

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

MICROESTRUTURA, RESISTÊNCIA MECÂNICA E CORROSÃO SOB
TENSÃO EM LIGAS DE ALUMÍNIO Al-0,3%Fe E Al-4%Cu PROCESSADAS
POR EXTRUSÃO EM CANAL ANGULAR

Diogo Pedrino Braga

São Carlos-SP
2019

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**MICROESTRUTURA, RESISTÊNCIA MECÂNICA E CORROSÃO SOB
TENSÃO EM LIGAS DE ALUMÍNIO Al-0,3%Fe E Al-4%Cu PROCESSADAS
POR EXTRUSÃO EM CANAL ANGULAR**

Diogo Pedrino Braga

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Vitor Luiz Sordi

Co-orientador: Dr. Carlos Alberto Della Rovere

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos-SP

2019

DEDICATÓRIA

Em memória de minha mãe, Jocimar Teresinha Pedrino Braga, que sempre me apoiou e incentivou.

VITAE

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos
(2015).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Diogo Pedrino Braga, realizada em 29/04/2019:

Prof. Dr. Vitor Luiz Sordi
UFSCar

Prof. Dr. José Eduardo Spinelli
UFSCar

Prof. Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho
UEPG

AGRADECIMENTOS

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

Aos Professores, Dr. Vitor Luiz Sordi e Dr. Carlos Alberto Della Rovere pelas orientações, ideias e suporte durante todo o projeto.

À professora Dra. Andrea Madeira Kliauga pela ajuda na caracterização das ligas e por todo conhecimento compartilhado.

Ao professor Dr. Maurizio Ferrante pelas ideias e esclarecimentos.

A todos os professores, técnicos e funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, em especial ao técnico José Luiz dos Santos por todo auxílio nos ensaios mecânicos.

Aos meus companheiros de laboratório pela amizade, apoio e incentivo em todas as etapas do projeto.

À CAPES pela bolsa de mestrado concedida.

RESUMO

O refino de grãos é um importante mecanismo de endurecimento de ligas metálicas, especialmente quando estes são reduzidos a escalas sub micrométricas. Um dos caminhos já consolidados para esse refino são as técnicas de deformação plástica severa (DPS), dentre as quais está o processamento por extrusão em canal angular (ECA). A relação entre o tamanho de grão e a resistência à corrosão de um material, no entanto, é um assunto ainda controverso. Esse trabalho tem como objetivo analisar a microestrutura, o comportamento mecânico e a resistência à corrosão sob tensão (CST) das ligas de alumínio AA1050 e Al-4%Cu com granulação ultrafina obtida por ECA. As mudanças microestruturais foram avaliadas por técnicas de microscopia óptica (MO), eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET) e as propriedades mecânicas por ensaios de tração e dureza. A resistência à CST foi avaliada por ensaios de tração em baixa taxa de deformação (BTD) e em carga constante (CC), em solução aquosa com 3,5% em peso de NaCl. Com o processamento até 8 passes de ECA houve drástica redução no tamanho médio dos grãos até valores abaixo de 1 μm e, no caso da liga Al-4%Cu, fragmentação e reorientação das partículas grosseiras de Cu, presentes na condição inicial. Os ensaios de tração e de dureza indicaram grande aumento na resistência mecânica dos materiais processados. Nos ensaios de tração em BTD, com tempos relativamente curtos de exposição ao meio, a CST foi detectada apenas na liga de Al-4%Cu. Nos ensaios em CC ocorreram fraturas abaixo do limite de escoamento em ambas ligas, indicando suscetibilidade a CST em longos tempo de exposição. Na liga AA1050 não foram observados efeitos significativos do processamento ECA na resposta aos ensaios de CST. Na liga Al-4%Cu verificou-se que a presença, assim como o tamanho e a distribuição, das partículas de segunda fase de Cu afeta sensivelmente a resistência à CST, sendo que esses fatores podem ser modificados, e eventualmente controlados, por meio do processamento ECA.

Palavras-chave: ligas de alumínio, deformação plástica severa - DPS, extrusão em canal angular - ECA, corrosão sob tensão – CST.

ABSTRACT

Grain refinement is an important hardening mechanism in metallic alloys, notably when the grain size reaches the submicrometer scale. For this purpose, several techniques of Severe Plastic Deformation (SPD) have been employed, among which is the Equal-channel Angular Pressing (ECAP). However, the relation between grain size and corrosion resistance remains a controversial subject for most metallic materials. The aim of the present work is to evaluate the microstructure, the mechanical strength and the stress corrosion cracking (SCC) resistance of two ultrafine grained aluminum alloys, AA1050 and Al-4%Cu, severely deformed by ECAP. Microstructure was analyzed by optical microscopy (OM), scanning (SEM) and transmission (TEM) electron microscopy, while the mechanical strength was evaluated through conventional hardness and tensile tests. Constant load and slow strain rate (SSR) tensile tests were carried out in an aqueous solution containing 3.5wt% of NaCl, in order to evaluate the SCC resistance of the alloys. After ECAP, OM and MEV revealed a significant grain size reduction in both alloys, with a fragmentation and redistribution of coarse second phase particles in the case of Al-4%Cu alloy. Hardness and tensile tests indicated a remarkable increase in the mechanical strength of the processed materials. In SSR tensile tests, with a relatively short time of exposure to the NaCl environment, CST was detected only in the Al-4% Cu alloy. In constant load tests, fractures occurred at stress levels lower than the yield stress, indicating CST susceptibility for long exposure times, in both alloys. In the absence of Cu particles (AA1050), no significant effects of ECAP processing were observed on the response to CST tests. In the case of Al-4% Cu alloy, it was found that the presence, as well as size and distribution, of the second phase particles affects the CST resistance, and that these factors can be modified, and possibly controlled, by means of ECAP processing.

Keywords: aluminum alloys, severe plastic deformation SPD, equal channel angular extrusion – ECAP, stress corrosion cracking – SCC.

PUBLICAÇÕES

- BRAGA, D. P.; ROVERE, C. A. D.; KLIAUGA, A. M.; SORDI, V. L. Resistência Mecânica E Corrosão Sob Tensão Em Liga De Alumínio Com Granulação Ultrafina Obtida Por Deformação Plástica Severa. Em: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais (CBECiMat), 2018, Foz do Iguaçu. Anais: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2018.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pag.
FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xxvii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Alumínio: Ligas e Propriedades.....	5
2.1.1 Liga AA1050	9
2.1.2 Liga Al-4%Cu.....	9
2.2 Deformação Plástica Severa	10
2.2.1 Processo de Extrusão em Canal Angular (ECA)	12
2.3 Processos de Corrosão em Ligas de Alumínio.....	17
2.3.1 Corrosão Sob Tensão em Ligas de Alumínio	24
2.3.1.1 Dissolução Anódica	29
2.3.1.2 Fragilização por Hidrogênio	31
2.3.1.3 Ruptura do Filme Passivo.....	31
2.3.2 Influência do Tamanho de Grão no Processo Corrosivo	32
3 MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1 Materiais	42
3.1.1 Liga AA1050	42
3.1.2 Liga Al-4%Cu	42
3.2 Processamento ECA	43
3.3 Caracterização Mecânica	47
3.3.1 Ensaios de Dureza.....	47

3.3.2 Ensaio de tração convencional.....	48
3.4 Caracterização Microestrutural	50
3.4.1 Microscopia Óptica.....	50
3.4.2 Microscopia Eletrônica	50
3.4.3 Difração de Raios X (DRX)	51
3.5 Corrosão Sob Tensão (CST)	52
3.5.1 Ensaio de CST em Baixa Taxa de Deformação	54
3.5.2 Ensaio de CST com Carga Constante.....	55
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
4.1 AA1050	57
4.1.1 Caracterização Mecânica	57
4.1.1.1 Ensaio de Dureza	57
4.1.1.2 Ensaio de tração convencional.....	58
4.1.2 Caracterização Microestrutural	70
4.1.3 Ensaio de Corrosão Sob Tensão (CST).....	73
4.1.3.1 Ensaio de CST em Baixa Taxa de Deformação	74
4.1.1.2 Ensaio de CST com Carga Constante.....	77
4.1.1.3 Análises de fratura	80
4.2 Al-4%Cu.....	90
4.2.1 Caracterização Mecânica	90
4.2.1.1 Ensaio de Dureza	90
4.2.1.2 Ensaio de tração convencional.....	92
4.2.2 Caracterização Microestrutural	102
4.2.2.1 Microscopia óptica.....	102
4.2.2.2 Microscopia Eletrônica	104
4.2.2.3 Difração de Raios X	114
4.2.3 Ensaio de Corrosão Sob Tensão (CST).....	119
4.2.3.1 Ensaio de CST em Baixa Taxa de Deformação	120
4.2.3.2 Ensaio de CST com Carga Constante.....	123
4.2.3.3 Análises de fratura	125
5 CONCLUSÕES	139
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	141

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....143

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2-1: Classificação da Aluminium Association - AA para ligas de alumínio trabalháveis e para fundição [1, 3, 6].	7
Tabela 2-2: Influência dos elementos de liga nas propriedades do alumínio [4].	8
Tabela 2-3: Composição química nominal da liga AA 1050 [3].	9
Tabela 2-4: Avaliação relativa da resistência à corrosão para ligas de alumínio forjado das séries 1xxx, 2xxx e 7xxx [29].	21
Tabela 2-5: Avaliação relativa da resistência à CST para ligas de alumínio forjado das séries 1xxx, 2xxx e 7xxx [29].	26
Tabela 3-1: Composição química da liga AA1050.	42
Tabela 3-2: Composição química da liga Al-4%Cu.	43
Tabela 4-1: Propriedades mecânicas nominais em tração da liga AA1050 processada até 8 passes ECA. $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, CP sem entalhe.	61
Tabela 4-2: Valores do parâmetro de encruamento (n) e resistência (k) para liga AA1050 nas condições 0x e após 1(1x), 4(4x) e 8(8x) passes de ECA.	64
Tabela 4-3: Valores do parâmetro de recuperação dinâmica para liga AA1050 nas condições 0x e após 1(1x), 4(4x) e 8(8x) passes de ECA.	68
Tabela 4-4: Propriedades mecânicas nominais em tração da liga AA1050 para ensaios em BTD (CP com entalhe e $\dot{\epsilon} = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) para amostras nas condições 0x e após 8 passes de ECA (8x). Ensaios ao ar e em meio aquoso com 3,5% em peso.	75

Tabela 4-5: Propriedades mecânicas nominais da liga Al-4%Cu nas condições 0x e após 1(1x), 4(4x) e 8(8x) passes de ECA. Taxa de deformação 10^{-3} s^{-1} . . 95

Tabela 4-6: Valores do parâmetro de encruamento (n) e resistência (k) do modelo de Hollomon ($\sigma=k\epsilon^n$) para liga Al-4%Cu processada por ECA. 98

Tabela 4-7: Valores do parâmetro de recuperação dinâmica para liga Al-4%Cu nas condições 0x e após 1(1x), 4(4x) e 8(8x) passes de ECA. 100

Tabela 4-8: Valores de fração em área e área média da segunda fase de Al-Cu para liga Al-4%Cu..... 105

Tabela 4-9: Valores de densidade de discordâncias e tamanho médio de cristalito obtidos através do método de Williamson-Hall modificado para liga Al-4%Cu nas condições 1x, 4x, 8x e 4x recozido (4xR). 118

Tabela 4-10: Propriedades mecânicas da liga Al-4%Cu para ensaios em BTB (10^{-6} s^{-1}) para amostras nas condições 0x e após 8 passes de ECA (8x). Ensaios ao ar e em meio aquoso com 3,5% em peso. 121

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2-1: Evolução da capacidade mundial de produção de alumínio (em toneladas) de 1973 a 2016 [2].....	5
Figura 2-2: (a) Esquema desenvolvido por simulação computacional de uma matriz ECA [16]; (b) Representação esquemática do canal interno de uma matriz com suas variáveis geométricas, onde Φ é o ângulo entre os canais e ψ o ângulo externo (ângulo de curvatura) [17].	12
Figura 2-3: Influência do ângulo ψ no grau de deformação nas regiões de cisalhamento para: a) $\psi = 0^\circ$, b) $\psi = 45^\circ$ e c) $\psi = 120^\circ$ [20].....	13
Figura 2-4: Representação esquemática das quatro principais rotas de processamento para ECA [15].	14
Figura 2-5: EBSD da microestrutura da seção transversal de uma amostra de liga AA1050 processada via ECA após 8 passes: (a) via rota Bc; (b) via rota C [21].	15
Figura 2-6: Influência do processo ECA nas propriedades mecânicas para a liga de alumínio AA1050: (a) Dureza Vickers, (b) Curvas tensão-deformação [27].	16
Figura 2-7: Vista esquemática das camadas de óxido e do fenômeno de adsorção para um filme passivo em uma liga de alumínio [4].....	18
Figura 2-8: Diagrama de Pourbaix para alumínio, mostrando as regiões de corrosão, imunidade e passivação a 25°C [31].	19
Figura 2-9: Esquema do mecanismo de corrosão por pites em ligas de alumínio [33].	22
Figura 2-10: Imagem ilustrativa da ocorrência de corrosão intergranular na seção transversal de uma liga Al-Mg [33].	23

Figura 2-11: Fatores necessários para ocorrência de CST em uma liga.....	24
Figura 2-12: Representação esquemática das teorias existentes para ocorrência de CST para ligas de alumínio: (a) Dissolução anódica, (b) Fragilização por hidrogênio, (c) Ruptura do filme passivo [37].	28
Figura 2-13: Os três estágios da propagação de uma trinca devido a CST [34].	29
Figura 2-14: Esquema do mecanismo dissolução/escorregamento para CST envolvendo a ruptura do filme passivo na ponta da trinca, deslizamento localizado e repassivação [35].....	30
Figura 2-15: Esquema do mecanismo de ruptura do filme passivo para CST [35].	32
Figura 2-16: Parâmetros de corrosão para uma liga de alumínio comercialmente pura em um eletrólito 0,1M de NaCl. Amostras como recebida (as cast) e processada por ECA. (a) Curva de polarização para um pH 4.4, (b) Densidade de corrente média em diferentes valores de pH [46].	34
Figura 2-17: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da morfologia dos pites nas superfícies de uma liga de alumínio comercialmente pura após ensaio de imersão. (a) Amostra com granulação ultrafina; (b) Amostra como recebida [45].	35
Figura 2-18: Quebra dos precipitados de Al_2CuMg , em uma liga de alumínio AA2024 após processamento ECA. a) Seção longitudinal de uma amostra como recebida; b) Amostra após 4 passes no ECA (rota B _c) [49].	36
Figura 2-19: Curvas de polarização para uma liga de alumínio de alta pureza em meio com 3% em peso de NaCl a temperatura ambiente - eletrodo de calomelano saturado (SCE) . Comparação entre microestruturas refinada e grosseira. a) Amostra com grãos colunares; b) Amostras com grãos equiaxiais [51].	37

Figura 2-20: Curvas tensão-deformação para uma liga Al-Mg obtidas a baixa taxa de deformação. Comparação dos resultados ao ar e em solução de NaCl [54].	38
Figura 2-21: Tempo de duração dos ensaios de CST em baixa taxa de deformação – BTM (do inglês Slow Strain Rate Technique – SSRT) ao ar e em solução de 3,5% em peso de NaCl para uma liga de Al-Mg com grãos grosseiros – laminado à quente (BM), refinados – 1 passe FSP (FG) e ultra refinados – 2 passes FSP (UFG) [55].	39
Figura 3-1: Fluxograma esquemático da metodologia do projeto.	41
Figura 3-2: Desenho esquemático da retirada de amostras para processamento por ECA de chapas laminadas.	44
Figura 3-3: Matriz utilizada para processamento ECA de chapas.	44
Figura 3-4: Curvas de carga [kgf] deslocamento [mm] durante cada passe do processamento ECA para (a) liga AA1050 e (b) liga Al-4%Cu.	46
Figura 3-5: Identificação dos planos nas amostras após processamento por ECA [17].	47
Figura 3-6: Modelo esquemático utilizado para medição da microdureza Vickers nas amostras de AA1050.	48
Figura 3-7: Aspecto das amostras da liga Al-4%Cu nas condições não processada (0x) e após 1, 4 e 8 passes de ECA (1x, 4x e 8x). Dimensão inicial de 25x7x70mm ³	49
Figura 3-8: Esquema do corpo de prova utilizado para ensaios de tração.	49
Figura 3-9: Câmara desenvolvida para realização dos ensaios de CST.	52
Figura 3-10: Esquema do entalhe nos corpos de prova utilizados para ensaios de CST.	53

Figura 3-11: Sistema para ensaio de CST adaptado à máquina INSTRON modelo 5500R.....	54
Figura 3-12: Sistema para ensaio de CST adaptado à máquina de fluência....	55
Figura 4-1: Valores médios de dureza a cada passe de ECA para liga AA1050 – microdureza Vickers 100gF/15s.	58
Figura 4-2: Curvas representativas dos testes de tração (a) tensão-deformação plástica nominal; (b) tensão-deformação plástica verdadeira. Amostras da liga AA1050 processadas até 8 passes ECA. Taxa de deformação inicial 10^{-3} s^{-1} . 60	
Figura 4-3: Comparativo dos resultados obtidos nos ensaios de convencionais de tração (10^{-3} s^{-1}) para amostras da liga AA1050 (a) Limite de escoamento; (b) Limite de resistência a tração; (c) Deformação plástica total; (d) Deformação plástica uniforme.	61
Figura 4-4: Curvas log da tensão verdadeira (σ)-log da deformação verdadeira (ϵ) na região de deformação plástica uniforme em amostras da liga AA1050 para determinação dos parâmetros de encruamento (n) e de resistência (k) nas condições 0x e após 1(1x), 4(4x) e 8(8x) passes de ECA.....	64
Figura 4-5: Curvas da derivada da tensão verdadeira pela deformação verdadeira ($d\sigma/d\epsilon$) em função da tensão verdadeira (σ) na região de deformação plástica uniforme em amostras da liga AA1050 para determinação dos parâmetros de recuperação dinâmica (K) pelo método de K-M nas condições 0x e após 1(1x), 4(4x) e 8(8x) passes de ECA.....	67
Figura 4-6: Esquema das curvas taxa de endurecimento por deformação-tensão cisalhante, ilustrando os estágios de endurecimento para materiais policristalinos e monocristalinos [69].....	69
Figura 4-7: MO do plano Y das amostra da liga AA1050. (a) Amostra antes do processamento ECA (0x); (b) Após 1 passe ECA (1x); (c) Após 4 passes ECA	

