



PROJETO DE GRADUAÇÃO

**INFLUÊNCIA DA MICROESTRUTURA DE
SOLIDIFICAÇÃO NA RESISTÊNCIA À
CORROSÃO DA LIGA Al-Mg-Si**

Por,
Leandro Fonseca Pessoa

Brasília, 23 de Novembro de 2017

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

PROJETO DE GRADUAÇÃO

**INFLUÊNCIA DA MICROESTRUTURA DE
SOLIDIFICAÇÃO NA RESISTÊNCIA À
CORROSÃO DA LIGA Al-Mg-Si**

POR,

Leandro Fonseca Pessoa

Relatório submetido como requisito parcial para obtenção
do grau de Engenheiro Mecânico.

Banca Examinadora

Prof. Daniel Monteiro Rosa, UnB/ ENM (Orientador)

Prof. Cosme Roberto Moreira da Silva, UnB/ ENM

Prof. Edgar Nobuo Mamiya, UnB/ ENM

Prof. Palloma Vieira Muterlle, UnB/ ENM

Brasília, 23 de Novembro de 2017

RESUMO

O estudo teve como objetivo relacionar a microestrutura encontrada na liga Al-Mg-Si 6201, após processo de solidificação unidirecional, com a resistência à corrosão. Foram realizados ensaios em célula eletroquímica que associam valores de densidade de corrente e potencial de corrosão com a microestrutura presente em cada amostra. O comportamento das curvas provenientes de ensaios de polarização linear foi analisado para obtenção de resultados acerca da morfologia mais adequada à aplicação em ambientes corrosivos. A partir dos resultados, verificou-se que amostras de microestrutura com menor diâmetro médio de grão estavam associadas à menores densidades de corrente e, portanto, apresentavam maior resistência à corrosão.

ABSTRACT

The objective of this study was to relate the microstructure found in the Al-Mg-Si 6201 alloy, after unidirectional solidification, with corrosion resistance. Electrochemical cell tests were carried out, associating values of current density and corrosion potential with the microstructure present in each sample. The behavior of the curves from linear polarization tests was analyzed to obtain conclusions about morphologies more appropriate to application in corrosive environments. From the results, it was verified that samples of microstructure with smaller average diameter of grain were associated to lower current densities and, therefore, presented greater resistance to the corrosion.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS E MOTIVAÇÃO	1
1.2 OBJETIVOS	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 PARÂMETROS TÉRMICOS DE SOLIDIFICAÇÃO	5
2.2 SOLIDIFICAÇÃO UNIDIRECIONAL TRANSITÓRIA	7
2.3 ESTRUTURAS BRUTAS DE SOLIDIFICAÇÃO	9
2.3.1 <i>Macroestrutura</i>	9
2.3.2 <i>Microestrutura</i>	10
2.4 MICROESTRUTURA E RESISTÊNCIA À CORROSÃO	13
2.5 LIGAS DE ALUMÍNIO	17
2.5.1 <i>Ligas Al-Mg-Si</i>	19
3 MATERIAIS E MÉTODOS	21
3.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS	21
3.2 MATERIAL PARA FUNDIÇÃO	22
3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	22
3.3.1 <i>Fundição</i>	22
3.3.2 <i>Parâmetros Térmicos de Solidificação</i>	25
3.3.3 <i>Caracterização Macroestrutural</i>	28
3.3.4 <i>Caracterização Microestrutural</i>	28
3.3.5 <i>Difração de Raios-X</i>	32
3.3.6 <i>Ensaio de Corrosão</i>	32
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1 PARÂMETROS TÉRMICOS DE SOLIDIFICAÇÃO	35
4.2 MACROESTRUTURA DE SOLIDIFICAÇÃO DA LIGA AL-MG-SI	38
4.2 MICROESTRUTURA DE SOLIDIFICAÇÃO DA LIGA AL-MG-SI	39
4.3 IDENTIFICAÇÃO DE FASES POR ANÁLISE DE DRX	42
4.4 RESISTÊNCIA À CORROSÃO	44
5 CONCLUSÕES	49
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática em sequência da evolução microestrutural decorrente da instabilização da interface S/L (Duarte, 2016).	2
Figura 2: Representação de microestrutura de solidificação (adaptado de Garcia,2007).	5
Figura 3: Evolução das velocidades de deslocamento em função da posição em um elemento de volume L: TL - Isoterma Liquidus; TS - Isoterma Solidus (Adaptado de Bertelli, 2012).	6
Figura 4: Extração de calor em dispositivos de solidificação unidirecional: a) ascendente; b) descendente (Brito, 2012).	8
Figura 5: Crescimento de grãos colunares com orientação favorável à extração de calor (Garcia, 2007).	9
Figura 6: Representação esquemática de zonas macroestruturais formadas em lingote solidificado em molde (Garcia, 2007).	10
Figura 7: Super-resfriamento constitucional: representação do acúmulo de soluto e diferenças de temperaturas à frente da interface sólido/líquido (Garcia, 2007).	11
Figura 8: Representação da influência dos parâmetros térmicos no formato da interface sólido/líquido (Rosa, 2007).	12
Figura 9: Representação de ramificações dendríticas no interior de grão solidificado (Brito, 2016).	13
Figura 10: Potencial de corrosão alcançado na reação entre Zn-Cu (Gentil, 1996).	15
Figura 11: Método de Tafel para obtenção de potencial e corrente de corrosão (Gentil, 1996).	16
Figura 12: Representação esquemática de curvas de Polarização Linear para microestruturas de ligas que apresentam comportamentos: a) ativo; b) passivo; c) ativo-passivo (adaptado de Ralston e Birbilis, 2010)	17
Figura 13: Séries de ligas de alumínio com principais elementos e possibilidades de tratamentos térmicos (adaptado de Suker, 2013).	18
Figura 14: (a) Diagrama de fases ternário para a liga Al-Mg-Si; (b) Ampliação da porção de composição referente à liga AA6201 (adaptado de Kumar, 2005).	20
Figura 15: Diagrama de fases binário Al-Mg ₂ Si (adaptado de Kumar et al., 2005).	20
Figura 16: Fluxograma de procedimentos experimentais.	21
Figura 17: Cadinho revestido de material refratário e preenchido com seções de cabo.	23
Figura 18: Forno utilizado para fundição.	23
Figura 19: Componentes da lingoteira: 1) Paredes laterais; 2) Parafusos e orcas de fixação; 3) Base para circulação de água de refrigeração.	24
Figura 20: Procedimento esquemático para solidificação ascendente com retirada de calor a partir da base.	24
Figura 21 – Lingoteira e sistema de circulação de água para extração de calor a partir da base do molde.	24
Figura 22: Representação da tomada de tempos referentes à passagem da isoterma liquidus por cada termopar.	25
Figura 23: Curva ajustada para relação entre posição e tempo de passagem da isoterma liquidus (P(t)).	26
Figura 24: Procedimentos gráficos realizados para cálculo da função $V_L(P)$	27
Figura 25: Procedimentos gráficos realizados para obtenção da função $T(P)$	28
Figura 26: Representação de cortes feitos para obter amostras para caracterização microestrutural e ensaios de corrosão: a) Lingote solidificado; b) Corte para retirada	

de porções laterais c) Corte para retirada da porção central do lingote; d) Cortes transversais feitos a partir porção central.	29
Figura 27: Representação do traçado de linhas em micrografia após tratamento de imagem.	30
Figura 28: Possíveis casos de intersecções não-usuais previstos em norma.	31
Figura 29: Aparato experimental para ensaio de corrosão.	33
Figura 30: Imagens obtidas para aferição da profundidade máxima de pites.	34
Figura 31: Tratamento de imagem realizado para cálculo da fração de área corroída.	34
Figura 32: Curvas de resfriamento da liga Al-Mg-Si 6201 com indicação da temperatura liquidus.	35
Figura 33: Gráficos obtidos para a evolução dos parâmetros térmicos em função da posição a partir da base.	37
Figura 34: Macroestrutura do material solidificado, com indicação do sentido de extração de calor e escala para as dimensões do lingote expressa em mm.	38
Figura 35: Microestruturas formadas após processo de solidificação ascendente para as posições P1, P2 e P3.	39
Figura 36: Microestruturas formadas após processo de solidificação ascendente para as posições P4, P5, P6 e P7.	40
Figura 37: Dados experimentais e curvas ajustas para evolução de diâmetro médio de grão e número de grãos por mm ²	42
Figura 38: Resultados de análises de DRX das amostras P1 (3,5 mm) e P7 (32 mm).	43
Figura 39: Resultados de comportamento eletroquímico para todas as amostras analisadas. .	44
Figura 40: Resultados individualizados de comportamento eletroquímico para: (a) P1 – 3,5 mm; (b) P2 – 8 mm; (c) P3 – 12 mm; (d) P4 – 15 mm; (e) P5 – 19 mm; (f) P6 – 25 mm.	45
Figura 41: Resultado individualizado de comportamento eletroquímico para P7 – 32 mm. ...	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação de ligas de alumínio e aplicações.....	18
Tabela 2: Composição química da liga de alumínio 6201 (ASM Vol.2 (1990)).	19
Tabela 3: Composição química de cabos condutores da liga 6201(adaptado de Reinke, 2017).	22
Tabela 4: Posicionamento de amostras a partir da base do lingote.....	29
Tabela 5: Valores para associação entre tamanho de grão ASTM (G) e diâmetro médio de grão (<i>d</i>).	31
Tabela 6: Resultados de parâmetros térmicos de acordo com a posição a partir da base refrigerada.....	37
Tabela 7: Resultados para número de grãos por mm ² (N _A) e diâmetro médio de grão (<i>d</i>) por amostra analisada.....	41
Tabela 8: Resultados de parâmetros térmicos, diâmetro médio de grão e ensaios de corrosão.	46
Tabela 9: Resultados para fração de área corroída e profundidade máxima de pites por amostra analisada.	47

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolos Latinos

G_L	Gradiente de Temperatura	[K/m]
V_L	Velocidade da Isoterma <i>Liquidus</i>	[m/s]
V_S	Velocidade da Isoterma <i>Solidus</i>	[m/s]
\dot{T}	Taxa de Resfriamento	[K/s]
S/L	Sólido/Líquido	-
h_i	Coefficiente de Transferência de Calor Metal/Molde	[W/m ² K]
h_g	Coefficiente Global de Transferência de Calor	[W/m ² K]
S_L	Posição da Isoterma <i>Liquidus</i>	[m]
T_L	Isoterma <i>Liquidus</i>	[K]
T_S	Isoterma <i>Solidus</i>	[K]
k	Coefficiente de Partição de Soluta	adimensional
C_S	Concentração de Soluta	[% em Peso]
C_L	Concentração de Solvente	[% em Peso]
V_{cr}	Velocidade Crítica	[m/s]
V_a	Velocidade Absoluta	[m/s]
D	Difusividade de Soluta no Líquido	[m ² /s]
E_{corr}	Potencial de Corrosão	[V]
E_{pit}	Potencial Corrosão por Pites	[V]
i_{corr}	Densidade de Corrente de Corrosão	[A/cm ²]
R	Constante dos gases	[J/mol.K]
F	Constante de Faraday	[C/mol]
n	Número de Oxidação de Espécie Eletroativa	[unidade]
A	Massa Atômica do Metal	[kg]
Z	Impedância	[ohm]
CR	Resistencia à Corrosão	[cm ² /μA]

Símbolos Gregos

Γ	Coefficiente de Gibbs-Thomson	[K.m]
σ	Tensão Superficial	[J/m ²]
ΔS	Entropia por Unidade de Volume	[J/kg.K.m ³]
η	Sobretensão de Tafel	[V]
ω	Frequência	[s ⁻¹]

Siglas

EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
AA	<i>Aluminum Alloy</i>
SRC	Super-Resfriamento Constitucional
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
IADS	<i>International Alloy Designation System</i>
OCP	Potencial de Circuito Aberto
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS E MOTIVAÇÃO

A crescente utilização de ligas de alumínio é decorrente da demanda por materiais estruturais com atributos relacionados à elevada resistência mecânica, alta resistência à corrosão e boa conformabilidade. Essas propriedades, aliadas ao baixo peso específico em relação ao aço, tornam o alumínio e suas ligas escolha preferencial em aplicações que buscam eficiência energética, com emissão reduzida de poluentes, assim como aplicações em ambientes quimicamente agressivos (Vargel, 2004). Em projetos das indústrias automotiva, aeroespacial e naval, esse material tem sido utilizado em substituição a materiais metálicos mais tradicionais, como os aços. Devido a essas características, pesquisas voltam-se à análise de métodos de otimização de propriedades mecânicas e químicas em função de parâmetros termodinâmicos e de microestrutura no processo de produção dessas ligas.

Uma das propriedades de grande importância econômica e industrial é a resistência à corrosão do material. De acordo com estudo realizado entre 1999 e 2002 pela NACE International, conhecida como Sociedade da Corrosão, os custos decorrentes de processos corrosivos em estruturas metálicas nos Estados Unidos são de US\$ 276 bilhões anuais, o que representa 4% do produto interno bruto deste país (Koch et al., 2002). Com isso, estudos que relacionam maiores resistências à corrosão de ligas de alumínio com aspectos microestruturais são fundamentais para reduzir perdas de empresas e países.

As propriedades mecânicas e químicas, como a resistência à corrosão, estão intimamente ligadas à microestrutura bruta desenvolvida durante processo de solidificação. Essa microestrutura, por sua vez, é determinada pela composição química da liga e pelos parâmetros térmicos a que o material foi submetido desde a fase líquida até atingir o estado sólido (Garcia, 2007). Os parâmetros térmicos são regidos pelas interações de transferência de calor que ocorrem entre metal fundido e molde de solidificação. Portanto, para se atingir determinada propriedade mecânica ou química, de acordo com requisitos de projeto, é necessário o conhecimento e caracterização metalográfica da microestrutura formada durante o processo de solidificação.

A evolução microestrutural que ocorre durante solidificação está relacionada com as interações presentes na interface sólido/líquido e podem apresentar desde estrutura planar até estruturas celulares e dendrítica, como apresentado de forma esquemática na Figura 1. O mecanismo de transformação de certo tipo de microestrutura para outro é decorrente da instabilização da interface devido segregação de soluto ou solvente para essa região. Parâmetros térmicos envolvidos no processo de solidificação também são importantes na compreensão da evolução microestrutural

como gradiente de temperaturas (G_L), velocidade da isoterma *liquidus* (V_L) e taxa de resfriamento (\dot{T}).

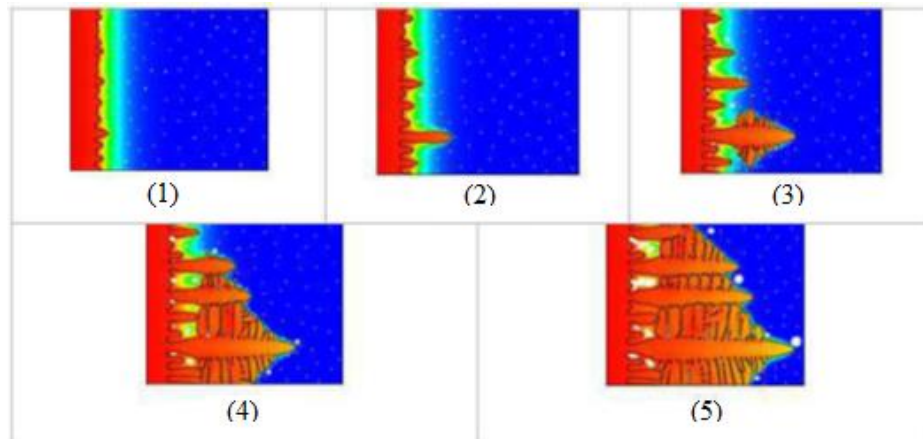


Figura 1: Representação esquemática em sequência da evolução microestrutural decorrente da instabilização da interface S/L (Duarte, 2016).

No que se refere a pesquisas realizadas em ligas de alumínio, alguns estudos buscam a caracterização da microestrutura de solidificação e sua relação com propriedades mecânicas do material. São descritos trabalhos com ligas binárias que investigam a influência estrutural na resistência à tração em ligas Al-Fe (Goulart et al., 2010) e em ligas Al-Ni, assim como pesquisas que relacionam microestrutura com resistência à corrosão em ligas Al-Si (Osório et al., 2011) e Al-Cu (Osório et al., 2009). Trabalhos com ligas ternárias que objetivam essa mesma correlação com propriedades mecânicas são encontrados com ligas Al-Mg-Si (Brito et al., 2015), Al-Fe-Ni (Canté et al., 2013) e Al-Cu-Si (Ferreira et al., 2010).

Estudos que tratam da relação entre microestrutura formada e resistência à corrosão do material são escassos, principalmente quando se trata de ligas multicomponentes. Trabalhos recentes elucidam a influência de aspectos microestruturais de solidificação na resistência à corrosão para ligas binárias de Al (Osório et al., 2010). Mostram-se necessários estudos que caracterizem os diferentes arranjos microestruturais encontrados ao longo do material solidificado e vinculem cada arranjo à um grau de cinética corrosiva para fins de comparação.

Outro importante fator que modifica a resistência química do material é a constituição dos elementos de liga. Trabalho recente realizado tanto com ligas binárias quanto ternárias de Al, descreve comportamento diferenciado quanto à resistência corrosiva de acordo com os elementos que compõem liga (Brito, 2016). A liga Al-Mg apresenta maior resistência em arranjo estrutural dendrítico mais grosseiro, enquanto que em liga Al-Mg-Si observa-se comportamento oposto, com maior resistência em arranjos mais refinados.

Ligas Al-Mg-Si estão classificadas na série AA 6xxx com base nos parâmetros estabelecidos por *International Alloy Designation System (IADS)* que determinam a adição de Mg e Si na composição da liga, condicionando a formação da fase secundária Mg_2Si . Esta fase possui densidade

de $1,88\text{g/cm}^3$ e importante função no aumento da resistência mecânica após tratamentos térmicos (Zhang et al., 2000). Em materiais provenientes de fundição, arranjos microestruturais distintos podem ser obtidos por meio de combinações de parâmetros térmicos e composições químicas para ligas Al-Mg-Si, com presença de intermetálicos e fases em equilíbrio. Em moldes de solidificação feitos em aço, pode ocorrer a difusão de Fe para regiões superficiais do material e sua interação com componentes de liga gera eventuais prejuízos às propriedades mecânicas nessas regiões. Estudos eletroquímicos realizados em ambientes salinos relatam que partículas de Si apresentam comportamento catódico em relação à matriz de alumínio, enquanto que o intermetálico Mg_2Si apresenta caráter anódico (Zeng et al., 2011).

Experimentos de corrosão apresentados na literatura com ligas de Al expõem amostras da liga a meios corrosivos, como soluções aquosas de NaCl, para avaliar características eletroquímicas desses materiais (Osório et al., 2011; Wu e Liao, 2013; Dolic e Malina, 2011). Testes que avaliam o comportamento eletroquímico da liga em estudo, como de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e métodos de Extrapolação de Tafel para polarização, são realizados conjuntamente com análises microestruturais para definição de características relacionadas com a resistência à corrosão.

A partir do exposto, o presente estudo analisa a relação entre as taxas de corrosão e as diferentes microestruturas encontradas ao longo da liga Al-Mg-Si 6201, após solidificação unidirecional em regime transiente de extração de calor, por meio de ensaios de corrosão realizados em meio aquoso salino com auxílio de célula eletroquímica em laboratório. Com a identificação de cada arranjo formado após processo de solidificação, é possível encontrar regiões preferenciais onde o processo de corrosão é mais acentuado, caracterizando a microestrutura que favorece o ataque eletroquímico, baseados em curvas de polarização potenciodinâmica.

Com isso, o trabalho busca complementar a literatura existente sobre o tema, direcionando a produção de ligas de alumínio com microestrutura de maior resistência eletroquímica, de forma a minimizar perdas econômicas decorrentes do processo corrosivo.

1.2 OBJETIVOS

O presente trabalho objetiva contribuir para o entendimento da correlação entre microestruturas formadas ao longo de lingote produzido por meio de solidificação unidirecional ascendente transiente com o respectivo comportamento de resistência à corrosão, para cada arranjo microestrutural, após ensaios eletroquímicos realizados em ambientes agressivos, simulados em laboratório. O estudo busca promover bases de referência de escolha de arranjos estruturais para materiais em ligas de Al-Mg-Si para projetos aplicados em ambientes corrosivos.

Para atender aos objetivos acima descritos, o trabalho está subdividido em etapas de análise experimental organizadas em sequência:

1. Solidificação da liga AA6201 por meio de processo unidirecional vertical ascendente com extração de calor de forma transiente;
2. Análise dos parâmetros térmicos desenvolvidos ao longo do caminho de solidificação que resultam no arranjo estrutural formado;
3. Análise macroestrutural e microestrutural dos arranjos formados ao longo do comprimento do lingote solidificado;
4. Análise e identificação de fases, por meio de ensaios de difratometria de raio-X, formadas após processo de solidificação;
5. Realização de ensaios de corrosão em célula eletroquímica para cada morfologia estrutural encontrada no material solidificado;
6. Correlacionar os comportamentos de corrosão encontrados após ensaio com a morfologia das amostras e descrever a microestrutura que apresenta maior resistência à corrosão.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PARÂMETROS TÉRMICOS DE SOLIDIFICAÇÃO

O conhecimento do arranjo microestrutural formado após o processo de solidificação de ligas metálicas é fundamental para determinação das propriedades mecânicas e químicas que o material irá apresentar em estado bruto, sem ser submetido a tratamentos térmicos. As características mecânicas serão dependentes de variáveis como tamanho de grão, espaçamentos dendríticos, espaçamentos lamelares ou fibrosos, heterogeneidades da composição química, do tamanho, forma e distribuição das inclusões e da porosidade formada (Garcia, 2016). Os aspectos da microestrutura são diretamente ligados aos parâmetros termodinâmicos envolvidos na solidificação.

