEMICHEL, 1970).

Figura 15 - Microestrutura esquemática de uma liga Al-4%Cu tratada termicamente.



Fonte: (GALVELE; DEMICHEL, 1970).

Nesse sistema proposto, as regiões ao redor dos contornos de grãos empobrecidas de cobre são regiões anódicas, enquanto o núcleo do grão e a fase Al_2Cu são regiões catódicas (GALVELE; DEMICHEL, 1970).

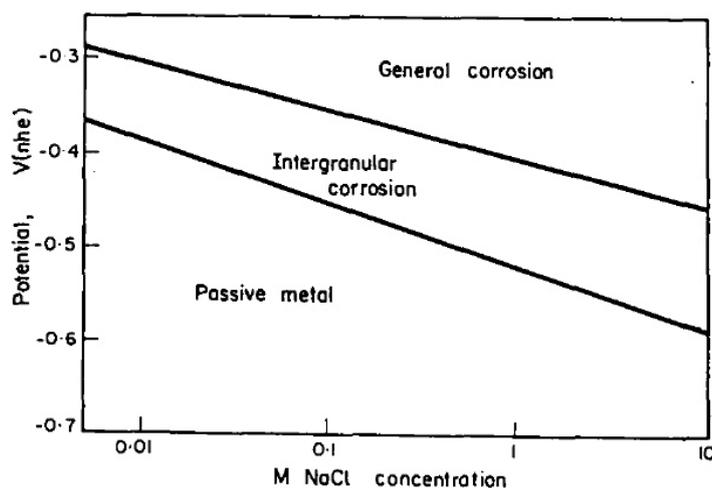
A conclusão final dada por Galvele (1970) sobre a corrosão intergranular no sistema Al-Cu é de que a corrosão intergranular ocorrerá apenas se:

1. A liga tiver uma região empobrecida de algum elemento ao longo dos contornos de grãos;
2. O meio corrosivo for capaz de causar a ruptura do filme passivo do alumínio;

3. O potencial na zona empobrecida for menor que o potencial nos contornos de grãos;
4. O potencial de corrosão da liga for acima do potencial da zona empobrecida e abaixo do potencial nos contornos de grãos.

No estudo em questão são reportadas na figura 16 as regiões onde deverá ocorrer corrosão intergranular em um gráfico potencial x concentração de NaCl (GALVELE e DEMICHEL, 1970).

Figura 16 - Diagrama simplificado potencial x concentração de NaCl mostrando o tipo de ataque ocorrido numa liga Al-4%Cu envelhecida.



Fonte: (GALVELE e DEMICHEL, 1970).

A corrosão intergranular é conhecida por ser um tipo de corrosão direcional. A literatura reporta que a corrosão intergranular em ligas apresenta maiores taxas nas direções em que os grãos são os mais alongados, por exemplo, as taxas são maiores na laminação na direção da maior transversal de laminação, e a taxa de corrosão intergranular se mostra menor na direção menor transversal. Na corrosão intergranular dependendo da textura os contornos são susceptíveis ou não à corrosão intergranular (KNIGHT *et al.*, 2010).

3.6.2.5 Corrosão sob tensão – “*Stress Corrosion Cracking – SCC*”

A corrosão sob tensão é definida como sendo uma fratura frágil ocorrida em materiais considerados normalmente dúcteis quando esses metais são expostos a meios corrosivos e estão simultaneamente sob condições de esforços trativos. É importante ressaltar que esse

tipo de corrosão ocorre em condições onde nem somente o meio corrosivo e nem somente os esforços trativos levariam o material a uma falha catastrófica (FONTANA, 1987; VARGEL, 2004; POLMEAR; JOHN, 2005).

A corrosão sob tensão envolve mecanismos complexos dependente do tempo, da microestrutura de uma liga susceptível à esse tipo de corrosão, deformação mecânica e das condições locais do meio corrosivo (POLMEAR; JOHN, 2005).

A corrosão sob tensão nas ligas de alumínio aparece somente nas ligas com quantidades apreciáveis de outros elementos. Dentre eles, destacam-se o cobre, magnésio, silício, zinco e lítio. Na prática, observa-se esse tipo de corrosão mais comumente em ligas da série 2xxx, 5xxx com mais de 3 % p. Mg, e nas ligas da série 7xxx (POLMEAR; JOHN, 2005).

Muito embora a literatura reporte que a corrosão sob tensão seja também direcionalmente influenciada (KNIGHT *et al.*, 2010), poucos estudos foram encontrados sobre os efeitos da solidificação direcional ou processos de conformação que geram texturas associados e seu efeito sobre a corrosão sob tensão para algumas ligas de alumínio, mas nenhum foi encontrado para o binário Al-Cu.

3.6.2.6 Corrosão sob fadiga

A corrosão sob fadiga é um resultado combinado de um ambiente agressivo ao material e a ação de um carregamento cíclico, dependendo assim esse tipo de corrosão de vários fatores como condições de carregamento, tipo de ambiente e fatores metalúrgicos associados ao material em si (KORB; OLSON, 1992; POLMEAR; JOHN, 2005).

A corrosão sob fadiga, apesar de o meio por si só não ser agressivo ao material, pode-se vir a se tornar agressivo, visto que muitos filmes óxidos passivadores podem ser facilmente rompidos pela ação de carregamentos. O fato de o carregamento ser cíclico faz com que essa camada de filme óxido seja rompida constantemente e em vários pontos, o que torna o material mais susceptível ao ataque corrosivo (KORB; OLSON, 1992; POLMEAR; JOHN, 2005).

Nesse tipo de corrosão, a fratura final por sua vez é puramente mecânica por aumento das tensões devido à diminuição da área da seção do material, e a propagação da corrosão ocorre por meio de trincas que crescem de maneira transgranular. Em ligas de alumínio

expostas em soluções aquosas contendo íons cloreto, a corrosão sob fadiga é frequentemente originada em locais concentradores de tensões na superfície, comumente pites ou locais de corrosão intergranular (contornos de grão) (KORB; OLSON, 1992; POLMEAR; JOHN, 2005).

3.7 Ensaios eletroquímicos aplicados à corrosão

Visto que os processos de corrosão são processos eletroquímicos, técnicas e experimentos utilizando conceitos eletroquímicos foram criados para o estudo destes fenômenos, sendo extensivamente utilizados. Três ensaios, utilizados em conjunto, são mais comuns para a interpretação do comportamento eletroquímico que um certo material apresenta em um determinado meio aquoso (solução eletrolítica) (BABOIAN, 2005) a saber:

- Acompanhamento do potencial adquirido pelo material em circuito aberto como função do tempo. Os dados são mostrados na forma de um gráfico E (potencial) *vs* t (tempo);
- Polarização do sistema pela aplicação de potenciais variando em uma certa extensão, e medindo a resposta em densidade de corrente, ou então pela aplicação de uma extensão de diferentes densidades de corrente e medir a resposta em potencial. Os dados neste caso geram uma curva de E (potencial) *vs* $\log i$ (densidade de corrente em escala logarítmica).
- Aplicação de uma perturbação senoidal de potencial varrendo uma faixa de frequência, sendo aplicada ao eletrodo de trabalho e lendo-se como resposta a densidade de corrente. A onda senoidal de resposta é usada para o cálculo da impedância do sistema

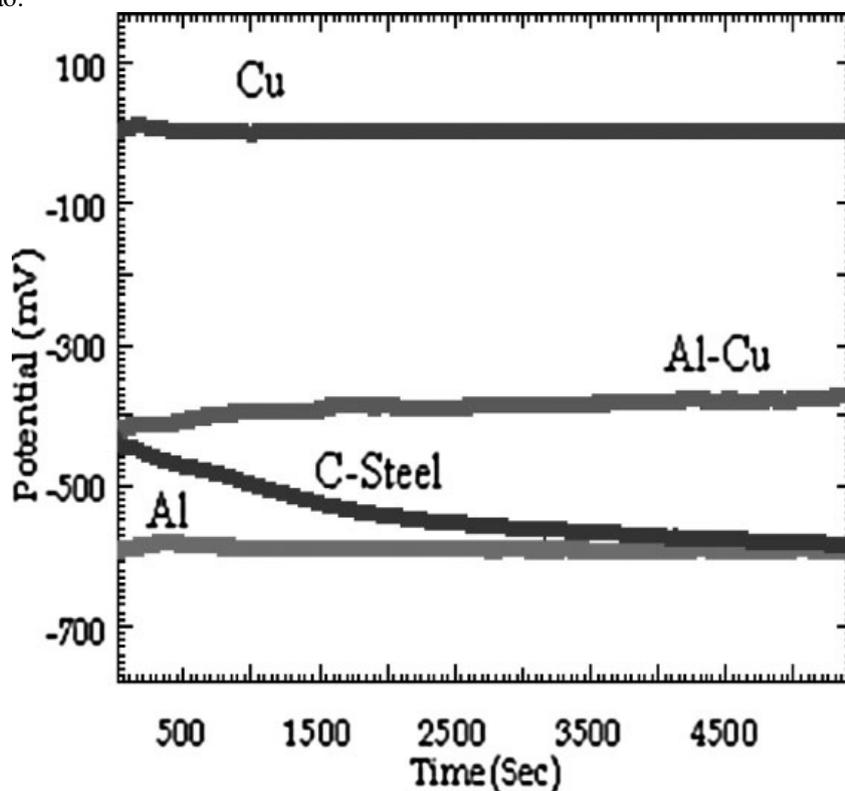
A seguir explicaremos com mais detalhes cada um destes ensaios.

3.7.1 Acompanhamento do potencial em circuito aberto - E *vs* t

Este ensaio consiste no acompanhamento da diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência na solução eletrolítica. Tais medidas permitem observar

se há a formação de filmes óxidos de passivação, quebra (ruptura) desses filmes, formação ou não de películas protetivas (SOUZA, 2003; BABOIAN, 2005). A figura 17 apresenta curvas potencial-tempo para diferentes materiais testados em solução composta de solo e água deionizada. É possível então observar este gráfico que a liga Al-Cu é mais nobre do o alumínio puro, sendo atribuído pelo autor (NOOR, 2011) às partículas intermetálicas de Al_2Cu presentes na microestrutura. Observa-se também o decréscimo do potencial para a curva “C-steel” (aço baixo carbono) com o passar do tempo, indicando a dissolução do filme óxido e o seu potencial estabilizando-se no potencial de corrosão ativa. O potencial medido após a exposição do material ao meio se chama de potencial de corrosão.

Figura 17 - Curvas de Potencial versus tempo para diferentes ligas em solução de água deionizada com solo até a saturação.



Fonte: (NOOR, 2011). Eixo x: tempo (segundos); eixo y: Potencial (mV).

3.7.2 Ensaio potenciodinâmico – E vs log i

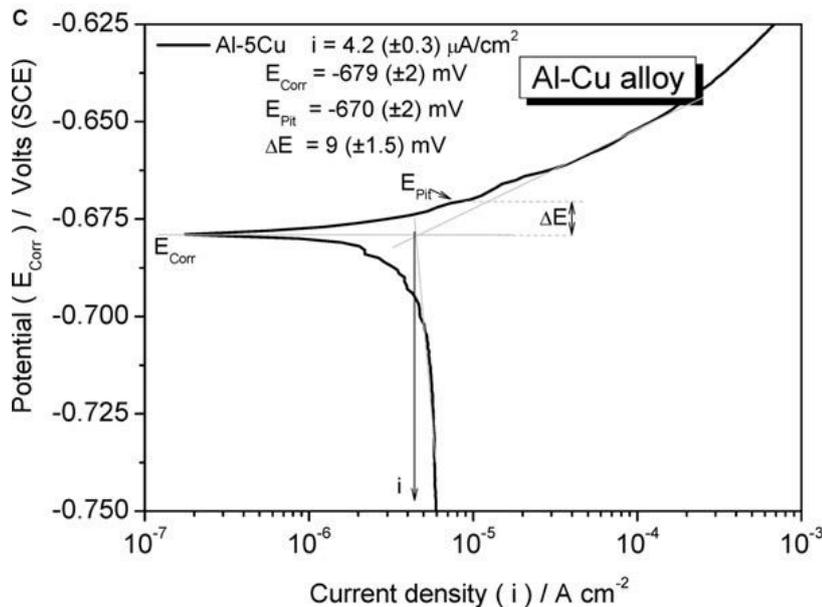
Este método consiste em aplicar incrementos de potenciais positivos ou negativos, tendo como referência o potencial de corrosão e então medir para cada valor de potencial a densidade de corrente correspondente. Geralmente é aplicada uma varredura de potencial

com baixa velocidade e então os dados são apresentados em forma de um gráfico de potencial *versus* densidade de corrente (escala logarítmica) (SOUZA, 2003; BABOIAN, 2005). Com os dados e o gráfico é possível fazer a análise de uma série de processos, como por exemplo:

- Comportamento do material no meio (passivo ou ativo);
- Ocorrência ou não de passivação sob polarização anódica;
- Ocorrência de ruptura do filme protetivo;
- Densidade de corrente de corrosão (levando a informações sobre a velocidade do processo corrosivo);
- Densidade de corrente crítica, no caso do material sofrer transição ativo/passivo.
- Densidade de corrente passiva, que mede a estabilidade do filme passivador.

A figura 18 mostra a curva de polarização potenciodinâmica para a liga Al-5 % p. Cu em solução NaCl 0,5 M. Observe que o autor encontra com este gráfico o potencial de corrosão (E_{Corr}), o potencial de pite (E_{Pit}), diferença de potenciais (ΔE) entre o potencial de corrosão e potencial de pite e densidade de corrente de corrosão (i).

Figura 18 - Curva de polarização potenciodinâmica para a liga Al-5 % p. Cu em solução de NaCl 0,5 M.



Fonte: (OSORIO *et al.*, 2012). Eixo x: densidade de corrente ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$). Eixo y: Potencial (V/ECS).

3.7.3 Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica

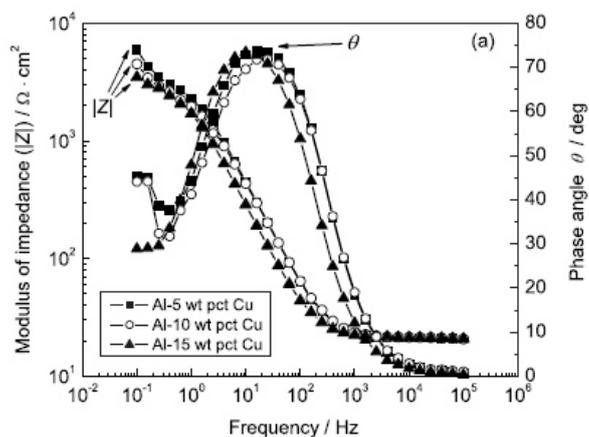
O ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica consiste na aplicação de uma perturbação senoidal de potencial com pequena amplitude, varrendo valores discretos de frequência, sendo aplicada ao eletrodo de trabalho. Essas amplitudes geralmente são por volta de 10 mV e as frequências são varridas de 0,1 Hz até 100 kHz. Neste método, a resposta a ser medida é a corrente, sendo esta uma onda senoidal com uma defasagem em relação ao sinal senoidal emitido. A impedância é então a razão entre a perturbação do sinal emitido e a resposta em corrente medida, sendo escrita matematicamente pela fórmula

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{i(\omega)}$$

Sendo ω a frequência angular.

As ondas senoidais podem ser por sua vez interpretadas sendo uma função complexa. Com os dados é possível descrever a interface metal/solução como um circuito elétrico equivalente. Os dados também podem ser representados sob a forma de gráficos, sendo um dos mais comuns o diagrama de Bode, no qual são traçados o módulo de impedância e o ângulo de fase em função da frequência, ambos em escala logarítmica. A figura 19 mostra o comportamento de diferentes ligas Al-Cu em solução NaCl 0,5 M. Para baixas frequências, o módulo de impedância pode ser considerado uma representação da resistência do material em relação à corrosão. Para valores altos de frequência, a impedância corresponde à resistência do eletrólito.

Figura 19 – Diagramas de Bode para ligas do sistema Al-Cu em solução de NaCl 0,5 M.



Fonte- (OSORIO *et al.*, 2009). Eixo x: frequência (Hz); Eixo y esquerdo: módulo de impedância ($\Omega \cdot \text{cm}^2$); Eixo y direito: ângulo de fase θ ($^\circ$).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

O material utilizado neste trabalho foi a liga Al-4,5% p. Cu, solidificadas de duas maneiras, vertical ascendente (unidirecionalmente) e convencionalmente. As amostras obtidas por sua vez possuem diferentes reduções em área, a saber: 54 %, 76 % e 91 %. A redução de área nas amostras foi obtida por forjamento rotativo a frio *swage*.

O processo de obtenção desse material está documentado na dissertação de mestrado de **Nilton Henrique Alves Pereira - EFEITO DAS CONDIÇÕES DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR DURANTE A SOLIDIFICAÇÃO DIRECIONAL DA LIGA Al 4,5% Cu** e as reduções em área podem ser visualizados na dissertação de mestrado de **Roberta Alves Gomes Matos - ESTUDO COMPARATIVO DA RECRISTALIZAÇÃO DA LIGA Al 4,5% Cu APÓS FORJAMENTO ROTATIVO, OBTIDA POR SOLIDIFICAÇÃO UNIDIRECIONAL E CONVENCIONAL**.

Para esse estudo, além das amostras brutas de fusão e com reduções em área, ainda foram escolhidas duas outras amostras, ambas com 91 % de redução em área, tratadas termicamente a 350 °C por 1 h, sendo uma obtida por solidificação convencional, e outra por solidificação unidirecional vertical ascendente, visando avaliar o comportamento da microestrutura recristalizada com relação à resistência à corrosão.

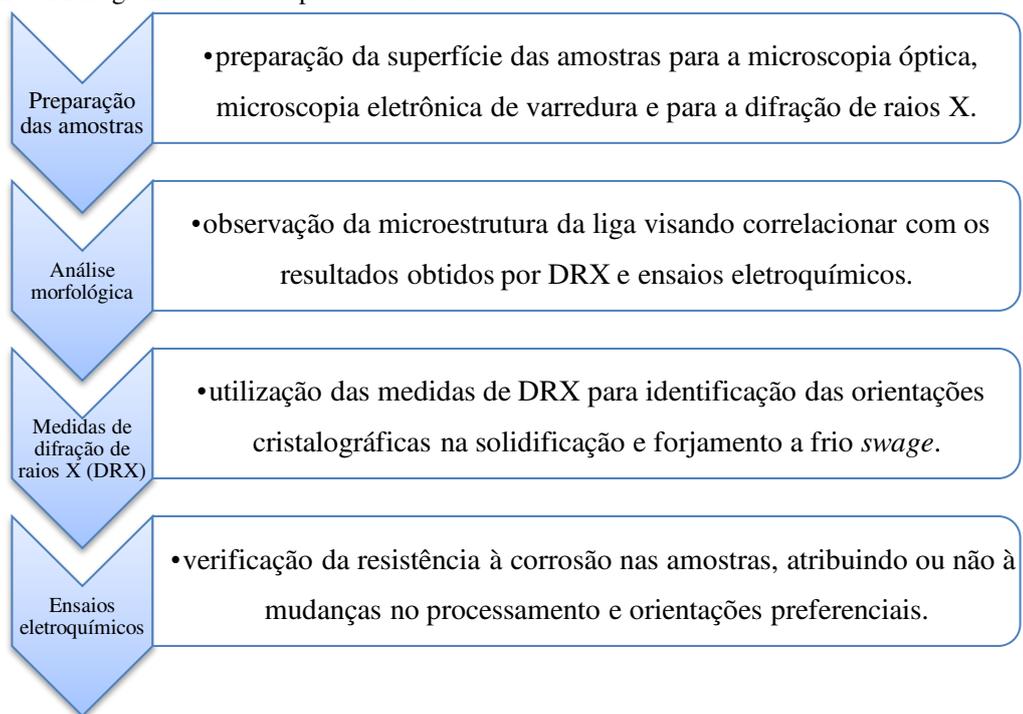
Sendo assim, as amostras totalizaram dez, sendo essas:

- **Solidificação convencional:** bruta de fusão - BF, 54 % de redução em área - RA, 76 % RA, 91 % RA e 91 % RA tratada termicamente a 350 °C por 1 h (condição recristalizada);
- **Solidificação unidirecional:** bruta de fusão, 54 % RA, 76 % RA, 91 % RA e 91 % RA tratada termicamente a 350 °C por 1 h (recristalizada).

4.2 Métodos

Para a interpretação do comportamento da liga Al-4,5 % p. Cu em relação à corrosão, levando em consideração o tipo de solidificação e as direções de crescimento de grãos, resolveu-se adotar o seguinte fluxo para a realização dos experimentos, com os seguintes objetivos em cada etapa descritos na figura 20.

Figura 20 - Fluxograma com as etapas deste trabalho.



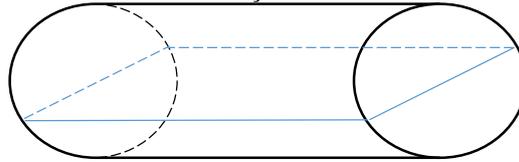
Fonte: Arquivo pessoal.

A seguir serão detalhados cada uma das etapas deste estudo.

4.2.1 Preparação das amostras

As amostras fundidas, com as reduções em área e as amostras recristalizadas foram recebidas já nestas condições conforme descrito em 4.1. As amostras eram de formato cilíndrico, sendo a seção central deste cilindro a superfície que foi analisada. A figura 21 é um desenho esquemático mostrando qual o plano foi analisado neste estudo. Vale ressaltar que este plano que passa pelo centro da amostra foi utilizado em todas as etapas deste estudo.

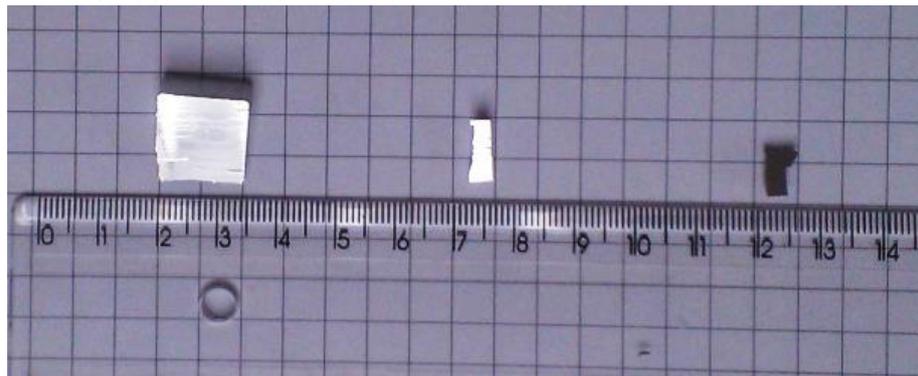
Figura 21 - Desenho esquemático do corte e da seção central analisada das amostras.



Fonte: Arquivo pessoal.

As amostras possuíam pouca área superficial, e nenhuma ultrapassou 2,5 cm². A figura 22 apresenta algumas das amostras da liga Al-4,5 % p. Cu solidificadas unidirecionalmente.

Figura 22 - Amostras solidificadas unidirecionalmente.



Fonte: Arquivo pessoal. Da esquerda para a direita: amostra bruta de fusão, reduzida 54 % em área a frio por forjamento e reduzida em área 76 % a frio por forjamento rotativo.

As amostras foram embutidas a quente em baquelite, sendo posteriormente lixadas utilizando as lixas de granulação 600, 800, 1000, 1200 e 2400 *mesh*. Após a etapa de lixamento, as amostras foram devidamente polidas em politriz com solução de OP-U, 0,04 μm da marca Struers. Após o polimento, a superfície das amostras foi observada com o auxílio de microscópio óptico para avaliar a homogeneidade e a qualidade do acabamento superficial. A seguir, as amostras foram atacadas com o reagente Keller (90 ml de água destilada, 2 ml de ácido fluorídrico, 3 ml de ácido clorídrico e 5 ml ácido nítrico) por 5 s e rinsadas com água para revelar a microestrutura com maior clareza.

4.2.2 Análise morfológica

- Análise por microscopia eletrônica de varredura – MEV: para essa etapa foi utilizado o MEV de bancada da marca Hitachi 3000 localizado no Departamento de Engenharia de Materiais da EEL-USP, campus Lorena.

- Análise por microscopia óptica: foi utilizado o microscópio óptico da marca Leica *DM IRM*, disponível no Departamento de Engenharia de Materiais da EEL-USP, campus Lorena.

4.2.3 Medidas de difração de raios X - DRX

Nesta etapa foi utilizado o difratômetro de raios X marca Empyrean da marca PANalytical localizado no Departamento de Engenharia de Materiais da EEL-USP, campus Lorena. As medidas foram feitas em passos de 0,02 graus, começando em 10 ° e indo até 90 °, com tempo de medição de 15 s por passo. Em seguida, foi criado o difratograma teórico da liga Al-4,5%p Cu para comparação com os difratogramas obtidos das amostras, visto que as amostras foram medidas na forma de metal solidificado e não de pó. Foram feitas três medições para cada uma das amostras, de maneira não sequencial. O posicionamento das amostras em relação ao feixe de raios X foi colocado de forma perpendicular ao sentido do forjamento, o que assegura uma fração de grãos maior na medição.

Com relação ao procedimento experimental, o porta amostra utilizado no equipamento é feito de PVC, possuindo um único pico em 27 °, não coincidindo com nenhum pico da amostra. Assim, possíveis aparições de um pico em 27 ° são referentes ao suporte utilizado na medição e não foram indexados.

Com os difratogramas, em seguida utilizou-se o programa *PowderCell* e *HighScore Plus* para tratamento dos dados, obtendo-se assim intensidades médias relativas dos picos e desvios padrões. Os difratogramas apresentados nesta dissertação tiveram seus planos cristalinos indexados e identificados no programa *Origin8*.

Com relação ao difratograma teórico, os seguintes valores dos parâmetros de rede utilizados para simulação foram retirados do programa *Pearson's Crystal Data.Ink*:

- a) Alumínio-Cobre: simulada solução substitucional 4,5 % de átomos de cobre na estrutura do alumínio, do grupo espacial N° 225, com parâmetros $a = b = c = 0,40381$ nm.
- b) Al₂Cu: simulado grupo espacial N° 140, como parâmetros de rede $a = b = 0,60670$ nm, e $c = 0,48770$ nm.

4.2.4 Ensaios eletroquímicos

As amostras após a etapa da análise morfológica e difração de raios X foram desembutidas e reembutidas a frio e reforçadas com Araldite para aumentar a segurança no manuseio do conjunto. O contato elétrico foi realizado por uma haste de cobre em L posicionada na parte interna da amostra (dentro da baquelite). O contato foi melhorado fazendo um pequeno furo não passante na amostra e depositado estanho neste local. A figura 23 apresenta as amostras após o embutimento para os testes eletroquímicos. Para conferência da existência do contato elétrico foi utilizado um multímetro da marca *Minipa* e medido a resistência entre a superfície da amostra e o contato de cobre, sendo admitido bons contatos elétricos quando o contato elétrico não ultrapassava 1Ω .

Figura 23 - Amostras embutidas para ensaios eletroquímicos.



Fonte: Arquivo pessoal. Da esquerda para direita: amostra solidificada unidirecionalmente e reduzida 91 % em área a frio por forjamento rotativo swage; amostra solidificada unidirecionalmente e reduzida 91 % em área a frio por forjamento rotativo swage e recristalizada; suporte de cobre utilizado como contato elétrico.

As soluções utilizadas nos ensaios eletroquímicos, $\text{NaCl } 0,6 \text{ mol l}^{-1}$ (simulando água do mar) e $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,1 \text{ mol l}^{-1}$, foram preparadas a partir dos reagentes P.A. pelos técnicos do laboratório químico da EEL-USP, campus Lorena. As amostras foram lixadas uma a uma logo antes de cada ensaio eletroquímico com papel abrasivo de SiC grana 800, lavadas posteriormente em água destilada e secas.