(4x); (d) Após 8 passes ECA (8x). Imagens com luz polarizada e ataque eletrolítico de anodização com reagente de Barker. 71

Figura 4-8: Imagens obtidas por MEV das amostras da liga AA1050. (a) Amostra antes do processamento ECA (0x); (b) Após 8 passes ECA (8x) [27]. 73

Figura 4-9: Curvas nominais representativas tensão-deformação plástica para ensaios em BTM ($\dot{\epsilon} = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) em amostras da liga de AA1050 nas condições 0X e 8X. Ensaios ao ar e em meio aquoso com 3,5% em peso de NaCl. 74

Figura 4-10: Comparativo dos resultados obtidos nos ensaios de CST em BTM (10^{-6} s^{-1}) para amostras da liga AA1050 ensaiadas ao ar e em meio aquoso com 3,5% em peso de NaCl. (a) Limite de escoamento; (b) Limite de resistência a tração; (c) Deformação plástica total; (d) Deformação plástica uniforme; (e) Tempo até a fratura..... 76

Figura 4-11: Resultado dos ensaios de CST com carga constante em amostras da liga de AA1050 nas condições 0x e após 8x. 78

Figura 4-12: Aspecto do CP da liga AA1050 na condição 0x não fraturado em ensaio de CST com carga constante em meio salino após 480h de ensaio em 90% do limite de escoamento. 79

Figura 4-13: Análise em MEV da superfície de fratura de amostras de AA1050 na condição 0x: (a) após ensaio em BTM (10^{-6} s^{-1}) ao ar; (b) após ensaio em BTM (10^{-6} s^{-1}) em solução aquosa com 3,5% em peso de NaCl; (c) após ensaio com carga constante (90% σ_y /336h) em solução aquosa com 3,5% em peso de NaCl. 81

Figura 4-14: Análise em MEV da superfície de fratura de amostras de AA1050 na condição 8x: (a) após ensaio em BTM (10^{-6} s^{-1}) ao ar; (b) após ensaio em BTM (10^{-6} s^{-1}) em solução aquosa com 3,5% em peso de NaCl; (c) após ensaio com carga constante (90% σ_y /384h) em solução aquosa com 3,5% em peso de NaCl. 82

- Figura 4-15: MEV da superfície de fratura após ensaio em BTD (10^{-6} s^{-1}) ao ar para amostras de AA1050 nas condições (a) 0x e (b) 8x. 83
- Figura 4-16: Análise em MEV da superfície de fratura detalhada após ensaio em BTD (10^{-6} s^{-1}) em solução aquosa com 3,5% em peso de NaCl para amostras de AA1050 nas condição (a) 0x e (b) 8x. 84
- Figura 4-17: MEV da superfície de fratura após ensaio CC em solução aquosa com 3,5% em peso de NaCl para amostras de AA1050 na condição 0x. As setas em amarelo indicam áreas com fratura frágil e em vermelho áreas com fratura dúctil. Amostra fraturada após 336h a 90% σ_y 86
- Figura 4-18: MEV da superfície de fratura após ensaio CC em solução aquosa com 3,5% em peso de NaCl para amostras de AA1050 na condição 8x. As setas em amarelo indicam áreas com fratura frágil e em vermelho áreas com fratura dúctil. Amostra fraturada após 384h a 90% σ_y 87
- Figura 4-19: Valores médios de dureza a cada passe de ECA para liga Al-4%Cu – dureza Brinell (HBW 2,5/31,25). 91
- Figura 4-20: Valores médios de dureza a cada passe de ECA para as ligas AA1050 e Al-4%Cu nas condições 0x e 8x – dureza Vickers. 92
- Figura 4-21: Curvas representativas dos testes de tração (a) tensão-deformação plástica nominal; (b) tensão-deformação plástica verdadeira. Amostras da liga Al-4%Cu processadas até 8 passes ECA. Taxa de deformação inicial 10^{-3} s^{-1} 94
- Figura 4-22: Comparativo dos resultados obtidos nos ensaios de convencionais de tração (10^{-3} s^{-1}) para amostras da liga Al-4%Cu (a) Limite de escoamento; (b) Limite de resistência a tração; (c) Deformação plástica total; (d) Deformação plástica uniforme. 95

- Figura 4-23: Curvas representativas tensão-deformação plástica. Amostras das ligas AA1050 e Al-4%Cu nas condições 0x e 8x. Taxa de deformação inicial 10^{-3} s^{-1} 96
- Figura 4-24: Curvas log tensão verdadeira (σ)-log da deformação plástica verdadeira (ϵ) na região de deformação plástica uniforme em amostras da liga Al-4%Cu para determinação dos parâmetros de encruamento (n) e de resistência (k) nas condições 0x, 1X, 4X e 8X. 97
- Figura 4-25: Curvas log tensão verdadeira (σ)-log da deformação plástica verdadeira (ϵ) na região de deformação plástica uniforme em amostras das liga AA1050 e Al-4%Cu nas condições 0x e 8X. 99
- Figura 4-26: Curvas derivada da tensão verdadeira pela deformação verdadeira em função da tensão verdadeira na região de deformação plástica uniforme em amostras da liga Al-4%Cu para determinação dos parâmetros de recuperação dinâmica (K) pelo método de K-M nas condições 0x e após 1(1x), 4(4x) e 8(8x) passes de ECA. 100
- Figura 4-27: Curvas derivada da tensão verdadeira pela deformação verdadeira-tensão verdadeira na região de deformação plástica uniforme em amostras das ligas AA1050 e Al-4%Cu nas condições 0x e 8x..... 101
- Figura 4-28: MO do plano Y das amostra da liga Al-4%Cu. (a) Amostra antes do processamento ECA (0x); (b) Após 1 passe ECA (1x); (c) Após 4 passes ECA (4x); (d) Após 8 passes ECA (8x). Imagens com luz polarizada e ataque eletrolítico de anodização com reagente de Barker. 103
- Figura 4-29: Exemplo de regiões observadas por MEV para a determinação da fração em área e área média da segunda fase de Al-Cu em uma amostra da liga Al-4%Cu na condições 0x (a) e 8x (b)..... 105
- Figura 4-30: Imagem de MEV de uma região da liga Al-4%Cu na condição 0x e mapeamento por EDS dos elementos alumínio, cobre, ferro e silício..... 107

- Figura 4-31: Imagem de MEV de uma região da liga Al-4%Cu na condição 8x e mapeamento por EDS dos elementos alumínio, cobre, ferro e silício. 108
- Figura 4-32: Imagens de MET de precipitados no interior do grão da liga Al-4%Cu na condição 0x. (a) Em destaque vista transversal de precipitados no interior dos grãos.; (b) Aspecto em vista frontal de um precipitado no interior do grão; (c) Destaque em dark-field da vista frontal do precipitado..... 110
- Figura 4-33: Imagem de MET de precipitados no interior do grão da liga Al-4%Cu na condição 8x. Precipitados observados na direção transversal (destaque em vermelho) e frontal (destaque em amarelo)..... 111
- Figura 4-34: Mapeamentos por EBSD de uma amostra da liga Al-4%Cu na condição 0x (a) Mapa de orientação cristalográfica; (b) Destaque para os contornos de alto ângulo (vermelho) e baixo ângulo (branco)..... 112
- Figura 4-35: Mapeamentos por ASTAR de uma amostra da liga Al-4%Cu na condição 8x (a) Imagem em microscopia eletrônica de transmissão, em destaque região do mapeamento; (b) Mapa de orientação cristalográfica (c) Destaque para os contorno de alto ângulo (vermelho) e baixo ângulo (branco)..... 113
- Figura 4-36: Espectros de difração de raios X para liga Al-4%Cu após 1 (1x), 4 (4x) e 8 (8x) passes de ECA e recozida a 530°C por 3 horas após 4 passes de ECA (4xR). 115
- Figura 4-37: Curvas para o método de Williamson-Hall modificado. Parâmetros de $K^2C - \Delta K$ para liga Al-4%Cu nas condições 1x, 4x, 8x e 4x recozido (4xR). 118
- Figura 4-38: Curvas nominais representativas tensão-deformação plástica para ensaios em BTM ($\dot{\epsilon} = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) em amostras da liga de Al-4%Cu nas condições 0X e 8X. Ensaios ao ar e em meio aquoso com 3,5% em peso de NaCl. 120
- Figura 4-39: Comparativo dos resultados obtidos nos ensaios de CST em BTM (10^{-6} s^{-1}) para amostras da liga Al-4%Cu ensaiadas ao ar e em meio aquoso com 3,5% em peso de NaCl. (a) Limite de escoamento; (b) Limite de resistência

a tração; (c) Deformação plástica total; (d) Deformação plástica uniforme; (e) Tempo até a fratura..... 122

Figura 4-40: Resultado dos ensaios de CST com carga constante em amostras da liga de Al-4%Cu nas condições 0X e 8X..... 124

Figura 4-41: Aspecto do CP da liga Al-4%Cu na condição 0x fraturado em ensaio de CST com carga constante após 240h de ensaio em 70% do limite de escoamento..... 125

Figura 4-42: Análise em MO das secções transversal das superfícies de fratura em amostras de Al-4%Cu na condição 0x. (a) BTD (10^{-6} s^{-1}) ao ar; (b) BTD (10^{-6} s^{-1}) em solução aquosa com 3,5% em peso de NaCl; (c) Ensaio em CC com fratura após 144h em 80% do limite de escoamento. 126

Figura 4-43: Análise em MO das secções transversal das superfícies de fratura em amostras de Al-4%Cu na condição 8x. (a) BTD (10^{-6} s^{-1}) ao ar; (b) BTD (10^{-6} s^{-1}) em solução aquosa com 3,5% em peso de NaCl; (c) Ensaio em CC com fratura após 192h em 80% do limite de escoamento. 127

Figura 4-44: Análise em MEV da superfície de fratura de amostras de Al-4%Cu na condição 0x: (a) após ensaio em BTD (10^{-6} s^{-1}) ao ar; (b) após ensaio em BTD (10^{-6} s^{-1}) em solução aquosa com 3,5% em peso de NaCl; (c) após ensaio com carga constante em solução aquosa com 3,5% em peso de NaCl. 129

Figura 4-45: Análise em MEV da superfície de fratura de amostras de Al-4%Cu na condição 8x: (a) após ensaio em BTD (10^{-6} s^{-1}) ao ar; (b) após ensaio em BTD (10^{-6} s^{-1}) em solução aquosa com 3,5% em peso de NaCl; (c) após ensaio com carga constante em solução aquosa com 3,5% em peso de NaCl. 130

Figura 4-46: Análise em MEV da superfície de fratura detalhada após ensaio em BTD (10^{-6} s^{-1}) ao ar para amostras de Al-4%Cu nas condições (a) 0x e (b) 8x. 132

Figura 4-47: Análise em MEV da superfície de fratura detalhada após ensaio em BTD (10^{-6} s^{-1}) em meio aquoso com 3,5% em peso de NaCl em amostras de Al-4%Cu nas condições (a) 0x e (b) 8x. As setas apontam a presença de fissuras nas bordas do CP, próximas do entalhe..... 133

Figura 4-48: Análise em MEV da superfície de fratura detalhada após ensaio com carga constante em meio aquoso com 3,5% em peso de NaCl em amostras de Al-4%Cu nas condições (a) 0x e (b) 8x. As setas apontam a presença de fissuras nas bordas do CP, próximas do entalhe..... 135

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AA	<i>Aluminum Association</i>
ASR	Laminação Assimétrica (do inglês <i>Asymmetric Rolling</i>)
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BM	Metal Base (do inglês <i>Base Metal</i>)
BTD	Baixa Taxa de Deformação (ou do inglês SSR - <i>Slow Strain Rate</i>)
CBA	Companhia Brasileira de Alumínio
CC	Carga Constante
CCDM	Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais
CFC	Cúbica de Face Centrada
CP	Corpo de Prova
CST	Corrosão Sob-Tensão (ou do inglês SCC – <i>Stress Corrosion Cracking</i>)
DEMa	Departamento de Engenharia de Materiais
DPS	Deformação Plástica Severa
EBSD	Difração de Elétrons Retroespalhados (do inglês, <i>Electron Backscatter Diffraction</i>)

ECA	Extrusão em Canal Angular (ou do inglês ECAP - <i>Equal-Channel Angular Pressing</i>)
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva (do inglês, <i>Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy</i>)
FEG	Canhão de Emissão de Campo (do inglês <i>Field Emission Gun</i>)
FG	Grão Fino (do inglês <i>Fine Grain</i>)
FSP	Friction Stir Processing
HB	Dureza Brinell
HV	Dureza Vickers
HPT	Torção sob Alta Pressão (do inglês, <i>High-Pressure Torsion</i>)
K-M	Kocks-Mecking
LCE	Laboratório de Caracterização Estrutural
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MO	Microscopia Óptica
NACE	<i>National Association of Corrosion Engineers</i>
PC	Polycarbonato

SPD	Deformação Plástica Severa (do inglês <i>Severe Plastic Deformation</i>)
TRC	Lingotamento Contínuo (do inglês <i>Twin Roll Caster</i>)
UFG	Grão ultrafino (do inglês, <i>Ultra-fine Grain</i>)
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
(Zonas) GP	Zonas de Guinier-Preston
W-H	Williamson-Hall
Φ	Ângulo entre os canais em uma matriz de ECA
Ψ	Ângulo externo em uma matriz de ECA (ângulo de curvatura)
ε_{eq}	Deformação equivalente
N	Número de passes durante processamento ECA
E_{corr}	Potencial de corrosão
E_p	Potencial de pite
I_{corr}	Corrente de corrosão
λ	Comprimento de onda
θ	Ângulo de difração de Bragg
σ	Tensão

xxx

ϵ	Deformação
n	Parâmetro de encruamento de Hollomon
k	Parâmetro de resistência de Hollomon
τ	Tensão de escoamento
ρ	Densidade de discordâncias
α	Constante numérica da equação de Kocks-Mecking
G	Módulo de cisalhamento
b	Vetor de Burger
k_1	Constante de proporcionalidade entre a densidade de discordâncias e a taxa de endurecimento
k_2	Constante de proporcionalidade entre a densidade de discordâncias e a taxa de amolecimento
θ	Parâmetro de encruamento de Kocks-Mecking
K	Parâmetro de recuperação dinâmica de Kocks-Mecking
θ_0	Máximo parâmetro inicial de encruamento de Kocks-Mecking
β	Largura dos picos de difração de raios X

β_{ϵ}	Alargamento dos picos de difração de raios X devido à microdeformação
β_D	Alargamento dos picos de difração de raios X devido ao tamanho de grão
D'	Tamanho de cristalito
K	Fator adimensional de forma da equação de Scherrer
β	Largura em meia altura dos picos de difração de raios X
M	Constante relacionada às discordâncias da equação modificada de Williamson-Hall
C	Fator médio de contraste de discordâncias
O	Constante de ordem elevada relacionada com $(K^4 \cdot \bar{C}^2)$ na equação de Williamson-Hall modificada

1 INTRODUÇÃO

O alumínio é o metal não ferroso mais utilizado em todo mundo. Por combinar uma elevada resistência mecânica, baixa densidade e boa resistência à corrosão suas ligas possuem uma ampla aplicação, destacando-se nas indústrias aeronáutica e automobilística. Outro ponto positivo para o uso do alumínio é sua capacidade de combinar-se com diferentes elementos, podendo formar assim uma grande variedade de ligas, as quais associadas a tratamentos termomecânicos proporcionam uma vasta amplitude em suas propriedades mecânicas permitindo, por exemplo, sua resistência à tração variar entre 45MPa até 700MPa.

Dentre as ligas existentes a *Aluminum Association* (AA) denomina a classe AA1xxx como sendo alumínio comercialmente puro, com grau de pureza variando entre 99,00% e 99,99%, podendo conter em sua composição impurezas como ferro, silício, cobre, manganês e magnésio. Já as ligas Al-Cu são englobadas na classe AA2xxx, as quais são endurecíveis por precipitação, sendo subdivididas em ligas trabalháveis (2xxx) ou para fundição (2xx.x).

Mesmo apresentando em geral uma boa resistência mecânica a busca por melhoras nas propriedades das ligas de alumínio é uma constante na Ciência e Engenharia de Materiais. Um dos caminhos já consolidado para essa melhora é a diminuição de tamanho de grão e mais recentemente estudos vêm sendo desenvolvidos para obtenção de materiais com granulação ultrafina, isto é, na escala submicrométrica (abaixo de 1 μ m). Uma das maneiras de se obter esse refino de grão em metais e ligas é o processamento por Deformação Plástica Severa - DPS (ou do inglês *Severe Plastic Deformation* - SPD), dentre os quais está a Extrusão em Canal Angular – ECA (ou do inglês, *Equal-Channel Angular Pressing* - ECAP), que consiste em forçar a passagem de uma amostra previamente lubrificada por dois canais com secção transversal idêntica, os quais formam entre si um ângulo Φ , geralmente igual a 90° ou 120°, resultando assim em uma deformação equivalente resultante (ϵ_{eq}) que pode ser estimada em função dos parâmetros geométricos da matriz.