A análise do processo envolve o conhecimento da distribuição de temperatura no sistema metal/molde e a determinação da cinética apresentada durante a transformação. Em estágio inicial, são importantes as variáveis que englobam a temperatura de vazamento do metal fundido e correntes convectivas que ocorrem durante o preenchimento do molde. Após preenchimento, o molde tem função de extrair calor do material e liberar calor para o ambiente de acordo com os respectivos coeficientes de transferência de calor. A solidificação tem continuidade com o deslocamento da interface entre sólido e líquido e consequente rejeição de soluto ou solvente à frente da interface, que ocorre em concordância com a composição química da liga e sua posição no diagrama de fases. A conjunção desses mecanismos irá resultar na morfologia estrutural encontrada no produto final e é representada esquematicamente na figura 2.

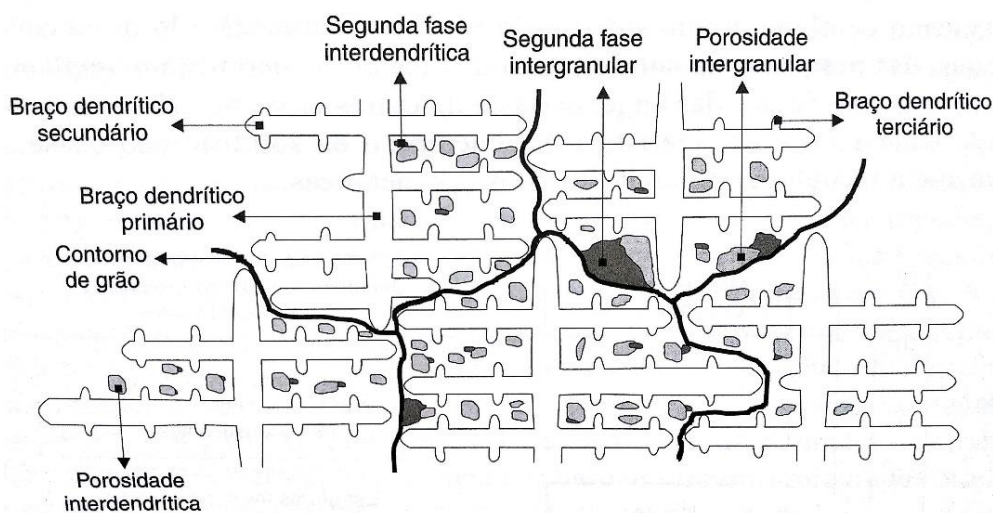


Figura 2: Representação de microestrutura de solidificação (adaptado de Garcia,2007).

Como forma de prever as propriedades mecânicas finais do material é necessário a análise e controle dos parâmetros termodinâmicos envolvidos na solidificação. Entre eles estão o coeficiente de transferência de calor metal/molde (h_i), o gradiente de temperatura (G_L), a taxa de resfriamento (\dot{T}) e velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L). A evolução da transformação pode se

dar por meio de regime permanente de extração de calor, onde apenas um desses parâmetros sofre variação com o tempo, e regime transiente de extração de calor, no qual todos os parâmetros variam simultaneamente. O regime transiente é o que mais se aproxima do processamento feito em nível industrial e comercial, tornando a microestrutura proveniente desse processo mais interessante para posterior análise de propriedades mecânicas, como relatado em estudos anteriores. (Duarte, 2016; Ferreira et al., 2010; Rosa, 2007).

O coeficiente de transferência de calor metal/molde (h_i) é determinado a partir do inverso da resistência à passagem de calor em direção ao molde que ocorre devido à expansão do molde e contração do metal. Para moldes refrigerados, pode-se determinar um coeficiente global de transferência de calor (h_g) que envolve as resistências da espessura do molde, do fluido de refrigeração e da interface metal/molde.

O gradiente de temperatura (G_L) é um vetor com sentido de temperaturas mais baixas para temperaturas mais altas, que se direciona perpendicularmente às superfícies isotérmicas (Fredriksson, 2012). Esse gradiente é contrário à direção de fluxo de calor, uma vez que o calor flui para regiões com temperaturas mais baixas.

A velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L) é determinada pela velocidade de crescimento da interface sólido/líquido, considerando o deslocamento da ponta da ramificação dendrítica (Bertelli, 2012). A figura 3 representa a evolução das velocidades de deslocamento de isotermas *solidus* (V_S) e *liquidus* em função da posição, juntamente com a evolução das temperaturas das isotermas em um elemento de volume L .

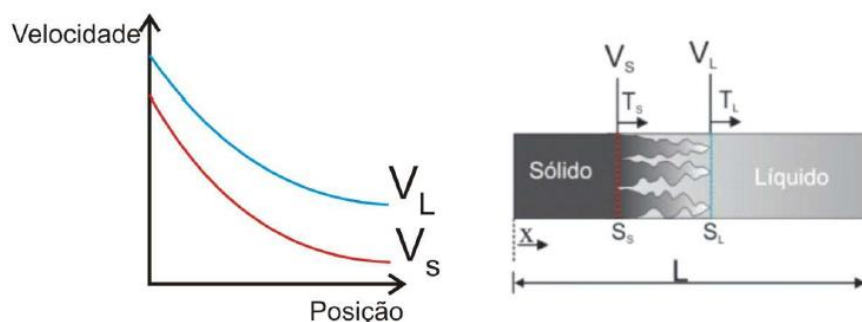


Figura 3: Evolução das velocidades de deslocamento em função da posição em um elemento de volume L : T_L - Isotherma Liquidus; T_S - Isotherma Solidus (Adaptado de Bertelli, 2012).

A taxa de resfriamento (\dot{T}) é definida como a inclinação da curva de resfriamento no instante de passagem pela temperatura *liquidus*. Com os valores de G_L e V_L é possível encontrar o valor de \dot{T} , a partir da relação apresentada na equação (2.3).

$$V_L = \left(\frac{dx}{dt} \right)_{x=S_L} \quad (2.1)$$

$$G_L = \left(\frac{dT_L}{dx} \right)_{x=S_L} \quad (2.2)$$

$$\dot{T} = \left(\frac{dT_L}{dt} \right) = \left(\frac{dT_L}{dx} \right)_{x=S_L} \left(\frac{dx}{dt} \right)_{x=S_L} = G_L V_L \quad (2.3)$$

Onde S_L é a posição da isoterma *liquidus*.

2.2 SOLIDIFICAÇÃO UNIDIRECIONAL TRANSITÓRIA

A definição do método para realização de experimentos de solidificação é fundamental quando se busca analisar a influência dos processos de transferência de calor e massa na evolução da macroestrutura e microestrutura do material. Com dados provenientes da evolução controlada desses parâmetros e estruturas, é possível correlacionar as variáveis do processo com a estrutura formada e, assim, orientar a produção futura para obtenção das propriedades mecânicas requeridas.

Com objetivo de obter dados sobre a evolução do processo, a solidificação unidirecional está presente em diversos estudos que buscam analisar o arranjo estrutural e segregação de solutos em ligas fundidas (Spinelli et al., 2014; Zhang et al., 2014; Canté et al., 2013). Dentre estes estudos, distinguem-se aqueles que utilizam técnicas de fluxo de calor em regime permanente e em regime transiente. O regime permanente permite que os parâmetros envolvidos na solidificação (V_L , G_L) sejam controlados de forma independente, como na técnica de Bridgman/Stockbarger (Rosa, 2007), possibilitando que cada variável tenha sua influência analisada individualmente. No regime transiente, os parâmetros podem variar livremente no decorrer do tempo e posição no lingote. A extração de calor nesse processo é imposta na superfície do molde por meio da circulação de fluido refrigerante.

Os aparatos experimentais que permitem o mapeamento térmico em condições transitórias podem ser construídos, de acordo com o sentido de extração de calor, em condições de solidificação vertical ascendente, vertical descendente e horizontal. De posse da evolução térmica e da microestrutura resultante após processo de solidificação, é possível estabelecer leis de crescimento celular e dendrítico em função dos parâmetros térmicos analisados.

Cada aparato resulta em morfologias estruturais que evoluem ao longo do comprimento do lingote, como resposta às taxas de resfriamento e velocidades de deslocamento da isoterma *liquidus* decrescentes no sentido do gradiente de temperatura. A figura 4 representa de forma esquemática como ocorre a extração de calor em processos ascendentes e descendentes.

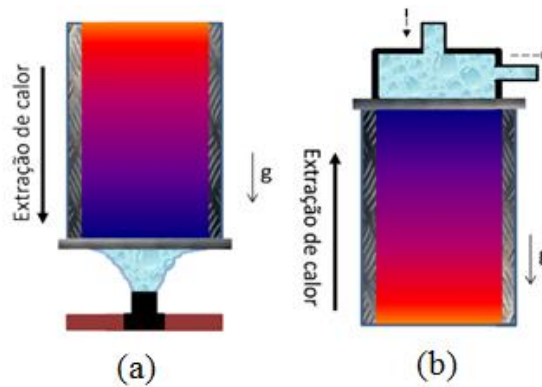


Figura 4: Extração de calor em dispositivos de solidificação unidirecional: a) ascendente; b) descendente (Brito, 2012).

O aparato de solidificação unidirecional vertical ascendente é projetado para receber o material fundido e processar a mudança de fase extraindo calor de forma vertical em direção a base do molde por meio da refrigeração com fluido. O deslocamento da interface sólido/líquido ocorre em sentido contrário ao da gravidade, o que possibilita maior contato térmico entre a porção já solidificada e a base do molde. Nesse processo, o soluto liberado à frente da interface pode resultar em um líquido interdendrítico mais denso que o restante do material fundido, dependendo da composição da liga. Dessa forma, correntes convectivas decorrentes de diferenças de massa específica não ocorrem, possibilitando que a solidificação evolua sem movimentações de líquido. Correntes convectivas decorrentes de diferenças de temperatura também são impedidas de ocorrer, uma vez que o material de menor temperatura está mais próximo da base do mole. Essa ausência de convecção é um facilitador na etapa de análise de dados experimentais e cálculos teóricos, já que a transferência de calor está associada apenas ao fenômeno de condução térmica (Osório et al., 2003).

O aparato de solidificação unidirecional descendente recebe o material fundido e passa a retirar calor a partir do topo do molde. Com isso, a interface sólido/líquido desloca-se em direção à base e a favor da gravidade. O material solidificado então tende a se afastar da superfície de refrigeração, dificultando o processo de extração de calor devido formação de maior resistência térmica. Além disso, o processo descendente condiciona o aparecimento de correntes convectivas tanto devido diferenças de massa específica quanto de temperatura. A maior densidade do líquido interdendrítico, associada à ação da gravidade, agora tende a ocasionar a movimentação de líquido em direção a base do molde devido diferenças de concentração (Goulart et al., 2010). Além disso, temperaturas mais intensas em regiões distantes da superfície refrigerada impulsionam massas de líquido em direção à interface no processo de convecção por diferença de temperatura. Portanto, ao aparato de solidificação descendente sempre está associado uma variável decorrente de correntes convectivas. Com isso, este arranjo ganha importância como contraponto à solidificação ascendente, uma vez que é possível relacionar a influência de correntes de convecção na formação da microestrutura final.

2.3 ESTRUTURAS BRUTAS DE SOLIDIFICAÇÃO

2.3.1 Macroestrutura

A análise inicial feita após solidificação é a caracterização da macroestrutura formada. Esta estrutura é definida pela formação de núcleos sólidos que darão origem aos grãos cristalinos que crescem conforme o processo evolui (Garcia, 2007). De acordo com as dimensões, distribuição e orientação do grão formado é possível descrever a morfologia e influência dos parâmetros térmicos sobre cada região ao longo do lingote.

A primeira região formada durante a solidificação é a zona coquilhada. Esta região corresponde a grãos finamente dispersos formados a partir do contato do líquido vazado com a lingoteira fria. No momento do contato, o metal é rapidamente super-resfriado, originando a nucleação intensa de grãos cristalinos aleatoriamente orientados. A extensão desta região depende de fatores como temperatura de vazamento do metal líquido e coeficiente de transferência de calor metal/molde.

A zona colunar da macroestrutura é gerada a partir do crescimento de grãos formados na zona coquilhada orientados de forma mais coincidente com a direção de extração de calor. Com a diminuição da taxa de resfriamento, o processo de nucleação diminui e os grãos formados passam a crescer em direção ao metal líquido. Aqueles grãos que estão orientados perpendicularmente às paredes do molde, na direção de extração de calor, crescem mais rapidamente, aumentando sua seção transversal à medida que se afastam das paredes. Esse crescimento limita grãos orientados em direções não favoráveis. A zona formada é caracterizada pelo crescimento de dendritas em equilíbrio térmico com o metal líquido envoltório e tem seu crescimento dependente da retirada de calor latente pelo molde. A figura 5 representa como o crescimento de grãos colunares limita o crescimento de grãos orientados aleatoriamente. A extensão da zona colunar é dependente do teor de soluto na liga e do grau de aquecimento do metal vazado.

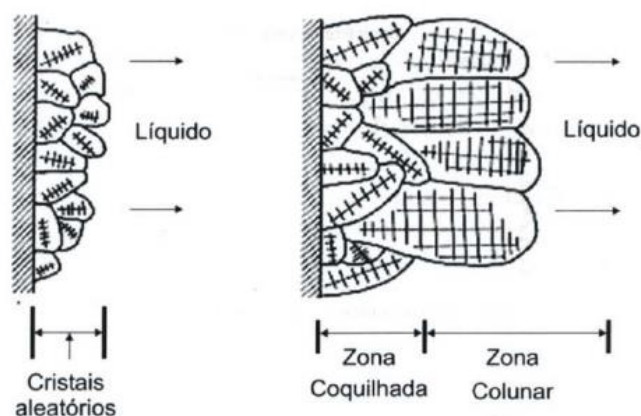


Figura 5: Crescimento de grãos colunares com orientação favorável à extração de calor (Garcia, 2007).

A evolução de grãos colunares pode ser interrompida pelo super-resfriamento da região central do lingote, que pode ocorrer tanto por efeitos térmicos quanto constitucionais que condicionam temperaturas abaixo da linha *liquidus*. Esse resfriamento inicia o crescimento de cristais sem orientação preferencial conhecidos como equiaxiais e que dão origem a zona equiaxial central. Portanto, o surgimento de grãos equiaxiais exerce crescimento competitivo em relação aos grãos colunares. Cristais equiaxiais pequenos e pouco numerosos serão absorvidos pela frente colunar, originando grãos colunares dendríticos ou celulares. No entanto, a zona equiaxial é capaz de bloquear o crescimento colunar se houver certo grau de super-resfriamento com elevada nucleação. A formação desta zona é mais comum em lingotes onde as perdas de calor por radiação são consideráveis. A figura 6 ilustra de forma esquemática como seria a distribuição das zonas no lingote formado em molde.

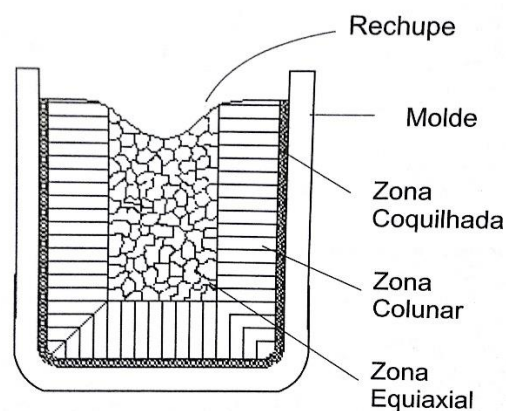


Figura 6: Representação esquemática de zonas macroestruturais formadas em lingote solidificado em molde (Garcia, 2007).

2.3.2 Microestrutura

A evolução da microestrutura bruta de solidificação é dependente da estabilidade entre a concentração de soluto e solvente à frente da interface sólido/líquido. O indicador dessa estabilidade é descrito por meio do valor do coeficiente de partição de soluto:

$$k = \frac{C_S}{C_L} \quad (2.4)$$

Onde C_S e C_L representam as concentrações de soluto e solvente, respectivamente.

A ocorrência de instabilidades pode ser decorrente do acúmulo de soluto na interface, ocasionando temperaturas no líquido (T_{real}) inferiores à temperatura *liquidus* (T_L). Este nível de temperatura favorece a nucleação no fenômeno conhecido como super-resfriamento constitucional (SRC). A figura 7 representa a concentração de soluto no líquido e a diferença de temperatura para valores de $k < 1$.

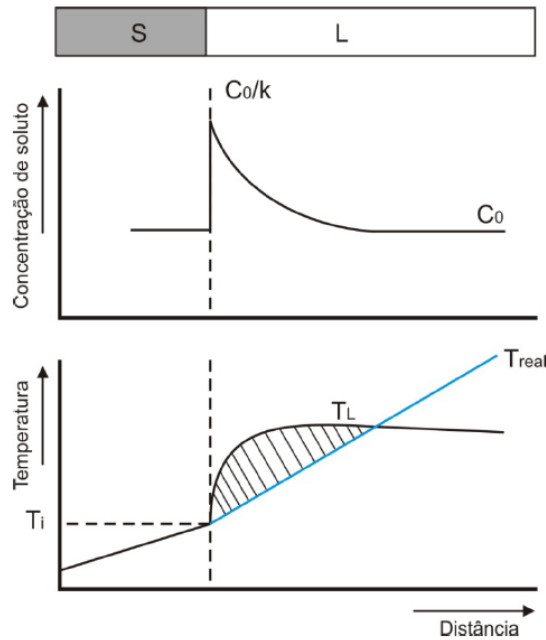


Figura 7: Super-resfriamento constitucional: representação do acúmulo de soluto e diferenças de temperaturas à frente da interface sólido/líquido (Garcia, 2007).

Apesar do SRC ser usado como forma de analisar a evolução da estabilidade da interface, sua aplicação apresenta limitações. A teoria é descrita para processos que ocorrem em equilíbrio termodinâmico, enquanto que a evolução da interface na solidificação ocorre fora do equilíbrio. O SRC também desconsidera efeitos do gradiente térmico no sólido e da tensão superficial na interface (Garcia, 2007). A teoria da análise da perturbação interfacial descreve que a interface plana sofre perturbação infinitesimal na forma senoidal, com mudança de amplitude em função do tempo. Se essa amplitude aumentar, ocorrerá a instabilização por diferenças de velocidade em cada ponto da interface (Trivedi e Kurz, 1986). Portanto, a teoria mostra que a estabilidade depende da velocidade de deslocamento da interface, que deve permanecer abaixo da velocidade crítica (V_{cr}) e acima da velocidade absoluta (V_a), representada na equação (2.5):

$$V_a = \frac{D\Delta T}{\Gamma k} \quad (2.5)$$

Onde $\Gamma = \sigma/\Delta S$ é o coeficiente de Gibbs-Thomson no qual σ é a tensão superficial da interface e $\Delta S = L/T_f$ é a entropia de fusão por unidade de volume. D é a difusividade de soluto no líquido, $\Delta T = T_L - T_S$ e k é o coeficiente de partição.

Considerando as contribuições do gradiente térmico (G_L) e da velocidade de deslocamento (V_L) para a evolução da interface sólido/líquido, pode-se observar que estes dois parâmetros não agem de forma independente. A instabilidade está associada à diminuição da razão G_L/V_L , que quando atinge valores menores que o valor crítico, condicionam a transição de estruturas planares para estruturas celulares ou dendríticas. Portanto, para velocidade de crescimento relativamente baixas,

a estrutura mantém-se planar e conforme a velocidade atinge níveis críticos, a interface evolui para estruturas celulares e, posteriormente, dendríticas.

A associação dos fatores de SRC e V_L faz com que, para ligas metálicas diluídas que apresentem pequena quantidade de soluto, a interface se desenvolva, usualmente, de forma celular. Isto ocorre devido ao SRC ser apenas suficiente para iniciar o processo de instabilização, formando protuberâncias que se projetam da interface sem possibilidade de ramificações posteriores. Para ligas de composições mais concentradas e com valores reduzidos da razão G_L/V_L , o super-resfriamento é elevado, com maiores níveis de instabilização, e o formato da interface evolui para a configuração denominada cruz de malta. Nesta configuração, os ramos cristalográficos primários estão dispostos em direções em concordância com a extração de calor e ramos secundários surgem em direções perpendiculares aos ramos primários devido a rejeição de soluto na interface (Kurz e Fisher, 1981; Garcia, 2007). A figura 8 apresenta a evolução esquemática do formato da interface de acordo com os níveis encontrados para parâmetros térmicos de solidificação.

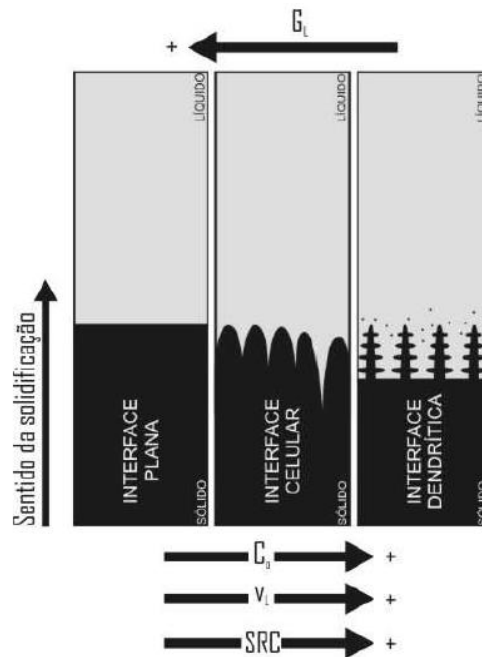


Figura 8: Representação da influência dos parâmetros térmicos no formato da interface sólido/líquido (Rosa, 2007).