Para os ensaios eletroquímicos utilizou-se uma célula eletroquímica composta dos seguintes itens:

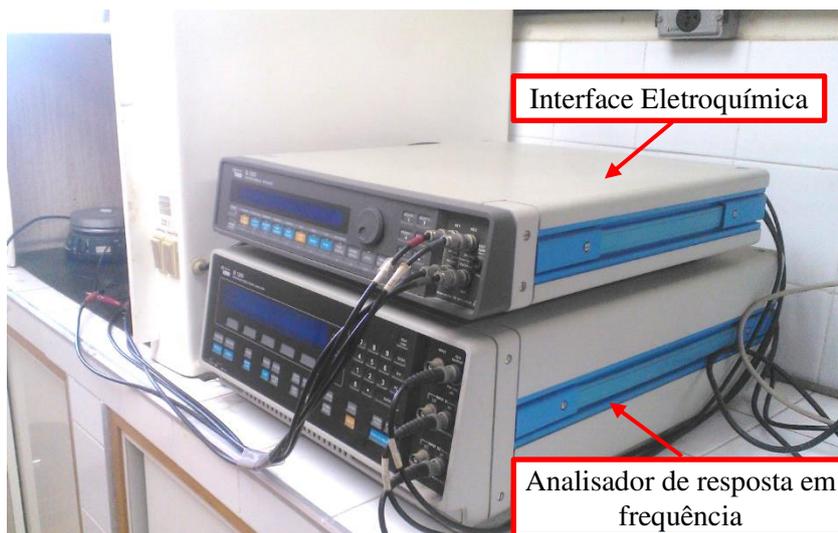
1. Béquer alto de 500 ml;
2. Eletrodo de trabalho (amostra de liga Al-4,5 % p. Cu objeto deste estudo);
3. Contra eletrodo: folha de platina com área de 18 cm².
4. Eletrodo de referência com ponte salina: eletrodo de calomelando saturado (ECS, Hg/Hg₂Cl₂, KCl_{sat}), com $E_{ECS} = + 0,242 \text{ V/ENH}$.
5. Tampa de PVC para posicionamento e suporte dos eletrodos.

Para os experimentos eletroquímicos os equipamentos e *softwares* adotados foram:

1. Interface Eletroquímica marca SOLARTRON modelo 1287 A;
2. Analisador de Resposta em Frequência marca SOLARTRON modelo 12587 S;
3. *Softwares* Ecorr/Zplot modelo 125587 S.

A figura 24 mostra o equipamento utilizado na aquisição dos dados referentes aos ensaios eletroquímicos.

Figura 24 - Interface eletroquímica e analisador de resposta em frequência utilizados nos ensaios eletroquímicos.



Fonte: Arquivo pessoal.

Os ensaios realizados com este equipamento para este estudo foram sequencialmente:

- Acompanhamento do potencial em circuito aberto: medição do potencial em circuito aberto como uma função do tempo. Adotado como tempo final de medição 3 h.

- Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica: medidas de impedância eletroquímica feita em tréplica para cada amostra da liga Al-4,5 % p. Cu no potencial de corrosão com amplitude de sinal de 10 mV e frequências sendo varridas de 0,01 Hz até 100 kHz.
- Ensaio potenciodinâmico: Polarização catódica e anódica com baixa velocidade de varredura do potencial, $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, no intervalo de $E_{\text{corr}} - 0,5 \text{ V}$ até 2 V, ou até quando o ultrapassasse uma corrente anódica de 10 mA, sendo finalizado automaticamente pelo equipamento, para evitar corrosão acentuada da amostra.

Estes ensaios foram feitos para todas as amostras nas duas soluções de estudo em duplicadas, totalizando 40 experimentos. Os ensaios ocorreram a temperatura ambiente e em solução naturalmente aerada. As respostas foram analisadas utilizando os *softwares CView* e *Zview*. Em seguida, os resultados foram sumarizados utilizando o *software Excel*.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Análise morfológica

Foram obtidas imagens das amostras em várias ampliações por microscopia eletrônica de varredura, mas para a apresentação dos resultados nesta dissertação escolheram-se os aumentos de 200x e de 1000x para representação da microestrutura.

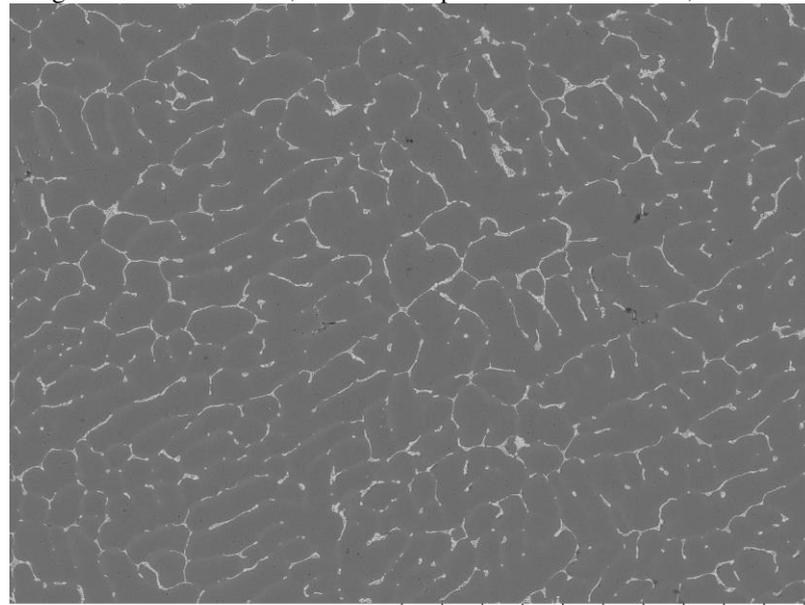
As amostras recristalizadas foram analisadas também por microscopia óptica. Foi escolhida esta técnica adicional pois os grãos recristalizados da liga Al-4,5 % p. Cu apresentaram pouco contraste na análise por microscopia eletrônica de varredura. Isto decorre de limitação da técnica, pois os grãos recristalizados da fase α -Al apresentam composição muito próxima à dos contornos de grão de pouca espessura. Como a técnica de microscopia eletrônica de varredura trabalha com diferença de composições químicas, a visualização desta estrutura de recristalização é melhor observada no microscópio óptico. Por este motivo para as amostras recristalizadas, ambas técnicas foram aplicadas, visto que a microscopia óptica não diferencia os grãos por composição.

5.1.1 Micrografias da liga Al-4,5 % p. Cu solidificadas convencionalmente

i. Liga bruta de fusão

As figuras 25 e 26 mostram a microestrutura da liga Al-4,5%p Cu fundidas de maneira convencional. Observa-se a concordância da microestrutura convencional com as evidências da literatura mencionadas na revisão bibliográfica descritas nessa dissertação. Observa-se a fase α -Al rica e a fase Al₂Cu em seus contornos, evidenciando assim uma microestrutura equiaxial nessa amostra.

Figura 25 – Micrografia da amostra Al-4,5%Cu obtida por fusão convencional, no estado bruto de fusão.



EEL-USP

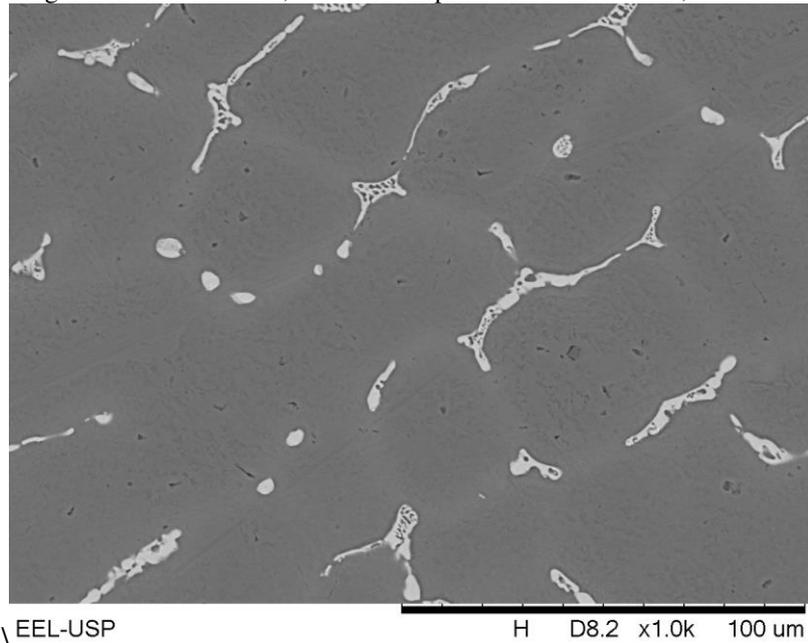
H D8.2 x200 500 μm

Fonte: Arquivo pessoal.

Com o aumento de 1000x, é possível observar na figura 26 a fase Al_2Cu e o constituinte eutético $\text{Al}_2\text{Cu}-\alpha$ (concentração de cobre menor que 5,65 % peso) que ocorrem na região dos contornos de grãos. A microestrutura é, conforme descrito na literatura, constituída de uma fase rica dendrítica, sendo essa a matriz o α -Al, envolvida por um constituinte eutético interdendrítico, formada por lamelas alternadas da fase α -Al na composição do eutético e a fase Al_2Cu (OSORIO *et al.*, 2007). Segundo o diagrama de fases, as seguintes composições devem ser esperadas (OSORIO *et al.*, 2007):

- Fase α (dendrita, matriz rica em alumínio): porcentagem em peso de cobre entre 0,77 e 5,65 %;
- Constituinte β (eutético): porcentagem em peso de cobre de 33 %;
- Fase α_e : fase α na região do eutético em concentração da eutetóide de 5,65 % em peso de cobre.
- Fase Al_2Cu intermetálico: fase com porcentagem em peso de cobre de 53,5 %.

Figura 26 - Micrografia da amostra Al-4,5%Cu obtida por fusão convencional, no estado bruto de fusão.

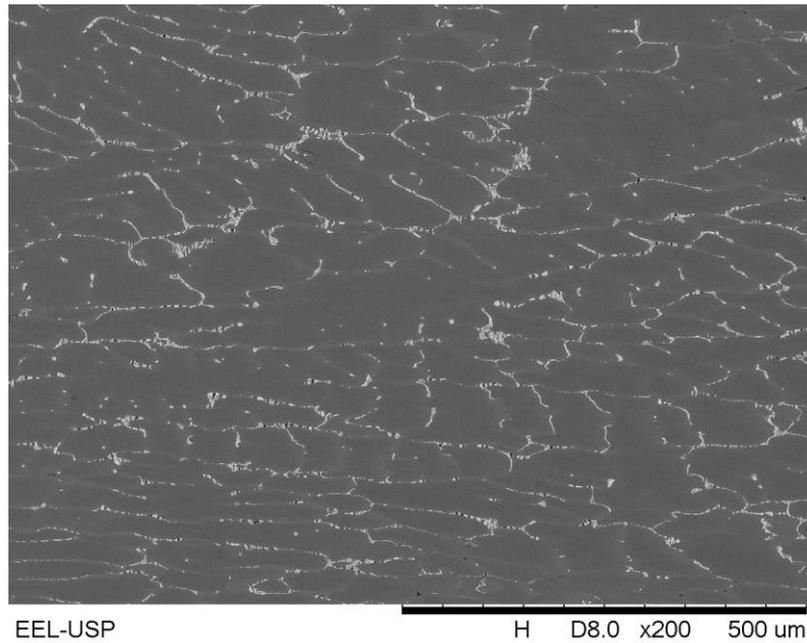


Fonte: Arquivo pessoal.

- ii. Ligas reduzidas RA 54 %, 76 % e 91 % em área por forjamento rotativo a frio *swage*

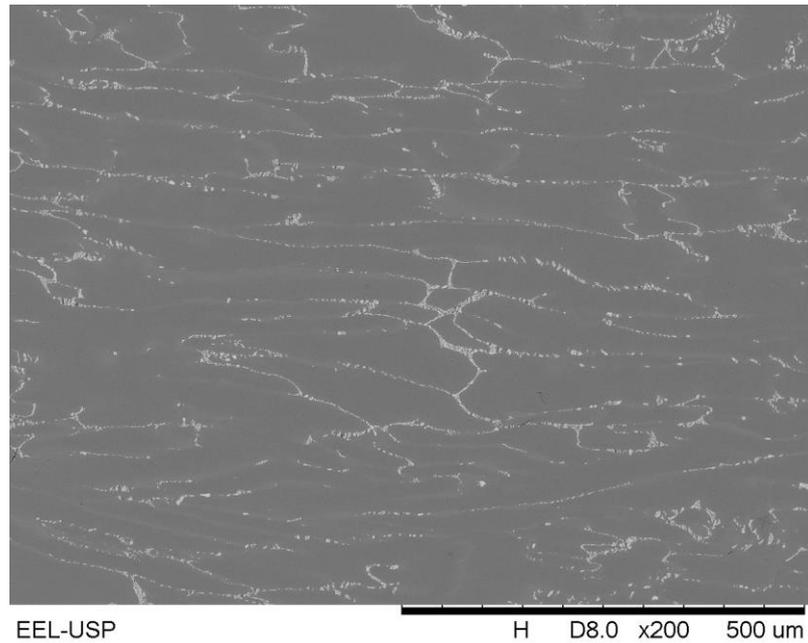
As amostras solidificadas convencionalmente apresentam uma microestrutura típica de grãos equiaxiais, visto na figura 25. As figuras 27, 28 e 29 são as microestruturas obtidas por microscopia eletrônica de varredura no aumento de 200x para as amostras com 54 %, 76 % e 91 % de redução em área, respectivamente. Observa-se que com o aumento do grau de redução em área os grãos passaram de uma microestrutura equiaxial para uma de grãos alongados deformados. Os precipitados da segunda fase Al_2Cu e constituinte eutético que apresentam-se nos contornos de grãos foram levados à segregação devido às reduções em área, ficando evidenciado nas micrografias com aumento de 1000x nas figuras 30, 31 e 32. Observa-se também o alongamento gradativo com o aumento da redução em área, levando à diminuição do espaçamento interdendrítico.

Figura 27 - Micrografia da amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada convencionalmente, com redução em área de 54 %.



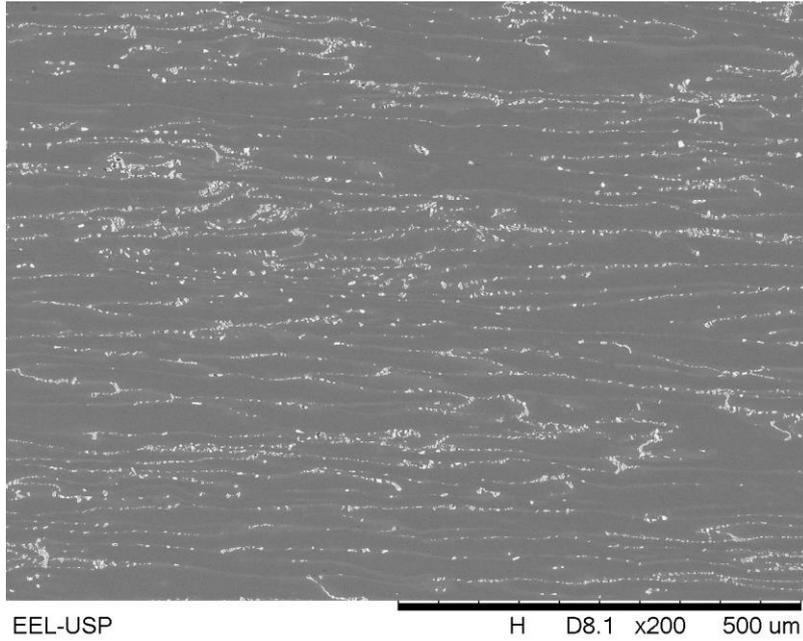
Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 28 - Micrografia da amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada convencionalmente, com 76 % de redução em área.



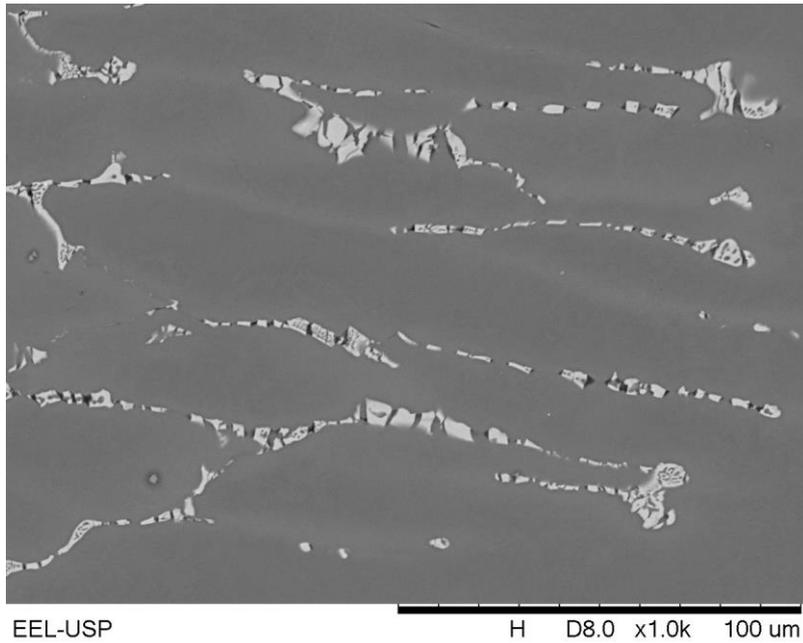
Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 29 - Micrografia da amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada convencionalmente, com 91 % de redução em área.



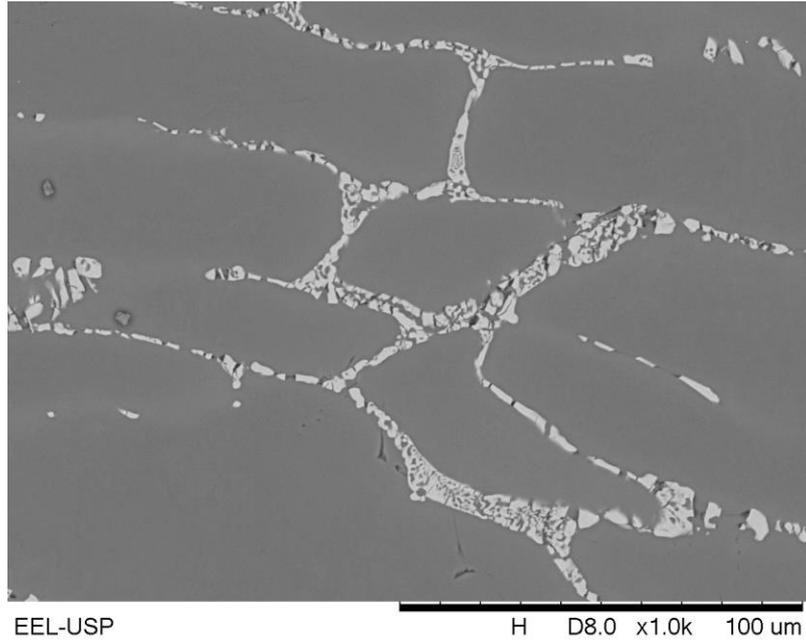
Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 30 - Micrografia da amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada convencionalmente, com 54 % de redução em área.



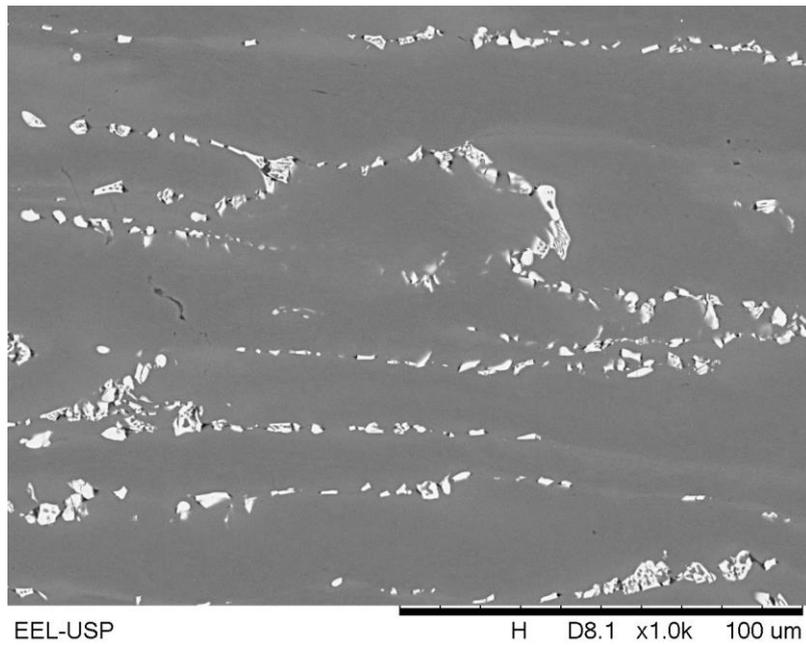
Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 31 - Micrografia da amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada convencionalmente, com 76 % de redução em área.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 32 - Micrografia da amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada convencionalmente, com 91 % de redução em área.

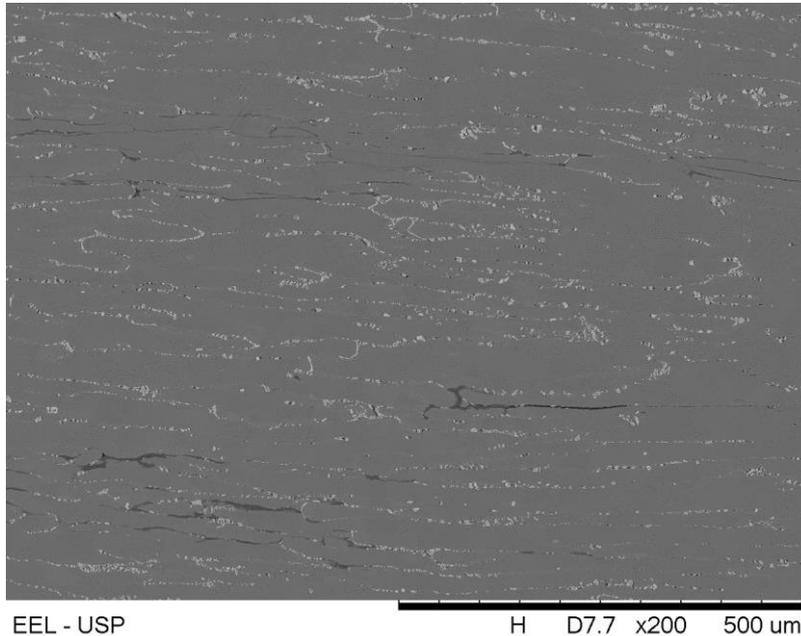


Fonte: Arquivo pessoal.

iii. Liga reduzida 91 % em área por forjamento rotativo a frio *swage* e recristalizada

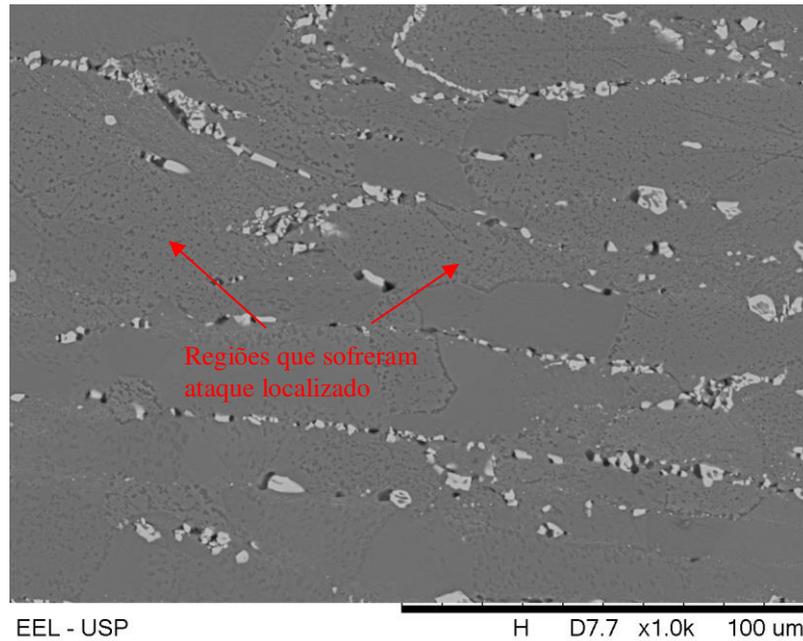
As figuras 33, 34 e 35, mostram a microestrutura da amostra solidificada convencionalmente com redução a frio de 91 % em área por forjamento rotativo e recristalizada à 350 °C por 1 h. Pode-se observar levemente nas imagens obtidas por MEV (figuras 33 e 34) os contornos de grãos, entretanto não é possível ver com clareza o real formato dos contornos de grãos recristalizados. Para tal observação, a figura 35 obtida por meio da microscopia óptica relevou com melhor clareza, revelando uma microestrutura de grãos recristalizados com tamanho médio da ordem de (40-50) μm , não acompanhando totalmente o sentido de conformação. Entretanto, é possível ainda identificar o efeito da conformação e a disposição dos grãos advindos da solidificação.

Figura 33 - Micrografia da amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada convencionalmente, com 91 % de redução em área e recristalizada.



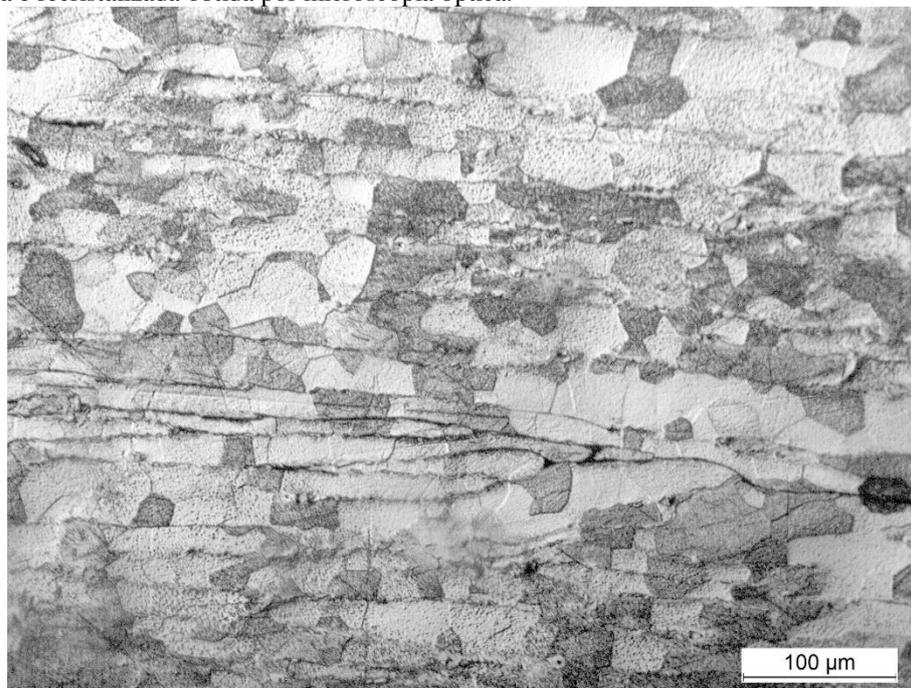
Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 34 - Micrografia da amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada convencionalmente, com 91 % de redução em área e recristalizada.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 35 - Micrografia da amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada convencionalmente, com 91 % de redução em área e recristalizada obtida por microscopia óptica.

