

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA - UNB
FACULDADE UNB GAMA – FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INTEGRIDADE DE
MATERIAIS DA ENGENHARIA**

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM FUNÇÃO DA
MICROESTRUTURA BRUTA DE FUSÃO DE LIGA DILUÍDA DE
ALUMÍNIO-NÍOBIO**

PAUL ANDRE

ORIENTADOR: Dr. DANIEL MONTEIRO ROSA

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM INTEGRIDADE DE
MATERIAIS DA ENGENHARIA**

**PUBLICAÇÃO: FGA.DM – 068A/2018
BRASÍLIA/DF: AGOSTO/2018**



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE UnB GAMA-FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INTEGRIDADE DE
MATERIAIS DA ENGENHARIA**

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM FUNÇÃO
DA MICROESTRUTURA BRUTA DE FUSÃO DE LIGA
DILUÍDA DE ALUMÍNIO-NÍOBIO**

PAUL ANDRE

ORIENTADOR: Dr. DANIEL MONTEIRO ROSA

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM INTEGRIDADE DE
MATERIAIS DA ENGENHARIA**

PUBLICAÇÃO: FGA.DM – 068A/2018

BRASÍLIA/DF: AGOSTO/2018

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DO GAMA / FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INTEGRIDADE DE
MATERIAIS DA ENGENHARIA**

**"AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM FUNÇÃO DA
MICROESTRUTURA BRUTA DE FUSÃO DE LIGA DILUÍDA DE
ALUMÍNIO-NIÓBIO"**

PAUL ANDRE

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM INTEGRIDADE DE MATERIAIS DA ENGENHARIA DA FACULDADE DO GAMA E
FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
INTEGRIDADE DE MATERIAIS DA ENGENHARIA.**

APROVADA POR:



Prof. Dr. Daniel Monteiro Rosa; FT / UnB

(Orientador)



Prof. Dr. Emmanuel Pacheco Rocha Lima; FGA / UnB

(Membro Externo)



Profa. Dra. Palloma Vieira Muterlle; FT / UnB

(Membro Interno)

Brasília / DF, 24 de agosto de 2018

FICHA CATALOGRÁFICA

PAUL ANDRE

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO COM BASE NA MICROESTRUTURA BRUTA DE FUSÃO DE LIGA DILUÍDA DE ALUMÍNIO-NIÓBIO, [Distrito Federal] 2018. N°.p. 210 x 297 mm (FGA/FT/UnB, Mestre, Integridade de Materiais da Engenharia, 2018).
Dissertação de Mestrado - Universidade de Brasília. Faculdade UnB Gama. Programa de Pós-Graduação em Integridade de Materiais da Engenharia.

1. CORROSÃO METÁLICA

2. MICROESTRUTURA

3. RESISTÊNCIA A CORROSÃO

4. TECNICAS ELECTROQUIMICAS

I. FGA/FT/UnB

II. Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ANDRE P. (2018). AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM FUNÇÃO DA MICROESTRUTURA BRUTA DE FUSÃO DE LIGA DILUÍDA DE ALUMÍNIO-NIÓBIO. Dissertação de Mestrado em Integridade de Materiais do Programa de Pós-Graduação Integridade da Engenharia, Publicação N° 068A/2018, Faculdade UnB Gama/FT/Universidade de Brasília, DF, n°.p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: PAUL ANDRE

TÍTULO: AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM FUNÇÃO DA MICROESTRUTURA BRUTA DE FUSÃO DE LIGA DILUÍDA DE ALUMÍNIO-NIÓBIO.

GRAU: Mestre

ANO: 2018

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem a autorização por escrito do autor.

PAUL ANDRE

QUADRA 303, CONJUNTO 04, CASA 22, RECANTO DAS EMAS.

CEP 72620404... Brasília, DF – Brasil.

E-mail.paul.ingciv@hotmail.com

AGRADECIMENTOS

A Deus, o que seria de mim sem a fé que tenho nele. A minha Esposa Neldarine Isaac Andre, meus filhos amados Abigaíl Isaac André e Manassés Isaac André, a todos meus amigos de trabalho que, com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida. Ao meu professor orientador Dr. Daniel Monteiro Rosa, pela dedicação, apoio, incentivo, convívio, paciência e compreensão, na realização desse projeto de vida. Ao Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato, do Departamento de Física e Química da UNESP pelo seu apoio. Ao Abraão Viveiro e sua esposa Monica pelo apoio em diversos sentidos, ao Valdemar pelo apoio a preparação das amostras, ao Adevaldo Pedroso da Silva e sua esposa Elenilde pelo apoio na minha permanência em Brasília. Aos meus amigos conquistados ao longo dessa trajetória, aos amigos da oficina e aos amigos do grupo de solidificação, o meu muito obrigado.

RESUMO

Entre os metais de maior consumo anual, o alumínio é o mais importante dos metais não ferrosos. A variedade de uso do alumínio está relacionada com suas características físico-químicas, com destaque para seu baixo peso específico, comparado com outros metais de grande consumo, resistência à corrosão e alta condutibilidade elétrica/térmica. Nesta pesquisa estudou-se o comportamento eletroquímico do alumínio, nióbio e suas ligas alumínio-nióbio a 0,8 e 1,2% em massa, em solução aquosa de 3,5% NaCl em água destilada, usando as técnicas de impedância eletroquímica, polarização linear e o potencial de circuito aberto. Os resultados das técnicas eletroquímicas mostraram que a presença de nióbio provoca uma mudança significativa nos valores do potencial de corrosão das ligas. Observou-se uma melhor resistência a corrosão nas regiões com estruturas dendríticas mais refinadas do que nas regiões com estruturas dendríticas grosseiras, o que mostra que uma estrutura mais fina apresenta uma melhor resistência à corrosão sob o ataque da solução usada. Os diagramas de impedância eletroquímica e de polarização linear mostraram também que o material se comporta da mesma forma quando foi atacado, no entanto apresenta um deslocamento de potencial de corrosão para o mais positivo para as regiões com estruturas dendríticas mais refinadas e apresentam maior densidade de corrente nas regiões com estruturas mais grosseiras com uma diferença média de 30%.

Palavras-chave: Alumínio, nióbio, ligas Al-Nb, técnicas eletroquímicas.

RESUMÉ

Parmi les métaux de plus grande consommation annuelle, l'aluminium est le plus important des métaux non ferreux. Une variété d'aluminium utilisé est liée à ses caractéristiques physiques et chimiques, notamment sa faible poids spécifique par rapport à d'autres grands consommateurs de métaux, de la résistance à la corrosion et une haute conductivité électrique/thermique. Dans cette étude, nous avons étudié le comportement électrochimique de l'aluminium, le niobium et leurs alliages, aluminium-niobium à 0,8 e 1,2% en poids dans une solution aqueuse de NaCl à 3,5% dans de l'eau distillée, en utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique, la polarisation linéaire e le potentiel de circuit ouvert. Les résultats des techniques électrochimiques ont montré que la présence de niobium entraîne de modification significative des valeurs de potentiel de corrosion des alliages. Il y avait un comportement noble dans des régions avec des structures plus fines qu'avec les structures grossières, ce qui montre que la structure présente une meilleure résistance à corrosion dans les régions plus fines à l'attaque corrosive de la solution utilisée. Les diagrammes de Bode et de Bode-phase montrent que l'aluminium se comporte de la même manière que les alliages, ce qui est complètement différent pour le niobium. Les diagrammes d'impédance électrochimique et la polarisation linéaire ont également montré que le matériau se comporte de la même manière dans toutes les positions lorsqu'il est attaqué, mais a un changement de potentiel de corrosion plus favorable pour les régions avec des structures plus fines et montrent une densité de courant plus élevée dans régions avec des structures plus grossières avec une différence d'environ 30%.

Mots-clés: Aluminium, niobium, alliages Al-Nb, techniques électrochimiques.

ABSTRACT

Among the metals with the highest annual consumption, aluminum is the most important of non-ferrous metals. The variety of aluminum use is related to its physico-chemical characteristics, especially its low specific gravity, compared to other metals of great consumption, resistance to corrosion and high electrical / thermal conductivity. In this study, the electrochemical behavior of aluminum, niobium and its aluminum-niobium alloys at 0.8 and 1.2% by mass in aqueous solution of 3.5% NaCl in distilled water was studied using electrochemical impedance techniques, linear polarization and the open circuit potential. The results of the electrochemical techniques showed that the presence of niobium causes a significant change in the values of the corrosion potential of the alloys. A better corrosion resistance was observed in regions with more refined dendritic structures than in regions with coarse dendritic structures, which shows that a thinner structure exhibits better corrosion resistance under attack of the solution used. The electrochemical and linear polarization impedance diagrams also showed that the material behaves in the same way when it was attacked, however it presents a displacement of corrosion potential to the most positive for regions with more refined dendritic structures and present higher current density in regions with coarser structures with an average difference of 30%.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ilustração do conceito da corrosão, Pannoni (2015).....	3
Figura 2: Curvas de desenvolvimento de corrosão para o ferro em perda de peso por ano, (Philibert, 1973).	5
Figura 3: Formas de corrosão (Pannoni (2015).	9
Figura 4: Corrosão por pitting (Gentil 1996).....	10
Figura 5: Corrosão intergranular, (Gentil 2003)	11
Figura 6: Reações eletroquímicas na interface metal-solução (Santos, 2012).....	13
Figura 7: Modelo proposto de dupla camada elétrica, (Bard e Faulkner, 2001).....	14
Figura 8: Pilha de corrosão eletroquímica (Schutze, 2000)	16
Figura 9: Diagrama de Ellingham, para muitos óxidos simples, onde os valores de ΔG^0 são expressos em quilo joules por mole de O_2 para normalizar a escala (Bard e Faulkner, 2001).	17
Figura 10: Diagramas potencial-pH, a 25°C, para os sistemas Cu-H O (a) e Fe-H O (b), (Pannoni, 2015).	19
Figura 11: Perfil de concentração para um processo de eléctrodo de difusão limitada: (a) reagente, (b) produto. δ é a espessura da camada de difusão, enquanto $C_{A,S}$ e $C_{A,b}$ são as concentrações da espécie A na superfície e na solução em massa, respectivamente (Sofiene, 2008).	21
Figura 12: Distribuição dos elementos da crosta terrestre, (EAA, 2011).....	24
Figura 13: Consumo de alumínio, (ABal, 2009).....	24
Figura 14: Estrutura cristalina do alumínio (Van Vlack, 2007).....	25
Figura 15: Diagrama de Pourbaix de alumínio em água pura a 25° C (Idrac, 2005).....	27
Figura 16: Efeito de elementos de liga sobre a resistência à corrosão e à fadiga das ligas de alumínio (Payan 2001), citado por (Stirbu, 2005).....	29
Figura 17: Evolução do potencial de corrosão de alumínio, em função do teor de elementos adicionados com as porcentagens atômicas de limites de solubilidade de elemento (Stirbu, 2005).....	31
Figura 18: Ganho de peso de ligas de nióbio expostas a 5 h no ar seco a 1000° C (Steinmetz, 1993). 33	
Figura 19: Representação esquemática das estruturas macroscópicas e microscópicas de um lingote fundido com transição colunar/equiaxial (Osório, 2004).	34
Figura 20: Indicação da região com super-resfriamento constitucional: (a) Perfil de acumulação de soluto à frente da interface sólido/líquido e (b) Perfil inverso de temperatura liquidus correspondente à região super-resfriada constitucionalmente, quando o perfil real de temperaturas no metal líquido por aquele indicado em TR2 (Garcia, 2001).	35
Figura 21: Esquema ilustrativo das frentes de solidificação para sistemas metálicos com dois ou mais componentes (Vistanka, 1988; Osório, 2004).....	36
Figura 22: Direções de crescimento esquemáticas: (a) morfologia celular, (b) morfologia de transição celular e dendrítica e (c) morfologia dendrítica, onde a direção de crescimento é definida por fatores cristalográficos (Flemings, 1974; Kurz & Fisher, 1992; Osório, 2004; Santos, 2012).	37
Figura 23: Ilustração do aspecto morfológico de crescimento dendrítico unidirecional (a) onde o crescimento dendrítico é multidirecional (b), em que (λ_1), (λ_2) e (λ_3) são, respectivamente, os espaçamentos primários, secundários e terciários (Osório, 2000; Boettinger et al., 2000).....	38
Figura 24: Ilustração esquemática de processos alternativos de engrossamento dos braços dendríticos secundários (Flemings et al., 1970; Garcia, 2001).....	40
Figura 25: Esquema ilustrativo da formação das regiões ricas em soluto no fenômeno do coalescimento dos ramos dendríticos secundários (Chien & Kattamis, 1970; Flemings, 1974; Garcia, 2001, Santos, 2015).....	41
Figura 26: Crescimento de óxido na superfície do alumínio (Hassel; Thesis, 1997; Stratman; Frankell, 2003, Luana 2012).	42
Figura 27: Formas de onda para um potencial aplicado e uma corrente resultante, (Princeton applied research, 2010).	48

Figura 28: Arranjo esquemático para medidas de impedância AC (Osório, 2004).	49
Figura 29: Exemplificação de representação Nyquist (esquerda) e Bode (direita) (Oliveira, 2012)	50
Figura 30: Circuito equivalente simples modelagem do metal / eletrólito eletrólitos (Ramdê e al, 2008)	52
Figura 31: Exemplo da interação metal solução equiparado a um circuito equivalente (Oliveira, 2012)	53
Figura 32: Esquema do circuito equivalente para modelar o comportamento complexo dos fenômenos que ocorrem na interface óxido/eletrólito quando se observam loops indutivos (Carbonini et al. 1997).	54
Figura 33: Polarização anódica e catódica de um eletrodo (Bardal, 2004.)	56
Figura 34: Curva de polarização anódica (i_a), catódica (i_c) e extrapolação das retas de Tafel para a determinação do valor da taxa de corrosão (i_{CORR}) (Wolyneq, 2003).....	56
Figura 35: Representações de resultados de impedância em diagrama de Nyquist (a), bode (b) e de polarização linear estudando a influência da microestrutura sobre a resistência a corrosão, (Brito, 2016).	59
Figura 36: Resultado do ensaio de a EIE e a polarização linear para avaliar a resistência de corrosão de liga Zn - 4%Al (Osório, 2005).	60
Figura 37: Resultados de testes de impedancia e polarização linear avaliando a influencia do espaçamento dendrítico secundário sobre a resistencia a corrosão de liga ZA27 (Santos 2005).....	62
Figura 38: Forno tipo mufla, fabricante Elektro Therm (SILVA, J. I. S. 2017).	64
Figura 39: Lingoteira após aplicação de cimento a base fibra cerâmica sílico-aluminosa (SILVA, J. I. S. 2017).	64
Figura 40: Posicionamento dos termopares no interior da lingoteira (SILVA, J. I. S. 2017).	65
Figura 41: Vertendo o metal líquido dentro da lingoteira (SILVA, J. I. S. 2017).	65
Figura 42: Detalhamento do corte do lingote para obtenção das amostras para análise micro estrutural e do corte das amostras para embutimento (resina) (SILVA, J. I. S. 2017).	66
Figura 43: Esquema representativo utilizado para quantificar os espaçamentos dendríticos primários em secao transversal da microestrutura para medicao de λ_1 da liga Al-0,8%Nb (SILVA, J. I. S. 2017).	67
Figura 44: Esquema representativo utilizado para quantificar os espaçamentos dendrítico secundários da microestrutura para medição de λ_2 da liga Al-0,8%Nb (SILVA, J. I. S. 2017).	67
Figura 45: Figura esquemática do seccionamento do CP	68
Figura 46: Fotografia de corpos de provas em processo de embutimento	69
Figura 47: Fotografia do processo de delimitação da área de contato dos eletrodos.	69
Figura 48: Célula eletroquímica utilizada no procedimento experimental	70
Figura 49: Curva de polarização hipotética com as técnicas de interpretação (Walineq, 2003; Santos, 2012)	71
Figura 50: Curva de impedância na representação Bode e o processo de interpretação (Osório, 2004; Santos, 2005).....	72
Figura 51: Curva de potencial de circuito aberto com o tempo para amálgamas dentários comerciais em solução aerada de NaCl 0,9% (Acciari e al, 2001).....	72
Figura 52: Microestruturas dendríticas obtida da liga a) Al-0,8%Nb, b) Al-1,2%Nb a partir de cortes na seção longitudinal; Posições em relação a interface metal/molde: 8mm, 10mm e 14mm (Silva, J. I. S. 2017).	74
Figura 53: Microestruturas dendríticas obtida da liga a) Al-0,8%Nb, b) Al-1,2%Nb a partir de cortes na seção longitudinal ; Posições em relação a interface metal/molde: 18mm, 22mm e 27mm (Silva, J. I. S. 2017).	75
Figura 54: Microestruturas dendríticas obtida da liga a) Al-0,8%Nb, b)Al-1,2%Nb a partir de cortes na seção longitudinal ; Posições em relação a interface metal/molde: 35mm (Silva, J. I. S. 2017).....	75

Figura 55: Resultados de EIE em representações: Bode (a) e Bode-Fase (b) para a liga Al-1,2%Nb..	77
Figura 56: Diagramas Bode e Bode-fase de impedância para a liga Al-0,8%Nb em solução 3,5% NaCl com água destilada em diferentes amostras.	78
Figura 57: Diagramas Bode e Bode-fase de impedância para a liga Al-0,8%Nb e Al-1,2Nb em solução 3,5% NaCl com água destilada nas posições 8 mm e 18 mm.	79
Figura 58: Circuito equivalente das ligas Al-0,8%Nb e Al-1,2%Nb após 30 mn de imersão em NaCl.	80
Figura 59: Curva de potencial de circuito aberto para a liga Al-1,2%Nb, em solução de 3,5%NaCl com água destilada, à temperatura ambiente do laboratório.	81
Figura 60: Curva de potencial de circuito aberto para a liga Al-0,8%Nb, em solução de 3,5% NaCl em peso com água destilada, à temperatura ambiente do laboratório	82
Figura 61: Curvas de polarização de ligas Al-0,8%Nb em massa na solução de 3,5% NaCl em água destilada em temperatura ambiente do laboratório.....	83
Figura 62: Curvas de polarização da liga Al-1,2%Nb em massa na solução de 3,5%NaCl em água destilada em temperatura do ambiente do laboratório.....	84
Figura 63: Curvas de i_{CORR} das duas ligas versus posições em mm.....	86
Figura 64: Curvas de impedância eletroquímica na representação de bode do Alumínio, Nióbio as ligas Al-0,8%Nb e Al-1,2%Nb nas posições 8 mm e 27 mm ensaiados em 3,5% NaCl em água destilada em temperatura ambiente do laboratório.....	87
Figura 65: Curvas de curvas de polarização linear na representação de bode do Alumínio, Nióbio as ligas Al-0,8%Nb e Al-1,2%Nb nas posições 8 mm e 27 mm ensaiados em 3,5% NaCl em água destilada em temperatura ambiente do laboratório.....	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Perda de espessura, em micron por ano, causada pela corrosão em diferentes meios ambientes, J. C. Hudson.	5
Tabela 2: Corrosividade dos ambientes para o aço-carbono, segundo a ISO 12944-2, (Pannoni, 2015).	7
Tabela 3: Classificação das ligas de alumínio de acordo com a sua resistência à corrosão e formas de corrosão geralmente observada (Din–Stirbu, 2005).....	30
Tabela 4: Apresenta alguns potencial e corrosão de algumas partículas intermetálicas no meio cloreto (Vargel, 1999).	31
Tabela 5: Direções de crescimento dendrítico (Garcia, 2001; Santos, 2012).	38
Tabela 6: Testes de Corrosão Normalizados usados no setor industrial (Meade, 2000; Conde & Damborenea, 1997; Osório, 2004; Santos, 2012).	45
Tabela 7: Equações de impedância para elementos de circuito equivalente (Luana, 2012)	51
Tabela 8: Composição química do Alumínio e Nióbio comercialmente puros (SILVA, J. I. S. 2017).	63
Tabela 9: Representação esquemática entre as posições em relação à interface metal/molde e os espaçamentos dendríticos secundários (Silva, J. I. S. 2017).	76
Tabela 10: Valores dos elementos do circuito equivalente.	80
Tabela 11: Valores de E_{CORR} obtidos pelo teste de potencial de circuito aberto realizado na solução de 3,5%NaCl em água destilada, em temperatura ambiente do laboratório.	82
Tabela 12: Valores de E_{CORR} e I_{CORR} para as liga Al-0,8%Nb e Al-0,8% extraídos pela extrapolação do Tafel dos gráficos de polarização linear.....	85

LISTA DE ABREVIACOES

P	Posição de cada termopar no lingote direcional	mm
TL	Temperatura <i>liquidus</i>	°C
λ_1	Espaçamento dendrítico primário	μm
λ_2	Espaçamento dendrítico secundário	μm
λ_3	Espaçamento dendrítico terciário	μm
ΔG	Energia livre Gibbs	KJ/Mol
ΔG^0	Energia livre padrão de reação	KJ/Mol
Re	Resistência ôhmica de eletrólito (solução)	(Ω)
Rp	Resistência de polarização	(Ω)
C1	Capacidade da dupla camada	(μF)

Abal: Associação Brasileira de Alumínio

EDP: Espaçamentos dendríticos primários

EDS: Espaçamentos dendríticos secundários

CP: Corpo de Prova

Ecorr: Potencial de corrosão (mV/ECS)

I_{CORR}: Corrente de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

EIE: Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

"O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001"

"This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001"

*"Uma mente que se abre a uma nova ideia
Jamais retornará ao seu tamanho original"*
Albert Einstein

SUMARIO

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	ii
RESUMÉ	iii
ABSTRACT	iv
LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE ABREVIACOES	ix
SUMARIO	xi
1- INTRODUÇÃO	1
1.1- Considerações iniciais	1
1.2- Objetivo do trabalho	2
1.3- Objetivos específicos	2
2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1- Generalidade sobre a corrosão	3
2.1.1- Conceitos	3
2.1.2- Corrosão e meio ambiente	4
2.2- Tipos de corrosão	8
2.2.1- A Classificação segundo o meio	8
2.2.2- Classificação segundo a morfologia	8
2.3- Corrosão de metais e ligas	12
2.4- Mecanismos de corrosão	15
2.4.1. Termodinâmica da corrosão	16
2.4.2. Diagramas de Potencial de pH (Pourbaix)	19
2.4.4. Transferência de carga (η)	20
2.5- Alumínio e suas ligas	22
2.5.1- Alumínio	22
2.5.2- Propriedades do alumínio	24
2.5.2- Ligas de alumínio	28
2.6- Solidificação e resistência a corrosão	33
2.6.1- Estrutura de Solidificação	33
2.6.2- Microestruturas de Solidificação	34
2.6.3- Formação da Microestrutura	35
2.6.4- Estrutura Dendrítica	36

2.6.5- Espaçamentos Dendríticos Secundários.....	39
2.7- Resistência à corrosão do alumínio e suas ligas	41
2.8- Ensaio de corrosão.....	44
2.8.1- Técnicas eletroquímicas usadas no estudo da corrosão.....	46
2.8.2- Potencial de circuito aberto.....	54
2.8.3- Polarização potenciodinâmica.....	55
2.9- Influência da Microestrutura na Resistência à Corrosão de Ligas de Al	57
3- MATERIAIS E MÉTODOS.....	63
3.1- Local do experimento	63
3.2- Fabricação de ligas cálculos estequiométricos, cortes e pesagens para a análise da microestrutura.....	63
3.2.1. Preparação da lingoteira para vazamento da liga.....	64
3.2.3. Vazamento da liga na lingoteira.....	65
3.2.4. Procedimento metalográfico para macroestrutura.....	66
3.3- Corpos de prova para os testes de corrosão	68
3.4- Seccionamento dos corpos de prova	68
3.5- Preparação dos eletrodos de trabalho para os ensaios eletroquímicos	68
3.5.1- Embutimento dos eletrodos.....	68
3.5.2- Tratamento de superfície	69
3.5.3- Reagente.....	69
3.6- Ensaio eletroquímico	70
3.6.1- Curvas de polarização	71
3.6.2- Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	71
3.6.3- Potencial de circuito aberto.....	72
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
4.1. Microestrutura do material.....	73
4.2- Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	76
4.2.1- Circuito equivalente.....	80
4.3- Potencial de circuito aberto (OCP).....	81
4.4- Curvas de polarização linear	83
4.5- Comparação com o material puro.....	86
5- CONCLUSÕES.....	89
5.1- Sugestões para trabalhos futuros	89
BIBLIOGRAFIA.....	91

1- INTRODUÇÃO

1.1- Considerações iniciais

Entre os metais de maior consumo anual, o alumínio é o mais importante dos metais não ferrosos. A variedade de uso do alumínio está relacionada com suas características físico-químicas, com destaque para seu baixo peso específico, comparado com outros metais de grande consumo, resistência à corrosão e alta condutibilidade elétrica/térmica.

Descoberto por Sir Humphrey Davy em 1809, O alumínio foi isolado pela primeira vez em 1825 por H. C. Oersted. Porém, apenas em 1886 foi desenvolvido um processo industrial econômico de redução, quando dois cientistas, Charles Martin Hall, nos Estados Unidos, e Paul Louis Héroult, na França, trabalhando independentemente, inventaram o mesmo procedimento eletrolítico para reduzir a alumina em alumínio (ABAL, 2007). É o elemento metálico mais abundante na crosta terrestre. Anualmente, a produção mundial do alumínio é de ordem de 25 milhões de toneladas, o colocando em primeira posição dos materiais não ferrosos, (Tardelli, 2012). Segundo Aburas (2013), hoje a produção de bauxita atingiu 200 milhões de toneladas em todo o mundo; cuja Austrália e a China são os maiores produtores. Para produzir uma tonelada de alumínio são necessárias quatro toneladas de bauxita, afirma Hughes, (Hughes e al 2011).

Puramente o alumínio apresenta uma excelente resistência à corrosão, mas possui uma resistência mecânica baixa, por isso outros elementos químicos, chamados elementos de ligas, são adicionados para melhorar tal propriedade. Dependendo da finalidade da liga produzida outras propriedades específicas podem ser modificadas de acordo com o elemento adicionado, os elementos mais comumente adicionados são silício, cobre, magnésio, manganês e zinco.

As ligas a base de alumínio-silício são as mais utilizadas comercialmente, principalmente por causa de suas boas características de fundição, resistência mecânica e resistência à corrosão. Estas ligas têm sido amplamente utilizadas como substitutas de algumas ligas ferrosas, pois também apresentam baixo peso específico, sendo importantes para fabricação de peças fundidas para a indústria automotiva e aeroespacial (LI et al., 2004).

A resistência à corrosão do metal puro advém da formação de uma película protetora de pequena espessura formada pela reação do metal com o oxigênio presente no ambiente, esta camada de óxido de alumínio (Al_2O_3) atua na proteção do metal. Nas ligas de alumínio também há formação desta película, mas geralmente a camada apresenta defeitos causando perda da resistência à corrosão destes materiais no meio oxidante, de fato que as ligas contêm impurezas, adições de liga e precipitados intermetálicos nas soluções sólidas.

Diante do exposto, neste trabalho investigou-se a avaliação da resistência à corrosão com base na microestrutura bruta de fusão de liga diluída de alumínio-nióbio com 0,8 e 1,2 % de nióbio

em massa, em soluções aquosas de 3,5 % NaCl, através das técnicas eletroquímicas de monitoramento do potencial de corrosão, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica.

1.2- Objetivo do trabalho

Tendo em vista a importância da correlação dos parâmetros de solidificação particularmente o espaçamento dendrítico, e da resistência à corrosão de uma peça fundida, define-se um plano de trabalho com o objetivo de avaliar a Microestrutura Bruta de Fusão da Resistência à Corrosão de Liga Diluída de Alumínio-Nióbio com 0,8 e 1,2 % de nióbio em massa, em soluções aquosas de 3,5 % NaCl, através das técnicas eletroquímicas de monitoramento do potencial de corrosão, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica.

1.3- Objetivos específicos

- a) Avaliar a resistência à corrosão de ligas de alumínio nióbio com base na microestrutura dendrítica;
- b) Realizar testes de corrosão usando técnicas eletroquímicas;
- c) Comparar os resultados dos testes de corrosão aos espaçamentos dendríticos para determinar a influência da microestrutura da fusão sobre a resistência a corrosão do material;
- d) Avaliar a influência da porcentagem de nióbio sobre a resistência a corrosão das ligas;

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- Generalidade sobre a corrosão

Na vida do homem, os metais têm um papel de suma importância. São usados em diversas formas como: estruturas metálicas na construção civil, veículos, móveis entre outros. Infelizmente os metais e particularmente aqueles que são mais abundantes e mais usados sofrem o processo de corrosão, tendo, portanto, uma durabilidade menor.

2.1.1- Conceitos

A corrosão pode ser definida de diversas formas. Segundo P. Philibert (1973), a corrosão é a degradação do estado metálico inicial sob a ação do meio ambiente, por um processo outro que metálico. Isto pode ir até a destruição do metal. Para R. Bensimon (1976), a corrosão pode ser definida como conjunto de processos destrutivos que sofrem um corpo sólido sob o efeito do meio onde se localiza. Pode-se definir a corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. A deterioração representa alterações prejudiciais indesejáveis sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais. Além disso, em alguns casos pode-se admitir a corrosão como o inverso do processo metalúrgico que consiste em extrair o metal dos seus minérios ou de outros compostos, ou seja, que a corrosão tende a oxidar o metal, tornando-o bem parecido ao momento de sua obtenção sem tratamento da natureza afirma Gentil (2007). Este conceito é explícito na Figura 1 a seguir.

O termo corrosão, segundo P. Orłowski (1973), é algumas vezes empregado para designar a dissolução de metais num líquido ou solventes orgânicos.

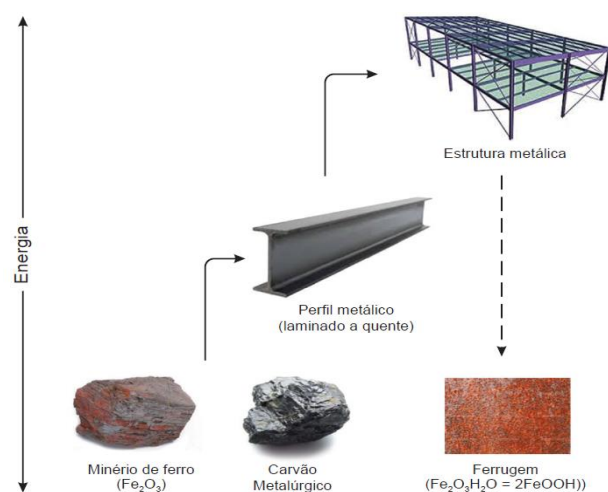


Figura 1: Ilustração do conceito da corrosão, Pannoni (2015).

2.1.2- Corrosão e meio ambiente

Como relatado nas definições acima, o meio ambiente tem grande influência sobre o processo da corrosão. Numa região industrial, por exemplo, está exposto a muitos elementos que são agentes corrosivos muito ativos e nas instalações importantes representam geralmente volumes impressionantes (Pierre Philibert, 1973).

A ação corrosiva da atmosfera depende fundamentalmente de vários fatores, tais como: umidade relativa; substâncias poluentes (particulados e gases); tempo de permanência do filme de eletrólito na superfície metálica; temperatura e outros. Destes fatores, um dos mais importantes é a umidade. Por isso, a corrosão atmosférica é classificada em função do grau de umidade na superfície metálica, ou seja, em seca, úmida e molhada.

A corrosão atmosférica seca ocorre em atmosfera isenta de umidade, sem qualquer presença de filme de eletrólito na superfície metálica. Tem-se uma lenta oxidação do metal com formação do produto de corrosão, podendo o mecanismo ser considerado puramente químico. Numa atmosfera natural seca e pura, a corrosão será baixa. Segundo Philibert, na Índia e Delhi, uma estrutura de ferro construída no ano 1500 está ainda em excelente estado de conservação. A Figura 1 apresenta as curvas estabelecidas por M. Hache citado por Philibert (Pierre Philibert, 1973), representando o desenvolvimento da corrosão em corpos de provas colocadas em vários meios ambientes em regiões temperadas. Elas mostram a evolução da corrosão para o ferro expressada pela perda de peso por ano segundo as principais categorias de ambiente.

A corrosão atmosférica úmida ocorre em atmosferas com umidade relativa inferior a 100%. Tem-se um fino filme de eletrólito, depositado na superfície metálica, e a velocidade do processo corrosivo depende da umidade relativa, poluentes atmosféricos e higroscopicidade dos produtos de corrosão (Pannoni, 2015). Segundo Gentil, (2007), na corrosão atmosférica molhada, a umidade relativa está perto de 100% e ocorre condensação na superfície metálica, observando-se que a superfície fica molhada com eletrólito.

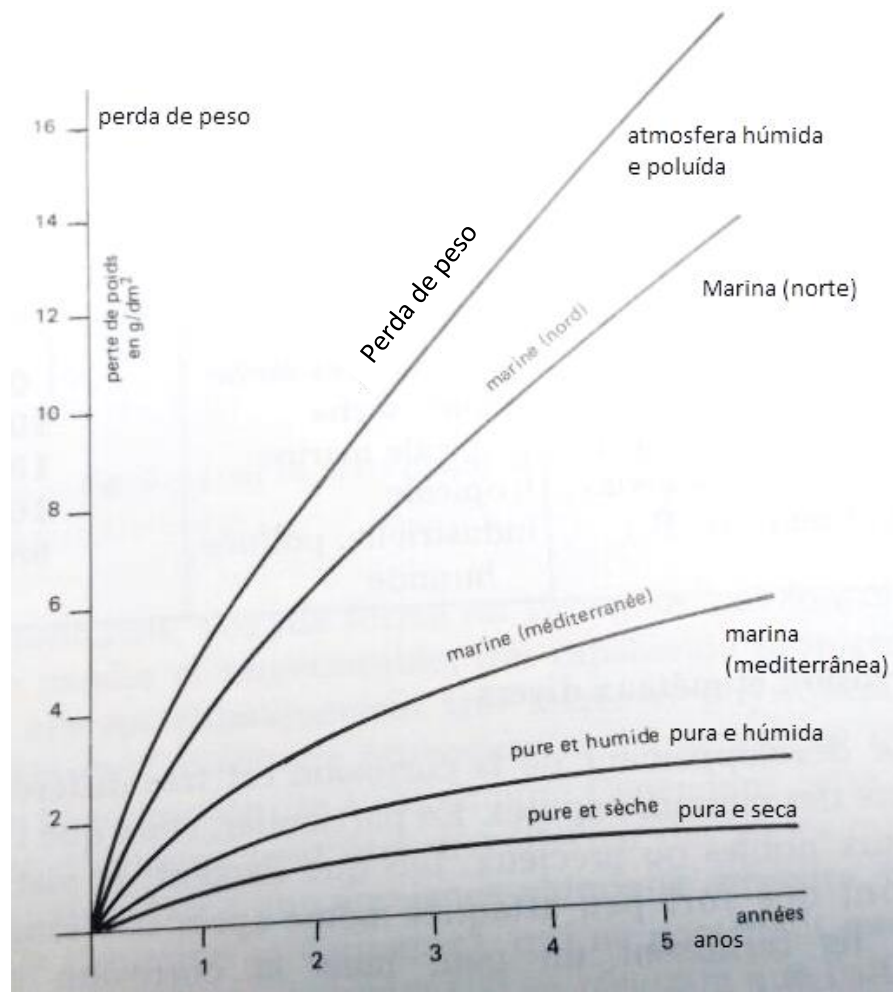


Figura 2: Curvas de desenvolvimento de corrosão para o ferro em perda de peso por ano, (Philibert, 1973).

Também as condições locais agem e o microclima desempenha o seu papel. Os dados apresentados na Tabela 1 desenvolvida por J. C. Hudson, citado por Philibert, mostram a perda de espessura, em micron por ano, causada pela corrosão em diferentes meios ambientes.

Tabela 1: Perda de espessura, em micron por ano, causada pela corrosão em diferentes meios ambientes, J. C. Hudson.

Localidade	Ambiente	Perda de espessura (Micron / ano)
Kartoum (Soudan)	Tropical muito seco	0,71
Basnah (Irak)	Quente seco	10,17
Singapour (Malaisie)	Tropical marino	13,14
Apaga (Nigéria)	Tropical	16,62
Sheffield (G.B)	Industrial, poluído húmido	98,8

Segundo a norma ISO 12944-2, os ambientes atmosféricos podem ser classificados em cinco categorias de corrosividade:

- **C1:** muito baixa agressividade;
- **C2:** baixa agressividade;
- **C3:** média agressividade;
- **C4:** alta agressividade;
- **C5-I:** muito alta agressividade – industrial;
- **C5-M:** muito alta agressividade – marinha.