O processo ECA busca a imposição de elevados graus de deformação predominantemente cisalhante na passagem da amostra entre os planos de intersecção dos canais. Uma importante característica desse processo é que, devido aos canais apresentarem secções transversais idênticas, as dimensões finais das amostras processadas são semelhantes às iniciais, sendo possível atingir assim grandes deformações acumuladas executando vários passes sucessivos. É possível a aplicação da ECA em uma grande gama de ligas de diferentes materiais onde em geral se observa, após o processamento, uma melhora significativa na resistência mecânica devido à diminuição do tamanho de grão. Além das propriedades mecânicas, as modificações microestruturais proporcionadas pelo processo ECA podem afetar outras propriedades do material como, por exemplo, a resistência à corrosão.

Em geral o alumínio apresenta uma boa resistência à corrosão devido à formação de um filme de óxido protetor (filme passivo) na superfície do material. Em alguns casos, porém, esse filme pode se tornar termodinamicamente instável, deixando o material suscetível a alguns mecanismos de corrosão.

Dentre os tipos de corrosão mais comuns nas ligas de alumínio pode-se destacar a corrosão sob tensão - CST, que ocorre quando se combina um material suscetível a esse fenômeno e tensões trativas superiores a um valor limiar em um ambiente propício à corrosão. A CST em ligas de alumínio é um fenômeno muito importante a ser estudado já que, uma vez que ocorre de forma lenta e sem perda de massa, torna-se extremamente difícil de ser previsto, podendo provocar uma fratura frágil catastrófica em tensões bem abaixo do limite de escoamento do material. Historicamente a CST é responsável por vários acidentes em plantas industriais, principalmente em equipamentos como vasos de pressão, dutos e tubulações

O estudo da resistência à CST em materiais severamente deformados e com granulação ultrafina torna-se importante, já que o aumento na densidade de contornos de grão e a mudança na morfologia dos precipitados ocorridas durante o processamento (principalmente via ECA) podem afetar diretamente o comportamento da liga. A literatura atual sobre esse tema é escassa e não conclusiva no que diz respeito à resposta à corrosão ocasionada por essas

mudanças, com resultados ainda controversos mesmo dentro de uma mesma classe de ligas. É, portanto, oportuna a realização de uma análise cuidadosa do comportamento mecânico em meio assistido de ligas severamente deformadas tanto em materiais originalmente imunes ao fenômeno de CST, como no caso das ligas da classe AA1xxx, quanto em materiais classicamente suscetíveis a esse tipo de corrosão, como as ligas Al-Cu da classe AA2xxx.

Logo, o objetivo deste trabalho é avaliar a microestrutura, o comportamento mecânico e a resistência à corrosão sob tensão das ligas de alumínio AA1050 e Al-4%Cu com granulação ultrafina obtida por ECA.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Alumínio: Ligas e Propriedades

O alumínio é o metal não ferroso mais utilizado em todo o mundo, com um consumo crescente que, conforme pode ser observado na Figura 2-1, atinge atualmente valores de aproximadamente 30.000 toneladas por ano, sendo que desse total mais de 75%, denominado de alumínio primário, é extraído diretamente do minério enquanto o restante provém de processos de reciclagem [1, 2]. Apesar do alumínio ser o segundo metal mais abundante na crosta terrestre e de seus compostos já serem conhecidos desde a antiguidade suas ligas só começaram a ser produzidas em larga escala no final do século XIX com o desenvolvimento do processo Hall-Héroult e desde então vêm tendo uma aplicação cada vez maior, nos mais diversos ramos industriais [3].

Mais recentemente processos alternativos para eletrólise do alumínio foram desenvolvidos buscando, principalmente, uma maior eficiência energética durante a produção do metal. Dentre esses processos podem ser destacados o Processo Toth (1968) e o Processo Alcoa (1973) [1].

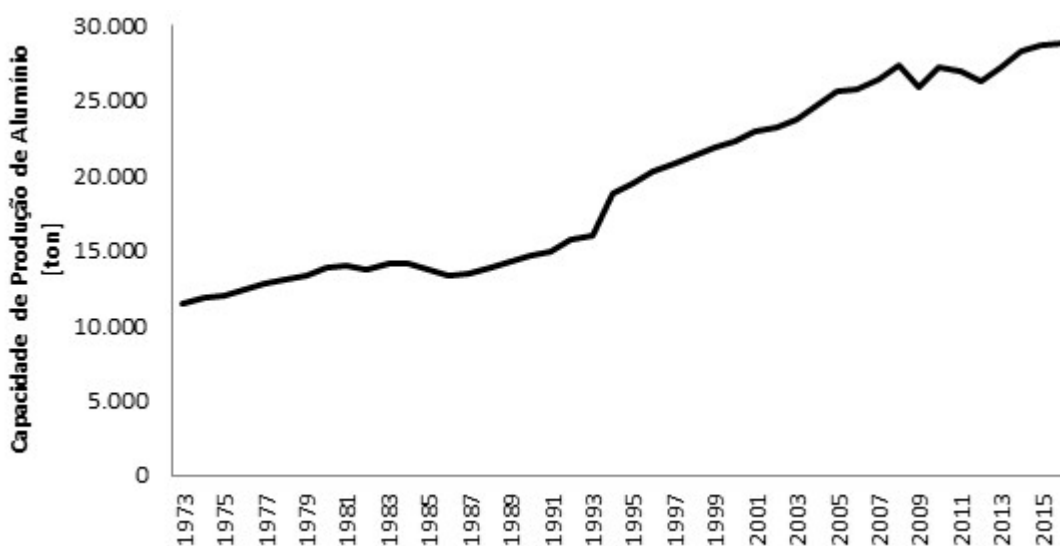


Figura 2-1: Evolução da capacidade mundial de produção de alumínio (em toneladas) de 1973 a 2016 [2].

Dentre suas principais características o alumínio se destaca pela sua baixa densidade ($2,7\text{g/cm}^3$), que é cerca de três vezes menor que a de outros metais amplamente utilizados como o aço ($7,83\text{g/cm}^3$) e o cobre ($8,93\text{g/cm}^3$) [3]. Além disso, apresenta uma boa resistência à corrosão na maioria dos ambientes, desde água (incluindo água salgada) até diversos sistemas químicos mais agressivos. Essas são características valiosas para aplicação desse metal e suas ligas, especialmente nas indústrias de transportes, aviação e construção civil [3, 4]. O alumínio pode também se combinar com diferentes elementos, formando uma grande variedade de ligas, as quais associadas a diferentes tipos de tratamentos termomecânicos proporcionam uma vasta amplitude em suas propriedades mecânicas, permitindo, por exemplo, sua resistência à tração variar de 45MPa para o alumínio puro até 700MPa em ligas termicamente tratáveis [1, 5].

As ligas de alumínio podem ser classificadas em dois grandes grupos: as ligas trabalháveis e as ligas para fundição. No primeiro grupo é possível obter por meio de processos de deformação plástica como laminação, extrusão e forjamento, produtos muito próximos a sua forma final; para as ligas do segundo grupo peças podem ser produzidas por meio de vazamento e solidificação em moldes [1, 3]. Para ambos os casos a *Aluminum Association* - AA criou uma classificação baseada nos principais elementos de liga presentes, conforme pode ser observado na Tabela 2-1. Para as ligas trabalháveis são utilizados quatro dígitos numéricos, enquanto as ligas de fundição são representadas por três dígitos e um valor decimal. Os valores numéricos estão relacionados com a composição química da liga, enquanto o decimal nas ligas de fundição é aplicado para identificar a composição dos lingotes [6].

Tabela 2-1: Classificação da *Aluminium Association* - AA para ligas de alumínio trabalháveis e para fundição [1, 3, 6].

Ligas trabalháveis		Ligas para fundição	
Série	Principais elementos	Série	Principais elementos
1xxx	>99% em peso de Al	1xx.x	>99% em peso de Al
2xxx	Al-Cu	2xx.x	Al-Cu
3xxx	Al-Mn	3xx.x	Al-Si-Mg, Al-Si,Cu, Al-Si-Mg-Cu
4xxx	Al-Si	4xx.x	Al-Si
5xxx	Al-Mg	5xx.x	Al-Mg
6xxx	Al-Mg-Si	6xx.x	Sem uso
7xxx	Al-Zn-Mg-(Cu)	7xx.x	Al-Zn-Mg-(Cu)
8xxx	Al-Sn/Al-Li	8xx.x	Al-Sn/Al-Li

A presença de elementos de liga no alumínio em geral melhora suas propriedades mecânicas, mas pode ter efeitos deletérios em outras propriedades como usinabilidade, condução térmica e na resistência à corrosão [4], como é possível observar na Tabela 2-2.

Tabela 2-2: Influência dos elementos de liga nas propriedades do alumínio [4].

Elemento	Influência
Cu	Permite endurecimento por envelhecimento
	Melhora as propriedades mecânicas
	Diminui a resistência à corrosão
	Diminui a condutividade elétrica
	Melhora a usinabilidade
	Melhora a resistência à fluência
	Dificulta a soldagem
	Favorece tratamentos de superfície
Mn	Permite endurecimento por deformação
	Melhora as propriedades mecânicas
	Melhora a resistência à corrosão
Mg	Permite endurecimento por deformação
	Melhora as propriedades mecânicas (depende da quantidade de Mg)
	Melhora a resistência à corrosão
	Permite a soldagem
	Favorece tratamentos de superfície
Si	Permite endurecimento por envelhecimento (para ligas com 0,3-0,6% de Mg)
	Melhora a fundibilidade (para um máximo de 13% de Si – composição eutética)
	Diminui a usinabilidade
	Permite a soldagem (para ligas sem Cu)
	Melhora a resistência à corrosão (para ligas sem Cu)
Si + Mg	Permite endurecimento por envelhecimento
	Melhora as propriedades mecânicas
	Melhora a resistência à corrosão
	Favorece tratamentos de superfície
Zn	Melhora as propriedades mecânicas (apresenta as melhores propriedades mecânicas dentre todas as ligas de alumínio)
	Permite a soldagem (para ligas sem Cu)
	Diminui a resistência à corrosão

2.1.1 Liga AA1050

As ligas da classe AA1xxx são consideradas como alumínio comercialmente puro, com grau de pureza podendo variar entre 99,00% e 99,99%, sendo esse grau indicado pelo segundo dígito de sua nomenclatura, assim, a liga AA 1050 corresponde a um alumínio com 99,50% de pureza [6].

A liga AA 1050 não possui elementos de liga, apenas impurezas que devem ser controladas durante a produção, como ferro (até 0,40%), silício (até 0,25%) e outros elementos como cobre, manganês e magnésio (até 0,05% cada), as quais não devem exceder um total de 0,50% [1], conforme pode ser observado na Tabela 2-3.

Em geral, devido à baixa solubilidade do ferro e do silício no alumínio em temperatura ambiente essas impurezas podem se precipitar na matriz na forma de intermetálicos do tipo $Al_{12}Fe_3Si_2$, Al_3Fe ou $Al_9Fe_2Si_2$ [7] sendo seu tamanho, morfologia e distribuição inerentes a rota de processamento empregada, podendo ocasionar efeitos deletérios as propriedades mecânicas quando distribuídos de forma grosseira ou concentrados no contorno de grão [3, 7].

Tabela 2-3: Composição química nominal da liga AA 1050 [3].

Liga	Composição, % em peso												
AA 1050	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ga	V	Ti	Outros elementos	Al, mínimo
	0,25	0,40	0,05	0,05	0,05	-	-	0,05	-	0,05	0,03	0,03	99,5

2.1.2 Liga Al-4%Cu

Ligas do sistema Al-Cu, classificadas pela *Aluminum Association* como as ligas da série 2xxx (trabalháveis) e 2xx.x (para fundição), são ligas de alumínio endurecíveis por precipitação que possuem ampla aplicação industrial, sendo muito utilizadas no ramo aeronáutico e para fundição [6].

A presença do cobre e de outros elementos de liga em teores superiores ao limite de solubilidade no alumínio resultam na formação de outras fases, as

quais alteram diretamente as propriedades mecânicas do material, sendo possível assim obter um significativo endurecimento da liga por meio de tratamentos térmicos de envelhecimento [1, 3, 7].

Em contrapartida, ligas endurecidas por precipitação podem apresentar algumas desvantagens quando comparadas com outros tipos de ligas de alumínio, como uma resistência à corrosão relativamente mais baixa e conformabilidade e soldabilidade limitadas [4].

O principal efeito endurecedor nas ligas do sistema Al-Cu se dá em conjunto pela formação de uma solução sólida supersaturada e pela precipitação de um binário destes elementos (Al_2Cu). A precipitação dessa segunda fase, fenômeno conhecido como envelhecimento, pode ocorrer em temperaturas e tempo controlados (envelhecimento artificial) ou mesmo em temperatura ambiente (envelhecimento natural) [7]. Esse fenômeno ocorre devido à formação das chamadas zonas de Guinier Preston (GP), que podem se formar de maneira natural em temperatura ambiente ou no início do processo de envelhecimento artificial, servindo de precursores para a formação de precipitados metaestáveis θ'' e θ , os quais são responsáveis pelo maior endurecimento dessas ligas [1, 7].

Em algumas ligas dessa classe podem ainda estar presentes outros elementos de liga, em especial o magnésio e o silício que, dependendo do teor, acabam por resultar em outros tipos de precipitados como o Al_2CuMg e o $\text{Al}_4\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_7$. Sendo assim, nesse trabalho utilizou-se uma liga Al-4%Cu buscando reduzir a complexidade dos precipitados e direcionar a análise ao efeito daqueles do tipo Al_2Cu na resistência à CST.

2.2 Deformação Plástica Severa

Desde os trabalhos de Hall e Petch na década de 1950 pesquisas sobre materiais com granulação ultrafina vêm se destacando no cenário da Ciência e Engenharia de Materiais. Isso porque sabe-se que a diminuição do tamanho de grão tende a aumentar a resistência mecânica do material, além de proporcionar

um potencial para que se possa desenvolver o fenômeno de superplasticidade em temperaturas moderadas combinadas com alta taxa de deformação [8].

São considerados materiais de granulação ultrafina (ou do inglês *ultrafine grained materials* – UGF), materiais policristalinos que possuem tamanho médio de grão submicrométricos, ou seja, grãos menores que 1 μ m, podendo em alguns casos atingir até escalas nanométricas, com tamanhos de até 10nm [8, 9].

Um dos principais grupos de processamento que permite a obtenção de grãos submicrométricos é a deformação plástica severa - DPS (ou do inglês *severe plastic deformation* - SPD). Nesse tipo de processamento é possível atingir elevados graus de deformação em baixas temperaturas (temperatura ambiente ou até aproximadamente 40% da temperatura de fusão), proporcionando assim uma diminuição excepcional do tamanho de grãos [10, 11].

Para que um processo seja considerado de deformação plástica severa é necessário que se atenda três requisitos: sejam obtidas estruturas com grãos submicrométricos que apresentem contorno de alto ângulo; a microestrutura formada seja uniforme; o produto final não apresente danos mecânicos ou fissuras inerentes ao processo [8].

Dentro do grupo de processamento que atingem essas especificações existem duas principais rotas: a *bottom-up*, em que o material é constituído já a partir de partículas nanométricas; e a *top-down*, onde o tamanho de grão é reduzido gradativamente até se atingir a escala desejada [12]. Atualmente a rota *top-down* é a mais difundida, destacando-se os processos de extrusão em canal angular – ECA (ou do inglês *equal-channel angular pressing* – ECAP), torção sob alta pressão (ou do inglês *high pressure torsion* – HPT) e laminação assimétrica (do inglês *asymmetric rolling* – ASR) [8].

2.1.1 Processo de Extrusão em Canal Angular (ECA)

Como visto, a extrusão em canal angular – ECA é um dos principais processos de deformação plástica atualmente empregados e, dentre eles, um dos que apresenta maior perspectivas para aplicação industrial [8].

Essa técnica começou a ser desenvolvida no final da década de 1970 na extinta União Soviética por Segal et al. [13, 14] e consiste em forçar uma amostra previamente lubrificada por dois canais com secção transversal idêntica, os quais formam entre si um ângulo Φ que pode atingir valores entre 90° e 157° [15], como esquematizado na Figura 2-2, sendo mais comum matrizes com ângulos de 90° ou 120° .

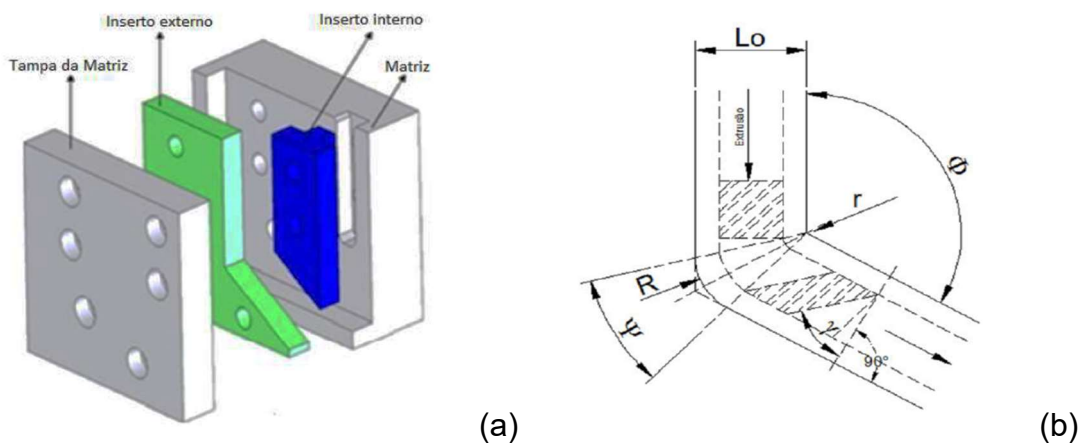


Figura 2-2: (a) Esquema desenvolvido por simulação computacional de uma matriz ECA [16]; (b) Representação esquemática do canal interno de uma matriz com suas variáveis geométricas, onde Φ é o ângulo entre os canais e ψ o ângulo externo (ângulo de curvatura) [17].