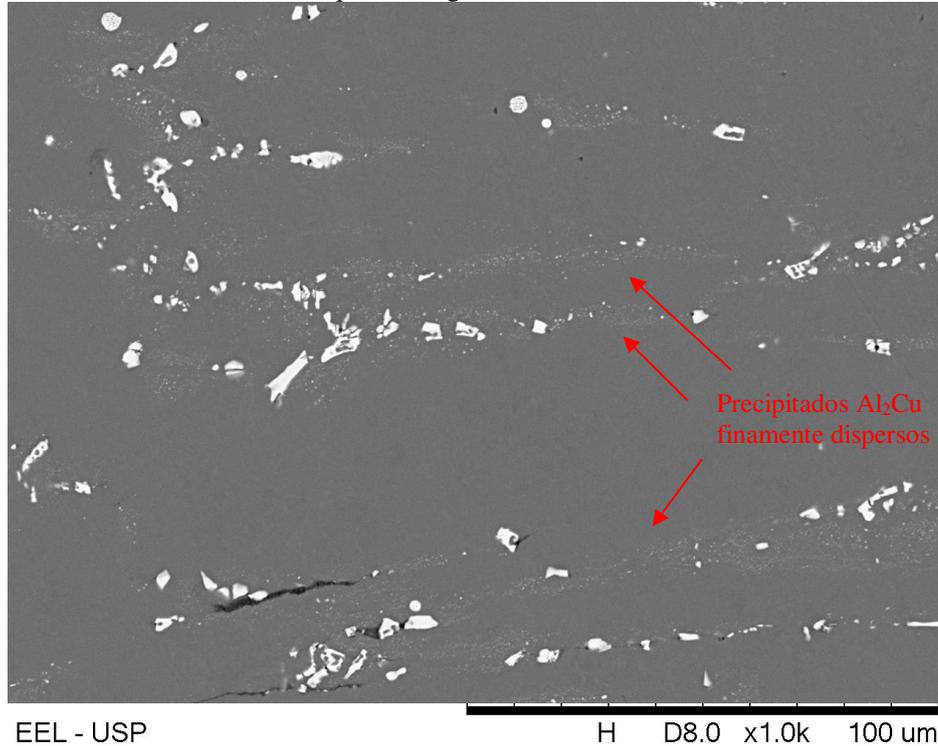


Fonte: Arquivo pessoal.

Na figura 34 observou-se também na região do núcleo do grão recristalizado o aparecimento de regiões atacadas finamente dispersas na matriz. Tal fato pode ser atribuído à fase Al_2Cu que estavam em solução sólida e coalesceram com o tratamento térmico de recristalização, sendo estes atacados pelo ataque realizado com o reagente Keller para revelar

a microestrutura, provocando ataques pontuais na matriz. A figura 36 obtida antes do ataque ser realizado mostra precipitados finamente dispersos da fase Al_2Cu no núcleo do grão, mais concentrada em regiões próximas da fase Al_2Cu provenientes da solidificação.

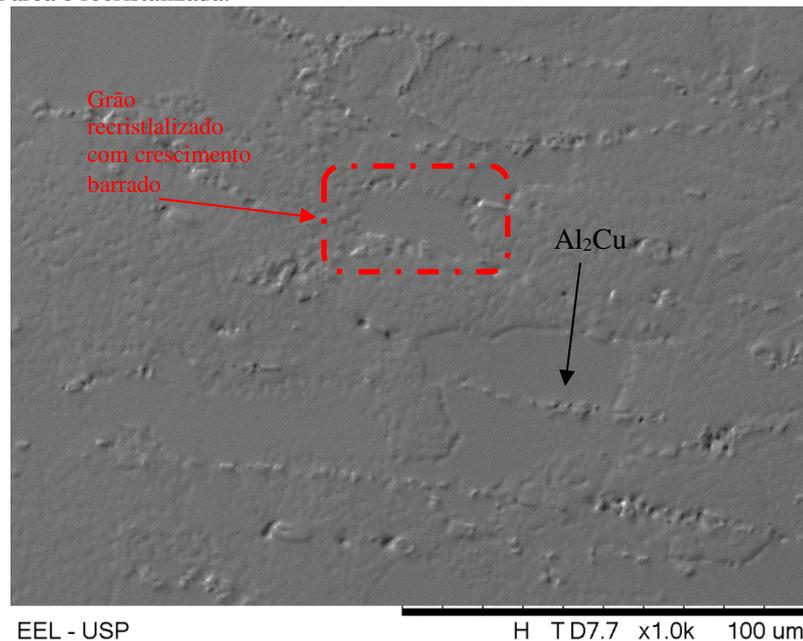
Figura 36 - Micrografia da amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada convencionalmente, com 91% de redução em área e recristalizada antes do ataque com reente Keller ser realizado.



Fonte: Arquivo pessoal.

A figura 37 é uma micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários, obtendo-se assim uma imagem referente da topografia. A imagem em questão é a mesma da figura 34, sendo esta obtida por elétrons retroespalhados. Nota-se pelas micrografias que ocorreu a recristalização e a formação de um grão englobando o antigo contorno de grão da fase Al_2Cu e do constituinte eutético, muito embora na imagem obtida por microscópio óptico (figura 35) nota-se que o crescimento dos grãos foi barrado pela fase Al_2Cu dispostas em forma de lâminas paralelas para a maioria dos grãos. Nesse caso específico, de certa forma, os constituintes dispostos nos contornos de grão contribuiram para que os grãos recristalizados não crescessem de maneira excessiva.

Figura 37 - Micrografia da Topografia da amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada convencionalmente, com 91 % de redução em área e recristalizada.



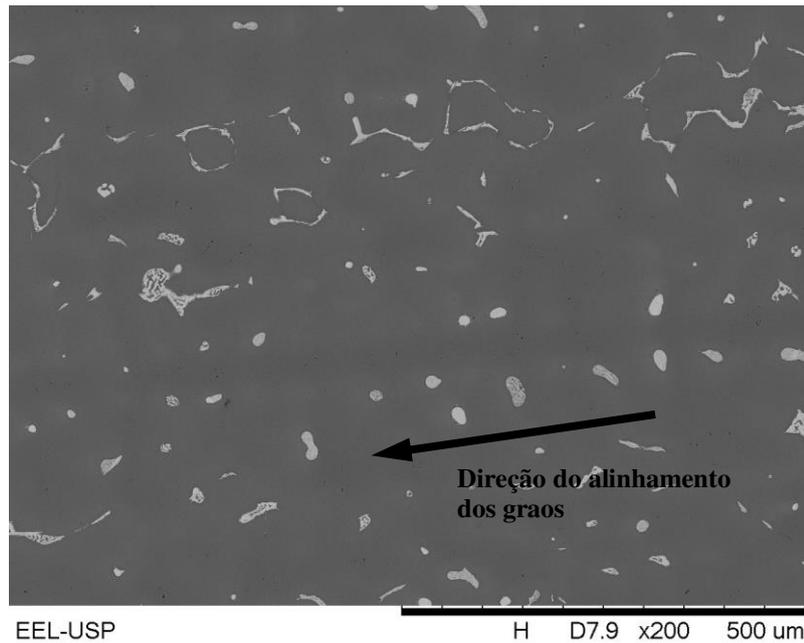
Fonte: Arquivo pessoal.

5.1.2 Micrografias da liga Al-4,5 % p. Cu solidificadas unidirecionalmente

i. Liga bruta de fusão

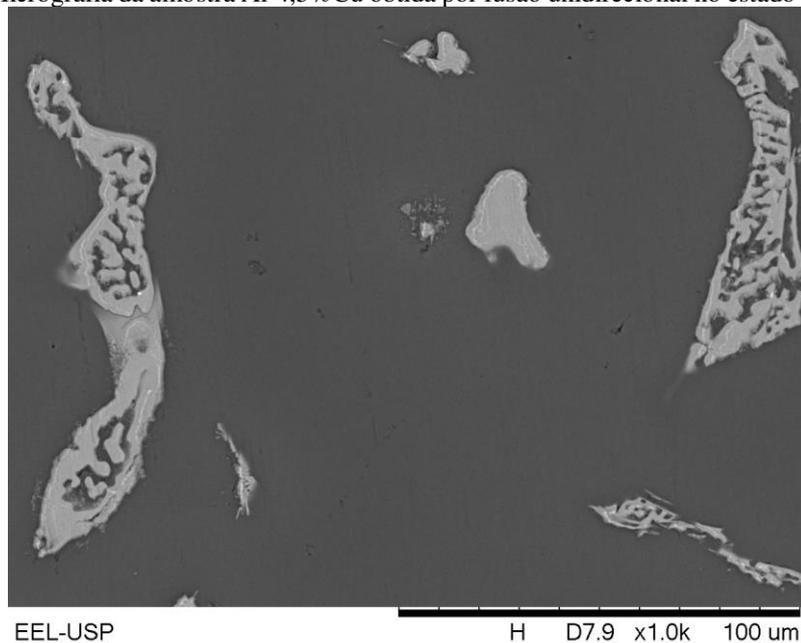
As figuras 38 e 39 apresenta a microestrutura da liga Al-4,5%p Cu fundidas de maneira unidirecional. Evidenciou-se um alinhamento dos grãos ricos na fase α -Al e da fase Al_2Cu juntamente com seu constituinte eutético em seus contornos de grão, o que mostra a presença da solidificação unidirecional nessa amostra. A figura 39 apresenta com maior clareza o constituinte eutético, estando de acordo com a literatura e diagrama de fases previsto. É observado que o tamanho médio dos grãos e das fases presentes nos contornos de grãos é maior do que nas amostras solidificadas convencionalmente.

Figura 38 – Micrografia da amostra Al-4,5%Cu obtida por fusão unidirecional vertical ascendente, no estado bruto de fusão.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 39 – Micrografia da amostra Al-4,5%Cu obtida por fusão unidirecional no estado bruto de fusão.



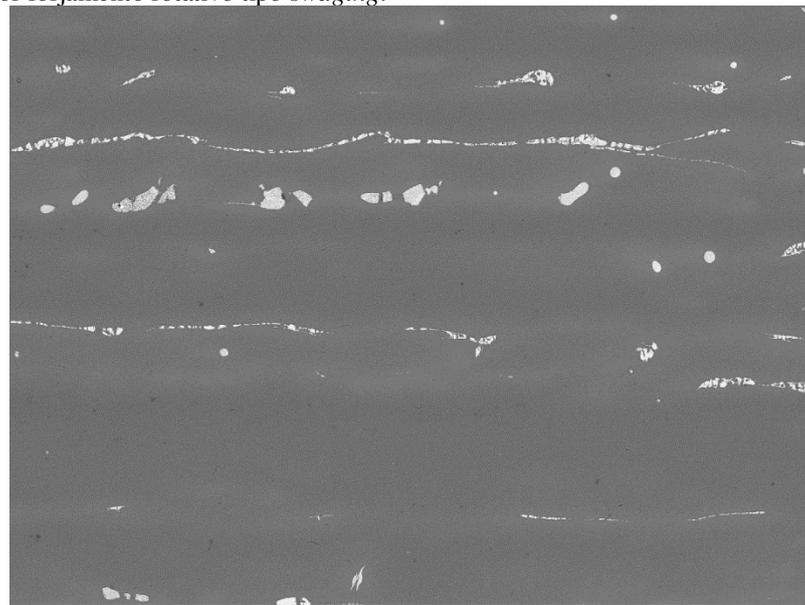
Fonte: Arquivo pessoal.

- ii. Ligas reduzidas 54 %, 76 % e 91 % em área por forjamento rotativo a frio *swage*

As figuras 40, 41 e 42 mostram respectivamente a liga Al-4,5 % p. Cu solidificada unidirecionalmente com as reduções de 54 %, 76 % e 91 % em área conformadas por

forjamento rotativo a frio *swage* no aumento de 200x. Observa-se através dessa sequência que a microestrutura é composta de grãos alongados e alinhados, advindos da solidificação unidirecional, aumentando com o aumento da redução, levando à diminuição na largura do braço dendrítico dos grãos e, conseqüentemente, o alongamento do grão na seção longitudinal. Isto ocorre devido ao fato do forjamento ter ocorrido em uma direção perpendicular ao crescimento dos grãos da zona colunar. Também é observado que o processo de conformação por forjamento rotativo *swage* provocou a segregação da fase Al_2Cu e do constituinte eutético da liga, sendo essa segregação maior o quanto maior a redução em área das amostras. A figura 43 apresenta uma das amostras com o aumento maior para melhor visualização. Essa ocorrência pode ser advinda da estrutura Al_2Cu , do tipo tetragonal de corpo centrado que possui menos sistemas de escorregamento que a matriz rica em alumínio (CFC), significando em uma menor capacidade de absorver energia e se deformar com as reduções em área, fazendo com que a fase Al_2Cu seja segregado para alívio das tensões impostas pelo forjamento rotativo a frio.

Figura 40 - Micrografia da amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada unidirecionalmente com redução em área de 54 % feita por forjamento rotativo tipo *swaging*.

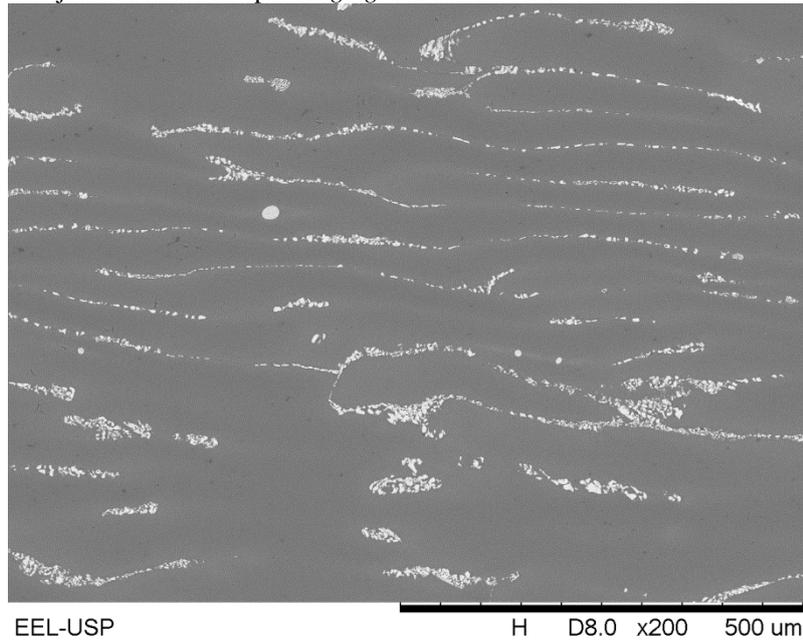


EEL-USP

H D8.0 x200 500 um

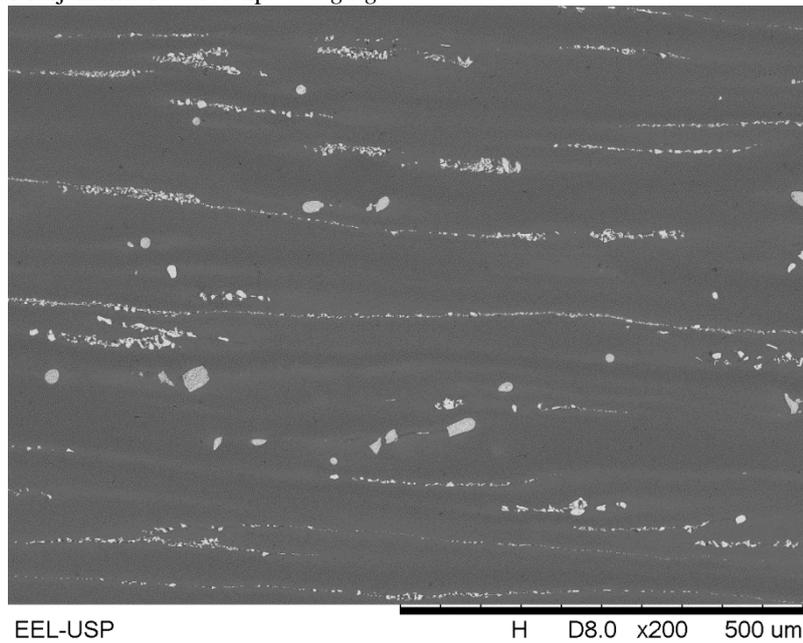
Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 41 - Micrografia da amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada unidirecionalmente com redução em área de 76 % feita por forjamento rotativo tipo *swaging*.



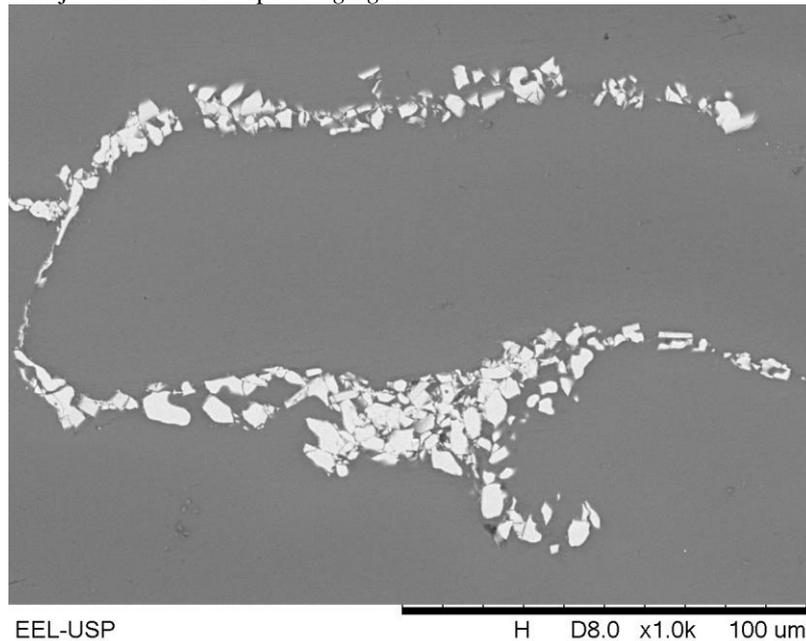
Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 42 - Micrografia da amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada unidirecionalmente com redução em área de 91 % feita por forjamento rotativo tipo *swaging*.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 43 – Micrografia da amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada unidirecionalmente com redução em área de 76 % feita por forjamento rotativo tipo *swaging*.



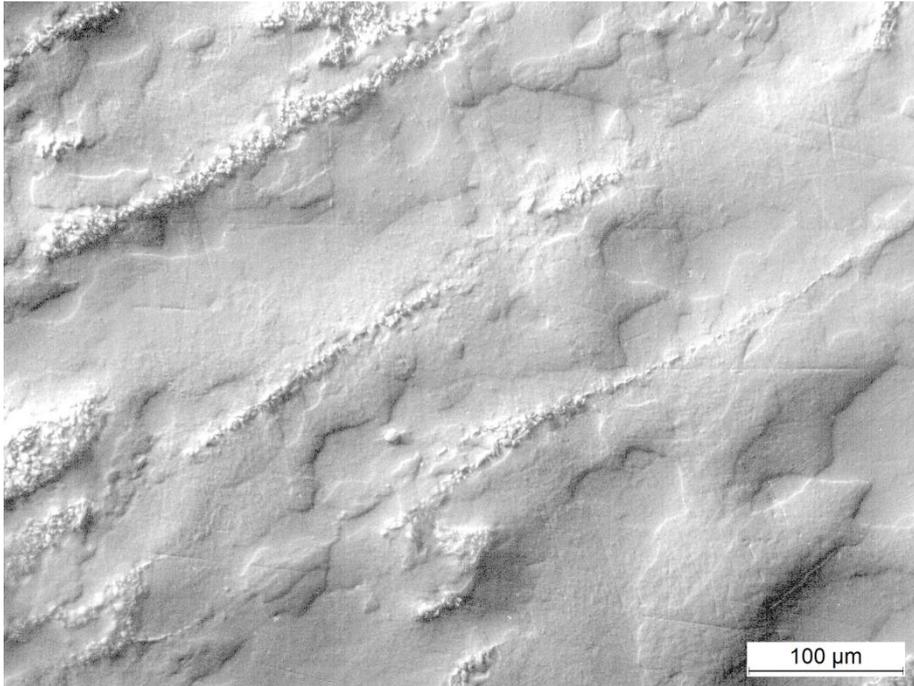
Fonte: Arquivo pessoal.

iii. Liga reduzida 91 % em área por forjamento rotativo a frio *swage* e recristalizada

As figuras 44, 45, 46 e 47 apresentam a microestrutura da amostra solidificada unidirecionalmente, reduzida 91 % em área por forjamento rotativo a frio *swage*, seguida de tratamento térmico à 350 °C por 1 h, obtendo-se assim uma microestrutura recristalizada.

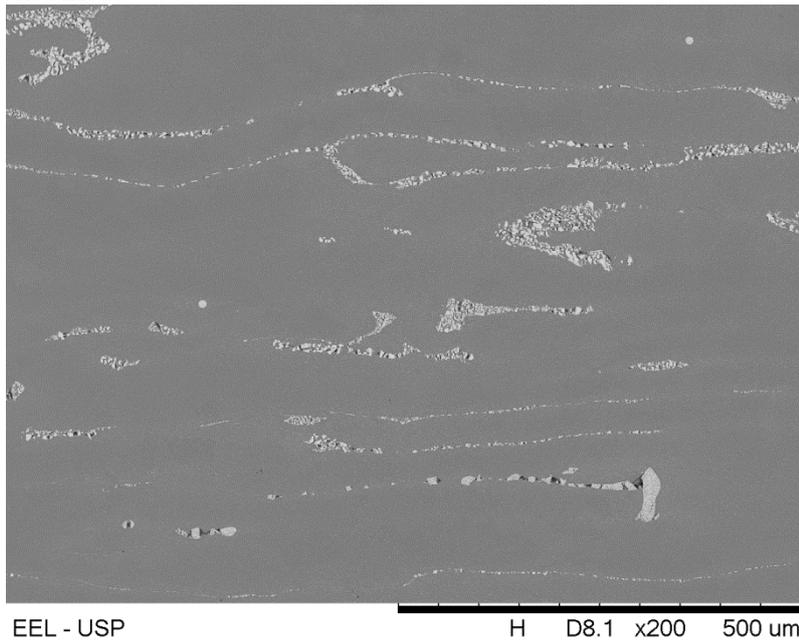
Da análise da microestrutura presente na figura 45 observa-se que em comparação com a figura 33 os precipitados Al_2Cu encontram-se mais grosseiramente dispersos, com distância entre os precipitados maiores. Fica evidenciado também que o tamanho dos grãos recristalizados na figura 44 sofreram um ataque menos severo do reagente Keller e a microestrutura possui tamanho médio de grãos recristalizados maiores do que a microestrutura trabalhada similarmente, mas solidificada de maneira convencional (figura 35).

Figura 44 - Micrografia da amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada unidirecionalmente, com 91 % de redução em área e recristalizada.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 45 - Micrografia da amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada unidirecionalmente, com 91 % de redução em área e recristalizada.

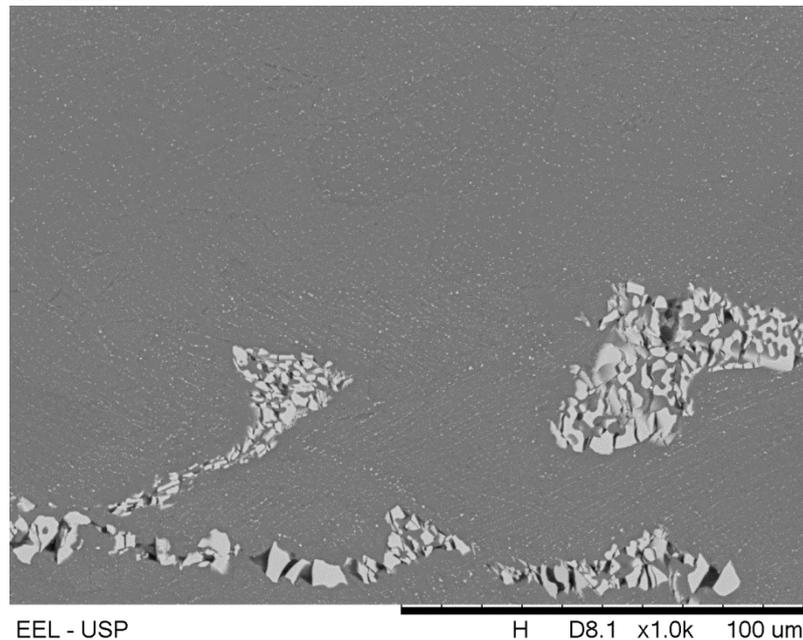


Fonte: Arquivo pessoal.

As figuras 46 e 47 são apresentadas as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados e secundários (topografia) da amostra. Nota-se na figura 46 a ocorrência de precipitados finamente dispersos, Al_2Cu , que provavelmente decorrem do cobre presente em solução sólida que, com o tratamento térmico, formou e

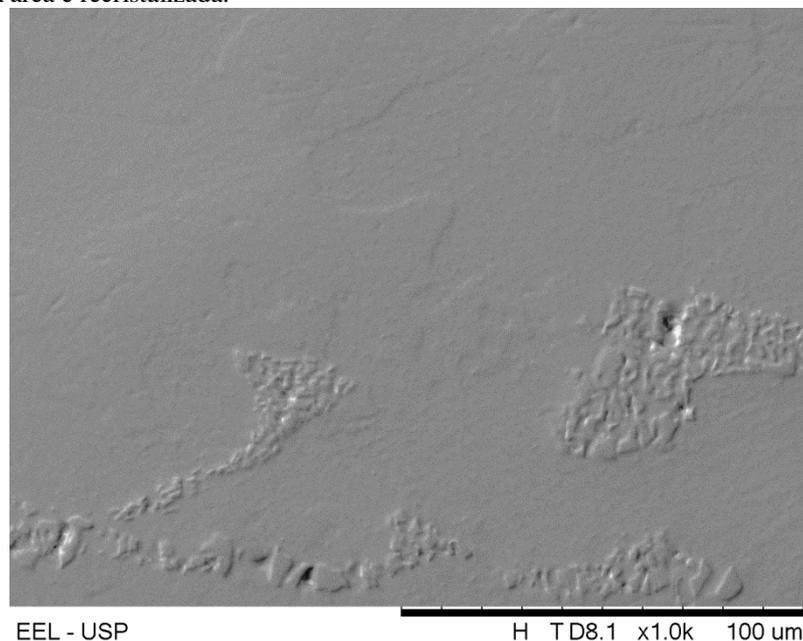
coalesceu sob a forma de precipitados o suficiente para que em um aumento de 1000x fosse possível sua observação. De fato, comparando com a amostra equiaxial, esse fenômeno também é evidenciado. Entretanto na amostra solidificada convencionalmente tais precipitados ocorrem com maior intensidade em regiões mais próximas dos contornos de grãos ricos em Al_2Cu (figura 36).

Figura 46 - Micrografia da amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada unidirecionalmente, com 91 % de redução em área e recristalizada.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 47 - Micrografia da topografia da amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada unidirecionalmente, com 91 % de redução em área e recristalizada.