Na Tabela 2 estão apresentadas as categorias de agressividade em termos de perda de massa (ou espessura) de espécimes padronizados, confeccionados em aço de baixo carbono, expostos à atmosfera durante 365 dias.

Tabela 2: Corrosividade dos ambientes para o aço-carbono, segundo a ISO 12944-2, (Pannoni, 2015).

Categoria de agressividade	Perda de massa e espessura para aço de baixo carbono, após 365 dias de exposição		Exemplos de ambientes típicos (informativo)	
	Perda de massa (g/m ²)	Perda de espessura (µm)	Exterior	Interior
C1 (Muito baixa)	≤ 10	≤ 1,3	-	Edificações condicionadas para o conforto humano (residências, escritórios, lojas, escolas, hotéis).
C2 (Baixa)	> 10 a 200	> 1,3 a 25	Atmosferas com baixo nível de poluição. A maior parte das áreas rurais.	Edificações onde a condensação é possível, como armazéns e ginásios, cobertos.
C3 (Média)	> 200 a 400	> 25 a 50	Atmosferas urbanas e industriais com poluição moderada por SO ₂ . Áreas costeiras de baixa salinidade.	Ambientes industriais com alta umidade e alguma poluição atmosférica, como lavanderias, fábricas de alimentos, laticínios, cervejarias, etc.
C4 (Alta)	> 400 a 650	> 50 a 80	Áreas industriais e costeiras de salinidade moderada.	Ambientes como indústrias químicas e coberturas de piscinas
C5-I (Muito alta, industrial)	> 650 a 1500	> 80 a 200	Áreas industriais com alta umidade e atmosfera agressiva.	Edificações ou áreas com condensação quase que permanente e com alta poluição.
C5-M (Muito alta, marinha)	> 650 a 1500	> 80 a 200	Áreas costeiras com alta umidade e atmosfera agressiva.	

2.2- Tipos de corrosão

A corrosão se apresenta de diversas maneiras cujas características físicas e químicas são bem diferentes. A corrosão pode ocorrer sob diferentes formas, e o conhecimento das mesmas é muito importante no estudo de um processo corrosivo. A caracterização da forma de corrosão auxilia bastante no esclarecimento do mecanismo e na aplicação das medidas adequadas de proteção.

O processo de corrosão pode ser classificado em duas maneiras, a classificação segundo o meio e a classificação segundo a morfologia.

2.2.1- A Classificação segundo o meio

Segundo o meio, o processo de corrosão é classificado como corrosão química e corrosão eletroquímica.

2.2.1.1- Corrosão química

A corrosão química, também conhecida como corrosão seca, por não necessitar de água, corresponde ao ataque de um agente químico diretamente sobre o material, sem transferência de elétrons de uma área para outra como por exemplo, no caso de oxidação ao ar a alta temperatura (Ponte, 2003).

2.2.1.2- Corrosão Eletroquímica

Em todos os casos de corrosão ocorre a participação de íons metálicos. No entanto, define-se corrosão eletroquímica para os casos em que ocorre um transporte simultâneo de eletricidade através de um eletrólito. Ao este importante grupo pertencem a corrosão em soluções salinas e água do mar, a corrosão atmosférica, a corrosão em solos, etc (Ponte, 2003).

2.2.2- Classificação segundo a morfologia

Segundo a morfologia, a corrosão é classificada como: uniforme; por placas; alveolar; puntiformes ou por pites; intergranular (ou intercrystalina); intragranular (ou transgranular ou transcrystalina); filiforme; por esfoliação; grafítica; dezincificação; empolamento pelo hidrogênio; em torno do cordão de solda; corrosão em frestas; corrosão sob tensão; corrosão galvânica.

A Figura 3 apresenta a ilustração de alguns tipos de corrosão (Ponte, 2003).

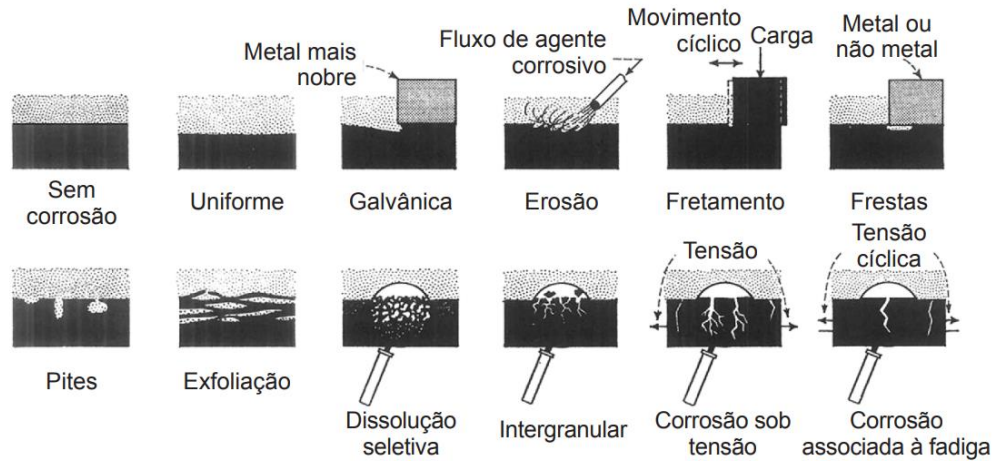


Figura 3: Formas de corrosão (Pannoni (2015)).

2.2.2.1- Corrosão uniforme

A corrosão uniforme é a forma mais comum e a que traz mais custos à sociedade. Ela provoca perda de massa uniforme por toda a superfície metálica. É, também, chamada, por alguns, de corrosão generalizada. Pode ser de natureza eletroquímica, ou, por vezes, puramente química, úmida ou seca. É uma corrosão que não traz grandes problemas, pois é fácil de programar a vida útil do material que passa por esse tipo de degradação física e química. A escolha dos materiais e dos métodos de proteção, como pintura ou galvanização por imersão a quente são comumente utilizadas para controlá-la. A corrosão uniforme é fácil de medir e acompanhar ao longo do tempo; o colapso do componente pode ser evitado através da simples inspeção regular (Gentil, 1996).

A corrosão atmosférica é a mais importante forma de corrosão uniforme. Ela é, também, a mais importante forma de corrosão metálica. A maior parte dos problemas causados pela corrosão está associada a essa forma de ataque. A razão está ligada ao uso extensivo dos metais em estruturas externas, como edificações em geral, pontes, automóveis, navios, plataformas marítimas, cercas, etc. (Ponte, 2003).

2.2.2.2- Corrosão em Placas

Abrange os casos intermediários entre a corrosão uniforme e a corrosão localizada. Ocorre em algumas regiões da superfície e se caracteriza por apresentar uma espécie de escavação no material (Ponte, 2003).

2.2.2.3- Corrosão Alveolar

A corrosão alveolar se processa na superfície metálica produzindo sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos, caracterizando por fundo arredondado e profundidade geralmente menor que seu diâmetro. É um tipo de corrosão localizada (Ponte, 2003).

2.2.2.4- Corrosão puntiforme

A corrosão se processa em pontos ou em pequenas áreas localizadas na superfície metálica produzindo pites, que são cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente menor que o seu diâmetro. Este tipo de ataque, assim como a intergranular e intragranular, é uma das formas mais perigosas em que a corrosão pode-se apresentar, pois pode chegar em grande profundidade interna do material antes de ser visto. Neste caso a quantidade de material afetado não guarda relação com a magnitude dos inconvenientes. Uma variação deste tipo de corrosão é a corrosão em frestas. Também pode se chama de corrosão por pite (Ponte, 2003).



Figura 4: Corrosão por pitting (Gentil 1996)

O trabalho a frio e superfícies rugosas facilitam o ataque corrosivo dos *pites* nos materiais a base de carbono e ferro, denominados de aços, acelerando a corrosão quando em presença de íons cloretos, tornando um processo autocatalítico.

2.2.2.5- Corrosão Intergranular

A corrosão intergranular (Figura 5) é aquela que ocorre entre os grãos da rede cristalina do material metálico, apresentando como característica principal a perda de suas propriedades mecânicas cujo resultado é a fratura do material quando submetido a um esforço mecânico até inferior ao esperado. Quando ocorre a fratura, a corrosão passa a ser chamada de corrosão sob tensão fraturante (*stress corrosion cracking*).

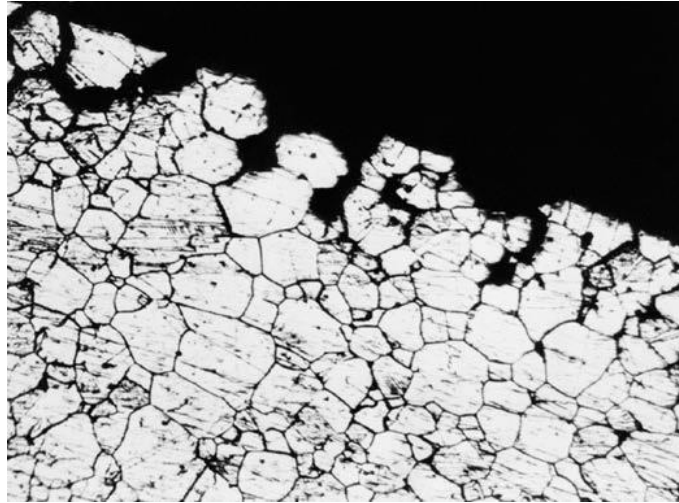


Figura 5: Corrosão intergranular, (Gentil 2003)

2.2.2.6- Corrosão Intragranular

A corrosão intragranular (intra = dentro) é a que se processa no interior dos grãos cristalinos do material metálico causando perda de propriedades mecânicas, podendo fraturar o material a qualquer momento, quando submetido a qualquer tipo de esforço mecânico.

Várias circunstâncias podem tornar a região de um contorno de grão muito reativa, provocando a corrosão intergranular ou intragranular, provocando uma desintegração da liga ou perda da resistência mecânica. A causa maior desta corrosão é a presença de impurezas que reduzem o elemento no contorno de grão e o enriquece por um elemento de liga como no caso dos aços inoxidáveis onde nas áreas adjacentes ao contorno de grão ficam empobrecidas de cromo (Cr) pela precipitação de carbonetos de cromo (Cr_{23}C_6) (Ponte, 2003).

2.2.2.7- Corrosão filiforme

É um tipo de corrosão que ocorre em superfícies pintadas com um delgado filme de tinta orgânica de aproximadamente 0,1 mm de espessura. Ela é constituída de finos filamentos não profundos e com direção variada. O interessante é que os filamentos não se cruzam, já que se acredita que o produto de corrosão, em estado coloidal, apresente carga positiva justificando a repulsão (Ponte, 2003).

2.2.2.8- Corrosão por Esfoliação

A corrosão por esfoliação ocorre de forma paralela à superfície metálica em diferentes camadas e o produto de corrosão, formado entre a estrutura de grãos alongados, separa as camadas ocasionando um inchamento do material metálico (Ponte, 2003).

2.2.2.9- Corrosão grafítica

A corrosão chamada de grafítica possui característica seletiva e se processa no ferro fundido quando colocado em temperatura ambiente, fazendo com que o ferro metálico seja convertido em produtos de corrosão, deixando a grafite intacta. Neste tipo de corrosão o ferro oxida-se e expõe o carbono, que pode ser determinado com um papel branco que fica manchado devido à presença de grafite (Ponte, 2003).

2.2.2.10- Corrosão por dezincificação

É um fenômeno corrosivo que se processa nas ligas de cobre-zinco, denominado de latão. É uma espécie de corrosão seletiva, já que ocorre o ataque preferencial de zinco, em virtude de seu potencial eletroquímico, e ferro respectivamente, produzindo, por sua vez, o aparecimento de manchas avermelhadas devido à exposição do cobre.

2.2.2.11- Corrosão galvânica

Quando dois materiais metálicos, com diferentes potenciais, estão em contato em presença de um eletrólito, ocorre uma diferença de potencial e a conseqüente transferência de elétrons. Tem-se então o tipo de corrosão chamado corrosão galvânica.

2.3- Corrosão de metais e ligas

A utilização eficiente dos metais como materiais estruturais deve basear-se na compreensão das suas propriedades físicas, mecânicas e químicas. O comportamento de corrosão de uma dada liga depende das condições ambientais específicas que prevalecem na interface durante o serviço. Assim, qualquer abordagem fundamental para os fenômenos de corrosão deve envolver a consideração das características estruturais da liga, a natureza do ambiente e as reações que ocorrem na interface metal/ambiente.

Segundo Bard, Stratman e Frankell (2003), a corrosão de metais é causada pela reação eletroquímica entre o metal (ou liga) e uma solução que envolve a oxidação de átomos do metal para formar espécies iônicas com maior estado de oxidação, através da liberação de elétrons.

A semi-reação de oxidação é resultado da perda de elétrons, que para um determinado metal pode ser dada pela reação:



O átomo do metal é oxidado e forma íons que são liberados na solução. Este processo cria um fluxo de elétrons no interior do metal, na direção solução metal, resultando em um fluxo de corrente de oxidação (i_A) do metal para solução. É a semi-reação de redução que consome os

elétrons liberados pela reação de oxidação é mostrada na reação da equação (2), quando o eletrólito é ácido há formação de hidrogênio.



Os íons ou moléculas da solução são reduzidos, isto significa que eles ganham elétrons do metal e se transformam em outra espécie química. Isto cria um fluxo de elétrons dentro do metal na direção metal solução e a corrente resultante catódica (i_K) flui da solução para o metal. Estes dois processos podem ser demonstrados pela Figura 6.

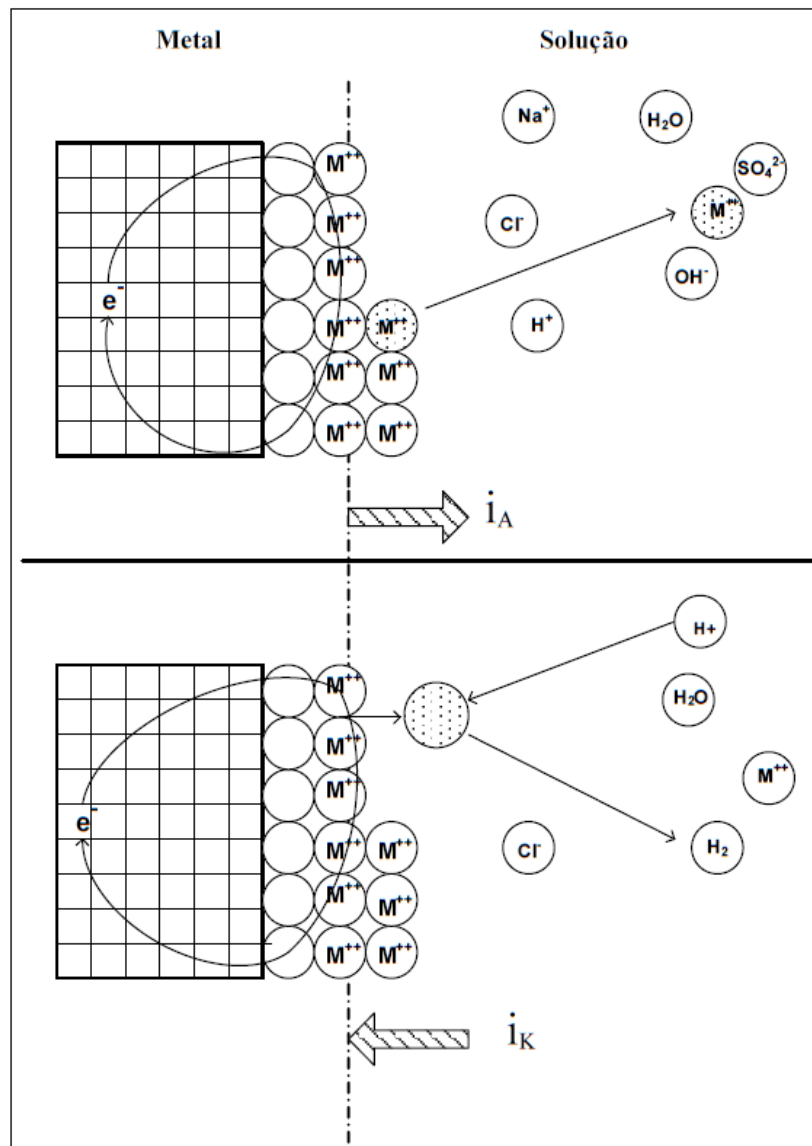


Figura 6: Reações eletroquímicas na interface metal-solução (Santos, 2012)

A corrosão é resultado das reações simultâneas de transferência de cargas elétricas entre as fases químicas na interface metal/solução que estão no equilíbrio elétrico, ocorrendo entre um condutor eletrônico (um eletrodo) e um condutor iônico (eletrólito). A reação química global que ocorre em uma célula é composta de duas semi-reações independentes que descrevem as

mudanças químicas reais nos dois eletrodos. As reações de oxidação e redução ocorrem em locais distintos da superfície do metal, o lugar onde acontece a oxidação é chamado de ânodo e o local onde há redução é chamado de cátodo. Os produtos de corrosão que se formam são óxidos e hidróxidos metálicos que funcionam como cátodos em relação aos metais de origem (Gentil, 2007).

Todas as reações eletroquímicas resultam das correntes elétricas que dependem da diferença de potencial entre as duas fases (metal e fase aquosa). Estas reações ocorrem na interface, chamada dupla camada elétrica (Bard; Faulkner, 2001).

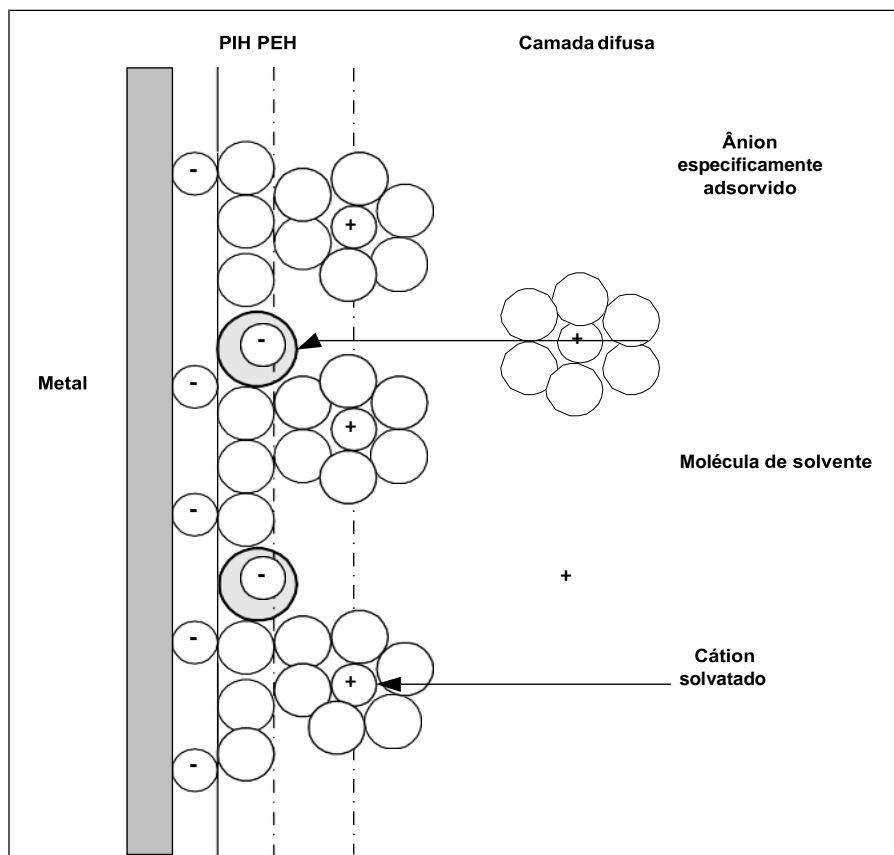


Figura 7: Modelo proposto de dupla camada elétrica, (Bard e Faulkner, 2001).

A dupla camada é constituída de três camadas: a camada compacta de Stern ou plano interno de Helmholtz (PIH), constituído de moléculas de solvente e ânions especificamente adsorvidos; o plano externo de Helmholtz (PEH), na qual podem ser encontrados cátions solvatados (íons rodeados por moléculas de água) e a região difusa de Gouy-Chapman, que se estende desde a camada compacta de Stern até a solução, cuja espessura depende da concentração iônica total na solução. Para concentrações superiores a 10^{-2} M, a espessura é inferior a 100 \AA (Bard; Faulkner, 2001).

Na fase aquosa, podem ser encontradas espécies como íons positivos (cátions), íons negativos (ânions) e moléculas neutras, tais como água e vários componentes não dissociados.

Nestes casos, a composição do eletrólito influencia o processo de corrosão. Os eletrólitos devem ter condutividade suficiente para permitir a passagem de corrente de corrosão do ânodo para o cátodo, que ocorre como resultado do transporte de íons, os eletrólitos mais utilizados são líquidos em soluções contendo espécies iônicas como, H^+ , Na^+ e Cl^- em água ou um solvente não-aquoso. Eletrólitos menos convencionais incluem sais fundidos, polímeros ionicamente condutores e eletrólitos sólidos, por exemplo, sódio e alumina (Bard; Faulkner, 2001).

2.4- Mecanismos de corrosão

Segundo Stansbury (2000), um mecanismo de corrosão é o processo de transporte atômico, molecular ou iônico real que ocorre na interface de um material. É necessário deduzir possíveis mecanismos de medições e observações indiretas, pois esses processos não podem ser observados diretamente nesta escala, como por exemplo, a taxa de variação de peso, a taxa de acúmulo de produtos de corrosão, mudança no aspecto superficial examinado por microscopia óptica ou eletrônica, ou alterações nas propriedades mecânicas ou físicas. Quando a corrosão eletroquímica está ocorrendo, mecanismos podem ser inferidos a partir de medições de potencial elétrico e corrente.

Schutze (2000) relata que, tradicionalmente, o processo de corrosão é subdividido em gases quentes ou corrosão de eletrólitos. Vale ressaltar que os ambientes aquosos variam de filmes condensados muito finos de soluções de umidade em massa e incluirão ambientes naturais como a atmosfera, águas naturais, solos, fluidos corporais, etc., bem como produtos químicos e alimentares.

A maioria das reações de corrosão em soluções aquosas são reações eletroquímicas nas quais o metal é um reagente e oxidado (perda de elétrons) para um estado de valência mais alto ($M \rightarrow M^{n+} + ne$), enquanto outro reagente, um aceitador de elétron (frequentemente O_2 ou H^+), em solução é reduzido (ganho de elétrons) para um estado de valência inferior ($X^{n+} + ne \rightarrow X$). Este processo, representado na Figura 8, expressa o mecanismo eletroquímico da corrosão. Quando essas duas reações estão em equilíbrio, o fluxo de elétrons de cada reação é equilibrado e não ocorre nenhum fluxo de elétron líquido ou corrente elétrica. A oxidação ocorre em um local na superfície do metal, referido como o local de reação anódica, e é a localização da perda de metal pela corrosão segundo Schutze (2000). Os elétrons são recolhidos num local de reação catódica. As áreas sobre as quais as reações anódicas e catódicas ocorrem individualmente variam muito e podem se estender desde posições a poucas distâncias atômicas nas superfícies até áreas microscópicas e macroscópicas. A corrosão uniforme é dita ocorrer quando os sítios sofrem mudanças com o tempo e os sítios estão tão próximos uns dos outros até que não podem ser

distinguidos. Com locais anódicos e catódicos que não mudam com o tempo, a corrosão será amplamente identificada apenas pela área do ânodo, e ocorre corrosão localizada Schutze (2000). As reações anódicas e catódicas também podem ocorrer em dois metais diferentes que estão conectados eletricamente.

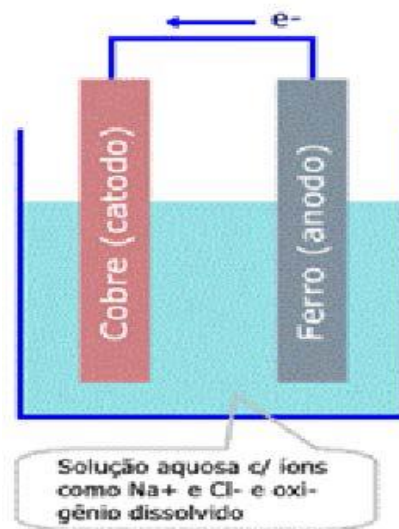


Figura 8: Pilha de corrosão eletroquímica (Schutze, 2000)

Schutze (2000) relata que a corrosão em soluções aquosas é um processo eletroquímico com influência aparente por características termodinâmicas. Por outro lado, os parâmetros cinéticos são extremamente importantes para as taxas de reações que ocorrem na interface sólido/eletrolito. Assim, qualquer tentativa de reduzir a corrosão a um mero problema termodinâmico dará uma descrição incompleta, e pode levar a erros graves. A termodinâmica dá a resposta se um processo pode ocorrer sob as condições presentes ou não. A questão de saber se este é realmente o caso ou não tem que envolver as características cinéticas do sistema. Uma reação que tem uma forte força motriz para ocorrer, que é a energia livre Gibbs ΔG , pode ser cinética inibida. Sua taxa pode ser pequena devido à grande energia de ativação.

2.4.1. Termodinâmica da corrosão

Muitas vezes a determinação das condições sob as quais um determinado produto de corrosão é susceptível de se formar é requerida, como por exemplo, na oxidação seletiva de ligas. As parcelas da energia livre padrão de reação (ΔG^0) em função da temperatura, comumente chamada de diagramas de Ellingham, podem ajudar a visualizar a estabilidade relativa dos metais e seus produtos oxidados. Um diagrama de Ellingham é mostrado na Figura 9 para muitos óxidos simples, onde os valores de ΔG^0 são expressos em quilo joules por mole de O₂ para normalizar a escala e ser capazes de comparar diretamente a estabilidade destes óxidos, ou seja, a posição da linha no diagrama, no qual o óxido é o mais estável.

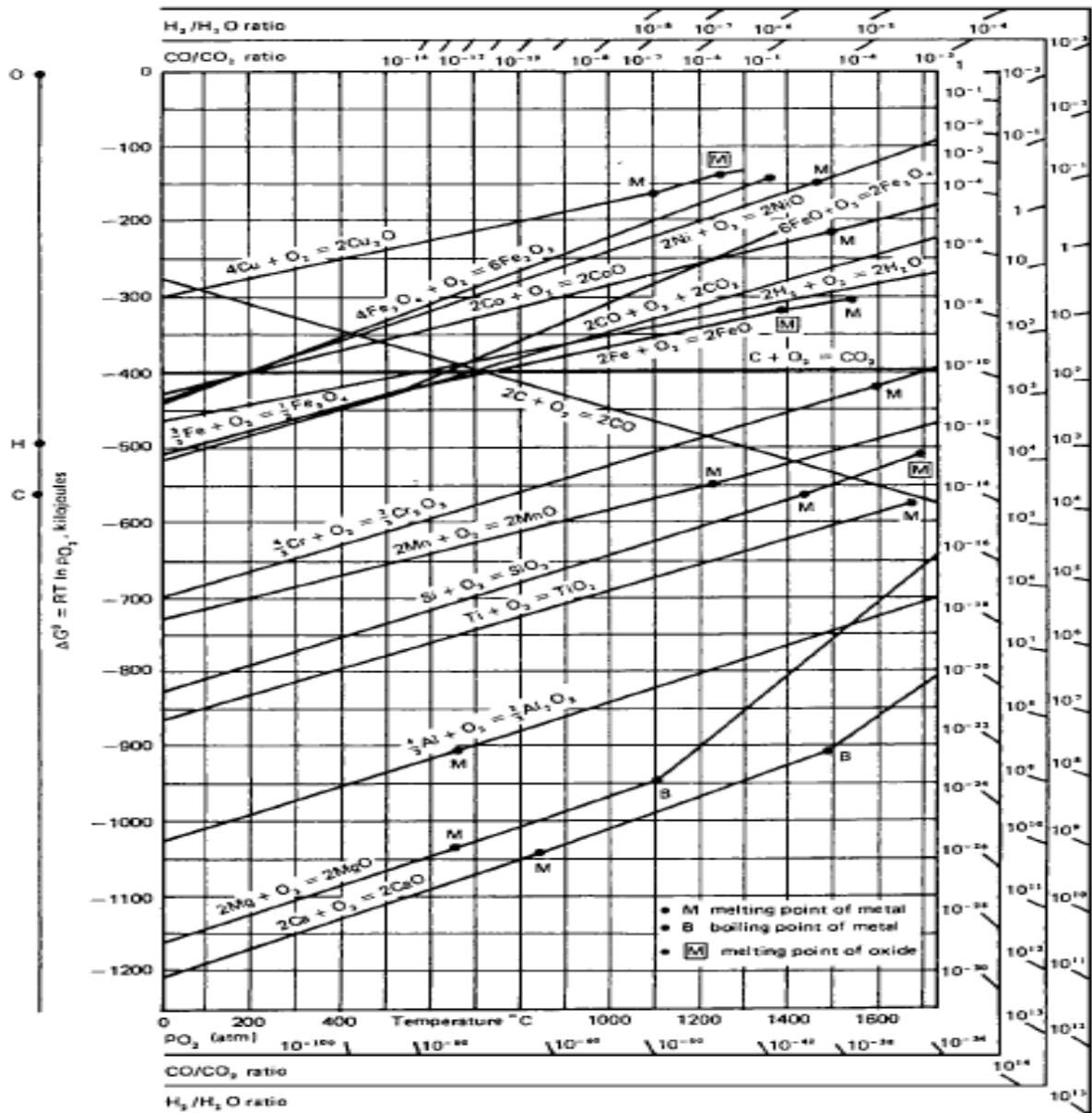


Figura 9: Diagrama de Ellingham, para muitos óxidos simples, onde os valores de ΔG^0 são expressos em quilo joules por mole de O_2 para normalizar a escala (Bard e Faulkner, 2001).

Considerando a oxidação e as seguintes reações de redução:



Quando somar estas duas equações, consegue-se à reação eletroquímica generalizada:



Conforme observado acima, a força motriz de uma reação eletroquímica é dada por uma mudança da energia livre de Gibbs ΔG . Se ΔG for negativa, a reação deve ocorrer

espontaneamente. Para uma mudança positiva, a reação não ocorre e só é possível a reação inversa. Se o valor de ΔG for zero, a reação está em equilíbrio.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_X^m \cdot a_{M^{m+}}^n}{a_M^n \cdot a_{X^{n+}}^m} \quad (6)$$

Onde R é a constante do gás ($8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) e T é a temperatura em kelvin (K).

Em sistemas eletroquímicos, a atividade “a” está relacionada com a concentração “c” da espécie pela seguinte equação:

$$a = cf. \quad (7)$$

Onde a e c são expressos em $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$, enquanto f o coeficiente de atividade, é adimensional.

Se a reação $nM + mX^{n+} \rightarrow nM^{m+} + mX$ ocorre espontaneamente da esquerda para a direita, o fluxo de elétron e o fluxo resultante de corrente de X para M proporcionando um trabalho elétrico, que está relacionado à mudança da energia livre de Gibbs da reação ΔG pela relação:

$$\Delta G = -n F E \quad (8)$$

Que permite calcular o potencial reversível E da reação redox de ΔG . F é a constante de Faraday (96485 C / mol) e n o número de elétrons transferidos por unidade de reação.

A energia livre de Gibbs padrão da reação eletroquímica, ΔG° , está relacionada ao seu potencial de eletrodo padrão, E, pela equação:

$$\Delta G^\circ = -n F E^\circ \quad (9)$$

A substituição de ΔG e ΔG° em cima resulta a equação de Nernst:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_X^m \cdot a_{M^{m+}}^n}{a_M^n \cdot a_{X^{n+}}^m} \quad (10)$$

O potencial reversível E, também chamado de potencial de equilíbrio do eletrodo M, é a diferença de potencial elétrico entre o metal e o eletrólito no equilíbrio. No entanto, é impossível medir aquele potencial em apenas uma interface eletrodo/eletrólito. O eletrodo para o qual queremos determinar o potencial reversível E deve ser combinado com um eletrodo de referência em uma célula eletroquímica. Segundo Schutze (2000), um eletrodo de referência é um eletrodo que possui um potencial de eletrodo estável e bem conhecido. A elevada estabilidade do potencial de eletrodo é usualmente atingida pelo emprego de um sistema redox com concentrações constantes, de cada um dos participantes da reação redox. Para normalizar todas as medições de

potenciais, utiliza-se o padrão de hidrogénio de eletrólito (SHE) como referência com $[H^+] = 1,0$ M ($pH = 0$) e $p(H_2) = 1,013$ bar a um eléctrodo inerte tal como a platina. Segundo Sofiene (2008), os eletrodos de referência comuns utilizados em estudos de corrosão são o acetato de calomelano saturado (SCE) ($E = -0,242$ V saturado em relação a SHE) e cloreto de prata ($Ag, AgCl / KCl$) ($E = -0,225$ V saturado vs. SHE).

2.4.2. Diagramas de Potencial de pH (Pourbaix)

Usando dados termodinâmicos, é possível calcular os potenciais de equilíbrio de qualquer reação de eletrodo aplicando a equação de Nernst. Pourbaix e al calcularam esses equilíbrios e os traçaram em diagramas E/pH para a maioria dos elementos em meios aquosos. Estes diagramas são subdivididos em regiões onde o metal ou elemento é imune, corrói ou é passivo devido a uma película de óxido ou hidróxido de proteção. Os diagramas de Pourbaix fornecem uma base termodinâmica para o estudo das reações de corrosão, embora, segundo Schutze (2000), sua limitação em relação aos problemas práticos deve ser apreciada. De fato, as conclusões desses diagramas com base em dados termodinâmicos puros nem sempre são corretas devido ao fato de que os dados cinéticos são negligenciados. Uma camada de dissolução lenta pode conduzir tecnicamente ao mesmo resultado da proteção por uma película de proteção insolúvel. A Figura 10 apresenta o diagrama de ferro na água.

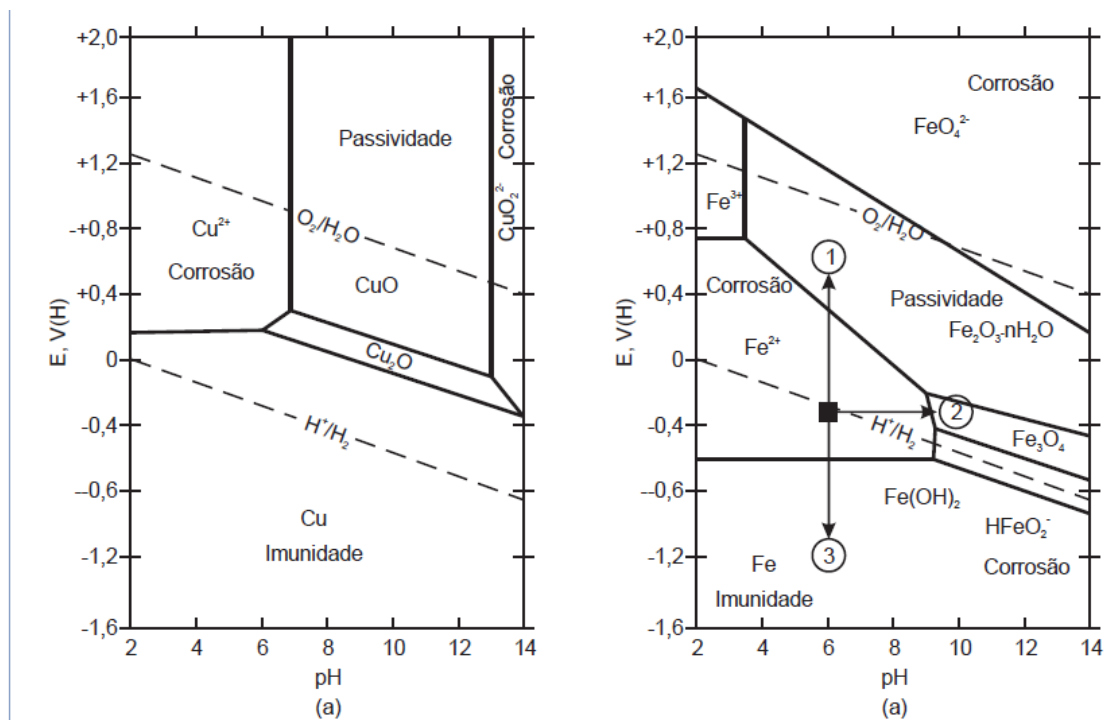


Figura 10: Diagramas potencial-pH, a 25°C, para os sistemas Cu-H₂O (a) e Fe-H₂O (b), (Pannoni, 2015).