Após evolução para microestrutura dendrítica, os espaçamentos entre ramos primários e secundários também são condicionados por parâmetros térmicos da solidificação. Usualmente, os espaçamentos diminuem com o aumento da velocidade de solidificação (V_L) e da taxa de resfriamento (\dot{T}). Com isso, quando se busca melhor resistência mecânica associada à grãos mais refinados, o progresso da solidificação é controlado para obtenção destas condições térmicas (Goulart et al., 2010).

A morfologia dendrítica é caracterizada por uma rede de ramificações no interior do grão que apresentam baixas concentrações de soluto no interior das ramificações e altas concentrações nos

interstícios (para ligas com $k < 1$). Contornos de grão são regiões preferenciais para surgimento de porosidades e precipitação de segundas fases, assim como bolhas de gases dissolvidos no metal líquido podem ser aprisionadas na região interdendrítica (Garcia, 2007). A figura 9 representa de forma esquemática as ramificações dendríticas presentes no interior do grão.

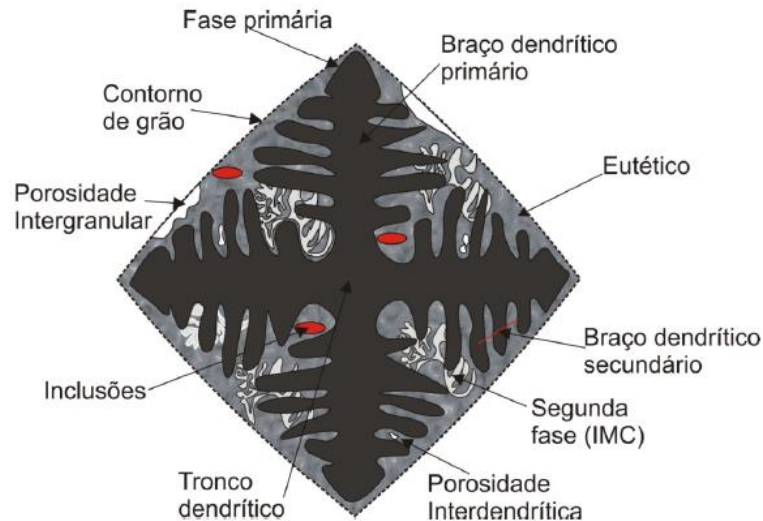


Figura 9: Representação de ramificações dendríticas no interior de grão solidificado (Brito, 2016).

Estudos anteriores relatam diferentes morfologias encontradas para ligas binárias e multicomponentes. Para o sistema Al-Fe, a microestrutura celular foi encontrada para toda faixa de composição hipoeutética, com taxas de resfriamento que variam de 1 K/s a 40 K/s em regime transiente de extração de calor. (Goulart et al., 2009). A liga Al-1,0%Ni apresentou predominância de microestrutura dendrítica, enquanto que a liga Al-1,0%Fe-1,0%Ni manteve-se celular (Duarte, 2016). Ligas Al-Mg e Al-Mg-Si analisadas por Brito, apresentaram matriz dendrítica predominante ao longo de todo comprimento do lingote (Brito, 2016). Para a liga Al-11,6%Cu-0,85%Mg, encontrou-se evolução microestrutural para ramificações dendríticas (Zhang e Zhao, 2014), assim como para a liga Sn-0,7%Cu (Spinelli et al., 2014).

2.4 MICROESTRUTURA E RESISTÊNCIA À CORROSÃO

O processo corrosivo em estruturas metálicas gera grandes danos econômicos para empresas e países anualmente. Com isso, alguns estudos abordam o fenômeno como forma de controlar e analisar como o material empregado irá reagir ao corrosivo ambiente de atuação.

A corrosão processa-se com duas ou mais reações eletroquímicas espontâneas ocorrendo simultaneamente, com pelo menos uma de natureza anódica e outra de natureza catódica. A reação anódica representa a dissolução do metal com liberação de elétrons que serão fornecidos à reação catódica, com conseqüente transferência de cargas elétricas ao longo do tempo. Com o consumo dos elétrons livres pela reação catódica, como ocorre no processo de redução do hidrogênio, ambas

reações podem prosseguir sem que se atinja o equilíbrio eletroquímico que limitaria a evolução da dissolução. (Gentil, 1996).

A resistência à corrosão encontrada em materiais metálicos está intimamente ligada a morfologia formada após processo de solidificação e posteriores tratamentos térmicos. Aspectos como espaçamentos celulares, dendríticos ou interfásico, dimensão, distribuição de fases secundárias e porosidade são alguns parâmetros que podem modificar propriedades de resistência em ligas metálicas. Além de aspectos estruturais, a natureza eletroquímica do par soluto/solvente é determinante para avaliar a aplicação de materiais em ambientes corrosivos. Deste fato decorre a importância da segregação de soluto ou solvente à frente da interface sólido/líquido, que pode condicionar compostos secundários para regiões intercelulares ou interdendríticas durante o processo de solidificação. Estes locais tornam-se pontos de iniciação do processo corrosivo, relacionados com a atividade catódica apresentada por fases secundárias segregadas (Brito et al., 2015).

Ensaio de corrosão expõem amostras da liga a meios corrosivos, como soluções aquosas de NaCl, para simular condições extremas que indicariam o comportamento esperado de materiais metálicos em seus respectivos ambientes de atuação. Testes que avaliam o comportamento eletroquímico da liga em estudo, como de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE – ASTM G106) e métodos de Extrapolação de Tafel (ET – ASTM G59) para polarização linear, são realizados conjuntamente com análises microestruturais para definição de características relacionadas com a resistência à corrosão.

A avaliação do desempenho de materiais frente à corrosão envolve a análise de curvas de polarização, método largamente utilizado na literatura e que permite obtenção de resultados em tempo relativamente curto. As reações de corrosão ocorrem com transferência de cargas elétricas ao longo do tempo a partir da reação anódica, que se igualam com as cargas absorvidas pela reação catódica. Com isso, tem-se que a densidade de corrente catódica no processo de redução é igual a densidade de corrente anódica no processo de dissolução do metal. Para alcançar esta igualdade, o sistema assumirá um potencial de eletrodo intermediário entre os potenciais de equilíbrio das reações. Na corrosão, este potencial é chamado de potencial de corrosão (E_{corr}).

O potencial de corrosão é definido graficamente pela intersecção das curvas anódica e catódica de polarização. A esse potencial corresponde determinada magnitude de corrente, conhecida como corrente de corrosão (i_{corr}). A figura 10 representa a evolução de potenciais para as reações entre Cu e Zn, com evidência do potencial intermediário formado.

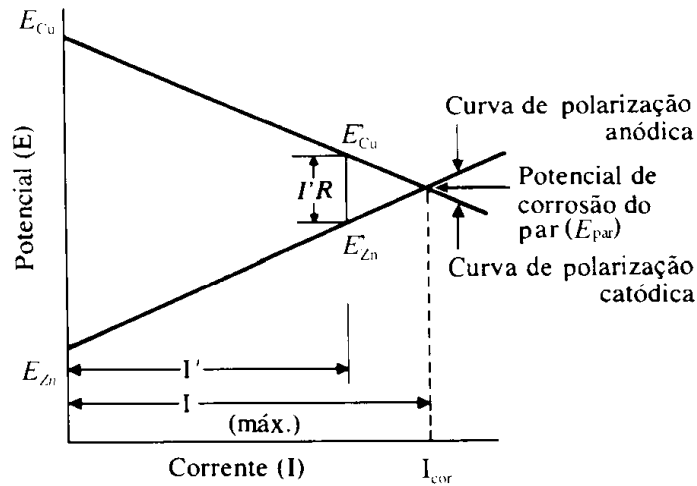


Figura 10: Potencial de corrosão alcançado na reação entre Zn-Cu (Gentil, 1996).

Curvas de polarização são obtidas por meio da técnica de polarização potenciodinâmica, em que ocorre a varredura contínua do potencial, iniciando-se no potencial de corrosão (estabelecido quando o material é imerso em solução, também conhecido como potencial de circuito aberto) ou em potencial onde predominam reações catódicas, menores que o potencial de corrosão, elevando-se o potencial à taxa de varredura constante. As formas das curvas são dependentes da velocidade de varredura, da composição da solução, do tempo de imersão anterior ao início de varredura de potencial e da temperatura do ensaio.

Após obtenção das curvas de polarização, os valores de potencial e corrente de corrosão são determinados a partir do método da Extrapolação de Tafel. À medida que a polarização avança, os processos catódicos e anódicos tornam-se independentes e aproximam-se de retas previstas pela Lei de Tafel. A extrapolação dessas retas ao potencial de corrosão possibilita a obtenção da corrente de corrosão (i_{corr}). A Lei de Tafel é dada pela sobretensão η definida por:

$$\eta = a + b \log i \quad (2.6)$$

Para polarização anódica:

$$\eta_a = a_a + b_a \log i_a; \quad (2.7)$$

$$a_a = (-2,3 RT/\beta nF) \log i_{corr};$$

$$b_a = 2,3 RT/\beta nF$$

Para polarização catódica:

$$\eta_c = a_c + b_c \log i_c; \quad (2.8)$$

$$a_c = (2,3 RT/(1 - \beta)nF) \log i_{corr};$$

$$b_c = 2,3 RT/(1 - \beta)nF$$

Onde a e b são constantes de Tafel definidas por R como constante dos gases, T como temperatura, β como coeficiente de transferência, n como número de oxidação da espécie eletroativa e F como constante de Faraday. A representação gráfica da lei de Tafel é dada em um diagrama E vs. $\log i$, representada na figura 11.

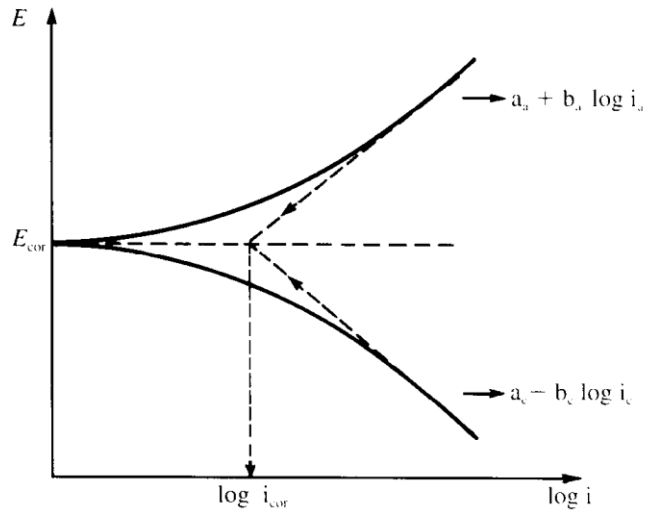


Figura 11: Método de Tafel para obtenção de potencial e corrente de corrosão (Gentil, 1996).

A taxa de corrosão pode ser calculada pela quantidade de material desgastado em uma área durante determinado tempo. Esse valor é diretamente proporcional à corrente de corrosão e calculado pela equação de Faraday, descrita na equação (2.9).

$$M = \frac{i t A}{F n} \quad (2.9)$$

Onde i é intensidade da corrente de corrosão, t é o tempo, A é a massa atômica do metal, F é a constante de Faraday e n é o número de moles de elétrons transferidos.

Estudos anteriores relatam as relações existentes entre espaçamentos microestruturais e presença de compostos intermetálicos na resistência à corrosão de ligas metálicas. Estudos realizados com o sistema Al-Fe verificaram que, em ligas diluídas, morfologias mais grosseiras apresentaram melhor resistência, enquanto que para maiores teores de Fe uma morfologia mais refinada apresentou maior resistência à corrosão (Osório et al., 2010). Em relação a distribuição de fases secundárias, estudo realizado com liga de Al-Si-Mg revelou que partículas de Mg_2Si são pontos de iniciação para a corrosão por pites devido ao potencial de eletrodo mais negativo em comparação com a matriz de alumínio. Partículas de AlFeSi apresentam caráter oposto, com comportamento catódico em relação à matriz, sendo o segundo ponto de iniciação de corrosão (Wu e Liao, 2013).

De forma geral, há pouco consenso na literatura acerca de como o tamanho de grão afeta a resistência à corrosão. Para diferentes sistemas de ligas e até mesmo para o mesmo sistema, resultados contraditórios são apresentados relacionando a diminuição do tamanho de grão ora com aumento ou diminuição da resistência (Ralston e Birbilis, 2010).

Estudos anteriores sugerem que contornos de grão apresentam propriedades eletroquímicas únicas que causariam dissolução eletroquímica em alguns ambientes e não seriam afetados em outros. A partir dessa afirmação, pode-se considerar que grãos mais refinados aumentariam a reatividade de certos materiais, aumentando tanto aspectos de dissolução ou passivação, de acordo com as características que já são apresentadas para grãos mais grosseiros. Esse tipo de comportamento é representado pelo desenvolvimento de curvas de polarização esquemáticas mostradas na figura 12. A partir da análise dos gráficos, pode-se concluir que o refino de grão apenas potencializa comportamento previamente apresentado para grãos mais grosseiros.

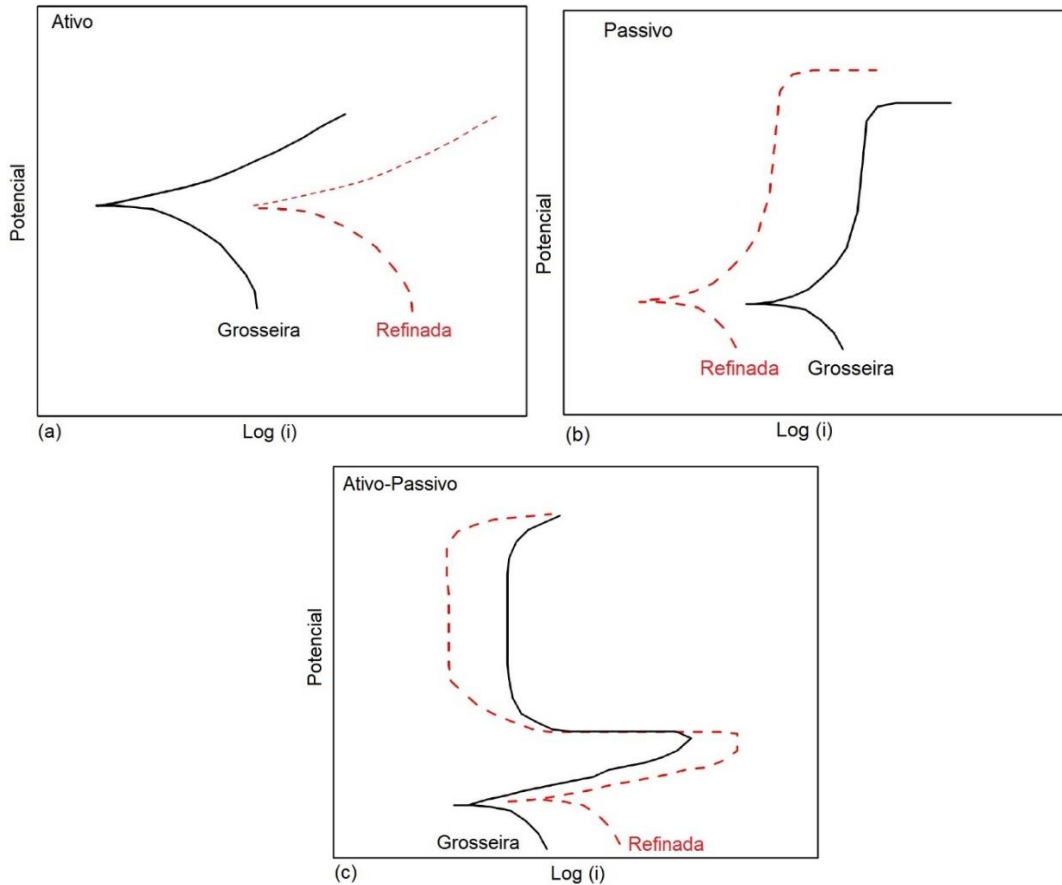


Figura 12: Representação esquemática de curvas de Polarização Linear para microestruturas de ligas que apresentam comportamentos: a) ativo; b) passivo; c) ativo-passivo (adaptado de Ralston e Birbilis, 2010)

2.5 LIGAS DE ALUMÍNIO

A utilização de ligas de alumínio pelas indústrias automotiva, naval e aeroespacial apresentou grande crescimento a partir do começo do século XIX. Este crescimento deve-se às propriedades do material, como baixa relação peso/resistência, resistência mecânica, fácil conformabilidade e resistência à corrosão.

Ligas de alumínio podem ser obtidas por meio de dois processos principais: fundição e forjamento, sendo subdivididos em tratáveis e não tratáveis termicamente. Elementos de liga são

adicionados ao alumínio para conferir maior resistência mecânica ao material. Entre os elementos mais presentes em ligas estão cobre, magnésio, manganês, silício e zinco. A figura 13 apresenta a associação entre alumínio e elementos formadores das principais ligas comerciais, com indicação da possibilidade de tratamentos térmicos. A tabela 1 apresenta a designação de ligas de alumínio de acordo com classificação imposta por *International Alloy Designation System (IADS)*, com suas principais aplicações.

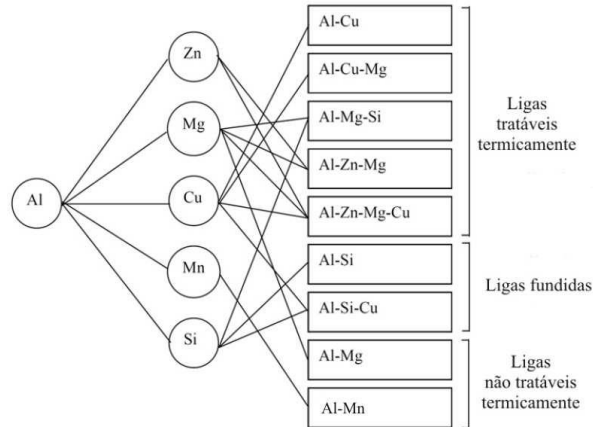


Figura 13: Séries de ligas de alumínio com principais elementos e possibilidades de tratamentos térmicos (adaptado de Suker, 2013).

Tabela 1: Classificação de ligas de alumínio e aplicações.

Série	Principal elemento de liga	Aplicações
1XXX	Alumínio puro	Industria química e elétrica
2XXX	Cu	Aeronáutica
3XXX	Mn	Aplicabilidade geral
4XXX	Si	Fios de solda e ligas de brasagem
5XXX	Mg	Transporte
6XXX	Mg, Si	Estruturas e transporte
7XXX	Zn	Aeronáutica
8XXX	Sn, Li, Fe, Cu, Mg	-
9XXX	Série livre	-

A resistência mecânica em ligas de alumínio está associada com o grau de refino da estrutura. Com maior refinamento, a distribuição de fases secundárias torna-se mais homogênea, provocando bloqueio ao deslocamento de discordâncias (Duarte, 2016).

2.5.1 Ligas Al-Mg-Si

Ligas Al-Mg-Si estão classificadas nas séries 6XXX de ligas de alumínio e apresentam composição de Mg entre 0,6% - 1,2% e Si entre 0,4% - 1,3%. São ligas tratáveis termicamente com formação de composto intermetálico Mg_2Si , que confere aumento da resistência mecânica após precipitação. A liga 6201 é objeto do presente estudo e tem composição, de acordo com ASM Vol.2 (1990), apresentada na tabela.2.

Tabela 2: Composição química da liga de alumínio 6201 (ASM Vol.2 (1990)).

Elemento	Composição (%)
Si	0,5 – 0,95
Mg	0,6 – 0,9
Fe	0,5 (máx)
Cu	0,1 (máx)
Mn	0,03 (máx)
Cr	0,03 (máx)
Al	Restante

Ligas Al-Mg-Si apresentam o digrama de fases ternário em equilíbrio presente na figura 14. A análise do diagrama é de fundamental importância para identificar a formação de fases que ocorrem durante o processo de solidificação. Os três eixos indicam a porcentagem em peso de cada componente de liga e as curvas representam isotermas. A porção inferior direita do diagrama pode ser ampliada para indicação das porcentagens encontradas na liga 6201, de acordo com ASM Vol.2 (1990). A figura 15 apresenta o diagrama binário para Al- Mg_2Si , considerando a proporção em peso da fase secundária formada.

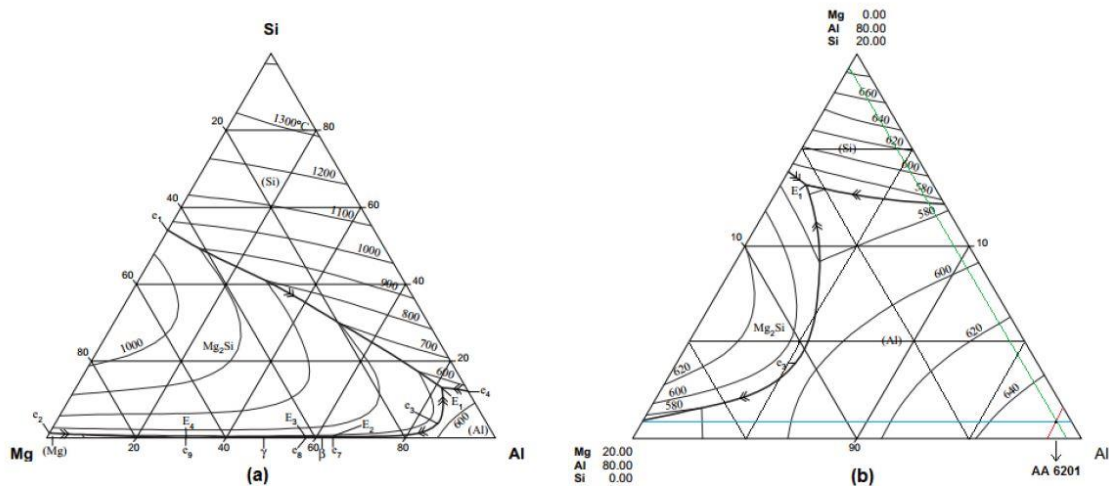


Figura 14: (a) Diagrama de fases ternário para a liga Al-Mg-Si; (b) Ampliação da porção de composição referente à liga AA6201 (adaptado de Kumar, 2005).