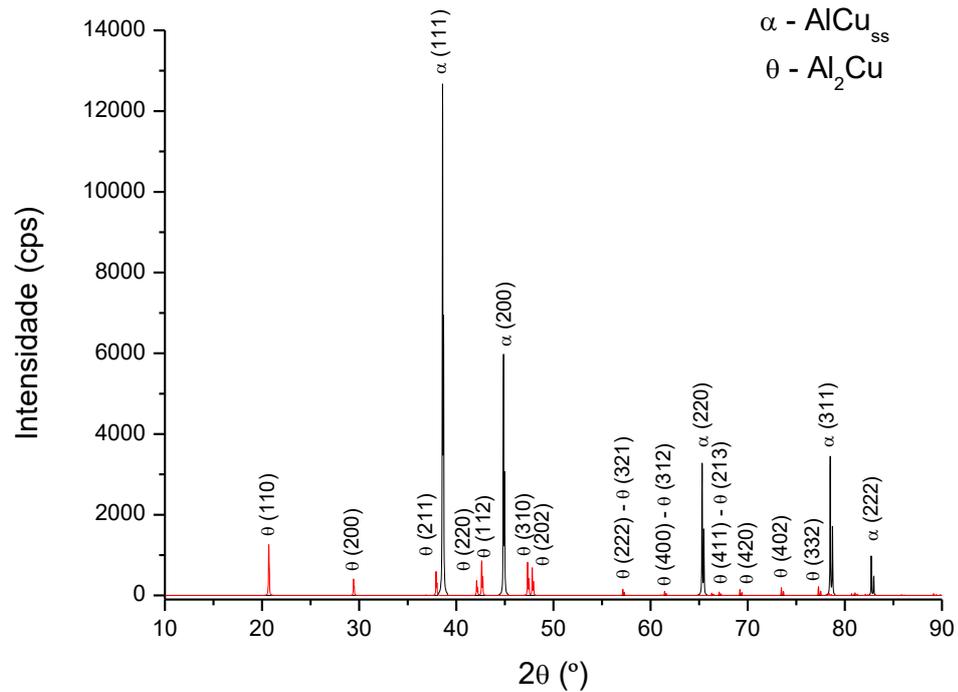
Fonte: Arquivo pessoal.

5.2 Análise por difratometria de raios X

5.2.1 Difrátograma teórico da liga Al-4,5 % p. Cu

Com o auxílio dos programas *PowderCell*, *Origin8*, *Pearson's Crystal Data.Ink* e *Excel*, foi plotado um difratograma teórico da liga Al-4,5 % p.Cu, de acordo com os dados cristalográficos citados na seção de Materiais e Métodos. A composição apresenta-se de acordo com o diagrama de fases, fração volumétrica teórica em torno de 7,2 % da fase Al₂Cu, e a fase α -Al majoritária com átomos substitucionais na rede cristalina na proporção de 4,5 % peso (aproximadamente 2,5 % atômico). Com esses dados, o difratograma criado a partir das fichas cristalográficas encontradas no *Pearson's Crystal Data.Ink* foi ajustado na fração volumétrica para a fase Al₂Cu. O fator SOQ – fator que representa a probabilidade de ocupação, foi utilizado no *software PowderCell* para inserir átomos de cobre em solução sólida dentro da fase α -Al majoritária. Desta maneira gerou-se um difratograma teórico, que está representado na figura 48. A tabela 1 mostra uma lista em ordem decrescente de intensidade relativa dos picos presentes na liga.

Figura 48 - Difratoograma teórico obtido através de fichas cristalográficas de uma liga Al-4,5 % p.Cu.



Fonte: Arquivo pessoal. Alguns dos picos de menor intensidade não estão identificados na imagem.

A tabela 1 revela que a liga na composição de estudo na situação de grãos equiaxiais isentos de orientações preferenciais possui prevalectimento dos planos (111), (200), (311) e (220) referentes à fase rica em alumínio, seguido do plano (110) referente à fase θ -Al₂Cu. Como o difratograma simulado teórico representa a liga perfeitamente equiaxial, este difratograma será usado como ponto de partida inicial como referência para as análises.

Tabela 1 -Estrutura de fases e intensidades teóricas do difratograma teórico para a liga Al-4,5 % p. Cu.

Picos 2θ (°)	Fase	Plano [hkl]	Intensidade (cps)	Intensidade relativa
38,59	α -AlCu _{ss}	(111)	11863,161	100,00%
44,86	α -AlCu _{ss}	(200)	5977,994	50,39%
78,50	α -AlCu _{ss}	(311)	3449,216	29,08%
65,30	α -AlCu _{ss}	(220)	3278,937	27,64%
20,69	Al ₂ Cu	(110)	1255,38	10,58%
82,72	α -AlCu _{ss}	(222)	978,285	8,25%
42,61	Al ₂ Cu	(112)	857,502	7,23%
47,34	Al ₂ Cu	(310)	819,224	6,91%
47,82	Al ₂ Cu	(202)	687,453	5,79%
37,92	Al ₂ Cu	(211)	593,37	5,00%
29,42	Al ₂ Cu	(200)	409,993	3,46%
42,09	Al ₂ Cu	(220)	369,126	3,11%
77,29	Al ₂ Cu	(332)	217,223	1,83%
73,47	Al ₂ Cu	(402)	177,374	1,50%
57,15	Al ₂ Cu	(222)	155,588	1,31%
69,19	Al ₂ Cu	(420)	150,275	1,27%
61,44	Al ₂ Cu	(312)	102,813	0,87%
67,06	Al ₂ Cu	(213)	88,352	0,74%
81,05	Al ₂ Cu	(422)	68,753	0,58%
66,30	Al ₂ Cu	(411)	59,472	0,50%
78,36	Al ₂ Cu	(4)	53,463	0,45%
89,13	Al ₂ Cu	(521)	44,797	0,38%
80,69	Al ₂ Cu	(510)	44,712	0,38%
82,11	Al ₂ Cu	(114)	30,559	0,26%
89,84	Al ₂ Cu	(413)	21,825	0,18%
85,83	Al ₂ Cu	(204)	20,412	0,17%
61,04	Al ₂ Cu	(400)	17,795	0,15%
36,83	Al ₂ Cu	(2)	10,698	0,09%
57,93	Al ₂ Cu	(321)	5,067	0,04%
82,42	Al ₂ Cu	(323)	3,997	0,03%
65,19	Al ₂ Cu	(330)	2,899	0,02%
81,72	Al ₂ Cu	(431)	1,202	0,01%

Fonte: Arquivo pessoal.

5.2.2 Análise dos difratogramas obtidos para as amostras de Al-4,5 % p. Cu

Com os difratogramas obtidos para as amostras da liga Al-4,5% p. Cu foi empregado o software *HighScore Plus* para o refinamento. Nesta etapa primeiramente os ruídos dos difratogramas foram determinados de maneira automática pelo programa (algoritmo *Sonneveld & Visser*), utilizando o parâmetro granularidade igual a 20 (padrão) e *Bending fator* (fator de curvatura) variando de 3 a 5, dependendo da intensidade do ruído em cada difratograma. Em seguida, os picos foram identificados utilizando a função “*Search Peaks*”. Neste passo, foi utilizado significância mínima de 5,00, e os valores sugeridos pelo programa. Alguns picos foram adicionados manualmente, para que os cálculos da intensidade relativa fossem feitos para os picos mais intensos encontrados em todas as amostras. No presente trabalho manteu-se como padrão os 10 primeiros picos mais intensos para os cálculos de orientação.

Após os picos estarem devidamente identificados e o ruído determinado, foi feito o refinamento dos picos, sendo o método utilizado o automático do *HighScore Plus* (refinamento Caglioti).

Com a curva e parâmetros ajustados, as intensidades relativas (altura dos picos) e intensidades relativas integradas (áreas embaixo da curva) são automaticamente calculadas pelo programa com precisão. Estes dados foram exportados e compilados, e serão apresentados em formas de tabelas e gráficos feitos no software *Excel*.

Os difratogramas refinados foram em seguida exportados e salvos. Para cada uma das três medições de cada amostra, esses dados refinados foram usados dentro do programa *Origin8* para identificação e indexação dos picos, sendo também apresentados a seguir.

5.2.2.1 Difratogramas da liga Al-4,5 % p. Cu solidificada convencionalmente

i. Liga bruta de fusão

A tabela 2 mostra os resultados obtidos para a amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada convencionalmente, bruta de fusão. Esta amostra apresentou grande divergência entre as medidas. Devido a este fato, cogitou-se em fazer novas medidas nesta amostra, entretanto houveram dificuldades técnicas com o equipamento, e o equipamento disponível apenas

estava funcionando com a radiação de Mo $K\alpha$. Como todas as medidas foram feitas em Cu $K\alpha$, esta radiação não pôde ser utilizada, pois os fenômenos de interferência e fluorescência variam entre as radiações. Escolheu-se a medida que representava melhor a média das três medidas para os cálculos.

Nota-se que existem diferenças entre este difratograma (figura 49) em comparação com o difratograma teórico, visto na figura 48. Tal fato pode ter ocorrido tanto ao difratograma que apresentou planos com pouca intensidade, como pode ser de fato as orientações da amostras, visto que microestruturas brutas de fusão geralmente não possuem uma estrutura perfeitamente equiaxial.

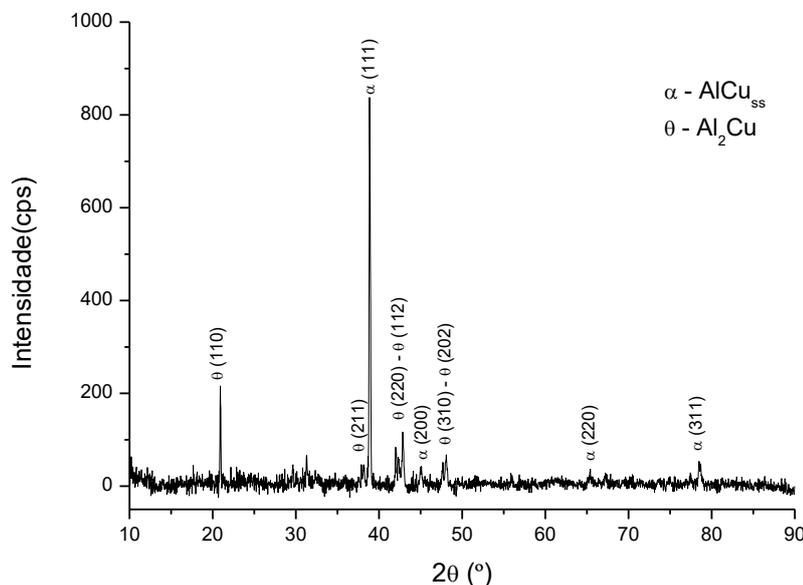
Fica evidenciado no difratograma (figura 49) desta amostra a presença do plano (111) da fase Al- α .

Tabela 2 – Estrutura de fases, intensidades relativas e índice de orientação para a amostra da liga Al-4,5 % p. Cu bruta de fusão solidificada convencionalmente.

Picos 2θ (°)	Fase	Plano (hkl)	I relativa média	Desvio Padrão I relativa média	R médio	Desvio Padrão R médio
38,59	α -AlCu ₅₅	(111)	100%	Não aplicável	0,717	Não aplicável
44,86	α -AlCu ₅₅	(200)	3%	Não aplicável	0,041	Não aplicável
65,30	α -AlCu ₅₅	(220)	3%	Não aplicável	0,032	Não aplicável
78,50	α -AlCu ₅₅	(311)	5%	Não aplicável	0,210	Não aplicável
82,72	α -AlCu ₅₅	(222)	0%	Não aplicável	0,000	Não aplicável

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 49 - Difratograma obtido para a amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada convencionalmente, no estado bruto de fusão.



Fonte: Arquivo pessoal. Difratograma referente à medida 1.

ii. Liga reduzida 54 % em área por forjamento rotativo a frio swage

A tabela 3 mostra as intensidades relativas para a amostra Al-4,5 % p. Cu reduzida em área 54 % por conformação swage. Nessa amostra (figura 50) foram observados os picos mais intensos como sendo o (111) (100 %), (200) (46,3 %) e (311) (28,5 %), o que se aproxima do difratograma teórico, entretanto, as próximas intensidades relativas, (220) (6,2 %) e (222) (4,2 %) apresentam-se com intensidades relativas menores do que ao teórico, o que nos leva a acreditar estes planos não são preferencialmente orientados.

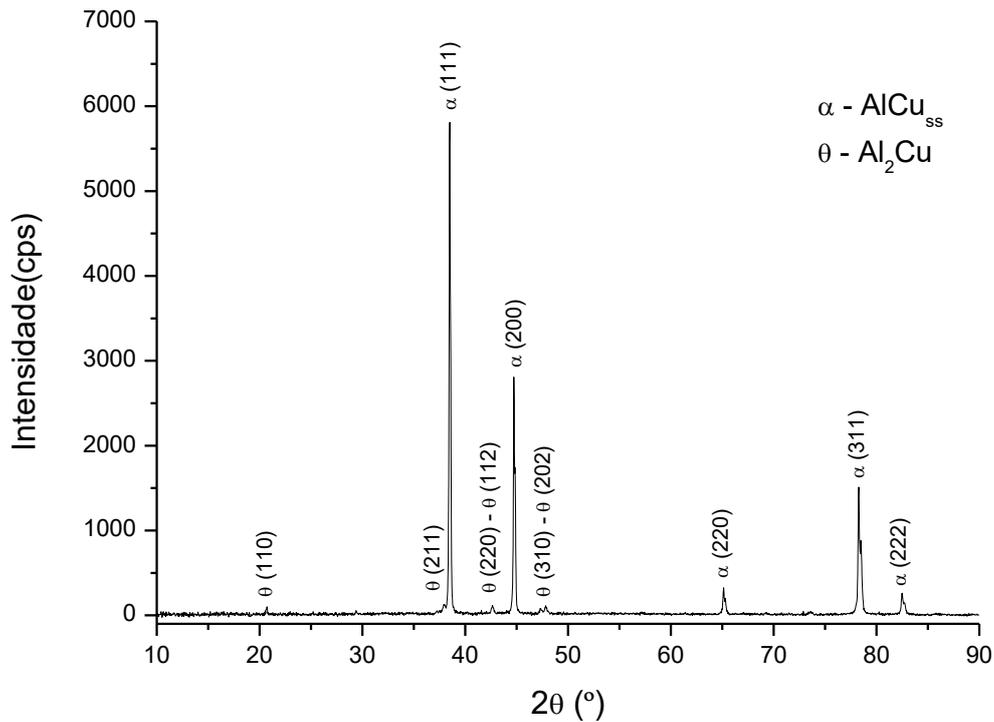
Observa-se ainda um desvio padrão relativamente alto em alguns planos, como o (200) e (311). Nota-se, entretanto, exemplificando na figura 50, que a medida foi bem executada, com picos muito bem definidos, boa intensidade e posições angulares muito próximas do teórico (evidenciando assim parâmetros de rede também próximos do teórico). Sendo assim, uma possível explicação para tais variações sejam prováveis inomogeneidades na amostra, ou seja, medições ocorridas em regiões com uma maior concentração de uma fase do que outra, ou possíveis diferenças de deformação induzidas pelo forjamento rotativo a frio.

Tabela 3 – Estrutura de fases, intensidades relativas e índice de orientação para a amostra da liga Al-4,5 % p. Cu reduzida 54 % em área e solidificada convencionalmente.

Picos 2 θ (°)	Fase	Plano (hkl)	I relativa média	Desvio Padrão I relativa média	R médio	Desvio Padrão R médio
38,59	α -AlCu ₅₅	(111)	100%	0%	0,486	0,103
44,86	α -AlCu ₅₅	(200)	46%	30%	0,213	0,095
65,30	α -AlCu ₅₅	(220)	6%	2%	0,044	0,022
78,50	α -AlCu ₅₅	(311)	28%	12%	0,212	0,042
82,72	α -AlCu ₅₅	(222)	5%	0%	0,044	0,011

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 50 - Difrátograma obtido para a amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada convencionalmente, no estado reduzido 54 % em área.



Fonte: Arquivo pessoal. Difrátograma referente à medida 3.

iii. Liga reduzida 76 % em área por forjamento rotativo a frio *swage*

A tabela 4 e a figura 51 se referem à amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada de maneira convencional e posteriormente reduzida 76 % em área por forjamento rotativo a frio *swage*. O difratograma e a tabela revelam que houve um grande aumento de intensidade no plano (220) e (200) da fase rica em alumínio. Esse resultado informa que ocorreu um aumento na intensidade dos planos (220), assim como uma maior orientação de planos (200), sugerindo a existência de uma textura de deformação.

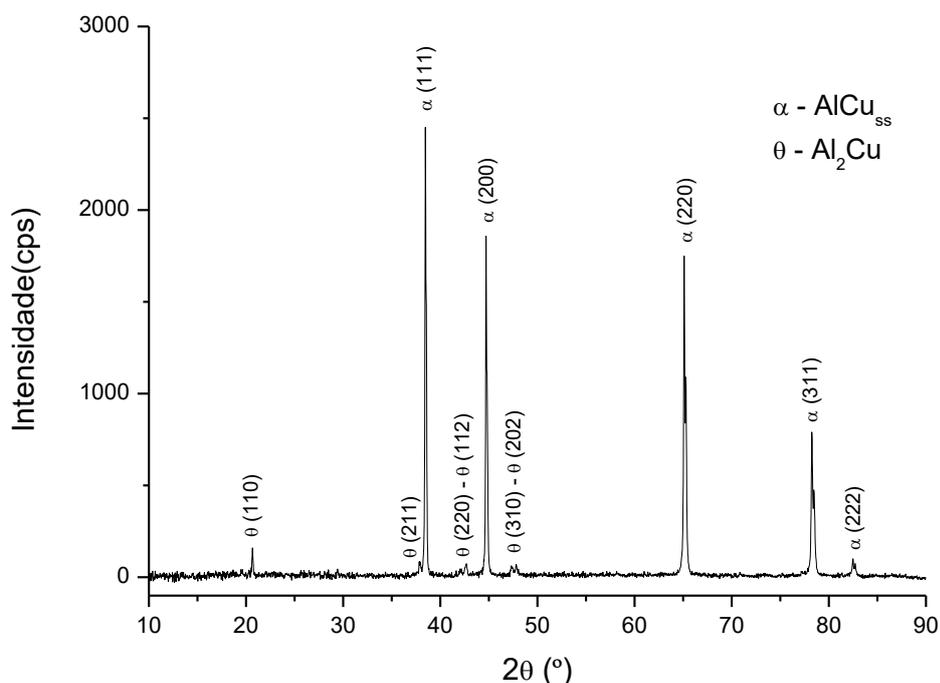
O difratograma por sua vez se mostrou também bem coerente, com picos bastante intensos e definidos, assim como posições angulares bem próximos do difratograma teórico. O plano (311) apresentou um leve aumento na sua intensidade relativa média.

Tabela 4 – Estrutura de fases, intensidades relativas e índice de orientação para a amostra da liga Al-4,5 % p. Cu reduzida 76 % em área e solidificada convencionalmente.

Picos 2 θ (°)	Fase	Plano (hkl)	I relativa média	Desvio Padrão I relativa média	R médio	Desvio Padrão R médio
38,59	α -AlCu _{ss}	(111)	100%	0%	0,298	0,021
44,86	α -AlCu _{ss}	(200)	73%	9%	0,228	0,019
65,30	α -AlCu _{ss}	(220)	72%	6%	0,282	0,015
78,50	α -AlCu _{ss}	(311)	34%	2%	0,170	0,011
82,72	α -AlCu _{ss}	(222)	4%	0%	0,022	0,002

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 51 - Difratoograma obtido para a amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada convencionalmente, no estado reduzido 76 % em área.



Fonte: Arquivo pessoal. Difratoograma referente à medida 2.

iv. Liga reduzida 91 % em área por forjamento rotativo a frio swage

A tabela 5 e a figura 52 mostram o comportamento da amostra Al-4,5 % p. Cu reduzida 91 % por conformação swage. Houveram variações significativas entre as medidas, indicadas pelo desvio padrão. Tal fator é atribuído, provavelmente, a inhomogeneidades de deformação (morfológicas) ocorridas devido ao processo de forjamento a frio, ou seja, algumas regiões podem ter sido mais deformadas do que outras, o que leva a diferentes medidas de intensidade de picos, assim como inhomogeneidades composicionais. De fato, locais com diferentes composições na amostra também se deformam diferentemente.

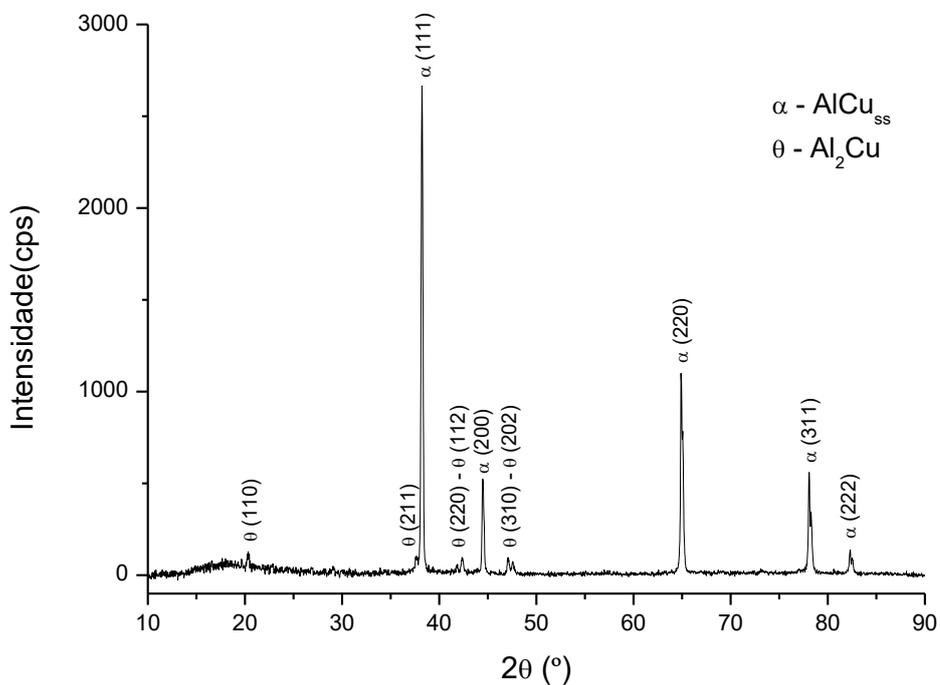
Na tabela 5 nota-se uma queda na intensidade do plano (200) da amostra reduzida 91 % em relação àquela reduzida em área 76 %. É observado também um leve aumento na orientação (220).

Tabela 5 - Estrutura de fases, intensidades relativas e índice de orientação para a amostra da liga Al-4,5 % p. Cu reduzida 91 % em área e solidificada convencionalmente.

Picos 2 θ (°)	Fase	Plano (hkl)	I relativa média	Desvio Padrão I relativa média	R médio	Desvio Padrão R médio
38,59	α -AlCu _{ss}	(111)	94%	5%	0,350	0,105
44,86	α -AlCu _{ss}	(200)	38%	15%	0,130	0,025
65,30	α -AlCu _{ss}	(220)	84%	27%	0,346	0,077
78,50	α -AlCu _{ss}	(311)	22%	18%	0,148	0,014
82,72	α -AlCu _{ss}	(222)	2%	3%	0,025	0,006

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 52 - Difrátograma obtido para a amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada convencionalmente, no estado reduzido 91 % em área.



Fonte: Arquivo pessoal. Difrátograma referente à medida 3.

v. Liga reduzida 91 % em área por forjamento rotativo a frio swage e recristalizada

A tabela 6 e a figura 53 retratam o comportamento da liga Al-4,5 % p. Cu solidificada convencionalmente, reduzida em área 91 % por conformação swage e posteriormente tratada a 350 °C por 60 min, encontrando-se na condição recristalizada. Na tabela 6 observa-se uma boa concordância entre as medidas, com desvio padrão baixo, evidenciando assim uma amostra com boa homogeneidade. Em comparação com a amostra reduzida 91 % e não tratada termicamente, nota-se um aumento nos planos (200) e uma redução acentuada no plano (220). Uma possível explicação para esse comportamento é que o tratamento fez com que o novos grãos (recristalizados) se rearranjassem de uma forma próxima da orientação teórica.

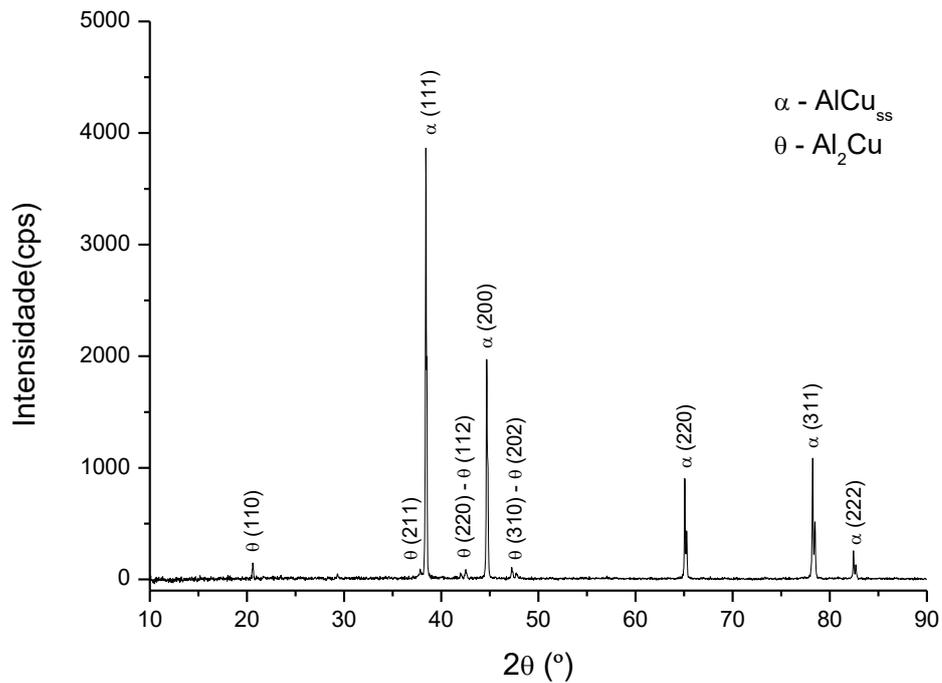
Nota-se também que o difratograma da condição recristalizada é aquele que mais se aproxima do difratograma teórico das amostras em estudo. Desta forma, testes eletroquímicos feitos na amostra recristalizada devem ser provavelmente os mais próximos das condições teóricas (sem o efeito de possíveis orientações cristalográficas, tanto por solidificação como por deformação). Com o auxílio da figura 35 e dos resultados da etapa de raios X, sabe-se que a amostra na condição recristalizada, com tamanhos de grão em torno de 40-50 μm , simula uma situação próxima da teórica, sem nenhuma orientação preferencial.

Tabela 6 - Estrutura de fases, intensidades relativas e índice de orientação para a amostra da liga Al-4,5 % p. Cu reduzida 91 % em área e recristalizada. Amostra solidificada convencionalmente.

Picos 2 θ (°)	Fase	Plano (hkl)	I relativa média	Desvio Padrão I relativa média	R médio	Desvio Padrão R médio
38,59	α -AlCu ₅₅	(111)	100%	0%	0,410	0,019
44,86	α -AlCu ₅₅	(200)	54%	2%	0,247	0,011
65,30	α -AlCu ₅₅	(220)	28%	6%	0,135	0,027
78,50	α -AlCu ₅₅	(311)	29%	1%	0,173	0,008
82,72	α -AlCu ₅₅	(222)	5%	2%	0,034	0,004

Fonte: Arquivo pessoal.