2.4.3. Cinética dos eletrodos

A cinética das reações de eletrodo é controlada pela diferença de potencial na interface eletrodo/ eletrólito. Schutze (2000) afirma que devido à lei de Faraday, a corrente resultante fornece uma medida direta da taxa de reação. No potencial de equilíbrio de Nernst, a densidade de corrente total é zero porque o processo está em equilíbrio dinâmico e a taxa por unidade de área da reação catódica é igual à da reação anódica. Nesse caso, diz-se que a eletrodo não está polarizada:

$$\vec{i} = \vec{i} = i_0 \quad (11)$$

Onde \vec{i} é a taxa da reação anódica, \vec{i} a taxa da reação catódica e i_0 é a densidade de corrente de mudança de equilíbrio.

O desvio do potencial de eletrodo E de seu valor de equilíbrio E_{eq} é chamado superpotência $\eta = E - E_{eq}$. De acordo com a convenção geral, um processo anódico corresponde a uma densidade de corrente positiva, o que significa, para o Schutze (2000), que cargas positivas vão do eletrodo para o eletrólito. Para um processo catódico, a corrente é negativa e flui na direção oposta (Sofiene, 2008). Geralmente, a reação de eletrodo consiste em uma sequência de etapas de reação elementares caracterizadas pelo seu sobrepotencial relacionado η_i , que, segundo Schutze, é significativamente mais lento do que todos os outros e, portanto, determinar a taxa.

2.4.4. Transferência de carga (η_t)

Sofiene (2008) afirma que para qualquer tipo de processo de eletrodo em condições específicas, a transferência de carga a uma taxa finita envolverá um potencial de sobrecarga η_A que proporciona a energia de ativação necessária para que o reagente supere a barreira de energia que existe entre os estados de energia do reagente e do produto. Segundo Stansbury e al (2000), a energia de ativação E^* é dada pela equação:

$$E^\ddagger = z F \eta_A \quad (12)$$

Onde E^* está em joules por mole e z é o número de elétrons envolvidos na reação.

O sobrepotencial de ativação e, portanto, a energia de ativação, varia exponencialmente com a taxa de transferência de carga por área unitária da superfície de eletrodo, conforme definido pela equação de Tafel citado por Sofiene, (2008):

$$\eta_A = a + b \log i \quad (13)$$

Onde i é a densidade de corrente, e a e b são as constantes de Tafel que variam com a natureza do processo de eletrodos e com a natureza do eletrólito. Assim, η_A estará linearmente relacionado com $\log i$ em sobrepotenciais superiores a 10 mV, a posição e a inclinação da curva dependerão da densidade de corrente de mudança de equilíbrio i_0 , do coeficiente de transferência α e o número de elétrons z envolvidos na reação. A equação de Tafel para um processo catódico pode ser expressa na forma:

$$\eta_{A,c} = \frac{RT}{\alpha z F} \ln i_0 - \frac{RT}{\alpha z F} \ln i_c \quad (14)$$

Onde $\eta_{A,c}$ é o sobrepotencial de ativação do processo catódico. Da mesma forma, o sobrepotencial da ativação do processo anódico é dada pela equação:

$$\eta_{A,a} = -\frac{RT}{\alpha z F} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha z F} \ln i_a \quad (15)$$

Onde $\eta_{A,a}$ é o sobrepotencial de ativação em volts do processo anódico.

2.4.5. Sobrepotencial de difusão

Se a densidade de corrente das reações de eléctrodo é grande, a concentração de reagente e produtos na superfície do eletrodo pode desviar-se dos valores dentro do eletrólito em massa (Figura 11). Este desvio é devido à taxa limitada à qual o reagente é transportado para a superfície do eletrodo e à taxa limitada à qual o produto é transportado para fora do eléctrodo.

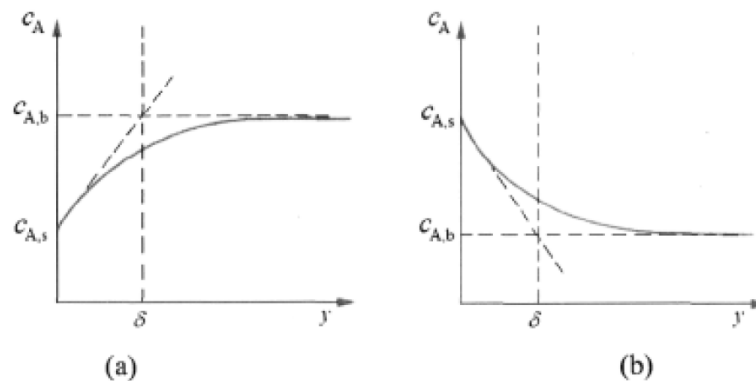


Figura 11: Perfil de concentração para um processo de eléctrodo de difusão limitada: (a) reagente, (b) produto. δ é a espessura da camada de difusão, enquanto $C_{A,s}$ e $C_{A,b}$ são as concentrações da espécie A na superfície e na solução em massa, respectivamente (Sofiene, 2008).

O desvio da concentração superficial influencia o potencial de eletrodo de acordo com a equação de Nernst. O transporte através da solução para a superfície do eletrodo ocorre por

difusão, migração (transporte de carga elétrica através da solução) e convecção. Contudo, a difusão através da fina camada de solução adjacente à superfície do eletrodo, a camada de difusão δ , é usualmente determinante da taxa (Shreir e al, 1994).

A densidade de corrente limite (a máxima taxa possível / área unitária sob as condições prevalecentes) para um processo catódico é dada por:

$$i_L = -\frac{DzFc}{\delta} \quad (16)$$

Em que i_L é a densidade de corrente limite ($A \cdot cm^{-2}$), z é o número de elétrons envolvidos na reação catódica, D é o coeficiente de difusão (cm^2/s), c é a concentração do reagente ($mol \cdot cm^{-3}$), δ é a espessura da camada de difusão (cm).

A relação entre difusão sobrepotencial e densidade de corrente para uma reação catódica é dada por:

$$\eta_D = \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (17)$$

Segundo a afirmação do Schutze (2000), as mesmas equações são válidas para reações anódicas com difusão de espécies de produtos de corrosão como etapa determinante da taxa. No caso de corrosão metálica intensa, a difusão de cátions da superfície do eletrodo para o volume pode se tornar o passo determinante da taxa, com sua acumulação na superfície do eletrodo e a pré-precipitação final de uma película de saneamento. Esses processos são importantes para a dissolução de metais ativos intensos e para a corrosão localizada.

2.5- Alumínio e suas ligas.

2.5.1- Alumínio

Luis Guyton de Morveau (1736-1816), um químico colaborador de Antoine Laurent Lavoisier (1743-1794) foi quem, em 1761, atribuiu o nome “alumine”, que é uma palavra derivada do latim *alumen*. Em 1787, o próprio Lavoisier identificou o óxido deste metal, que em 1807 teria seu nome proposto por Sir Humprey Davy como sendo *aluminium*, a designação que foi generalizada por todo o mundo. O alumínio (Al) por ser muito reativo não está disponível naturalmente na forma metálica, mas na forma de óxidos ou de silicatos. Segundo Abal, (2012), o alumínio impuro foi obtido em 1825 pelo físico-químico Hans Christian Orsted (1777-1851) e o isolamento do metal puro foi realizado em 1827 por Friedrich Wöhler (1800-1882).

Os óxidos de alumínio podem ser encontrados em muitas argilas, rochas e outros minerais, mas sua obtenção a partir dessas matérias-primas não apresenta viabilidade econômica quando comparadas com a bauxita, principal fonte de obtenção de alumínio metálico (Fontana, 2007). A bauxita é um minério constituído por um complexo de óxidos metálicos, predominantemente oxi-hidróxidos de alumínio com teores de 35% a 55% de alumina (Al_2O_3), formada pela erosão de rochas ricas neste elemento como a nefelina, feldspato, serpentina, argilas, entres outras (Sampaio; Andrade; Dutra, 2005).

A primeira obtenção industrial do alumínio foi realizada por Sainte-Claire Deville (1817-1881) em 1854, que teve seu processo químico substituído pelos processos Bayer e Hall-Héroul, em 1886, o primeiro consiste na lixiviação da bauxita em soda cáustica na qual é obtida a alumina que é, em seguida, dissolvida em sais fundentes e decomposta eletroliticamente produzindo o alumínio metálico, esta última etapa corresponde ao processo desenvolvido simultaneamente por Charles Martin Hall (1863-1914), nos Estados Unidos e na França por Paul Louis Toussaint Héroult (1863-1914), a aplicação conjunta destes dois processos diminuiu os custos e simplificou a extração do alumínio a partir da bauxita permitindo a extensão de sua produção e uso (Abal, 2012).

As maiores jazidas de bauxita foram encontradas em regiões de clima tropical e subtropical, na Guiné, Austrália, Brasil e Jamaica. No Brasil, as primeiras referências à bauxita datam 1928 e a primeira utilização desse minério para a produção de alumínio em escala industrial foi feita pela Elquisa (Eletro Química Brasileira S/A), em 1944, durante a 2ª Guerra Mundial. Mas apenas a partir dos anos de 1980 que o país passou a exportar o metal, com o surgimento das plantas de produção no Rio de Janeiro, Maranhão e Pará (Abal, 2008).

O alumínio é um dos elementos químicos mais abundantes na crosta terrestre (Davis, 1993), como mostra a Figura 12. Suas excelentes propriedades físico-químicas atraem vários setores de produção, por exemplo, devido a sua baixa densidade, é muito aplicado na fabricação de equipamentos de transporte, pela sua condutividade térmica e elétrica é utilizado em trocadores de calor e fios condutores de eletricidade etc. Também é usado na produção de embalagens para alimentos e medicamentos, de máquinas, de bens de consumo e em materiais para construção civil, como mostrado na Figura 13.

Este amplo campo de aplicações faz do alumínio o líder na metalurgia dos metais não ferrosos, sua produção é de, aproximadamente, 30 Mt/ano: a segunda maior entre os metais ficando atrás apenas da produção do aço de, aproximadamente, 1000 Mt/ano (Reboul; Baroux, 2011). Este metal também apresenta boa ductilidade, formabilidade e é facilmente reciclável, além de não ser tóxico.

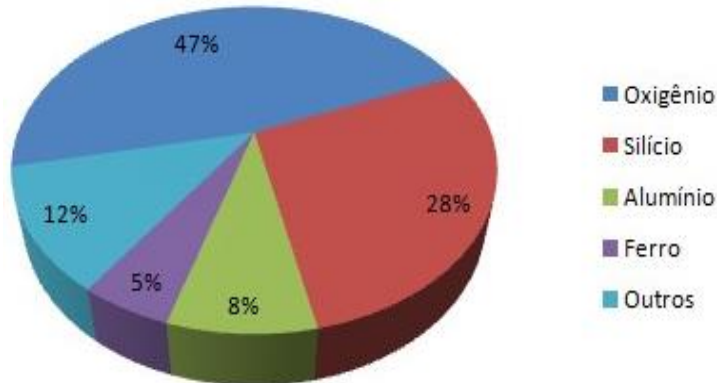


Figura 12: Distribuição dos elementos da crosta terrestre, (EAA, 2011).

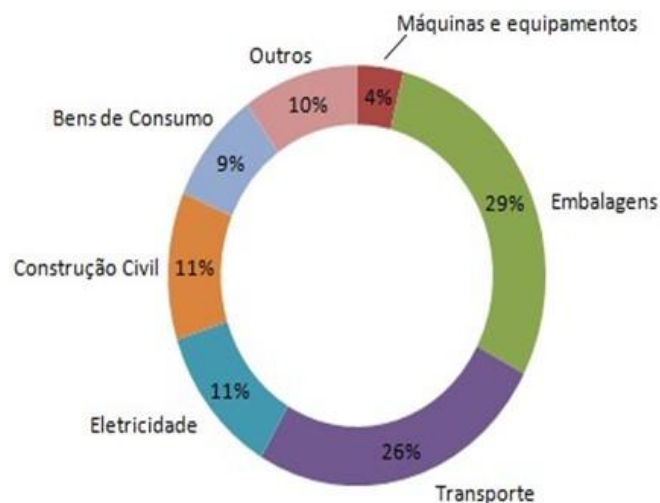


Figura 13: Consumo de alumínio, (ABal, 2009).

2.5.2- Propriedades do alumínio

2.5.2.1- Estrutura cristalina

A estrutura cristalina do alumínio puro, apresentada na Figura 14, é do tipo Cúbica de Face Centrada – CFC, significando que os átomos formam as extremidades de um cubo, com um átomo no centro de cada face (Van Vlack, 2007).

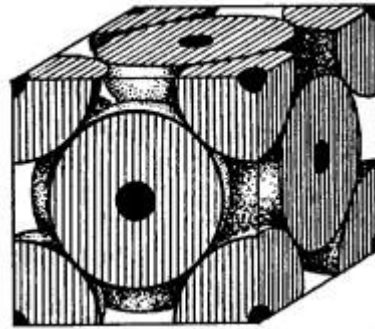


Figura 14: Estrutura cristalina do alumínio (Van Vlack, 2007).

2.5.2.1- Densidade

O alumínio apresenta um peso específico menor que qualquer outro metal, sua densidade é 2700 Kg/m^3 que é quase três vezes menor que a densidade do aço ou do cobre. Esta é uma de suas propriedades mais relevantes, tanto que por um longo tempo o termo “liga leve” foi usado para o que é agora chamado de “ligas de alumínio”. As densidades das ligas de alumínio estão no intervalo de 2600 a 2800 Kg/m^3 . Experiências têm mostrado que uma estrutura produzida com liga de alumínio pode ser até 50% mais leve que seu equivalente feito a partir do aço carbono ou inoxidável. Várias áreas da tecnologia tiram vantagens desta propriedade do alumínio como, por exemplo, transporte, engenharia mecânica e transmissão de energia (Vargel, 2004).

2.5.2.1- Condutividade térmica

A condutividade térmica do alumínio é $244 \text{ W/m } ^\circ\text{C}$ para 99,99% de pureza na faixa de $0-100^\circ \text{ C}$. No entanto, esta condutividade térmica é reduzida com a adição de elementos de liga (Cobden, 1994). Comparando ao cobre, a condutividade térmica e elétrica de alumínio é muito interessante pois é igual a 60 % da do cobre afirmando Tardelli, (2012). O Al é um excelente condutor de calor apresentando um ótimo desempenho entre os metais mais utilizados em engenharia. A condutividade das ligas de alumínio depende da sua composição e tempera metalúrgica. Há muitas aplicações de trocadores de calor de alumínio em carros, refrigeradores, dispositivos eletrônicos etc.

2.5.2.1- Condutividade elétrica

Segundo a norma da International Annealed Copper Standard, o alumínio com 99,99% de pureza a 20° C apresenta uma condutividade elétrica de 64,94% IACS. Devido sua baixa densidade a condutividade elétrica por massa é o dobro da condutividade do cobre, e superior à de qualquer outro metal. A resistividade a 20° C é $2,69 \mu\Omega\cdot\text{cm}$. A condutividade elétrica, que é o inverso da resistividade, é uma das propriedades mais sensíveis do alumínio sendo afetada por ambos, as mudanças na composição e o tratamento térmico. A adição de outros metais em

ligas de alumínio diminui a condutividade elétrica, no caso do silício, por exemplo, há um aumento médio na resistividade de $1,02 \mu\Omega\cdot\text{cm}$. O alumínio é empregado em linhas de transmissão de energia e na proteção de cabos de telefone subterrâneos e submersos (Cobden, 1994).

2.5.2.1- Refletância ou refletividade

O alumínio plano reflete cerca de 75% da luz e 90% da radiação do calor que incide sobre ele. A emissividade da mesma peça é, portanto, baixa (menos de 10% de um corpo negro à mesma temperatura). Devido a combinação destas propriedades a folha de alumínio pode ser aplicada como um meio de isolamento reflexivo (Cobden, 1994).

2.5.2.1- Expansão térmica e temperatura de fusão

O coeficiente de expansão térmica é considerado constante entre 20 e 100° C, sendo afetado pela presença de outros constituintes, por exemplo, o silício e o cobre reduzem a dilatação, enquanto o magnésio aumenta. Os coeficientes das ligas comerciais são próximos de $2,4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. O ponto de fusão do alumínio puro é de 660° C, mas diminui para 635° C com 99,5% de pureza. A adição de elementos de liga pode reduzir esta temperatura para até 500° C, no caso das ligas com magnésio (Cobden, 1994).

2.5.2.1- Reciclabilidade e atoxidade

O alumínio pode ser reciclado infinitas vezes sem perder as características básicas como metal, em razão desta propriedade há redução do impacto ambiental, economia de energia e investimento significativamente inferior, em relação à produção de alumínio primário. O alumínio não possui características tóxicas, o que permite seu uso em utensílios domésticos, em embalagens e em equipamentos que entram em contato com alimentos sem nenhum efeito nocivo ao organismo humano aponta Abal, (2009).

2.5.2.1- Comportamento à corrosão do alumínio puro

Sua resistência é maior que a maioria dos outros metais, devido à formação de uma película de óxido de alumínio (Al_2O_3) superficial ou película passivadora, quando o alumínio é exposto ao oxigênio, água ou outro meio oxidante, a temperatura ambiente em condições normais. O alumínio é um elemento químico muito reativo e sua resistência à corrosão depende da abrangência com que a película de óxido impede a reação entre o metal e o meio (Cobden, 1994; Hatch, 2005).

A resistência à corrosão do alumínio em água pura pode ser caracterizada em primeira aproximação pelo diagrama de Pourbaix ou diagrama potencial-pH a 25° C. Apresenta-se na Figura 15 que as áreas de estabilidade de água e de alumínio são completamente disjuntas, a

região estável da água é situada a mais de 1,5 V acima da do alumínio. Assim, o alumínio é um material muito pouco nobre.

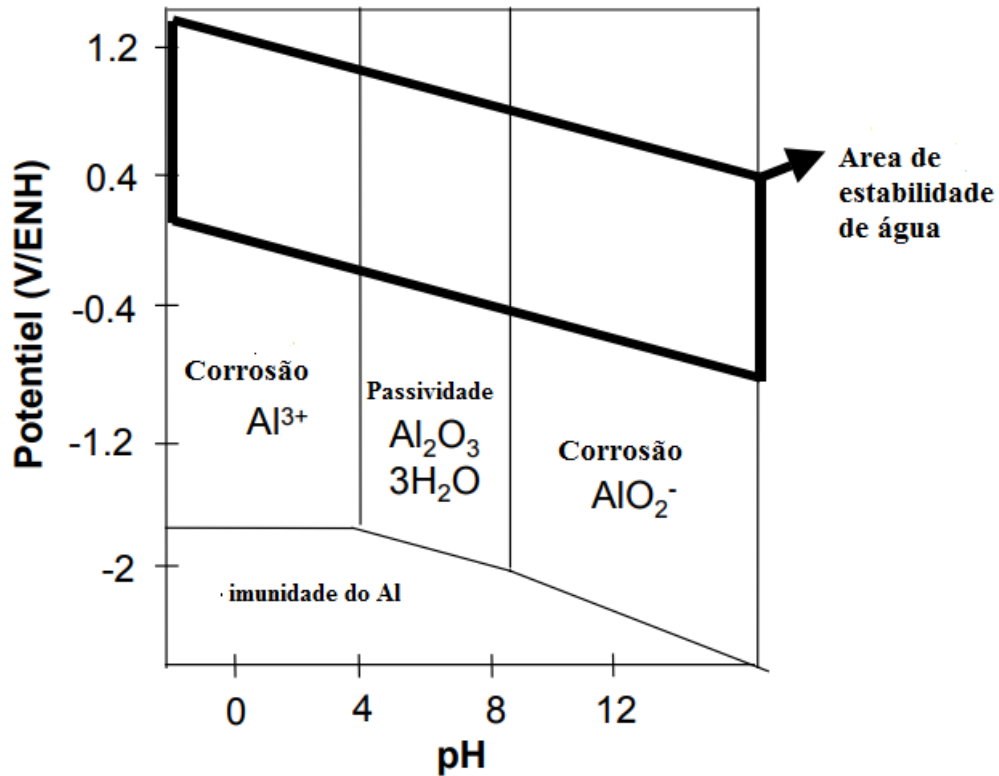


Figura 15: Diagrama de Pourbaix de alumínio em água pura a 25° C (Idrac, 2005)

Constata-se neste diagrama que o alumínio puro se dissolve de forma diferente, dependendo do pH do eletrólito. As reações anódicas levam à dissolução de alumínio seja em íons Al^{3+} em meio ácido, seja em íons AlO_2^- em meio básico. As reações catódicas associadas fazem entrar em jogo diferentes oxidantes, tais como os íons de H^+ em meio ácido, os íons OH^- em meio básico e de oxigênio em todos os ambientes. Em ambos os casos, as reações são acompanhadas pela decomposição da água com a libertação de hidrogênio.

Na área circundante de pH neutro, um caráter mais ou menos passivo pronunciado de metal pode ser conferido a ele pela formação de um filme de óxido sobre a sua superfície. Vários tipos de filmes de óxido mais ou menos hidratados podem ser formados. O alumínio puro exposto ao ar livre é coberto de um filme passivo de alumina Al_2O_3 amorfa com uma espessura de cerca de 10 nm. Em meios aquosos, é o hidróxido de alumínio $\text{Al}(\text{OH})_3$ que aparece. Esta película é muito estável e não dá nenhuma proteção contra corrosão ao alumínio. No entanto, por envelhecimento, este composto é transformado sucessivamente em Boehmite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, em seguida, em Bayerite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e finalmente em hidrargilita também tri-hidrato. Assim, através deste fenómeno de envelhecimento, as películas passivas desenvolvidas são cada vez mais estáveis e menos solúveis em soluções ácidas ou básicas. Portanto, o domínio de passividade do alumínio puro estende-se com o envelhecimento e a Figura 15 caracteriza o caso

mais favorável face à corrosão, isto é, uma passivação de material por um filme de hidrargilita numa gama de pH 4 a 8,6.

Se o filme passivo protege muito bem o alumínio puro contra a corrosão generalizada ou uniforme, por contra qualquer falha do filme pode resultar em um ataque localizado, tais como a corrosão por pite, o que pode ser mais ou menos importante, até mesmo perfuradora dependendo das condições (NACE, 1984). Assim, a fim de melhorar a resistência à corrosão deste material, os elementos de liga são associados.

2.5.2- Ligas de alumínio

Devido às suas propriedades mecânicas fracas, na engenharia, o alumínio puro tem aplicações limitadas, e a resistência à tração do alumínio puro é inferior a 90 MN/m^2 (Aburas, 2013). Para melhorar suas propriedades mecânicas, é necessária a adição de outros elementos ao alumínio pois, as propriedades mecânicas e químicas desejadas dependem tanto da composição elementar como da microestrutura de uma liga. Os elementos são adicionados no estado líquido e a solução líquida precisa de ser arrefecida para se conseguir uma solução sólida. Por conseguinte, a temperatura à qual a solução solidifica depende das concentrações dos elementos de liga na solução.

Os elementos mais importantes para conferir propriedades específicas ao alumínio são silício (Si), magnésio (Mg), manganês (Mn), cobre (Cu) e zinco (Zn). O fato de o metal aceitar vários elementos possibilita a obtenção de ligas diversificadas. As principais propriedades modificadas pela adição destes elementos são propriedades mecânicas, fusibilidade, usinabilidade, resistência ao calor, à corrosão e à tração, formabilidade, soldabilidade dentre outras (Gomes; Bresciani Filho, 1976).

Em geral, a adição destes elementos de liga faz do alumínio um material essencial e importante com uma ampla gama de aplicações na vida moderna de hoje. No entanto, existe uma concentração máxima de átomos de soluto que podem ser dissolvidos na matriz do alumínio para formar uma solução sólida, este limite é normalmente chamado de limite de solubilidade (Aburas, 2013). Apenas um pequeno número de elementos metálicos tem solubilidade suficiente para atuar como elemento de liga principal, por exemplo cobre, magnésio, silício e zinco (Das, 2006). Outros elementos, por exemplo, boro, cromo, manganês, titânio e zircônio são adicionados em quantidades inferiores a 1% devido à sua solubilidade muito baixa, para melhorar as propriedades das ligas, tais como o refinamento do grão (Hatch, 1984).

2.5.3.1- Diversidade de ligas de Alumínio

Avanços contínuos em metalurgia do alumínio levou a propor uma ampla gama de nuances, bem adequada para os usos desejados (Stirbu, 2005).

Então, as ligas de alumínio são numerosas e são agrupadas de acordo com uma rigorosa e complexa nomenclatura. Assim, o metal puro não ligado é da série 1000 e as outras séries dependerá da natureza do elemento de liga principal (2.000 para o Cu, 3000 para Mn, 4000 para Si, 5000 para Mg, 6000 para o Mg e Si, 7000 para o Zn) (Vargel, 1999). De uma família a outra as propriedades características são altamente variáveis: as ligas da série 5000 são soldáveis e resistentes à corrosão, enquanto aquelas da família 2000 têm propriedades mecânicas mais elevadas, mas sem a possibilidade de soldar pelos métodos convencionais, e com uma sensibilidade acentuada à corrosão atmosférica (Hatch, 1984). A série 3000 por sua vez se caracteriza por uma baixa resistência mecânica, mas que pode ser aumentada por adição de manganésio, uma facilidade de colocar em forma, a soldagem e uma excelente resistência a corrosão nas condições normais de utilização (Develay, 1992)

2.5.3.2- O papel dos elementos adicionados

Muitas vezes, é atribuído ao alumínio o comportamento eletroquímico da liga (caráter passível, sensibilidade à corrosão localizada etc.) (Stirbu, 2005). No entanto, para certos elementos a resistência à corrosão pode ser influenciada. É apresentada na Figura 16 a diminuição da resistência à corrosão de amostras de alumínio no meio de cloreto em função da série. No entanto, é de salientar que este efeito adverso é associado com aumento de propriedades mecânicas (Vargel, 1999).

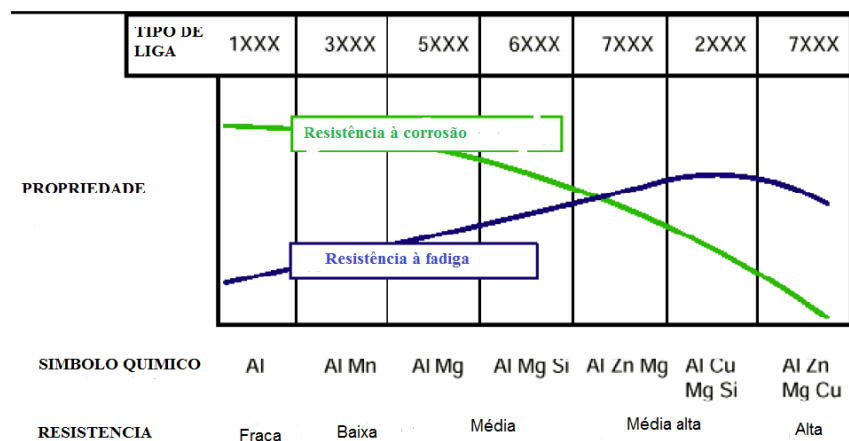



Figura 16: Efeito de elementos de liga sobre a resistência à corrosão e à fadiga das ligas de alumínio (Payan 2001), citado por (Stirbu, 2005).

Desde o início do século XX, muitos estudos examinaram a influência de alguns elementos químicos sobre as propriedades do alumínio (Stirbu, 2005), permitindo estabelecer uma classificação qualitativa da resistência à corrosão em função da natureza química da liga. Esta classificação é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3: Classificação das ligas de alumínio de acordo com a sua resistência à corrosão e formas de corrosão geralmente observada (Din–Stirbu, 2005).

	Série	Elementos de liga	Partículas intermetálicas ou segunda fase	Formas de corrosão geralmente observadas
 Resistência a corrosão	500	Mg	Al ₃ Mg ₂ , Al ₈ Mg ₅	Pite, generalizada, sob tensão (para alto teor de Mg)
	1000	Nenhum	Al ₃ Fe, Al ₆ Fe Al ₁₂ Fe ₃ Si ₂	Pite, generalizada Depende da quantidade de segundas fases
	6000	Si, Mg	FeSiAl ₅ , Fe ₂ SiAl ₈ Al ₈ Si ₆ Mg ₃ Fe,	Pite, generalizada.
	3000	Mn	MnFe	
	4000	Si	Al ₆ Mn, Al ₆ MnFe	Pite, generalizada
	7000	Zn, Mg	MgZn	
		Acrescimento de Cu		Pite, generalizada, sob tensão, esfoliação intergranular (com Cu).
	2000	Cu	CuFeMnAl ₆ , Al ₂ Cu Al ₂ CuMg	Pite, generalizada, sob tensão (sem tratamento térmico), intergranular, esfoliação

Do ponto de vista de propriedades eletroquímicas benéficos constata-se que, em geral, os elementos Cr, Mg, Mn trazem um efeito benéfico, enquanto que os elementos: Cu, Fe, Ni, Sn, Pb, Co são prejudiciais e Si, Ti, Zn, Sb, Cd, Zr não causam nenhum efeito (Stirbu, 2005).

Os elementos de liga existem em duas formas em alumínio: solução sólida, e na forma de precipita intermetálica. No último caso, as partículas intermetálicas têm um comportamento mais ou menos resistente em comparação com o alumínio, e pode levar à formação de microbolhas por bimetalismo e assim ao desenvolvimento de ataques localizados (Reboul, 1987). A Tabela 4 apresenta potencial e corrosão de algumas partículas intermetálicas no meio cloreto.

Tabela 4: Apresenta alguns potencial e corrosão de algumas partículas intermetálicas no meio cloreto (Vargel, 1999).

		Partículas Intermetálica/ segunda fase	E_{CORR} (mV _{ECS})
Partículas Catódicas	}	Si	-170
		Al ₃ Ni	-430
		Al ₂ Cu	-440
		Al ₃ Fe	-470
		Al ₆ Mn	-760
		Al	-840
Partículas anódicas	}	Al ₂ CuMg	-910
		MgZn ₂	-960
		Al ₃ Mg ₂	-1150
		Mg ₂ Si	-1190
		Al ₈ Mg ₅	-1240

Está apresentada na Figura 17 a evolução do potencial de corrosão de alumínio, em função do teor de elementos adicionados. Constata-se que a adição de elementos de liga modifica fortemente o potencial de corrosão na direção anódica ou catódica (Crolet, 1994). Para cada, as principais variações são função de teor do elemento na liga.

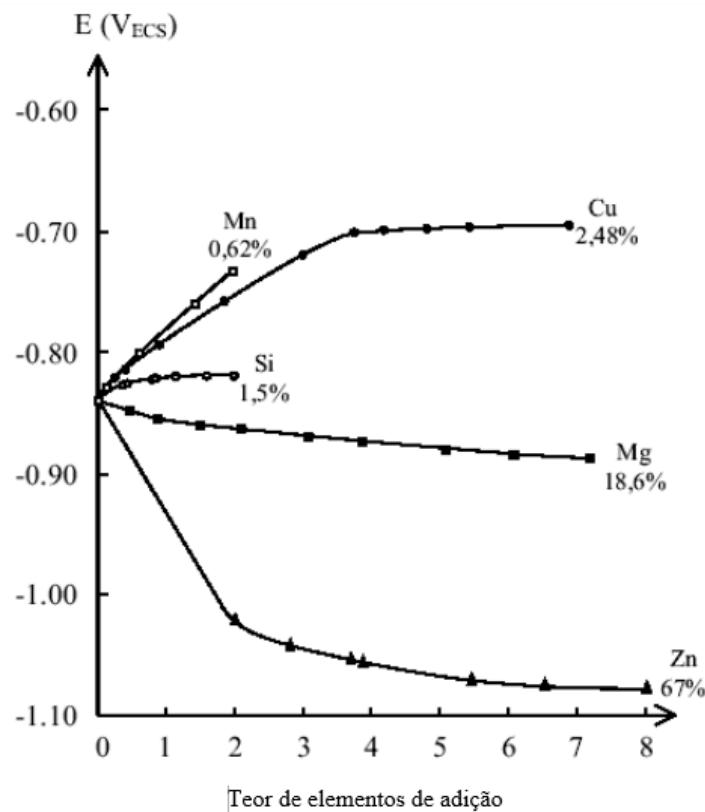


Figura 17: Evolução do potencial de corrosão de alumínio, em função do teor de elementos adicionados com as porcentagens atômicas de limites de solubilidade de elemento (Stirbu, 2005).

2.5.3.3- Ligas de Nióbio

Entre as ligas refratárias, as de nióbio são aquelas consideradas mais promissoras para aplicações dinâmicas (discos, lâminas de turbina), como também para outras estáticas (escudos de calor, sistemas de injeção, parafusos ...). Elas oferecem várias vantagens sobre aquelas de molibdênio: uma densidade mais baixa, de 15 a 20%, uma temperatura de transição dúctil-frágil significativamente inferior e uma maior facilidade de processamento (Steinmetz, 1993). Comparado com algumas ligas convencionais, a base de níquel ou cobalto, as ligas de nióbio se opõem os seus valores limites de elasticidade e de resistência à ruptura superior a temperaturas elevadas (HEBSU, 1991). Finalmente, a recente contribuição da metalurgia do pó, graças, entre outros, aos processos de solidificação rápida, de mecanossíntese (mechanical alloying) e densificação (extrusão a quente, prensagem isostática a quente), permite de melhorar o desempenho mecânico destas ligas, de superar as dificuldades de moldagem, de prever também o desenvolvimento de novos, que associariam os metais com pontos de fusão muito diferentes (HEBSU, 1991). No entanto, essas ligas apresentam a desvantagem de uma alta reatividade química; da mesma forma que o metal puro, elas oxidam rapidamente de 500-600 °C.

2.5.3.4- Oxidação de nióbio e suas ligas

Segundo Steinmetz (1993), todos os estudos sobre as reações de nióbio com oxigênio têm mostrado que a cinética destas reações é extremamente complexa, por causa, notadamente, da formação de vários tipos de óxido dependendo da temperatura e da dissolução simultânea de oxigênio no metal. Além disso, a taxa de oxidação de nióbio é muito elevada independentemente da temperatura. A melhoria da natureza protetora do óxido Nb_2O_5 , cujo crescimento não é independente da pressão de oxigênio (Sheasb, 1966), pode ser realizada usando uma ou mais de uma das seguintes soluções:

- a) Adição, na camada de óxido, de cátions menores, a fim de reduzir a proporção de Pilling Bedworth e (2,67 para Nb_2O_5/Nb , em comparação com 1,28 para o par Al_2O_3/Al);
- b) Adição de cátions de menor valência para aumentar a concentração de defeitos e, assim, a plasticidade do óxido;
- c) Estabilização NbO e NbO_2 para diminuir o esforço;
- d) Adição de cátions de valência superior (W^{VI} , Mo^{VI} , Re^{VI}) que reduzem a espessura da camada compacta de Nb_2O_5 cujo crescimento obedeceria à lei de Wagner Hauffe.

A Figura 18 ilustra o efeito da adição de alguns elementos metálicos ao nióbio, e mostra que a redução da velocidade de oxidação é limitada nos casos mais favoráveis. A maioria dos elementos da liga em teores inferiores a 10% reduzem a oxidação, mas para concentrações mais

levadas, alguns elementos, tais como o cromo e vanádio aceleram ainda mais o processo.

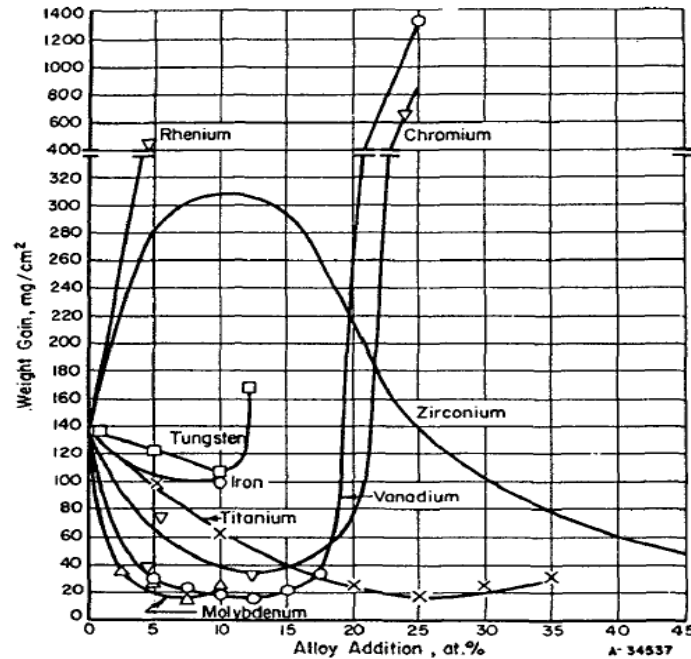


Figura 18: Ganho de peso de ligas de nióbio expostas a 5 h no ar seco a 1000° C (Steinmetz, 1993).