O processo ECA busca a imposição de elevados graus de deformação predominantemente cisalhante na passagem da amostra entre os planos de intersecção dos canais. A magnitude dessa deformação, desprezando-se os efeitos do atrito, pode ser aproximada pela Equação 2.1, desenvolvida por

Iwahashi et al. [18], que engloba o número de passes (N), o ângulo entre os canais (Φ) e o ângulo de curvatura (ψ).

$$\varepsilon_N = \frac{N}{\sqrt[2]{3}} \left[2 \cot \left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\psi}{2} \right) + \psi \operatorname{cosec} \left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\psi}{2} \right) \right] \quad (2.1)$$

A condição de maior severidade para o processo ECA se dá quando o ângulo de curvatura ψ é igual a 0° , já que nesse caso a solução da Equação 2.1 para valores hipotéticos de Φ são sempre maiores que para quando $\psi < 0^\circ$. Conforme aumenta-se o ângulo ψ um segundo plano de cisalhamento é criado, como pode ser observado na Figura 2-3, diminuindo assim a tensão necessária para deformação e tornando-a mais heterogênea [19, 20].

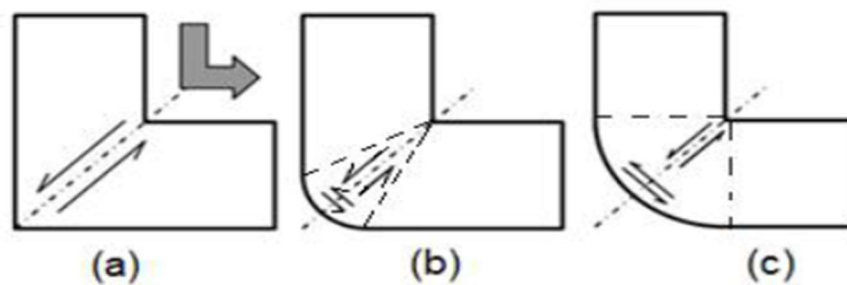


Figura 2-3: Influência do ângulo ψ no grau de deformação nas regiões de cisalhamento para: a) $\psi = 0^\circ$, b) $\psi = 45^\circ$ e c) $\psi = 120^\circ$ [20].

Uma importante característica desse processo é que, devido aos canais apresentarem secções transversais idênticas, as dimensões finais das amostras processadas são semelhantes às iniciais, sendo possível assim atingir grandes deformações acumuladas ao executar-se vários passes sucessivos [19]. Para tanto, é possível utilizar-se rotas distintas, que podem acarretar em microestruturas significativamente diferentes.

São definidas quatro principais rotas de processamento para a ECA, conforme indicado na Figura 2-4: na rota A a posição de entrada da amostra é a mesma em todos os passes; para rota B_A a amostra é girada 90° alternadamente em sentido horário e anti-horário; na B_C gira-se a amostra 90° no mesmo sentido após cada passe; já para rota C esse giro é de 180° [15, 19, 20].

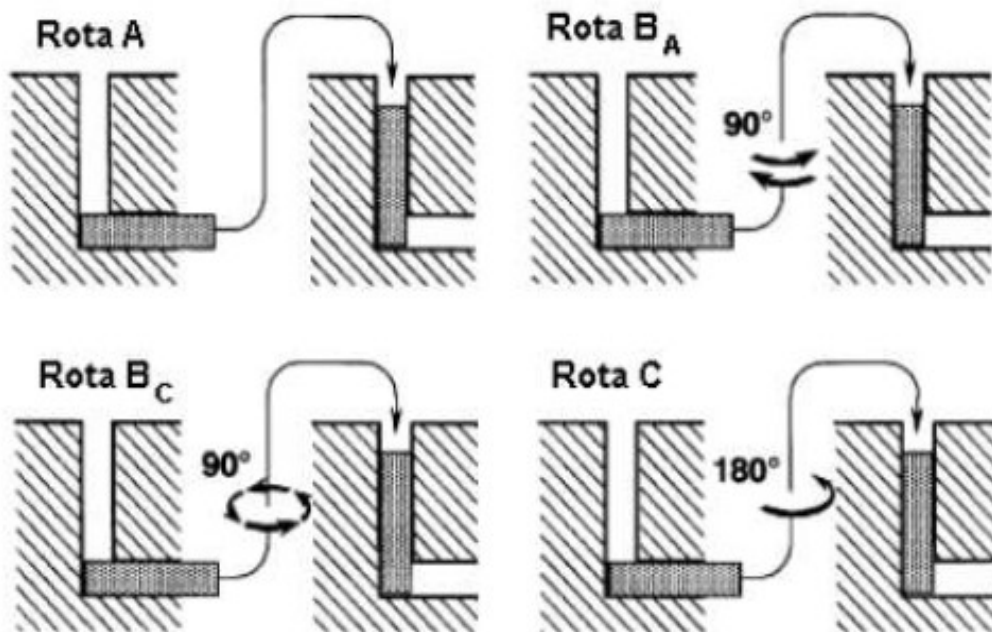


Figura 2-4: Representação esquemática das quatro principais rotas de processamento para ECA [15].

Para rota A é de se esperar a formação de uma microestrutura com orientação cristalográfica na direção dos dois planos de cisalhamento que são ativados durante o processamento (formando 90° entre si). Já para rotas B_A e B_C a tendência é de se obter uma microestrutura mais homogênea (com grãos equiaxiais), já que planos de cisalhamento em variadas direções agem após vários passes. Para rota C planos de deslizamento paralelos entre si são ativados, restaurando a deformação após múltiplos passes [10, 12, 14, 15]. A diferença da microestrutura resultante de diferentes rotas está exemplificada na Figura 2-5.

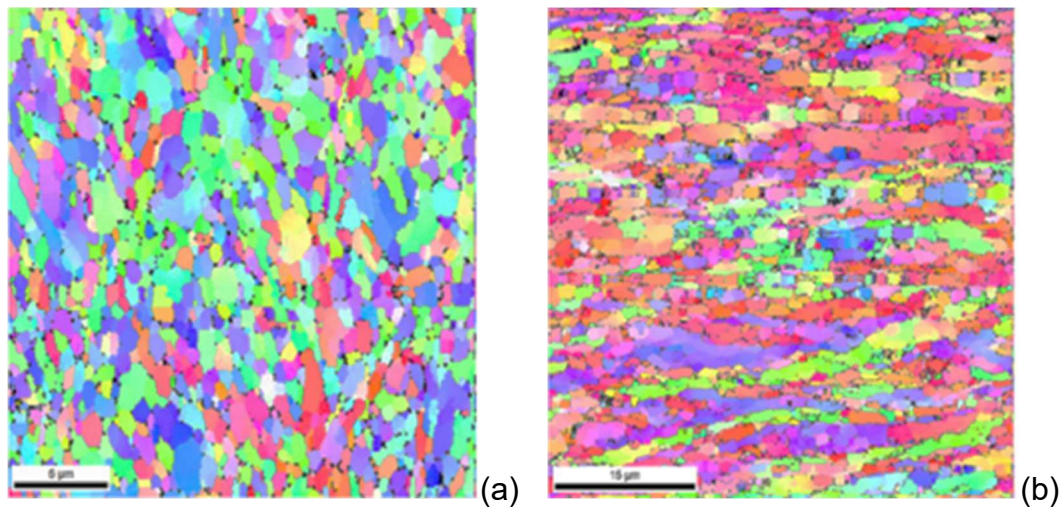


Figura 2-5: EBSD da microestrutura da seção transversal de uma amostra de liga AA1050 processada via ECA após 8 passes: (a) via rota Bc; (b) via rota C [21].

Além do número de passes e da rota de processamento outros fatores como a velocidade de deformação e a temperatura também podem afetar a microestrutura final da amostra após o processamento ECA. A velocidade de deformação pode variar em até 3 ordens de grandeza dependendo do material, mas em geral não apresenta influência tão significativa na microestrutura final quanto os outros parâmetros [22].

Já a influência da temperatura é muito mais percebida na microestrutura resultante: para temperaturas elevadas tende-se a observar um maior tamanho médio de grão após o processamento, bem como uma maior incidência de contornos de baixo ângulo se comparado ao processo em temperatura ambiente [23]. Para o processo ECA em temperaturas criogênicas a severidade da deformação é aumentada, já que os mecanismos de recuperação dinâmica são suprimidos, esperando-se assim obter uma microestrutura mais refinada [24, 25].

É possível a aplicação da ECA em uma grande gama de ligas de diferentes materiais onde em geral, após o processamento, observa-se devido à diminuição do tamanho de grão uma melhora na resistência mecânica e, conseqüentemente, uma diminuição da ductilidade [10, 12]. Para a liga AA1050, por exemplo, são relatados aumentos significativos na dureza, limite de

escoamento e limite de resistência à tração, que podem ser claramente observados já após o primeiro passe [24, 26, 27], como mostrado na Figura 2-6.

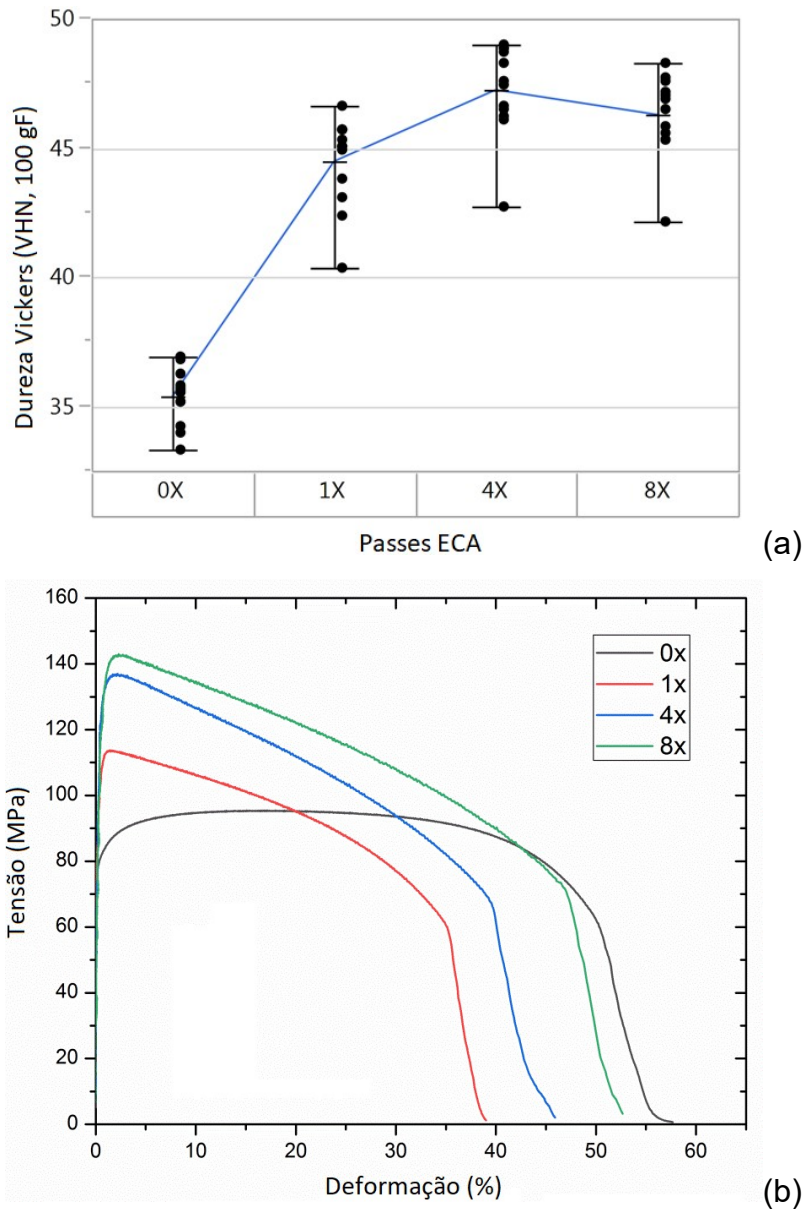


Figura 2-6: Influência do processo ECA nas propriedades mecânicas para a liga de alumínio AA1050: (a) Dureza Vickers, (b) Curvas tensão-deformação [27].

Para ligas endurecíveis por precipitação, trabalhos anteriores indicam que o processamento por ECA resulta em uma microestrutura deformada e com quebra de precipitados, os tornando pouco estáveis termicamente, assim

fenômenos de precipitação e recuperação podem ser acelerados nessas condições. Há indícios também de que tratamentos térmicos pós-deformação realizados na liga podem causar uma predominante recuperação estática da microestrutura, seguida por um endurecimento por precipitação [28].

Além das propriedades mecânicas, as modificações microestruturais proporcionadas pelo processo ECA podem afetar outras propriedades do material, tais como as propriedades ópticas, magnéticas e elétricas [15, 19], além da resistência à corrosão, a qual será discutida mais detalhadamente a seguir.

2.3 Processos de Corrosão em Ligas de Alumínio

O alumínio é, dentre os metais para uso estrutural, um dos mais termodinamicamente reativos, porém, diferente do esperado, este apresenta uma excelente resistência à corrosão nos mais diversos meios. Isso ocorre devido à formação de um filme de óxido protetor (filme passivo) constituído de alumina (Al_2O_3) que se forma de maneira natural em toda superfície do material e, se danificado, tem a capacidade de se regenerar quase que instantaneamente [4, 29].

Um filme passivo extremamente fino (a partir de 1nm de espessura) já é altamente eficaz para proteger a liga de alumínio de fenômenos de corrosão, porém normalmente esse filme protetor se apresenta na forma de duas camadas sobrepostas, conforme esquematizado na Figura 2-7, que podem atingir uma espessura total variando entre 4 e 10nm [4, 29].

A camada de óxido mais interna é compacta e amorfa e forma-se imediatamente após o contato do metal líquido com o ar (ou um meio oxidante), sendo que sua espessura está diretamente relacionada com a diferença de temperatura do metal líquido com o ambiente [29]. Essa camada possui propriedades dielétricas e sua formação independe da pressão parcial de oxigênio, sendo, portanto, a região que se regenera rapidamente quando o filme passivo é danificado [4].

A segunda camada, mais externa e que se forma sobre a camada compacta de óxido, é mais espessa e permeável, sendo formada geralmente por óxidos hidratados de alumínio. Por estar em contato com o meio externo essa camada pode interagir com o mesmo, adsorvendo umidade ou resíduos de processamento, como óleos ou outros lubrificantes [4]. Essa camada é de grande importância para o estudo dos fenômenos de corrosão, já que a maior parte da interpretação dos processos corrosivos no alumínio foram desenvolvidos baseando-se nas propriedades químicas dessa camada [29].

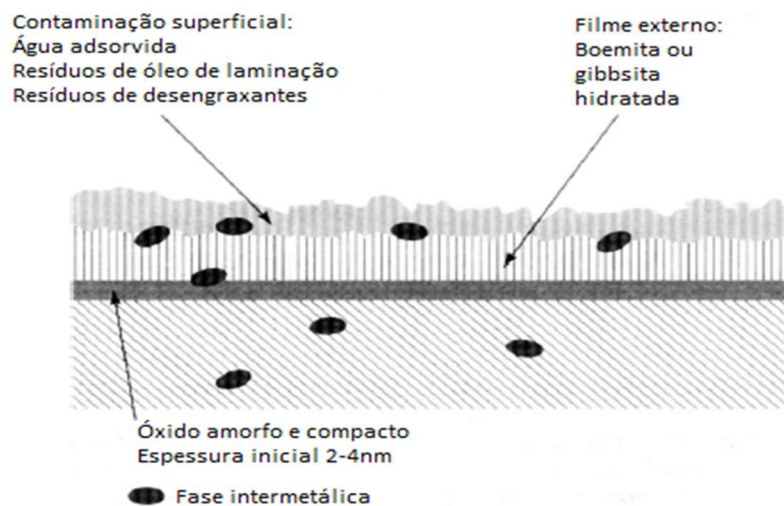


Figura 2-7: Vista esquemática das camadas de óxido e do fenômeno de adsorção para um filme passivo em uma liga de alumínio [4].

A resistência à corrosão do alumínio se dá, portanto, devido a um equilíbrio dinâmico entre forças opostas que tendem a quebrar ou formar o filme passivo protetor [29]. Logo, em alguns casos, quando o óxido superficial não é termodinamicamente estável, o alumínio poderá se tornar suscetível [4, 29, 30].

A estabilidade do óxido do filme passivo depende diretamente do pH, da temperatura do meio e do potencial de eletrodo, o que pode ser representado esquematicamente por meio de diagramas de Pourbaix (Figura 2-8), que relacionam o pH e o potencial de eletrodo do sistema eletroquímico atuante. Para o alumínio, em temperatura ambiente, a camada de óxido é termodinamicamente

estável em uma faixa de pH entre 4 e 8,5, sendo que esse intervalo pode variar em função da temperatura. Para meios com pH muito ácido existe a corrosão devido à formação de íons Al^{3+} , enquanto em meios fortemente alcalinos a corrosão ocorre devido a formação de íons aluminato (AlO_2^-) [30, 31].