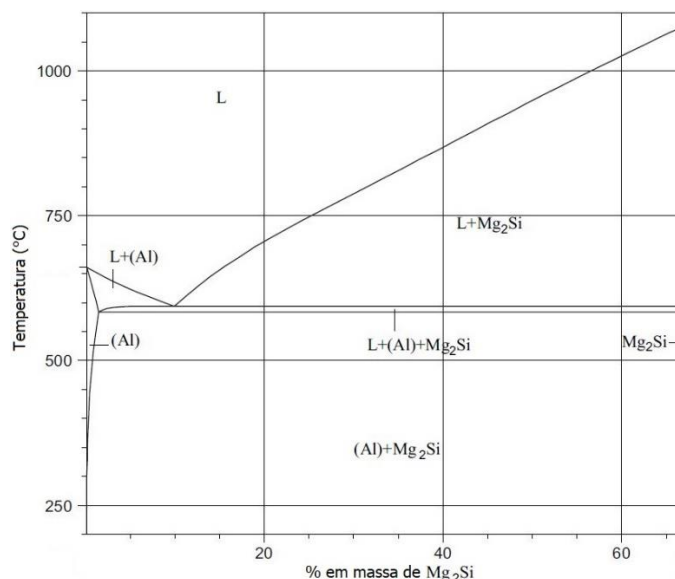


Figura 15: Diagrama de fases binário Al-Mg₂Si (adaptado de Kumar et al., 2005).

Em relação à corrosão, ligas ternárias Al-Mg-Si apresentam grande complexidade de reações devido ao surgimento de diferentes compostos secundários em condições de solidificação fora do equilíbrio. A presença de nanopartículas e impurezas na superfície do material tendem a induzir a reação catódica, com conseqüente dissolução de áreas da matriz de alumínio condicionando o aparecimento de corrosão por pites (Dolic et al., 2011). Contornos de grão e fases secundárias são vistos como os principais pontos para início da corrosão anódica. Poucos estudos enfocam em relacionar o tamanho de grão formado após solidificação de ligas ternárias com a resistência à corrosão do material. Um estudo que leva em consideração a morfologia microestrutural formada em ligas ternárias fundidas, aliado com ensaios eletroquímicos, poderia conduzir projetos de fundição futuros que condicionem a obtenção de microestrutura preferencial.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A metodologia adotada para análise de resistência à corrosão da liga utilizada neste estudo segue as seguintes etapas: *i*: Fusão do material proveniente de liga Al-Mg-Si 6201; *ii*: Vazamento do material fundido em lingoteira; *iii*: Solidificação unidirecional ascendente em regime transiente de extração de calor; *iv*: Análise dos parâmetros térmicos obtidos por meio da evolução de temperaturas durante processo de solidificação; *v*: Cortes transversais e longitudinais do lingote solidificado para análise metalográfica (macroestrutura e microestrutura); *vi*: Análise dos tamanhos de grão obtidos para cada amostra retirada em diferentes alturas a partir da base do lingote; *vii*: Análise de formação de fases secundárias por meio de difratometria de raio-X; *viii*: Ensaio de corrosão com amostras retiradas ao longo da altura do lingote; *ix*: Análise das taxas de corrosão encontradas e da morfologia superficial das amostras após processo corrosivo. O fluxo de procedimentos é representado na figura 16.

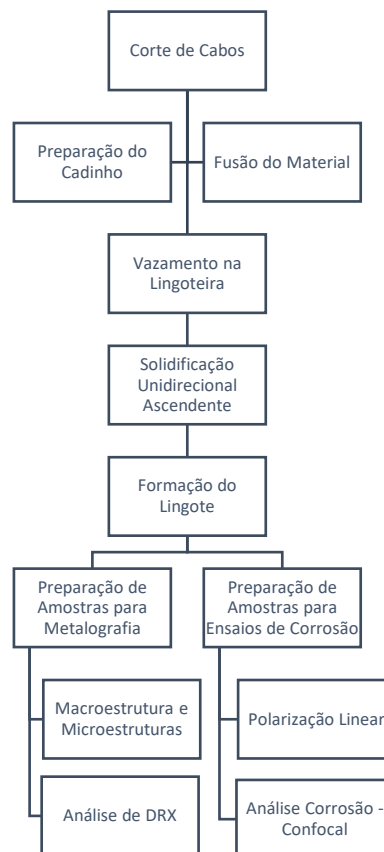


Figura 16: Fluxograma de procedimentos experimentais.

3.2 MATERIAL PARA FUNDIÇÃO

A matéria-prima utilizada para fundição da liga de Al-Mg-Si é proveniente de cabos condutores de energia elétrica da série 6201-T81, cedidos pelo Laboratório de Fadiga e Integridade Estrutural de Cabos Condutores de Energia, da Universidade de Brasília (UnB). O material apresenta densidade de 2,69 g/cm³ à 20°C. De acordo com o fabricante, são adicionados refinadores de grão compostos por sais de boro à composição da liga com objetivo de aprimorar propriedades mecânicas. Segundo Reinke (2017), a composição química da liga foi analisada e está de acordo com os parâmetros estabelecidos para ligas 6201 (ASM Vol. 2, 1990). A composição encontrada é apresentada na tabela 3.

Tabela 3: Composição química de cabos condutores da liga 6201(adaptado de Reinke, 2017).

Elementos	Composição (%)
Cobre (Cu)	< 0,01
Silício (Si)	0,58
Manganês (Mn)	< 0,01
Cromo (Cr)	< 0,01
Ferro (Fe)	0,21
Magnésio (Mg)	0,65
Zinco (Zn)	< 0,01
Boro (B)	0,0032
Alumínio (Al)	Restante

O material foi fundido em forno e, posteriormente, vazado em lingoteira para realização do processo de solidificação unidirecional ascendente, com circulação de água de resfriamento apenas na base do molde.

3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.3.1 Fundição

O processo de fundição iniciou-se com o preparo do material da liga 6201 proveniente de cabos condutores de energia elétrica. O cabo é formado por camadas de fios torcidos, dispostos concêntricamente ao fio central. As camadas foram separadas e cada fio foi cortado, com auxílio de alicate de corte, em comprimentos menores para serem comportados em cadinho de fundição.

O cadinho teve suas paredes internas recobertas com material refratário (alumina) com intuito de facilitar o vazamento do material fundido e evitar a contaminação da liga. A figura 17 apresenta o cadinho antes de receber o material a ser fundido e o cadinho com as seções de cabo no interior do forno.



Figura 17: Cadinho revestido de material refratário e preenchido com seções de cabo.

O material foi levado ao forno tipo mufla com revestimento refratário interno, da marca Linn Elektro Therm, mostrado na figura 18. O forno atingiu temperatura máxima de 800°C.



Figura 18: Forno utilizado para fundição.

Em um primeiro momento, a fundição foi realizada para aferição da temperatura *liquidus* da liga com auxílio de termopar do tipo K e dispositivo de aquisição de dados USB-9162 de *National Instruments*. A temperatura foi obtida por meio da relativa estabilização da evolução gráfica correspondente à liberação apenas de calor latente no processo de transformação da fase líquida para fase sólida. Este patamar foi calculado em 657°C. Em seguida o material retornou ao forno para refusão de material até atingir a temperatura de 800 °C.

A lingoteira feita em aço AISI 1020, com dimensões de 100 mm de comprimento, 65 mm de largura e 75 mm de altura, foi preparada com revestimento interno de material refratário (alumina) para receber o metal líquido e apoiada na posição vertical sobre suporte estável. A solidificação unidirecional ascendente é obtida por meio da extração de calor a partir da base do molde com fluxo de água através de canal designado para este fim. A água é circulada até a base com auxílio de

mangueiras de alimentação e retorno. Os componentes da lingoteira são apresentados na figura 19. A figura 20 apresenta a disposição esquemática da entrada e saída de água durante o procedimento de solidificação ascendente, evidenciando o sentido de extração de calor. O molde e o sistema de circulação utilizados para a solidificação são mostrados na figura 21.

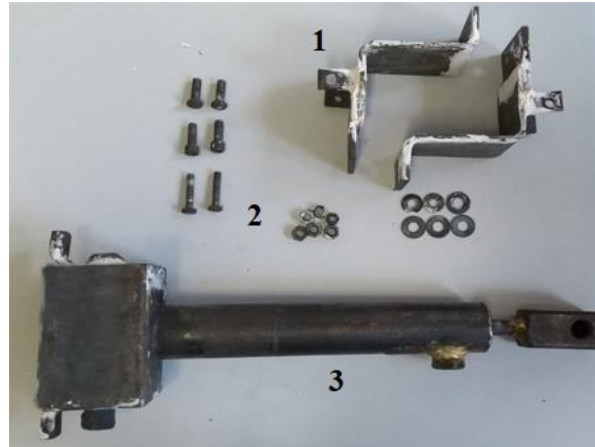


Figura 19: Componentes da lingoteira: 1) Paredes laterais; 2) Parafusos e orcas de fixação; 3) Base para circulação de água de refrigeração.

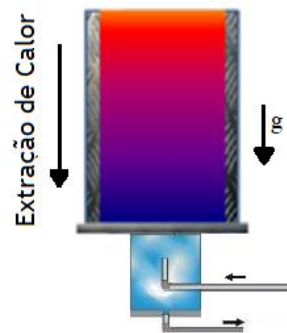


Figura 20: Procedimento esquemático para solidificação ascendente com retirada de calor a partir da base.



Figura 21 – Lingoteira e sistema de circulação de água para extração de calor a partir da base do molde.

A evolução de temperaturas ao longo da lingoteira é obtida por meio de 4 termopares tipo K dispostos ao longo do comprimento vertical na parede lateral da lingoteira, em posições de 3,5, 8,

12 e 15 mm a partir da base. Os termopares são ligados ao dispositivo de aquisição de dados conectado ao computador.

Com o preparo do dispositivo de solidificação ascendente, acionou-se o fluxo de água, medindo-se a vazão de $\phi = 18$ LPM, e o material fundido foi retirado do forno e vertido na lingoteira, com temperatura de vazamento de aproximadamente 780°C , a partir da qual iniciou-se o processo de solidificação. A extração de calor por meio da água na base do molde foi realizada de forma contínua por cerca de 30 minutos e, em seguida, o material ficou em repouso até que sua retirada fosse possível.

3.3.2 Parâmetros Térmicos de Solidificação

Os parâmetros térmicos associados ao processo de solidificação da liga em estudo foram analisados a partir das curvas de resfriamento obtidas com auxílio de termopares para 4 posições tomadas em relação à base do lingote: 3,5, 8, 12, 15 mm. Esses dados foram utilizados para determinação da velocidade da isoterma liquidus (V_L), taxa de resfriamento (\dot{T}) e gradiente térmico (G_L) associados à cada altura do lingote no decorrer do processo de solidificação.

Os cálculos realizados para obtenção desses parâmetros tiveram como base pares ordenados de tempo e temperatura (t, T) que são gerados por meio da aquisição de dados realizada durante a evolução da solidificação direcional. Os ajustes e regressões de dados necessários para cálculo de variáveis foram realizados com auxílio do software *Origin 2017*.

Primeiramente, estabeleceu-se o tempo de passagem da isoterma *liquidus* (t_L) associado à cada posição dos termopares. Este dado é obtido traçando-se uma reta paralela ao eixo dos tempos que corresponde ao patamar verificado para a temperatura *liquidus* ($T_L = 657^\circ\text{C}$). No eixo dos tempos são tomados os valores que correspondem à intersecção desta reta com as curvas de resfriamento, representando t_L para cada posição monitorada. A figura 22 denota de forma esquemática os procedimentos realizados para obtenção do tempo de passagem para cada posição.

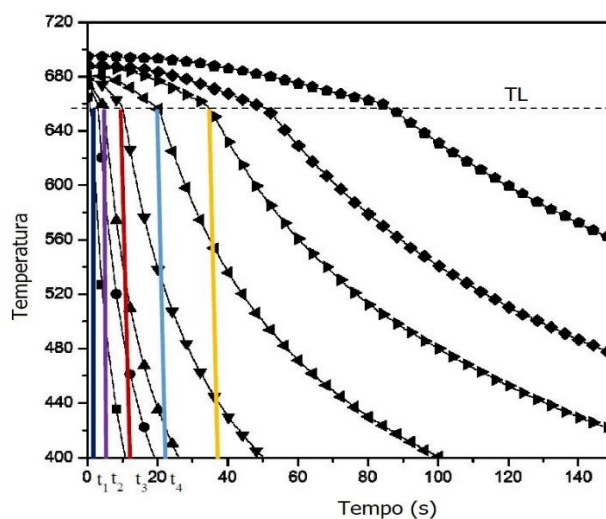


Figura 22: Representação da tomada de tempos referentes à passagem da isoterma *liquidus* por cada termopar.

A partir destes dados de tempo e posição (t, P), pode-se construir gráfico que descreve o deslocamento da isoterma *liquidus* para toda a altura do lingote solidificado. Para isso, plota-se os pontos que relacionam a posição da isoterma com respectivos tempos de passagem e, em seguida, ajusta-se uma curva da forma $P(t) = a.t^b$ para toda extensão do lingote. A figura 23 exemplifica o ajuste realizado a partir dos dados experimentais para obtenção do deslocamento da isoterma *liquidus*.

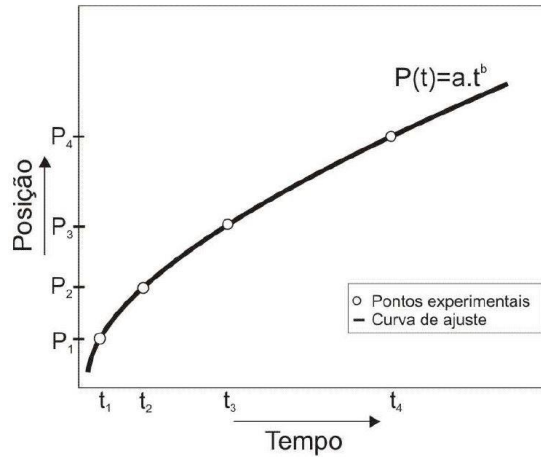


Figura 23: Curva ajustada para relação entre posição e tempo de passagem da isoterma *liquidus* ($P(t)$).

Com os dados do deslocamento em função do tempo $P(t)$, é possível determinar a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* a partir da derivada da função de posição, $V_L = \frac{dP}{dt}$. Na função obtida por meio da derivação são aplicados os respectivos tempos de passagem da isoterma por cada termopar, obtendo-se dados da velocidade instantânea para cada tempo de interesse. Para obtenção da evolução da velocidade em função da posição $V_L(P)$, substitui-se as coordenadas de tempo calculadas pelas respectivas coordenadas de posição. A partir desses novos pontos obtidos, é possível plotar gráfico que relaciona a velocidade de deslocamento para cada posição e obter a função ajustada que descreve o comportamento da velocidade para todo caminho de solidificação. Os procedimentos gráficos envolvidos no cálculo de $V_L(P)$ são descritos na figura 24.

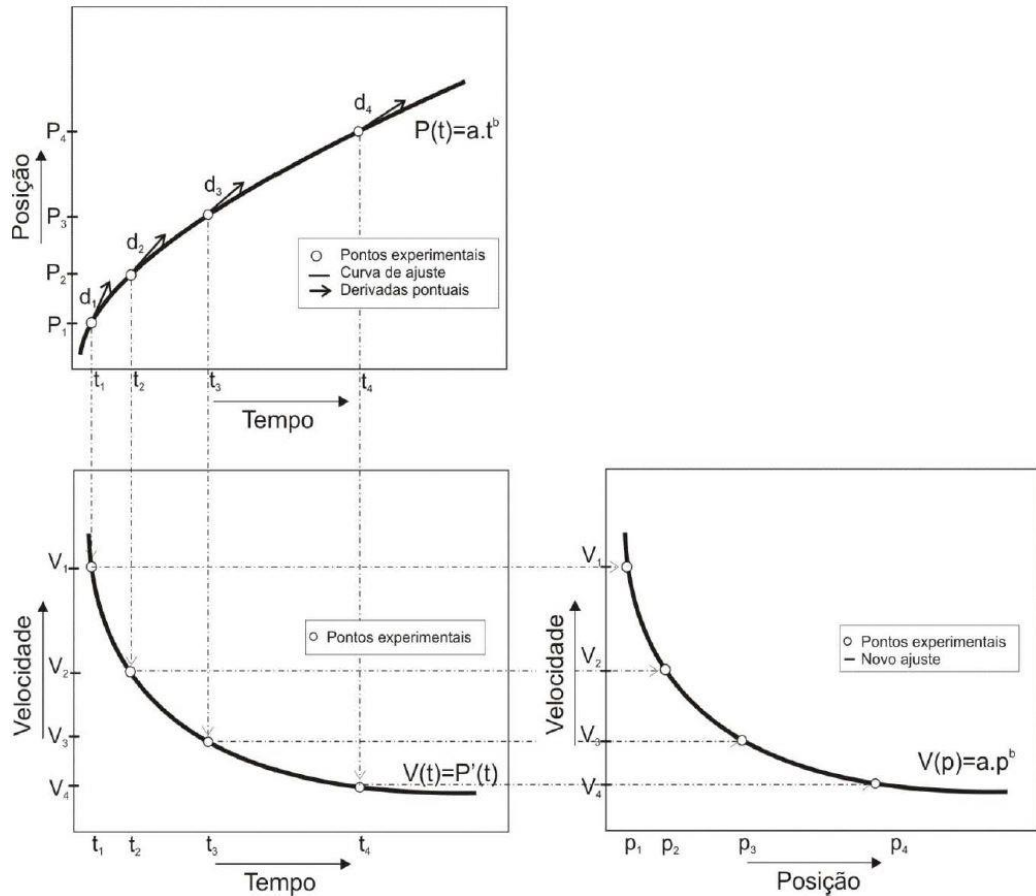


Figura 24: Procedimentos gráficos realizados para cálculo da função $V_L(P)$.

O parâmetro de taxa de resfriamento, $\dot{T} = \frac{\partial T}{\partial t}$, descrito à frente da isoterma *liquidus* é calculado por meio de ajuste derivativo obtido a partir de pontos (t, T) anteriores e posteriores à passagem pela isoterma provenientes do perfil de resfriamento. Com isso, são traçadas curvas ajustadas para cada termopar, nas quais são aplicados os respectivos tempos de passagem pela isoterma em cada posição para obtenção dos dados experimentais de $\dot{T}(t)$. À essa curva são, então, aplicadas as respectivas posições tomadas na curva de resfriamento, seguida de novo ajuste gráfico para estabelecer a função $\dot{T}(P)$ associada às taxas de resfriamento encontradas ao longo de todo processo de solidificação. Esse procedimento é o mesmo realizado por Okamoto e Kishitake para descrever taxas de resfriamento em ligas binárias com base de alumínio, titânio e zinco (Okamoto e Kishitake, 1975). A figura 25 apresenta os passos gráficos desempenhados para estabelecer a curva $\dot{T}(P)$.

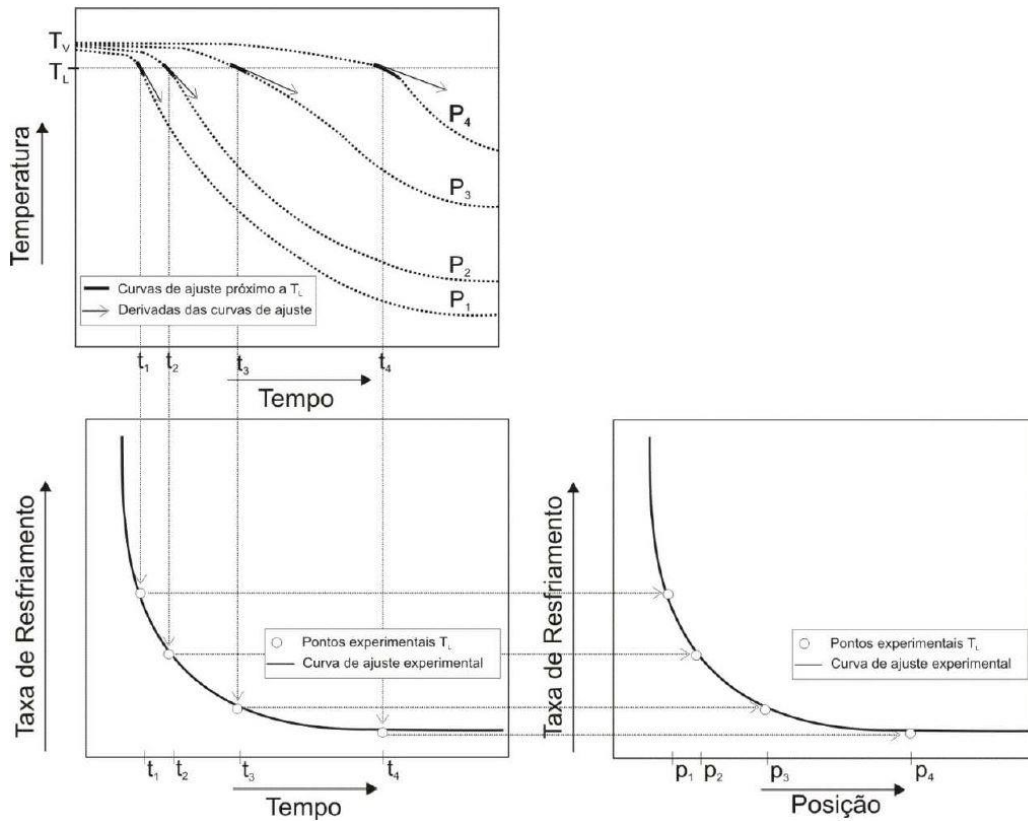


Figura 25: Procedimentos gráficos realizados para obtenção da função $\dot{T}(P)$.