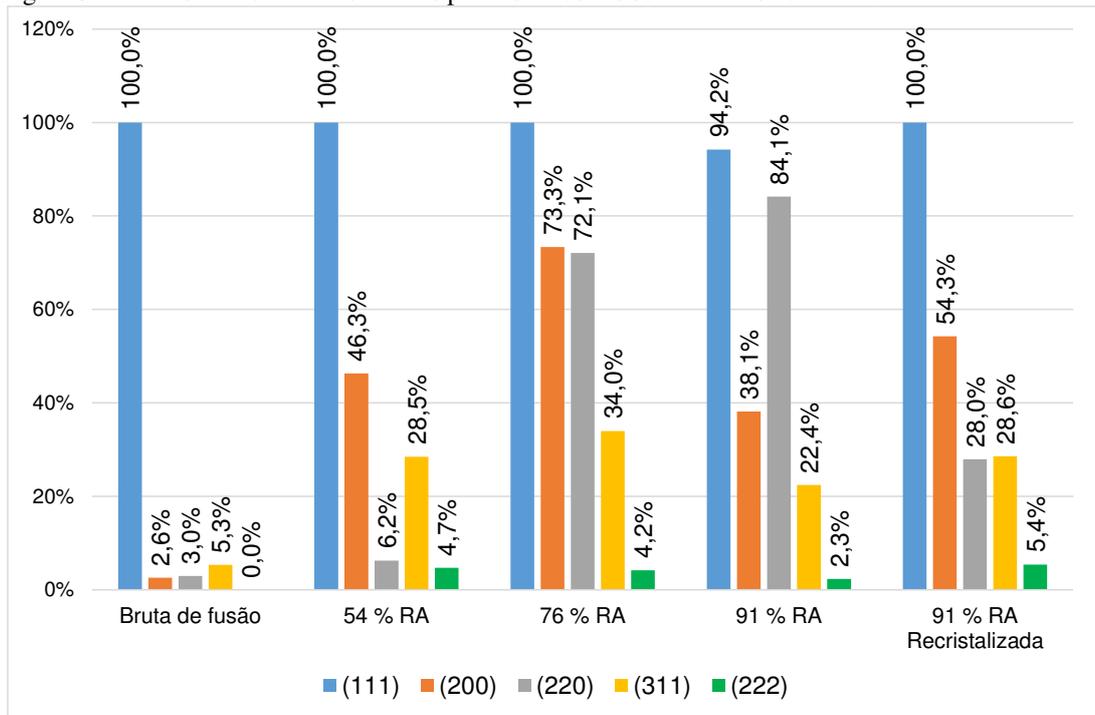
Figura 53 - Difratoograma obtido para a amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada convencionalmente, no estado reduzido 91 % em área e recristalizada.



Fonte: Arquivo pessoal. Difratoograma referente à medida 2.

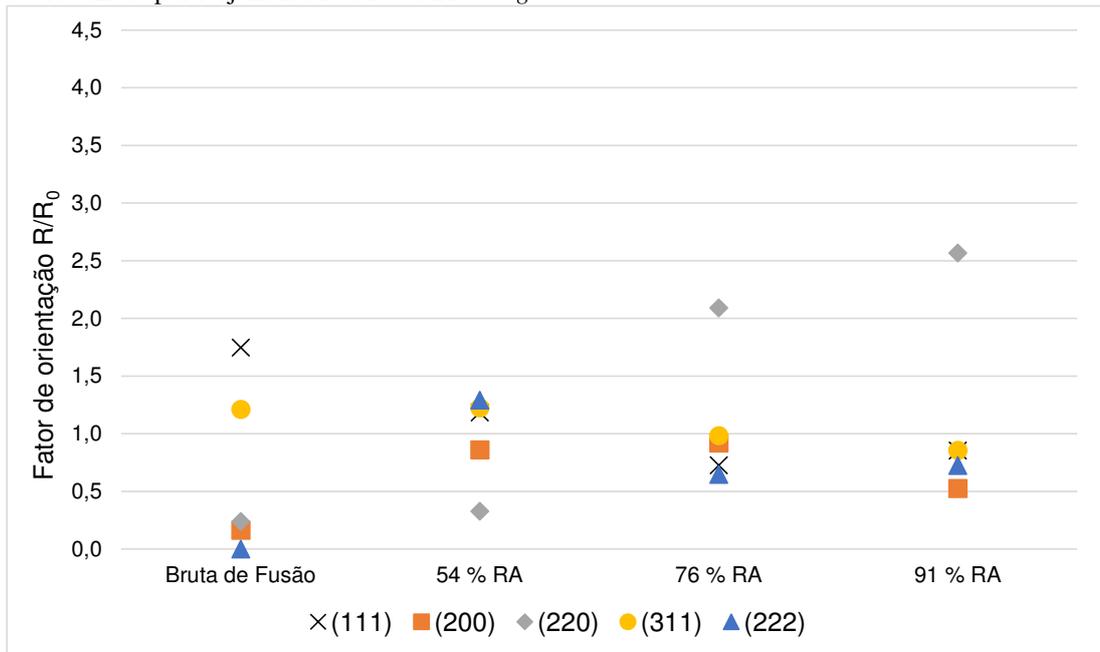
As intensidades médias para esses planos da fase α -Al podem ser sumarizadas em forma de gráfico, como mostrada na figura 54. A figura 55 mostra o índice de orientação R para as amostras solidificadas convencionalmente e reduzidas a frio por forjamento rotativo *swage*. Através deste gráfico é possível observar uma orientação preferencial (111) na amostra bruta de fusão, uma ausência de orientação preferencial na amostra 54 % RA e uma tendência da aparição acima de 54 % de redução em área for forjamento rotativo a frio da orientação (220) conforme a amostra é reduzida.

Figura 54 - Intensidades relativas médias para as amostras solidificadas convencionalmente.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 55 - Índice de orientação preferencial para as amostras solidificadas convencionalmente, bruta de fusão e reduzidas por forjamento rotativo a frio *swage*.



Fonte: Arquivo pessoal.

5.2.2.2 Difratogramas da liga Al-4,5 % p. Cu solidificada unidirecionalmente

i. Liga bruta de fusão

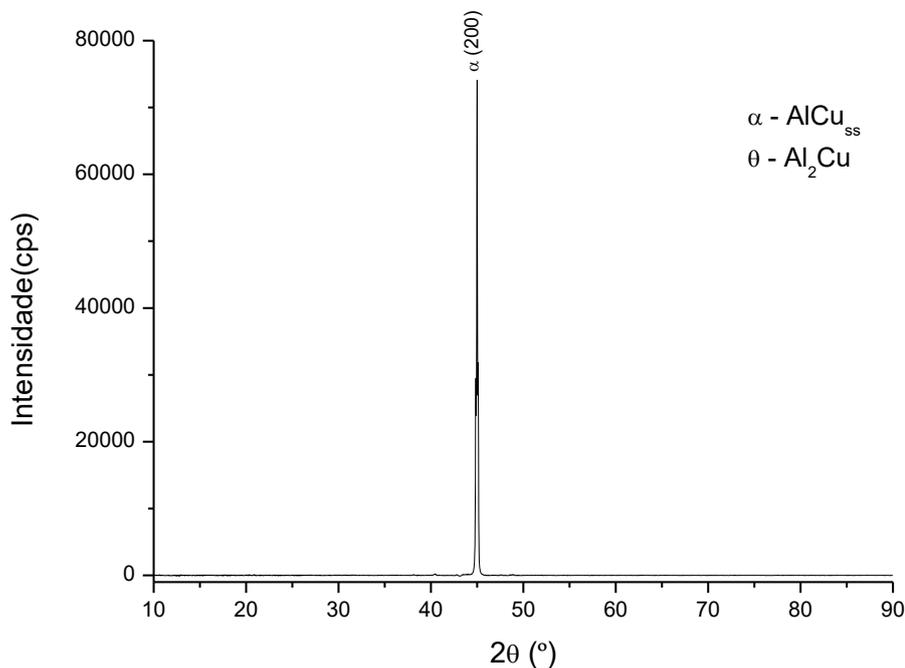
A amostra bruta de fusão solidificada unidirecionalmente apresentou uma forte textura na direção (200), de acordo com os resultados obtidos e mostrado na tabela 7 e na figura 56. Logo, a microestrutura referente à amostra bruta de fusão – figura 38 – que mostra uma morfologia de grãos alongados, possui um ordenamento dos grãos na orientação (200).

Tabela 7 - Estrutura de fases, intensidades relativas e índice de orientação para a amostra da liga Al-4,5 % p. Cu bruta de fusão. Amostra solidificada unidirecionalmente.

Picos 2θ (°)	Fase	Plano (hkl)	I relativa média	Desvio Padrão I relativa média	R médio	Desvio Padrão R médio
38,59	α-AlCu _{ss}	(111)	0%	0%	0,000	0,000
44,86	α-AlCu _{ss}	(200)	100%	0%	1,000	0,000
65,30	α-AlCu _{ss}	(220)	0%	0%	0,000	0,000
78,50	α-AlCu _{ss}	(311)	0%	0%	0,000	0,000
82,72	α-AlCu _{ss}	(222)	0%	0%	0,000	0,000

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 56 - Difratograma obtido para a amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada unidirecionalmente, no estado bruto de fusão.



Fonte: Arquivo pessoal. Difratograma referente à medida 2.

ii. Liga reduzida 54 % em área por forjamento rotativo a frio *swage*

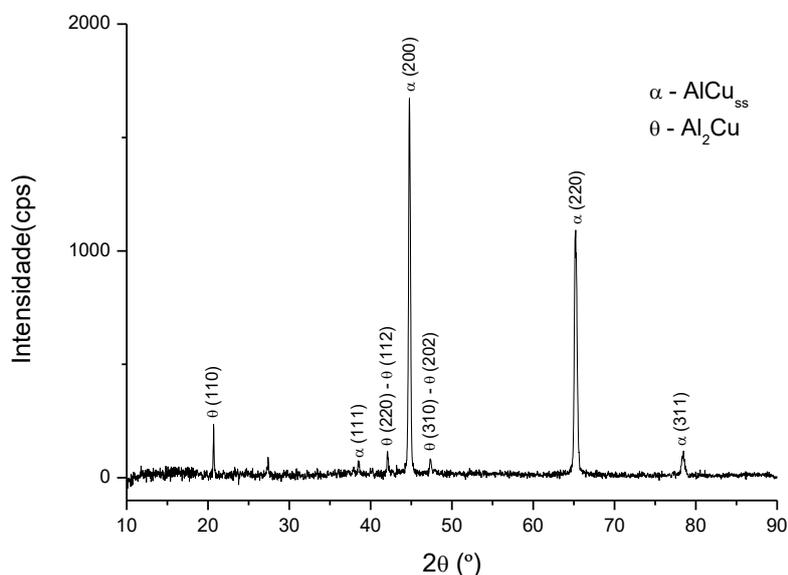
A amostra solidificada unidirecionalmente e reduzida 54 % em área apresentou os resultados mostrados na tabela 8 e na figura 57. Evidenciou-se, baseado nos dados obtidos, o aparecimento de outros planos cristalinos, em especial a (220) em 65,30 ° da fase α -Al. Assim, pode-se concluir que o processo de forjamento rotativo a frio *swage* deforma a microestrutura de maneira que os planos são alinhados para a direção (220) com mais frequência do que com outros planos. O difratograma da figura 57 apresenta boas intensidades de pico, bem definidos, muito embora menos definido do que quando comparadas com as amostras convencionais, assim como bom alinhamento com as posições angulares teóricas.

Tabela 8 - Estrutura de fases, intensidades relativas e índice de orientação para a amostra da liga Al-4,5 % p. Cu reduzida 54 % em área. Amostra solidificada unidirecionalmente.

Picos 2 θ (°)	Fase	Plano (hkl)	I relativa média	Desvio Padrão I relativa média	R médio	Desvio Padrão R médio
38,59	α -AlCu _{ss}	(111)	4%	1%	0,015	0,005
44,86	α -AlCu _{ss}	(200)	98%	3%	0,519	0,141
65,30	α -AlCu _{ss}	(220)	66%	36%	0,418	0,138
78,50	α -AlCu _{ss}	(311)	6%	2%	0,049	0,005
82,72	α -AlCu _{ss}	(222)	0%	0%	0,000	0,000

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 57 - Difratograma obtido para a amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada unidirecionalmente, no estado reduzido 54 % em área.



Fonte: Arquivo pessoal. Difratograma referente à medida 3.

iii. Liga reduzida 76 % em área por forjamento rotativo a frio *swage*

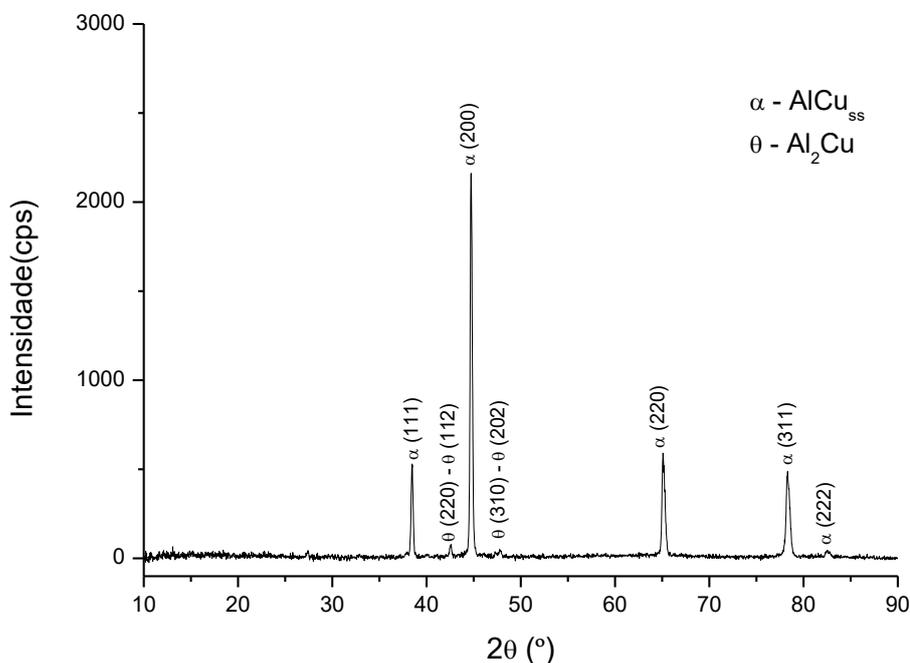
Os resultados obtidos referentes à amostra reduzida em 76 % em área por forjamento rotativo a frio *swage* estão dispostos na tabela 9 e na figura 58. Os resultados mostram um aumento no plano (111) e um leve aumento no plano (311), e um acentuado decréscimo no plano (220). Observa-se o caminho inverso ocorrendo aqui em relação às amostras convencionais, que sofreu um aumento acentuado na presença deste plano (220) de 54 % para 76 % de redução em área por forjamento rotativo a frio *swage*.

Tabela 9 - Estrutura de fases, intensidades relativas e índice de orientação para a amostra da liga Al-4,5 % p. Cu reduzida 76 % em área. Amostra solidificada unidirecionalmente.

Picos 2 θ (°)	Fase	Plano (hkl)	I relativa média	Desvio Padrão I relativa média	R médio	Desvio Padrão R médio
38,59	α -AlCu _{ss}	(111)	20%	7%	0,105	0,022
44,86	α -AlCu _{ss}	(200)	100%	0%	0,551	0,089
65,30	α -AlCu _{ss}	(220)	25%	13%	0,176	0,076
78,50	α -AlCu _{ss}	(311)	16%	6%	0,156	0,040
82,72	α -AlCu _{ss}	(222)	1%	1%	0,013	0,004

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 58 - Difractograma obtido para a amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada unidirecionalmente, no estado reduzido 76 % em área.



Fonte: Arquivo pessoal. Difractograma referente à medida 1.

iv. Liga reduzida 91 % em área por forjamento rotativo a frio *swage*

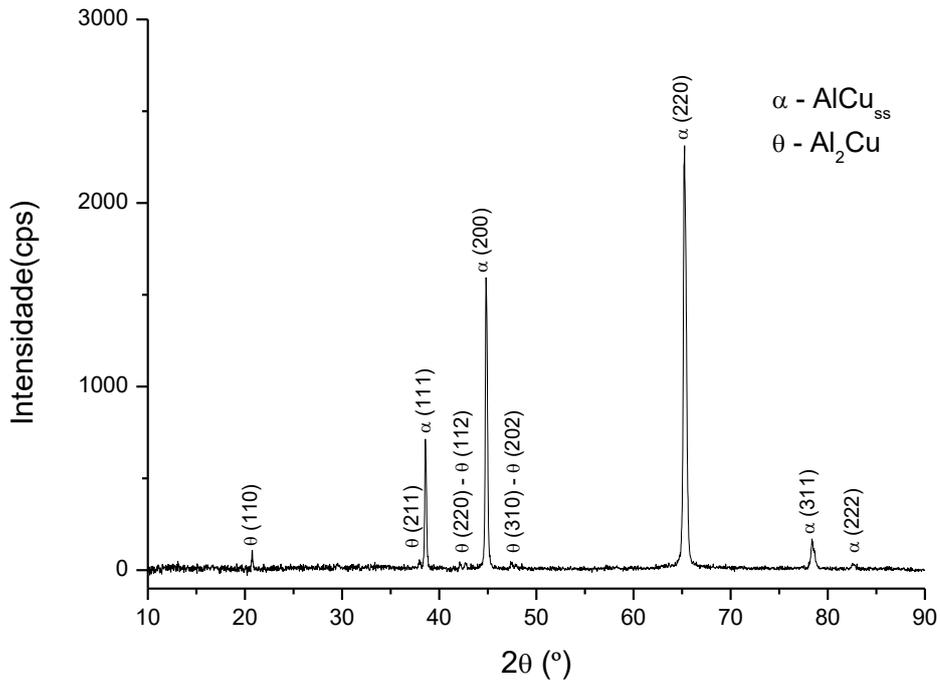
A tabela 10 e a figura 59 mostram os resultados das medições de difração de raios X para a amostra solidificada unidirecionalmente e conformada por forjamento rotativo a frio *swage*, reduzida 91 % em área. Os resultados nesta liga mostram um forte aumento na intensidade do plano (220) em relação à amostra com redução de 76 %, passando esse plano a ser o mais intenso. Também se observa um leve aumento na componente (111), sendo que o plano (200) reduziu sua intensidade em relação à amostra com redução de 76 %. Nota-se um comportamento similar à amostra equiaxial, na qual ocorreu um aumento acentuado da componente (220), e redução na componente (200), entretanto na amostra equiaxial prevalecia o plano (111), a qual se apresenta na amostra com 24,7 % de intensidade somente. Sendo o plano (111) o plano mais denso da estrutura CFC do alumínio, nota-se que na condição de solidificação convencional esse plano prevalece como plano mais intenso, logo, plano mais orientado e preferencial para o escorregamento de discordâncias. No caso da ausência desse plano, ocorre prevalência do plano (200) para reduções em área de até 76 %, e em seguida, a orientação do plano (220) é mais intensa para maiores reduções, o que acontece também na amostra equiaxial, porém de maneira menos intensa.

Tabela 10 - Estrutura de fases, intensidades relativas e índice de orientação para a amostra da liga Al-4,5 % p. Cu reduzida 91 % em área. Amostra solidificada unidirecionalmente.

Picos 2 θ (°)	Fase	Plano (hkl)	I relativa média	Desvio Padrão I relativa média	R médio	Desvio Padrão R médio
38,59	α -AlCu ₅₅	(111)	25%	4%	0,096	0,011
44,86	α -AlCu ₅₅	(200)	66%	15%	0,282	0,053
65,30	α -AlCu ₅₅	(220)	100%	0%	0,577	0,034
78,50	α -AlCu ₅₅	(311)	6%	1%	0,040	0,008
82,72	α -AlCu ₅₅	(222)	1%	1%	0,004	0,004

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 59 - Difratoograma obtido para a amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada unidirecionalmente, no estado reduzido 91 % em área.



Fonte: Arquivo pessoal. Difratoograma referente à medida 3.

v. Liga reduzida 91 % em área por forjamento rotativo a frio *swage* e recristalizada

Os resultados obtidos para as medidas de difração de raios X da liga Al-4,5 % p. Cu reduzida em área 91 % por forjamento rotativo a frio *swage* e seguida de um tratamento térmico a 350 °C por 60 min fazendo com que a amostra fosse completamente recristalizada estão dispostos na tabela 11 e exemplificado com a figura 60. Percebe-se que, mesmo com solidificação sendo feita de maneira unidirecional, a amostra recristalizada apresenta também um difratograma que se aproxima do teórico - figura 48, com diferenças da ordem de 5 % para os valores teóricos.

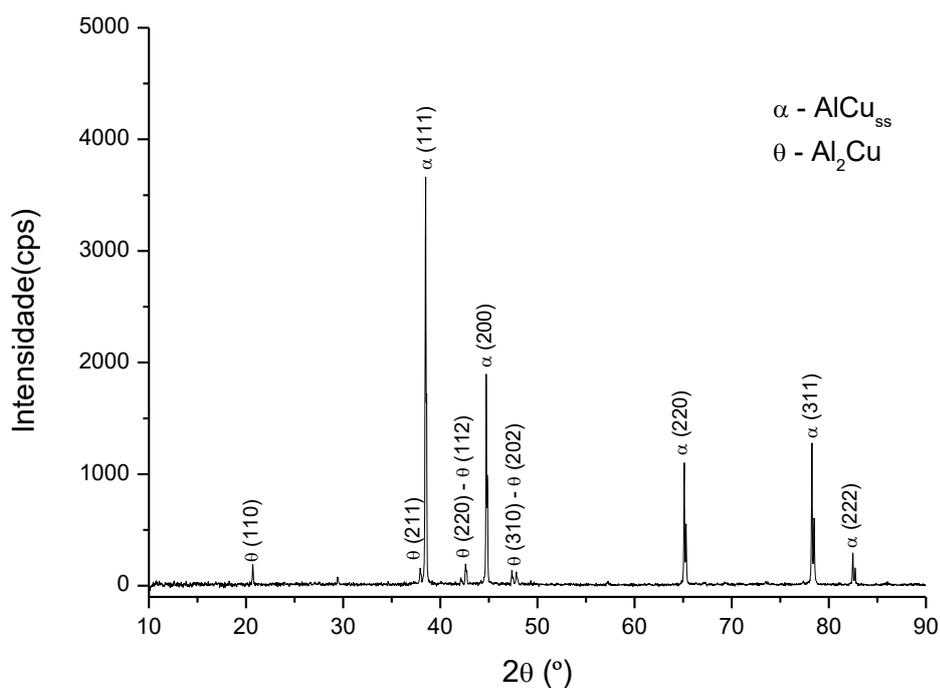
Mesmo com a microestrutura sendo mais grosseira comparada com a amostra recristalizada advinda da solidificação equiaxial, observa-se também uma boa aproximação do difratograma teórico e a amostra solidificada unidirecionalmente, mas com tamanhos médios de grão maiores.

Tabela 11 - Estrutura de fases, intensidades relativas e índice de orientação para a amostra da liga Al-4,5 % p. Cu reduzida 91 % em área e recristalizada. Amostra solidificada unidirecionalmente.

Picos 2 θ (°)	Fase	Plano (hkl)	I relativa média	Desvio Padrão I relativa média	R médio	Desvio Padrão R médio
38,59	α -AlCu _{ss}	(111)	100%	0%	0,424	0,036
44,86	α -AlCu _{ss}	(200)	56%	13%	0,215	0,023
65,30	α -AlCu _{ss}	(220)	36%	6%	0,152	0,010
78,50	α -AlCu _{ss}	(311)	36%	9%	0,166	0,024
82,72	α -AlCu _{ss}	(222)	9%	1%	0,043	0,004

Fonte: Arquivo pessoal.

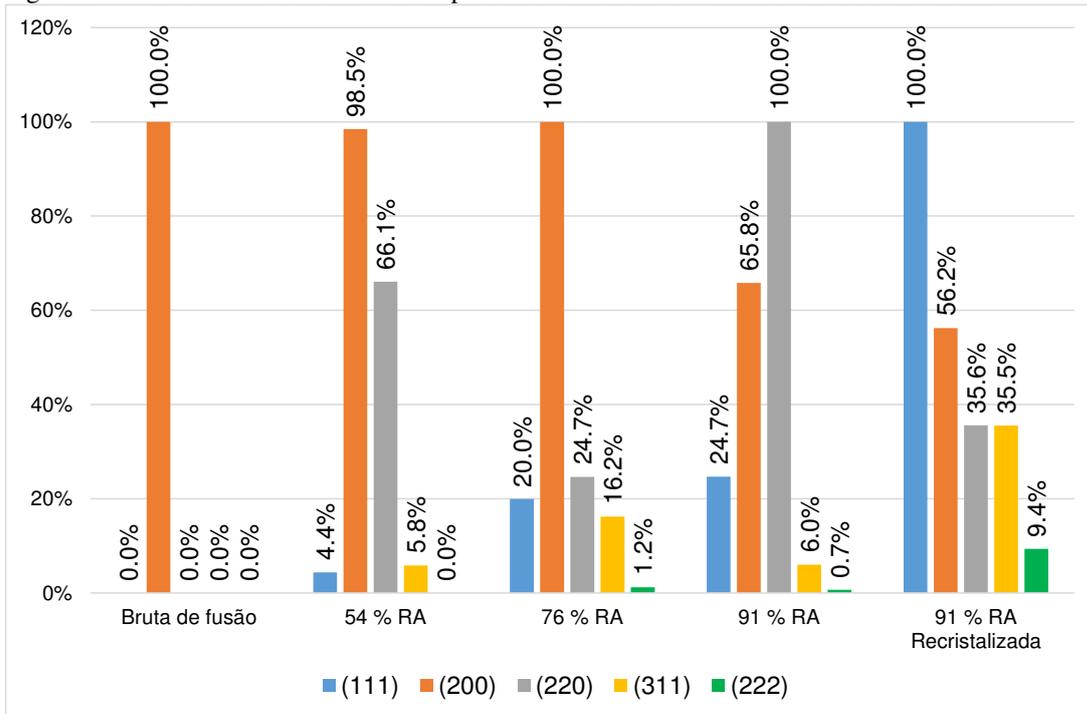
Figura 60 - Difratoograma obtido para a amostra Al-4,5 % p. Cu solidificada unidirecionalmente, no estado reduzido 91 % em área e recristalizado.



Fonte: Arquivo pessoal. Difratoograma referente à medida 2.

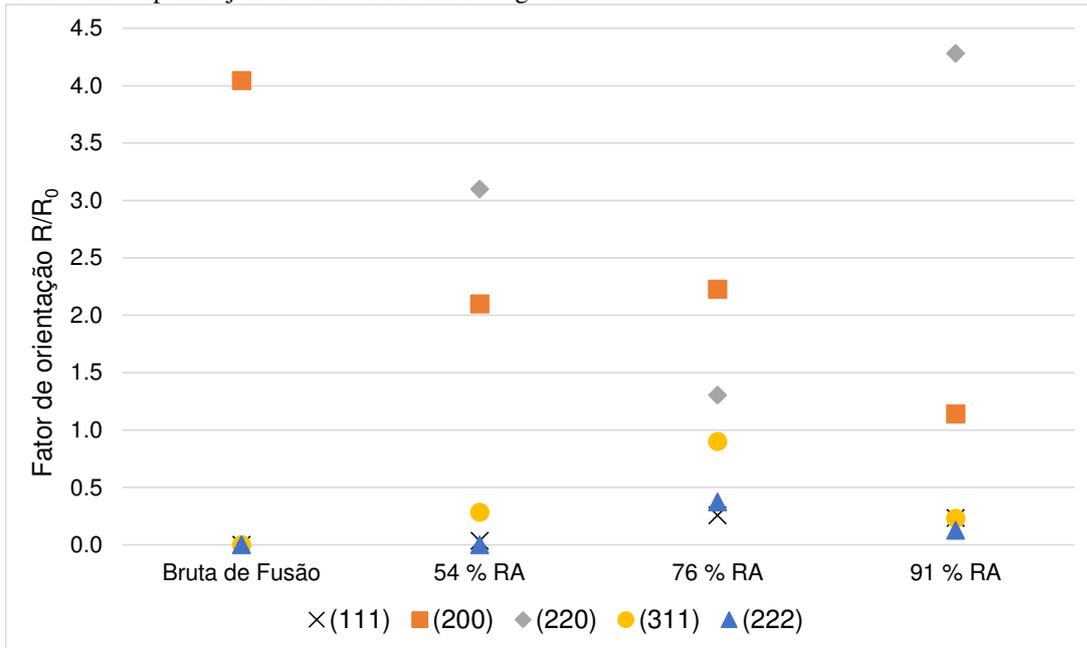
Pode-se agora com estes resultados, sumarizar as informações de intensidades relativas, mostradas na figura 61. Com os valores de fator de orientação, foi também plotado o gráfico do índice de orientação, apresentado na figura 62. Através deste gráfico, fica evidenciado que a amostra da liga Al-4,5 % p. Cu em seu estado bruto de fusão possuía uma forte orientação cristalográfica (200) e com as deformações por forjamento rotativo a frio *swage*, a orientação (220) começou a ficar evidente na liga.