No sistema binário Al-Nb, o aluminato $NbAl_3$ é temporariamente protegida por Al_2O_3 (Raïso, 1971). Embora a adição de cromo e o ítrio, promova a proteção durante períodos mais longos, o aluminato fica com defeito pela sua falta de ductilidade, sua baixa tenacidade e sua dificuldade de processamento (Doycha, 1991).

2.6- Solidificação e resistência a corrosão

2.6.1- Estrutura de Solidificação

A estrutura obtida do processo de solidificação influencia nas propriedades do produto final. Estas influências não acontecem somente no caso de peças fundidas que apresentam forma definitiva, mas também em produtos que passarão por processos de conformação plástica para a produção de chapas, fios ou forjados. Alguns defeitos da estrutura bruta podem desaparecer macroscopicamente durante o processo de deformação plástica dos lingotes, mas a maioria deles permanecerá até o produto final.

Não só os espaçamentos dendríticos, mas também as características mecânicas de um produto dependem de vários fatores, tais como tamanho de grão, espaçamentos lamelares ou fibrosos, heterogeneidades de composição química, tamanho, forma e distribuição das inclusões e porosidades formadas.

Geralmente, os materiais podem ser apresentados sob três estados físicos de agregação atômica: sólido, líquido e gasoso. A fusão, que é a mudança do estado sólido para o líquido, ocorre em uma única temperatura para materiais puros e, normalmente, em intervalos de temperaturas para uma mistura de componentes ou ligas (solvente e soluto em ligas binárias). A solidificação que é o caminho inverso da fusão, começa com aparecimento de núcleos de nova fase sólida, que crescem até que a transformação esteja completa. O aparecimento e o crescimento posterior desses núcleos sólidos caracterizam o modo de formação da microestrutura em metais e ligas metálicas; os aspectos cinéticos, térmicos, químicos, e termodinâmicos estão fortemente relacionados durante os momentos sucessivos de obtenção da microestrutura.

Todos processos baseados de solidificação de um metal para a obtenção de uma peça sólida devem atender certas condições. E estas condições são determinadas pela aplicação futura desta peça solidificada. As propriedades finais do material fundido dependem da estrutura solidificada e, portanto, de diversos fatores de processo que a controlam como: fluxo de calor do metal líquido, propriedades químicas e termofísicas do metal em estudo, condições de vazamento e propriedades do sistema de solidificação.

As estruturas de solidificação podem ser subdivididas em: macroestruturas e microestruturas, o que é apresentada na Figura 19. As macroestruturas são formações morfológicas estruturais que podem ser observadas e avaliadas a olho nu ou com auxílio de aumento óptico em até 10 vezes (Osório, 2004). As microestruturas só podem ser observadas por intermédio de aumentos ópticos no mínimo na ordem de 10 vezes e, avançando na observação nanométrica, com o auxílio da microscopia eletrônica.

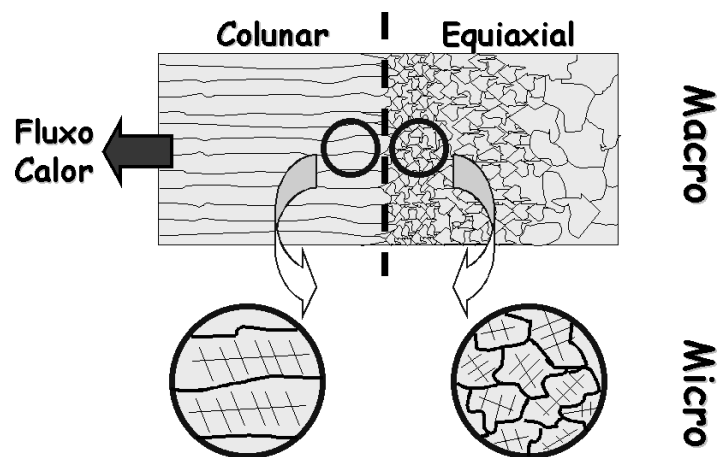


Figura 19: Representação esquemática das estruturas macroscópicas e microscópicas de um lingote fundido com transição colunar/equiaxial (Osório, 2004).

2.6.2- Microestruturas de Solidificação

As microestruturas de solidificação podem ser de quatro tipos: planas, celulares, dendríticas e globulares. Os tipos de microestruturas presentes em uma liga estão fortemente

relacionados com a modificação da interface entre sólido e o líquido (S/L) durante o processo de solidificação.

A forma plana dos metais puros pode ser modificada para estruturas celulares e dendríticas em função de parâmetros térmicos do sistema metal/molde durante a solidificação. O soluto (ou o solvente) é segregado nesta interface, o que provoca uma distribuição não uniforme no líquido à frente da interface e gerando sua instabilidade. Este acúmulo de teor de soluto à frente da interface sólido/líquido promove o surgimento de um fenômeno favorável à nucleação e responsável por sua gradativa instabilidade. Tal fenômeno é conhecido na literatura como super-resfriamento constitucional. Ao perfil de acumulação de soluto no líquido corresponde um perfil inverso da temperatura *liquidus* (T_L), já que a T_L diminui à medida que a concentração de soluto aumenta, conforme o esquema da Figura 20(b), que apresenta uma região sombreada onde o líquido à frente da interface encontra-se a temperaturas reais (TR_2), abaixo do perfil de temperatura *liquidus*; neste caso, está super-resfriado pelo efeito constitucional.

Para impedir esse super-resfriamento e manter a interface plana, torna-se necessário que o gradiente do perfil real de temperaturas no líquido seja maior ou igual ao gradiente do perfil de temperatura *liquidus* junto a essa interface, isto é, $T_{real} > TR_1$ na Figura 20(b).

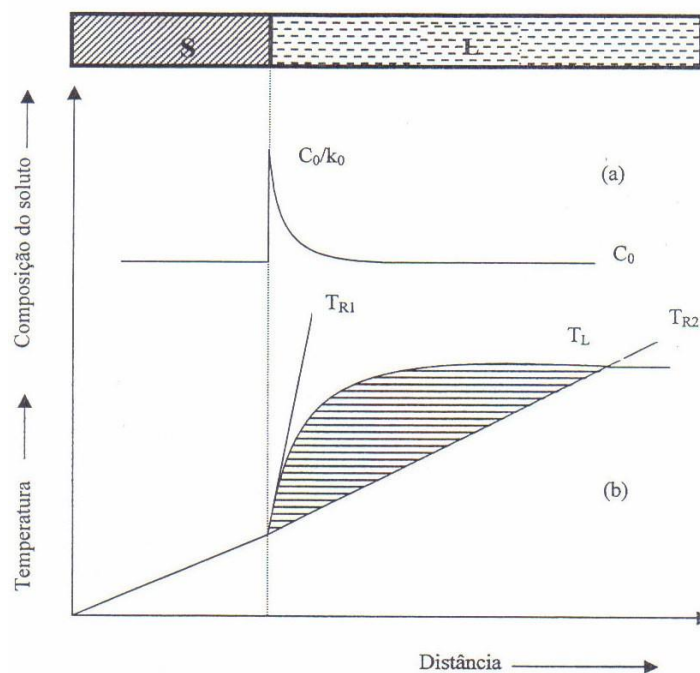


Figura 20: Indicação da região com super-resfriamento constitucional: (a) Perfil de acumulação de soluto à frente da interface sólido/líquido e (b) Perfil inverso de temperatura *liquidus* correspondente à região super-resfriada constitucionalmente, quando o perfil real de temperaturas no metal líquido por aquele indicado em TR_2 (Garcia, 2001).

2.6.3- Formação da Microestrutura

A formação da microestrutura depende das condições térmicas e constitucionais na

interface sólido/líquido durante o processo de solidificação. Considerando-se um processo em que a retirada da energia térmica do metal líquido é unidirecional, através de molde refrigerado ou maciço por meio da troca de calor natural com o ambiente, a interface sólido/líquido de metais puros é diferente da interface sólido/líquido de ligas. Nos metais puros, essa interface é estável e desenvolve-se de forma plana. Nas ligas, essa interface pode ou não se apresentar estável. Tal fato depende das variáveis térmicas e constitucionais junto a essa interface.

O fenômeno de rejeição de soluto ou solvente junto à interface sólido/líquido depende, dentre outros parâmetros, do gradiente térmico à frente da interface, do sistema metálico utilizado, da composição da liga, velocidade de deslocamento da interface (Quaresma, 1999; Osório, 2000).

A rejeição de soluto ($k_0 < 1$) ou rejeição de solvente ($k_0 > 1$), à frente da interface sólido/líquido, origina o super-resfriamento constitucional (SRC). A interface tende a se instabilizar toda vez que o gradiente da interface for menor que o gradiente da temperatura *liquidus*, conforme apresentado na Figura 21. A instabilidade pode surgir com diferentes morfologias dependendo do valor de SRC e que, por ordem crescente deste valor, são denominadas (Viskanta, 1988; Kurz & Fisher, 1984/1992):

- Plana;
- Celular, cujo crescimento é cooperativo, com rejeição lateral de soluto podendo apresentar alguma orientação cristalográfica;
- Dendrítica, cujo crescimento obedece a alguma textura cristalográfica; e
- Globular.

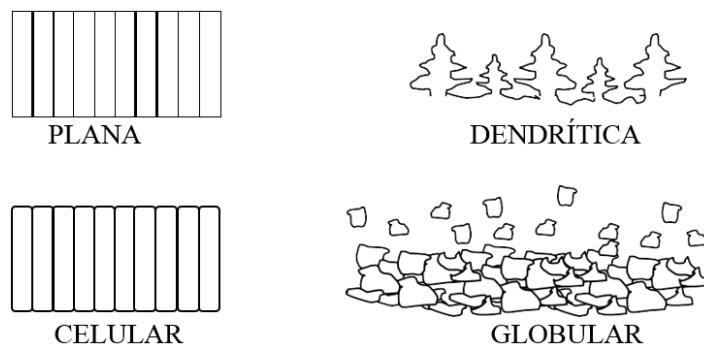


Figura 21: Esquema ilustrativo das frentes de solidificação para sistemas metálicos com dois ou mais componentes (Viskanta, 1988; Osório, 2004).

2.6.4- Estrutura Dendrítica

Alguns autores propõem que a transição morfológica celular para dendrítica ocorre quando as condições de solidificação permitem que a direção cristalográfica passe a exercer maior influência sobre a direção de crescimento, conforme pode ser visto na Figura 22 (Flemings, 1974; Kurz & Fisher, 1984).

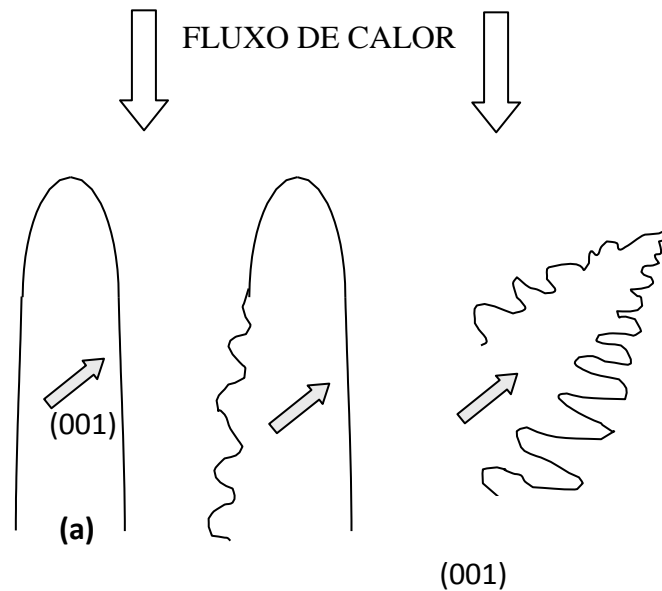


Figura 22: Direções de crescimento esquemáticas: (a) morfologia celular, (b) morfologia de transição celular e dendrítica e (c) morfologia dendrítica, onde a direção de crescimento é definida por fatores cristalográficos (Flemings, 1974; Kurz & Fisher, 1992; Osório, 2004; Santos, 2012).

À medida que ocorre a redução do gradiente de temperaturas no líquido e o aumento na velocidade de crescimento, a região super-resfriada constitucionalmente estende-se e a estrutura, que era celular até então, começa a mudar suas características. A direção cristalográfica preferencial passa a exercer um efeito mandatário e o crescimento passa a ser desviado para essa direção, o que é função da estrutura cristalográfica. Simultaneamente, a seção transversal da célula, também devido aos efeitos de natureza cristalográfica, começa a se desviar da forma circular original passando a apresentar uma configuração tipo cruz de malta.

Aumentando a velocidade de crescimento ainda mais, começa o surgimento de perturbações laterais que são denominadas de ramificações ou braços dendríticos e acabam por definir claramente o tipo de estrutura conhecida como **dendrítica** (uma palavra *dendrus*, de origem grega, que significa árvore). As ramificações primárias crescem na direção dos eixos principais e de acordo com a direção cristalográfica preferencial da estrutura cristalina, conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5: Direções de crescimento dendrítico (Garcia, 2001; Santos, 2012).

Materiais	Estrutura	Direção Preferencial
Fe, Latão β	cúbica de corpo centrado	$\langle 100 \rangle$
Al, Cu, Ag, Au, Pb	cúbica de faces centradas	$\langle 100 \rangle$
Zn, Cd, Mg	hexagonal compacta	$\langle 1010 \rangle$
Sn	Tetragonal	$\langle 110 \rangle$

A estrutura dendrítica formada pode caracterizar-se também pelo desenvolvimento de perturbações ao longo de seu eixo principal, denominadas ramificações dendríticas secundárias, que são provocadas pela instabilidade entre o eixo principal da dendrita primária e o líquido adjacente. Se a distância entre os eixos principais é significativa, a mesma instabilidade pode ocorrer com os braços secundários e resultar na formação de braços ou ramos terciários.

A Figura 23a) ilustra condições esquemáticas de um crescimento unidirecional que permitem observar os espaçamentos interdendríticos primários (λ_1), secundários (λ_2) e terciários (λ_3). Na Figura 23(b), observa-se uma condição em que não existe uma direção preferencial de braços.

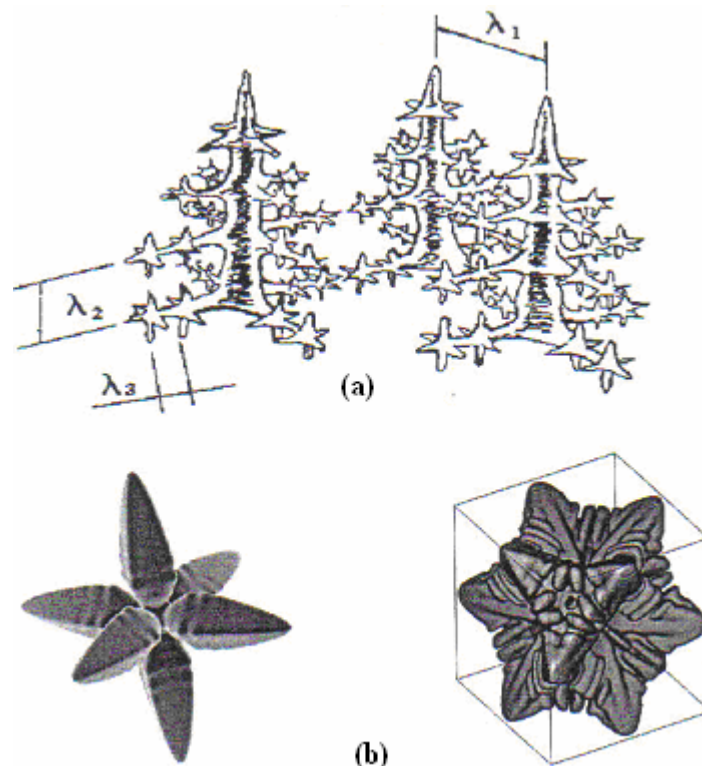


Figura 23: Ilustração do aspecto morfológico de crescimento dendrítico unidirecional (a) onde o crescimento dendrítico é multidirecional (b), em que (λ_1), (λ_2) e (λ_3) são, respectivamente, os espaçamentos primários, secundários e terciários (Osório, 2000; Boettinger et al., 2000).

Sob os pontos de vista tecnológico e científico, as medidas dos espaçamentos

interdendríticos primários (**EDP** ou λ_1) e secundários (**EDS** ou λ_2) têm apresentado grande importância, já que exercem influência sobre as propriedades mecânicas, tanto de componentes fundidos quanto daqueles trabalhados mecanicamente. Existem vários trabalhos que propõem modelos analíticos e experimentais, correlacionando o crescimento dendrítico primário e secundário com parâmetros térmicos (gradiente térmico, velocidade de crescimento e tempo de solidificação) e/ou com a resposta mecânica da estrutura bruta de solidificação (Flemings, 1974; Kurz & Fisher, 1984; Quaresma, 1999; Osório et al., 2002; Rocha et al., 2003).

2.6.5- Espaçamentos Dendríticos Secundários

Os espaçamentos dendríticos secundários (EDS) dependem das condições térmicas e do percentual de soluto da liga em estudo. Todos os trabalhos apresentados na literatura concordam que há uma maior velocidade da interface em regiões onde os espaçamentos (λ_2) são menores (Flemings et al., 1970; Okamoto, 1978). No geral, os resultados têm o aspecto da seguinte equação:

$$\lambda_2 = K(G_L V_L)^{-n} \quad (18)$$

Sendo λ_2 dado em μm ; G_L em K/mm e V_L em mm/s

Os espaçamentos dendríticos secundários podem ser expressos também em função de outro parâmetro térmico, o tempo local de solidificação (t_{SL}), que é inversamente proporcional à velocidade de deslocamento da interface S/L e, no geral, a correlação assume a seguinte forma:

$$\lambda_2 = K(t_{SL})^m \quad (19)$$

Sendo dados λ_2 em μm e t_{SL} em s.

Por intermédio de uma simplificação de caráter físico, o tempo local de solidificação (t_{SL}) pode ser definido por uma expressão aproximada dada por:

$$t_{SL} = \frac{\Delta T_{LE}}{\dot{T}} = \frac{T_L - T_E}{G_L V_L} \quad (20)$$

em que \dot{T} = taxa de resfriamento ($\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$);

$\Delta T_{LE} = T_L - T_E$ = intervalo de transformação líquido/sólido da liga (K); e

T_E = temperatura eutética do sistema (K).

Esse intervalo de tempo (t_{SL}) é definido, mais rigorosamente, como a diferença entre os

tempos de passagem das isothermas *liquidus* e *solidus*, ponta e raiz da dendrita, respectivamente, em uma dada posição.

A correlação entre EDS e t_{SL} deve refletir também a instabilidade dos espaçamentos dendríticos secundários ao longo do intervalo da liga. Essa instabilidade é ocasionada pela diminuição da energia de superfície do sistema metálico (Flemings et al., 1970; Kurz & Fisher, 1984) que é responsável pelo aumento de EDS, causado pela diluição dos ramos secundários menores. Concomitantemente, ocorre o engrossamento dos ramos secundários maiores, motivo pelo qual é denominado fenômeno de engrossamento. Este comportamento está ilustrado na Figura 24.

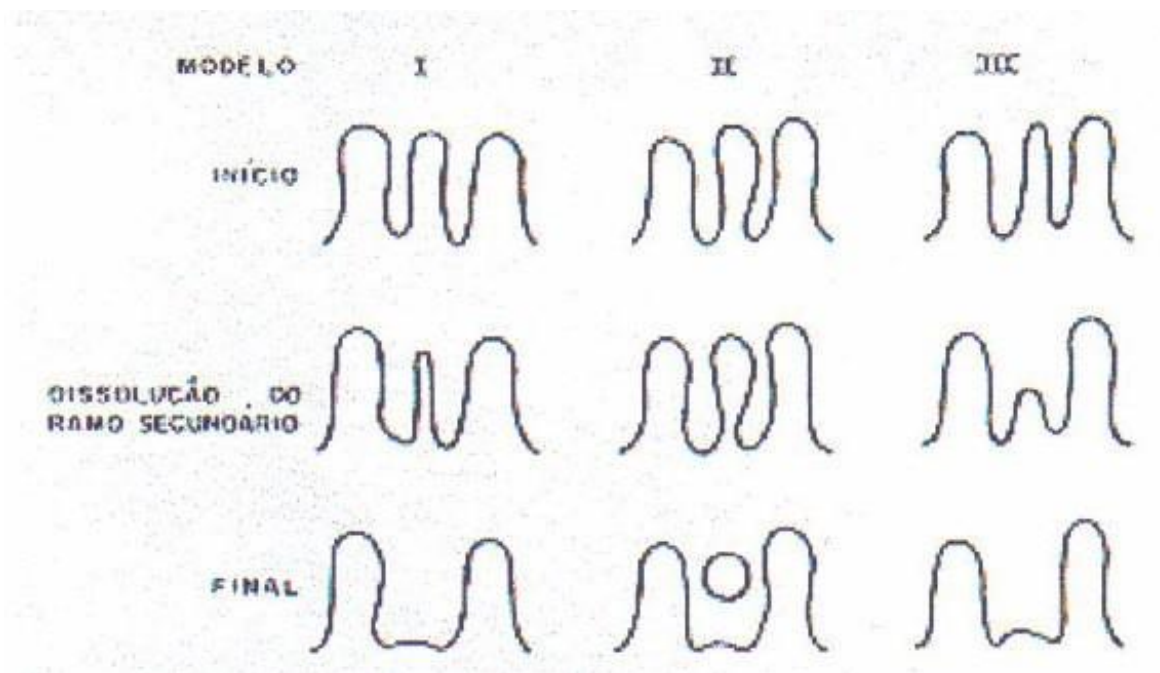


Figura 24: Ilustração esquemática de processos alternativos de engrossamento dos braços dendríticos secundários (Flemings et al., 1970; Garcia, 2001).

Outra forma de energia de superfície do sistema manifesta-se por meio do fenômeno do coalescimento, que se caracteriza pelo engrossamento das pontas dos ramos dendríticos e seu posterior coalescimento, deixando uma pequena região líquida confinada entre suas raízes (Chien & Kattamis, 1970; Flemings, 1974), conforme está apresentado na Figura 25.



Figura 25: Esquema ilustrativo da formação das regiões ricas em soluto no fenômeno do coalescimento dos ramos dendríticos secundários (Chien & Kattamis, 1970; Flemings, 1974; Garcia, 2001, Santos, 2015)

2.7- Resistência à corrosão do alumínio e suas ligas

O alumínio está entre os elementos com propriedade de oxidação na série termodinâmica de elementos. Como qualquer metal instável, para justificar a sua passividade o alumínio tende a retornar a inibição que é sua forma óxida estável, pela formação de um filme óxido de condutividade iônica limitada, da dissolução do metal, tornando a superfície metálica mais estável ao meio corrosivo. No intervalo de pH de, aproximadamente, 4 a 8,5 e a temperatura ambiente em condições normais de pressão, o alumínio apresenta uma camada passivadora de óxido de alumínio muito compacta com 4 a 10 nm de espessura. Nas altas temperaturas ou na presença de água ou seu vapor essa camada será mais espessa (Schweitzer, 2007; Reboul; Baroux, 2011). O crescimento do filme óxido requer um transporte de ânions ou cátions ou ambos através do filme já existente. A Figura 26 representa este processo no alumínio (Hassel; Thesis, 1997 Apud Bard; Stratman; Frankell, 2003).

Como o óxido de alumínio é inerte à maioria dos ambientes e em uma grande variedade de agentes químicos, faz do alumínio um material altamente resistente à corrosão nestes meios. Na maior parte destes ambientes, a taxa de corrosão do alumínio diminui com o tempo e aumenta com tempo apenas em soluções aquosas com altas temperaturas e pressões (Sheir; Jarman; Burstein, 1998).

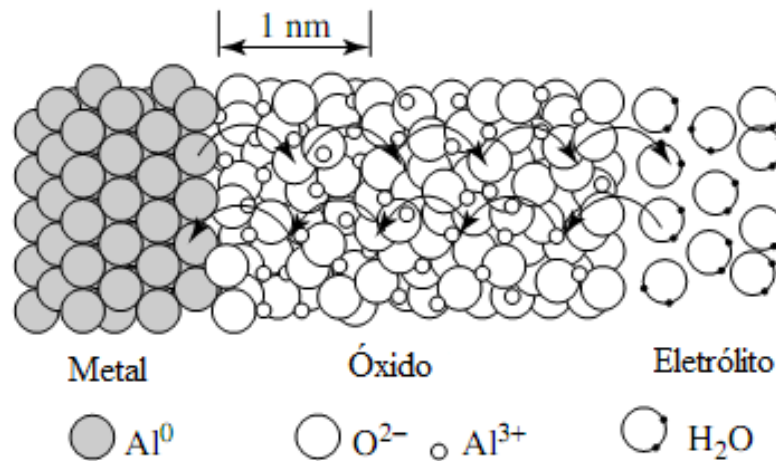


Figura 26: Crescimento de óxido na superfície do alumínio (Hassel; Thesis, 1997; Stratman; Frankell, 2003, Luana 2012).

A resistência à corrosão da liga de alumínio depende tanto dos ambientes corrosivos quanto das propriedades da própria liga. A influência química do ambiente depende de sua composição e de impurezas, como os íons de metais pesados que estão alojados lá. Enquanto no processo de corrosão, as variáveis físicas consideráveis são temperatura, grau de movimento, agitação e pressão.

A presença de corrente elétrica (AC ou DC) como a composição e a fabricação de liga determinam a microestrutura da liga e o seu potencial em relação à matriz da solução sólida do alumínio, são outros fatores que podem causar a corrosão do alumínio (Hatch, 2005).

A resistência à corrosão das ligas de alumínio é também influenciada pela película de óxido de alumínio, que, em geral, é menos resistente do que o metal puro, de fato que o comportamento protetor do óxido pode ser modificado por adições de liga nas soluções sólidas e precipitados intermetálicos, pela possível formação de defeitos na película (Reboul; Baroux, 2011).

Entre as ligas de alumínio, as ligas de alumínio-magnésio são as mais resistentes à corrosão. Em seguida vêm as de Al-Si. No entanto as ligas de cobre ou cobre-zinco são as de menor resistência à corrosão (Gomes; Bresciani Filho, 1976). A resistência a corrosão é afetada pela adição de elementos, pois modificam o potencial eletroquímico da liga. A tendência de zinco e de magnésio é deslocar significativamente o potencial na direção anódica. Enquanto o silício tem menor efeito anódico, a adição de cobre causa deslocamento catódico. Estas modificações nos locais anódico e catódico causam influências no tipo e na taxa de corrosão da liga.

Não existe uma forma específica de corrosão do alumínio e de suas ligas. A sua corrosão pode ocorrer de diferentes tipos, tais como corrosão uniforme, corrosão por pite, corrosão sob

tensão entre outros, pois depende somente de alguns fatores do próprio metal, do meio e das condições de uso.

As ligas Al-Si mostram boa resistência à corrosão atmosférica, e a profundidade do pite não ultrapassa 200 μm em 10 anos de exposição a atmosferas industriais e marinhas (Luana, 2012). Devido ao seu amplo campo de aplicações, pesquisam-se métodos para melhorar as características de resistência à corrosão destas ligas.

Segundo Osório, Goulart e Garcia (2008) em ligas hipoeutéticas de alumínio-silício, o aumento no teor de Si aumentará a fração eutética que é distribuída por toda a microestrutura, causando assim um efeito prejudicial sobre a resistência à corrosão eletroquímica destas ligas. Em Outro trabalho, Seri e Furuya (1992) estudaram o efeito da concentração de Si sobre a resistência à corrosão e concluíram que a diminuição da resistência é devido à dispersão de uma fase intermetálica, que é o resultado do aumento da concentração de Si na liga.

As ligas de alumínio apresentam boas resistências em vários meios corrosivos, tais como água, atmosfera e em grandes números de compostos orgânicos como aldeídos, ésteres, éteres, hidrocarbonetos, cetonas, mercaptanas e outros. Essas ligas são também resistentes a maioria dos ácidos orgânicos, aos álcoois e aos fenóis (Schweitzer, 2007). Enquanto que, em presença de íons de cloretos, de brometos, de iodetos, de percloratos, de tiocianatos e de nitrato solúveis, são susceptíveis a corrosão por pite na região de PH entre 4 e 9. Ao interagir com o filme óxido, estes íons destroem o filme prejudicando a respectiva proteção do metal. A corrosão por pite também ocorre em regiões de estagnação do eletrólito, em frestas onde pode ocorrer gradientes de pH e, conseqüentemente, corrosão nas regiões de pH muito ácido ou muito alcalino (Aguar, 1988).

As propriedades anticorrosivas do alumínio e suas ligas podem ser melhoradas pelo processo de anodização, feito em ácido sulfúrico, em ácido crômico ou em uma mistura dos dois. A espessura da camada óxida pode ser aumentada por polarização anódica que consiste na aplicação de um potencial à amostra de alumínio, anodo do processo eletrolítico, imerso em um eletrólito apropriado provocando o crescimento de uma película de óxido homogênea e cinco vezes mais espessa que a formada naturalmente. Vários estudos já foram usados para melhorar este processo de crescimento de óxido, como por exemplo, a realização do processo de anodização na presença de inibidores de corrosão (Moutarlier e Al., 2005).

2.8- Ensaio de corrosão

Como o fenômeno corrosivo causa muitos danos, que muitas vezes são irreparáveis, e considerando os gastos que empresas no mundo têm gastado para reparação destes danos, vários estudos (Meade, 2000) foram desenvolvidos com objetivo de obter condições de retardo ou minimização dos efeitos prejudiciais do processo corrosivo. Assim, juntos com estes estudos realizados e àqueles em desenvolvimento, surgem vários tipos de ensaios, nos quais são simuladas condições que as peças têm que enfrentar. Estes ensaios de corrosão podem ser realizados de várias formas, em diferentes intervalos de tempo e agregam considerável confiabilidade nos resultados obtidos. No entanto, no meio destes ensaios existentes, a escolha do tipo de ensaio a ser usado depende tipo do material aplicado a ser ensaiado, da aplicação deste material, tipo do meio corrosivo e os parâmetros desejados. Na literatura especializada apresentam-se vários ensaios que fazem parte de sistemas de normalização como SAE, ASTM dentre outras (Meade, 2000), simulando as condições artificiais em laboratórios com aproximações da composição química do meio de ataque, como também podem ser realizados em condições de exposição natural no campo de aplicação do material realmente. Neste caso, os tempos para a obtenção dos resultados são muito mais longos do que no laboratório o que exige indiretamente, maiores custos.

Para reduzir o tempo de pesquisa, no setor industrial, os testes de corrosão são acelerados em diversos meios corrosivos. Apesar de serem utilizados em ampla escala desde meados de 1900 (Meade, 2000), os testes de corrosão acelerada para algumas situações particulares exibem uma agressividade excessiva devido às soluções usadas nos ensaios, podendo conduzir a um entendimento equivocado do real comportamento do material avaliado em condição inicial do fenômeno corrosivo (Conde & Damborenea, 1997; Damborenea, 1999).

Em contrapartida, a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e métodos de extrapolação de Tafel (ET), são usados para avaliar a resistência a corrosão em intervalos de tempo bastante curtos, sem agressividade excessiva na amostra (Bonora et al., 1996; Damborenea, 1999; Silva, 2000; Beserra, 2001; Osório, 2004). Por esse motivo, os testes de EIE e ET são escolhidos para auxiliarem na investigação do comportamento frente ao fenômeno corrosivo da liga Al-Nb do presente trabalho.

Com o processo de globalização e normalizações de métodos e técnicas de testes de corrosão, industrialmente, os testes de resistência à corrosão são executados segundo normas apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6: Testes de Corrosão Normalizados usados no setor industrial (Meade, 2000; Conde & Damborenea, 1997; Osório, 2004; Santos, 2012).

Norma	Título	Aplicação Comum
ASTM B 117	Prática para operações em câmara salina	Alumínio, exposição marinha
ASTM B 368	Teste acelerado para cobre em ácido acético	Liga Cu-Ni-Cr para decoração
ASTM D 2247	Teste de revestimentos em 100% de umidade	Resistência à água
ASTM G 85	Ácido acético	Teste de esfoliação para ligas de alumínio
ASTM G 85	Teste em ciclos em câmara salina com atmosfera acidificada	Teste de esfoliação par ligas de alumínio
ASTM G 85	Teste em câmara salina utilizando água do mar sintética	Alumínio
ASTM G 85	Teste em câmara salina utilizando NaCl e SO ₂	Componentes de aeronaves
ASTM G 85	Teste em câmara salina utilizando ciclo úmido/seco	Manutenção de revestimentos
ASTM G 87/DIN 50018 CCT IV	Orvalho de SO ₂	Contatos elétricos e telhado
GM9540P/B MIL	Novo teste de corrosão acelerada	
H 6088G SAE J 2334	Novo teste de corrosão acelerada	
	Corrosão intergranular Novo teste cíclico de corrosão	Indústria aeronáutica

Chama-se teste acelerado de corrosão qualquer método no qual os resultados são obtidos em um intervalo de tempo menor que a exposição natural da amostra. Neste caso, o material é submetido em uma cabine de teste, onde é exposta a determinadas condições ambientais em um

determinado intervalo de tempo pré-planejado (Meade, 2000).

Após a exposição, a amostra é examinada em todos os aspectos possíveis quanto à ação corrosiva. Os testes de corrosão, particularmente o definido pela ASTM B 117, conhecido como teste de câmara salina (*salt spray*)- tem sido alvo de polêmica entre grupos industriais, devido às mudanças significativas ocorridas nos últimos 10 ou 15 anos na indústria de revestimentos. Como exemplo disso, devido às crescentes regulamentações ambientais com as suas ações punitivas, exigindo a redução do nível de conteúdo orgânico volátil, metais pesados e ação tóxica de elementos no meio ambiente, foram desenvolvidos revestimentos que apresentam razoável resistência corrosiva em serviço, mas um desempenho insatisfatório quando submetido ao teste de câmara salina (Meade, 2000). A exposição atmosférica é o melhor método de estudo da resistência corrosiva sob condições reais de trabalho de um material, mas a principal e maior desvantagem é o longo período para obtenção dos resultados tornando inviável o seu uso frequente.

2.8.1- Técnicas eletroquímicas usadas no estudo da corrosão

Com o desenvolvimento crescente de novos métodos de produção de materiais resistentes à corrosão, se torna necessário o desenvolvimento de técnicas de testes que avaliem o desempenho dos materiais em um curto intervalo de tempo. No entanto, os testes acelerados de corrosão podem mascarar o verdadeiro desempenho e resposta do material, devido à agressividade excessiva da solução, como por exemplo, as ligas de alumínio, particularmente as ligas 2024 (Al-Cu-Mg) que são utilizadas na indústria aeronáutica (Conde & Damborenea, 1997). Embora os testes de *salt spray* apresentem boa correlação com os resultados reais, vários pesquisadores preferem o uso das técnicas eletroquímicas devido à obtenção mais rápida das informações do comportamento contra corrosão do material em estudo (Almeida et al., 1998). Hoje em dia, as técnicas eletroquímicas são as mais utilizadas para avaliação do comportamento à corrosão dos materiais frente ao meio corrosivo (Murai et al., 1996; Conde & Damborenea, 1997; Almeida et al., 1998; Magaino et al., 1999; Silva, 2000; Beserra, 2001; Antoño-Lopez et al., 2002; Osório, 2004).

Entre as técnicas eletroquímicas mais conhecidas e utilizadas, são usadas as curvas de polarização linear de Tafel (ASTM G59). Na falta de informações suficientes ou explícitas, referentes à natureza e tipo do ataque nas técnicas de polarização do Tafel, torna-se necessário o uso de técnica conhecida como Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) (EIS – Electrochemical Impedance Spectroscopy) (ASTM G106), que tem demonstrado aplicabilidade em uma ampla gama de trabalhos com soluções aquosas (Conde & Damborenea, 1997; Silva, 2000; Beserra, 2001; Antoño-Lopez et al., 2002; Osório, 2004). Nesse método, aplica-se um potencial de corrente alternada ao invés de um potencial de eletrodo de corrente contínua. É também conhecido como método de impedância AC (Wolyneq, 1992). Essas duas técnicas têm

uma aceitação considerável nas investigações acadêmicas e em algumas aplicações industriais em que são utilizadas para avaliação da resistência à corrosão de recobrimentos de diversas naturezas. Além destas duas técnicas, outro método muito utilizado é o Potencial de Circuito Aberto OCP para avaliar a resistência a corrosão de materiais metálicas.