Para o cálculo do gradiente térmico é realizada a razão entre as funções específicas para taxa de resfriamento $\dot{T}(t)$ e velocidade da isoterma *liquidus* $V_L(t)$, definindo-se o gradiente térmico como $G(t) = \frac{\dot{T}}{V_L}$. A obtenção da curva de gradiente em função da posição $G(P)$ é feita a partir da substituição dos tempos pelas respectivas posições quando da passagem da isoterma *liquidus* pelos termopares. Em seguida, realiza-se o ajuste gráfico para obter a curva de gradiente ao longo do processo de solidificação.

3.3.3 Caracterização Macroestrutural

O lingote solidificado da liga Al-Mg-Si 6102 retirado do molde passou por processo de faceamento em fresa e, posteriormente, foi lixado em lixadeira rotativa refrigerada com água, utilizando sequência de lixas de granulometria: 400, 600, 800 e 1200. A revelação da macroestrutura foi realizada mediante ataque químico com reagente Flick (15 ml HCl, 10 ml HF e 10 ml H₂O), de acordo com ASTM – E 340 (2000). O ataque foi realizado por imersão da amostra em reagente durante 20 segundos e, em seguida, lavada em água corrente.

3.3.4 Caracterização Microestrutural

A partir do lingote utilizado para revelação macroestrutural da liga, a porção central do material foi seccionada para retirar amostras transversais destinadas à caracterização de microestrutura. A porção central é escolhida com objetivo de minimizar a perda de direcionalidade da estrutura em

razão da extração de calor pelas paredes laterais do molde. A figura 26 apresenta a sequência de cortes feitos com objetivo de retirar amostras transversais apenas da porção central do lingote.

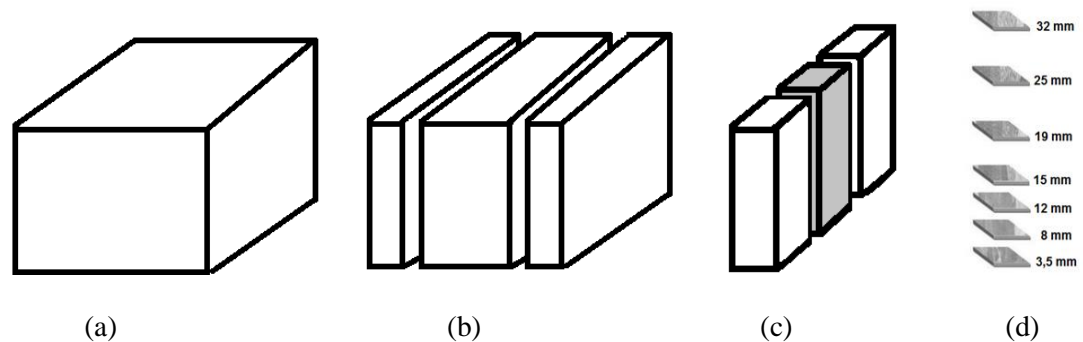


Figura 26: Representação de cortes feitos para obter amostras para caracterização microestrutural e ensaios de corrosão: a) Lingote solidificado; b) Corte para retirada de porções laterais c) Corte para retirada da porção central do lingote; d) Cortes transversais feitos a partir porção central.

As amostras foram cortadas em máquina de corte à disco da fabricante Struers, modelo Secotom-15, localizada no Laboratório de Metalografia, da UnB. A posição dos cortes foi escolhida seguindo o posicionamento fixado para os termopares no dispositivo de solidificação. Após corte, as amostras foram identificadas com posições de 1 a 7, de acordo com a superfície a ser analisada a partir da base do lingote, e embutidas a frio com resina acrílica. A tabela 4 apresenta as denominações e posições de cada amostra.

Tabela 4: Posicionamento de amostras a partir da base do lingote.

Amostra	Posição (mm)
P1	3,5
P2	8
P3	12
P4	15
P5	19
P6	25
P7	32

Com as amostras embutidas, passou-se ao processo de lixamento e polimento em politriz rotativa Pantec Polipan-U, com sequência de lixas de granulometria 220, 400, 600, 800, 1200 e 2500. Em seguida, o polimento foi realizado com abrasivo de 0,5 μm e 0,03 μm de alumina, tornando as amostras prontas para o ataque com agente químico.

Antes da realização do ataque, as amostras foram analisadas com auxílio de microscópio ótico Olympus BX51, com aumento de 50x, para análise superficial e posterior comparação das imagens

obtidas com a superfície após ensaios eletroquímicos. Esse procedimento facilita a caracterização do processo de corrosão ao qual as amostras foram submetidas.

Em seguida, o ataque químico para revelação de microestrutura foi realizado com reagente a base de HF (solução de HF 48%), em acordo com norma ASTM – E 407 (1999), com tempo de ataque de 20 segundos, seguidos de lavagem em água corrente.

Após ataque, as amostras foram analisadas com auxílio de microscópio ótico para caracterização morfológica das diferentes microestruturas formadas ao longo da altura do lingote, utilizando-se aumento de 50x.

O processo de análise geométrica microestrutural seguiu procedimentos adotados em norma ASTM E112-96 que tem como base o método de intersecção linear de contornos de grão, que estipula processos para definição de diâmetro médio de grão e densidade de grãos por unidade de área. Este método foi adotado após análise preliminar da microestrutura formada pelo processo de solidificação direcional nas posições definidas para estudo. A presença de refinadores na composição da liga limitou a evolução do crescimento de grão durante a solidificação, gerando a impossibilidade de se identificar espaçamentos celulares/dendríticos bem definidos.

O método baseia-se na análise microestrutural a partir da contagem de intersecções entre linhas de referência de comprimento definido e contornos de grão revelados após ataque químico. As linhas são traçadas nas micrografias obtidas por meio de microscópio ótico para cada altura considerada e percorrem toda extensão horizontal da imagem de acordo com o apresentado na figura 27. O comprimento de cada linha é definido a partir do conhecimento da escala na qual a micrografia foi tomada. É recomendado em norma que sejam obtidos pelo método ao menos 50 intersecções para cada micrografia como forma de garantir valor para tamanho de grão que seja representativo estatisticamente.

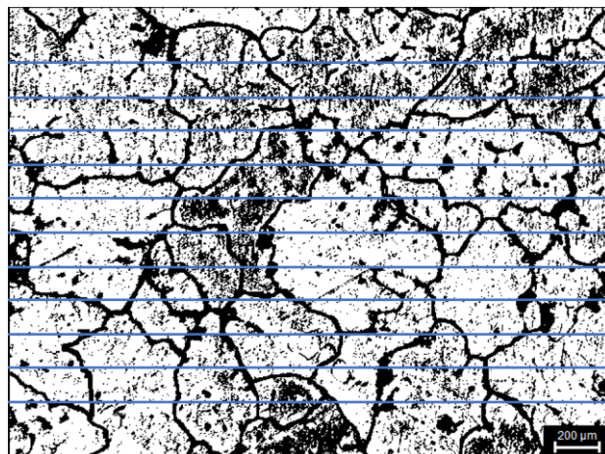


Figura 27: Representação do traçado de linhas em micrografia após tratamento de imagem.

Os encontros entre a linha traçada e o contorno de grão são contabilizados para obtenção de somatório final que será posteriormente convertido em um valor de tamanho médio de grão para

cada micrografia. Casos de intersecções fora de padrão são previstos em norma e associados à valores que variam de acordo com as possíveis situações. Os casos não-usuais são apresentados na figura 28. De acordo com norma, esses casos são: *i)* Final da linha não atravessa o grão completamente, *ii)* Final da linha toca o contorno de grão, *iii)* Intersecção tangencia o contorno de grão, *iv)* Intersecção coincide com o contorno de grão no encontro de três grãos, *v)* Intersecção com contorno de dois grãos vizinhos.

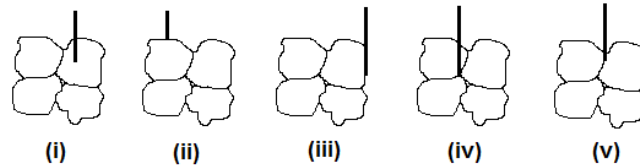


Figura 28: Possíveis casos de intersecções não-usuais previstos em norma.

Os casos *(i)*, *(ii)* e *(iii)* são contabilizados como meia intersecção. Para o caso *(iv)* adiciona-se 1,5 e para o caso *(v)* adiciona-se 1. O valor obtido após somatório é dividido pelo comprimento total das linhas traçadas e define-se, então, o número de intersecções por unidade de comprimento (P_L), que, por sua vez, está associado ao tamanho médio de grão da ASTM (G) por meio da equação (3.1). A unidade de P_L é mm^{-1} .

$$G = (6,643856 \log_{10} P_L) - 3,288 \quad (3.1)$$

Com o valor de G calculado para cada micrografia, o diâmetro médio de grão (\bar{d}) e o número de grãos por unidade de área (\bar{N}_A) são obtidos a partir da tabela 5, presente em norma (ASTM – E112-96).

Tabela 5: Valores para associação entre tamanho de grão ASTM (G) e diâmetro médio de grão (\bar{d}).

Grain Size No. G	\bar{N}_A Grains/Unit Area		\bar{A} Average Grain Area		\bar{d} Average Diameter		\bar{T} Mean Intercept		\bar{N}_L No./mm
	No./in. ² at 100X	No./mm ² at 1X	mm ²	μm ²	mm	μm	mm	μm	
00	0.25	3.88	0.2581	258064	0.5080	508.0	0.4525	452.5	2.21
0	0.50	7.75	0.1290	129032	0.3592	359.2	0.3200	320.0	3.12
0.5	0.71	10.96	0.0912	91239	0.3021	302.1	0.2691	269.1	3.72
1.0	1.00	15.50	0.0645	64516	0.2540	254.0	0.2263	226.3	4.42
1.5	1.41	21.92	0.0456	45620	0.2136	213.6	0.1903	190.3	5.26
2.0	2.00	31.00	0.0323	32258	0.1796	179.6	0.1600	160.0	6.25
2.5	2.83	43.84	0.0228	22810	0.1510	151.0	0.1345	134.5	7.43
3.0	4.00	62.00	0.0161	16129	0.1270	127.0	0.1131	113.1	8.84
3.5	5.66	87.68	0.0114	11405	0.1068	106.8	0.0951	95.1	10.51
4.0	8.00	124.00	0.00806	8065	0.0898	89.8	0.0800	80.0	12.50
4.5	11.31	175.36	0.00570	5703	0.0755	75.5	0.0673	67.3	14.87
5.0	16.00	248.00	0.00403	4032	0.0635	63.5	0.0566	56.6	17.68
5.5	22.63	350.73	0.00285	2851	0.0534	53.4	0.0476	47.6	21.02
6.0	32.00	496.00	0.00202	2016	0.0449	44.9	0.0400	40.0	25.00
6.5	45.25	701.45	0.00143	1426	0.0378	37.8	0.0336	33.6	29.73
7.0	64.00	992.00	0.00101	1008	0.0318	31.8	0.0283	28.3	35.36
7.5	90.51	1402.9	0.00071	713	0.0267	26.7	0.0238	23.8	42.04
8.0	128.00	1984.0	0.00050	504	0.0225	22.5	0.0200	20.0	50.00
8.5	181.02	2805.8	0.00036	356	0.0189	18.9	0.0168	16.8	59.46
9.0	256.00	3968.0	0.00025	252	0.0159	15.9	0.0141	14.1	70.71
9.5	362.04	5611.6	0.00018	178	0.0133	13.3	0.0119	11.9	84.09
10.0	512.00	7936.0	0.00013	126	0.0112	11.2	0.0100	10.0	100.00
10.5	724.08	11223.2	0.000089	89.1	0.0094	9.4	0.0084	8.4	118.9
11.0	1024.00	15872.0	0.000063	63.0	0.0079	7.9	0.0071	7.1	141.4
11.5	1448.15	22446.4	0.000045	44.6	0.0067	6.7	0.0060	5.9	168.2
12.0	2048.00	31744.1	0.000032	31.5	0.0056	5.6	0.0050	5.0	200.00
12.5	2896.31	44892.9	0.000022	22.3	0.0047	4.7	0.0042	4.2	237.8
13.0	4096.00	63488.1	0.000016	15.8	0.0040	4.0	0.0035	3.5	282.8
13.5	5792.62	89785.8	0.000011	11.1	0.0033	3.3	0.0030	3.0	336.4
14.0	8192.00	126976.3	0.000008	7.9	0.0028	2.8	0.0025	2.5	400.00

Previamente ao traçado das retas de referência, as micrografias de cada posição analisada foram tratadas com o software de imagens ImageJ para facilitar a visualização dos contornos de grão e o

processo de contagem de intersecções. Para cada posição foram analisadas 3 micrografias de diferentes porções da amostra e tomou-se a média para definição do resultado final.

3.3.5 Difração de Raios-X

A análise de difração de raios-X (DRX) foi realizada com objetivo de determinar a constituição de fases intermediárias formados no arranjo microestrutural após processo de solidificação unidirecional ascendente. As amostras consideradas para esta análise foram aquelas que representassem a maior variação de taxa de resfriamento ao longo da altura do lingote. Com isso, foram escolhidas as amostras P1 (3,5 mm) e P7 (32 mm). O equipamento utilizado para obtenção dos padrões de fases foi o difratômetro modelo D8 Focus da fabricante Bruker, localizado no Instituto de Química, UnB. O intervalo de análise do ângulo 2θ foi de 20° a 90° , com radiação Cu-K α com comprimento de onda de 0,15406 nm.

3.3.6 Ensaio de Corrosão

Ensaio eletroquímico foram realizados com objetivo de estabelecer relação entre a microestrutura encontrada em cada amostra e a taxa de corrosão obtida quando submetidas a ambientes corrosivos. Para tanto, foram realizados ensaios de Polarização Linear com auxílio de célula eletroquímica composta por três eletrodos: eletrodo de prata/cloreto de prata como eletrodo de referência (Ag/AgCl), platina como contra-eletródo e as amostras da liga de alumínio como eletrodo de trabalho. A taxa de corrosão está diretamente relacionada com a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) encontrada quando a amostra é submetida ao ambiente corrosivo. Portanto, o nível de corrosão associado a cada microestrutura é previsto pelos patamares encontrados para i_{corr} , de acordo com norma ASTM G102-89.

Os ensaios foram conduzidos com amostras de todas as posições consideradas para caracterização microestrutural como forma de relacionar parâmetros térmicos e diâmetros médio de grãos com as resistências à corrosão encontradas. Antes do início dos ensaios, as amostras passaram pelo mesmo processo de polimento descrito para caracterização microestrutural com objetivo de obter uma superfície homogênea que não afetasse o processo eletroquímico. Após polimento, as amostras foram lavadas em água destilada e secadas ao ar.

Os testes de polarização linear foram desenvolvidos em cada amostra com auxílio de potenciostato modelo Autolab PGSTAT 128N, com área exposta do eletrodo de 1,131 cm² em eletrólito, estagnado e naturalmente areado, de solução aquosa de cloreto de sódio (NaCl) de concentração 0,5 M (mol/l), a 20° C. A representação esquemática do aparato experimental está disposta na figura 29. A utilização de eletrólito de NaCl nesta concentração está associada com o deslocamento de potenciais de corrosão para valores mais ativos e diminuição da faixa de passivação, tornando o material mais suscetível à corrosão por pites e facilitando a visualização gráfica do processo corrosivo. Esse efeito é descrito por estudos anteriores que analisam a influência

da concentração de íons cloreto sobre o comportamento das curvas de corrosão (Oliveira et al., 2016; Brito, 2016; Zaid et al., 2008). Esta concentração também pode ser comparada a níveis encontrados em ambientes marinhos (Ramos, 1999). Portanto, a escolha da concentração justifica-se como forma de analisar os efeitos que um ambiente quimicamente agressivo teria sobre o material.

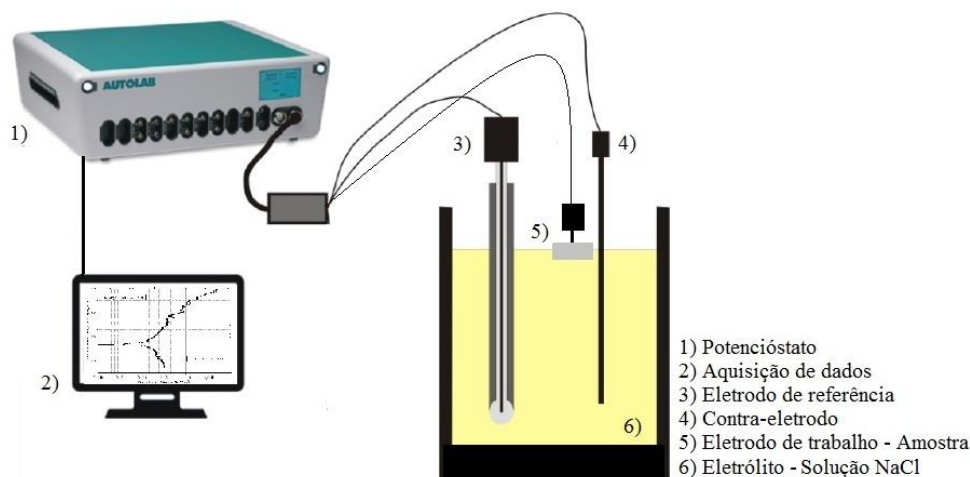


Figura 29: Aparato experimental para ensaio de corrosão.

Antes do ensaio, as amostras foram submetidas ao potencial de circuito aberto (OCP) por 2500 segundos, tempo necessário para o equilíbrio ser estabelecido. Em seguida, o teste foi conduzido a taxa de 0,167 mV/s para varredura de potencial, na faixa entre -200 mV a 200 mV, com OCP como referência. A escolha de taxa de varredura relativamente baixa permite tempo suficiente para que o sistema se estabilize em cada potencial (Zhang et al., 2009). As densidades de corrente de corrosão (i_{corr}) e potencial de corrosão (E_{corr}) foram encontrados pelo método da extrapolação de Tafel, descrito anteriormente.

Após a realização dos ensaios, a superfície corroída de cada amostra foi analisada com auxílio de microscópio confocal, modelo Lext OLS 4000 da fabricante Olympus, para obtenção de imagens tridimensionais que possibilitassem a quantificação do processo corrosivo. Esta quantificação levou em consideração a profundidade máxima média de pites formados e a fração de superfície corroída para cada amostra. Para o cálculo da profundidade máxima média foram tomados 10 pites escolhidos de forma aleatória em cada amostra, com os respectivos valores de profundidade máxima, calculados em acordo com norma ASTM G46-94. A partir desses valores calculou-se a média como valor de referência para comparação entre as 7 posições a partir da base do lingote que passaram por processo corrosivo em célula eletroquímica. Para análise da fração de superfície corroída foi utilizado o software ImageJ para tratamento das imagens e cálculo da área relativa aos pites formados em comparação com a superfície total, por meio da função *threshold* nativa ao software. As imagens analisadas foram retiradas da porção central da área exposta ao meio corrosivo e foram compreendiam áreas superficiais de 51,4 mm². A figura 30 apresenta a imagem obtida por meio do

microscópio que possibilitava a aferição da profundidade máxima e a figura 31 demonstra a definição de área corroída por meio do software utilizado.

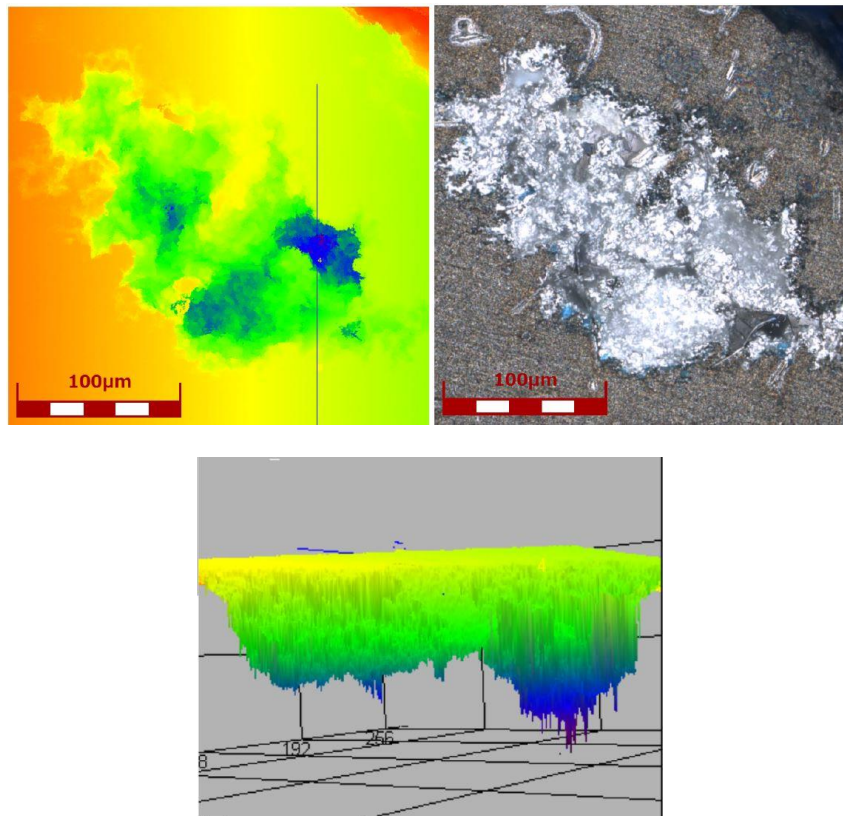


Figura 30: Imagens obtidas para aferição da profundidade máxima de pites.