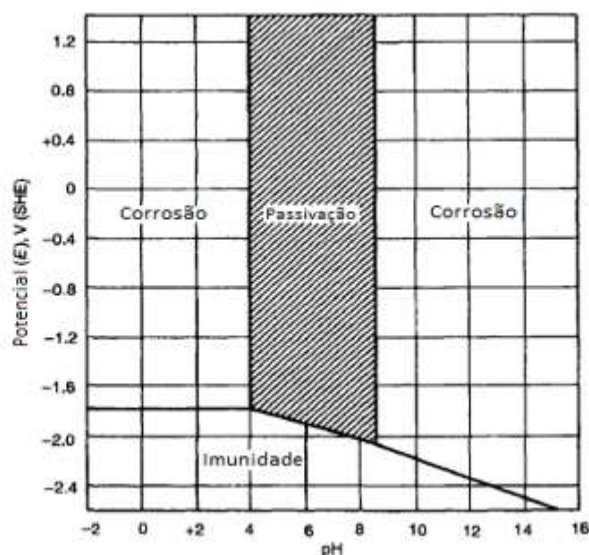


Figura 2-8: Diagrama de Pourbaix para alumínio, mostrando as regiões de corrosão, imunidade e passivação a 25°C [31].

A corrosão do alumínio, na maioria dos meios, está associada ao fluxo de corrente entre as regiões anódicas e catódicas, portanto a relação entre o potencial do alumínio e dos outros constituintes microestruturais da liga é muito importante. A composição, quantidade e distribuição de soluções sólidas ou segunda fase na liga afeta diretamente o potencial de corrosão (E_{corr}), já que podem ser formadas células galvânicas entre essas fases e a matriz [30]. A maioria das ligas comerciais de alumínio apresenta um ou mais elementos de liga adicionados à matriz, o que acaba por modificar o seu potencial eletroquímico, podendo tanto aumentá-lo quanto diminuí-lo, influenciando portanto sua resistência a corrosão [4, 30].

O cobre e o zinco são os elementos que mais modificam esse potencial, logo as ligas de alumínio contendo esses metais (respectivamente as séries 2xxx e 7xxx) são as que apresentam maior suscetibilidade à corrosão, enquanto as

ligas da série 1xxx, consideradas alumínio comercialmente puro, são aquelas mais resistentes aos processos corrosivos [4, 29] como pode ser observado na Tabela 2-4.

Tabela 2-4: Avaliação relativa da resistência à corrosão para ligas de alumínio forjado das séries 1xxx, 2xxx e 7xxx [29].

Liga	Tratamento Térmico	Resistencia à Corrosão^(a)
1060	Todos	A
1100	Todos	A
1350	Todos	A
2011	T2, T4, T451	D ^(b)
	T8	D
2014	0	
	T3, T4, T451	D ^(b)
	T6, T651, T6510, T6511	D
2017	T4, T451	D ^(b)
2018	T61	
2024	0	
	T4, T3, T351, T3510, T3511, T361	D ^(b)
	T6, T861, T81, T851, T8510, T8511	D
	T72	
2025	T6	D
2036	T4	C
2117	T4	C
2218	T61, T72	D
2219	0	
	T31, T351, T3510, T3511, T37	D ^(b)
	T81, T851, T8510, T8511, T87	D
2618	T61	D
7001	0	C ^(b)
7075	T6, T651, T652, T6510, T6511	C ^(b)
	T73, T7351	C
7178	T6, T651, T6510, T6511	C ^(b)

(a) Classificações relativas e em ordem decrescente de mérito, baseando-se na exposição da liga à solução de NaCl por pulverização ou imersão. As ligas com classificações A e B podem ser usadas em atmosferas industriais e marítimas sem proteção, já as ligas com classificações C, D e E geralmente devem ser protegidas.

(b) Em secções relativamente finas a avaliação pode ser E.

Para o alumínio, além da corrosão em meios ácidos e básicos, conforme indicado no diagrama de Pourbaix, outro tipo muito comum de corrosão, que se dá na região de passivação, é a corrosão por pites. Essa forma de corrosão localizada ocorre quando, devido a um rompimento localizado do filme passivo, se tem um ataque intenso em áreas muito pequenas (da ordem de mm^2), permanecendo o metal ao seu redor sem sofrer corrosão [32].

Os pites apresentam uma reação anódica típica, caracterizada como um processo auto-catalítico, isto é, o processo de corrosão dentro de um pite produz condições propícias para a continuação da atividade do mesmo. Essas condições, para o alumínio, se dão em ambientes contendo íons haleto, em especial cloretos, e são também favorecidas pela presença de fases intermetálicas que agem como sítios catódicos para reação, como é ilustrado na Figura 2-9. [29, 30, 32].

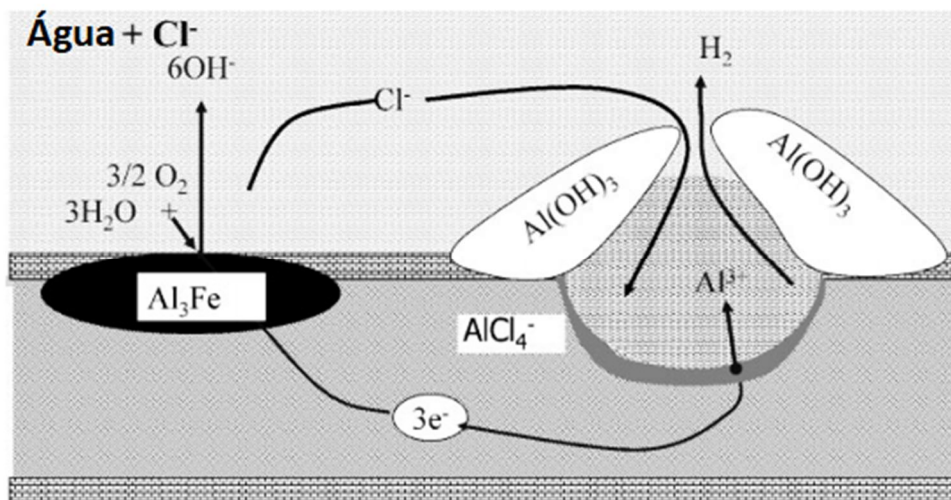


Figura 2-9: Esquema do mecanismo de corrosão por pites em ligas de alumínio [33].

Em regiões onde o potencial de eletrodo é muito mais ativo que o potencial de pite (E_p) a camada de óxido mantém sua integridade a polarização anódica é facilitada e a corrosão, portanto, se dá de maneira lenta e uniforme. Porém, logo acima de E_p a polarização anódica é mais difícil, a densidade de corrente aumenta drasticamente e o óxido se rompe em pontos enfraquecidos do filme

protetor não sendo possível sua regeneração, assim, os pites quase sempre tendem a nuclearem em heterogeneidades do material que, no caso do alumínio, estão associadas a fases intermetálicas ou precipitados [30, 31].

Outros tipos comuns de corrosão que podem ocorrer no alumínio são a corrosão intergranular e a CST. A corrosão intergranular, exemplificada na Figura 2-10, é uma forma de ataque localizado na superfície metálica na qual um caminho estreito ao longo dos contornos de grão é corroído. Ela se inicia sobre a superfície e ocorre devido a células de ação local, na vizinhança imediata de um contorno de grão. A força motriz para esse tipo de corrosão é a diferença de potencial de corrosão que se desenvolve entre o contorno de grão e o volume dos grãos adjacentes [32].

A corrosão intergranular é mais comumente relatada em ligas de alumínio tratadas termicamente, principalmente da classe 2xxx e 7xxx, já que está relacionada diretamente a regiões empobrecidas de soluto ou a precipitados anódicos depositados no contorno de grão. Como esse tipo de corrosão se limita aos contornos é muito difícil de ser detectada sem ajuda de microscopia. Apesar de se propagar mais rápido que a corrosão por pites, a corrosão intergranular atinge uma menor profundidade devido a limitação de oxigênio e dos íons que participam das reações [29, 32, 33].

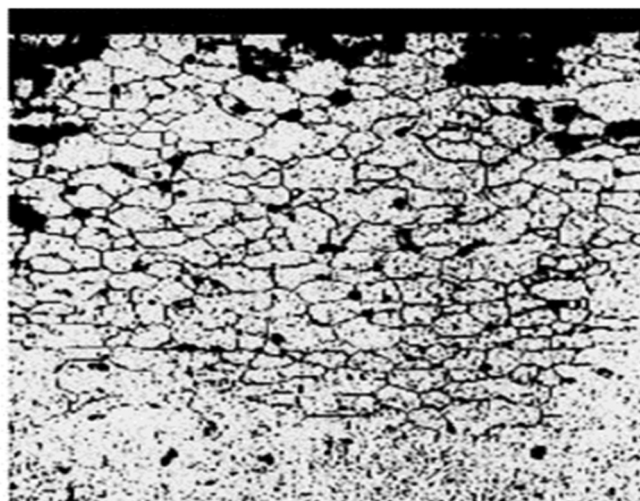


Figura 2-10: Imagem ilustrativa da ocorrência de corrosão intergranular na seção transversal de uma liga Al-Mg [33].

2.3.1 Corrosão Sob Tensão em Ligas de Alumínio

A CST é um processo de degradação que pode ocorrer em algumas ligas, geralmente em alumínio ou aços, e que se dá quando três fatores agem simultaneamente no material: os elementos da liga são suscetíveis à CST, as tensões de tração presentes são superiores a um valor limiar e o ambiente é propício a ocorrência de corrosão [34, 35], como ilustrado pela Figura 2-11.



Figura 2-11: Fatores necessários para ocorrência de CST em uma liga.

Esse tipo de corrosão é extremamente difícil de ser prevista, ocorrendo de forma lenta, sem perda de massa e podendo provocar uma fratura frágil e catastrófica em tensões bem abaixo do limite de escoamento do material. Historicamente a CST é responsável por vários acidentes em plantas industriais, principalmente em equipamentos como vasos de pressão, dutos e tubulações [36, 37].

A composição da liga tem um efeito determinante para o comportamento da CST, pois, além de afetar a formação do filme passivo os elementos de liga podem influenciar a morfologia dos contornos de grão e gerar tensões residuais. Assim, para as ligas de alumínio, são mais suscetíveis à CST aquelas que apresentam uma quantidade significativa de elementos de liga solúveis, principalmente cobre, magnésio, silício e zinco [34, 37]. Do mesmo modo como ocorre com a resistência geral à corrosão, as ligas da série 2xxx são aquelas que apresentam maior tendência a sofrer os efeitos da CST, enquanto ligas da

série 1xxx se mostram pouco suscetíveis a esse tipo de corrosão [29], como pode ser observado na Tabela 2-5.

Tabela 2-5: Avaliação relativa da resistência à CST para ligas de alumínio forjado das séries 1xxx, 2xxx e 7xxx [29].

Liga	Tratamento Térmico	Resistencia à CST ^(a)
1060	Todos	A
1100	Todos	A
1350	Todos	A
2011	T2, T4, T451	D
	T8	B
2014	0	
	T3, T4, T451	C
	T6, T651, T6510, T6511	C
2017	T4, T451	C
2018	T61	
2024	0	
	T4, T3, T351, T3510, T3511, T361	C
	T6, T861, T81, T851, T8510, T8511	B
	T72	
2025	T6	C
2036	T4	
2117	T4	A
2218	T61, T72	C
2219	0	
	T31, T351, T3510, T3511, T37	C
	T81, T851, T8510, T8511, T87	B
2618	T61	C
7001	0	C
7075	T6, T651, T652, T6510, T6511	C
	T73, T7351	B
7178	T6, T651, T6510, T6511	C

(a) As classificações de resistência a CST são baseadas em experiências em serviço e testes laboratoriais de espécimes imersos em solução de 3,5% em peso de NaCl. Para A não são relatados falhas em serviço ou laboratório; B não se têm relatos de falhas em serviço, apenas algumas falhas laboratoriais em amostras com pequena seção transversal; C relatam-se algumas falhas em serviço para tensões atuando na direção transversal à orientação dos grãos e a ocorrência de falhas em laboratório mesmo para amostra com grande seção transversal; D são relatadas falhas em serviço para tensões atuando tanto na direção transversal quanto longitudinal à orientação dos grãos.

A CST se propaga na maioria das vezes pelo contorno de grão (intergranular) e, assim como na corrosão por pites, ela ocorre nas ligas de alumínio geralmente em soluções aquosas com íons haletos, principalmente cloretos, porém, em casos específicos pode também acontecer em atmosferas úmidas ou mesmo em água destilada [34, 35]. Além disso, parâmetros como temperatura, pH, potencial eletroquímico e concentração de soluto e oxigênio em intervalos específicos também podem favorecer a ocorrência desse tipo de corrosão [37].

Para se ativar os mecanismos de CST um estímulo crítico de tensão deve estar presente, porém esse não necessariamente precisa se originar de forças externas aplicadas ao material. Tensões residuais provocadas por tratamentos térmicos ou trabalho a frio já podem ser suficientes para se induzir o início da CST [34, 36].

Existem atualmente três teorias (dentre das quais estão englobados mais uma infinidade de submodelos) que tentam explicar a ocorrência da CST em ligas de alumínio: a primeira teoria pressupõe que a trinca no material se propaga devido a uma corrosão preferencial ao longo dos contornos de grão (dissolução anódica); a segunda teoria postula que a presença de átomos de hidrogênio, de alguma forma, acabam por enfraquecer os contornos de grão, permitindo que ocorra a fissura (fragilização por hidrogênio); a terceira teoria atribui à propagação da trinca a ruptura do filme passivo, que ocorre geralmente ao longo dos contornos de grão [29, 30, 37]. Esses modelos estão representadas esquematicamente na Figura 2-12 e serão discutidas detalhadamente em seguida.

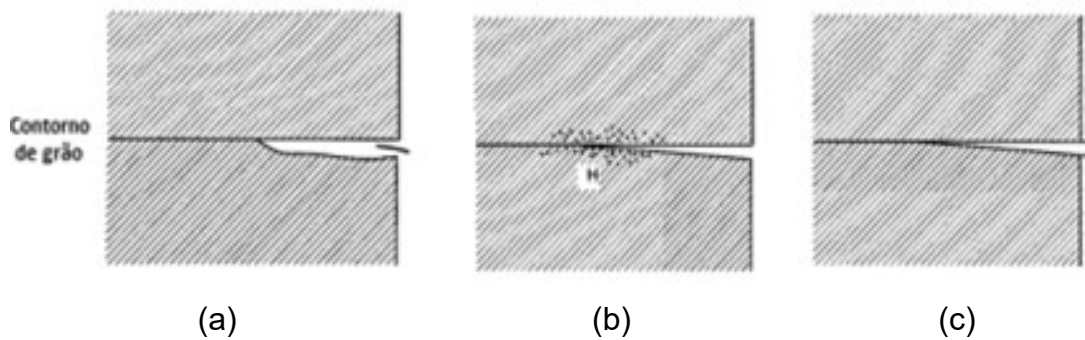


Figura 2-12: Representação esquemática das teorias existentes para ocorrência de CST para ligas de alumínio: (a) Dissolução anódica, (b) Fragilização por hidrogênio, (c) Ruptura do filme passivo [37].

A taxa de propagação das trincas durante a CST é muito baixa, entre 10^{-6} e 10^{-11} s^{-1} , no entanto, mesmo a esta baixa taxa é possível ocorrer uma falha mecânica catastrófica devido ao enfraquecimento das estruturas [4].

Durante a propagação das trincas três estágios podem ser distinguidos, conforme pode ser observado na Figura 2-13: o estágio I, conhecido como iniciação (ou ainda incubação), onde a tensão e o ambiente corrosivo interagem até que as condições locais em algum defeito pré-existente (trincas superficiais, poros ou pites, por exemplo) inicie a propagação de uma fissura; o estágio II, ou propagação, onde a taxa de propagação das trincas é independente da tensão aplicada e se mantém constante, sendo a magnitude dessa taxa dependente apenas de fatores como tipo de carregamento, potencial eletroquímico da solução e umidade relativa do ar; e o estágio 3, ou de ruptura, onde o material torna-se instável e ocorre a falha [4, 34].

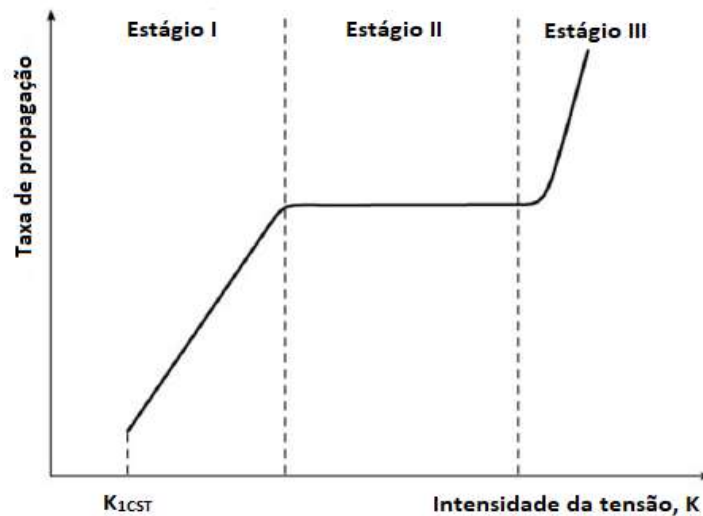


Figura 2-13: Os três estágios da propagação de uma trinca devido a CST [34].

Vários testes padronizados estão disponíveis para se avaliar a susceptibilidade das ligas de alumínio à CST. Em geral os corpos de prova são submetidos a esforços de tração ou flexão, dependendo do tipo de teste e a carga aplicada é normalmente igual a 70% do limite de escoamento do material, sendo possível realizar testes com cargas mais baixas (50% ou 25%), para se determinar os limites de tensão abaixo dos quais já passa a não se observar mais a ocorrência CST. Em laboratório os testes são feitos em soluções contendo 3,5% em peso de NaCl e tem duração máxima de 30-60 dias, dependendo da liga e das condições de carregamento [4, 35].