Focaliza-se nos métodos que serão usados na nossa pesquisa, que são três Técnicas eletroquímicas de caracterização tais como espectroscopia de impedância eletroquímica, polarização linear e o potencial de circuito aberto.

2.8.1.1- Espectroscopia de impedância eletroquímica

A espectroscopia de impedância é uma técnica muito usada pelos profissionais e os pesquisados com especialização nas áreas de física, físico-química ou ciências dos materiais, necessitando a caracterização do comportamento elétrico de materiais sólidos ou líquidos (iônicos, semicondutores e até mesmo dielétricos), como também os dispositivos eletrônicos. Ela é geralmente utilizada para o estudo de mecanismos de corrosão de metais com uma perturbação mínima do sistema, permitindo separar as várias contribuições do mecanismo de corrosão por sua cinética.

A espectroscopia de impedância eletroquímica é utilizada aplicando um potencial de corrente alternada em diferentes valores de frequência. Uma das vantagens deste método é a utilização de sinais muito pequenos que não prejudicam as propriedades do eletrodo. Esta técnica é útil na caracterização do comportamento de corrosão deste eletrodo incluindo a determinação da resistência de polarização, taxa de corrosão e mecanismo eletroquímico (Fontana, 2007; Perez, 2004). Segundo Bonora *et al.* (1996). Além disso, a EIE permite identificar os processos que acontecem na interface metal/eletrólito como adsorção, resistência à transferência de carga, difusão etc. Usando os diagramas de impedância é possível quantificar os parâmetros envolvidos durante o processo corrosivo usando a representação dos circuitos elétricos equivalentes, que é a combinação de elementos elétricos equivalentes como, capacitâncias (C), resistências (R), resistências difusionais (R_{dif}) ou resistências de Warburg (W), elementos de fase constante etc, que devem possuir a mesma impedância do sistema medido experimentalmente.

2.8.1.1.1- Definição de espectroscopia de impedância eletroquímica

A capacidade de um elemento de circuito de resistir à passagem de uma corrente elétrica é chamada de resistência elétrica (R), que é definido pela lei de Ohm em termos de uma relação entre a voltagem ou potencial elétrico (E) e corrente (I) em um circuito de corrente contínua (DC). Esta relação é apresentada pela Equação 21:

$$R = E / I \quad (21)$$

Onde os valores de potencial são medidos em volts (V), a corrente em ampères (A) e a resistência em ohms (Ω). Enquanto esta é uma relação bem conhecida, seu uso é limitado unicamente ao resistor ideal. Um resistor ideal tem várias propriedades: (Gamry, 2010), tais como, obedece a lei de Ohm em todos os níveis de corrente e tensão; seu valor de resistência é independente da frequência; e finalmente, os sinais de corrente e tensão através de um resistor estão em fase um com o outro.

Entretanto, num circuito existe outros elementos que exibem um comportamento muito mais complexo que o resistor ideal, fazendo com que não pode utilizar conceito de resistência. Neste caso, utiliza-se o termo impedância, que é um parâmetro do circuito mais geral. Como a resistência, a impedância, também é a medida da capacidade de um circuito de resistir ao fluxo da corrente elétrica. Contrariamente a resistência, a impedância não é limitada pelas propriedades simplificadoras de um resistor listadas acima (Gamry, 2010).

A medida da impedância eletroquímica é geralmente feita pela aplicação de um potencial de corrente alternada (AC), em uma célula eletroquímica, medindo a corrente através da célula, que semelhantemente à lei de Ohm, é representada pela Equação (Gamry, 2010).

$$Z = E(t) / I(t) \quad (22)$$

Sendo Z também medido em ohms (Ω). A impedância eletroquímica normalmente é medida usando um pequeno sinal de excitação (sinal de tensão senoidal – E). A resposta da corrente para um potencial senoidal será uma senóide na mesma frequência, mas com atraso de fase (Figura 27).

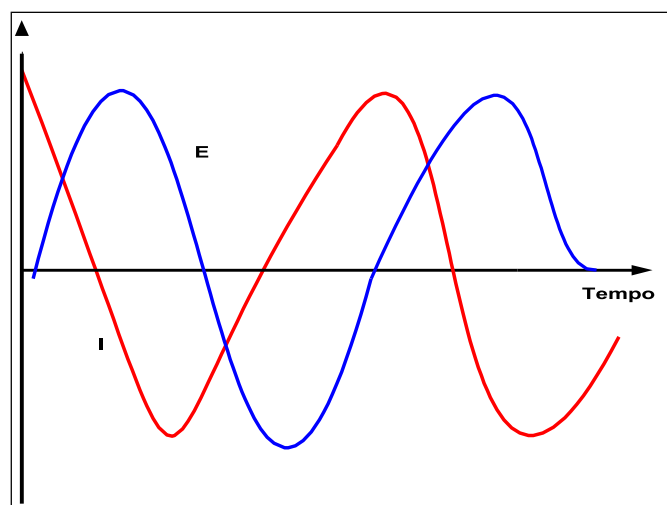


Figura 27: Formas de onda para um potencial aplicado e uma corrente resultante, (Princeton applied research, 2010).

A razão entre E e I é a impedância (Z) na frequência escolhida, de acordo com a lei de Ohm.

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (23)$$

Onde:

ω – Velocidade angular (rad/s), $\omega = 2\pi \cdot f$;

f – Frequência de oscilação da corrente alternada (Hz);

ϕ – Ângulo de fase (defasagem da corrente com o respectivo potencial);

I_0 – Módulo da corrente;

Em geral, a impedância pode ser representada como um número complexo Z com um componente real (Z_{REAL}) e outro imaginário (Z_{IMAG}) dado pela Equação (Gamry, 2010):

$$Z = Z_{\text{REAL}} - jZ_{\text{IMAG}} \quad (24)$$

2.8.1.1.2- Técnica de medição de Impedância Eletroquímica

As medidas de impedância eletroquímica AC (corrente alternada) em sistemas eletroquímicos podem ser realizadas de acordo com o arranjo experimental representado na Figura 26.

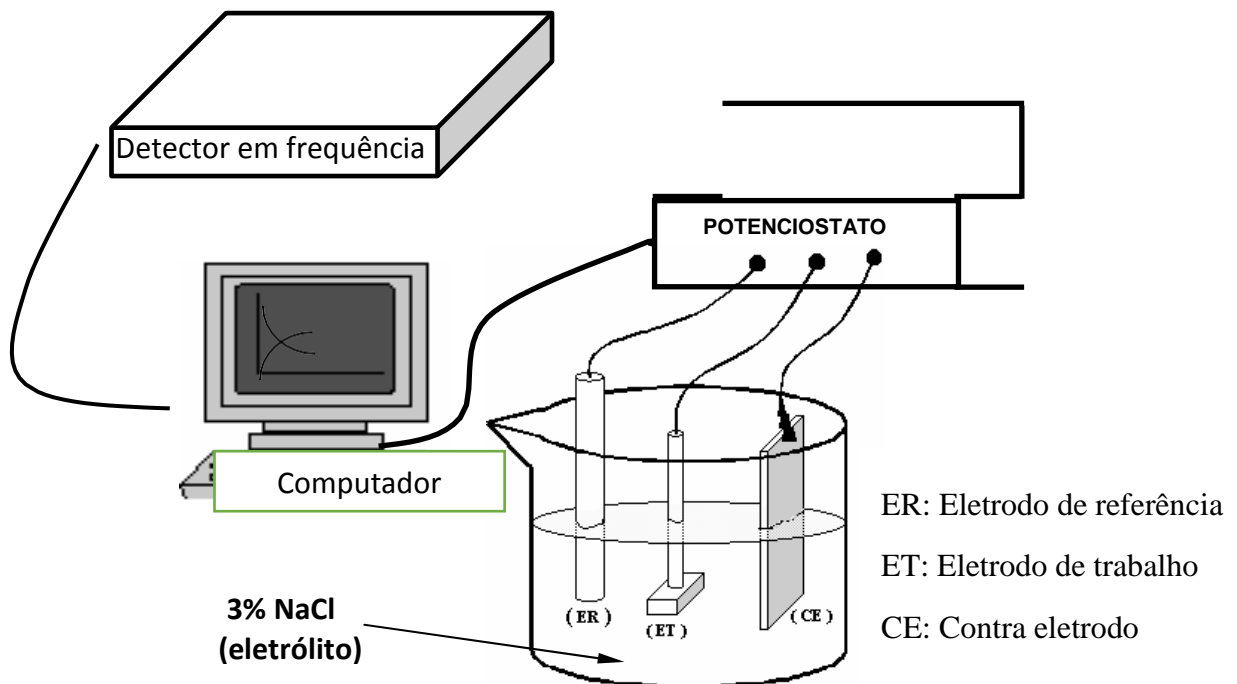


Figura 28: Arranjo esquemático para medidas de impedância AC (Osório, 2004).

Na Figura 28 observa-se que a aplicação da corrente alternada à célula eletroquímica é feita através de um potenciostato. Uma dada frequência é programada pelo microcomputador e aplicada no eletrodo de trabalho (ET) por intermédio do potenciostato. A resposta do eletrodo é recebida pelo detector de resposta em frequência que encaminha os dados ao microcomputador

para processamento. No primeiro caso, o microcomputador envia à célula um potencial alternado e a resposta recebida pelo detector é a corrente; enquanto que, no segundo caso, ocorre o inverso (Wolyneec, 1992).

2.8.1.1.3- Representações gráficas de dados de impedância

Os resultados experimentais de impedância podem ser representados pelos gráficos de Bode e Nyquist, neste trabalho será mostrado os de Bode, uma vez que os gráficos de Bode foram utilizados na interpretação dos resultados experimentais para uma melhor compreensão dos mesmos.

O gráfico de Nyquist, também chamado de cole-cole ou gráfico de plano complexo, segundo Princeton Applied Research (2010), possui seus valores experimentais do componente imaginário (Z'') plotado contra o componente real (Z'), como mostrado na Figura 29. A análise deste diagrama revela que a frequência tem seu máximo no final do semicírculo à esquerda, a impedância é criada pela resistência do eletrólito ou resistência da solução (R_1), no intercepto com o eixo real (Z'). E na outra extremidade do semicírculo temos o valor mínimo da frequência angular ($f = \omega = 0$) e neste ponto a impedância é criada pela resistência de polarização (R_2) ou resistência de transferência de carga (R_{tc}), que representa as características da interface metal/solução. Quanto maior o valor de R_2 , menor é a corrosão do metal. Quanto maior o diâmetro do arco capacitivo, maior a resistência de um filme na interface e melhor o efeito protetor da película.

Em seguida vão apresentar-se exemplos de representações dos resultados de impedância relativamente aos diagramas de Nyquist e diagramas de Bode. O diagrama Nyquist é obtido apresentando Z'' em função Z' . No diagrama de Bode representa-se a fase em função de $\log f$ e $|Z|$ em função de $\log f$.

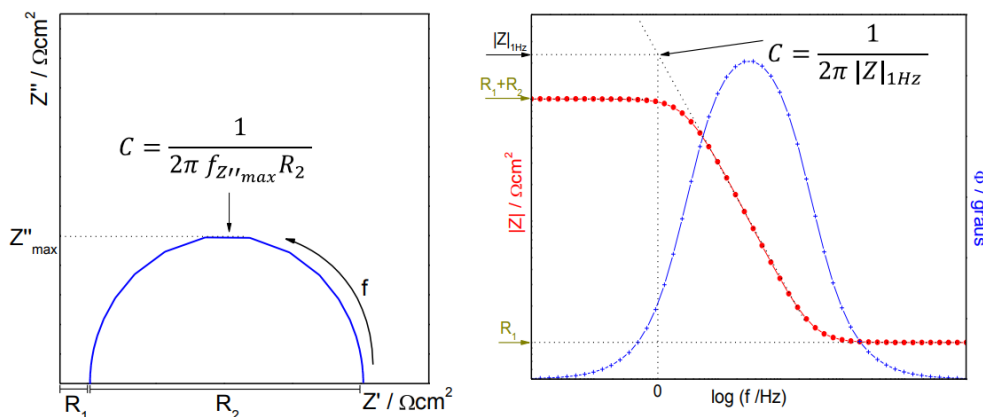


Figura 29: Exemplificação de representação Nyquist (esquerda) e Bode (direita) (Oliveira, 2012)

O gráfico de Nyquist possui várias vantagens. Primeiramente, o formato do gráfico facilita a visualização dos efeitos da resistência ôhmica ou resistência do eletrólito. A forma da curva

(geralmente um semicírculo) não varia quando a resistência ôhmica muda, conseqüentemente, é possível comparar os resultados de dois experimentos separados que se diferenciam apenas na posição do eletrodo de referência. No entanto existe também suas desvantagens tais como: a omissão dos valores da frequência, embora a resistência ôhmica e de polarização possam ser facilmente lidas diretamente no gráfico, a capacitância do eletrodo pode ser calculada somente após ser conhecido o valor da frequência e, esta correspondente ao ponto máximo do semicírculo (f_{Max}), se R_2 for conhecido.


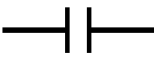

A impedância eletroquímica apresenta-se como uma ferramenta útil para o estudo, controle e investigação dos mecanismos e processos de corrosão. As curvas de polarização experimentais são altamente dependentes da microestrutura do material. Por exemplo, no trabalho desenvolvido por West (1970), analisando curvas experimentais de polarização de aços inoxidáveis, identificou-se a influência da fase sigma e de carbonetos de cromo (West, 1970).

Dessa forma, através das curvas experimentais de polarização em conjunto com diagramas de impedância eletroquímica, podem-se obter alguns parâmetros necessários ao estudo e conhecimento do fenômeno corrosivo, constituindo uma importante ferramenta de investigação.

2.8.1.1.3- Representação em circuito equivalente

Em um circuito de corrente alternada há, além dos resistores, outros componentes que impedem o fluxo de elétrons pelo circuito como os capacitores, indutores, entre outros. O Tabela 7 mostra alguns elementos de circuito e suas respectivas equações de impedância.

Tabela 7: Equações de impedância para elementos de circuito equivalente (Luana, 2012)

Componente do circuito	Equação de impedância
Resistor 	$Z = R$
Capacitor 	$Z = \frac{-1}{j \cdot \omega \cdot C}$
Indutor 	$Z = j \cdot \omega \cdot L$

Podemos observar que a impedância de um resistor não apresenta o componente imaginário. A mudança de fase é zero grau, ou seja, a corrente está em fase com a tensão. Tanto a corrente quanto a impedância são independentes da frequência. Enquanto a impedância do capacitor não possui componente real. Seu componente imaginário é uma função da capacitância e da frequência, a corrente através do capacitor está sempre 90° fora de fase com a tensão através dele. Sua impedância varia inversamente com a frequência, logo, em altas frequências um capacitor atua como um curto-circuito, sua impedância tende a zero. Em baixas frequências

(aproximando-se de um circuito DC) o capacitor atua como um circuito aberto e a impedância tende ao infinito (PRINCETON APPLIED RESEARCH, 2010).

Outro elemento de circuito é o indutor, como no capacitor, a corrente através do indutor é sempre 90° fora de fase com a tensão através dele. Entretanto, a mudança de fase é em direção oposta, a corrente fica atrás da voltagem. Também quando a frequência aumenta a impedância de um indutor aumenta. Ele atua como um curto-circuito em baixas frequências e apresenta uma grande impedância em altas frequências (PRINCETON APPLIED RESEARCH, 2010).

Um processo corrosivo envolve simultaneamente diversos processos físicos, seu circuito equivalente será composto por diferentes elementos. Contudo, de um processo para outro, os elementos de circuito podem variar e, conseqüentemente, alterar a forma com que os mesmos são interconectados (Lima, 2006).

Os diferentes parâmetros da impedância podem ser adquiridos por simulação utilizando circuitos equivalentes (Figura 30). Cada elemento do circuito elétrico representa um elemento físico da interface metal / eletrólito. Incluindo a resistência do eletrólito (R_e), a resistência de transferência de carga (R_t) e a capacidade da dupla camada (C_{dc}).

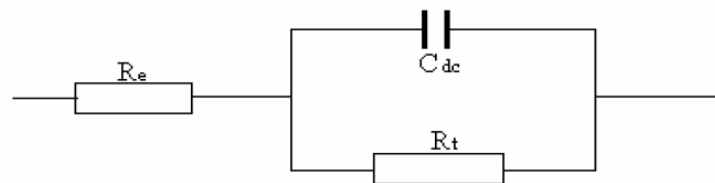


Figura 30: Circuito equivalente simples modelagem do metal / eletrólito eletrólitos (Ramd  e al, 2008)

A rela o entre estes dois sistemas deve ser empregada com cuidado, pois existem diferenças entre eles. Por exemplo, os circuitos elétricos são constituídos por elementos passivos e a rela o entre corrente e potencial   linear (lei de Ohm), já as interferências eletroquímicas constituem-se de elementos ativos e a rela o entre eles corrente e potencial geralmente   não linear (Macdonald, D.D., e al., 1981) (Macdonald, J.R., e al., 1998).

Além disso, existem limita es na aplica o dos modelos elétricos, pois circuitos com três ou mais elementos combinados de formas diferentes podem produzir a mesma resposta de impedância, ou seja, não existe uma única rela o entre o espectro de impedância eletroquímica e os circuitos elétricos equivalentes, dificultando, portanto, a escolha do modelo adequado às propriedades físicas e químicas do sistema (Zoltowski, P. 1997).

Outro problema   que as propriedades dos componentes de uma célula eletroquímica encontram-se independentemente distribuídas no espaço, sendo necessário levar-se em considera o diversas variáveis independentes. Enquanto nos circuitos elétricos equivalentes isso

não ocorre, pois, os parâmetros variam apenas com o tempo (Zoltowski, P., 1997). Nestas condições, os parâmetros dos circuitos elétricos equivalentes apresentam alguns problemas ao descrever a resposta elétrica de um sistema eletroquímico.

Um exemplo mais simples é dado pela interface de solução metálica, que pode ser representada pelo circuito elétrico equivalente presente na Figura 31. A capacidade da dupla camada aparece porque a dupla camada elétrica na interface é semelhante a um condensador composto por duas chapas metálicas paralelas. A resistência da transferência de carga é representada por resistência de polarização (R_p). O termo R_s é a resistência ôhmica da solução.

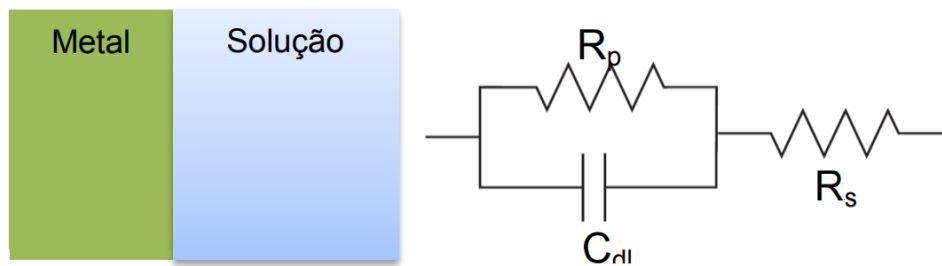


Figura 31: Exemplo da interação metal solução equiparado a um circuito equivalente (Oliveira, 2012)

Desta forma convém compreender os componentes do sistema. Segundo as leis de Kirchoff sabe-se que:

Sistema	Exemplo	Z total
Serie		$Z_t = Z_1 + Z_2$ Como $Z=R$ $Z_t = R_1 + R_2$
Paralelo		$Z_t = \frac{Z_1 Z_2}{Z_1 + Z_2}$ Como $Z=R$ $Z_t = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}$

A impedância resultante do sistema da Figura 30 é dada pela equação seguinte:

$$Z \omega = R_s + \frac{R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dl}^2} - j \frac{\omega^2 R_p^2 C_{dl}}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dl}^2} \quad (25)$$

Carbonini et al. 1997, embasados no estudo de Lenderink et al. 1993, realizaram as medições de impedância em valores próximos ao potencial em circuito aberto para as ligas de alumínio. Para interpretar os fenômenos que ocorrem junto à interface óxido/eletrólito utilizaram o circuito elétrico equivalente proposto por Bessone et al. 1992, apresentado na Figura 32.

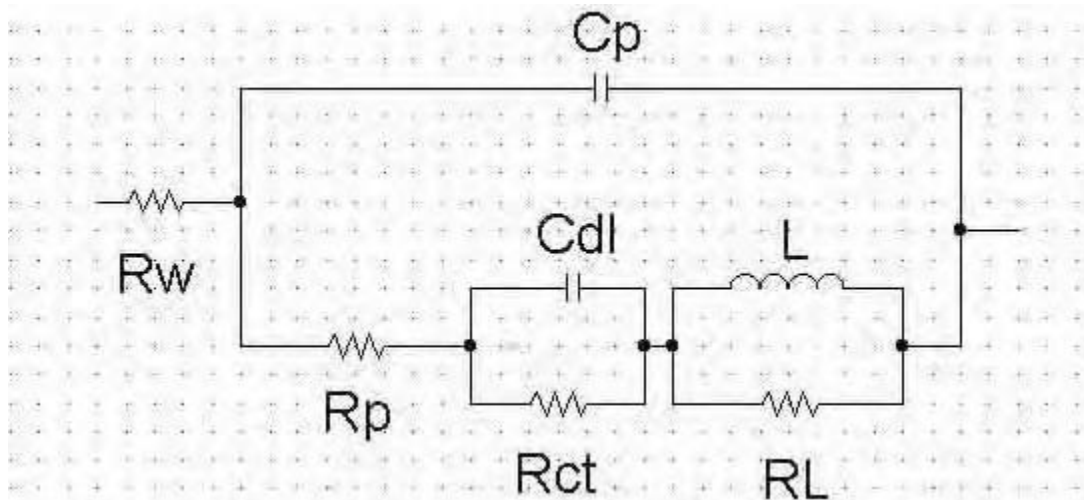


Figura 32: Esquema do circuito equivalente para modelar o comportamento complexo dos fenômenos que ocorrem na interface óxido/eletrólito quando se observam loops indutivos (Carbonini et al. 1997).

Os pesquisadores observaram, através do diagrama de Bode $|Z|$ vs. f e (Θ) vs. f , que em meio aquoso desaerado (representado por R_{Ω}), há um comportamento semelhante sobre a faixa de frequência (f) de 100 a 104 Hz para os metais em comparação (alumínio, e ligas 6013-T6 e 2024-T3). Observaram, ainda, que a liga 2024-T3, apresenta: (i) menores valores de impedância $|Z|$ sugerindo, assim, que o filme de óxido desta liga (representado por $R_p C_p$) é menos resistente que o filme de óxido formado pelos outros dois materiais; (ii) um valor máximo de ângulo de fase (Θ) da liga 2024 ($\approx 60^\circ$) inferior ao valor de fase máximo obtido para a liga 6063-T6 ($\approx 80^\circ$) e para o alumínio ($\approx 85^\circ$); (iii) valor de frequência no qual aparece a segunda constante de tempo da liga 2024 é superior ao do alumínio e da liga 6063-T6. Em termos conclusivos, para o meio desaerado, tais autores concordam com Bessone et al. 1992, que as propriedades protetoras do filme formado sobre 2024, é inferior aos filmes formados sobre o alumínio e sobre 6013-T6.

Em relação ao meio aquoso aerado (representado por R_{Ω}), ao observarem valores negativos de impedância (ou loops indutivos representados por $R_L L$) os autores apresentaram duas hipóteses: a primeira, as três constantes de tempo do circuito equivalente estão presentes; a segunda, duas teorias justificam a presença desses valores negativos de impedância, a teoria sobre os fenômenos de adsorção (Mansfeld, et Al. 1989) que ocorrem na camada de óxido de alumínio, e a teoria sobre o fenômeno do pite (Mansfeld, 1993), que ocorre quando valores de E_{corr} e de E_{pite} são próximos.

2.8.2- Potencial de circuito aberto

O potencial de circuito aberto ou potencial de corrosão é o potencial assumido por um determinado metal imerso em uma solução, cujo valor depende tanto da natureza dos processos anódico e catódico, quanto das atividades das espécies envolvidas, ou seja, depende das reações

interfaciais na superfície do metal. Alguns fatores podem modificar estas condições ao longo do tempo. Nesses fatores pode-se citar formação ou dissolução das camadas adsorvidas na superfície do metal, alteração morfológica destas camadas, preenchimento de poros, variação da composição da solução (Wolyneec, 2003).

Assumido pelo metal, a medida do potencial de circuito aberto pode ser realizada diretamente em relação a um eletrodo de referência e seu monitoramento com o tempo deve ser feito no início dos ensaios eletroquímicos, por causa das modificações sofridas pelo metal durante o tempo de imersão na solução no momento de outros ensaios. O monitoramento do potencial de corrosão pode fornecer informações importantes para a investigação de métodos de proteção do material, tais como revestimentos, inibidores e proteção catódica ou ainda sobre o desempenho de resistência à corrosão do metal (Aquino, 2006).

2.8.3- Polarização potenciodinâmica

Quando um eletrodo metálico está em equilíbrio, a reação eletroquímica procede tanto no sentido da oxidação e da redução com a mesma velocidade e se estabelece um potencial de equilíbrio característico desta reação. Se há desvios do equilíbrio devido à passagem de uma corrente elétrica através da célula eletroquímica causando uma mudança no potencial do eletrodo de trabalho, ocorre fenômeno eletroquímico referido como polarização. Neste processo, o desvio do equilíbrio provoca uma diferença de potencial elétrico entre o potencial polarizado e o potencial de equilíbrio do eletrodo, esta medida é o sobrepotencial ou sobretensão (Perez, 2004; Wolyneec, 2003).

Quando o processo de corrosão ocorre em uma superfície, o potencial real adota um valor entre o potencial de equilíbrio das reações anódicas e catódicas, como mostrado na Figura 33. A sobretensão pode ser calculada pelas equações apresentadas a seguir, para o cálculo da sobretensão catódica e anódica, respectivamente (Bardal, 2004).

$$\eta_c = E_c - E_e \quad (26)$$

$$\eta_a = E_a - E_e \quad (27)$$

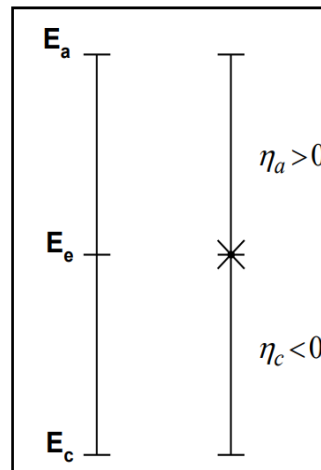


Figura 33: Polarização anódica e catódica de um eletrodo (Bardal, 2004.)

Através da técnica de polarização, é possível visualizar a influência da polarização sobre a densidade de corrente e conhecer a tendência de um metal de permanecer ativo ou a passivar-se num dado meio, este comportamento eletroquímico é representado pela construção de curvas de corrente versus potencial (i vs E) ou vice-versa, chamadas de curvas de polarização (Rodriguez, 2003).

A relação entre corrente e potencial em uma interface eletrodo/eletrólito pode ser determinada por controle do potencial e medição da corrente ou através do controle da corrente e medição do potencial. Como a equação de Tafel é de natureza logarítmica, geralmente essas curvas são mostradas como E versus $\log i$, com o gráfico neste formato é possível determinar os coeficientes anódicos (b_a) e catódicos (b_c) de Tafel, a densidade de corrente de corrosão i_{CORR} obtida da extrapolação da reta de Tafel até o E_{CORR} , conforme indicado no Figura 34 (Wolyneec, 2003).

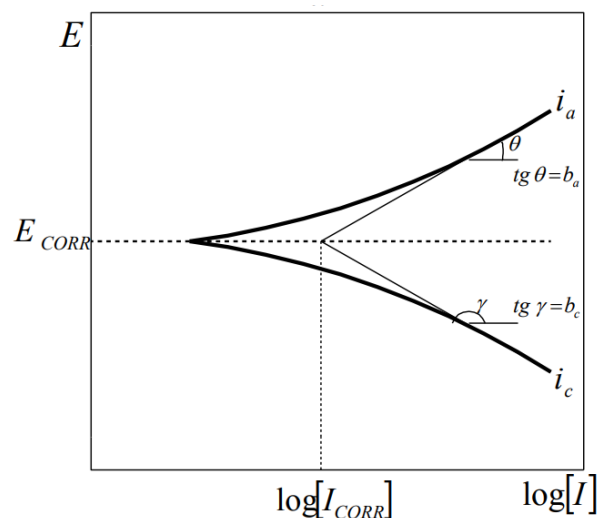


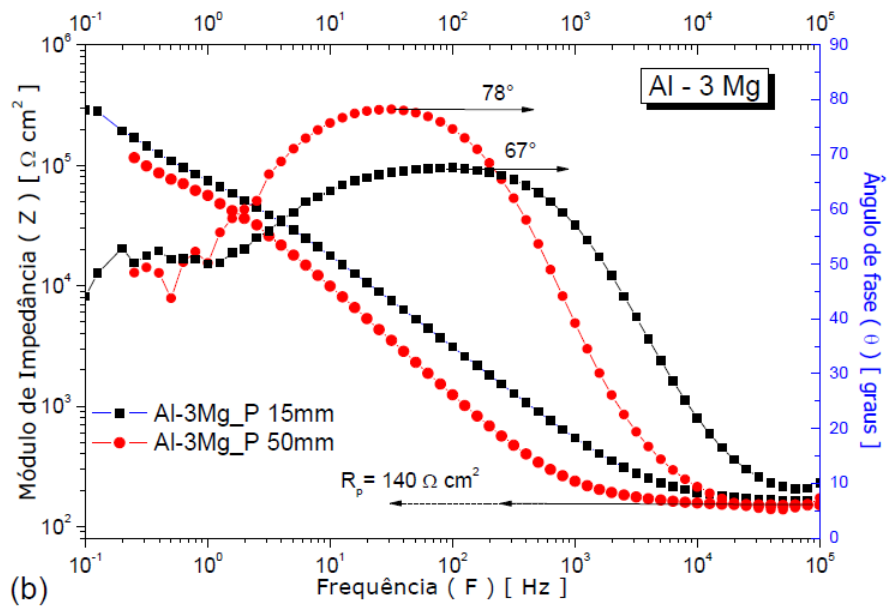
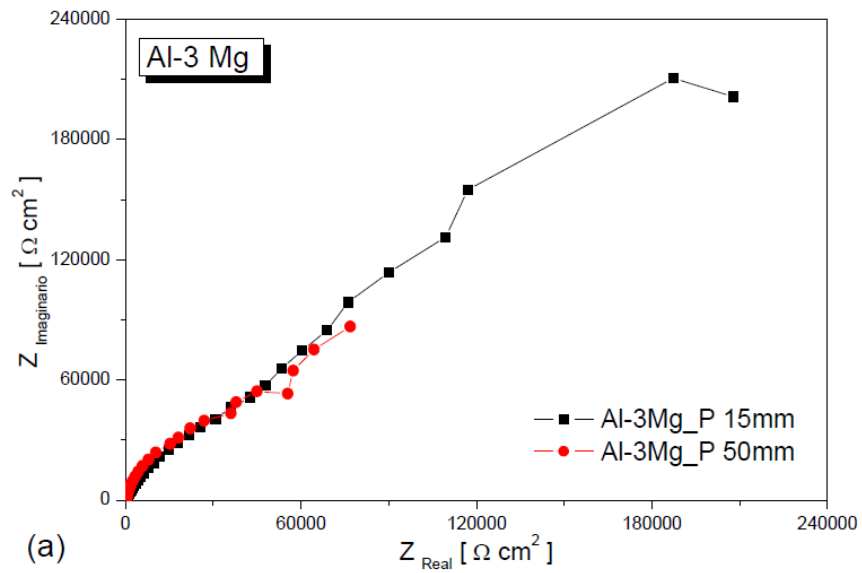
Figura 34: Curva de polarização anódica (i_a), catódica (i_c) e extrapolação das retas de Tafel para a determinação do valor da taxa de corrosão (i_{CORR}) (Wolyneec, 2003).

2.9- Influência da Microestrutura na Resistência à Corrosão de Ligas de Al

Brito (2016) realizou um estudo sobre Parâmetros Térmicos e Microestruturais na Solidificação Transitória de Ligas Al-Mg e Al-Mg-Si e Correlação com Resistências Mecânica e à Corrosão no qual foram utilizadas as técnicas de polarização linear e EIE para analisar a resistência a corrosão em diferentes posições ao longo dos lingotes das Al-3Mg e Al-3Mg-1Si solidificadas no sentido vertical ascendente e em condições transientes de extração de calor. O eletrólito usado foi o cloreto de sódio (NaCl) em três concentrações diferentes, ou seja, 0,6M, 0,15M e 0,5M; os ensaios foram conduzidos em triplicata com as amostras selecionadas ao longo do comprimento do lingote solidificado unidirecionalmente. Os ensaios de polarização linear foram realizados com temperatura de ensaio de 25°C, sobre uma área de 0,2 cm² a uma velocidade de varredura de 0,167 mV/s a partir de - 0,200 a + 0,250 mV vs OCP em uma única concentração de NaCl 0,6 M, enquanto nos ensaios de impedância, foi utilizada uma amplitude ajustada em 10 mV em relação ao potencial de circuito aberto, com sinal AC, pico-a-pico com seis pontos por década em uma faixa de frequências de 100 mHz a 100 kHz. As posições analisadas nas amostras foram de 15 e 50mm na liga Al-3Mg e de 5, 25, 50 e 90mm na liga Al-3Mg-1Si.

Neste trabalho, o resultado obtido, para a liga binária Al-3Mg, foi contrário ao obtido pelo Osório na sua pesquisa realizada em 2005. A posição P15mm que é a amostra mais refinada, com o menor espaçamento dendrítico, apresenta menor resistência a corrosão, pois apresenta a maior i_{corr} (1×10^{-6} A/cm²) do que P50 mm ($i_{corr} = 8 \times 10^{-7}$ A/cm²) com microestrutura mais grosseira. No entanto, para a liga ternária, seja Al-3Mg-1Si, a posição P90 mm, na mesma concentração de 0,06 M NaCl, apresenta a menor resistência a corrosão do que as outras posições P5mm, P25 e P50mm. O que é compatível com todos outros resultados obtidos na literatura.

Para a liga ternária ensaiada nas outras concentrações de eletrólito, constatou que na região celular, um valor de potencial de corrosão menos nobre para P25, com células mais grosseiras, e $i_{corr} \approx 0,432 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, enquanto para a amostra P5mm $i_{corr} \approx 0,035 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Comportamento similar foi observado para a região dendrítica, em que o potencial de corrosão menos nobre é observado para P90, com dendritas mais grosseiras, e $i_{corr} \approx 0,245 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, enquanto para a amostra P50 verificou-se valores de $i_{corr} \approx 0,069 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Isso mostra que, tanto na forma celular, tanto na forma dendrítica, uma microestrutura mais refinada apresenta uma melhor resistência a corrosão. Os gráficos de resultados são apresentados na Figura 35.



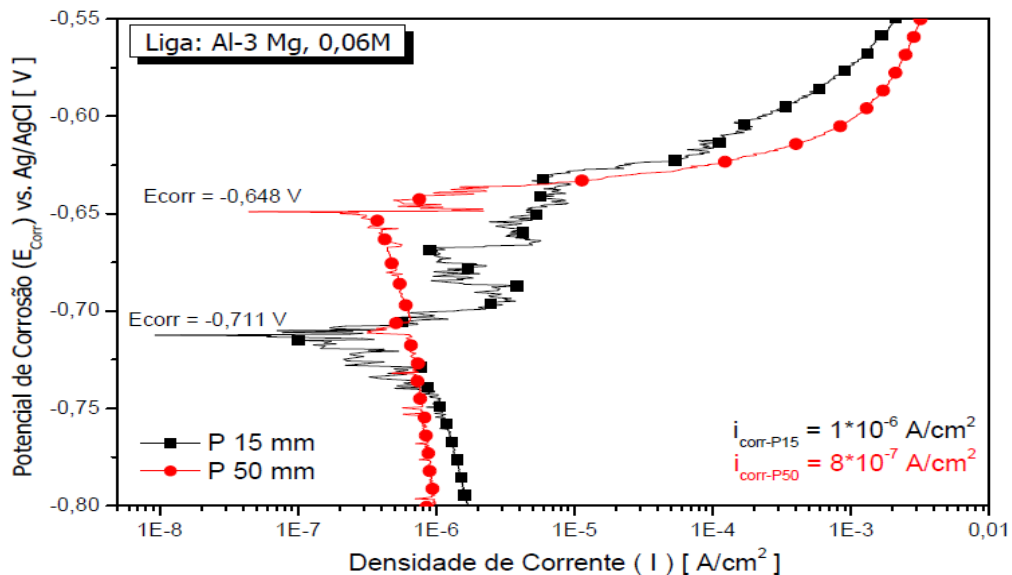


Figura 35: Representações de resultados de impedância em diagrama de Nyquist (a), bode (b) e de polarização linear estudando a influência da microestrutura sobre a resistência a corrosão, (Brito, 2016).