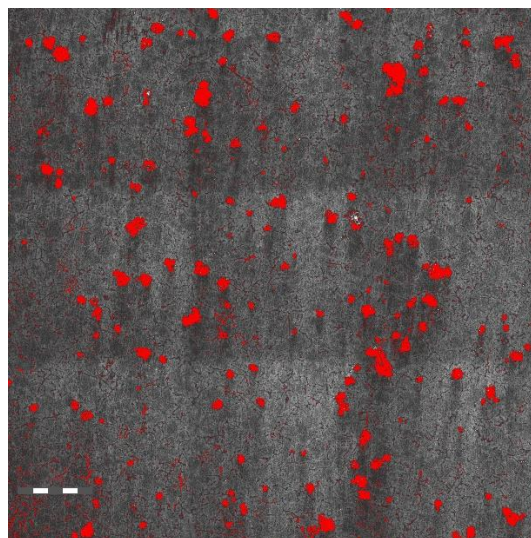


Figura 31: Tratamento de imagem realizado para cálculo da fração de área corroída.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PARÂMETROS TÉRMICOS DE SOLIDIFICAÇÃO

Os parâmetros térmicos de solidificação foram obtidos a partir da análise de dados das curvas de resfriamento que registram a evolução da temperatura ($T = f(t)$) durante o processo para cada altura considerada a partir da base refrigerada, sendo elas as alturas de aquisições de dados dos termopares (3,4, 8, 12 e 15 mm). Com esses dados foi possível determinar taxas de resfriamento, velocidades de deslocamento da isoterma *liquidus* e gradiente térmico para toda extensão do lingote, utilizando métodos descritos na seção 3.3.2.

A figura 32 apresenta a evolução das temperaturas construídas com os dados provenientes dos termopares. O gráfico resultante também apresenta a reta representativa do patamar calculado para a temperatura *liquidus* da liga em estudo. Com esses dados é possível estabelecer o momento em que a isoterma *liquidus* atinge cada posição definida pelos termopares. Com base na evolução dos dados, pode-se observar a diminuição dos perfis de temperatura a medida que a interface sólido/líquido se afasta da base responsável pela extração de calor. Este fato é decorrente do aumento de resistência térmica proporcionado por uma maior porção de material solidificado com o prosseguimento do processo de solidificação direcional ascendente.

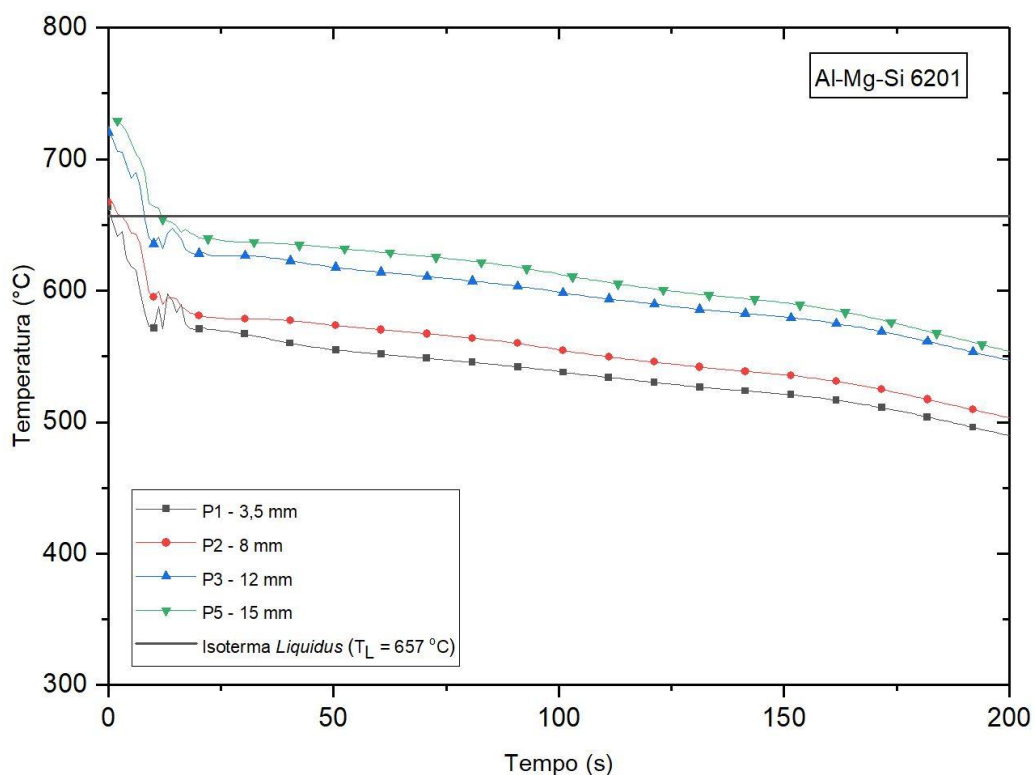


Figura 32: Curvas de resfriamento da liga Al-Mg-Si 6201 com indicação da temperatura *liquidus*.

O aumento de temperatura momentâneo após a passagem pela isoterma *liquidus* observado em termopares iniciais pode ser decorrente da contração volumétrica de solidificação, que proporciona

a diminuição do contato material/molde e o consequente aumento da resistência térmica para extração de calor. Outra possível causa seria movimentos convectivos resultantes do próprio processo de vazamento do material líquido no molde, uma vez que a solidificação ocorreu fora de forno necessário para iniciar a solidificação a partir de material estagnado.

O dado inicial que pode ser retirado da evolução de temperaturas de cada termopar durante processo de solidificação transiente é o tempo de passagem da isoterma *liquidus* por cada posição considerada. Com os pares ordenados que relacionam posição e tempo, pode-se ajustar uma curva que permite que se estabelece o tempo de passagem da isoterma *liquidus* para toda extensão do lingote formado. Os outros parâmetros são calculados de acordo com metodologia descrita na seção 3.3.2 e serão apresentados a seguir.

O perfil gráfico que relaciona o tempo de passagem da isoterma (t_L) por cada posição a partir da base do molde é apresentado na figura 33(a). O ajuste dos dados experimentais obtidos resultou na curva de equação $P = 1,67 t^{0,82}$. A partir dessa curva foi obtida a derivada temporal que representa a evolução da velocidade da isoterma *liquidus*. A figura 33(b) apresenta a evolução da curva de equação $V_L = 1,35 P^{-0,17}$ que relaciona a velocidade de deslocamento para cada posição do lingote. Com a evolução obtida, percebe-se a diminuição dos níveis de velocidades conforme a interface sólido/líquidos se afasta da base refrigerada.

A taxa de resfriamento é calculada a partir de cada curva de resfriamento proveniente dos dados de temperatura dos termopares como a derivada temporal descrita no momento da passagem da isoterma *liquidus* pela posição considerada, $\dot{T} = dT/dt$. Os pontos obtidos são então ajustados para construção da evolução da taxa de resfriamento em relação à posição longo da solidificação, resultando na equação $\dot{T} = 76,9 P^{-0,93}$. A curva é apresentada na figura 33(c). O gradiente térmico é calculado a partir da razão entre a taxa de resfriamento e velocidade de deslocamento da isoterma, $G_L = \dot{T}/V_L$. A curva construída com essa relação é apresentada na figura 33(d) e representa a evolução do gradiente à frente da interface sólido/líquido de acordo com a equação $G_L = 57 P^{-0,76}$.

A partir da análise gráfica conclui-se que tanto a velocidade de descolamento da isoterma e a taxa de resfriamento diminuem conforme a solidificação evolui para regiões mais distantes da base refrigerada. Mesma tendência é observada para o gradiente térmico como reflexo da interação entre os dois parâmetros anteriores, que variam livremente no processo em regime transiente. Esta tendência de diminuição dos parâmetros térmicos analisados é explicada pelo aumento da porção solidificada do lingote com o deslocamento da frente de solidificação. O material já solidificado dificulta a extração de calor a partir da base refrigerada, limitando a evolução da interface sólido/líquido.

Os resultados provenientes da análise dos parâmetros térmicos para cada posição de interesse na descrição do arranjo microestrutural e de resistência à corrosão são sintetizados na tabela 6.

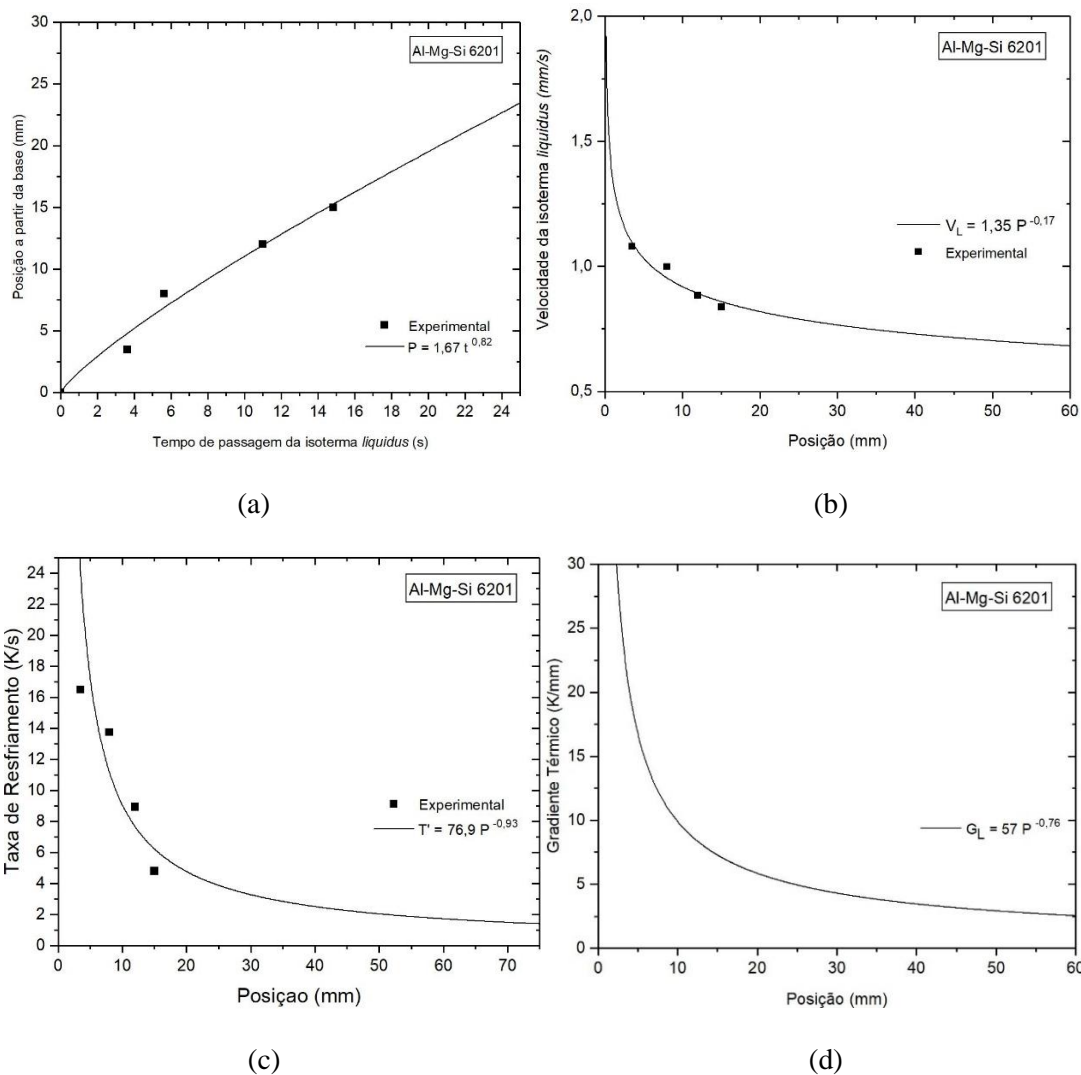


Figura 33: Gráficos obtidos para a evolução dos parâmetros térmicos em função da posição a partir da base.

Tabela 6: Resultados de parâmetros térmicos de acordo com a posição a partir da base refrigerada.

Posições	t_L [s]	V_L [mm/s]	\dot{T} [K/s]	G_L [K/mm]
P1 – 3,5 mm	3,63	1,079	23,985	21,998
P2 – 8 mm	5,63	0,993	11,119	11,736
P3 – 12 mm	10,99	0,884	7,626	8,624
P4 – 15 mm	14,83	0,818	6,197	7,279
P5 – 19 mm	19,4	0,818	4,974	6,082
P6 – 25 mm	27,11	0,781	3,853	4,937
P7 – 32 mm	36,64	0,749	3,063	4,092

4.2 MACROESTRUTURA DE SOLIDIFICAÇÃO DA LIGA Al-Mg-Si

A macroestrutura encontrada para o lingote solidificado é apresentada na figura 34. A seta inserida na figura indica o sentido de retirada de calor a partir da base refrigerada e o deslocamento da interface sólido/líquido ocorre em sentido contrário, de acordo com a solidificação direcional ascendente. Observa-se que ocorreu essencialmente a formação de grãos equiaxiais, sem direção preferencial, ao longo de todo comprimento do lingote. Este fato deve-se, principalmente, à presença de refinadores de grão compostos por sais de boro na composição da liga, o que impede a evolução morfológica para o crescimento colunar ou dendrítico. Do ponto de vista de comportamento mecânico, este tipo de estrutura é indicada para aplicação do material em carregamentos diversos, uma vez que as direções de grão não influenciarão a resposta mecânica.

Estudos anteriores relatam evoluções macroestruturais distintas para ligas ternárias de alumínio. Ligas de Al-Cu-Si, solidificadas em regime transiente de extração de calor, apresentaram transição de grãos colunares para dendríticos em regiões bem definidas (Ferreira et al., 2010). Ligas do sistema Al-Fe-Ni apresentaram morfologia predominantemente colunar em toda extensão do material (Canté et al., 2013). Ligas Al-Mg-Si apresentaram grãos essencialmente colunares após solidificação direcional, sem tendência de transição colunar/equiaxial (Brito, 2016).

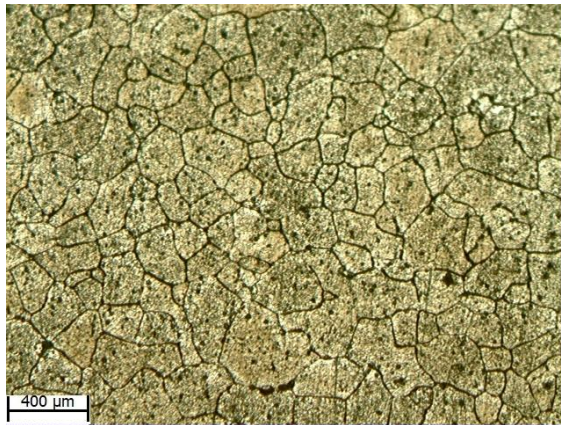
É importante destacar que, mesmo com a predominância de grãos equiaxiais, a evolução dos parâmetros térmicos durante o processo de solidificação é determinante para formação de grãos de tamanhos distintos ao longo do deslocamento da interface sólido/líquido. Regiões próximas ao contato material/molde estão submetidas à maiores taxas de resfriamento e velocidades de deslocamento da isoterma *liquidus*. Regiões mais afastadas estão submetidas à menores níveis destes parâmetros, o que favorece a formação de grãos mais grosseiros.



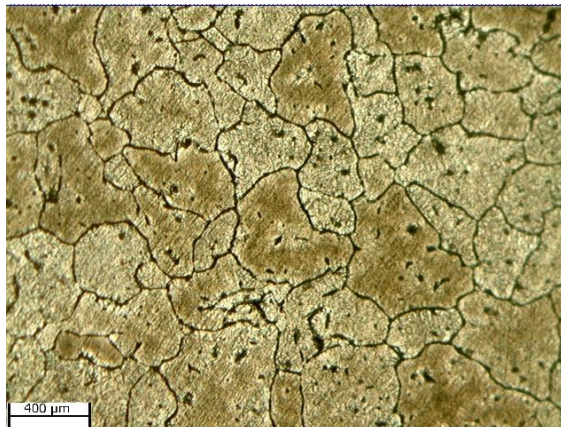
Figura 34: Macroestrutura do material solidificado, com indicação do sentido de extração de calor e escala para as dimensões do lingote expressa em mm.

4.2 MICROESTRUTURA DE SOLIDIFICAÇÃO DA LIGA Al-Mg-Si

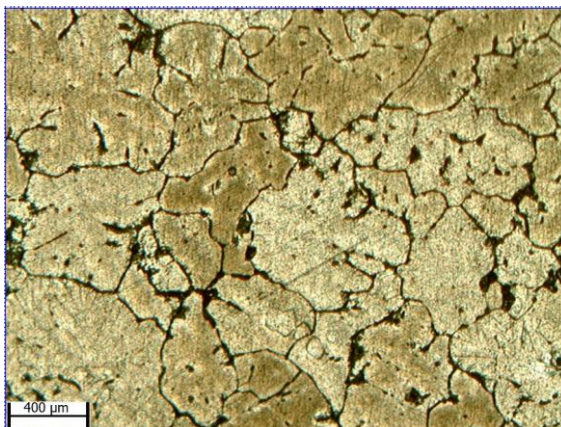
A morfologia microestrutural das amostras, retiradas ao longo da altura do material solidificado, foram analisadas em microscópio ótico após polimento e ataque químico com reagente a base de ácido fluorídrico para revelação da estrutura de grãos (ASTM – E 407 (1999)). As imagens obtidas apresentam a superfície correspondente à altura de corte a partir da base do lingote que definem a numeração das amostras. Cada superfície é identificada em aumentos de 50x (Figuras 35 e 36). As imagens também destacam os parâmetros térmicos associados à cada altura na qual o arranjo microestrutural é analisado.



P1 – 3,5 mm
 $\dot{T} = 23,985 \text{ K/s}$
 $V_L = 1,079 \text{ mm/s}$

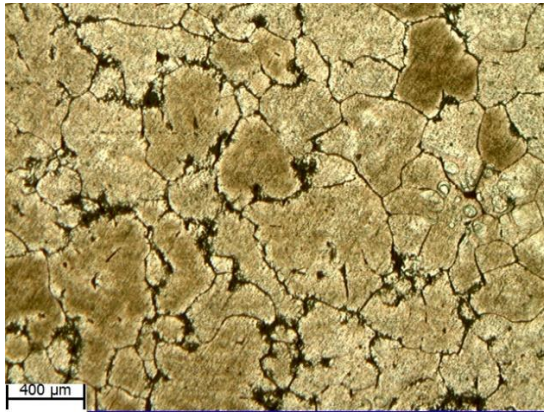


P2 – 8 mm
 $\dot{T} = 11,119 \text{ K/s}$
 $V_L = 0,993 \text{ mm/s}$

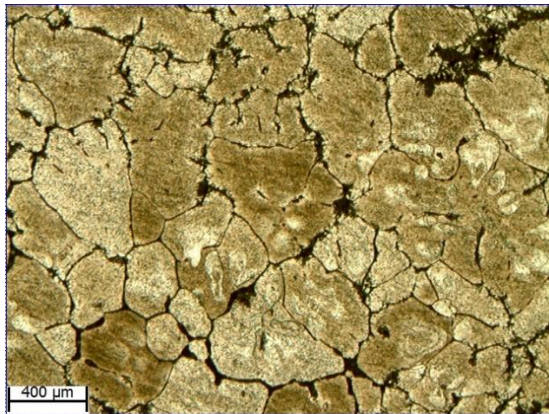


P3 – 12 mm
 $\dot{T} = 7,626 \text{ K/s}$
 $V_L = 0,884 \text{ mm/s}$

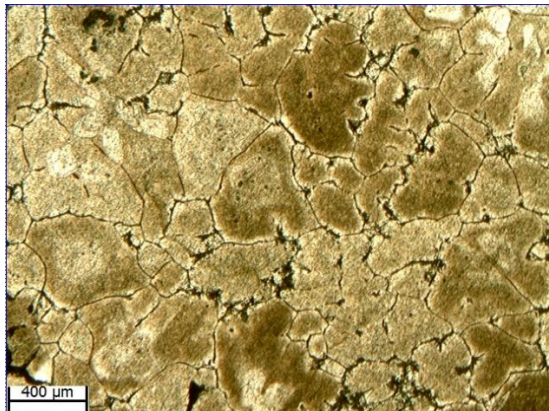
Figura 35: Microestruturas formadas após processo de solidificação ascendente para as posições P1, P2 e P3.