Figura 61 - Intensidades relativas médias para as amostras solidificadas unidirecionalmente.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 62 - Índice de orientação preferencial para as amostras solidificadas unidirecionalmente, bruta de fusão e reduzidas por forjamento rotativo a frio swage.



Fonte: Arquivo pessoal.

Com os gráficos de índice de orientação, figuras 55 e 62, podemos sumarizar as orientações cristalográficas (tabela 12):

Tabela 12 - Orientações preferenciais presentes na liga Al- 4,5 % Cu, solidificadas convencionalmente e unidirecionalmente, brutas de fusão e com reduções em área por forjamento rotativo a frio.

	BRUTA DE FUSÃO	54 % DE REDUÇÃO EM ÁREA	76 % DE REDUÇÃO EM ÁREA	91 % DE REDUÇÃO EM ÁREA
AMOSTRAS CONVENCIONAIS	(111)	Isenta de orientação preferencial	(220)	(220)
AMOSTRAS UNIDIRECIONAIS	(200)	(220)	(200)	(220)
		(200)	(220)	(220)

Fonte: Arquivo pessoal.

Vale observar a importância das orientações preferenciais em relação ao comportamento eletroquímico: a densidade planar em um determinado plano se relaciona com a distância que os átomos se encontram entre si, de maneira que quanto maior for esta densidade planar, mais próximos os átomos se encontram uns dos outros. Por sua vez, esta distância entre átomos se relaciona com a força de ligação interatômica, sendo que quanto mais próximos os átomos estão entre si, maior é a força de ligação entre os átomos. Assim, um plano mais denso possui átomos mais próximos entre si e, por consequência, mais fortemente ligados.

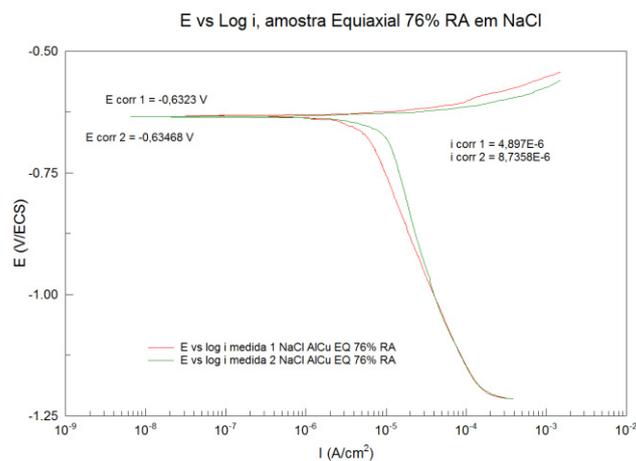
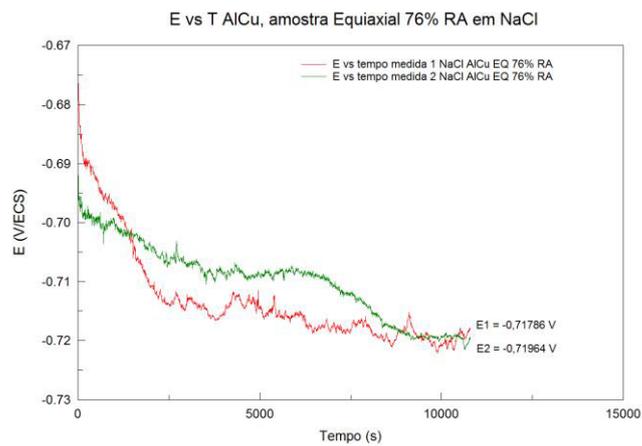
Já o processo de corrosão se envolve diretamente com a quebra dessas ligações interatômicas, sendo mais fácil a reação ocorrer o quanto menos fortemente ligados estes átomos estão entre si. Logo, planos cristalográficos menos densos sofrem ataque eletroquímico mais severamente do que planos cristalográficos mais densos.

Assim, a presença de um plano mais ou menos denso advinda de uma orientação preferencial afeta a resistência à corrosão. Considerando que as amostras deste estudo são praticamente compostas somente de alumínio CFC, os planos cristalográficos observados nestas amostras do mais denso para o menos denso são respectivamente: (111), (200) e (220). Dos resultados obtidos, observa-se que a deformação à frio por forjamento rotativo gerou uma tendência ao aparecimento de orientações menos densas.

5.2.3 Características eletroquímicas

A seguir serão apresentados os resultados dos ensaios eletroquímicos para a liga Al-4,5 % p. Cu em soluções de NaCl e Na₂SO₄. Os experimentos foram conduzidos em duplicatas e estes apresentaram boa reprodutibilidade. A título de exemplo, a figura 63 demonstra a reprodutibilidade dos ensaios.

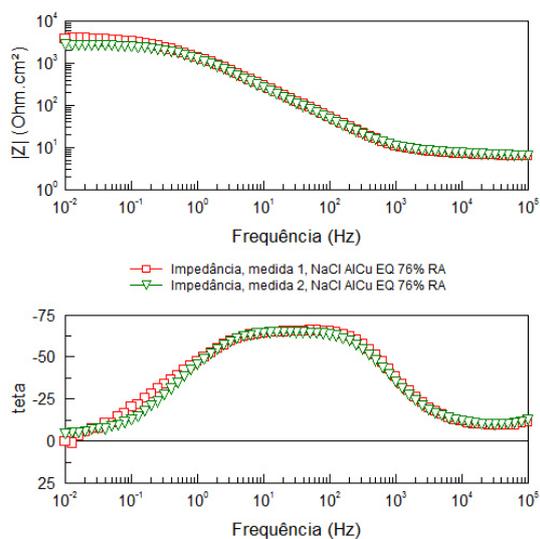
Figura 63 - E vs t Al -4,5 % p. Cu solidificada convencionalmente e reduzida 76 % em área por forjamento rotativo a frio *swage*, ensaiada em solução de NaCl 0,6 mol l⁻¹.



(continua)

(conclusão)

Figura 63 - E vs t Al -4,5 % p. Cu solidificada convencionalmente e reduzida 76 % em área por forjamento rotativo a frio *swage*, ensaiada em solução de NaCl 0,6 mol l⁻¹.



(c)

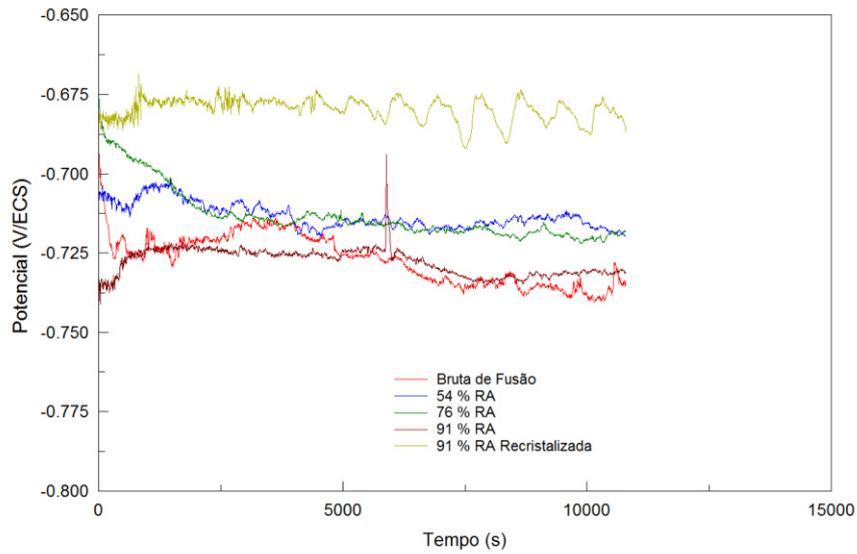
Fonte: Arquivo pessoal. Em (a): curva potencial tempo; em (b) curva de polarização potenciodinâmica; em (c) Diagrama de Bode. Curvas vermelhas representam o primeiro ensaio e curvas verdes representam o segundo ensaio.

Os resultados destes ensaios eletroquímicos foram compilados e sumarizados com o auxílio dos programas *Cview*, *Zview* e *Excel*. As densidades de corrente de corrosão retiradas do gráfico potenciodinâmico foram calculadas por extrapolação da reta de Tafel catódica até o potencial de corrente nula, já automática do programa *Cview*, ou através da densidade de corrente limite catódica.

5.2.3.1 Resultados dos ensaios eletroquímicos em solução de NaCl 0,6 mol l⁻¹

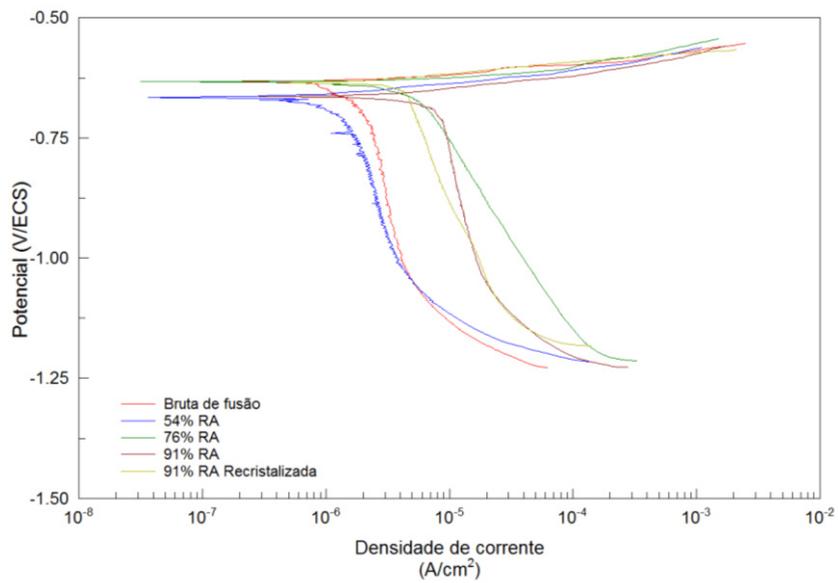
- Amostras solidificadas convencionalmente: as figuras 64, 65 e 66 referem-se às amostras solidificadas convencionalmente e ensaiadas em solução de NaCl. A tabela 13 contém os valores dos potenciais finais após 3 h do ensaio de potencial em circuito aberto (chamados de potenciais de corrosão), as densidades de corrente de corrosão e os módulos de impedância a baixa frequência (0,01 Hz), que pode ser considerada como uma medida de resistência à corrosão. A figura 67 é um gráfico que apresenta as densidades de corrente de corrosão em função do tipo de tratamento.

Figura 64 - Potencial em circuito aberto *versus* tempo em solução de NaCl 0,6 mol l⁻¹ para as amostras solidificadas convencionalmente.



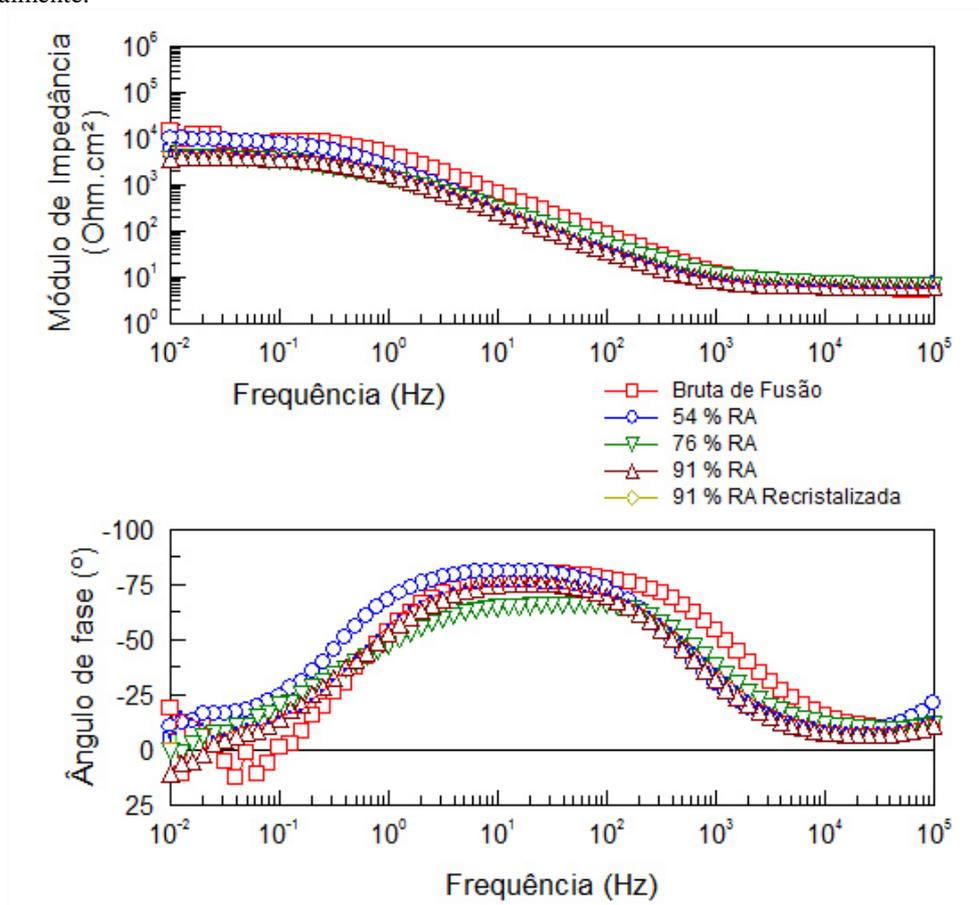
Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 65 - Curvas potenciodinâmicas obtidas em solução de NaCl 0,6 mol l⁻¹ para as amostras solidificadas convencionalmente.



Fonte Arquivo pessoal.

Figura 66 - Diagrama de Bode em solução de NaCl 0,6 mol l⁻¹ para as amostras solidificadas convencionalmente.



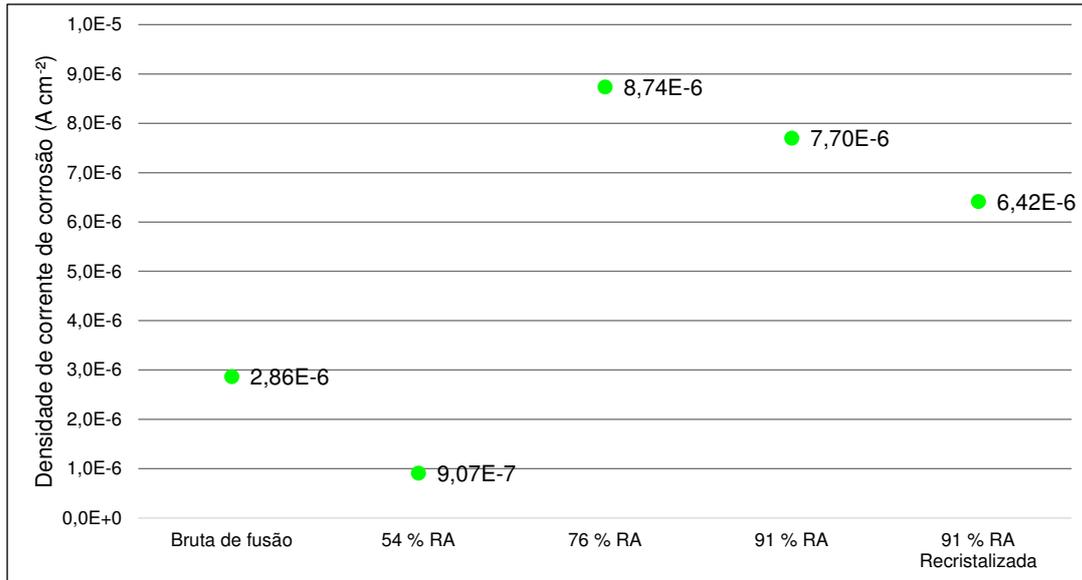
Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 13 - Valores de potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão e módulo de impedância a baixa frequência (0,01 Hz) para as amostras solidificadas convencionalmente ensaiadas em solução de NaCl 0,6 mol l⁻¹.

Amostra	Potencial de corrosão (V versus ECS) (t = 3 h)	Densidade de corrente de corrosão (A cm ⁻²)	Módulo de Impedância (Ω cm ²)
Bruta de Fusão	-0,734 V	2,86E-6	14767
54 % Redução em Área	-0,719 V	0,91E-6	10893
76 % Redução em Área	-0,718 V	8,74E-6	3760
91 % Redução em Área	-0,731 V	7,70E-6	3632
91 % Redução em Área, Recristalizada	-0,686 V	6,42E-6	5191

Fonte: Arquivo pessoal. As densidades de corrente de corrosão foram calculadas por extrapolação da reta de Tafel catódica até o potencial de corrente nula ou através da densidade de corrente limite catódica.

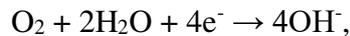
Figura 67 - Densidade de corrente de corrosão para a liga Al-4,5 % p. Cu em solução de NaCl 0,6 mol l⁻¹ solidificada convencionalmente.



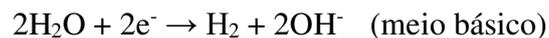
Fonte: Arquivo pessoal.

Destes ensaios observa-se, pelo gráfico de potencial em circuito aberto (figura 64), que a liga Al-4,5 % p. Cu sob a condição recristalizada é mais nobre do que as outras, se mantendo em valores de potencial de (30 a 50) mV mais positivas. As oscilações do potencial em todas as amostras sugerem a formação de pites, seguida de repassivação.

As curvas de polarização catódica (figura 65) correspondem à reação de redução do oxigênio



seguida da redução da água:



Fica evidenciado na curva anódica que não houve passivação do metal, e as ligas nessa solução são ativas. A reação principal que ocorre é:



De um modo geral, há concordância entre os resultados das curvas de polarização e das medidas de impedância (tabela 13), ou seja, maior densidade de corrente de corrosão

condizendo com um menor valor de impedância à baixa frequência (0,01 Hz). As amostras brutas de fusão e deformada com redução de 54 % se mostraram as mais resistentes.

Observa-se que o aumento da deformação por forjamento rotativo a frio levou a uma diminuição no módulo de impedância e a um aumento da densidade de corrente de corrosão (figura 67), sugerindo, portanto, uma diminuição da resistência à corrosão com o aumento da deformação. Este resultado é atribuído a tensões internas geradas no material, assim como a redução em área que levou ao aparecimento da orientação (220) menos densa, e, portanto, com menor resistência eletroquímica.

A amostra reduzida em área 91 % por forjamento a frio e recristalizada apresentou um pequeno aumento em sua resistência à corrosão em relação à amostra reduzida em área 91 % por forjamento a frio, mas sem ser tratada termicamente. Uma possível causa para este comportamento é o alívio das tensões internas ocorrido pelo tratamento térmico, assim como a destruição das orientações preferenciais advinda do processo de recristalização, fazendo a superfície da amostra ter orientações cristalográficas próximas do observado no difratograma teórico, observado na figura 48.

- Amostras solidificadas unidirecionalmente: as figuras 68 a 70 referem-se às amostras solidificadas unidirecionalmente ensaiadas em solução de NaCl 0,6 mol l⁻¹. A tabela 14 contém dados obtidos destes gráficos. Foi traçado o gráfico da figura 71 de densidade de corrente de corrosão a partir dos dados da curva de polarização potenciodinâmica.

Observa-se no gráfico do potencial em circuito aberto, figura 68, um comportamento similar ao das amostras solidificadas convencionalmente. A amostra reduzida em área 91 % por forjamento rotativo a frio, seguido de recristalização apresenta comportamento mais nobre. Os potenciais se encontram em torno de - 0,765 V e a amostra recristalizada em torno de - 0,735 V. As amostras solidificadas unidirecionalmente são todas menos nobres do que suas equivalentes solidificadas convencionalmente (tabelas 13 e 14). Houve uma diminuição do potencial em circuito aberto com o passar do tempo, o que sugere a dissolução progressiva do filme óxido sobre esta liga. As oscilações do potencial também sugerem a corrosão localizada por pites seguida de repassivação.

A similaridade entre as curvas de polarização obtidas com estas amostras e aquelas obtidas por fusão convencional sugere reações catódica e anódica idênticas (figuras 65 e 69).

Da figura 70 observa-se que o ângulo de fase da amostra solidificada unidirecionalmente em seu estado bruto de fusão (que contém apenas os planos cristalinos (200) e isento de outras orientações) possui um comportamento diferente das outras amostras. Isto, de fato, mostra que o comportamento eletroquímico desta amostra é diferente das demais amostras estudadas.

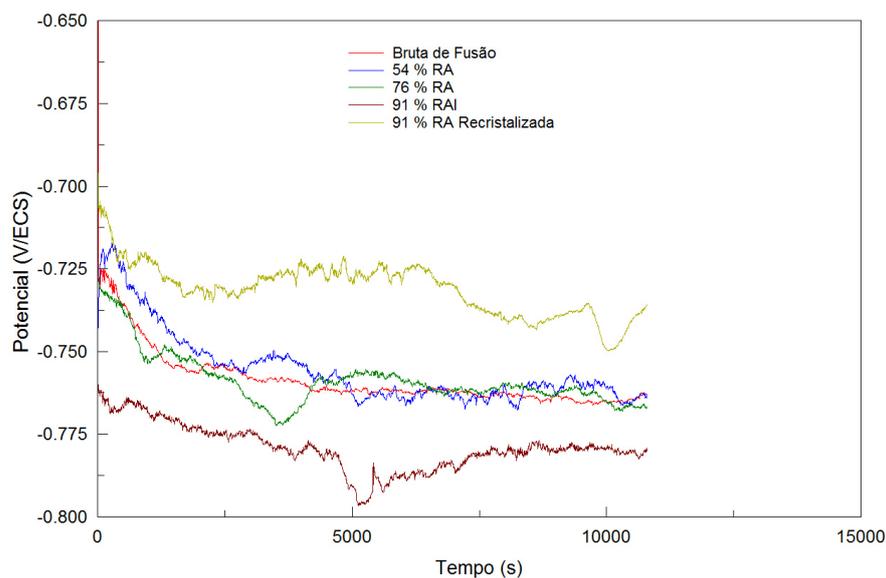
Ainda com a figura 71 e a tabela 14 observamos que os resultados de densidades de corrente de corrosão e módulo de impedância possuem um certo conflito, sendo esperado uma diminuição no módulo de impedância com o aumento da densidade de corrente de corrosão. O mesmo tipo de comparação vale para o caso do módulo de impedância aumentar, levando à uma densidade de corrente de corrosão menor. Dentre estes valores, deve-se entanto escolher o módulo de impedância como medida mais confiável. Oliveira e colaboradores (2015) explicam que as medidas por impedância eletroquímica – de onde são retirados os valores de módulo de impedância – são feitas através de uma pequena perturbação no potencial de 10 mV ao redor do potencial de corrosão. Já os testes de polarização eletroquímica – de onde são encontrados os valores de densidade de corrente de corrosão – iniciam-se em um potencial – 0,5 V mais negativo que o potencial de corrosão, e vai sendo mudado para valores mais nobres. Como esta variação do potencial é muito mais severa no ensaio de polarização, distúrbios na interface metal-solução podem ocorrer, levando a medidas menos confiáveis de corrente. É observado, também, que baixos valores de corrente de corrosão, da ordem de aproximadamente (10^{-7} - 10^{-6}) A cm⁻² podem também possuir erros significantes na aquisição dos valores durante a medição. Sabendo disso, analisaremos mais a fundo os valores de módulo de impedância neste caso.

A tabela 14 mostra que a amostra bruta de fusão possui de um modo geral um valor de módulo de impedância mais baixo do que as amostras reduzidas em área e a amostra reduzida em área seguida de recristalização. Entretanto não se pode fazer comparações ou dar maiores explicações relacionando estas amostras, visto que esta amostra bruta de fusão se comporta diferentemente das outras do ponto de vista eletroquímico. Já as amostras reduzidas em área, 54 % RA, 76 % RA e 91 % RA, possuem comportamento parecido com as amostras convencionais, ou seja, há uma diminuição no módulo de impedância com o aumento da redução em área por forjamento rotativo a frio, sendo este resultado atribuído também a tensões internas geradas no material por deformação, bem como a presença da orientação preferencial intensa (220) menos resistente à corrosão nestas amostras. Observa-se também que a amostra 91 % RA recristalizada possui o módulo de impedância maior do que a 91 % RA. Este resultado é atribuído, assim como foi a amostra 91 % RA recristalizada solidificada

convencionalmente, ao tratamento térmico que aliviou as tensões internas, assim como à destruição da orientação preferencial (220) existente antes do tratamento térmico de recristalização.

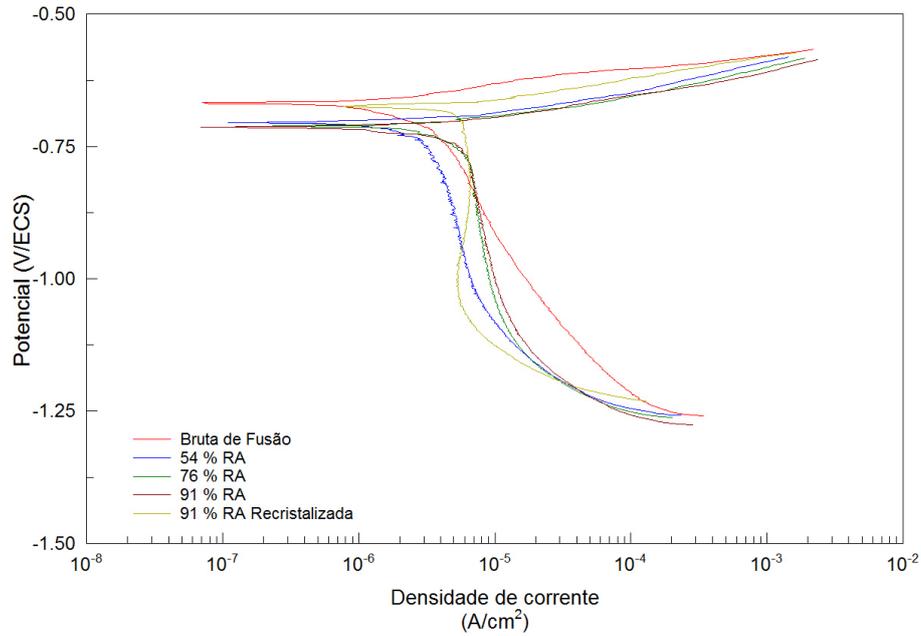
Decorre ainda que o valor de módulo de impedância na amostra reduzida em área 91 % RA e recristalizada solidificada unidirecionalmente é maior do que àquela solidificada convencionalmente (11456 Ω cm² contra 5191 Ω cm²). Isto se deve ao fato da amostra recristalizada e solidificada unidirecionalmente possuir uma microestrutura de grãos mais grosseiros do que a amostra solidificada convencionalmente, observado nas figuras 35 e 44. Isto acontece, pois, uma microestrutura de grãos maiores possui uma quantidade de contornos de grão menor. Os contornos de grãos por sua vez são mais ativos, sendo locais propícios para a propagação da corrosão. Logo, uma microestrutura com menor quantidade de contornos de grãos possui uma resistência à corrosão maior em comparação à equivalente com microestrutura mais refinada e com maior quantidade de contornos de grão.