Em um trabalho realizado em 2005, Osório estudava o Efeito da Macro e Micromorfologia Estruturais na Resistência à Corrosão de Amostras de Zn Puro e da Liga Zn-4%Al usando a EIE e a polarização linear para ensaios eletroquímicos de corrosão. Os testes de EIE e de polarização linear foram realizados usando uma solução aquosa de 3% NaCl, em temperatura ambiente, utilizando-se uma célula de vidro contendo o eletrodo de trabalho (amostras), um contra eletrodo retangular de platina e eletrodo de referência padrão (SCE). Todos os testes de polarização foram realizados com taxas de varredura de 0,2mV/sec de -250mV para $+250\text{mV}$ em relação ao potencial em circuito aberto e os testes de EIE foram conduzidos com o campo de frequência entre 50kHz e 10mHz, com amplitude de 10mV em potencial de circuito aberto.

Analisando qualitativamente os diagramas Bode e Bode-Fase (Figura 36) para a liga Zn-4%Al, o autor afirmou que os dois parâmetros do ensaio EIE, Z e Θ , decrescem com o aumento dos valores de espaçamento dendrítico. Sabe-se que maiores valores do módulo de impedância e do ângulo de fase estão, geralmente, correlacionados a um comportamento eletroquímico mais nobre, os ensaios de EIE indicam que para a liga Zn-4% Al, uma melhor tendência na resistência à corrosão relacionada aos espaçamentos dendríticos mais refinados que se encontram próximos à base de resfriamento. Este resultado pode ser confirmado realmente em muitos outros resultados publicados na literatura até em outras ligas fora de alumínio.

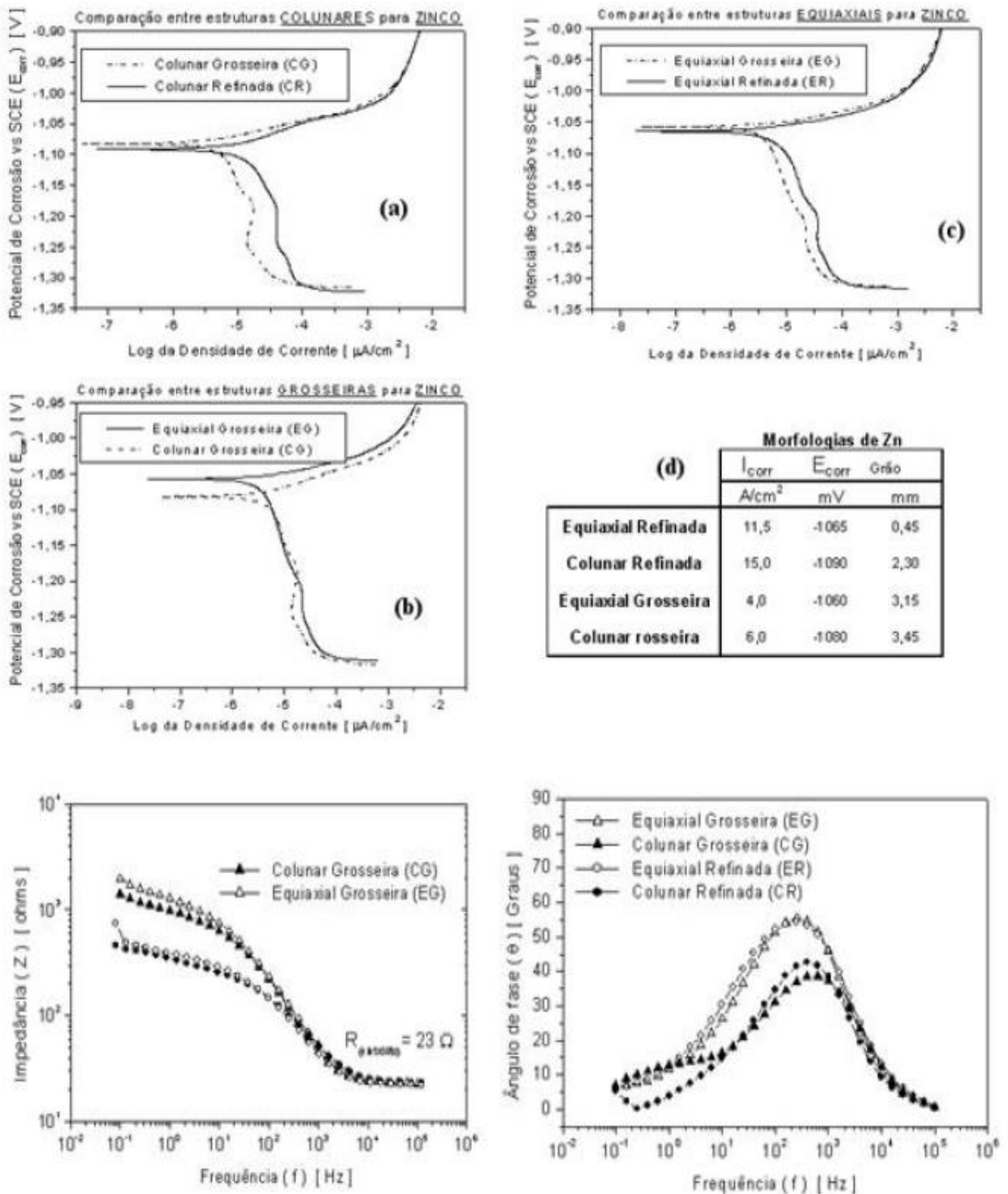


Figura 36: Resultado do ensaio de a EIE e a polarização linear para avaliar a resistência de corrosão de liga Zn - 4%Al (Osório, 2005).

Santos (2005) realizou uma pesquisa sobre Correlação entre Microestrutura, Resistência Mecânica e Resistência à Corrosão da Liga ZA27 na qual também usou as técnicas de EIE e polarização linear pela extrapolação de Tafel, confirmando mais uma vez o uso destas técnicas na análise do comportamento a corrosão das ligas. Nesse trabalho, foram realizados os testes de corrosão em um volume de 500mL de solução aquosa com 3% NaCl, em temperatura ambiente,

ou seja, 25° C, usando amostras circulares de 1 cm² de superfície. Para os ensaios de EIE, foi utilizado uma amplitude do potencial ajustada em 10mV em circuito aberto e a frequência ajustada entre 10 mHz e 100kHz. Os testes de polarização Tafel foram realizados com taxa de varredura de 0,2 mV.s⁻¹ de -250mV (SCE) para +250mV (SCE), relativo a um potencial em circuito aberto.

Os resultados experimentais obtidos desta pesquisa confirmam que os contornos dos grãos e o interdendrítico das ligas hipoeutéticas ($k_o > 1$) ricos em alumínio e com uma estrutura dendrítica mais refinada mostram maior resistência à corrosão que uma estrutura dendrítica grosseira. De outro modo, em uma estrutura dendrítica mais grosseira, melhores resultados de resistência à corrosão são obtidos para ligas hipereutéticas. Este resultado está de acordo com os resultados encontrados por Osório e seus colegas em 2004, quando avaliando a influência da microestrutura, especificamente espaçamentos dendríticos secundários e a distribuição de soluto na resistência à corrosão de ligas Zn-Al hipo e hipereutéticas, constataram que para as ligas hipoeutéticas, dizendo aquelas cujo o coeficiente de redistribuição de soluto é menor que um ($k_o < 1$), os espaçamentos dendríticos secundários menores propiciam melhor resistência à corrosão; enquanto que as ligas hipereutéticas ($k_o > 1$) apresentam comportamento inverso, ou seja, os espaçamentos dendríticos secundários maiores propiciam melhor resistência à corrosão. Isso é de fato que na condição em que o coeficiente de redistribuição de soluto é menor que um ($k_o < 1$), o soluto é rejeitado para os interstícios e contornos dendríticos; já na condição $k_o > 1$, o solvente (Zn) é rejeitado para os interstícios e contornos dendríticos.

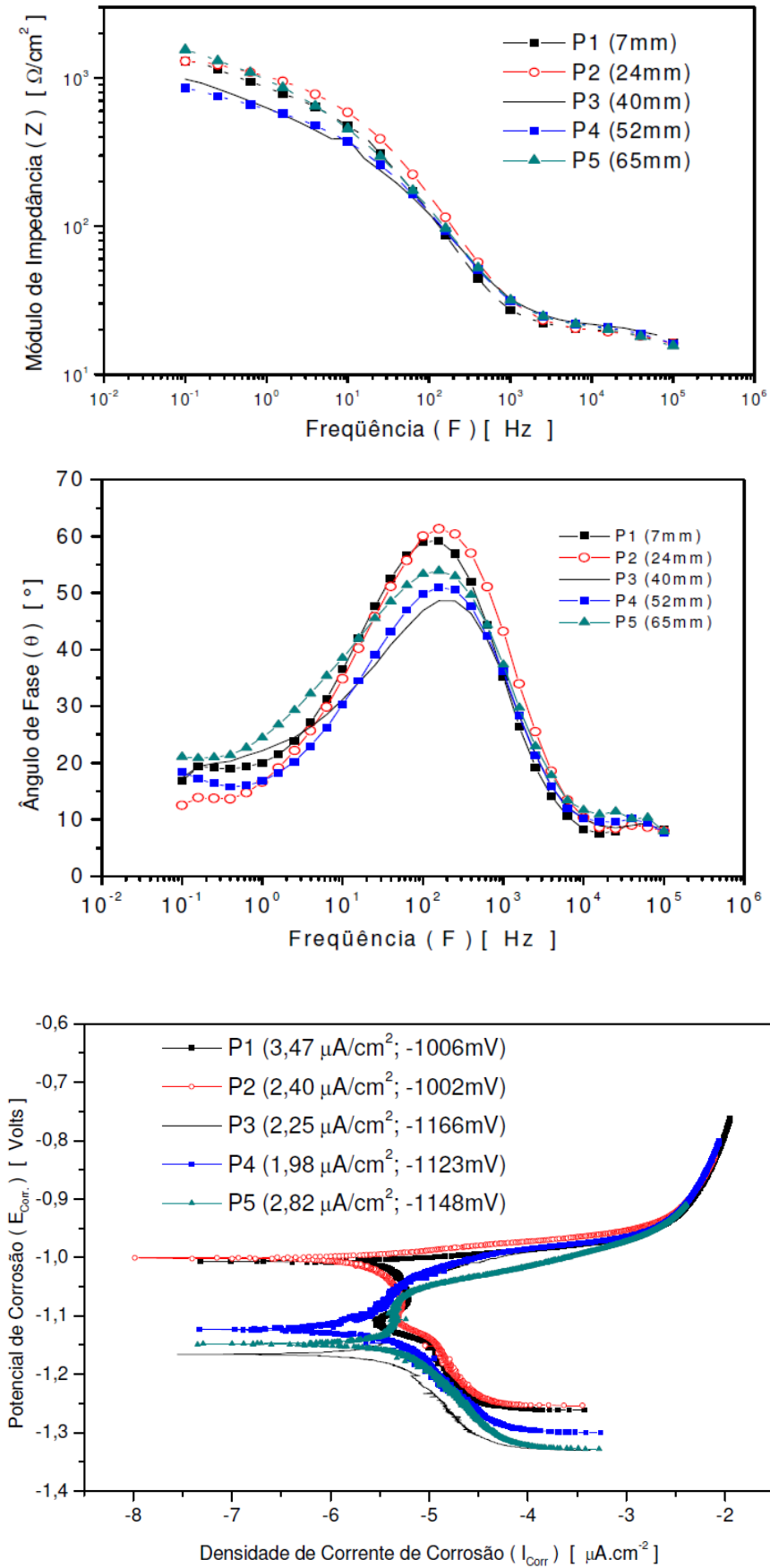


Figura 37: Resultados de testes de impedância e polarização linear avaliando a influencia do espaçamento dendrítico secundário sobre a resistencia a corrosão de liga ZA27 (Santos 2005)

3- MATERIAIS E MÉTODOS

3.1- Local do experimento

Todas as atividades de ensaios foram realizadas no Laboratório de Materiais e Metalurgia da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade de Brasília (UnB), localizado no Campus Darcy Ribeiro, visando investigar a influência da microestrutura sobre a resistência à corrosão, através do comportamento eletroquímico, de ligas de AlNb.

As informações sobre a fabricação de ligas e técnicas de análises das macro e microestrutura são importadas do trabalho da dissertação do Ildon (SILVA, J. I. S. 2017), pois foi ele que fabricou as ligas e estudou os parâmetros de solidificação e as estruturas metalográficas, incluindo a microestrutura.

3.2- Fabricação de ligas cálculos estequiométricos, cortes e pesagens para a análise da microestrutura

Foram utilizados alumínio e nióbio comercialmente puros para a fabricação das ligas. Os metais base foram submetidos a um cálculo estequiométrico com os teores de 0,8% e 1,2% em massa de nióbio para a preparação de ligas. Na Tabela 8 são mostrados os principais elementos químicos encontrados nos metais base. As análises químicas foram realizadas pelo Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (XRF/EDX), modelo EDX 720HS, marca Shimadzu, pertencente a Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília (CAIQ – UnB) (SILVA, J. I. S. 2017).

Tabela 8: Composição química do Alumínio e Nióbio comercialmente puros (SILVA, J. I. S. 2017).

Metal	Composição (% em peso)								
	Al	Nb	Fe	Si	S	Ca	Ho	Ni	Outros
Alumínio	99,40	-	0,23	0,3	0,03	-	-	-	0,04
Nióbio	-	99,46	-	-	-	0,31	0,17	0,06	-

Após a corte, as ligas foram fundidas em forno tipo mufla demonstrado na Figura 38, fabricante Elektro Therm com temperatura máxima de 1200°C. Para a fusão e homogeneização da liga, foi utilizado um cadinho a base de carvão de grafite, revestido internamente com cimento a base fibra cerâmica sílico-aluminosa QF-180, para evitar contaminação da liga e facilitar o desmolde (SILVA, J. I. S. 2017).



Figura 38: Forno tipo mufla, fabricante Elektro Therm (SILVA, J. I. S. 2017).

Após a preparação da liga, foi realizada a aferição térmica com a obtenção da temperatura *liquidus*. Para tanto, o cadinho foi retirado do forno a uma temperatura superior a temperatura de fusão indicada pelo diagrama de fases, colocado em uma caixa de areia e tampado com uma manta refratária para evitar a perda de calor rápida com o ambiente. Um termopar tipo K foi introduzido no banho líquido e monitorado a temperatura. Após a aferição térmica e registro da temperatura *liquidus*, a liga foi refundida para posterior vazamento na lingoteira (SILVA, J. I. S. 2017).

3.2.1. Preparação da lingoteira para vazamento da liga

A chapa molde foi lixada até a lixa de grana 1200. Este procedimento foi mantido para todas as ligas. As laterais da lingotaria foram vedadas com Aplicação de cimento a base de fibra cerâmica sílico-aluminosa QF-180, evidenciado na Figura 39;

- Pré-encaixe da lingoteira no forno experimental;
- Posicionamento dos termopares já calibrados;
- Fixação das conexões das mangueiras de entrada e saída de água;
- Teste da bomba de água;
- Teste da comunicação do software com os termopares.



Figura 39: Lingoteira após aplicação de cimento a base fibra cerâmica sílico-aluminosa (SILVA, J. I. S. 2017).

Foram utilizados sete termopares, posicionados na lingoteira em distâncias padrões a partir da chapa metal molde de 08 mm, 10 mm, 14 mm, 18 mm, 22 mm, 27 mm e 35 mm. A Figura 40 mostra a lingoteira com os termopares dentro do forno experimental.



Figura 40: Posicionamento dos termopares no interior da lingoteira (SILVA, J. I. S. 2017).

3.2.3. Vazamento da liga na lingoteira

Para o vazamento, foi retirado o óxido formado na superfície e posteriormente foi realizada a degazeificação com gás argônio com vazão de 4L/min durante 1 minuto.

Uma amostra da liga foi retirada do cadinho para análise química. A Figura 41 mostra o momento do vazamento da liga na lingoteira posicionada no forno experimental.

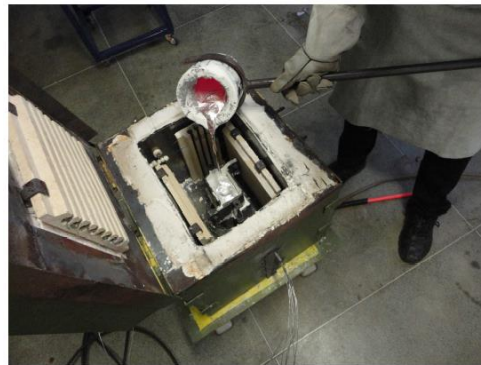


Figura 41: Vertendo o metal líquido dentro da lingoteira (SILVA, J. I. S. 2017).

A liga foi refundida dentro do forno experimental. A temperatura estipulada para o início da solidificação foi padronizada em 5% acima da temperatura líquida de cada liga. Quando alcançada esta temperatura, o sistema de refrigeração foi ligado para início do processo de solidificação unidirecional com uma vazão de água constante de 7,1L/h. O software da National Instruments, monitorou os dados dos termopares por meio do dispositivo modelo: Hi – Speed USB Carrier, Ni USB – 9162 permitindo o registro térmico do processo de solidificação (SILVA, J. I. S. 2017).

3.2.4. Procedimento metalográfico para macroestrutura

Antes de iniciar os cortes longitudinais realizou-se uma caracterização macroestrutural, as amostras foram lixadas com lixa d'água numa sequência de granulometria de 80 a 600 mesh. Após esse processo, foi realizado um ataque químico, com uma solução aquosa composta de 10ml de ácido Fluorídrico, 15ml de ácido Clorídrico e 10ml água destilada (Flick), adicionando sobre a superfície a ser analisada por um período de 40 segundos, após esse tempo de ataque, lavou-se com água. Foi obtido como resultado a revelação da macroestrutura, podendo conferir a direcionalidade da solidificação e determinação da morfologia estrutural, conforme demonstrado na Figura 42 (g) – macroestrutura de grãos colunares direcionais (SILVA, J. I. S. 2017).

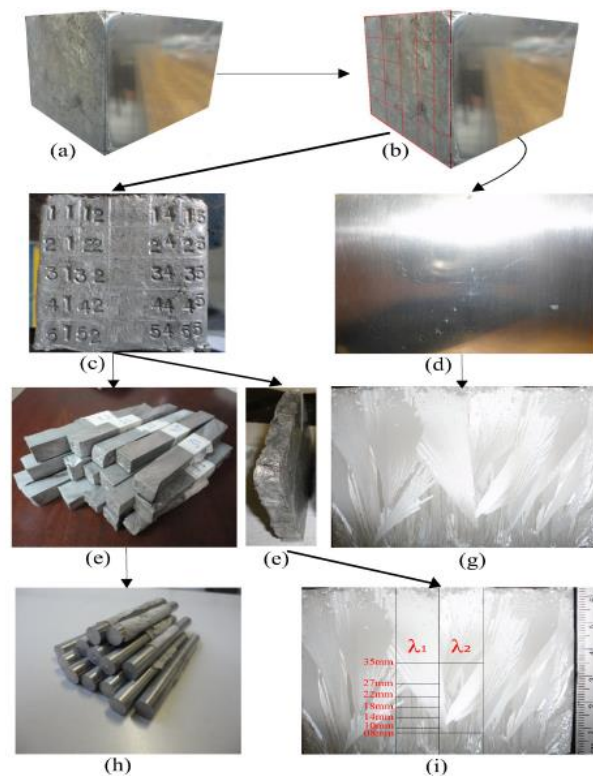


Figura 42: Detalhamento do corte do lingote para obtenção das amostras para análise micro estrutural e do corte das amostras para embutimento (resina) (SILVA, J. I. S. 2017).

Para determinação dos espaçamentos dendríticos secundários (λ_2), foram cortadas 2 peças, sendo na medida de 0-17mm e 17-35mm conforme a Figura 42(I), e realizado um ataque químico, através de uma solução aquosa composta de 2ml de ácido Fluorídrico, 3ml de ácido Clorídrico, 5ml ácido nítrico e 190ml de água destilada (Keller) (SILVA, J. I. S. 2017).

Para quantificar as medidas diretas dos espaçamentos dendríticos primários (λ_1), utilizou-se o método do triângulo através da Equação 28, demonstrado na Figura 43, proposto por Gündüz (2002). Foram realizadas no mínimo 50 medidas para cada posição definida, tendo como resultado a média dos valores (SILVA, J. I. S. 2017).

$$\lambda_1 = \frac{a_1+a_2+a_3}{3} \quad (28)$$

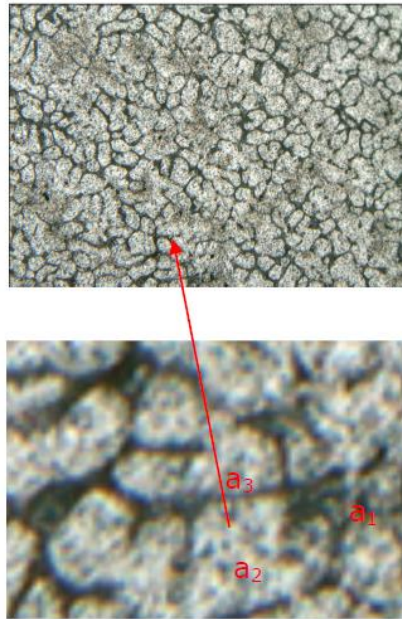


Figura 43: Esquema representativo utilizado para quantificar os espaçamentos dendríticos primários em secão transversal da microestrutura para medicao de λ_1 da liga Al-0,8%Nb (SILVA, J. I. S. 2017).

Na quantificação das medidas dos espaçamentos dendríticos secundários utilizou-se o método que consiste em calcular o valor da λ_2 pela média das distancias entre os braços secundários adjacentes sobre a seção longitudinal de uma ramificação dendrítica primaria através da Equação 29, onde n e o número de braços secundários, proposto por McCartney e Hunt (1981), demonstrado na Figura 44, foram realizadas no mínimo 50 medidas para cada posição definida, tendo como resultado a média dos valores.

$$\lambda_2 = \frac{L}{n-1} \quad (29)$$

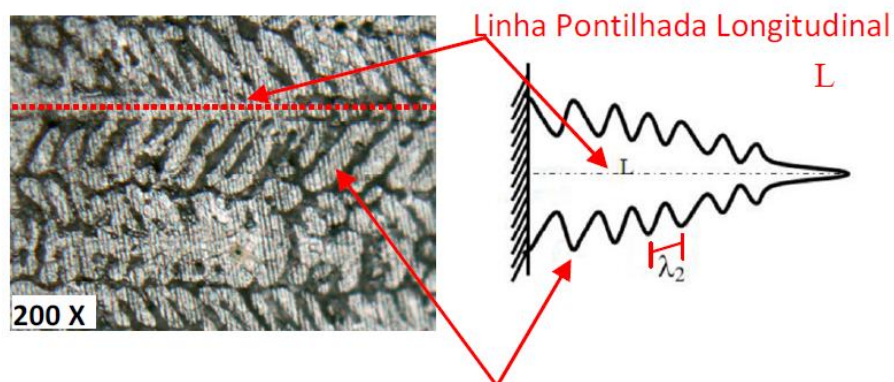


Figura 44: Esquema representativo utilizado para quantificar os espaçamentos dendrítico secundários da microestrutura para medição de λ_2 da liga Al-0,8%Nb (SILVA, J. I. S. 2017).

3.3- Corpos de prova para os testes de corrosão

As ligas de alumínio foram obtidas a partir do alumínio ($\approx 99,4\%$ de pureza), com diferentes teores de nióbio ou seja 0,8 e 1,2 % em massa. Estas ligas foram produzidas pelo grupo de pesquisa em Solidificação Unidirecional e Caracterização das Microestruturas de Ligas Metálicas da Faculdade de Engenharia Mecânica da UnB, cujo engenheiro mestre José Ildon Saraiva Silva usava para o estudo da microestrutura na qual determinou o espaçamento dendrítico que será usado nesta pesquisa.

3.4- Seccionamento dos corpos de prova

Após a fabricação da liga, o material foi recebido na forma de lingote, o qual foi seccionado nas posições como indicado na Figura 45.

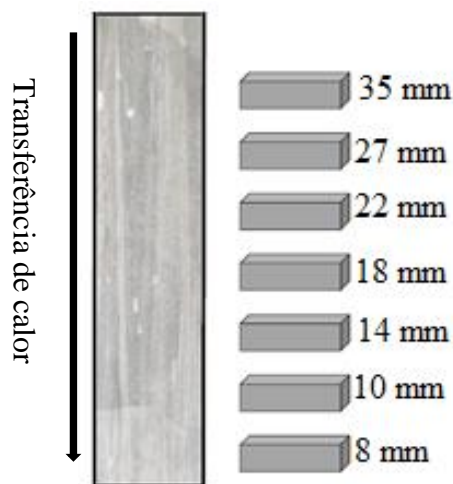


Figura 45: Figura esquemática do seccionamento do CP

3.5- Preparação dos eletrodos de trabalho para os ensaios eletroquímicos

3.3.1- Embutimento dos eletrodos

Após o seccionamento, os corpos de prova, ou seja, os eletrodos de trabalho (ET), foram embutidos em resina poliéster, usando formas plásticas de formato circular (Figura 46).



Figura 46: Fotografia de corpos de provas em processo de embutimento

3.5.2- Tratamento de superfície

Após a secagem da resina, o tratamento superficial constituiu com lixamento de todos os eletrodos, utilizando-se lixas de carvão de silício de # 600 até 2500 para remover defeitos metálicos, óxidos e impurezas da superfície ativa do ET, seguido de polimento usando solução de alumina de 0,5 μm para garantir uma superfície muito lisa do tipo de espelho, sempre com lavagem abundante de água destilada. Após este processo de lixamento e polimento, foi limitada a superfície de contato com o meio corrosivo usando etiquetas de uso manual do diâmetro de 9 mm fazendo com que os eletrodos de trabalho (Figura 47) possuem uma superfície de contato de aproximadamente 0,636 cm^2 . Finalmente, removendo a etiqueta os eletrodos foram lavados abundantemente com água destilada seguindo de secagem em jato de ar e montados na célula eletroquímica para o ensaio.



Figura 47: Fotografia do processo de delimitação da área de contato dos eletrodos.

3.5.3- Reagente

Durante as pesquisas todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico de pureza e água destilada. Foi utilizada solução de 3,5 % NaCl com massa molar

(PM) de 58,44, da marca Synth, dissolvida em 400 ml de água destilada, dando uma fração molar de 0,0107 mol/L.

3.6- Ensaios eletroquímicos

Nos ensaios eletroquímicos um sistema de três eletrodos foi empregado. Como eletrodo de referência utilizou-se o eléctrodo de Ag/AgCl de junção única da Metrohm Autolab Instruments e como contra eletrodo, uma rede de platina, conforme sugestões e descrições contidas na norma ASTM G3/89. Após o preenchimento da célula com o eletrólito, os eletrodos foram conectados ao Potenciostato/Galvanostato, conjugado a um analisador de frequência Nova 2.02 da Metrohm Autolab Instruments, ambos ligados ao microcomputador para obtenção e análise das curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas, potencial de corrosão e Espectroscopia de impedância eletroquímica. Além da visualização, interpretação e ajuste dos diagramas de Bode e Bode-fase obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica. A amplitude do potencial para os ensaios foi ajustada em 10mV em circuito aberto e a frequência ajustada entre 10mHz e 100kHz. Para o tratamento dos dados experimentais através da plotagem dos gráficos utilizou-se o programa Microsoft Excel 2013.

Todos os experimentos foram conduzidos em meio naturalmente aerado, à temperatura ambiente (25° C). Antes de cada ensaio, as superfícies dos eletrodos foram polidas e lavadas em água destilada. A Figura 48 mostra a vista frontal da célula eletroquímica utilizada no procedimento experimental. A célula é constituída por eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e contra eletrodo.

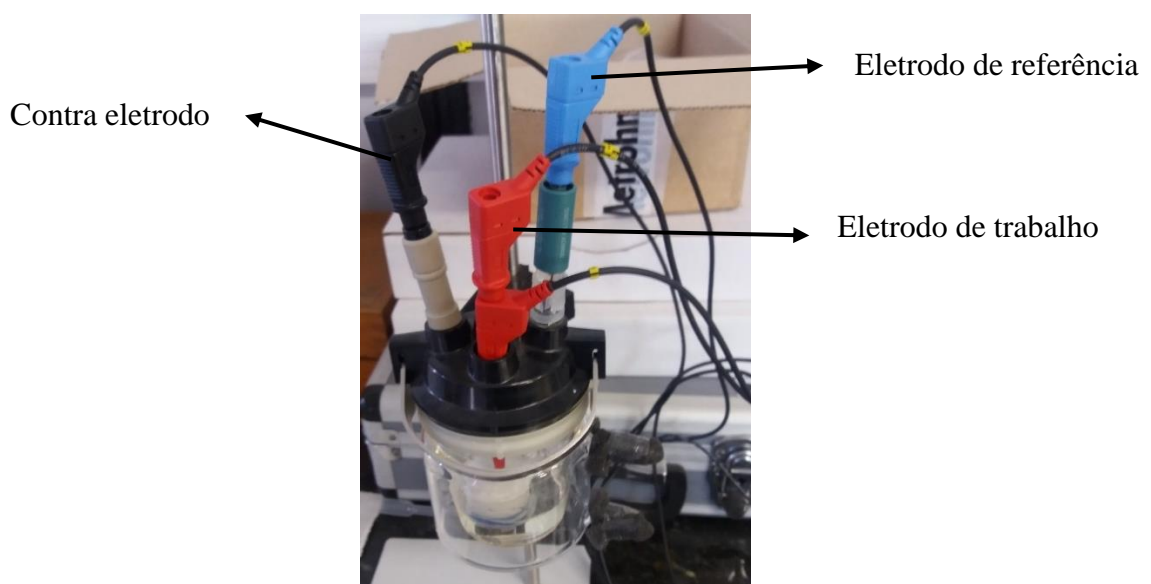


Figura 48: Célula eletroquímica utilizada no procedimento experimental

3.6.1- Curvas de polarização

Os testes de polarização Tafel foram realizados com taxa de varredura de 0,1 mV/s, de -100 mV (OCP) para +100 mV (OCP), relativo a um potencial em circuito aberto. Por intermédio de um sistema de aquisição automática de dados do software Nova, versão 2.02 também da Metrohm Autolab, as curvas de polarização são expressas como função do logaritmo da densidade de corrente e potencial de eletrodo, de onde se obtêm, empregando o método de extrapolação Tafel, os valores da densidade de corrente de corrosão ($I_{corr.}$) e potencial de corrosão ($E_{corr.}$). Na Figura 49 é apresentado uma curva de polarização hipotética com as técnicas de interpretação do gráfico.

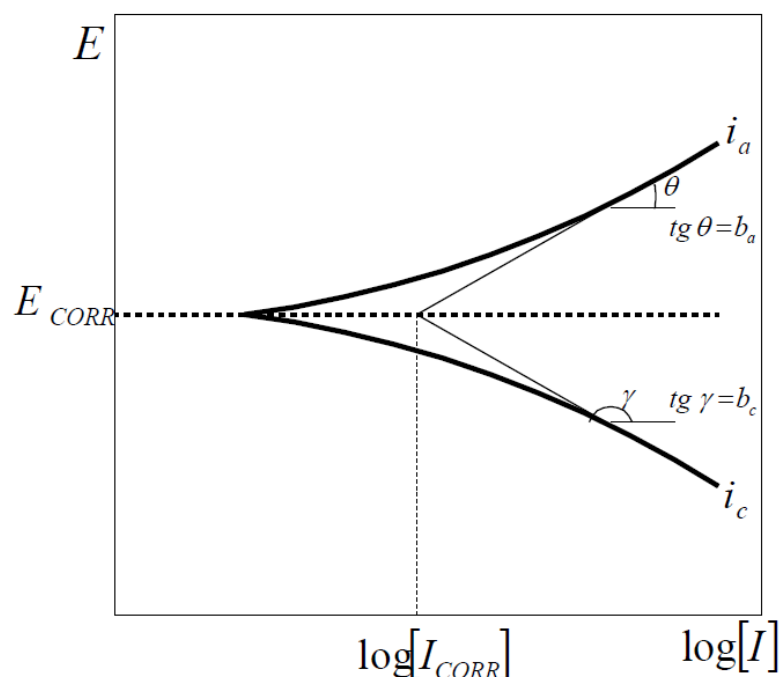


Figura 49: Curva de polarização hipotética com as técnicas de interpretação (Walinec, 2003; Santos, 2012)

3.6.2- Espectroscopia de impedância eletroquímica

Os testes de impedância foram sempre realizados antes dos ensaios de polarização e na mesma posição da amostra, pois a polarização promove suave degradação da amostra. Os tempos dos ensaios foram, respectivamente, de 15 min. Salienta-se que, precedendo os ensaios, as amostras foram imersas no eletrólito por um tempo de 300 s para estabilização do potencial. O eletrólito foi trocado sempre no início de cada ensaio, com intuito de serem mantidos os valores iniciais do PH da solução e da temperatura.

O estudo por meio de espectroscopia de impedância eletroquímica foi efetivado na faixa de frequência entre 100 kHz a 0,05 Hz, sendo realizadas 10 leituras por década logarítmica com amplitude de tensão de 100 mV, todos os diagramas de impedância foram obtidos em duplicata

apresentando boa reprodutibilidade. A Figura 50 mostra uma representação hipotética da curva de espectroscopia de impedância eletroquímica e o processo da sua interpretação.

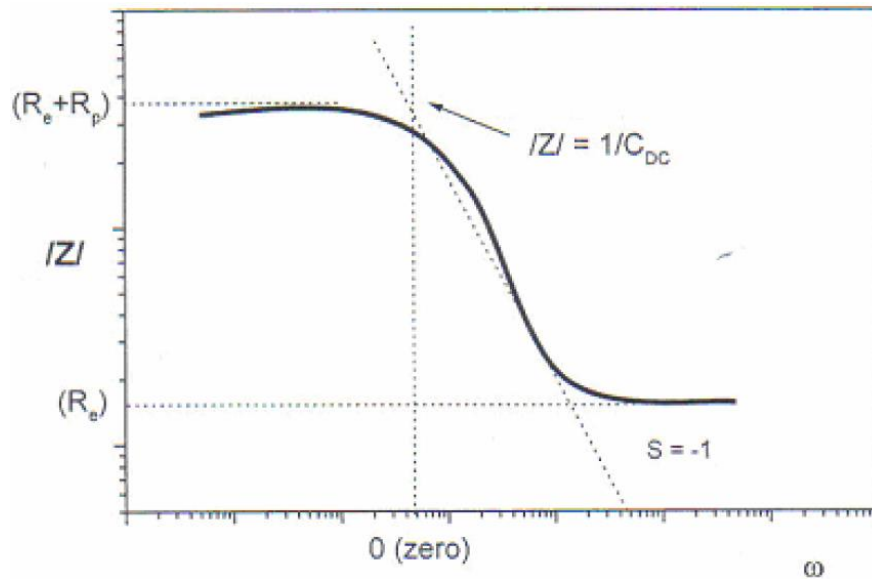


Figura 50: Curva de impedância na representação Bode e o processo de interpretação (Osório, 2004; Santos, 2005).

3.6.3- Potencial de circuito aberto

O teste de Potencial do Circuito Aberto foi realizado junto com o teste de Espectroscopia de impedância eletroquímica durante um tempo de 800 s. A Figura 51 apresenta uma curva de potencial de circuito aberto ilustrativa.