2.3.1.1 Dissolução Anódica

Os mecanismos de CST baseados em dissolução anódica estão limitados a regiões próximas à ponta de trincas e necessitam que átomos dessa região sejam removidos, preferencialmente em uma direção próxima a direção normal à tensão aplicada [38]. Essa dissolução pode ocorrer por meio de caminhos quimicamente ativo, como precipitados anódicos, e segregações ao longo dos contornos de grão ou então por caminhos gerados pela concentração de tensão

na ponta das trincas. Em ambos os casos ocorre a ruptura do filme passivo em uma região extremamente localizada, que pode ser causada por modificações na concentração de elementos de liga, tensões/deformações na ponta da trinca ou um gradiente de concentração do meio corrosivo ao longo da trinca [35].

O modelo de CST mais comum devido ao mecanismo de dissolução anódica é a dissolução/escorregamento, esquematizado na Figura 2-14, que envolve a ruptura do filme passivo em planos de deslizamento na ponta da trinca, a dissolução ao longo de contornos de grãos ou planos cristalográficos de baixo índice e posteriormente a repassivação. O rompimento do filme passivo nos planos de deslizamento tendem a aumentar a abertura na ponta da trinca, permitindo que os íons se difundam mais rapidamente, de modo que a dissolução não seja prejudicada pela formação de filmes salinos ou outros produtos de corrosão. Esse fenômeno pode não ocorrer quando a taxa de deformação na ponta da trinca for relativamente alta em comparação à taxa de repassivação [35, 38].

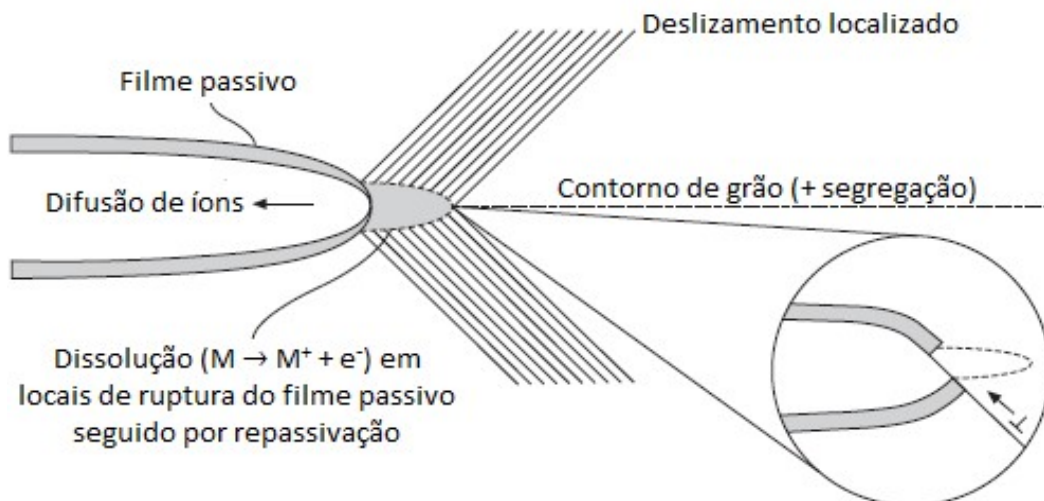


Figura 2-14: Esquema do mecanismo dissolução/escorregamento para CST envolvendo a ruptura do filme passivo na ponta da trinca, deslizamento localizado e repassivação [35].

2.3.1.2 *Fragilização por Hidrogênio*

A ocorrência de mecanismos de CST baseados nos efeitos do hidrogênio na deformação e na fratura são aceitas em vários tipos de materiais, desde aços de alta resistência até ligas de níquel, alumínio e magnésio. Para isso, porém, é necessário que hidrogênio seja gerado na ponta das trincas por meio de dissociação de moléculas de água ou de alguma outra reação eletroquímica [35].

As características de fratura provocada por CST e fragilização por hidrogênio são muitas vezes similares, assim, acredita-se que os mecanismos de CST baseados no hidrogênio sejam os mesmos que atuam na fragilização por hidrogênio, envolvendo a presença de hidrogênio adsorvido, dissolvido ou hidretos na ponta das trincas.

Os mecanismos baseados na presença de hidrogênio adsorvido geralmente envolvem o enfraquecimento das ligações interatômicas no substrato, levando a um deslocamento preferencial ou a um efeito de decoesão na ponta das trincas. Como o hidrogênio pode se difundir facilmente na maioria dos metais, essa adsorção pode ocorrer não só em trincas internas, mas também em defeitos internos, como vacâncias [39, 40].

Já os mecanismos para o hidrogênio dissolvido podem ser divididos em duas categorias: na primeira o hidrogênio dissolvido enfraquece as ligações interatômicas, facilitando a decoesão na ponta da trinca (semelhante ao que acontece para o hidrogênio adsorvido); já na segunda o hidrogênio dissolvido facilita a movimentação de discordâncias na zona plástica da ponta da trinca, promovendo o crescimento da mesma por um processo de escorregamento localizado/coalescência de vazios [39, 41].

2.3.1.3 *Ruptura do Filme Passivo*

O primeiro modelo de CST baseado na ruptura do filme passivo foi proposto por Newman em 1985 para materiais CFC [42]. Nele ocorre repetidamente, devido ao ambiente corrosivo, a formação de um filme frágil na

ponta das trincas, seguido por uma fratura rápida e frágil, a qual se estende para além da espessura do filme (10-1000x a espessura do filme) até que sua propagação seja interrompida por alguma barreira (Figura 2-15). Sendo assim, o crescimento da trinca é descontínuo e a fratura nesse tipo de falha geralmente apresenta marcas de estria.

Esse modelo supõe que a trinca se propaga em uma velocidade muito elevada (da ordem de centenas de metros por segundo) até encontrar uma barreira que impeça seu deslocamento, podendo ocorrer de forma intergranular ou transgranular [35, 42].

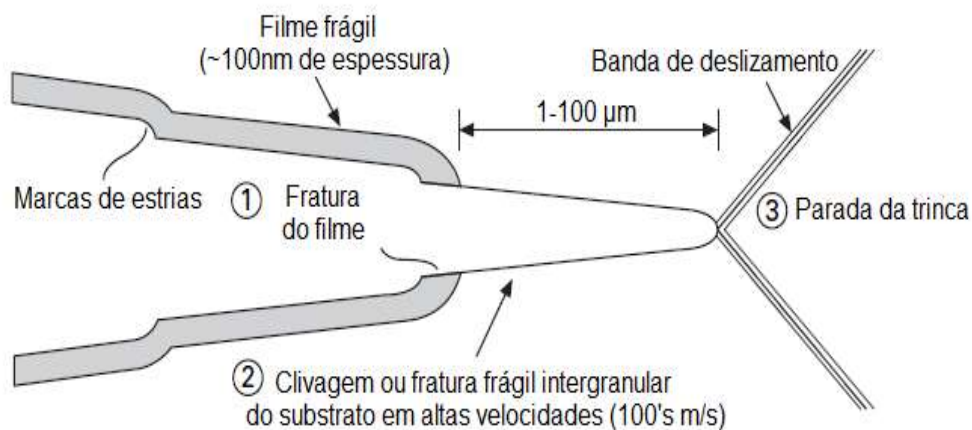


Figura 2-15: Esquema do mecanismo de ruptura do filme passivo para CST [35].

2.3.2 Influência do Tamanho de Grão no Processo Corrosivo

Conforme já visto, o refino de grão é um método bastante conhecido para se obter melhoras nas propriedades mecânicas dos materiais, porém, o processo inerente para obtenção desse refino acaba muitas vezes por alterar o volume e a superfície do material, levando a mudanças significativas na densidade de contornos de grão, podendo causar também texturização e o acúmulo de tensões residuais [43].

As mudanças que ocorrem durante o processamento têm um impacto direto no comportamento eletroquímico do material, afetando sua suscetibilidade à corrosão, fato que é corroborado por um grande número de estudos sobre o efeito de tamanho médio de grão nos processos corrosivos, abrangendo uma grande gama de materiais e ambientes. A literatura existente, porém, é muitas vezes contraditória no que diz respeito à resposta à corrosão ocasionada por essas mudanças, com resultados contraditórios mesmo dentro de uma mesma classe de liga [43, 44].

Em geral a literatura sugere uma diminuição na susceptibilidade à corrosão para as ligas de alumínio à medida que o tamanho de grão diminui [45-50]. No entanto, o comportamento oposto também é relatado em alguns trabalhos [51, 52].

Os estudos que sugerem melhora na resistência à corrosão afirmam que ligas de alumínio com grãos refinados podem apresentar uma maior resistência à corrosão por pites [45, 47, 50], diminuição na cinética das reações catódicas [46, 48, 53], melhores resultados em ensaios de perda de massa e até mesmo melhora na resistência à CST [43, 44].

Esses resultados são atribuídos a dois efeitos distintos provocados pela diminuição no tamanho de grão: primeiramente a capacidade de materiais com granulação ultrafina de se passivarem mais facilmente devido à maior densidade de contornos de grão [44, 45]; um segundo efeito é a separação física das partículas de segunda fase e intermetálicos abaixo de um tamanho crítico, que impede que essas partículas atuem como regiões catódicas, iniciando assim um ataque localizado [43, 44, 49].

Para ligas de alumínio comercialmente puras, ou seja, da classe 1xxx, estudos apontam para um enobrecimento do potencial de corrosão (E_{corr}), acompanhando por uma queda da densidade da corrente de corrosão (I_{corr}) em amostras com granulação ultrafina, evidenciando uma diminuição na suscetibilidade à corrosão nessas condições, como ilustrado na Figura 2-16 [45-47].

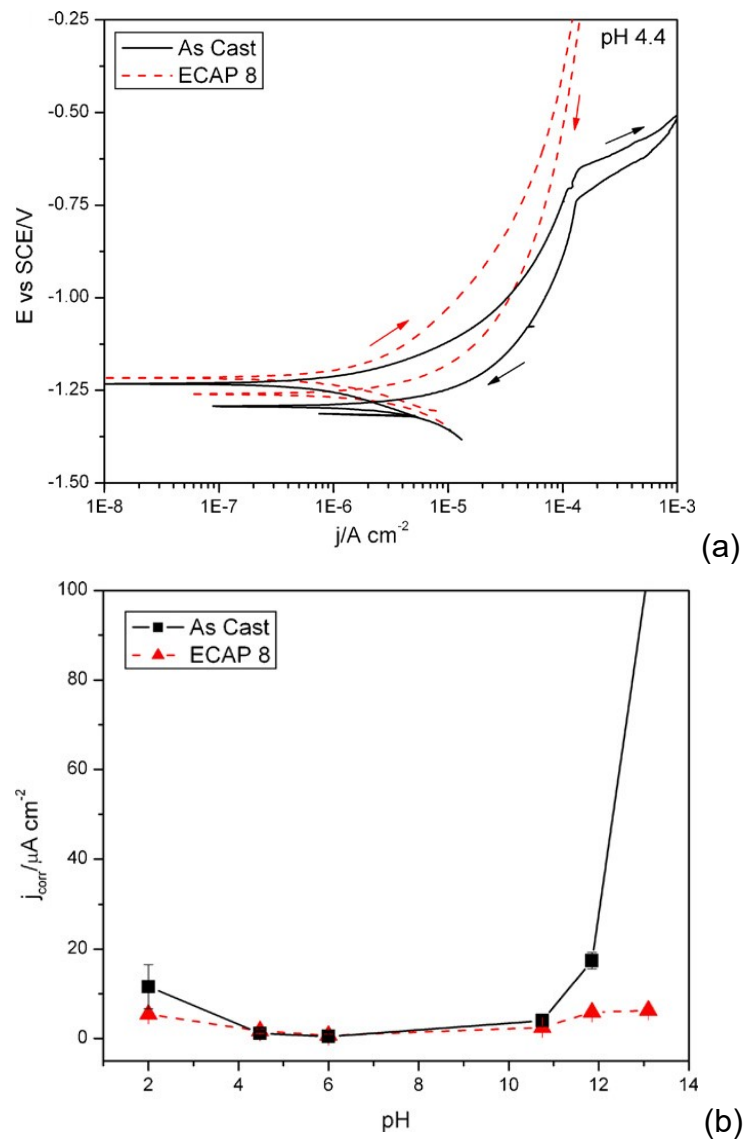


Figura 2-16: Parâmetros de corrosão para uma liga de alumínio comercialmente pura em um eletrólito 0,1M de NaCl. Amostras como recebida (as cast) e processada por ECA. (a) Curva de polarização para um pH 4.4, (b) Densidade de corrente média em diferentes valores de pH [46].

Nesse caso, a melhora na resistência à corrosão apontada por esses parâmetros se dá devido a uma ação em conjunto de uma maior quantidade de contorno de grãos e tensões residuais provocadas pelo processamento ECA, aumentando a reatividade da superfície e assim promovendo uma maior estabilidade da camada passiva formada pelos óxidos [46-48].

É observado ainda que para materiais com granulação ultrafina nessa classe de ligas pode ocorrer ainda uma diminuição na suscetibilidade à corrosão por pites, como pode ser visto na Figura 2-17. Nota-se um aumento do potencial de pites (E_{pite}), bem como uma diminuição na quantidade e tamanho dos pites presentes após ensaios de imersão em soluções agressivas de NaCl. Essas melhoras são atribuídas a uma maior estabilidade do filme passivo, conforme já descrito, e também a quebra de precipitados provocados pelo processamento ECA [45-47].

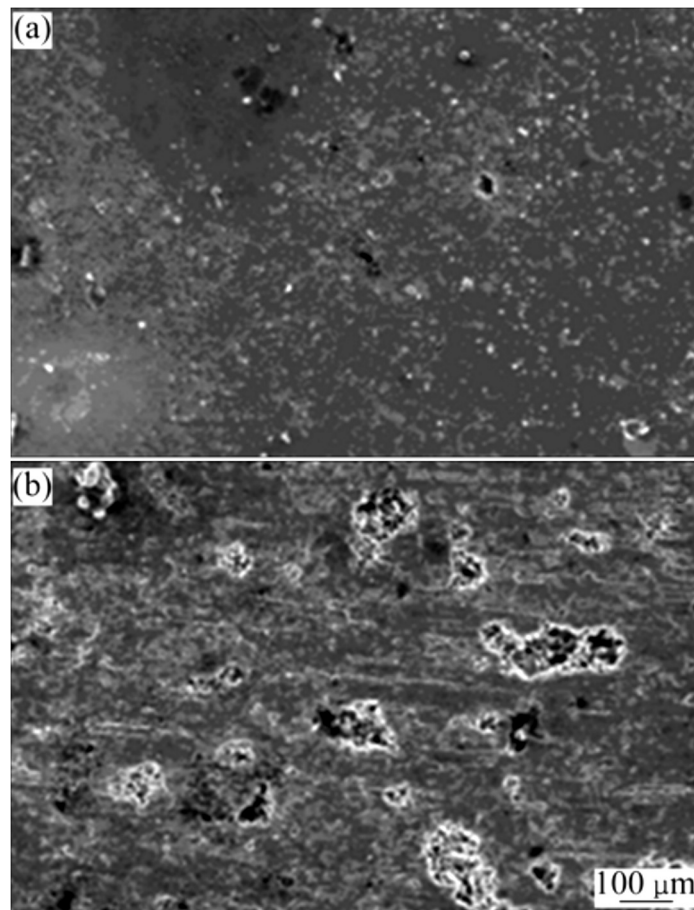


Figura 2-17: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da morfologia dos pites nas superfícies de uma liga de alumínio comercialmente pura após ensaio de imersão. (a) Amostra com granulação ultrafina; (b) Amostra como recebida [45].

Em outro trabalho esses resultados são corroborados por Quartiermeister [27], indicando uma melhoria na resistência à corrosão por pite por meio dos valores médios de E_{pite} obtidos em ensaio de polarização potenciodinâmica para a liga AA1050 processada por ECAP em comparação ao material não processado, destacando porém que esse aumento não ocorre de forma sequencial por passe de ECAP.

Para outras ligas de alumínio (séries 2xxx, 5xxx e 7xxx), os efeitos do tamanho de grão na resistência à corrosão em geral são semelhantes aos do alumínio comercialmente puro, destacando-se ainda mais nesses casos a melhora da resistência devido ao efeito da quebra de segundas-fase e precipitados durante o processamento de deformação plástica severa [48, 49], como mostrado na Figura 2-18.