Figura 68 - Potencial em circuito aberto em solução de NaCl 0,6 mol l⁻¹ para as amostras solidificadas unidirecionalmente.



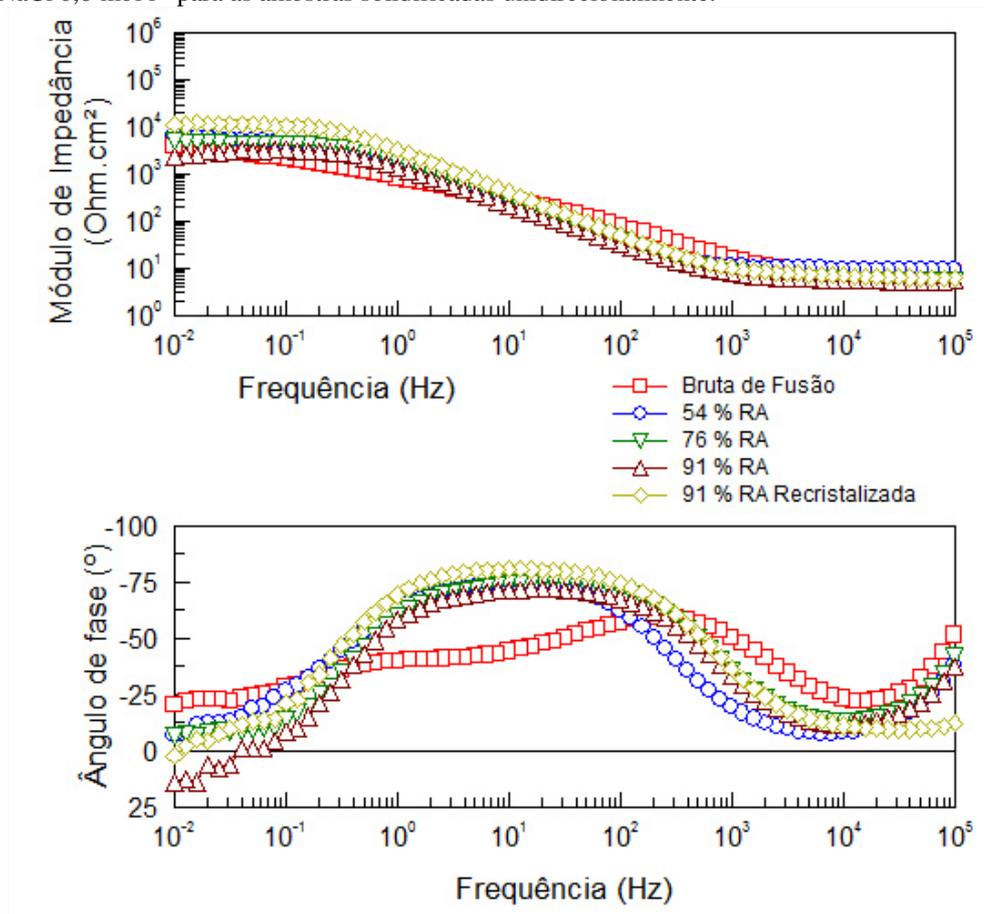
Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 69 - Curvas potenciodinâmicas obtidas em solução de NaCl 0,6 mol l⁻¹ para as amostras solidificadas unidirecionalmente.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 70 - Gráfico comparativo do diagrama de Bode para os ensaios de impedância eletroquímica em solução de NaCl 0,6 mol l⁻¹ para as amostras solidificadas unidirecionalmente.



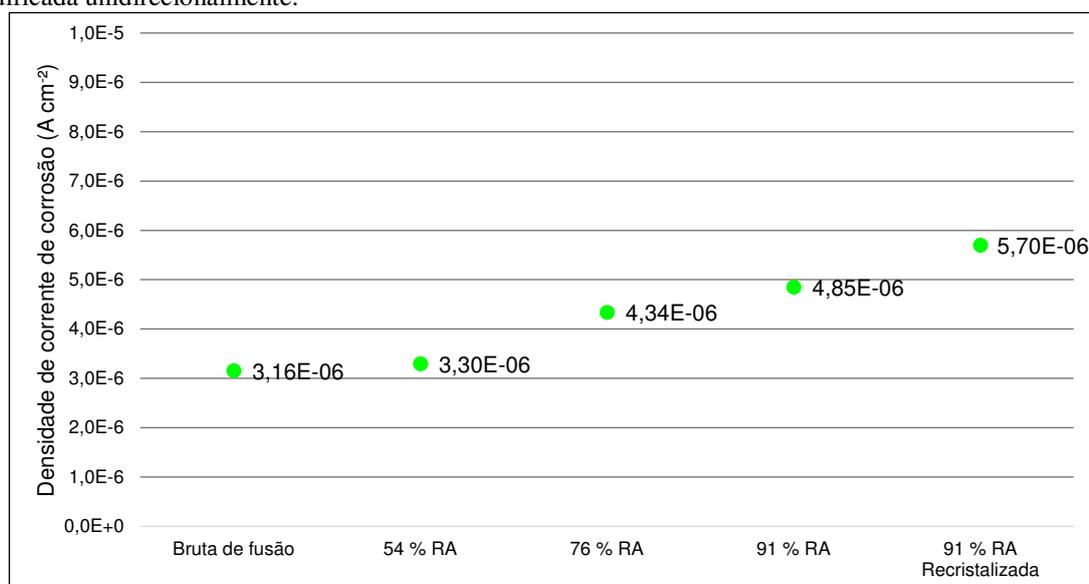
Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 14 - Valores de potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão e módulo de impedância a baixa frequência (0,01 Hz) para as amostras solidificadas unidirecionalmente ensaiadas em solução de NaCl 0,6 mol l⁻¹.

Amostra	Potencial de corrosão (V <i>versus</i> ECS)	Densidade de corrente de corrosão (A cm ⁻²)	Módulo de Impedância (Ω cm ²)
Bruta de Fusão	-0,763 V	3,16E-6	3845
54 % Redução em Área	-0,763 V	3,30E-6	6569
76 % Redução em Área	-0,767 V	4,34E-6	4999
91 % Redução em Área	-0,779 V	4,85E-6	2363
91 % Redução em Área, Recristalizada	-0,736 V	5,70E-6	11456

Fonte: Arquivo pessoal. As densidades de corrente de corrosão foram calculadas por extrapolação da reta de Tafel catódica até o potencial de corrente nula ou através da densidade de corrente limite catódica.

Figura 71 - Densidade de corrente de corrosão para a liga Al-4,5 % p. Cu em solução de NaCl 0,6 mol l⁻¹ solidificada unidirecionalmente.



Fonte: Arquivo pessoal.

5.2.3.2 Resultados dos ensaios eletroquímicos em solução de Na₂SO₄ 0,1 mol l⁻¹

- Amostras solidificadas convencionalmente: os gráficos 72 a 76 dizem respeito aos resultados dos ensaios conduzidos para as amostras Al-4,5 % p. Cu em solução de Na₂SO₄ 0,1 mol l⁻¹. Essa solução foi escolhida pois é conhecido que o íon sulfato passiva o alumínio e esta concentração é uma de mais comum uso na literatura nestes ensaios. Na figura 72 é observado que os potenciais em circuito aberto se tornam mais positivos com o tempo em todos os casos, indicando formação de camada protetiva e posterior crescimento da camada.

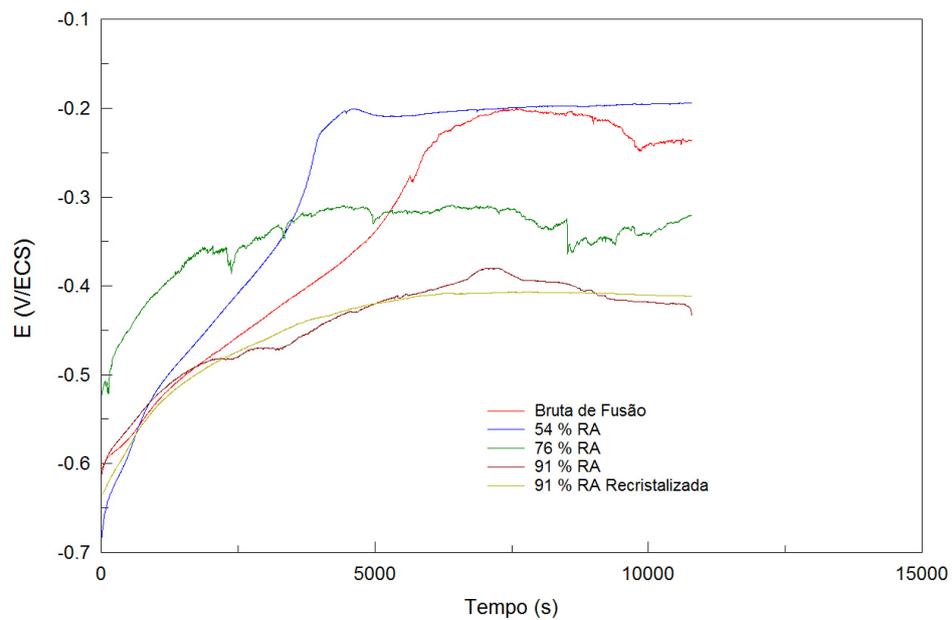
Os valores de potencial final, indicados na tabela 15 variam de - 0,433 V até - 0,216 V. Estes potenciais são cerca de 300 mV mais positivos que aqueles medidos em solução de NaCl, onde a liga se comporta ativamente. Pode ser constatado também uma maior dispersão dos potenciais de corrosão, cerca de 200 mV em relação ao encontrado em solução de NaCl para as mesmas amostras (em torno de 50 mV).

A amostra bruta de fusão (não deformada) e a amostra menos deformada (54 % RA) são as mais nobres e a nobreza diminui com o aumento da deformação. A recristalização da amostra deformada a frio em 91 % RA não tornou a amostra mais nobre em solução de Na₂SO₄ como aconteceu em solução de NaCl.

Na figura 73 as curvas potenciodinâmicas mostraram uma região passiva estável em uma grande extensão de potenciais. A tabela 15 e figura 76 apresentam os valores das densidades de corrente de passiva para estas ligas medidas a um potencial de 1,5 V versus ECS. Observa-se que estas densidades de corrente estão na ordem 10^{-5} A cm⁻², exceto da amostra reduzida 76 % em área por forjamento rotativo *swage*, que apresentou densidade de corrente de passivação em torno de $3 \cdot 10^{-4}$ A cm⁻². As densidades de corrente de corrosão, observadas na figura 75 mostram baixas velocidades de corrosão, na faixa de 10^{-8} A cm⁻² a 10^{-7} A cm⁻², valores menores daqueles reportados para as mesmas amostras em solução de NaCl (tabela 13). É evidenciado que para a amostra bruta de fusão ocorre a menor densidade de corrente de corrosão.

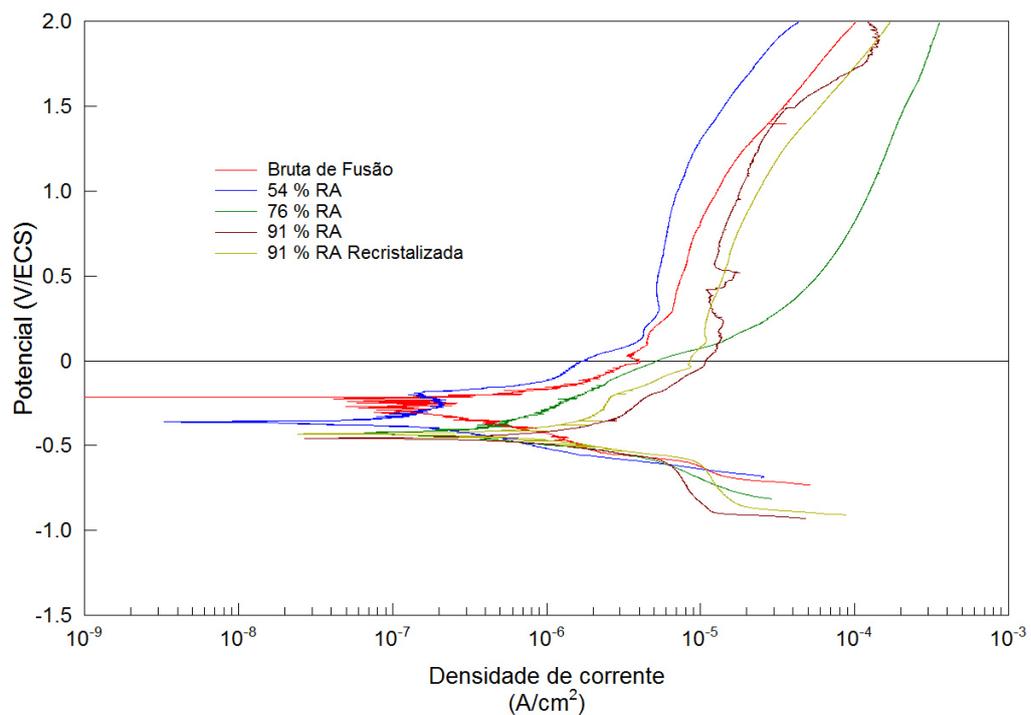
Os módulos de impedância e ângulos de fases dos ensaios para estas amostras mostraram um comportamento similar, o que indica que o sistema interface metal/solução é regido pelos mesmos mecanismos reacionais em todas as amostras no potencial de corrosão.

Figura 72 - Potencial em circuito aberto versus tempo em solução de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ para as amostras solidificadas convencionalmente.



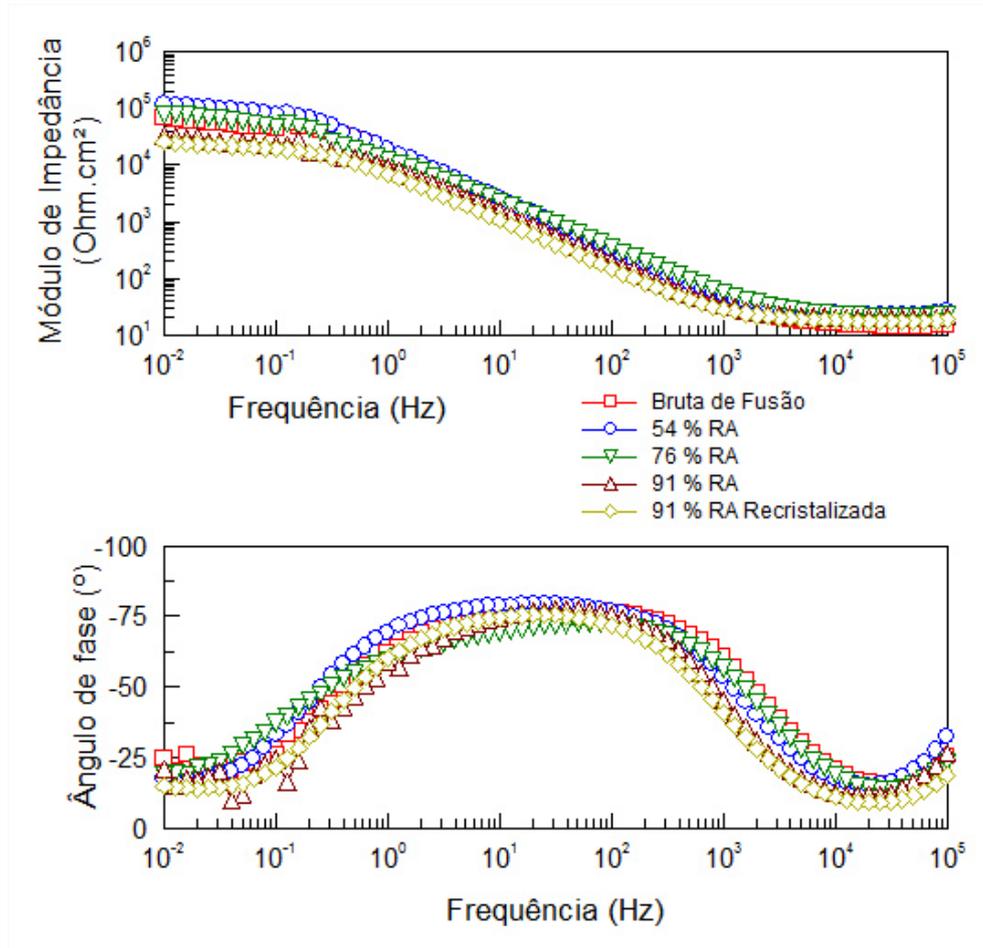
Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 73 - Curvas potenciodinâmicas obtidas em solução de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ para as amostras solidificadas convencionalmente.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 74 - Diagrama de Bode em solução de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ para as amostras solidificadas convencionalmente.



Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 15 - Valores de potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão, densidade de corrente passiva e módulo de impedância a baixa frequência ($0,01 \text{ Hz}$) para as amostras solidificadas convencionalmente ensaiadas em solução de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol l}^{-1}$.

Amostra	Potencial de corrosão (V versus ECS)	Densidade de corrente de corrosão (A cm^{-2})	Densidade de corrente passiva a $1,5 \text{ V}$ (A cm^{-2})	Módulo de Impedância ($\Omega \text{ cm}^2$)
Bruta de Fusão	-0,236 V	$0,98\text{E-}7$	$2,94\text{E-}5$	67215
54 % Redução em Área	-0,194 V	$5,25\text{E-}7$	$1,42\text{E-}5$	119660
76 % Redução em Área	-0,320 V	$9,69\text{E-}7$	$2,92\text{E-}4$	82013
91 % Redução em Área	-0,434 V	$6,79\text{E-}7$	$4,15\text{E-}5$	32224
91 % Redução em Área, Recristalizada	-0,412 V	$6,72\text{E-}7$	$6,00\text{E-}5$	25296

Fonte: Arquivo pessoal. As densidades de corrente de corrosão foram calculadas por extrapolação da reta de Tafel catódica até o potencial de corrente nula ou através da densidade de corrente limite catódica.

Os dados da tabela 15 de densidade corrente de corrosão e de módulo de impedância também são conflitantes, sendo atribuídos também aos baixos valores de corrente, e a grande perturbação da interface no ensaio potenciodinâmico. Portanto tomou-se o módulo de impedância como medida mais confiável.

Para as amostras solidificadas convencionalmente e ensaiadas em solução de Na_2SO_4 (meio menos agressivo) observa-se um aumento do módulo de impedância da amostra bruta de fusão para a amostra reduzida 54 % em área por forjamento rotativo. Esse aumento da resistência à corrosão entre as amostras bruta de fusão e 54 % RA é difícil de explicar porque diversos fatores estão envolvidos simultaneamente: (i) deformação plástica cujo efeito seria a diminuição da resistência à corrosão devido ao aumento das tensões internas; (ii) diminuição da quantidade de contornos que conduziria ao aumento da resistência à corrosão; e (iii) mudança de orientação (111) para orientação aleatória dos grãos com o efeito da diminuição da resistência à corrosão. A diminuição posterior da resistência à corrosão (módulo de impedância menor) com maiores reduções em área por forjamento rotativo a frio é explicável com o aumento das tensões internas e o aparecimento da orientação preferencial dos planos menos densos (220).

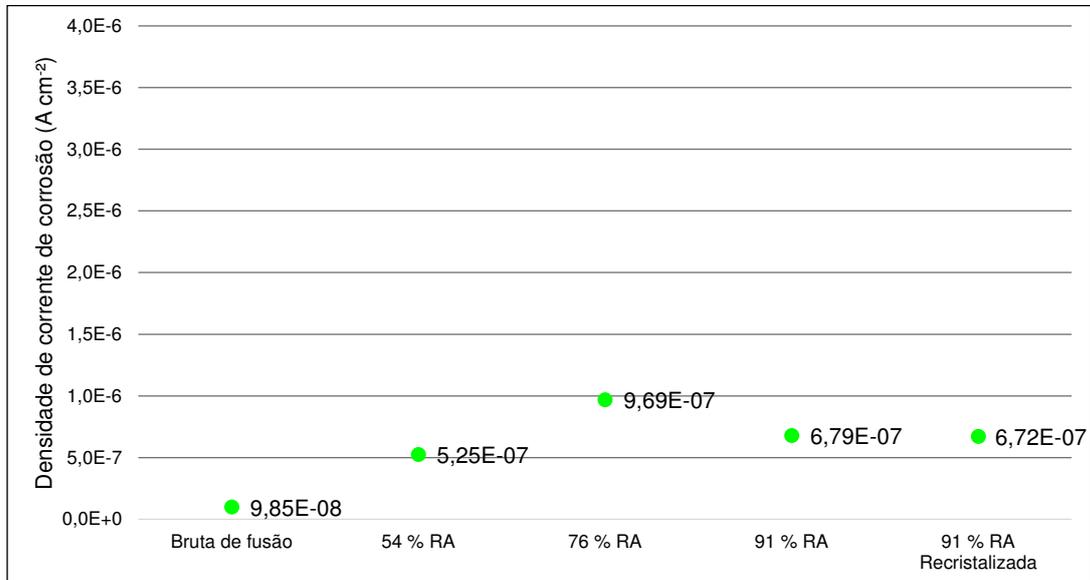
A amostra reduzida 91 % em área por forjamento rotativo a frio e recristalizada não apresentou um aumento no módulo de impedância como em solução de NaCl. Entretanto, este resultado pode ser explicado com a ajuda da observação microestrutural da amostra recristalizada, figura 35, onde é evidenciado que a recristalização gerou uma microestrutura refinada, com uma grande quantidade de grãos recristalizados pequenos, portanto com uma grande quantidade de contornos de grão nesta amostra.

Podemos então propor uma possível explicação para este comportamento eletroquímico nestas ligas: existe uma competição durante o processo de recristalização. Se por um lado o tratamento térmico de recristalização alivia tensões e destrói planos cristalográficos menos densos, levando a um aumento da resistência à corrosão, por outro lado, a recristalização gera novos grãos, e, conseqüentemente aumentando a quantidade de contornos de grãos, o que é prejudicial para a resistência à corrosão. Quando o meio é menos agressivo, como é em solução de Na_2SO_4 , o ataque é mais provável de ocorrer nos contornos de grão do que no núcleo do grão, tanto pelo fato do contorno ser mais propenso à reações químicas, como pela presença da mistura eutética de $\text{Al}_2\text{Cu}-\alpha\text{Al}$ mais nobre segregada nos contornos. Assim, a quantidade de contornos de grão neste meio possui uma grande influência no comportamento à corrosão, e, como a amostra recristalizada possui uma quantidade maior de contornos de grão, sua resistência à corrosão é menor do que as outras.

Já em solução de NaCl o ataque é mais severo e, aparentemente, o ataque localizado no contorno de grão é menos influente (levando a crer que o ataque ocorre também com mais facilidade fora da região dos contornos de grão nesse meio), e os fatores alívio de tensões internas e planos cristalográficos preferenciais destruídos pelo tratamento térmico é mais

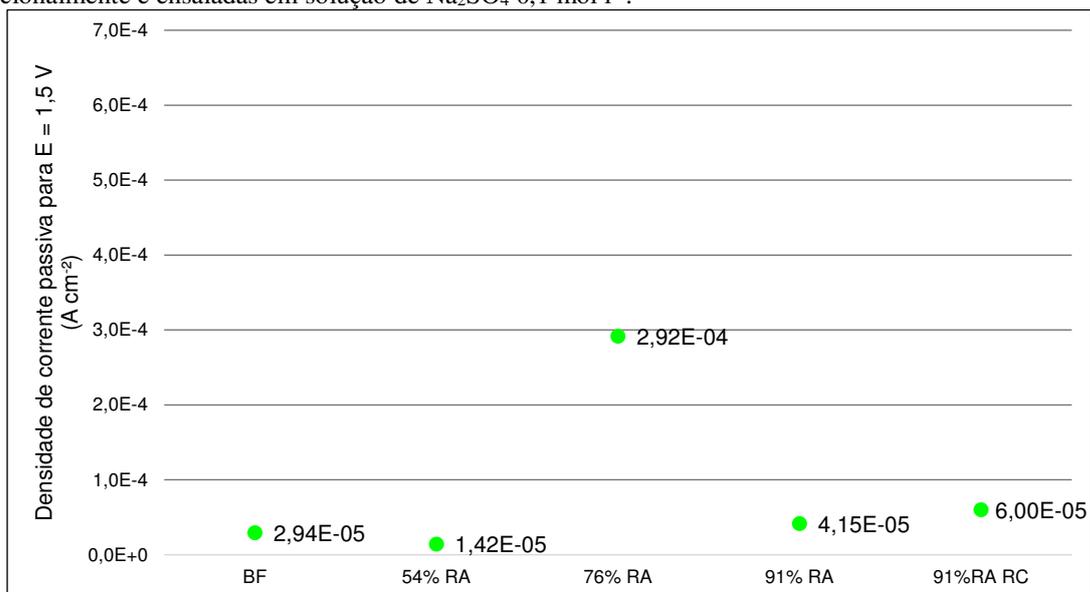
importante do que a quantidade de contornos de grão na amostra. Tal explicação fazem todos os resultados estar em concordância.

Figura 75 - Densidade de corrente de corrosão para a liga Al-4,5 % p. Cu em solução de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ solidificada convencionalmente.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 76 – Densidade de corrente passiva para $E = 1,5 \text{ V}$ para as amostras solidificadas convencionalmente e ensaiadas em solução de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol l}^{-1}$.

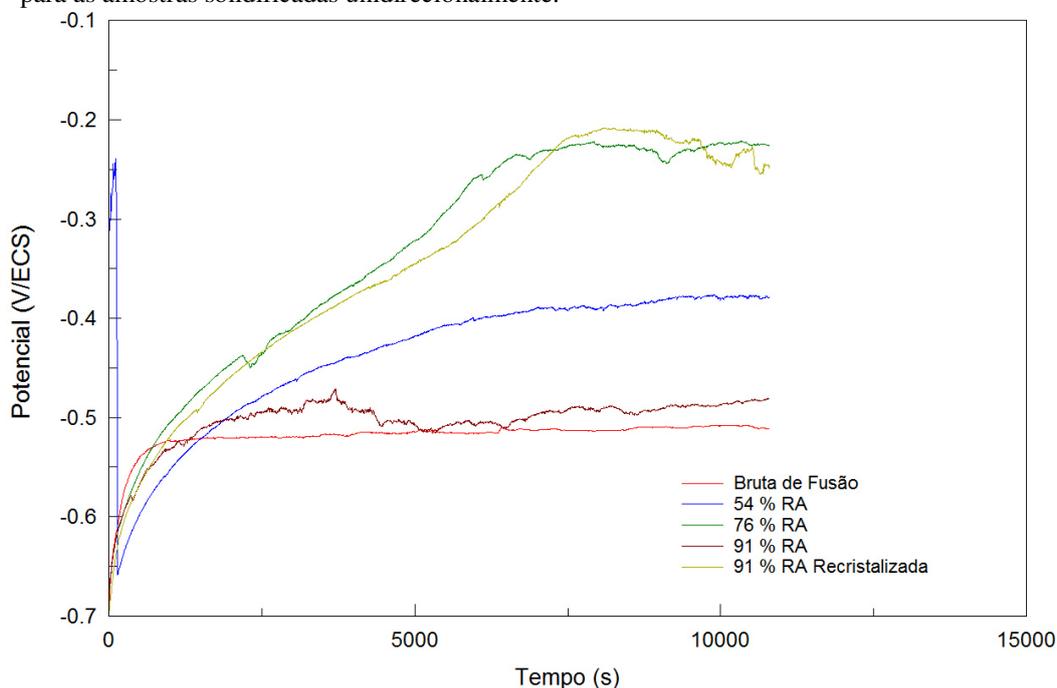


Fonte: Arquivo pessoal.