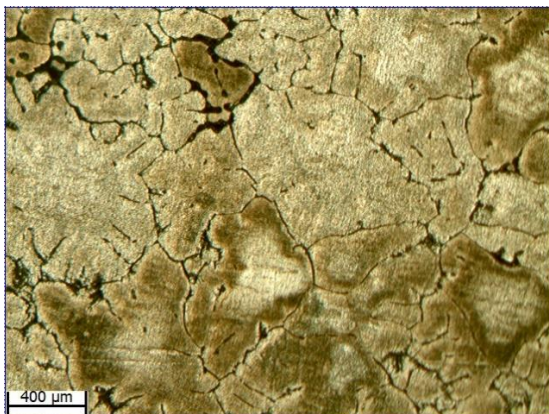
P4 – 15 mm
 $\dot{T} = 6,197 \text{ K/s}$
 $V_L = 0,838 \text{ mm/s}$



P5 – 19 mm
 $\dot{T} = 4,974 \text{ K/s}$
 $V_L = 0,818 \text{ mm/s}$



P6 – 25 mm
 $\dot{T} = 3,853 \text{ K/s}$
 $V_L = 0,781 \text{ mm/s}$



P7 – 32 mm
 $\dot{T} = 3,063 \text{ K/s}$
 $V_L = 0,749 \text{ mm/s}$

Figura 36: Microestruturas formadas após processo de solidificação ascendente para as posições P4, P5, P6 e P7.

A partir dos resultados obtidos de microestrutura do material solidificado, observa-se que os grãos apresentam morfologia essencialmente celular, sem tendência de transição para estrutura dendrítica devido a presença de refinadores de grão na composição da liga. As distinções encontradas a partir da análise visual com microscópio ótico estão no grau de refinamento de grãos para as posições analisadas ao longo do lingote. Posições mais próximas da interface metal/molde apresentam morfologia mais refinada, com gradual transição para grãos mais grosseiros ao longo das posições de amostras. Como forma de quantificar esta diferença em termos de diâmetro médio de grãos (\bar{d}) e densidade de grãos por amostra (N_A), foram realizadas medições por meio do método de intersecções apresentada na seção 3.3.4.

Para esta análise foram utilizadas 3 micrografias em posições diferentes de cada amostra como forma de obter resultados representativos da totalidade da amostra. Os parâmetros finais calculados para cada amostra representam a média dos valores calculados a partir das 3 micrografias. A tabela 7 apresenta os resultados encontrados para cada altura com os valores de número de grãos por unidade de área (N_A) e diâmetro médio de grãos (\bar{d}). Os erros encontrados referem-se ao desvio padrão da média associado à cada micrografia. A figura 37 representa a evolução gráfica dos parâmetros como forma de estimar o comportamento morfológico para toda extensão do lingote solidificado, com os dados experimentais e a curva ajustada para o diâmetro médio de grão e para o número de grãos por unidade de área.

Tabela 7: Resultados para número de grãos por mm^2 (N_A) e diâmetro médio de grão (\bar{d}) por amostra analisada.

Amostra	N_a (mm^{-2})	\bar{d} (μm)
P1 (3,5 mm)	18,45 ± 0,81	221,37 ± 9,67
P2 (8 mm)	8,44 ± 1,21	330,22 ± 13,05
P3 (12 mm)	7,02 ± 0,89	400,02 ± 13,98
P4 (15 mm)	5,31 ± 0,64	457,62 ± 10,63
P5 (19 mm)	4,58 ± 1,44	486,06 ± 17,12
P6 (25 mm)	4,32 ± 0,54	494,86 ± 18,47
P7 (32 mm)	4,24 ± 0,75	498,35 ± 6,13

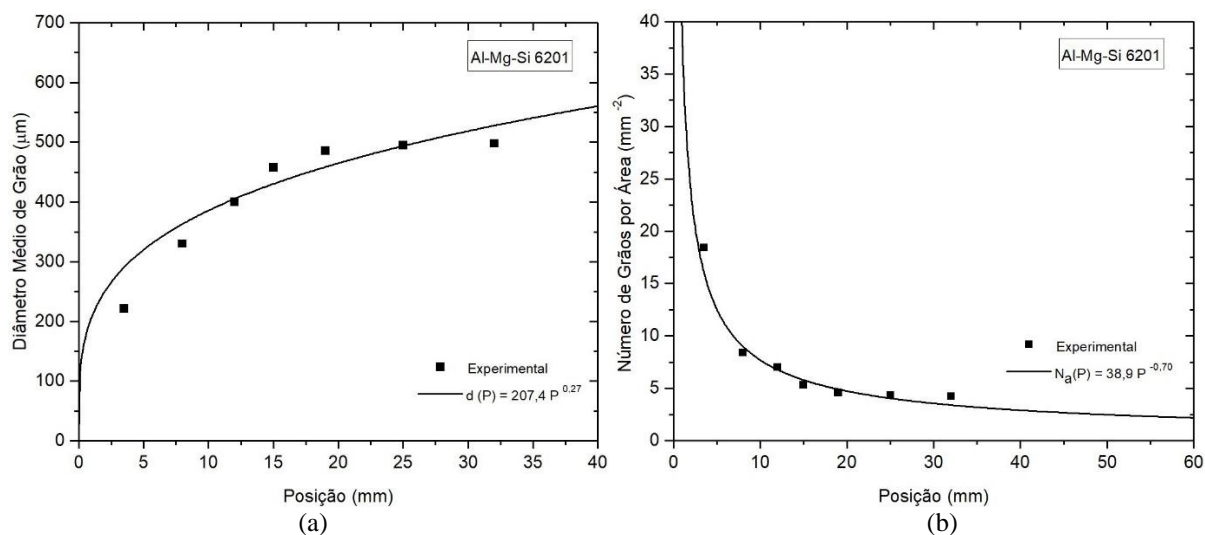


Figura 37: Dados experimentais e curvas ajustas para evolução de diâmetro médio de grão e número de grãos por mm².

A partir dos resultados é possível verificar que, conforme o processo de solidificação evolui para regiões mais afastadas da base do molde, o arranjo microestrutural torna-se mais grosseiro, com menores valores de N_A . Este comportamento está associado a diferentes níveis de taxas de resfriamento e velocidades da isoterma *liquidus* apresentadas em cada região durante a solidificação ascendente. Maiores taxas de resfriamento próximas à base estão associadas à microestrutura mais refinada, enquanto que uma microestrutura mais grosseira é encontrada em regiões afastadas da base, como consequências de taxas de resfriamento menores.

4.3 IDENTIFICAÇÃO DE FASES POR ANÁLISE DE DRX

A análise das amostras que apresentam maior distinção em termos de taxa de resfriamento (P1 e P7) foi feita por meio de difratômetro de raio-X (DRX) com objetivo de identificar fases secundárias formadas durante o processo de solidificação transiente da liga.

Estudos realizados com ligas binárias descrevem que fases secundárias formadas após solidificação localizam-se em regiões intergranulares em formações com grãos equiaxiais e vão até o limite de contornos de grão (Brito, 2016; Liu et al., 1999). Esse processo ocorre como consequência da solubilidade da liga e do valor do coeficiente de redistribuição de soluto (k). Para ligas diluídas ($k < 1$), observa-se que o soluto é rejeitado de forma gradativa em direção à periferia do grão. Com o acúmulo de soluto nessas regiões, átomos desses elementos combinam-se entre si ou com elementos do solvente e formam fases secundárias, de acordo com o previsto no digrama de fase para a liga, quando o processo ocorre em equilíbrio. Para processos fora do equilíbrio, como a solidificação empregada neste projeto, pode ocorrer a formação de outras fases não previstas pelo digrama de fases. Para o sistema Al-Mg-Si, a dinâmica da formação de fases é ainda mais complexa, se comparada com ligas binárias a base de alumínio. Segundo Liu e Kang (Liu e Kang, 1999), em

estudo feito com a microestrutura de solidificação de liga Al-Mg-Si, foram formadas quatro fases secundárias distintas: Al_3FeSi , $\text{Al}_8\text{Si}_6\text{Mg}_3\text{Fe}$, Mg_2Si e Si.

Com o prévio conhecimento da complexa microestrutura que pode ser formada em ligas Al-Mg-Si, buscou-se identificar fases que estariam presentes nas amostras obtidas após processo de solidificação.

A figura 38 apresenta o comportamento das amostras analisadas com DRX. A partir dos resultados, verificou-se a presença da fase Mg_2Si para ambas amostras. Na amostra P7 foi identificado fase adicional composta de AlFeSi . A formação de Mg_2Si já era prevista por meio da análise do digrama de fases da liga e está de acordo com resultados encontrados em estudos feitos para o sistema Al-Mg-Si (Brito et al., 2015). O surgimento da fase composta de AlFeSi é favorecida pela diminuição da taxa de resfriamento que ocorre em regiões mais distantes da base refrigerada (32 mm) e pela segregação de Fe que ocorre para a porção final da zona de solidificação, de acordo com Liu e Kang (Liu e Kang, 1997). Os resultados obtidos com análise de DRX serão de fundamental importância para o entendimento do comportamento eletroquímico das amostras submetidas ao processo corrosivo.

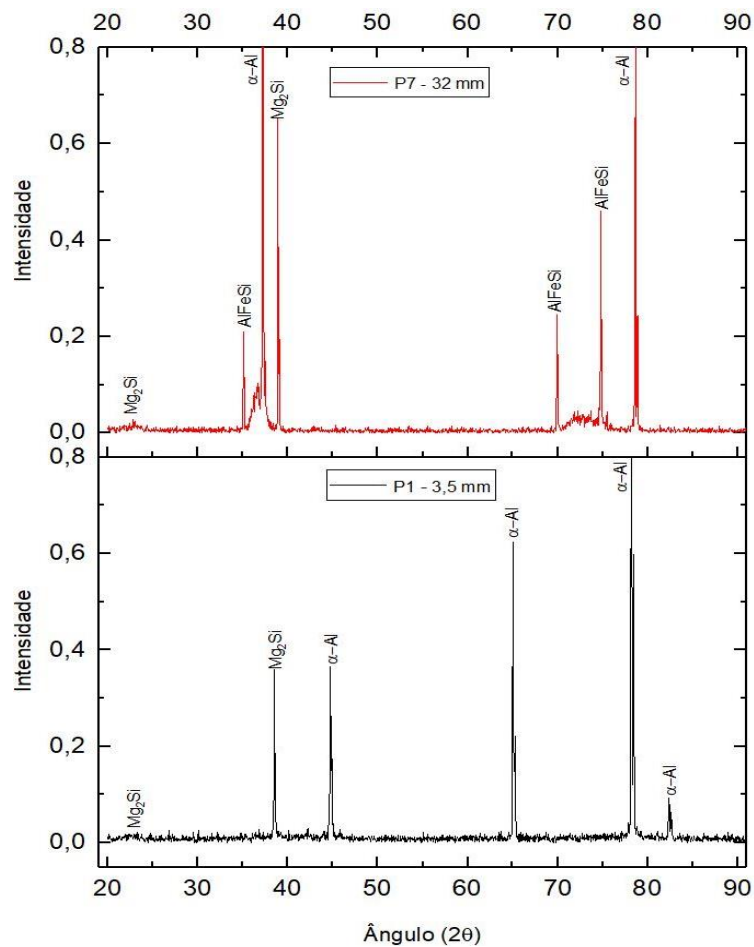


Figura 38: Resultados de análises de DRX das amostras P1 (3,5 mm) e P7 (32 mm).

4.4 RESISTÊNCIA À CORROSÃO

As amostras da liga solidificada obtidas a partir de corte transversal da porção central do lingote em diferentes alturas foram submetidas a medidas de polarização linear para análise do comportamento eletroquímico relacionado à cada morfologia microestrutural encontrada. A morfologia apresentada após análise microestrutural mostrou-se essencialmente celular, sem tendência de progressão para morfologias dendríticas. Amostras próximas à base refrigerada estavam sujeitas a taxas de resfriamento mais elevadas e apresentaram morfologias mais refinadas, com menor diâmetro médio de grão. De forma contrária, amostras mais distantes da interface molde/metal estavam sujeitas a taxas de resfriamento de menor magnitude e desenvolveram microestruturas mais grosseiras, com maiores valores para diâmetro médio de grão.

As curvas que relacionam o potencial eletroquímico aplicado à célula com a resposta em densidade de corrente para todas as amostras analisadas são apresentadas na figura 39. A partir da análise gráfica, pode-se observar as diferenças de potenciais de corrosão (E_{corr}) e potenciais de formação de pites (E_{pit}) entre as amostras obtidas da liga. O gráfico demonstra a tendência de se obter características eletroquímicas mais ativas conforme a região amostral se afasta da base refrigerada. Com isso, a amostra P1 (3,5 mm) apresenta caráter mais passivo, com maiores valores de potencial de corrosão (E_{corr}), em comparação com a amostra P7 (32 mm), que apresenta caráter mais ativo, com valores de E_{corr} mais negativos. As figuras 40 e 41 apresentam os resultados de amostra individualizados, com os respectivos valores de potenciais de corrosão (E_{corr}) e potenciais de pite (E_{pit}) encontrados.

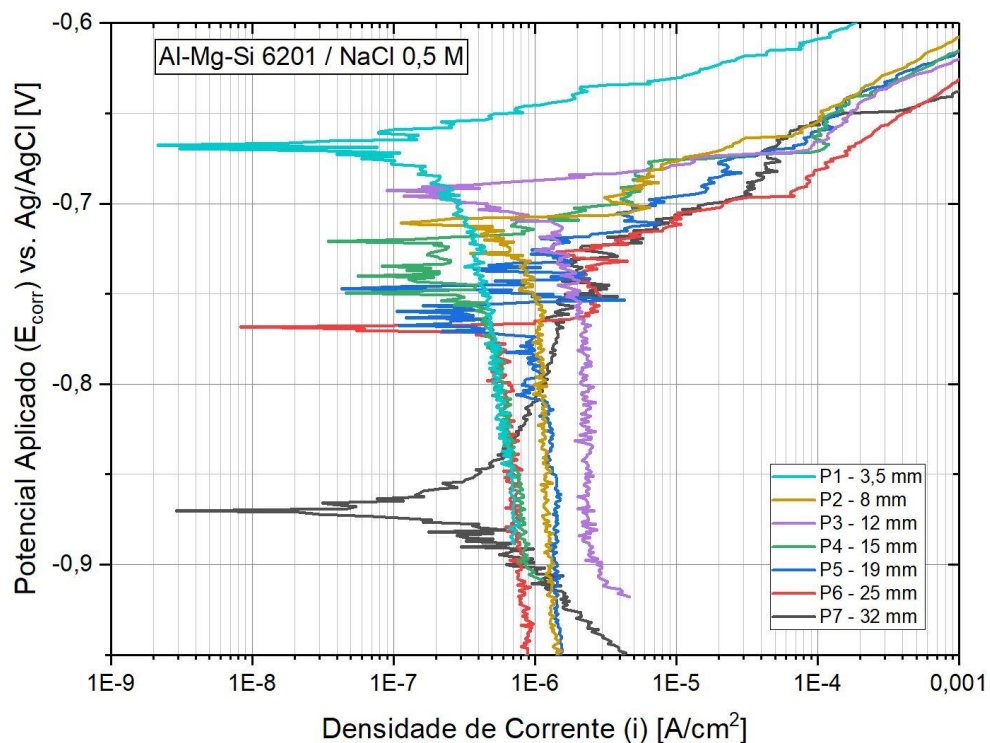
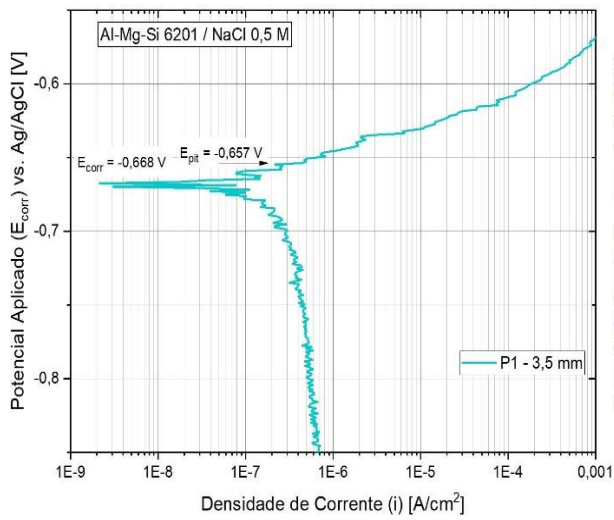
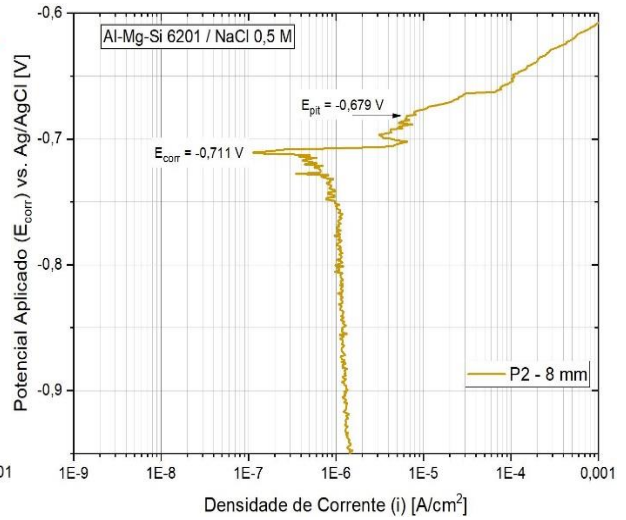


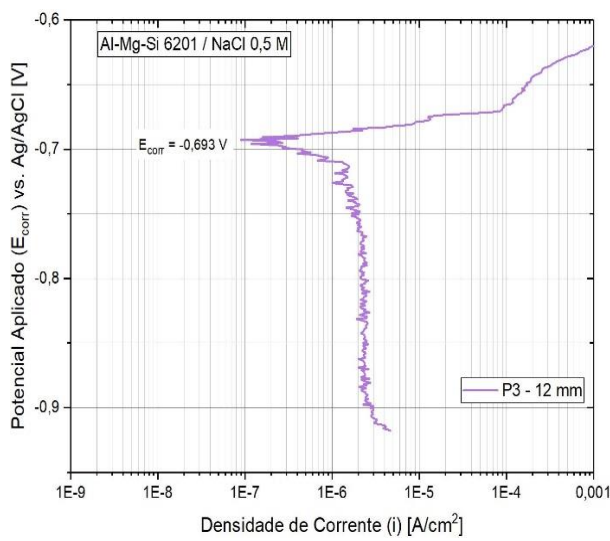
Figura 39: Resultados de comportamento eletroquímico para todas as amostras analisadas.



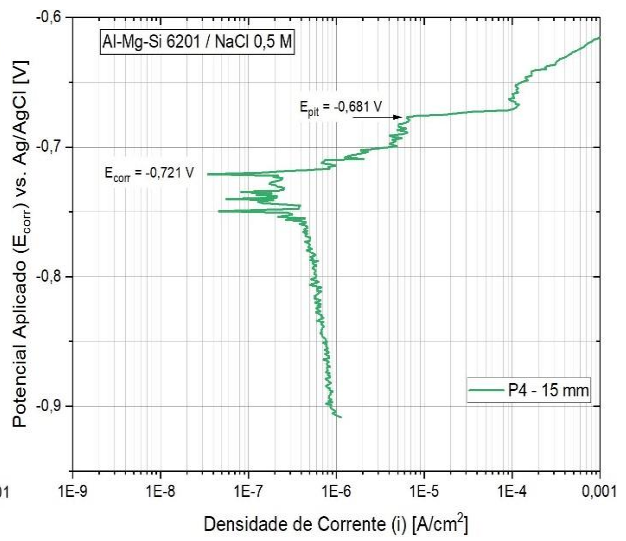
(a)



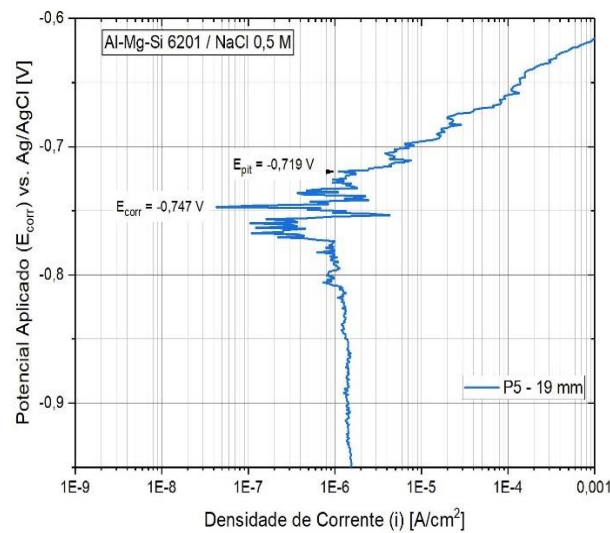
(b)



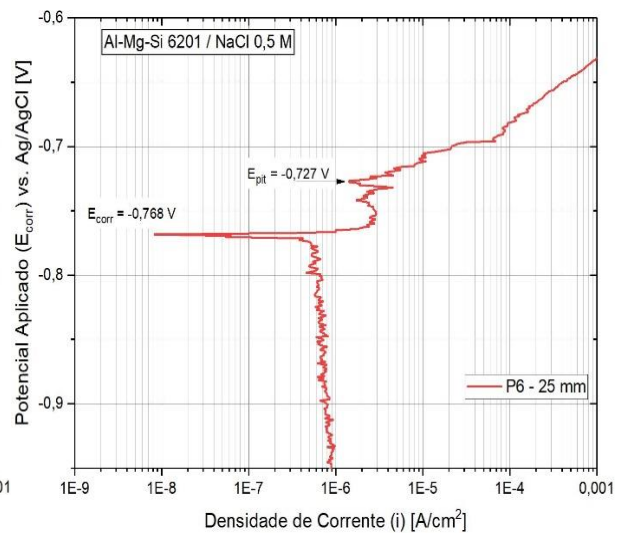
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 40: Resultados individualizados de comportamento eletroquímico para: (a) P1 – 3,5 mm; (b) P2 – 8 mm; (c) P3 – 12 mm; (d) P4 – 15 mm; (e) P5 – 19 mm; (f) P6 – 25 mm.