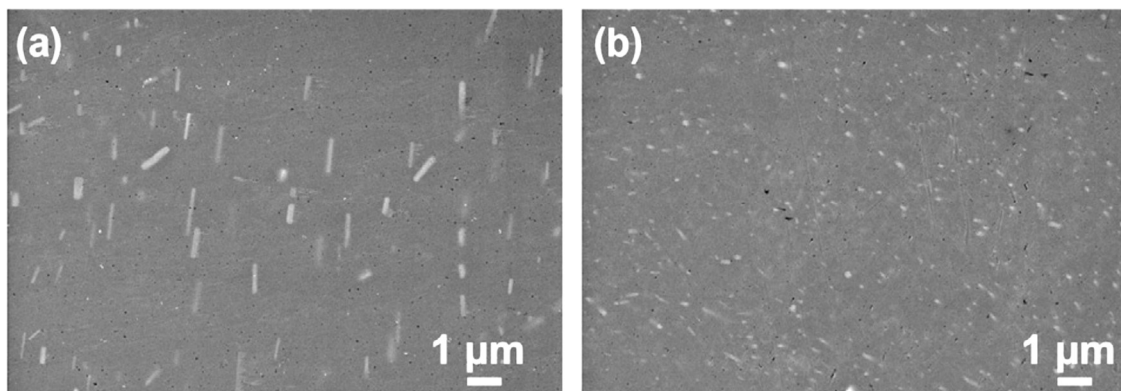
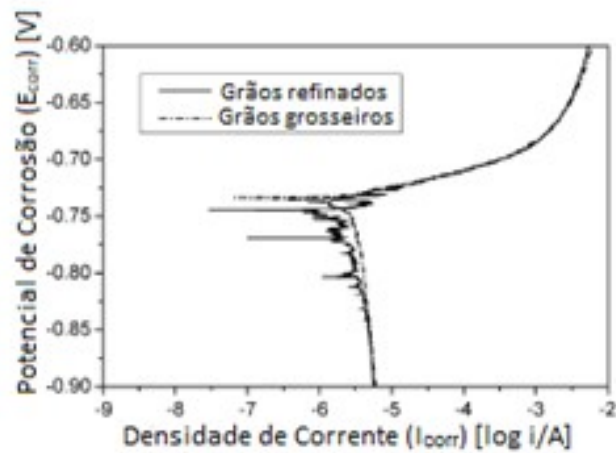
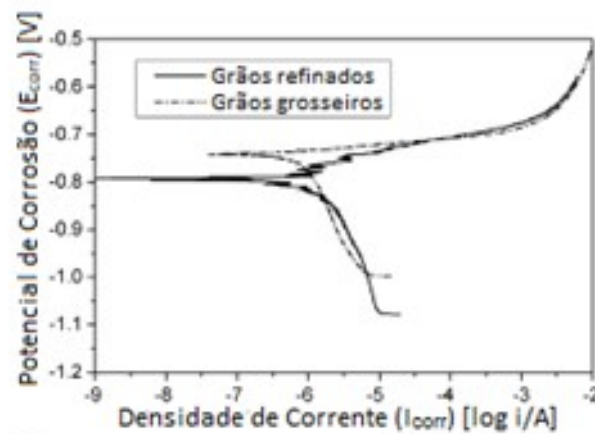


Figura 2-18: Quebra dos precipitados de Al_2CuMg , em uma liga de alumínio AA2024 após processamento ECA. a) Seção longitudinal de uma amostra como recebida; b) Amostra após 4 passes no ECA (rota B_c) [49].

Alguns estudos, porém, relatam o comportamento oposto da resistência à corrosão na medida em que se diminui o tamanho de grão, ou seja, uma diminuição da mesma para ligas com grãos ultrafinos, demonstrado por ensaios de polarização potenciodinâmica [51] (Figura 2-19) e perda de massa [52]. Nesses casos, porém, podem ter sido negligenciados outros efeitos que também influenciam na resistência à corrosão, como tensões residuais e texturização do material [43].



(a)



(b)

Figura 2-19: Curvas de polarização para uma liga de alumínio de alta pureza em meio com 3% em peso de NaCl a temperatura ambiente - eletrodo de calomelano saturado (SCE) . Comparação entre microestruturas refinada e grosseira. a) Amostra com grãos colunares; b) Amostras com grãos equiaxiais [51].

Em relação à corrosão intergranular e sob tensão, diferente do que intuitivamente pode parecer, o aumento na densidade de contornos de grão em materiais com granulação ultrafina aparentemente não aumenta a suscetibilidade a esses tipos de corrosão, pelo contrário, vários estudos evidenciam uma melhora na resistência à corrosão intergranular e sob tensão [54-58].

Ensaio de imersão para uma liga AA2024 (Al-Cu) em uma solução de NaCl e H₂O₂ mostraram que a profundidade de penetração da corrosão ao longo dos contornos de grão é menor em materiais processados via ECA devido, principalmente, a uma maior dificuldade de propagação do processo corrosivo, que está relacionado a um caminho maior a ser percorrido em decorrência da maior densidade de contornos de grão e ao colapso dos canais de propagação provocado pela quebra dos precipitados de Al-Cu [52].

Ensaio em baixa taxa de deformação combinados com análises potenciométricas em ligas de Al-Mg (classe 5xxx) mostraram resultados que corroboram a ideia da diminuição da suscetibilidade à CST [54, 56]. É possível observar em ensaios em meio aquoso de NaCl uma queda menos acentuada no alongamento do material processado por ECA se comparado com seu resultado ao ar [54] (Figura 2-20). Além disso, uma menor variação no tempo até a ocorrência da fratura é relatada para materiais de granulação ultrafina nesse tipo de liga [55] (Figura 2-21).

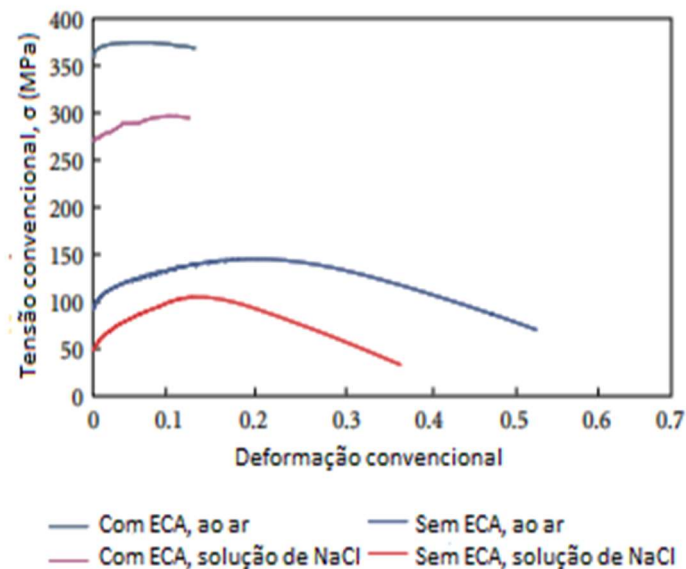


Figura 2-20: Curvas tensão-deformação para uma liga Al-Mg obtidas a baixa taxa de deformação. Comparação dos resultados ao ar e em solução de NaCl [54].

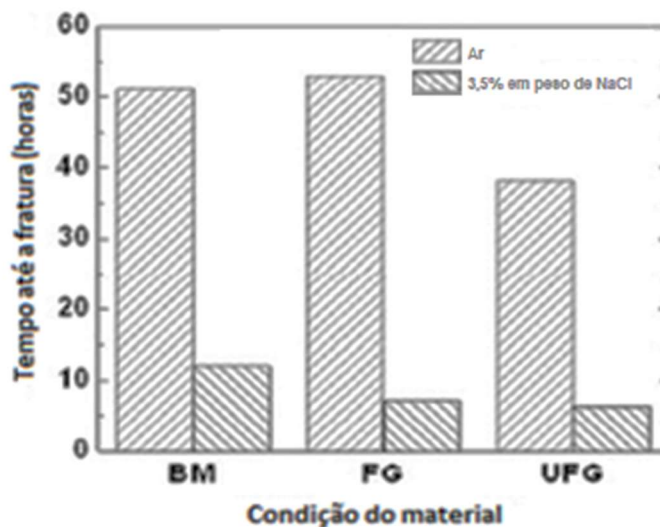


Figura 2-21: Tempo de duração dos ensaios de CST em baixa taxa de deformação – BTB (do inglês Slow Strain Rate Technique – SSRT) ao ar e em solução de 3,5% em peso de NaCl para uma liga de Al-Mg com grãos grosseiros – laminado à quente (BM), refinados – 1 passe FSP (FG) e ultra refinados – 2 passes FSP (UFG) [55].

A melhora na resistência à CST pode ser atribuída a um conjunto de fatores. A diminuição na suscetibilidade à corrosão por pites e, conseqüentemente, a menor formação de pites na superfície acaba por diminuir o número de regiões que podem atuar como pontos para iniciação das trincas [55]. Além disso a propagação das trincas, que ocorre nos contornos de grão, acaba dificultada de maneira análoga ao que ocorre no mecanismo de corrosão intergranular [55, 56].

Por fim, os precipitados e segundas fases que são quebrados durante o processo de ECA podem se alocar nos contornos de grão, dificultando a difusão do hidrogênio nesses contornos e aprisionando as bolhas já existentes, impedindo assim a ocorrência da fragilização por hidrogênio. Vale lembrar, porém, que para isso os precipitados devem permanecer ainda acima de um tamanho crítico, já que para tamanho abaixo desse valor deixam de ser eficientes para essa função [43, 57].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse trabalho foram estudados o comportamento mecânico e de CST de duas ligas de alumínio processadas por ECA: um alumínio comercialmente puro (AA1050) e uma liga Al-Cu (Al-4%Cu). Após o processamento o material foi caracterizado mecanicamente por meio de ensaios de dureza e de tensão convencional, e microestruturalmente por meio de técnicas de microscopia óptica e eletrônica de varredura e transmissão. Por fim foram realizados ensaios de CST em baixa taxa e carga constante em uma solução aquosa com 3,5 em peso % de NaCl. Todo procedimento está esquematizado no fluxograma da Figura 3-1 e explicado detalhadamente nos tópicos dessa seção.

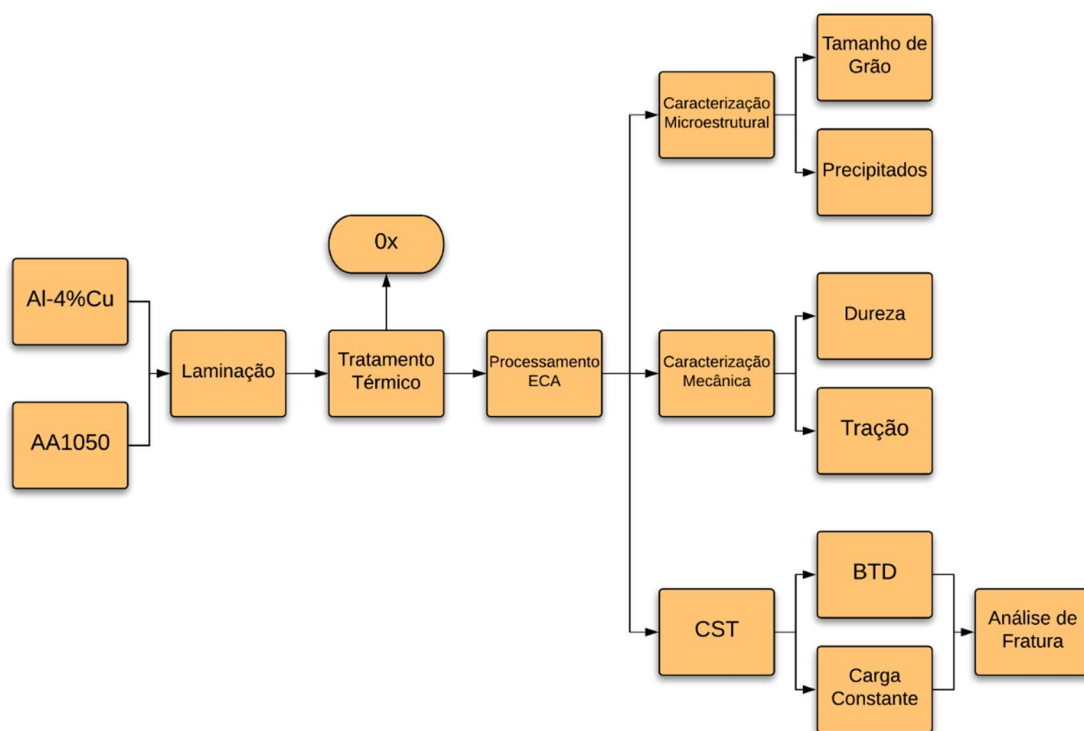


Figura 3-1: Fluxograma esquemático da metodologia do projeto.

3.1 Materiais

3.1.1 Liga AA1050

A liga AA1050 utilizada nesse trabalho foi produzida pela Companhia Brasileira de Alumínio – CBA e fornecida na forma de chapas de 8mm de espessura obtidas por lingotamento contínuo (ou do inglês *twin roll caster* – TRC). Os ensaios para determinação da composição química do material foram realizados pela própria empresa fornecedora e os resultados estão indicados na Tabela 3-1.

Tabela 3-1: Composição química da liga AA1050.

Composição	Composição, % em peso				
	Al	Si	Fe	Cu	Ti
Composição nominal	>99,5	<0,25	<0,40	<0,05	<0,05
Liga AA1050	99,58	0,086	0,28	0,002	0,028

As chapas recebidas foram laminadas a frio, tendo sua espessura reduzida para 7mm (redução de 12,5%), com o objetivo de adequar a espessura da chapa ao processamento ECA realizado posteriormente. Após a laminação realizou-se um tratamento térmico de recozimento com o intuito de minimizar os efeitos do processamento e referenciar assim o estado inicial do material. Para isso as amostras foram mantidas a 350°C por 1 (uma) hora e então resfriadas em água. Nessas condições, para liga AA1050, o material foi denominado de 0x.

3.1.2 Liga Al-4%Cu

A liga Al-4%Cu utilizada foi previamente desenvolvida em outro trabalho desse mesmo grupo de pesquisa sobre “Efeitos da Deformação Plástica Severa em Metais” do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade

Federal de São Carlos – DEMa/UFSCar [28], sendo fundida em um forno de indução a partir de um alumínio com 99,7% de pureza e cobre eletrolítico e vazada em molde de areia em um lingote cilíndrico com 165mm de diâmetro. A composição química da liga foi obtida por meio de teste de espectrometria de emissão óptica por centelha, realizado pelo Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais – CCDM cujo resultado está indicado na Tabela 3-2.

Tabela 3-2: Composição química da liga Al-4%Cu.

Liga	Composição, % em peso				
	Al	Cu	Fe	Si	Ti
Al-4%Cu	95,75	4,10	0,07	0,05	0,03

Do lingote foram retiradas seções com 15mm de espessura, as quais foram laminadas a quente (530°C) até atingir a espessura de 7mm (redução de 53%). Depois de laminado o material foi submetido a um tratamento térmico de solubilização, sendo mantido por 3 (três) horas a 530°C e posteriormente resfriado no forno, visando assim obter partículas grosseiras de segunda fase, precipitados Al_2Cu e um empobrecimento de soluto na matriz de alumínio. Nessas condições a liga Al-4%Cu foi denominada de 0x.

3.2 Processamento ECA

Para o processamento por ECA foram retiradas das chapas laminadas de ambas as ligas amostras com secção retangular de 25x7mm² e comprimento 70mm, sendo que a maior dimensão (70mm) encontrava-se sempre na direção de laminação, como esquematizado na Figura 3-2.

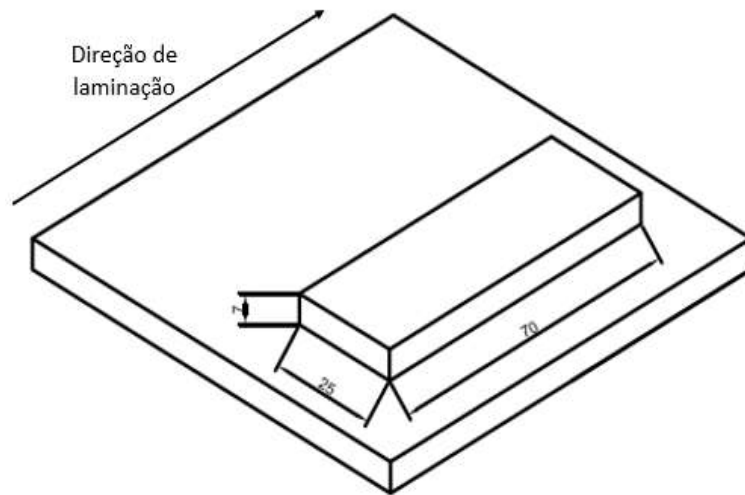


Figura 3-2: Desenho esquemático da retirada de amostras para processamento por ECA de chapas laminadas.

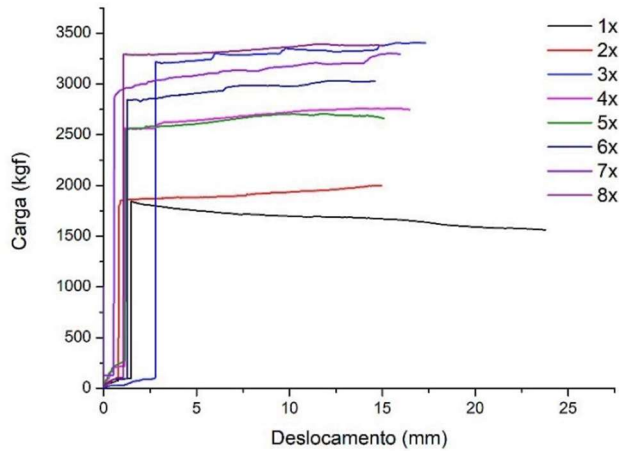
O processamento foi realizado em uma matriz também desenvolvida pelo grupo de pesquisa sobre os “Efeitos da Deformação Plástica Severa em Metais”, a qual está exposta na Figura 3-3.



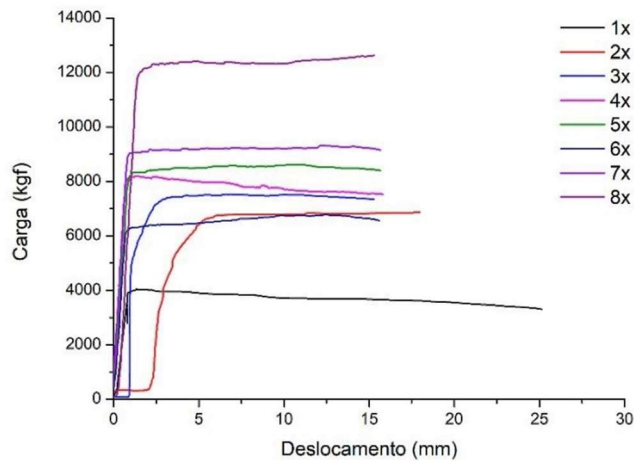
Figura 3-3: Matriz utilizada para processamento ECA de chapas.