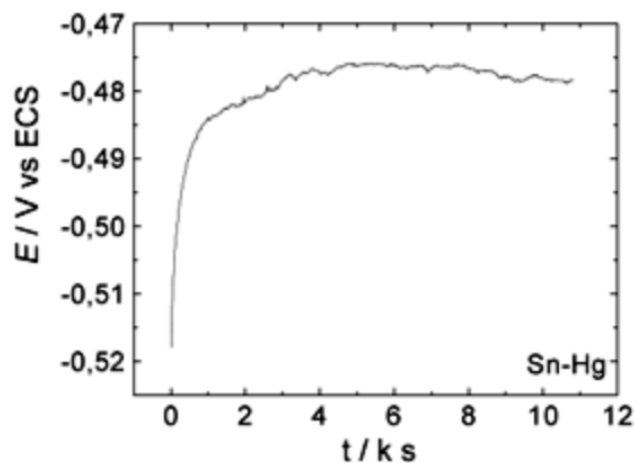


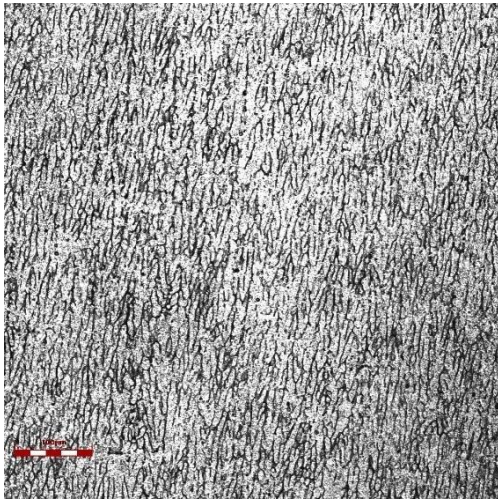
Figura 51: Curva de potencial de circuito aberto com o tempo para amálgamas dentários comerciais em solução aerada de NaCl 0,9% (Acciari e al, 2001).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Microestrutura do material

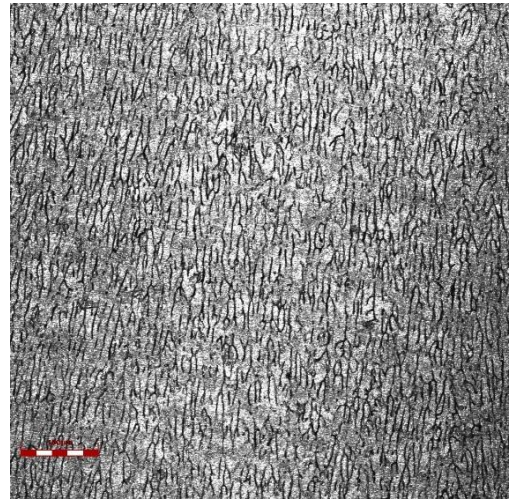
Antes da apresentação dos resultados dos testes de corrosão, para melhor entendimento destes resultados, são apresentadas, nas Figuras 52 a 54, microestruturas das seções longitudinais das ligas Al-0,8%Nb e Al-1,2%, respectivamente, nas alturas dos termopares, obtidas via microscopia ótica com aumento de 200x.

Al-0,8%Nb

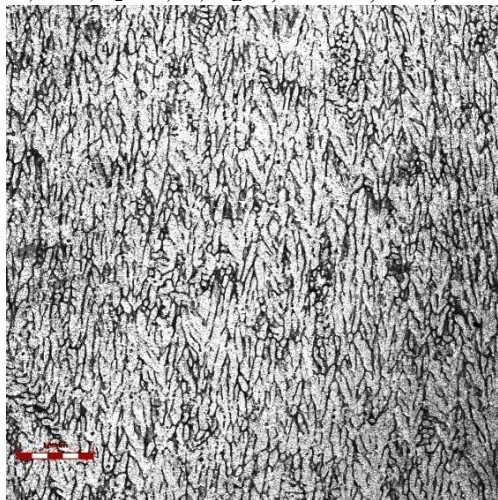


P=8,0mm, $\lambda_2=25,51$, $V_L=1,72$ mm/s, $\dot{T}=5,71$ °C/s

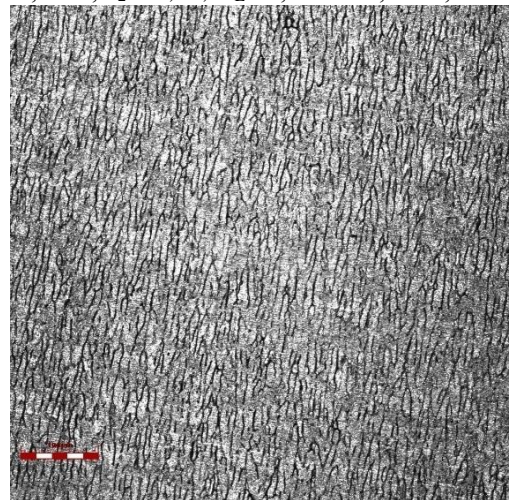
Al-1,2%Nb



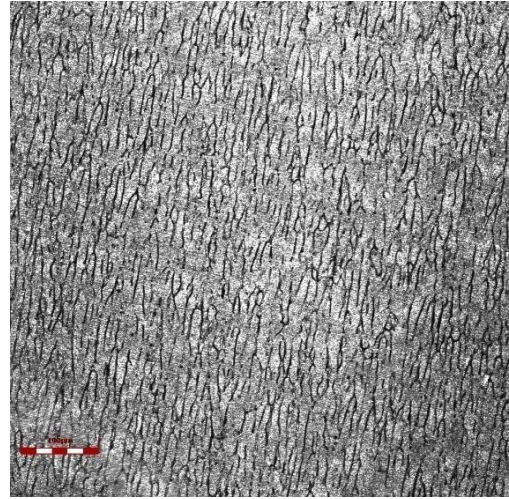
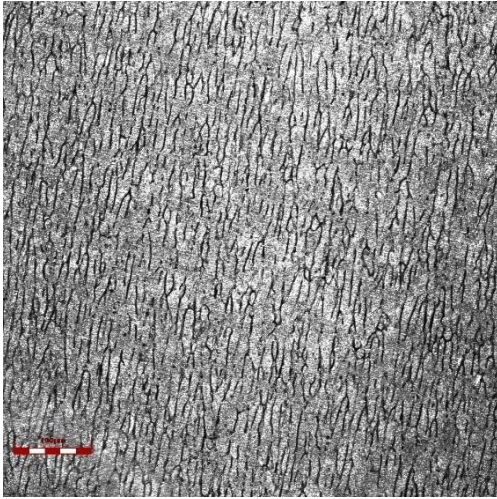
P=8,0mm, $\lambda_2=17,07$, $V_L=1,43$ mm/s, $\dot{T}=2,81$ °C/s



P=10,0mm, $\lambda_2=28,84$, $V_L=1,66$ mm/s, $\dot{T}=5,23$ °C/s

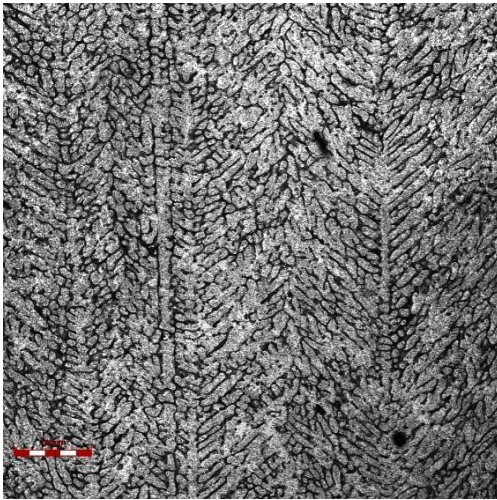


P=10,0mm, $\lambda_2=19,30$, $V_L=1,39$ mm/s, $\dot{T}=2,57$ °C/s



$P=14,0\text{mm}$, $\lambda_2=34,71$, $V_L=1,58\text{ mm/s}$, $\dot{T}=4,57^\circ\text{C/s}$ $P=14,0\text{mm}$, $\lambda_2=23,22$, $V_L=1,32\text{mm/s}$, $\dot{T}=2,24^\circ\text{C/s}$
Figura 52: Microestruturas dendríticas obtida da liga a) Al-0,8%Nb, b) Al-1,2%Nb a partir de cortes na seção longitudinal; Posições em relação a interface metal/molde: 8mm, 10mm e 14mm (Silva, J. I. S. 2017).

Al-0,8%Nb

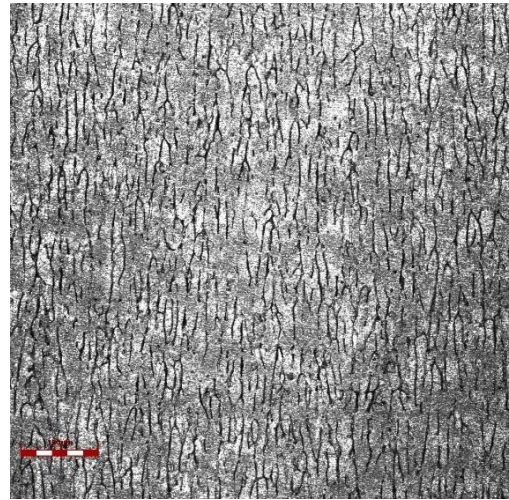


$P=18,0\text{mm}$, $\lambda_2=39,85$, $V_L=1,53\text{ mm/s}$, $\dot{T}=4,13^\circ\text{C/s}$



$P=22,0\text{mm}$, $\lambda_2=44,50$, $V_L=1,48\text{ mm/s}$, $\dot{T}=3,81^\circ\text{C/s}$

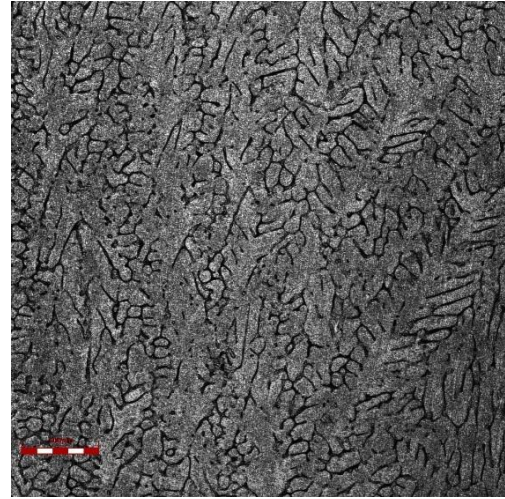
Al-1,2%Nb



$P=18,0\text{mm}$, $\lambda_2=26,66$, $V_L=1,27\text{ mm/s}$, $\dot{T}=2,03^\circ\text{C/s}$



$P=22,0\text{mm}$, $\lambda_2=29,78$, $V_L=1,24\text{ mm/s}$, $\dot{T}=1,87^\circ\text{C/s}$



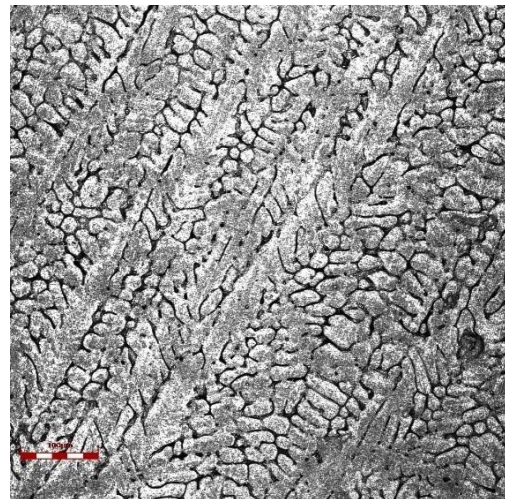
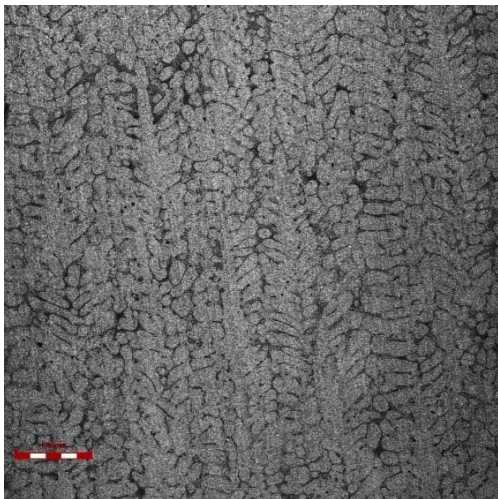
$P=27,0\text{mm}$, $\lambda_2=49,81$, $V_L=1,44\text{mm/s}$, $\dot{T}=3,51^\circ\text{C/s}$

$P=27,0\text{mm}$, $\lambda_2=33,33$, $V_L=1,20\text{mm/s}$, $\dot{T}=1,72^\circ\text{C/s}$

Figura 53: Microestruturas dendríticas obtida da liga a) Al-0,8%Nb, b) Al-1,2%Nb a partir de cortes na seção longitudinal ; Posições em relação a interface metal/molde: 18mm, 22mm e 27mm (Silva, J. I. S. 2017).

Al-0,8%Nb

Al-1,2%Nb



$P=35,0\text{mm}$, $\lambda_2=57,45$, $V_L=1,39\text{mm/s}$, $\dot{T}=3,16^\circ\text{C/s}$

$P=35,0\text{mm}$, $\lambda_2=38,44$, $V_L=1,16\text{mm/s}$, $\dot{T}=1,55^\circ\text{C/s}$

Figura 54: Microestruturas dendríticas obtida da liga a) Al-0,8%Nb, b) Al-1,2%Nb a partir de cortes na seção longitudinal ; Posições em relação a interface metal/molde: 35mm (Silva, J. I. S. 2017).

Observa-se que o teor de soluto teve forte influência nos espaçamentos dendríticos encontrados para a liga Al-1,2%Nb promovendo o refinamento da estrutura indicando que o teor de soluto possui maior influência no refino que as taxas de resfriamento (Silva, J. I. S. 2017).

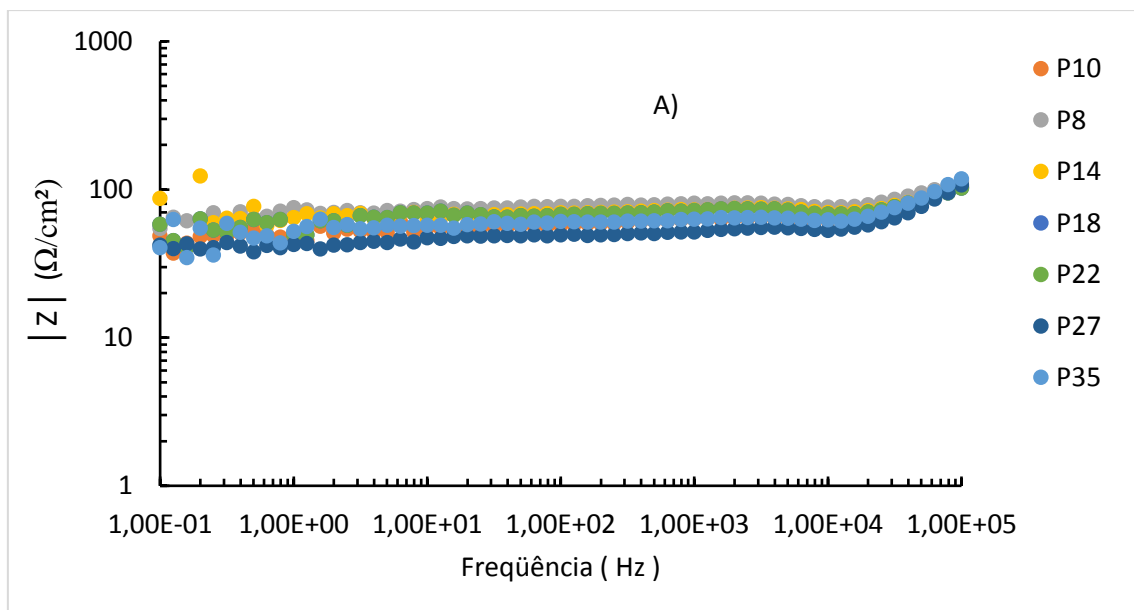
A Tabela 9 apresenta valores dos espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) para as posições em relação a interface metal/molde conforme as posições ensaiadas.

Tabela 9: Representação esquemática entre as posições em relação à interface metal/molde e os espaçamentos dendríticos secundários (Silva, J. I. S. 2017).

Posição	Distância da interface metal/molde (mm)	λ_2 (μm)	
		Liga Al-0,8Nb	Liga Al-1,2Nb
P8	8	25,51	17,07
P10	10	28,84	19,30
P14	14	34,71	23,22
P18	18	39,85	26,66
P22	22	44,50	29,78
P27	27	49,81	33,33
P35	35	57,45	38,44

4.2- Espectroscopia de impedância eletroquímica

As Figuras 55 (a) e (b) apresentam resultados de EIE nas representações Bode e Bode-Fase para a liga Al-1,2%Nb em diferentes posições da interface metal/molde. Cada posição está correlacionada a um determinado valor de λ_2 , conforme apresentado na Tabela 8.



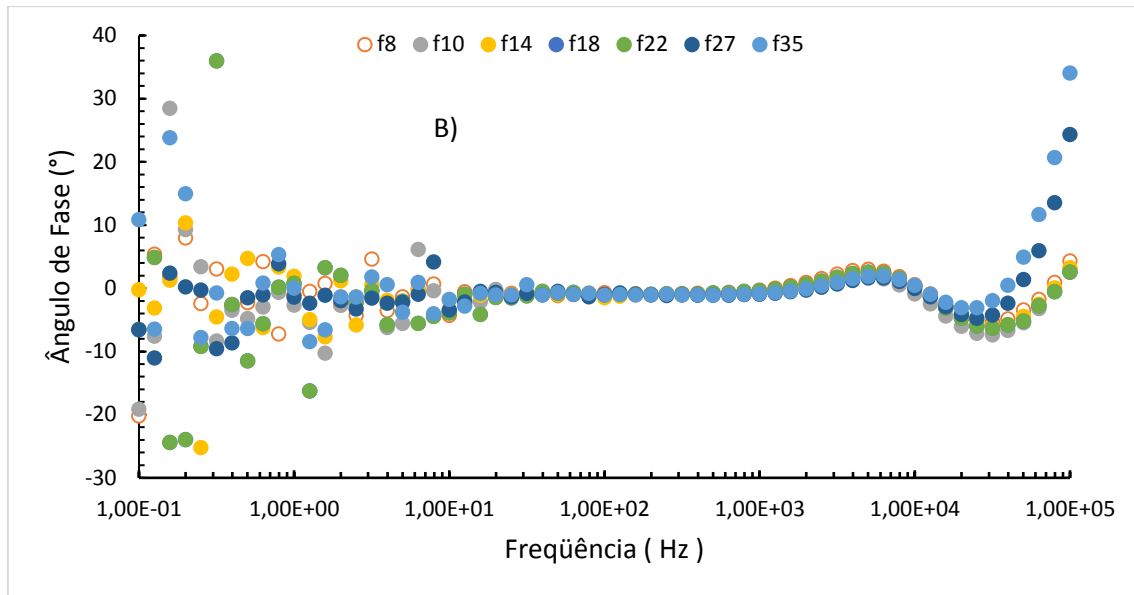


Figura 55: Resultados de EIE em representações: Bode (a) e Bode-Fase (b) para a liga Al-1,2%Nb.

Pode constata-se que os gráficos apresentam um comportamento semelhante em qualquer posição do lingote. Nas pequenas e medias frequências o material guarda um comportamento constante. Verificou-se o máximo ângulo de fase de $1,90^\circ$, associado à frequência de 5012 Hz, para todas as amostras pois os gráficos na representação de Bode-Fase se coincidem praticamente, com exceção a P8mm que apresenta um ângulo de fase de $2,97^\circ$. O ligeiro deslocamento em direção a um ângulo de fase maior da amostra P8 mm, pode indicar um efeito de menor deterioração "corrosão" do material (Brito, 2016). Em baixas frequências é possível observar características da superfície das amostras, bem como suas resistências. Em qualquer posição o material não apresenta nenhuma resistência nas pequenas frequências até 10 Hz, onde apresenta uma camada resistente que demora até 1000 Hz. A partir dali o material apresenta uma queda rápida e voltou a subir mostrando a formação de uma nova camada resistente, mas que não demora para ser prejudicado pelo efeito corrosivo do reagente. O fato que o material apresenta o seu ângulo de fase ou seu constante de tempo nas altas frequências, em cima de 1000Hz, pode confirmar que o material foi completamente deteriorado pelo efeito corrosivo (Brito, 2016).

Comparando as posições na representação de Bode, constata-se que a variação de resistência entre as posições é pouca, no entanto a posição P8, que é de menor espaçamento dendrítico (Tabela 8), apresenta a melhor resistência a corrosão. Atribui-se esse fato à formação microestrutural. Resultado que está de acordo com os resultados na literatura (Santos, 2005; Brito, 2016).

São apresentados nas Figuras 56 (a) e (b) os resultados de EIE nas representações Bode e Bode-Fase para a liga Al-0,8%Nb em diferentes posições da interface metal/molde.

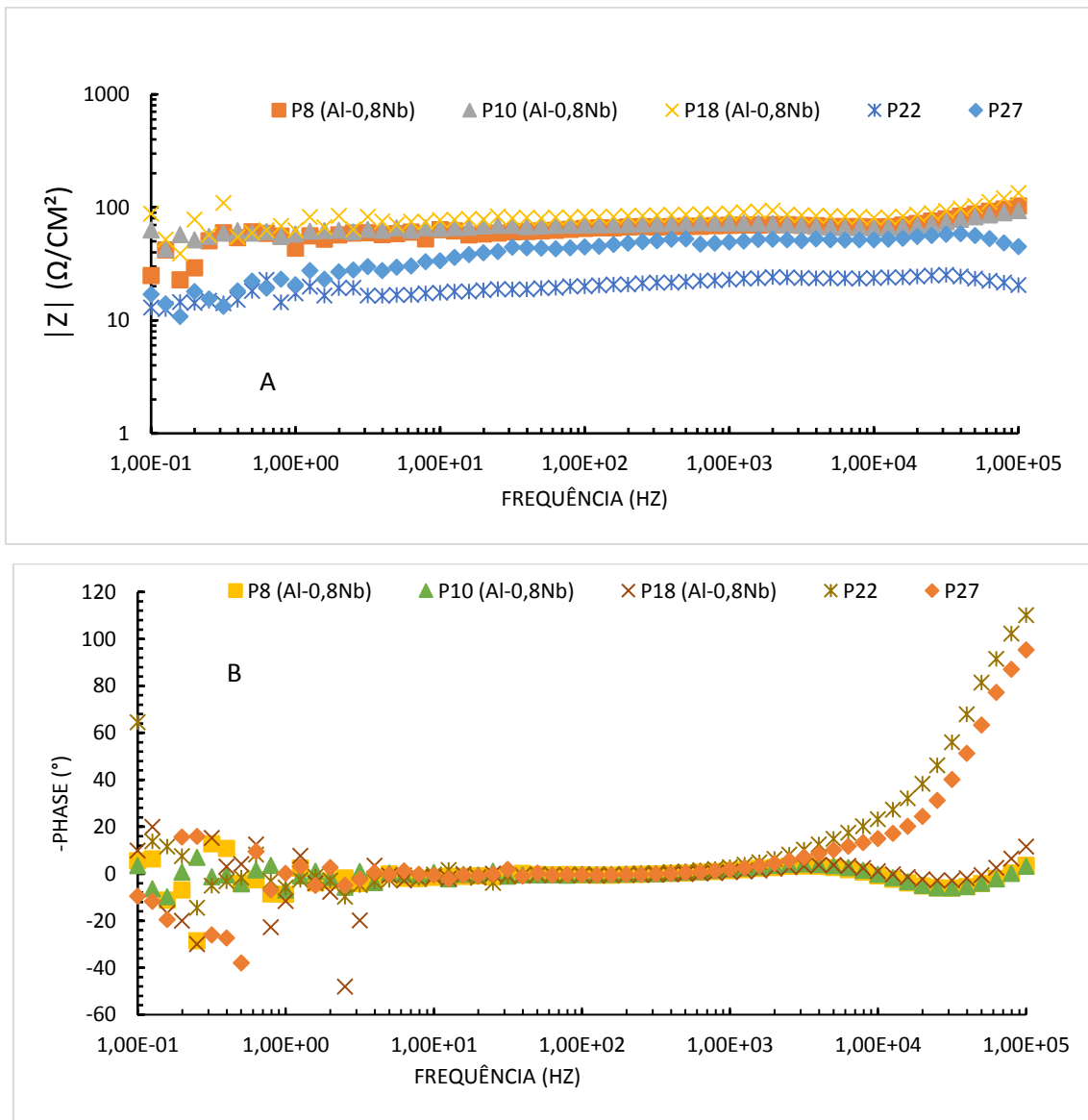


Figura 56: Diagramas Bode e Bode-fase de impedância para a liga Al-0,8%Nb em solução 3,5% NaCl com água destilada em diferentes amostras.

O diagrama de Bode mostra uma ligeira diferença no comportamento de liga nas diferentes posições, no entanto no diagrama de Bode-fase as posições estão completamente coincidentes e praticamente apresentam um ângulo de fase máximo baixo, mostrando que o material apresenta uma resistência a corrosão muito baixa. No entanto, as amostras das posições P8, P10 e P18 apresentam um ângulo de fase de 11, 60° associado a frequência de 6309 Hz. Isso pode mostrar que mesmo com uma baixa resistência a corrosão, numa microestrutura

menor o material apresenta um melhor comportamento frente a corrosão (Brito, 2016, Osório, 2005).

A fim de comparar o comportamento dos resultados de EIE em função da variação da porcentagem de nióbio das ligas, principalmente entre a região dendrítica mais fina, são apresentadas nas Figuras 57 os diagramas de Bode e Bode-fase das posições P8 e P18 das duas ligas.

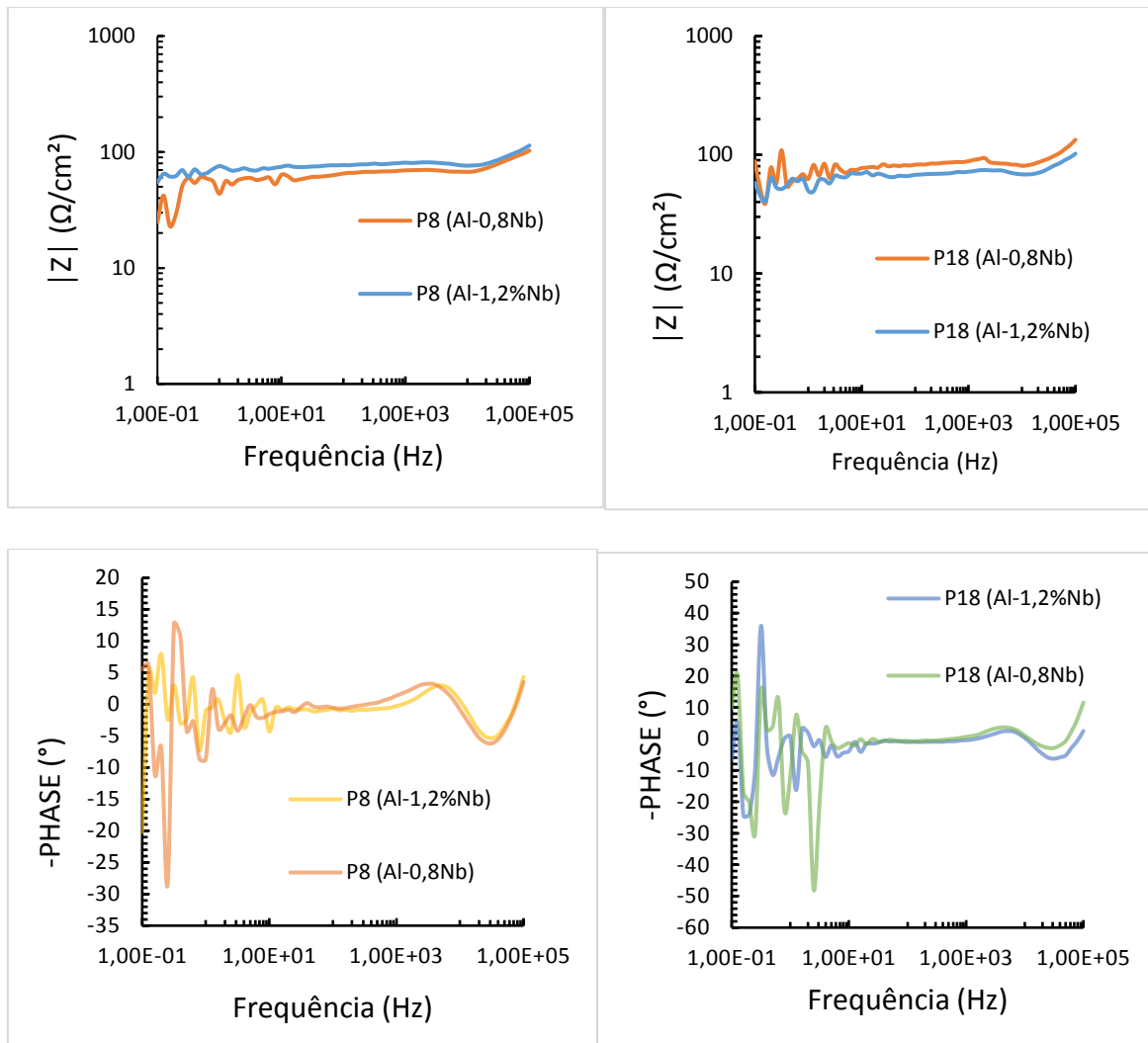


Figura 57: Diagramas Bode e Bode-fase de impedância para a liga Al-0,8Nb e Al-1,2Nb em solução 3,5% NaCl com água destilada nas posições 8 mm e 18 mm.

Pode observar-se que os gráficos apresentam muita semelhança mostrando que as duas ligas apresentam um comportamento semelhante durante o processo de corrosão. No entanto, nos diagramas de Bode-fase a liga Al-0,8Nb na posição 8 mm apresenta um maior ângulo de fase, o que se refere a uma melhor resistência a corrosão. Pelo contrário a Liga Al-1,2Nb apresenta, além de um ângulo de fase menor, um deslocamento para o lado direito ou das altas

frequências. Este efeito, segundo o resultado encontrado por Brito (2016) analisando a resistência a corrosão de ligas Al-3Mg-1Si e Al-3Mg usando 0,06M NaCl como eletrólito, indica uma maior deterioração (corrosão) do material.

4.2.1- Circuito equivalente

A similaridade entre os diagramas das duas ligas sugere que ambos podem ser representados por um mesmo modelo de circuito equivalente para a interpretação do sistema eletroquímico. A melhor correlação entre circuito equivalente e dados experimentais foi obtida para o circuito equivalente simples mostrado na Figura 58. Como os Gráficos apresentam um único constante de tempo, usamos o modelo usado em vários trabalhos com o mesmo comportamento. Este modelo foi composto com o uso do software Solve Elec 2.5, que é um software usado para análise de circuito elétrico. Os valores dos elementos do circuito são apresentados na Tabela 10.

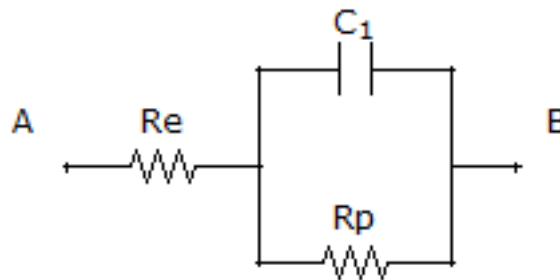


Figura 58: Circuito equivalente das ligas Al-0,8%Nb e Al-1,2%Nb após 30 mn de imersão em NaCl.

Tabela 10: Valores dos elementos do circuito equivalente.

Posição (mm)	Liga Al-0,8%Nb			Liga Al-1,2%Nb		
	Re (Ω)	Rp (Ω)	C1 (μ F)	Re (Ω)	Rp (Ω)	C1 (μ F)
8	64	30	8,92	70	27	8,33
10	63	20	9,09	61	19	10,63
14	-	-	-	70	17	7,94
18	80	15	7,14	68	12	8,33
22	19	11	11,11	68	9	8,33
27	45	7	10	50	6	8,47
35	-	-	-	60	5	8,33

4.3- Potencial de circuito aberto (OCP)

A Figura 44 mostra as curvas do potencial de circuito aberto em função do tempo das ligas Al-0,8%Nb e Al- 1,2%Nb, na solução NaCl. Para a análise dos resultados do OCP da liga Al-1,2%Nb, escolhe-se utilizar as posições 8 mm, 14 mm e 35 mm afim de 1) facilitar a melhor visibilidade dos gráficos; 2) estas posições apresentam gráficos mais completos comparando com as outras posições. Acredita-se que usando estas posições do início, meio e a posição final, dá para acompanhar a evolução da tendência da resistência do material.

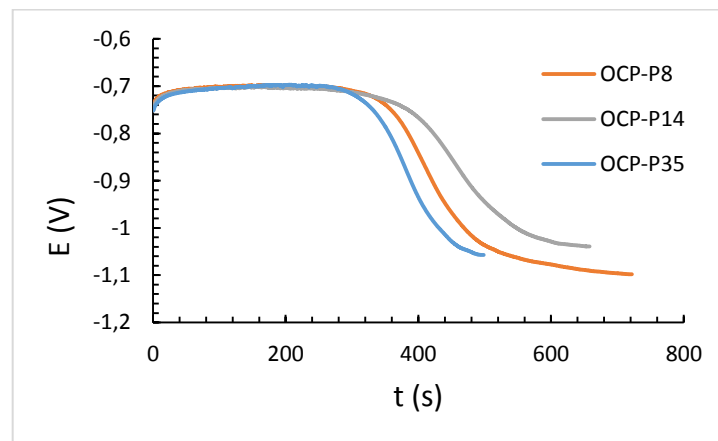


Figura 59: Curva de potencial de circuito aberto para a liga Al-1,2%Nb, em solução de 3,5%NaCl com água destilada, à temperatura ambiente do laboratório.

Analisando a Figura 59, podem-se verificar formas semelhantes nas curvas apresentadas, não apresentando nenhuma diferença no potencial de circuito aberto. Observa-se que nos primeiros 25 segundos, em todas as posições o material apresenta um comportamento catódico com potencial entre -850 mV e -700 mV. Em ambas as curvas, observa-se uma estabilização do potencial em aproximadamente -700 mV entre aproximadamente 25 s do ensaio até aproximadamente 350 s para a posição 35 mm e 314 s para as posições 8 mm e 14 mm respectivamente. Esta estabilização caracteriza a resistência da camada de óxido na superfície do eletrodo. Em ambas as curvas após este intervalo de tempo, é observada a diminuição do potencial, esta redução pode caracterizar a dissolução da camada de óxido na superfície do eletrodo e o material apresenta um comportamento anódico (Santos, 2012). Após o intervalo de tempo aproximado de 500 s para as posições 8 mm e 14 mm o potencial se estabiliza, e para a posição 35 o potencial já acabou, apresentando os seguintes valores, respectivamente, $E_{CORR-P8} = -1100 \text{ mV/ECS}$, $E_{CORR-P14} = -1030 \text{ mV/ECS}$ e $E_{CORR-P35} = -1050 \text{ mV/ECS}$.

Na Figura 60 é apresentado o comportamento de estabilização do potencial com o tempo para a liga Al-0,8%Nb, no meio corrosivo estudado, à temperatura ambiente.