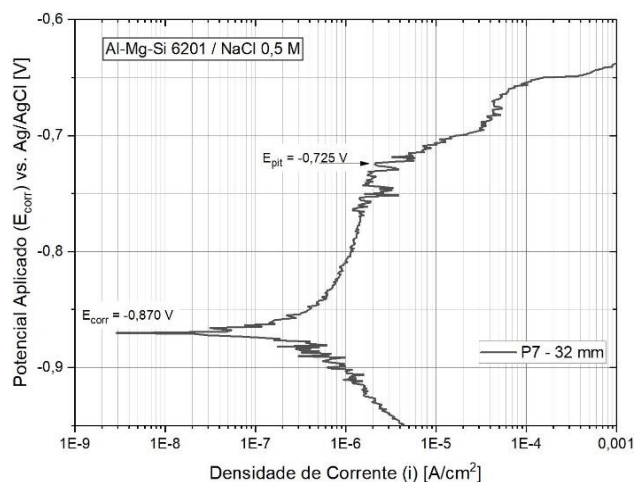


Figura 41: Resultado individualizado de comportamento eletroquímico para P7 – 32 mm.

Os valores de potencial de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) foram calculados com auxílio do método de Tafel nos ramos catódico e anódico de cada curva. Estes valores refletem como os diferentes parâmetros microestruturais encontrados em cada amostra, resultantes dos parâmetros térmicos a que foram submetidos, estão afetando o comportamento eletroquímico em ambiente corrosivo. Entre os parâmetros, pode-se destacar tamanhos de grão e distribuição de fases secundárias como Mg_2Si e $AlFeSi$, evidenciados após análises de DRX. Os resultados encontrados para cada amostra são sumarizados na tabela 8, com taxas de resfriamento associadas a cada altura a partir da base, diâmetro médio de grão (\bar{d}) obtidos e os correspondentes valores de E_{pit} e resistência à corrosão (CR), calculada a partir do inverso de i_{corr} .

Tabela 8: Resultados de parâmetros térmicos, diâmetro médio de grão e ensaios de corrosão.

Al-Mg-Si 6201	\dot{T} [K/s]	\bar{d} [μm]	E_{corr} [mV]	E_{pit} [mV]	i_{corr} [$\mu A/cm^2$]	CR [$cm^2/\mu A$]
P1 – 3,5 mm	23,985	221,37	-668	-657	0,313	3,199
P2 – 8 mm	11,119	330,22	-711	-679	0,977	1,023
P3 – 12 mm	7,626	400,02	-693	-684	1,852	0,540
P4 – 15 mm	6,197	457,62	-721	-681	2,749	0,364
P5 – 19 mm	4,974	486,06	-747	-719	1,509	0,663
P6 – 25 mm	3,853	494,86	-768	-727	3,873	0,258
P7 – 32 mm	3,063	498,35	-870	-725	3,946	0,253

A partir dos resultados obtidos, pode-se observar que amostras que foram submetidas a taxas de resfriamento mais elevadas desenvolveram microestruturas mais refinadas, com menor diâmetro associado ao grão. Quando essas amostras foram submetidas a ensaios eletroquímicos, esta morfologia estrutural resultou no estabelecimento de potenciais de corrosão (E_{corr}) mais nobres se

comparados com os potenciais de corrosão estabelecidos em amostras com microestrutura mais grosseira, que apresentaram comportamento eletroquímico mais reativo.

Estas conclusões são também sustentadas pelos valores de densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) obtidas após ensaio, que estão diretamente relacionadas com a taxa de dissolução do material da amostra, por meio do mecanismo preferencial de dissolução por pites que ocorre em ligas de alumínio. Esta susceptibilidade para formação de pites em ligas de alumínio pode ser explicada pela presença de fases secundárias disseminadas na matriz, preferencialmente em contornos de grão, que criariam células locais de corrosão entre componentes com diferentes potenciais de dissolução (Dolic et al., 2011). Amostras retiradas de regiões mais distantes da base refrigerada apresentaram densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) em níveis mais elevados quando comparados com níveis obtidos em regiões mais próximas da base. Este resultado corrobora para a definição de que microestruturas mais refinadas da liga Al-Mg-Si 6201 desenvolvem características eletroquímicas de maior resistência à corrosão em detrimento às microestruturas mais grosseiras. Os potenciais de pite (E_{pit}) apresentados por cada curva também reforçam a natureza mais reativa encontrada em grãos de maior diâmetro, com valores mais negativos de E_{pit} , e também a menor resistência à corrosão (CR) apresentada por esta microestrutura.

Com objetivo de avaliar as características superficiais de cada amostra após processo de corrosão, foram desenvolvidas análises que buscam estabelecer a fração de área superficial corroída e a profundidade máxima média de pites formados para cada altura do lingote submetida ao ensaio eletroquímico. Os resultados encontrados estão dispostos na tabela 9. Com os valores estabelecidos percebe-se que a tendência de aumento da área corroída é limitada quando o ensaio é realizado para a altura de 19 mm. A partir desta altura ocorre a inversão da tendência e a fração de área corroída passa a diminuir. Este comportamento não é acompanhado pela tendência observada para os valores de profundidade de pites, que apresentam crescimento sem interrupções conforme as regiões ensaiadas se afastam da base refrigerada. Estes resultados demonstram que, a partir de determinada morfologia microestrutural, o crescimento de pites torna-se predominantemente perpendicular em relação a superfície da amostra, com o aprofundamento de pites já existentes.

Tabela 9: Resultados para fração de área corroída e profundidade máxima de pites por amostra analisada.

Amostras	Fração de Área Corroída (%)	Profundidade Máxima de Pites (μm)
P1 (3,5 mm)	1,98	46,3 \pm 2,2
P2 (8 mm)	2,81	47,4 \pm 3,1
P3 (12 mm)	4,44	48,5 \pm 4,6
P4 (15 mm)	7,11	55,3 \pm 6,3
P5 (19 mm)	5,64	57,4 \pm 7,2
P6 (25 mm)	5,56	58,7 \pm 6,9
P7 (32 mm)	5,03	64,4 \pm 8,1

Os resultados obtidos tanto em relação a potenciais e correntes de corrosão (E_{corr} e i_{corr}), quanto para as áreas e profundidades de pites podem ser explicados pelos arranjos microestruturais e formação de fases secundárias associados a cada amostra, resultantes dos parâmetros térmicos impostos pelo processo de solidificação em cada região do lingote.

Durante o processo de solidificação da liga Al-Mg-Si, fases secundárias formam-se preferencialmente em espaços intergranulares como consequência da interação de átomos de soluto localizados nessa região (Brito, 2016). Com os resultados obtidos por meio de análise DRX foi possível identificar fases secundárias compostas pelos elementos Mg, Si e Fe, sendo elas Mg_2Si e $AlFeSi$, com esta última apenas identificada na amostra de 32 mm. O comportamento eletroquímico da fase Mg_2Si é relatado como anódico (mais reativo) em relação à matriz de alumínio, enquanto que fases secundárias compostas de Fe apresentam comportamento contrário, com característica catódica (menos reativo) em relação à matriz (Arrabal et al., 2013).

A reatividade das fases secundárias aparenta ter papel fundamental sobre o comportamento eletroquímico da amostra quando associada à morfologia microestrutural formada. Amostras retiradas de regiões próximas da base do lingote e submetidas a maiores taxas de resfriamento apresentam grãos mais refinados. A consequente maior densidade de contornos de grão encontrada nessas amostras estabelece que a fase secundária Mg_2Si apresentaria distribuição mais uniforme ao longo da superfície amostral. Este fato, aliado ao caráter mais reativo da fase Mg_2Si presente nos contornos, promove uma ação protetiva da superfície como um todo e principalmente sobre a matriz de Al, uma vez que eventuais processos corrosivos serão direcionados para a dissolução da fase secundária (Wu et al., 2013). Esta tendência não é obtida na mesma proporção para amostras retiradas de porções mais distantes da base refrigerada. O arranjo microestrutural mais grosseiro estabelece que a densidade de contornos de grão seja diminuída, indicando a promoção da distribuição de fases secundárias de forma mais concentrada, o que limitaria o caráter protetivo da fase Mg_2Si . Aliado a isso está a interação eletroquímica entre fases secundárias compostas de ferro ($AlFeSi$) e a matriz de alumínio. O caráter catódico da fase secundária induziria a formação de par microgalvânico com a dissolução preferencial da matriz Al em presença de solução eletrolítica (Rodríguez-Díaz et al., 2015). A interação entre fase secundária e matriz pode relacionar-se com o processo de aprofundamento de pites encontrado durante ensaios realizados em amostras de microestrutura com maiores diâmetros de grão.

Com isso, os resultados obtidos após ensaio de corrosão em amostras retiradas ao longo da altura de lingote solidificado apresentam maiores resistências à corrosão para amostras próximas da base refrigerada. Essas regiões estão submetidas à maiores taxas de resfriamento (\dot{T}), com estrutura de grãos de menor diâmetro (\bar{d}) e apresentam menores densidades de corrente (i_{corr}) em ensaios eletroquímicos quando comparados com porções mais distantes da base. Amostras das porções superiores do lingote são submetidas a menores taxas de resfriamento, que favorecem a formação de grãos de maior diâmetro e maiores densidades de corrente de corrosão.

5 CONCLUSÕES

O presente estudo analisou a relação existente entre as diferentes microestruturas formadas após processo de solidificação direcional ascendente, em regime transiente de extração de calor, com a resistência à corrosão apresentada após ensaio de polarização linear. Para atingir o objetivo, foram retiradas sete amostras de alturas crescentes em relação a base do lingote solidificado e desenvolveu-se a análise dos parâmetros térmicos a que cada amostra foi submetida, do arranjo macro e microestrutural formado após solidificação, da identificação de fases secundárias por meio de DRX e, finalmente, do comportamento eletroquímico associado à cada amostra quando expostas à solução salina de NaCl. Com os resultados obtidos constatou-se que:

- i.* Amostras retiradas de alturas mais próximas da base refrigerada do molde de solidificação apresentam parâmetros térmicos de velocidade de deslocamento da isoterma liquidus (V_L), taxa de resfriamento (\dot{T}) e gradiente térmico (G_L) com valores mais elevados se comparados com amostras retiradas de regiões mais distantes da base.
- ii.* A macroestrutura formada após o processo de solidificação apresentou essencialmente a formação de grãos equiaxiais, sem orientação preferencial. Este resultado é obtido como consequência da ação de refinadores de grão presentes na composição da liga.
- iii.* Como consequência dos parâmetros térmicos a que foram submetidas, as microestruturas de amostras retiradas de porções iniciais do lingote apresentaram diâmetro médio de grãos (\bar{d}) com valores menores em comparação com microestruturas submetidas a menores níveis de taxas de resfriamento e gradientes térmicos. O número de grãos por unidade de área (N_A) também foi analisado, observando-se igual tendência que define a microestrutura mais refinada em amostras próximas da base refrigerada.
- iv.* A identificação de fases por meio de análise em DRX foi realizada em amostras que foram submetidas aos valores extremos de taxas de resfriamento (3,5 e 32 mm) com objetivo de estabelecer relação entre os parâmetros térmicos e fases formadas após solidificação. Após análise gráfica, identificou-se que a fase secundária Mg_2Si foi formada para os dois níveis de taxas de resfriamento, enquanto que a fase $AlFeSi$ pôde ser identificada apenas na amostra submetida à maior taxa de resfriamento.
- v.* Após ensaios em célula eletroquímica observou-se que amostras retiradas de regiões próximas da base do lingote apresentam maior resistência à corrosão, associada a potenciais de corrosão (E_{corr}) mais nobres e menores densidades de corrente de corrosão (i_{corr}), quando comparadas com amostras de porções superiores. Este comportamento poderia ser explicado pela associação de características do arranjo microestrutural e distribuição de fases secundárias em regiões de contornos de grão. Arranjos microestruturais mais refinados estariam associados à distribuição mais uniforme de

fases secundárias Mg_2Si que, por apresentarem caráter anódico em relação à matriz de Al, estabeleceriam característica protetiva à superfície. Em contraste, devido a menor densidade de contornos de grão, microestruturas mais grosseiras definiriam distribuição mais concentrada de fases, o que limitaria o comportamento protetivo de Mg_2Si . Outro fator que pode estar associado a isso é a formação da fase secundária com presença de Fe ($AlFeSi$), que possui potencial catódico em relação à matriz, o que ocasionaria em menor resistência à corrosão de acordo com os resultados obtidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Arrabal, R.; Mingo, B.; Pardo, A.; Mohedano, M.; Matykina, E.; Rodriguez, I. Pitting corrosion of rheocast A356 aluminium alloy in 3 . 5 wt .% NaCl solution. *CORROSION SCIENCE*, v. 73, p. 342–355, 2013.
- ASTM E 340. Standard Test Method for Macroetching Metals and Alloys. ASTM International, 2000.
- ASTM E 407. Standard Practice for Microetching Metals and Alloys. ASTM International, 1999.
- ASTM G 102. Standard Recommended Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements. ASTM International, 2004.
- ASTM G 106. Standard Recommended Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements. ASTM International, 2004.
- ASTM G 59. Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements. ASTM International, 2003.
- ASTM G 46-94 (2013), Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion, ASTM International, 2013.
- Bertelli, F. Modelagem numérica e análise experimental de parâmetros térmicos e microestruturais na solidificação radial de ligas binárias. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2012
- Brito, C.; Costa, T. A.; Vida, T. A.; Bertelli, F.; Cheung, N.; Spinelli, J. E.; Garcia, A. Characterization of Dendritic Microstructure, Intermetallic Phases, and Hardness of Directionally Solidified Al-Mg and Al-Mg-Si Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions*, vol. 46A, pp. 3342-3355, 2015.
- Brito, C. Parâmetros Térmicos e Microestruturais na Solidificação Transitória de Ligas Al-Mg e Al-Mg-Si e Correlação com Resistências Mecânica e à Corrosão. p. 205, 2016. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2016.
- Canté, M.V.; Brito, C.; Spinelli, J.E.; Garcia, A. Interrelation of cell spacing, intermetallics compounds and Hardness of a Directionally Solidified Al-1.0Fe-1.0Ni alloy. *Materials and Design*. v. 51, p. 342-346, 2013.
- Dolic, N.; Malina, J., 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.
- Duarte, R. N. Solidificação Unidirecional Transitória, Microestrutura e Propriedades Termofísicas e Mecânicas de Ligas Al – Ag – (Cu). 2016. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2016.
- Ferreira, I.L.; Moutinho, D.J.; Gomes, L.G.; Rocha, O.L.; Goulart, P.R.; Garcia, A. Microstructural development in a ternary Al-Cu-Si alloy during transient solidification. *Materials Science Forum*. v.636-637, p. 643-650, 2010.

- Fredriksson, H., Ulla, A. Solidification and crystallization processing in metals and alloys. John Wiley & Sons, 2012.
- Garcia, A.; Solidificação: Fundamentos e Aplicações. 2ª. Edição. Editora da Unicamp. São Paulo, SP. 2007.
- Gentil, V. Corrosão. Ed. Guanabara, 3ª ed., Rio de Janeiro, 1996.
- Goulart, P.R.; Cruz, K. S.; Spinelli, J. E.; Ferreira, I. L.; Cheung, N.; Garcia, A. Cellular growth during transient directional solidification of hypoeutectic Al– Fe alloys. *Journal of alloys and compounds*. v. 470, n. 1, p. 589-599, 2009.
- Goulart, P.R.; Spinelli, J.E.; Cheung, N.; Garcia, A. The effects of cell spacing and distribution of intermetallic fibers on the mechanical properties of hypoeutectic Al–Fe alloys. *Materials Chemistry and Physics*. v. 119, n. 1, p. 272-278, 2010.
- Goulart, P. R.; Spinelli, J.E.; Cheung, N.; Mangelinck-Noel, N; Garcia, A. Al-Fe hypoeutectic alloys directionally solidified under steady-state and unsteady-state conditions. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 504, pp. 205-210, 2010.
- Koch, G.H., Brongers, M. P. H., Thompson, N.G. Corrosion costs and preventive strategies in the United States. Summary, p. 1–12, 2002.
- Kurz, W., Fisher, D. J. Dendrite Growth at the Limit of Stability: Tip Radius and Spacing. *Acta Metallurgica*. v. 29, p. 11-20, 1981.
- Liu, Y.L.; Kang, S.B. The solidification process of Al – Mg – Si alloys. *Journal of Materials Science*, v. 2, n. 32, p. 1443–1447, 1997.
- Liu, Y.L.; Kang, S.B.; Kim, H.W. The complex microstructures in an as-cast Al – Mg – Si alloy. *Materials Letters*, v. 41, n. December, p. 267–272, 1999.
- Okamoto, T.; Kishitake, K.; Dendritic Structure in Unidirectionally Solidified Aluminum, Tin, and Zinc Base Binary Alloys. *Journal of Crystal Growth*. v. 129, p. 137- 146, 1975.
- Oliveira, M. C., Lambert, C. A., Antunes, R. A., Investigação sobre o Efeito da taxa de Varredura do Ensaio de Polarização Potenciodinâmica e da Concentração de Íons Cloreto sobre o Comportamento de Corrosão do Aço Inoxidável AISI 304, Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016.
- Osório, W. R. R.; Santos, C. A.; Quaresma, J. M. V.; Garcia, A.; Mechanical properties as a function of thermal parameters and microstructure of Zn-Al castings. *Journal of Materials Processing Technology*, vol.143/44, pp.703 - 709, 2003.
- Osório, W. R., Peixoto, L. C., Garcia, L. R., Garcia, A Corrosion behavior of hypoeutectic Al-Cu alloys in H₂SO₄ and NaCl solutions. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. v. 22, n. 4, p. 241-246, 2009.
- Osório W.R.; Peixoto, L.C.; Goulart, P.R.; Garcia, A. Electrochemical Corrosion Parameters of As-Cast Al-Fe Alloys in a NaCl solution. *Corrosion Science*. v. 52, p. 2979-2993, 2010.

- Osório, W.R.; Siqueira, C.A.; Santos, C.A.; Garcia, A. The Correlation between Electrochemical Corrosion Resistance and Mechanical Strength of As-Cast Al-Cu and Al-Si Alloys. *International Journal of Electrochemical Science*. v. 6, p. 6275-6289, 2011.
- Ralston, K. D.; Birbilis, N. Effect of grain size on corrosion. *Corrosion*, v. 66, n. 7, p. 1–4, 2010.
- Ramos, J. A. P. 1999. Uso de Sistemas de Informações Geográficas (SIG) e banco de dados para análise de parâmetros meteorológicos e oceanográficos. São José dos Campos – INPE, 141p.
- Reinke, G. Influência do Tratamento Térmico nas Propriedades Mecânicas de Fios de Alumínio Usados em cabos Condutores Submetidos a Ensaio de Fadiga. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2017.
- Rodríguez, R.A.; Uuruchurtu, J.; Valdez, S. Corrosion Behavior of AlMgSi Alloy in Aqueous Saline Solution. v. 10, p. 1792–1808, 2015.
- Rosa, D. M. Estruturas Celulares, Transição Celular/Dendrítica e Estruturas Dendríticas na Solidificação Unidirecional Transitória. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2007.
- Spinelli, J. E., Silva, B. L., Cheung, N., Garcia, A. The use of a directional solidification technique to investigate the interrelationship of thermal parameters, microstructure and microhardness of Bi-Ag solder alloys. *Materials Characterization*, v. 96, p. 115–125, 2014.
- Spinelli, J. E.; Silva, B. L.; Garcia, A. Assessment of Tertiary Dendritic Growth and Its Effects on Mechanical Properties of Directionally Solidified Sn-0.7Cu-xAg Solder Alloys. *Journal of Electronic Materials*, Vol. 43, No. 5, pp. 1347-1361, 2014.
- Suker, D. K. Aluminium Alloys: A Survey of Data in the Literature. *International Journal of Materials Engineering and Technology*, Vol. 9, Number 1, pp. 1-18, 2013.
- Trivedi, R., Kurz, W. Morphological stability of a planar interface under rapid solidification conditions. *Acta metallurgica*. v. 34, n. 8, p. 1663-1670, 1986.
- Vargel, C. Corrosion of Aluminium. Elsevier, p.63. 2004.
- Wu, Y.; Liao, H. Corrosion Behavior of Extruded near Eutectic Al-Si-Mg and 6063 Alloys. *Journal of Materials Science and Technology*, v. 29, n. 4, p. 380–386, 2013.
- Zaid; B.; Saidi, D.; Benzaid, A.; Hadji, S. Effects of pH and chloride concentration on pitting corrosion of AA6061 aluminum alloy. *Corrosion Science*. v. 50, n. 7, p. 1841-1847, 2008.
- Zeng, F., Wei, Z.; Li, J.; Li, C.; Tan, X.; Zhang, Z.; Zheng, Z. Corrosion mechanism associated with Mg₂Si and Si particles in Al–Mg–Si alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. v. 21, n. 12, p. 2559-2567, 2011.
- Zhang, H., Liu, Y.Y., Peng, D. S., Wang, C. K.; Evolution of Microstructures and Hardness During Continuous Thermo-mechanical Processing of 6201 Aluminum Alloy. *Acta Metall Sin*, 2000, 13(2): 655-659.

- Zhang, X. L.; Jiang, Z. H.; Yao, Z. P.; Song, Y.; Wu, Z.D. Effects of scan rate on the potentiodynamic polarization curve obtained to determine the Tafel slopes and corrosion current density. *Corrosion Science*, v. 51, p. 581-587, 2009.
- Zhang, X. F.; Zhao, J. Z. Dendritic microstructure formation in a directionally solidified Al-11.6Cu-0.85Mg alloy. *Journal of Crystal Growth*, v. 391, p. 52–58, 2014.