- Amostras solidificadas unidirecionalmente: as figuras 77, 78 e 79 correspondem aos gráficos dos ensaios realizados para as amostras obtidas por solidificação unidirecional vertical ascendente em solução de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol l}^{-1}$.

Observa-se aqui, como também nas amostras solidificadas convencionalmente, que as curvas de potencial de circuito aberto, figura 77, revelam um comportamento de formação e crescimento de camada protetiva. Já neste caso, as amostras reduzidas por forjamento rotativo a frio *swage* 76 % em área e 91 % em área seguido de tratamento térmico (recristalizada), são as amostras mais nobres. Observa-se que, de fato, ocorre uma diferença grande no comportamento em circuito aberto da liga com a mudança do tipo de solidificação. Com a solidificação convencional, a amostra bruta de fusão e a reduzida 54 % eram as mais nobres. Não foi encontrada explicação para este comportamento diferente. Ainda, observa-se que neste meio, as amostras possuem uma diferença grande nos potenciais finais com os valores das amostras obtidas por fusão convencionais (tabela 15).

Figura 77 - Gráfico comparativo dos ensaios de potencial de circuito aberto em solução de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ para as amostras solidificadas unidirecionalmente.

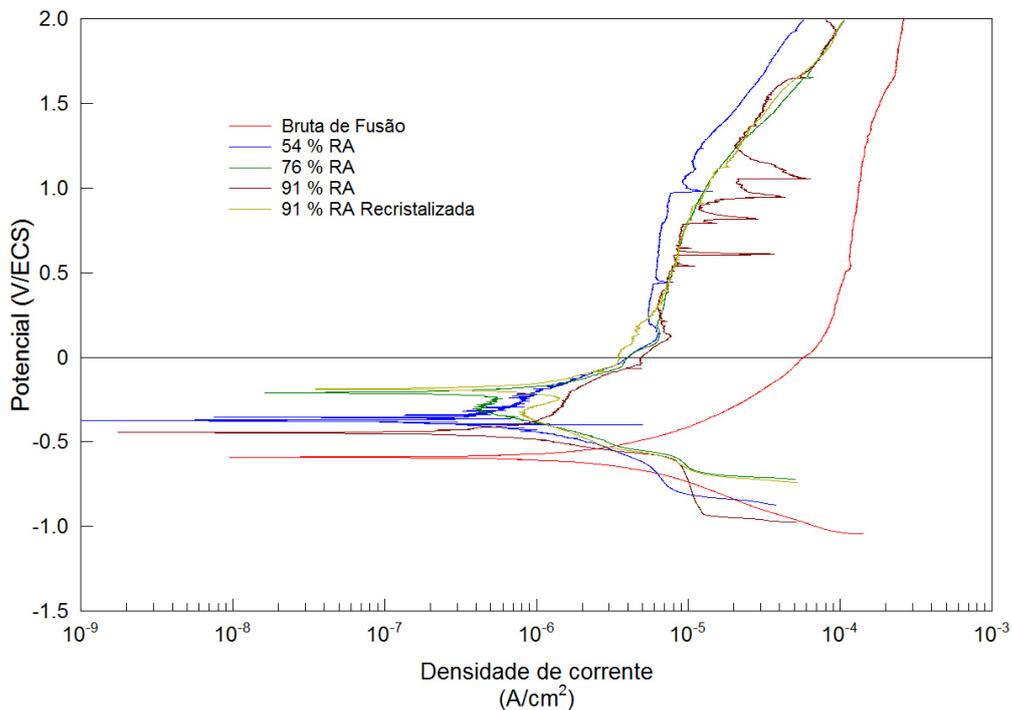


Fonte: Arquivo pessoal.

A figura 78 mostra os resultados das curvas de polarização potenciodinâmicas para as amostras solidificadas unidirecionalmente ensaiadas em solução de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol l}^{-1}$. Observa-se que os valores de potenciais de corrosão são muito mais positivos que as similares medidas em solução de NaCl (tabelas 14 e 16), o que confirma novamente a diferença de comportamento nos dois meios. Evidencia-se no gráfico que a amostra bruta de fusão se comportou de maneira diferente das outras, com potencial de corrente nula mais abaixo e com região de passivação apresentando maiores valores de corrente. A figura 81 é

o gráfico da corrente de passivação para um potencial de 1,5 V para as amostras solidificadas unidirecionalmente neste meio. Observa-se valores da ordem de 10^{-5} A cm^{-2} em todos os casos, exceto para a amostra bruta de fusão onde o valor está em torno de 10^{-4} A cm^{-2} , podendo ser atribuído este resultado a um provável filme óxido menos estável. Observa-se também a quebra da camada passivadora e repassivação acontecendo na amostra com 91 % de redução em área na região passiva, o que revela que nessa amostra o filme formado é menos estável e mais susceptível à corrosão localizada. É observado o mesmo comportamento, com menos intensidade, na amostra com 54 % de redução em área.

Figura 78 - Gráfico comparativo dos ensaios potenciodinâmicos em solução de Na_2SO_4 0,1 mol l^{-1} para as amostras solidificadas unidirecionalmente.



Fonte: Arquivo pessoal.

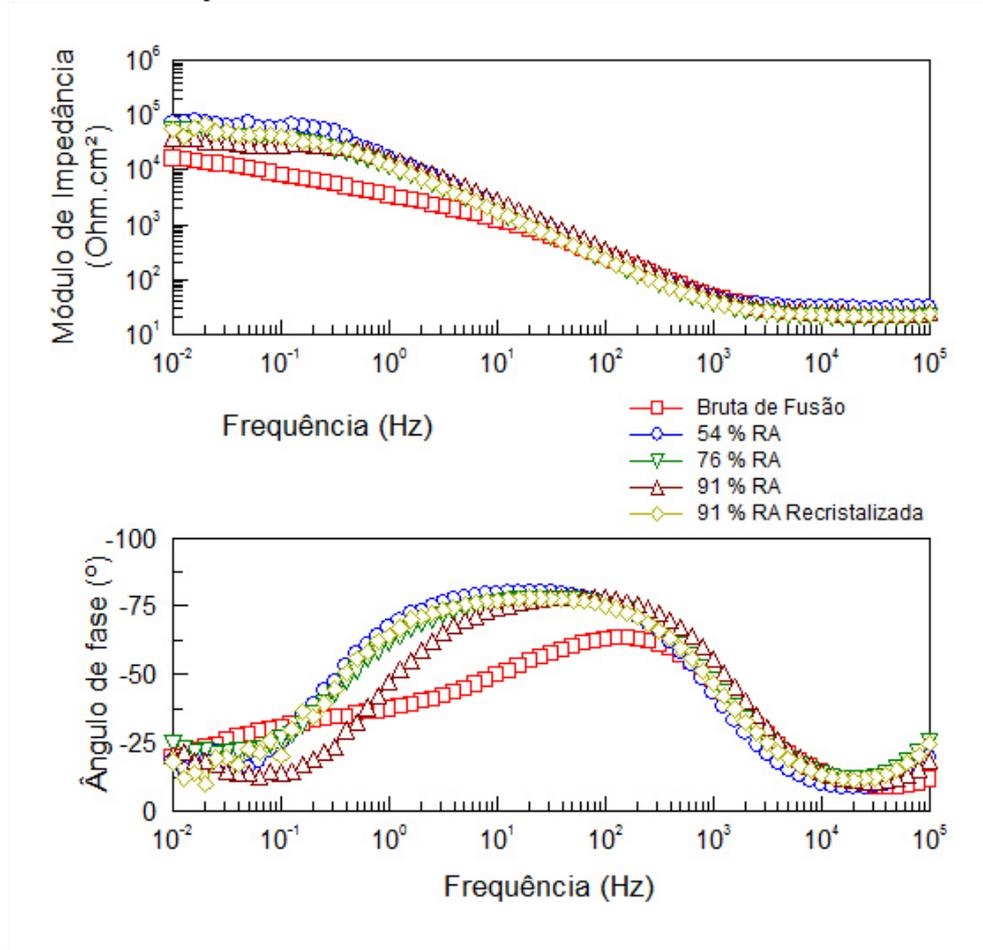
A figura 81 é o gráfico da corrente de passivação para um potencial de 1,5 V para as amostras solidificadas unidirecionalmente neste meio. Observa-se valores da ordem de 10^{-5} A cm^{-2} em todos os casos, exceto para a amostra bruta de fusão onde o valor está em torno de 10^{-4} A cm^{-2} , podendo ser atribuído este resultado a um provável filme óxido menos estável.

Aparece na tabela 16 também certo conflito entre os resultados de densidade de corrente de corrosão e de módulo de impedância. Como exemplo, a amostras RA 91 % que dá menor densidade de corrente de corrosão deveria apresentar maior módulo de impedância, o que não é o caso. Por esta razão, será analisado apenas os dados de impedância.

Na tabela 16 observa-se que a amostra solidificada unidirecionalmente é menos resistente à corrosão do que as amostras que sofreram reduções em área por forjamento rotativo a frio *swage*. O diagrama de Bode (figura 79) sugere de fato um mecanismo eletroquímico de corrosão diferente dos outros neste meio, também observado para os ensaios em cloreto de sódio.

Ainda na tabela 16 observa-se que as amostras com redução em área por forjamento rotativo a frio sofreram uma redução no módulo de impedância com o aumento da redução em área. Tal resultado é similar em solução de NaCl para as mesmas amostras solidificadas, sendo este comportamento atribuído às tensões internas geradas assim como a orientação preferencial dos grãos nos planos cristalinos menos densos (200) e (220). A amostra 91 % RA recristalizada apresentou um módulo de impedância mais alto do que a amostra reduzida 91 % em área sem ter sido tratada termicamente. Isto ocorreu provavelmente devido ao fato da amostra recristalizada ter passado pelo tratamento térmico que aliviou as tensões internas e destruiu a orientação cristalográfica preferencial (220) presente menos densa para uma orientação aleatória de grãos. O módulo de impedância maior por parte da amostra obtida por fusão unidirecional ($55168 \Omega \text{ cm}^2$) comparado à amostra obtida por fusão convencional (91 % RA recristalizada, $25296 \Omega \text{ cm}^2$) em solução de Na_2SO_4 pode ser explicado também pelo fato da microestrutura solidificada unidirecionalmente e recristalizada possuir tamanho de grãos recristalizados maiores, possuindo então menos quantidade de contornos de grãos, o que explica este comportamento diferente da amostra solidificada convencionalmente e recristalizada.

Figura 79 - Gráfico comparativo do diagrama de Bode para os ensaios de impedância eletroquímica em solução de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ para as amostras solidificadas unidirecionalmente.



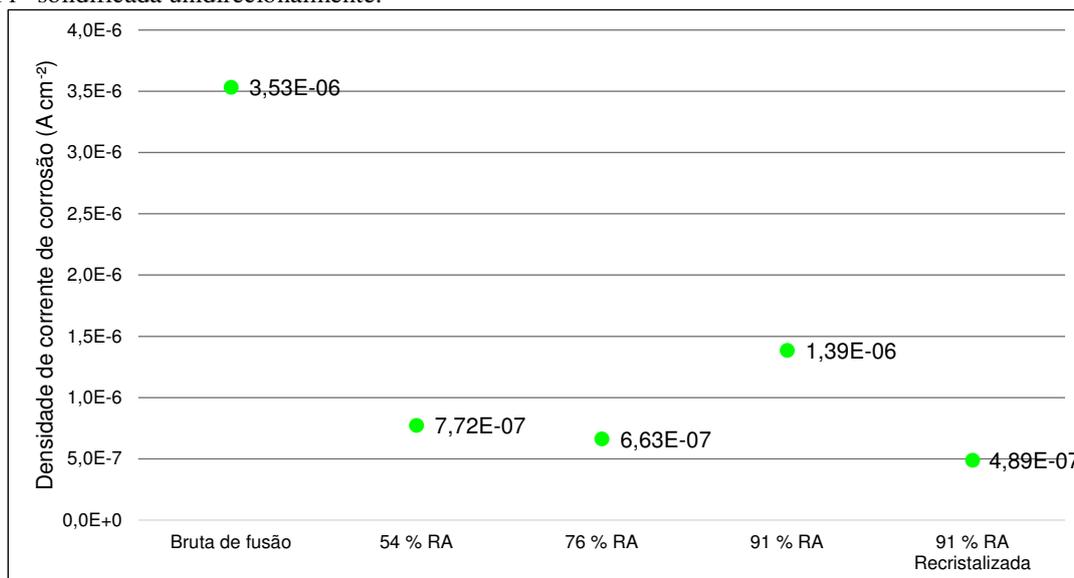
Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 16 - Valores de potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão, densidade de corrente passiva e módulo de impedância a baixa frequência (0,01 Hz) para as amostras solidificadas unidirecionalmente ensaiadas em solução de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol l}^{-1}$.

Amostra	Potencial de corrosão (V versus ECS)	Densidade de corrente de corrosão (A cm^{-2})	Densidade de corrente passiva a 1,5 V (A cm^{-2})	Módulo de Impedância ($\Omega \text{ cm}^2$)
Bruta de Fusão	-0,511 V	$35,3\text{E-}7$	$18,2\text{E-}5$	16149
54 % Redução em Área	-0,380 V	$7,72\text{E-}7$	$2,10\text{E-}5$	71547
76 % Redução em Área	-0,227 V	$6,63\text{E-}7$	$2,36\text{E-}5$	52859
91 % Redução em Área	-0,481 V	$1,39\text{E-}7$	$3,18\text{E-}5$	38914
91 % Redução em Área, Recristalizada	-0,246 V	$4,89\text{E-}7$	$3,52\text{E-}5$	55168

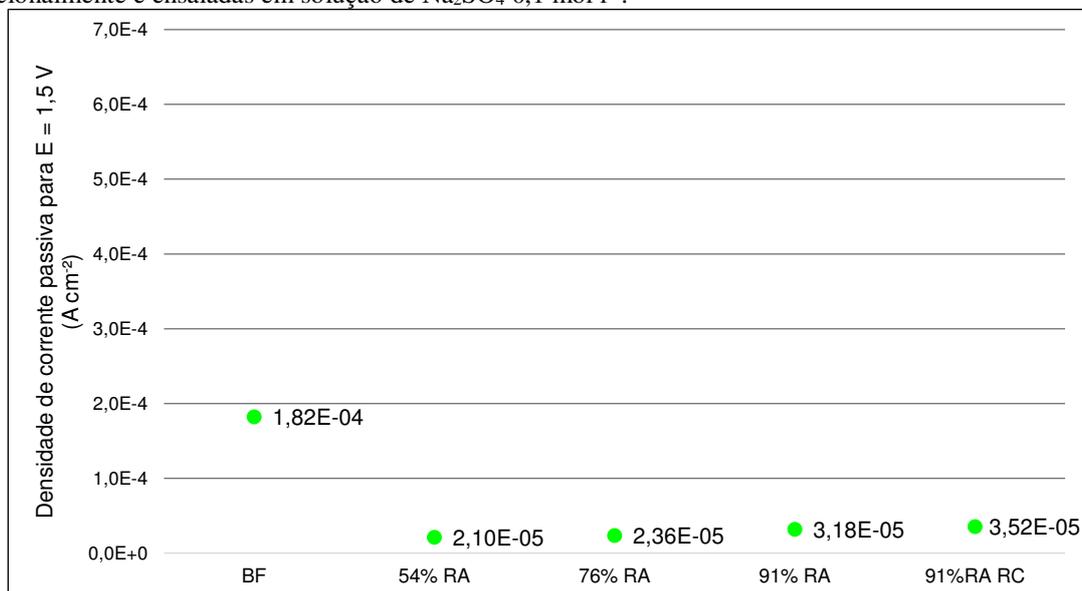
Fonte: Arquivo pessoal. As densidades de corrente de corrosão foram calculadas por extrapolação da reta de Tafel catódica até o potencial de corrente nula ou através da densidade de corrente limite catódica.

Figura 80 - Densidade de corrente de corrosão para a liga Al-4,5 % p. Cu em solução de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ solidificada unidirecionalmente.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 81 - Densidade de corrente passiva para $E = 1,5 \text{ V}$ para as amostras solidificadas unidirecionalmente e ensaiadas em solução de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol l}^{-1}$.



Fonte: Arquivo pessoal.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram analisados os efeitos do processo de solidificação (convencional e unidirecional vertical ascendente), da deformação por forjamento rotativo e da recristalização da liga Al-4,5 % p. Cu sobre a microestrutura, a orientação cristalina e o comportamento eletroquímico em soluções de NaCl e Na₂SO₄.

- A liga obtida por fusão convencional apresenta grãos equiaxiais com precipitados constituídos do eutético Al₂Cu- α Al presentes nos contornos de grãos. As reduções por forjamento rotativo a frio 54 %, 76 % e 91 % provoca um alongamento dos grãos na direção da deformação, e segregação do eutético. O tratamento térmico da liga deformada 91 % a 350 °C conduz à recristalização criando grãos equiaxiais.
- A liga obtida por fusão unidirecional apresenta grãos alongados cujo comprimento aumenta com a deformação plástica. Ocorre também segregação do constituinte eutético. O tratamento térmico também conduz à recristalização, no entanto, produzindo grãos equiaxiais maiores do que o tamanho dos grãos da liga recristalizada obtida por fusão convencional.
- A amostra solidificada convencionalmente bruta de fusão apresenta uma orientação cristalográfica preferencial (111) que desaparece com a deformação, levando à ausência de orientação preferencial com a deformação de 54 % e posteriormente ao aparecimento da orientação (220), plano menos denso. A microestrutura recristalizada possui um difratograma próximo do teórico em intensidades, ou seja, difratograma de um material com orientação de grãos aleatória.
- Para as amostras solidificadas unidirecionalmente, a amostra bruta de fusão possui apenas a orientação (200). Com a deformação plástica aparece um novo plano preferencial (220), também de baixa densidade planar. A amostra recristalizada apresentou difratograma próximo do teórico.
- Os potenciais de corrosão medidos em solução de NaCl 0,6 M para todas as amostras são mais negativos do que os valores medidos em solução de Na₂SO₄ 0,1 M, revelando um comportamento ativo e passivo, respectivamente. A velocidade de corrosão é maior em solução de NaCl quando comparada àquela em solução de Na₂SO₄ para todas as amostras.

- O aumento da redução por deformação plástica conduz de uma forma geral a uma diminuição da resistência à corrosão da liga, o que foi atribuído ao aumento das tensões internas induzidas pela deformação e o aparecimento das orientações preferenciais de menor densidade planar, como (200) e (220).
- As amostras recristalizadas apresentaram um aumento da resistência à corrosão, exceto a amostra obtida por fusão convencional reduzida 91 % em solução de Na_2SO_4 . Tal aumento da resistência à corrosão é atribuído ao alívio de tensões internas e desaparecimento da orientação preferencial menos densa (220). A diminuição da resistência à corrosão observada em solução de Na_2SO_4 para a amostra convencional 91 % tratada termicamente é atribuída à grande quantidade de contornos de grãos gerados na recristalização.
- A amostra obtida por fusão unidirecional bruta de fusão mostra um comportamento eletroquímico diferente das outras amostras.

REFERÊNCIAS

ABDULSTAAR, M. et al. Corrosion behaviour of Al 1050 severely deformed by rotary swaging. **Materials & Design**, v. 57, p. 325-329, May 2014. ISSN 0261-3069.

ABDULSTAAR, M. A. et al. Fatigue behaviour of commercially pure aluminium processed by rotary swaging. **Journal of Materials Science**, v. 49, n. 3, p. 1138-1143, Feb 2014. ISSN 0022-2461. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000328261200019 >. Acesso em: 02 fev. 2015

BABOIAN, R. **Corrosion tests and standards application and interpretation**. ASTM manual series MNL 20. West Conshohocken, PA: ASTM International. 2005.

BARLAT, F.; LIU, J.; WEILAND, H. On precipitate-induced anisotropy modeling in binary Al-Cu alloys. **Aluminium Alloys: Their Physical and Mechanical Properties, Pts 1-3**, v. 217, p. 635-640, 1996. ISSN 0255-5476. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1996BG37W00095 >. Acesso em: 02 fev. 2015

BRESCIANI FILHO, E. et al. **Conformação plástica dos metais**. 6. ed. São Paulo: ed. dig., 2011. 258 p.

CAHN, R. W.; HAASEN, P.; KRAMER, E. J. **Materials science and technology: a comprehensive treatment**. 1st edition. Weinheim, Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2005. 780p.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 817p.

CANTOR, B.; O'REILLY, K. **Solidification and casting**. 1^a Ed. London, UK: Institute of Physics Publishing, 2003. 428p.

DE BRIBEAN GUERRA, A. P. et al. Microstructure of a recycled AA7050 alloy processed by spray forming followed by hot extrusion and rotary swaging. **Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik**, v. 45, n. 7, p. 568-573, Jul 2014. ISSN 0933-5137. Acesso em: 02 fev. 2015

DONG, H. B.; LEE, P. D. Simulation of the columnar-to-equiaxed transition in directionally solidified Al-Cu alloys. **Acta Materialia**, v. 53, n. 3, p. 659-668, Feb 2005. ISSN 1359-6454. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000226711600011 >. Acesso em: 02 fev. 2015

ENGLER, O.; KONG, X. W.; LUCKE, K. Development of microstructure and texture during rolling of single-phase and two-phase cube-oriented Al-Cu single crystals. **Scripta Materialia**, v. 41, n. 5, p. 493-503, Aug 1999. ISSN 1359-6462. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000082065500007 >. Acesso em: 02 fev. 2015

_____. Influence of precipitates on the microstructure and texture during the rolling of Al-Cu and Al-Mn single crystals with rolling texture orientations. **Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties**, v. 81, n. 3, p. 543-570, Mar 2001. ISSN 0141-8610. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000167679400002 >. Acesso em: 02 fev. 2015

ESKIN, D. et al. Experimental study of structure formation in binary Al-Cu alloys at different cooling rates. **Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, v. 405, n. 1-2, p. 1-10, Sep 2005. ISSN 0921-5093. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000232298800001 >. Acesso em: 02 fev. 2015

FONTANA, M. G. **Corrosion engineering**. 3. ed. Singapore: McGraw-Hill, 1987.

GALVELE, J. R.; DEMICHEL, S.M. MECHANISM OF INTERGRANULAR CORROSION OF AL-CU ALLOYS. **Corrosion Science**, v. 10, n. 11, p. 795-&, 1970 1970. ISSN 0010-938X. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1970H659200003 >. Acesso em: 02 fev. 2015

GARCIA, A. **Solidificação: fundamentos e aplicações**. 2. ed. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2007. 399 p.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6. edição. Rio de Janeiro: LTC, 2011. 360p.

GRANGE, G. et al. Evolution of characteristic pattern parameters in directional solidification of thin samples of a dilute al-cu alloy. **Journal of Crystal Growth**, v. 151, n. 1-2, p. 192-199, May 1995. ISSN 0022-0248. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1995RD98700027 >. Acesso em: 02 fev. 2015

HAENDEL, M.; NICKEL, D.; LAMPKE, T. Effect of different grain sizes and textures on the corrosion behaviour of aluminum alloy AA6082. **Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik**, v. 42, n. 7, p. 606-611, Jul 2011. ISSN 0933-5137. Acesso em: 02 fev. 2015

KNIGHT, S. P. et al. Understanding the directional dependence of intergranular corrosion in aluminium alloys. **Materials Science Forums**, v. 654-656, p. 946-949, Jul 2010. Acesso em: 02 fev. 2015

KORB, L. J.; OLSON, D. L. **ASM Handbook: corrosion**. 4. ed. United States of America: ASM International, 1992.

LOTGERING, F. K. Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structures .1. **Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry**, v. 9, n. 2, p. 113-&, 1959. ISSN 0022-1902. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1959WR32800003 >. Acesso em: 02 fev. 2015

MACASKILL, I. A. et al. Effects of cold and hot densification on the mechanical properties of a 7XXX series powder metallurgy alloy. **Powder Metallurgy**, v. 52, n. 4, p. 304-310, Dec 2009. ISSN 0032-5899.

MANN, R. E. D. et al. Hot deformation of an Al-Cu-Mg powder metallurgy alloy. **Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, v. 528, n. 16-17, p. 5476-5483, Jun 25 2011. ISSN 0921-5093.

MATOS, R. A. G. **Estudo comparativo da recristalização da liga Al-4.5Cu após forjamento rotativo, obtida por solidificação convencional e unidirecional**. 104 p. (Dissertação de Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá. 2014.

MURRAY, J. L. et al. **ASM Handbook: alloy phase diagram**. United States of America: ASM International, 1992. 1741 p.

NOOR, E. A. Comparative analysis for the corrosion susceptibility of Cu, Al, Al-Cu and C-steel in soil solution. **Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion**, v. 62, n. 8, p. 786-795, Aug 2011. ISSN 0947-5117. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000294324400008 >. Acesso em: 02 fev. 2015

OLIVEIRA, V. et al. Protective effect of plasma-assisted PVD deposited coatings on Ti-6Al-4V alloy in NaCl solutions. **Materials & Design**, v. 88, p. 1334-1341, Dec 2015. ISSN 0264-1275. Acesso em: 02 fev. 2015

OSORIO, W. R. et al. The role of Cu-based intermetallics on the pitting corrosion behavior of Sn-Cu, Ti-Cu and Al-Cu alloys. **Electrochimica Acta**, v. 77, p. 189-197, Aug 30 2012. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000307131300028 >. Acesso em: 02 fev. 2015

_____. Corrosion behavior of hypoeutectic Al-Cu alloys in H₂SO₄ and NaCl solutions. **Acta Metallurgica Sinica-English Letters**, v. 22, n. 4, p. 241-246, Aug 2009. ISSN 1006-7191. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000207939100001 >. Acesso em: 02 fev. 2015

_____. The roles of macro segregation and of dendritic array spacings on the electrochemical behavior of an Al-4.5 wt.% Cu alloy. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 9, p. 3265-3273, Feb 2007. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000244585200042 >. Acesso em: 02 fev. 2015

PADILHA, A. F.; SICILIANO JUNIOR, F. **Encruamento, recristalização, crescimento de grão e textura**. 3. ed. São Paulo: ABM - Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2005. 232p.

POLMEAR, I. J.; JOHN, D. S. **Light alloys: from traditional alloys to nanocrystals**. 4. ed. Butterworth-Heinemann, 2005. 416p.

ROBIN, A.; SANTANA MARTINEZ, G. A.; SUZUKI, P. A. Effect of cold-working process on corrosion behavior of copper. **Materials & Design**, v. 34, p. 319-324, Feb 2012. ISSN 0261-3069. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000298120300042 >. Acesso em: 02 fev. 2015

SARKIS, A. M. et al. Woodgrain defect on tinned steel Flandres foil. **Materials Characterization**, v. 62, n. 6, p. 621-625, Jun 2011. ISSN 1044-5803. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000292358100010 >. Acesso em: 02 fev. 2015

SOUZA, K. A. D. **Estudo do comportamento eletroquímico do titânio, do tântalo e ligas Ti-Ta em soluções de ácido sulfúrico**. 84p. (Mestrado). Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena - SP - Brasil. 2003

VARGEL, C. **Corrosion of Aluminium**. Paris: Elsevier, 2004. 601 p.

WANG, C. Y.; BECKERMANN, C. Equiaxed dendritic solidification with convection .1. Multiscale/multiphase modeling. **Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 27, n. 9, p. 2754-2764, Sep 1996. ISSN 1073-5623. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1996VH38600036 >. Acesso em: 02 fev. 2015

XIE, F. Y. et al. Microstructure and microsegregation in Al-rich Al-Cu-Mg alloys. **Acta Materialia**, v. 47, n. 2, p. 489-500, Jan 1999. ISSN 1359-6454. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000078476800012 >. Acesso em: 02 fev. 2015