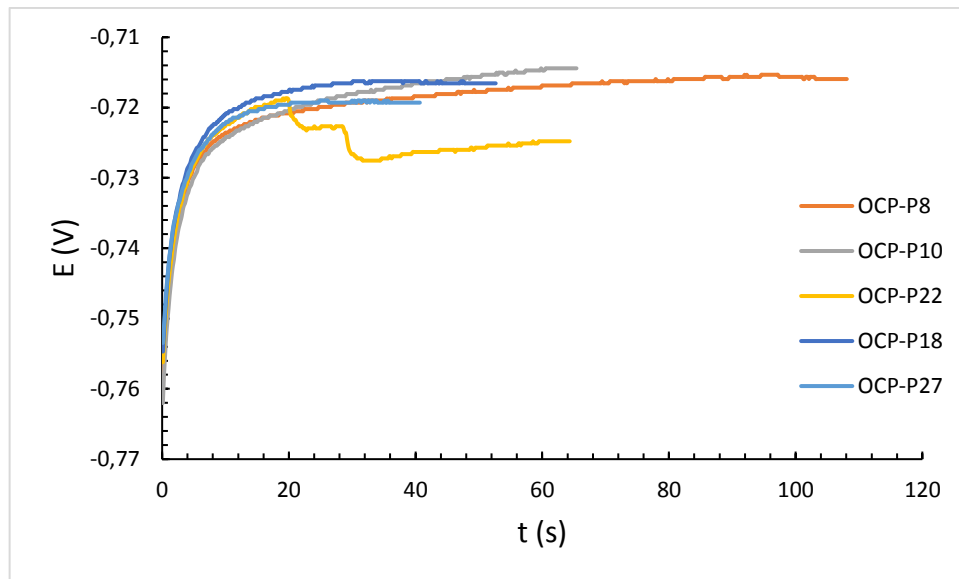


Figura 60: Curva de potencial de circuito aberto para a liga Al-0,8%Nb, em solução de 3,5% NaCl em peso com água destilada, à temperatura ambiente do laboratório

O resultado experimental indica que a liga Al-0,8%Nb apresenta comportamento catódico em relação a liga Al-1,2%Nb. Como se observa inicialmente, o potencial de circuito aberto percorre uma curva ascendente, indicativa da formação de um filme passivo de óxido (Baroux, 2000) até os 10 primeiros segundos, em cerca de -720 mV/ECS, após o qual se estabiliza até 110 segundos para a posição P8, 65 s para P22 e P10. Os valores de E_{CORR} são apresentados na tabela 11 a seguir.

Tabela 11: Valores de E_{CORR} obtidos pelo teste de potencial de circuito aberto realizado na solução de 3,5%NaCl em água destilada, em temperatura ambiente do laboratório.

Posição (mm)	8	10	18	22	27
E_{CORR} (mV/ECS)	-716	-714	-717	-725	-719

Comparando os Gráficos 59 e 60, observa-se que as duas ligas apresentam comportamentos diferentes durante o ensaio de OCP, pois, a liga Al-0,8%Nb não apresenta o comportamento anódica que apresenta a liga Al-1,2% Nb.

4.4- Curvas de polarização linear

Foram obtidas as curvas de polarização potenciodinâmica anódica e catódica em solução de 3,5% NaCl com água destilada. A Figura 61 e 62 mostram os gráficos de polarização de ligas Al-0,8%Nb e Al-1,2%Nb em massa na solução de 3,5% NaCl em água destilada.

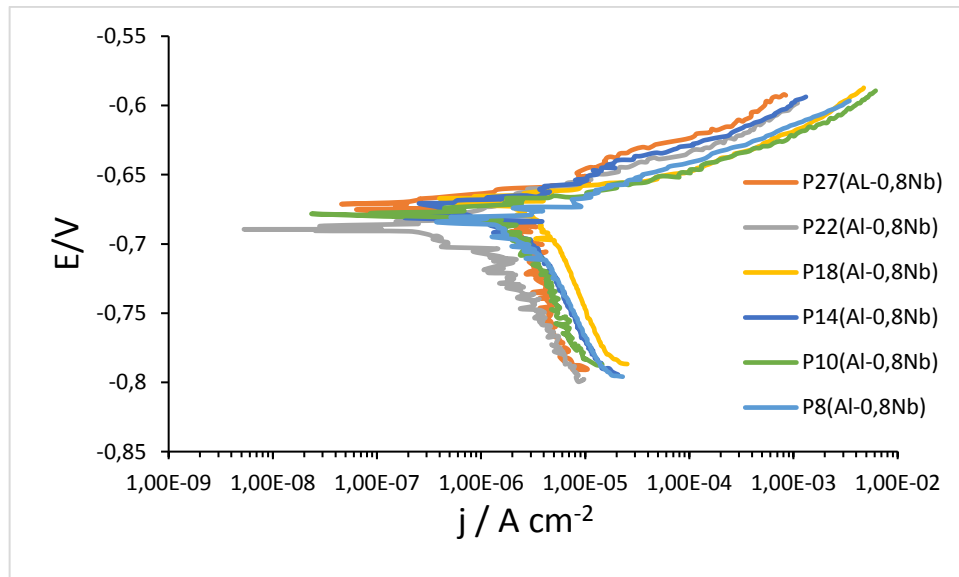


Figura 61: Curvas de polarização de ligas Al-0,8%Nb em massa na solução de 3,5% NaCl em água destilada em temperatura ambiente do laboratório.

Primeiramente, podemos constatar que as formas das curvas do Figura 61 são praticamente semelhantes, mostrando que os processos que ocorrem na liga, em cada posição são iguais, porém um deslocamento do potencial de corrosão é observado.

Nota-se que ao início da polarização, ambas as posições apresentam aumento contínuo de densidade de corrente, o que pode nos levar a crer que o filme de óxido presente na superfície das amostras não foi suficiente para compensar a polarização. Também as curvas apresentam muitos trechos quebradiços podendo referir a presença do pite na superfície do material no final do teste de polarização. Além disso, pode-se constatar que o potencial de corrosão de todas as posições estão entre -650 mV e -700 m V.

A Figura 62 mostra os gráficos de polarização de liga Al-1,2%Nb em massa na solução de 3,5% NaCl em água destilada.

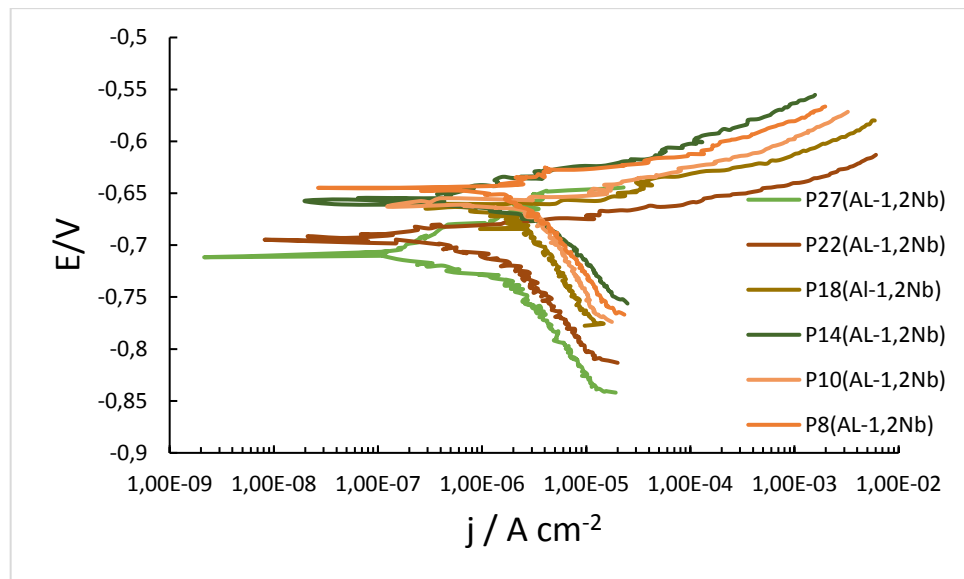


Figura 62: Curvas de polarização da liga Al-1,2%Nb em massa na solução de 3,5% NaCl em água destilada em temperatura do ambiente do laboratório.

Podemos constatar que as formas das curvas catódicas e anódicas da Figura 62 apresentam formas semelhantes, mostrando que os processos que ocorrem na liga, em cada posição são os mesmos, porém, ainda um deslocamento do potencial de corrosão é observado. Comparando com a liga Al-0,8%Nb, a faixa do potencial de corrosão é maior, ou seja, entre -750 mV a -650 mV. Pode-se observar também que as amostras com estruturas mais refinadas apresentam potencial de corrosão mais nobre e no contrário uma densidade de corrente inferior a densidade de corrente das amostras mais grosseiras (Santos, 2005). Como uma densidade de corrente maior significa um comportamento menos resistente à corrosão (Codaro, 2006), então, pode-se dizer que a microestrutura mais refinada apresenta um melhor comportamento à corrosão localizada do que a microestrutura mais grosseira. Resultado que está de acordo com o trabalho realizado por Brito (2005) estudando a resistência a corrosão da liga binária Al-3Mg na qual a posição P15mm que é a amostra mais refinada, com o menor espaçamento dendrítico, apresenta maior resistência a corrosão.

Analisando os gráficos e usando a extrapolação de Tafel, os valores do potencial de corrosão E_{CORR} e de corrente de corrosão I_{CORR} , para as ligas Al-0,8%Nb e Al-0,8%, são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12: Valores de E_{CORR} e I_{CORR} para as liga Al-0,8%Nb e Al-0,8% extraídos pela extrapolação do Tafel dos gráficos de polarização linear.

Posição (mm)	Liga Al-1,2%Nb			Liga Al-0,8%Nb		
	E_{CORR} (mV)	I_{CORR} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	λ_2 (μm)	E_{CORR} (mV)	I_{CORR} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	λ_2 (μm)
8	-644,7	0,398	17,07	-684,0	0,315	25,51
10	-663,0	0,485	19,30	-688,2	0,349	28,84
14	-667,4	0,536	23,22	-691,8	0,366	34,71
18	-674,8	0,561	26,66	-697,2	0,377	39,85
22	-694,7	0,576	29,78	-709,4	0,388	44,50
27	-711,6	0,600	33,33	-721,2	0,465	49,81

A partir dos valores quantitativos extraídos das curvas de polarização por extrapolação de Tafel, é possível mostrar que as amostras com microestruturas mais grosseiras apresentam resistências à corrosão ligeiramente inferiores às associadas a amostras com microestruturas mais refinadas. Segundo Dolić et al. (Dolić et al., 2011), a susceptibilidade à formação de pites de uma liga de alumínio em solução 0,01M NaCl, na condição bruta de solidificação, pode ser relacionada com a presença de diferentes intermetálicos disseminados na matriz da liga, o que criaria um grande número de células locais de corrosão. Os autores ainda mostraram que a dissolução do alumínio é localizada nas fronteiras entre partículas e a matriz metálica, com maior deterioração corrosiva em áreas de maior concentração de intermetálicos.

São apresentados na Figura 63 os gráficos de i_{CORR} das duas ligas versus posições em mm.

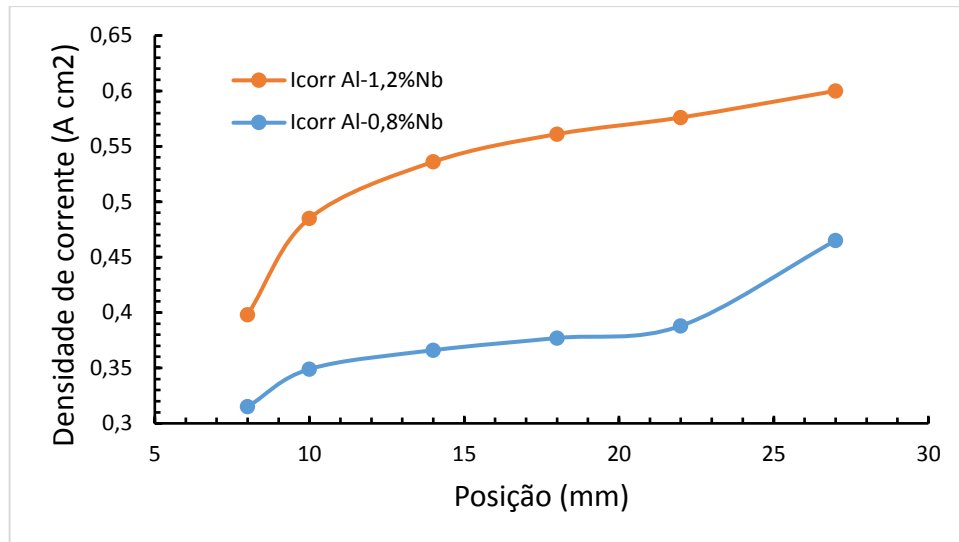


Figura 63: Curvas de i_{CORR} das duas ligas versus posições em mm.

Comparando as curvas, observa-se que a liga com 0,8 % de nióbio em massa apresenta melhor comportamento a corrosão praticamente em qualquer posição do lingote, pois apresenta menor densidade de corrente. Significando que quando menor a porcentagem de nióbio na liga maior a resistência a corrosão do material.

4.5- Comparação com o material puro

No objetivo de um melhor entendimento do processo de corrosão das ligas, são apresentadas nas Figuras 64 e 65 as curvas de Impedância eletroquímica na representação de Bode e as curvas de polarização linear do Alumínio, nióbio as ligas Al-0,8%Nb e Al-1,2%Nb nas posições 8 mm e 27 mm.

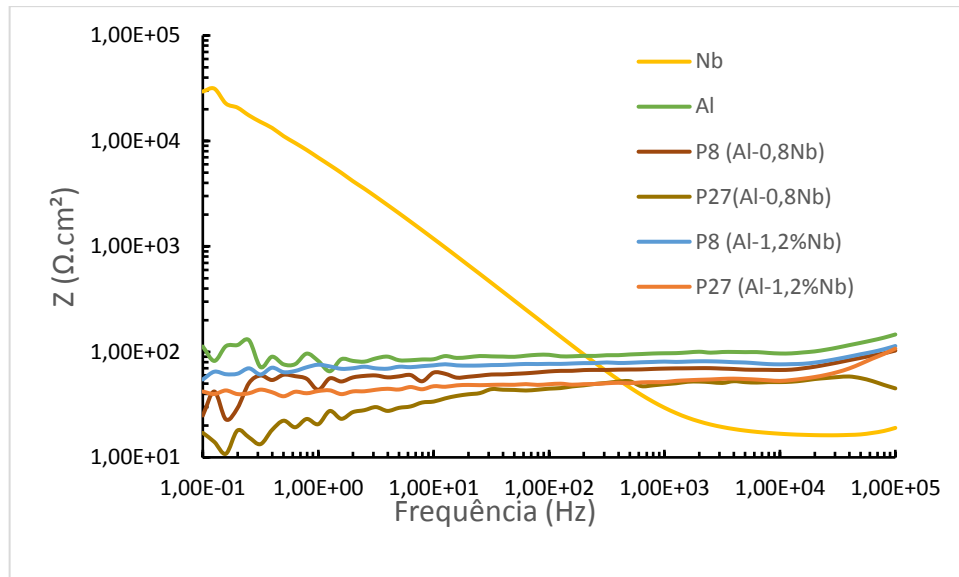


Figura 64: Curvas de impedância eletroquímica na representação de bode do Alumínio, Níóbio as ligas Al-0,8%Nb e Al-1,2%Nb nas posições 8 mm e 27 mm ensaiados em 3,5% NaCl em água destilada em temperatura ambiente do laboratório.

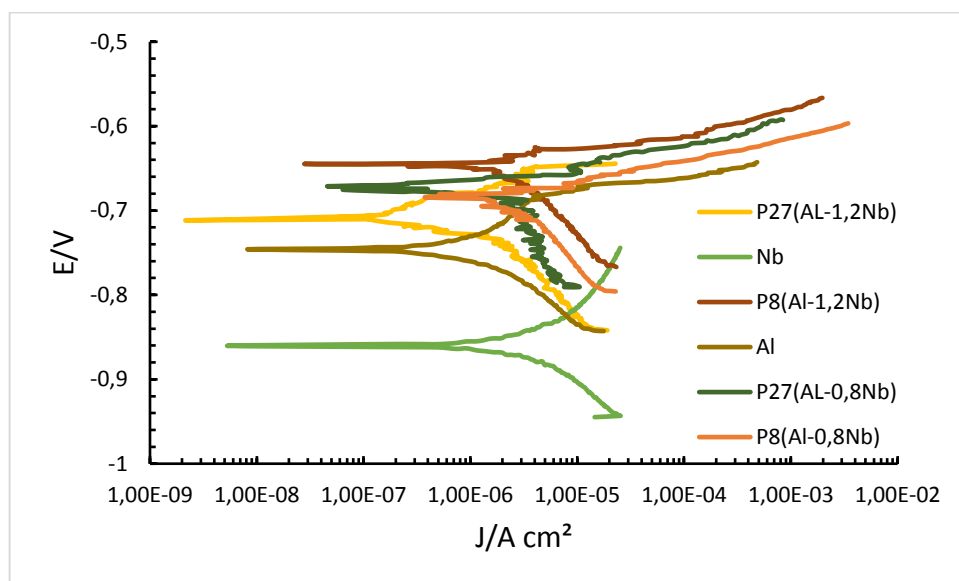


Figura 65: Curvas de curvas de polarização linear na representação de bode do Alumínio, Níóbio as ligas Al-0,8%Nb e Al-1,2%Nb nas posições 8 mm e 27 mm ensaiados em 3,5% NaCl em água destilada em temperatura ambiente do laboratório.

Na Figura 64 onde é representada as curvas de impedância eletroquímica, constata-se uma grande diferença entre a curva do níóbio com o alumínio e as ligas. No entanto, o alumínio apresenta um comportamento similar com as ligas, mostrando o comportamento das ligas em frente ao agente corrosivo foi guiado pelo alumínio, pois está em maior quantidade. Porém, a influência do níóbio sobre a resistência a corrosão do material pode ser constatada.

Analisando a Figura 65, podemos relatar o mesmo fato, o nióbio apresenta um comportamento diferente face ao agente corrosivo comparando com o alumínio e as ligas, pois apresenta um potencial de corrosão muito inferior, ou seja, ≈ -860 mV. O alumínio, além de apresentar um gráfico muito mais semelhante às ligas, apresenta um potencial de corrosão (≈ -750 mV) próximo ao potencial de corrosão das ligas.

5- CONCLUSÕES

Os resultados da pesquisa mostram que para as ligas uma estrutura mais refinada apresenta melhor comportamento frente a corrosão.

A partir dos resultados mostrados pode-se inferir que a liga de alumínio com 0,8% apresenta uma diferença de 30 % de densidade de corrente nas regiões com estruturas mais grosseiras do que a liga com 1,2 % de nióbio na presença da solução 3,5% NaCl em temperatura ambiente ou seja 25° C.

O potencial de corrosão das ligas é maior nas posições com microestruturas mais refinadas comparado com as posições com microestruturas mais grosseiras.

A densidade de corrente na liga Al-0,8%Nb é menor em todas as posições do que a liga Al-1,2%Nb mostrando um melhor comportamento à corrosão da liga com menor porcentagem do nióbio no meio estudado.

Os diagramas de EIE apresentaram curvas semelhantes para qualquer posição de material em relação a interface metal/eletrólito. O formato dos gráficos mostrou que a diferença da porcentagem de nióbio não influencia significativamente no comportamento eletroquímico na interface metal/eletrólito, pois o alumínio se comporta semelhantemente as ligas.

O resultado do potencial de circuito aberto da liga Al-1,2%Nb mostra que, inicialmente, o potencial de circuito aberto percorre uma curva ascendente, indicando a formação de um filme passivo de óxido até os 10 primeiros segundos.

A partir dos gráficos de OCP da liga Al-0,8%Nb, verifica-se formas semelhantes nas curvas apresentadas, não apresentando nenhuma diferença no potencial de circuito aberto. Esta estabilização caracteriza a resistência da camada de óxido na superfície do eletrodo. Em ambas as curvas após este intervalo de tempo, é observada a diminuição do potencial, esta redução pode ser devido à dissolução da camada de óxido na superfície do eletrodo fazendo com que o material apresente um comportamento anódico.

5.1- Sugestões para trabalhos futuros

Através da análise dos resultados do trabalho desenvolvido, são sugeridas linhas de pesquisa para a realização de trabalhos futuros:

- ✚ Produzir ligas com uma variação maior de porcentagem de nióbio e aplicar as mesmas técnicas eletroquímicas para testes de corrosão.

- ✚ Estudar estas ligas em diferentes meios corrosivos tais como, salinos ou alcalinos.
- ✚ Identificar os produtos de corrosão através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- ✚ Estudar as ligas por EIE em diferentes tempos de imersão (diariamente) para acompanhar o processo corrosivo.
- ✚ Investigar o comportamento da interface metal/solução em concentrações superiores a 0,0107 mol/L.

BIBLIOGRAFIA

Acciari H. A. e al. Resistência à corrosão das fases presentes em amálgamas dentários, SP, 2001

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO. Relatório de sustentabilidade da indústria do alumínio–2006/2007. 3 ed. São Paulo: ABAL, 2008. Disponível em: <<http://www.abal.org.br/downloads/Abal%20RA%202007.pdf>> Acesso em: 04 dez. 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO. O Alumínio: História. São Paulo: ABAL, 2012. Disponível em: < <http://www.abal.org.br/aluminio/historia.asp> >. Acesso em: 04 dez. 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO. Alumínio para uma vida melhor. São Paulo: ABAL, 2009. Disponível em: <http://www.abal.org.br/downloads/aluminio_para_uma_vida_melhor.pdf >. Acesso em: 04 dez. 2017

AGUIAR, A. A influência do teor de silício na corrosão localizada das ligas Al-Si em solução de NaCl 3,0%. 1988. 124f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais)- Universidade Estadual de Campinas. Campinas.

Almeida, E., Fedrizzi, L. and Diamantino, T.C.- Oxidising Alternative Species to Chromium VI in Zinc-Galvanized Steel Surface Treatment. Part 2 – An Electrochemical Study, Surface & Coatings Technology, vol. 105, pp. 97-101, 1998.

Amostras de Zn Puro e da Liga Zn-4% Al, Revista Matéria, v. 10, n. 3, pp. 428 – 436, 2005

Antoño-Lopez, R., Keddani, M. and Takenouti, H. – Progress in EIS Investigations of

AQUINO, I. A. Caracterização da superfície do aço-carbono ABNT 1008 revestida com organo-silanos por meio de técnicas eletroquímicas e físico-químicas. 2006. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade de São Paulo. São Paulo.

BABOIAN, R. Corrosion tests and standards: Application and interpretation. 2 ed . West Conshohocken: AASTM International, 2005.

BARD, A.J.; FAULKNER, L.R. Electrochemical methods: Fundamentals and applications. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.

BARD, A.J.; STRATTMAN, M.; FRANKEL, G.S. Encyclopedia of electrochemical: Corrosion and oxide films, Ed. Wiley – VCH, V. 4, 2003.

- BARD, A.J.; STRATTMAN, M.; FRANKEL, G.S. Encyclopedia of electrochemical: Corrosion and oxide films, Ed. Wiley – VCH, V. 4, 2003.
- BARDAL, E. Corrosion and protection. London: Springer, 2004.
- BAROUX, B. Corrosion resistance of stainless steels. In: Fifth Seminar on Stainless Steels. Aix-Les-Bains. Institut National Polytechnique de Grenoble and Centre de Recherche d'Ugine, France. USINOR: Recherche et Développement. 2000.
- Beserra, A. A. F. – Análise da Resistência à Corrosão do Aço Carbono Revestido com Al55-Zn Após Deformação Mecânica e Tratamento Térmico, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP-FEM-DEMA, Campinas (SP), 2001.
- Boettinger, W. J., Corriell, S. R., Greer, A. L., Karma, A., Kurz, W., Rappaz M. and Trivedi, R. – Solidification Microstructures: Recent Developments, Future Directions, Acta Materialia, vol.48, pp. 43-70, 2000.
- Bonora, P. L., Deflorian, F. Fedrizzi, L. – Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Tool for Investigating Underpaint Corrosion, Electrochimica Acta, vol. 41, pp. 1073-1082, 1996.
- BONORA, P. L.; DEFLORIAN, F.; FEDRIZZI, L. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. Electrochimica Acta. v. 41, n. 7-8, p. 1073-1082, 1996.
- BRITO C. C. Parâmetros Térmicos e Microestruturais na Solidificação Transitória de Ligas Al-Mg e Al-Mg-Si e Correlação com Resistências Mecânica e à Corrosão, UNIVERSIDADE Campinas - Unicamp, Campinas, 2001
- Codaro E. N. Estudo da Corrosão em Ligas de Alumínio Utilizadas na Indústria Aeronáutica, Guaratinguetá, SP, 2006
- Chien, K. and Kattamis, T. Z. – Role of Dendritic Coarsening and Coalescence in the Establishment of Cast Microstructure, Zeitschrift für Metallkunde, vol. 61, n. 6, pp. 475-479, 1970.
- Cobden, R. Aluminium: Physical Properties, Characteristics and Alloys. TALAT, 1994. Disponível em: < <http://pt.scribd.com/doc/21293980/TALAT-Lecture-1501-Properties-Characteristics-and-Alloys-of-Aluminium>>. Acesso em: 11 Júlio 2017.

Conde, A. and Damborenea, J. – An Electrochemical Impedance Study of a Natural Aged Al-Cu-Mg Alloy in NaCl, *Corrosion Science*, vol. 39, pp. 295-303, 1997.

Conde, A. and Damborenea, J. – An Electrochemical Impedance Study of a Natural Aged Al-Cu-Mg Alloy in NaCl, *Corrosion Science*, vol. 39, pp. 295-303, 1997.

Confection de Marmites, Laboratoire de chimie Physique et d'Electrochimie, UFR/SEA, Corroding Interfaces. New Data from the Frequency Response of Their Capacitance,

CROLET J-L. : Métaux et Alliages Passivables - Règles de Choix et Emplois Types, *Techniques de l'Ingénieur, Traité Matériaux Métalliques*, 1994, Vol. M 153, Pp.2–12, 1987.

Damborenea, J.-Mejora de la Resistencia la Corrosión de Materiales Metálicos Mediante Tratamiento Láser, *Revista Metalúrgica de Madrid*, pp. 63-67, 1999.

Das, S.K., *Designing Aluminium Alloys for a Recycle Friendly World*. Light Metal Age, 2006.

DAVIS, J.R. *Aluminum and aluminum alloys*. Ohio: ASM International, Materials Park, 1993.

Develay R. : Propriétés de l'Aluminium et des Alliages d'Aluminium Corroyés. *Techniques de l'Ingénieur, Traité Matériaux Métalliques*, 1992, Vol. M440, Pp. 2-26.

DOLIĆ, N.; MALINA, J.; BEGIĆ-HADŽIPAŠIĆ, A. Pit nucleation on as-cast aluminium alloy AW-5083 in 0.01 M NaCl. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*. v. 47, n. 1, p. 79-87, 2011.

European Aluminium Association, 2009. Disponível em: <http://www.alueurope.eu/?page_id=139>. Acesso em: 10 dez. 2017.

ESTADUAL, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas SP, 2016

Flemings, M. C., Poirier, D. R., Barone, R. V. and Broby, H. D. – Microsegregation in Iron-Base Alloys, *Journal of the Iron and Steel Institute*, vol. 208, n. 4, pp. 371-381, 1970.

FONTANA, A. Utilização de polianilina como revestimento protetor contra a corrosão das ligas de alumínio 2014F, 2024T3 e 7075 O. 2007. 112f. Dissertação (Mestrado em Ciências)- Universidade Estadual de São Paulo. São Carlos.

FREITAS, E. S.; OSÓRIO, W. R.; SPINELLI, J. E.; GARCIA, A. Mechanical and corrosion resistances of a Sn–0.7 wt.% Cu lead-free solder alloy. *Microelectronics Reliability*. v.54, n. 6, p. 1392-1400. 2014.

GAMRY INSTRUMENTS. Electrochemical impedance spectroscopy primer, 2010 Disponível em: <http://www.gamry.com/app_notes/EIS_primer/EIS_primer.htm>. Acesso em: 04 ago. 2010.

Garcia, A. – Solidificação: Fundamentos e Aplicações, Editora da Universidade Estadual de Gentil, V. – Corrosão, 3a ed., Ed. Guanabara, Rio de Janeiro, 1996.

GENTIL, V. Corrosão. 5. ed. Revisada. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2007.

GOMES, M.R; BRESCIANI FILHO, E. Propriedades e usos de metais não-ferrosos. São Paulo: ABM, 1976.

GOMES, M.R; BRESCIANI FILHO, E. Propriedades e usos de metais não-ferrosos. São Paulo: ABM, 1976.

HATCH, J.E. Aluminium: Properties and Physical Metallurgy. 10 ed. Ohio: ASM International, Metal Park, 2005.

HATCH, J.E. Aluminium: properties and physical metallurgy. 10 ed. Ohio: ASM International, Metal Park, 2005.

IDRAC J. Comportement Électrochimique d'Alliages Modèles Binaires Aluminium-Cuivre, Thèse, Toulouse, 2005.

International Corrosion Congress, Granada, Spain, September 2002.

KORI, S.A.; CHANDRASHEKHARAIHAH, T.M. Studies on the dry sliding wear behavior of hypoeutectic and eutectic Al–Si alloys. *Wear*, v.263, p. 745-755, 2007.

Kurz, W. and Fisher, D. J. – Fundamentals of Solidification, TransTech Publications, Switzerland, 1984/ 86/ 89/ 92.

LIMA, E. V. Construção e calibração de uma célula de impinging jet para a investigação do comportamento eletroquímico do aço e de revestimento Ni-W-B em meio de NaCl (3%) saturado com CO₂. 2006. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pará. Belém.

Luana Santana Dos Santos: Estudo Eletroquímico de Ligas Metálicas Alumínio - Silício em Meio Ácido, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pará, Belém 2012.

Meade, C. L. – Accelerated Corrosion Testing, *Metal Finishing*, vol. 98, pp. 540-542, 2000.

MOUTARLIER, V.; GIGANDET, M.P.; NORMAND, B.; PAGETTI, J. EIS characterisation of anodic films formed on 2024 aluminium alloy, in sulphuric acid containing molybdate or permanganate species. *Corrosion Science*, v. 47, p. 937–951, 2005.

Murai, T., Isobe, T. and Mae, Y. – Polarization Curves of Precipitates in Zirconium Alloys, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 230, pp. 178-180, 1996.

Oliveira A. R. B.: Estudo eletroquímico da corrosão de aço revestido com a liga Al90Si10; Dissertação de mestrado, 2012.

Osório e al. A influência da macrosegregação e da variação dos espaçamentos dendríticos na resistência à corrosão da liga Al-4,5%Cu, *Revista Matéria*, v. 13, n. 3, pp. 542 - 552, Campinas SP, 2008.

Osório W. R. Efeito da Macro e Micromorfologia Estruturais na Resistência à Corrosão de

Osório, W. R and Garcia, A. – Modeling Dendritic Structure and Mechanical Properties of Zn-Al Alloys as a Function of Solidification Conditions, *Materials Science and Engineering*, vol. 325A, pp.103-111, 2002.

Osório, W. R. R. – Análise da Influência de Parâmetros Estruturais da Solidificação de Metais e Ligas na Resistência à Corrosão, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP-FEM-DEMA, Campinas (SP), 2004.

Osório, W. R. R. – Correlação entre Parâmetros da Solidificação, Microestrutura e Propriedades Mecânicas de Ligas Zn-Al, Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP-FEM-DEMA, Campinas (SP), 2000.

Pannoni F. D.- Princípios da Proteção de Estruturas Metálicas em Situação de Corrosão e incêndio, 6ª edição, GERDAU, Brasil 2015.

Payan S.: Comportement à la Corrosion Galvanique de Matériaux Composites a Matrice d'Alliage d'Aluminium Renforcée par des Fibres de Carbone Haut-Module. Thèse Sciences Chimiques. Bordeaux : Université Bordeaux, 2001.

PEREZ, N. *Electrochemistry and corrosion science*. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2004.

PEREZ, N. *Electrochemistry and corrosion science*. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2004.

Ponte, H. A.: Fundamentos Da Corrosão; Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, PR 2003.

PRINCETON APPLIED RESEARCH. Basics of electrochemical impedance spectroscopy, 2010. Disponível em:< <http://www.princetonappliedresearch.com/Literature/index.aspx>>. Acesso em: 04 ago. 2010.

Quaresma, J. M. V. – Correlação entre Condições de Solidificação, Microestrutura e Resistência Mecânica, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP-FEM-DEMA, Campinas (SP), 1999.

Reboul M., C., Meyer P.: Intergranular and Exfoliation Corrosion Study Of Al-Li-Cu-Mg-Zr Alloys. Journal de Physique, Colloque C3, 1987, vol. 48, no9, pp. 881-888, 1987.

REBOUL, M. C.; BAROUX, B. Metallurgical Aspects of Corrosion Resistance of Aluminium Alloys. Materials and Corrosion, v. 62, n.3, p.215-233, 2011.

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

Resistência à Corrosão da Liga ZA27. 2005.207f. Tese de Mestrado – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP 2005.

Rocha, O. L., Siqueira, C. A. and Garcia, A. – Cellular/Dendritic Transaction During Unsteady-State Unidirectional Solidification of Sn-Pb Alloys, Materials Science and Engineering, vol. 347A, pp. 59-69, 2003.

RODRIGUEZ, R.M.H.P. Formação de Óxidos nos Revestimentos de Alumínio Depositados por Aspersão Térmica. Tese (Doutorado em Engenharia)- Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2003

RODRIGUEZ, R.M.H.P. Formação de óxidos nos revestimentos de alumínio depositados por aspersão térmica. 2003. 134f. Tese (Doutorado em Engenharia)- Universidade Federal do Paraná. Curitiba.

SAMPAIO, J.A., ANDRADE, M.C.e DUTRA, A.J.B. Bauxita. In: LUZ, A.B. e LINS, F.A.F. (Editores). Rochas e Minerais Industriais. 1 ed. Rio de Janeiro: CETEM/ Centro de Tecnologia Mineral, pp.279-304, 2005.

Santos G. A.; Correlação entre Microestrutura, Resistência Mecânica e Resistência à Corrosão da Liga ZA27, 2012

- SANTOS, Givanildo Alves dos. Correlação entre Microestrutura, Resistência Mecânica e
- SCHUTZE, M.; Corrosion and Environmental Degradation. Wiley-VCH Verlag GmbH, Germany, 2000.
- SCHWEITZER, P.A. Fundamentals of metallic corrosion: Atmospheric and media corrosion of metals. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2007.
- SHREIR, L. L.; JARMAN, R. A.; G.T. BURSTEIN, G. T. Corrosion. 3 ed. Oxford: Butterworth Heinemann, 1998.
- SHREIR, L.L.e al: Corrosion. Edited by Butterworth-Heinemann, Vol. 1, 1994, pp. 1:88-1:92. 1994
- SHREIR, L.L.e al: Corrosion. Edited by Butterworth-Heinemann, Vol. 1, 1994, pp. 1:88-1:92. 1994
- Silva, S. N. – Estudo da Influência do Tratamento Térmico sobre a Resistência à Corrosão do Revestimento de Liga 55Al-Zn em Água do Mar Sintética, Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP-FEM-DEMA, Campinas (SP), 2000.
- Sofiene, 2008
- STANSBURY, E.E. e al; Fundamentals of Electrochemical Corrosion. ASM International, Material Park, OH, USA, 2000, pp. 98-114.
- Steinmetz J. e al: Oxydation et Protection des Alliages Base Niobium. Journal de Physique IV Colloque, 1993, 03 (C9), Pp.C9-487-C9-498. P487, Dezembro 1993.
- STIRBU D. E. L. : Comportement à la Corrosion des Alliages d'Aluminium Utilisés dans l'Industrie Automobile pour la Fabrication de Radiateur de Chauffage, Tese de Doutorado, France, 2005.
- Tambi Ramdé e al: Comportement à la Corrosion des Alliages l'Aluminium Recyclés pour la Confection de Marmites, Laboratoire de chimie Physique et d'Electrochimie, UFR/SEA, Université de Ouagadougou, Burkina Faso 2008.
- Tambi Ramdé e al: Comportement à la Corrosion des Alliages l'Aluminium Recyclés pour la
- TARDELLI J. : Etude du Comportement Electrochimique des Phases Intermetalliques des Alliages d'Aluminium 2214-t6 et 7050-t74: Approche Multiechelle de Materiaux Polyphases; Université de Lorraine, Nancy, 2012

Université de Ouagadougou, Burkina Faso 2008.

VAN VLACK, L.H. Princípios de ciência dos materiais. São Paulo: Edgard Blücher, 2007.

Vargel C. ; Corrosion de l'Aluminium, Paris : Dunod, 1999, 501 p. ISBN 2-100-04191-6, 1999.

VARGEL, C.: Corrosion of Aluminium. Oxford: Elsevier, 2004.

Viskanta, R. – Heat Transfer During Melting and Solidification of Metals, Journal of Heat Transfer, ASME, vol. 110, pp. 1205-1229, 1988.

West, J. M. – Electrodeposition and Corrosion Processes, Van Nostrand Reinhold, 2nd edition, London, pp. 100-103, 1970.

Wolyneç, S.- Técnicas Eletroquímicas em Corrosão, São Paulo: USP, 1992. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, São Paulo, 1992.

Wolyneç, S.- Técnicas Eletroquímicas em Corrosão, São Paulo: USP, 1992. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, São Paulo, 1992.

WOLYNEC, S. Técnicas eletroquímicas em corrosão. 3 ed. São Paulo: Edusp, 2003.