Essa matriz foi construída em aço H13 (aço ferramenta para trabalhos a quente) possuindo um revestimento superficial do canal interno de nitreto de titânio (TiN), para assim reduzir o atrito da amostra com a matriz, diminuindo o desgaste e aumentando a eficiência da deformação por cisalhamento. Os canais internos da matriz possuíam secção transversal retangular com dimensões $7 \times 25 \text{mm}^2$ e os ângulos ϕ e Ψ (Figura 2-2(b)) respectivamente iguais a 120° e 25° . O punção utilizado também foi confeccionado em aço H13 revestido de TiN, com dimensões ligeiramente menor que a secção do canal ($6,9 \times 24,9 \text{mm}^2$).

A rota de processamento A foi utilizada devido a geometria dos corpos e prova e a prensagem foi realizada em uma máquina Kratos com capacidade de 30.000kgf no DEMa/UFSCar. Durante todo o processo os parâmetros de carga, tempo e deslocamento foram monitorados pelo software TRC, fornecido pelo próprio fabricante da prensa, sendo que a carga se manteve sempre abaixo de 3.500kgf para o AA1050 e 12.500kgf para o Al-4%Cu, como pode ser visto na Figura 3-4; a velocidade de deslocamento do punção foi próxima a 20mm/min para o AA1050 e 10mm/min para o Al-4%Cu.



(a)



(b)

Figura 3-4: Curvas de carga [kgf] deslocamento [mm] durante cada passe do processamento ECA para (a) liga AA1050 e (b) liga Al-4%Cu.

Para diminuir o efeito do atrito durante o processamento as amostras antes de cada passe foram lixadas em lixas de até 600mesh e lubrificadas com graxa a base de bissulfeto de molibdênio (MoS_2).

Foram realizados até 8 passes em cada amostra, com o eixo de extrusão sempre paralelo ao sentido de laminação sendo que, a cada passe, as amostras foram denominadas da seguinte forma: n° de passes seguido de x. Para referenciar as análises feitas no material foram definidos ainda os planos na amostra após o processamento da maneira como pode ser observado na Figura 3-5.

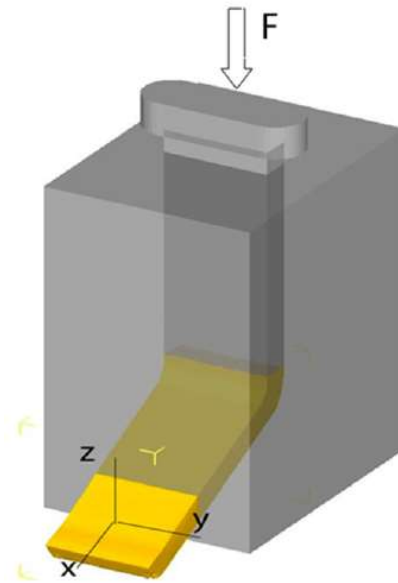


Figura 3-5: Identificação dos planos nas amostras após processamento por ECA [17].

Para os parâmetros da matriz utilizada, por meio de Equação 2.1 desenvolvida por Iwahashi et al. [18] foi possível estimar a magnitude da deformação esperada no processo sendo essa, após 8 passes, de aproximadamente 5,4, ou seja, cerca de 0,675 por passe.

3.3 Caracterização Mecânica

3.3.1 Ensaios de Dureza

Para a liga AA1050 foram realizados ensaios de microdureza Vickers nas condições 0x e após cada passe de ECA, para assim acompanhar a evolução da dureza do material durante o processamento. Nesse caso as medições foram realizadas no plano Y das amostras, em um microdurômetro Future Tech, modelo FM800 no DEMa/UFSCar. As amostras foram previamente lixadas em lixas de até 1200mesh e polidas em pasta de alumina com granulação de $3\mu\text{m}$ e então foram medidos 10 pontos igualmente espaçados na superfície de cada

uma das amostras, conforme esquematizado na Figura 3-6. A carga utilizada para indentação foi de 100gf, com tempo de aplicação de 15s.

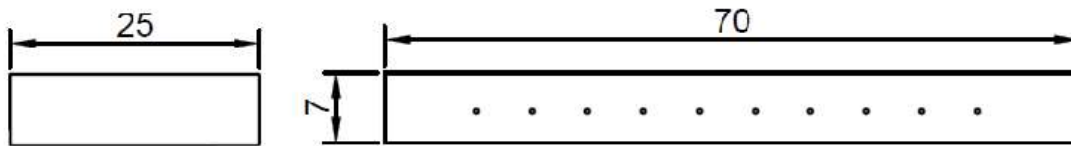


Figura 3-6: Modelo esquemático utilizado para medição da microdureza Vickers nas amostras de AA1050.

Já para as amostras da liga Al-4%Cu, devido a presença de partículas grosseiras de segunda fase na liga, os ensaios de dureza realizados foram do tipo Brinell. Nesse caso as medições foram realizadas no plano X (devido a limitações dimensionais do plano Y das amostras) em um durômetro VEB, modelo HPO250. As amostras foram previamente lixadas em lixas de até 1200mesh e foram medidos 5 pontos em cada uma das superfícies do plano X de cada amostra. Nesses ensaios utilizou-se uma esfera de aço de 2,5mm de diâmetro e a carga aplicada foi de 31,25kgf (HBW 2,5/31,25). Para efeitos comparativos, por meio da norma ASTM E140-12b [59], os valores de dureza Brinell foram convertidos para Vickers.

3.3.2 Ensaios de tração convencional

Para analisar o efeito do processamento ECA nas propriedades mecânicas do material foram realizados também ensaios de tração nas ligas AA1050 e Al-4%Cu. Em ambos os casos o material foi ensaiado nas condições não processado (0x) e após 1, 4 e 8 passes de ECA (1x, 4x e 8x), cujas amostras de onde foram retirados os CP's podem ser vistas na Figura 3-7.

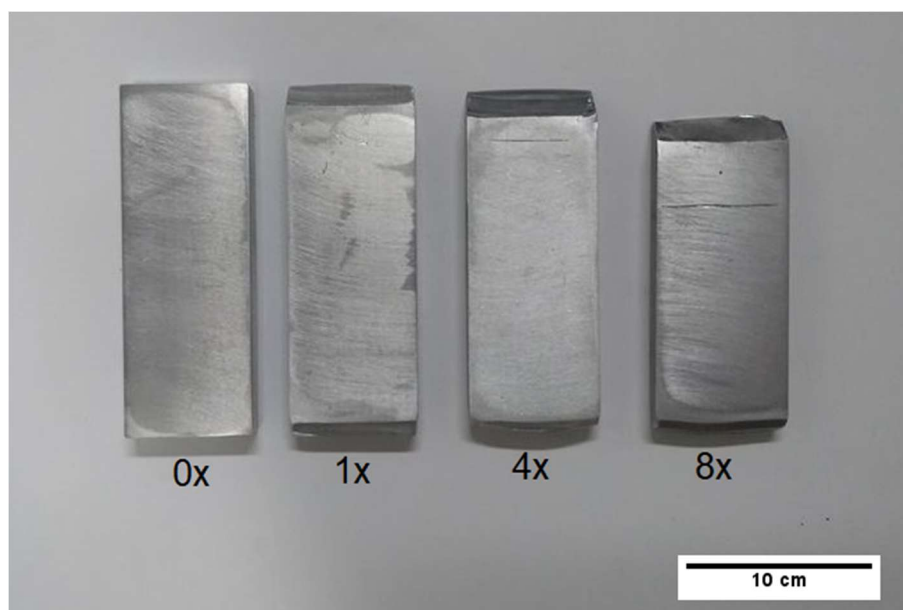


Figura 3-7: Aspecto das amostras da liga Al-4%Cu nas condições não processada (0x) e após 1, 4 e 8 passes de ECA (1x, 4x e 8x). Dimensão inicial de 25x7x70mm³.

Para esses ensaios foram usinados CPs cilíndricos baseados na norma NACE TM0111-2011 [60] (cujos parâmetros estão em conformidade com a norma ASTM E8/8M-13 [61]), retirados no sentido paralelo ao eixo de extrusão. Devido à limitação dimensional das amostras processadas os CP's foram confeccionados em tamanho *sub-size*, conforme esquematizado no desenho técnico indicado na Figura 3-8.

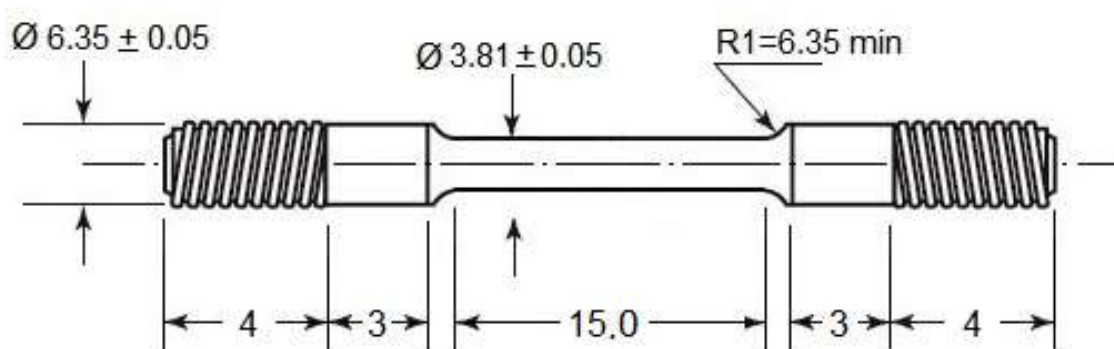


Figura 3-8: Esquema do corpo de prova utilizado para ensaios de tração.

Os ensaios foram realizados em triplicata, sem extensometria e com uma taxa de deformação de 10^{-3}s^{-1} (0,9mm/min). Os CP's da liga AA1050 foram ensaiados em uma máquina INSTRON, modelo 5544 com uma célula de carga com capacidade de 200kgF, enquanto os CP's de Al-4%Cu foram ensaiados em um modelo 5500R, com célula de carga com capacidade de 500kgF.

3.4 Caracterização Microestrutural

3.4.1 Microscopia Óptica

Inicialmente foram analisadas, por microscopia óptica, amostras dos materiais antes e após o processamento ECA. Para isso foram retiradas do plano Y amostras nas condições 0x, 1x, 4x e 8x, as quais foram embutidas a frio em resina poliéster. Essas amostras foram lixadas, em sequência, em lixas de granulometria de 280, 400, 600, 1200 e 2000mesh e então polidas em suspensões diamantadas a base d'água com granulometria de 3, 1 e $0,25\mu\text{m}$. O polimento foi finalizado com sílica coloidal de granulometria de $0,04\mu\text{m}$ em uma polítrix vibratória. Para revelar os grãos do material foi realizado a anodização das amostras utilizando-se reagente Barker (solução aquosa de 2vol% de ácido fluobórico - HBF_4) por cerca de 5 minutos a 20 Volts.

3.4.2 Microscopia Eletrônica

A liga Al-4%Cu foi submetida a uma análise microestrutural mais completa devido a presença de segunda fase e precipitados de Al-Cu. Para isso foram realizadas observações por meio de microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de Transmissão (MET). Em todos os casos foi analisado apenas o plano Y das amostras.

As análises de varredura foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural – LCE do DEMa/UFSCar em amostras idênticas as utilizadas para microscopia óptica em um microscópio Philips XL-30 FEG

operado a 25kV. Complementarmente, para caracterização da segunda fase, realizou-se uma microanálise química dos mesmos por meio de técnica de espectroscopia por energia dispersiva (do inglês, *energy dispersive X-ray spectroscopy* - EDS) em um sistema da marca Oxford.

Além disso, para uma melhor análise de tamanho de grão e orientação cristalográfica foram realizadas análises por difração de elétrons retroespalhados (do inglês *electron back-scattering diffraction* – EBSD) em um microscópio do tipo FEI Inspect S 50. Para as análises EBSD as amostras foram submetidas a polimento eletrolítico a 20V por 15s em temperatura ambiente em uma solução contendo 34ml ácido perclórico (HClO₄), 50ml butilglicol (C₆H₁₄O₂), 350ml etanol (C₂H₆O), 60ml H₂O.

A imagens por microscopia de transmissão também foram obtidas no LCE do DEMa/UFSCar em um microscópio FEI TECNAI G2 S-TWIN (LaB₆). As amostras para transmissão foram também preparadas por meio de polimento eletrolítico, com a mesma solução e parâmetros das amostras utilizadas para MEV. Para as amostras com alto grau de deformação devido ao processamento por ECA utilizou-se o equipamento ASTAR (marca Nanomegas) acoplado a esse mesmo microscópio para uma análise mais precisa de tamanho de grão e orientação cristalográfica.

3.4.3 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X foi aplicada apenas nas amostras de Al-4%Cu buscando determinar, por meio do método de Williamson-Hall (W-H), a densidade de discordâncias no material após o processamento por ECA. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural – LCE do DEMa/UFSCar em um difratômetro da marca Bruker, modelo D8 Advace ECO com uma radiação aplicada CuK α ($\lambda = 1,54\text{\AA}$). Todos os ensaios foram realizados plano Y das amostras processadas; o step de varredura foi de 0,02° com a leitura variando de 20° a 120° (2 θ). Como parâmetro de referência foi

utilizada uma amostra submetida a 4 passes de ECA recozida a 530°C por 3 horas e então resfriada no forno.

3.5 Corrosão Sob Tensão (CST)

Para os ensaios de CST inicialmente foi desenvolvido um sistema que permitisse manter o corpo de prova imerso em solução durante todos os ensaios. Esse sistema baseou-se em uma câmara de policarbonato (PC) que abrangeu apenas a seção útil do CP, evitando o contato das garras e outros componentes do sistema com o eletrólito, como pode ser observado na Figura 3-9. A câmara desenvolvida possuía formato cilíndrico, com volume interno de 3500mm³ (3,5mL) e a circulação dentro desse aparato se deu por meio de uma bomba d'água promovendo uma circulação constante de aproximadamente 15mL/min.



Figura 3-9: Câmara desenvolvida para realização dos ensaios de CST.

Todos os ensaios de CST foram realizados em solução aquosa com 3,5% em peso de NaCl baseada na norma ASTM G44-13 [62] contendo $3,5 \pm 0,1$ g de NaCl para 96,5mL de H₂O. Os ensaios foram realizados em temperatura

ambiente, sem controle de temperatura, com um total de 500mL da solução mantida em um recipiente fechado para evitar assim perdas por evaporação.

Os CPs utilizados tiveram dimensões semelhantes aos utilizados nos ensaios de tração convencional, porém para os ensaios de CST os mesmos foram entalhados, com entalhes de dimensões também baseadas na norma NACE TM0111-2011 [60] (que está também em conformidade com a norma ASTM E602-03 [63]), como pode ser observado na Figura 3-10.

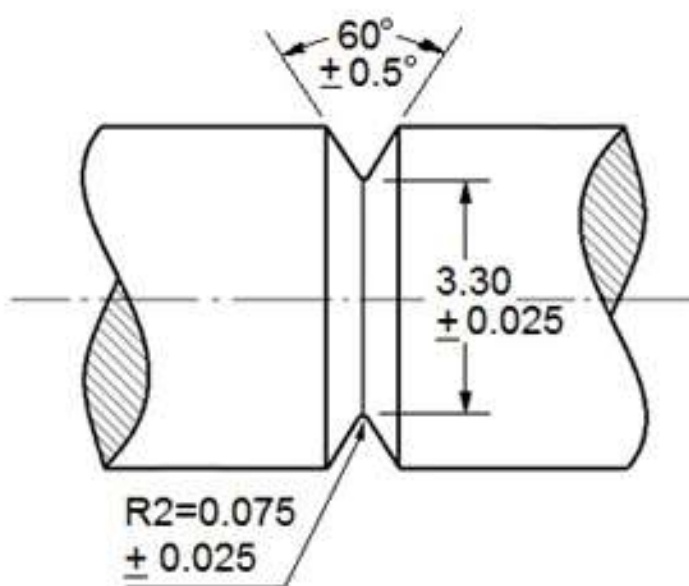


Figura 3-10: Esquema do entalhe nos corpos de prova utilizados para ensaios de CST.

Para avaliação do comportamento do material perante a CST foram realizados 2 tipos de ensaio em solução aquosa de NaCl: para o primeiro tipo aplicou-se uma baixa taxa de deformação, já para o segundo o material foi submetido a uma carga constante [64]. Esses ensaios foram realizados no material antes do processamento ECA (0x) e após 8 passes (8x).

Para os dois tipos de ensaio foram realizadas análises de fratura com microscopia eletrônica de varredura (MEV) nos CP's fraturados. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural – LCE, do DEMa/UFSCar em um microscópio Philips XL-30 FEG operado a 25kV. Além

disso, para os CP's fraturados da liga Al-4%Cu foram realizadas análises por meio de microscopia óptica em secções transversais da superfície de fratura.

3.5.1 Ensaios de CST em Baixa Taxa de Deformação

Para esse tipo de teste foram realizados ensaios de tração com baixa taxa de deformação – BTD ao ar e em solução salina. Em ambos os casos a taxa de deformação aplicada durante o ensaio foi de 10^{-6}s^{-1} (0,0009mm/min). Para a liga AA1050 os ensaios foram realizados no DEMA/UFSCar em uma máquina INSTRON modelo 5544 com uma célula de carga com capacidade de 200kgF, com o sistema para circulação de solução adaptado à máquina.

Já para a liga Al-4%Cu os ensaios foram realizados em um equipamento INSTRON modelo 5500R, com célula de carga com capacidade de 500kgF, com o sistema de circulação de solução também adaptado a essa máquina durante o ensaio em meio, como pode ser visto na Figura 3-11.

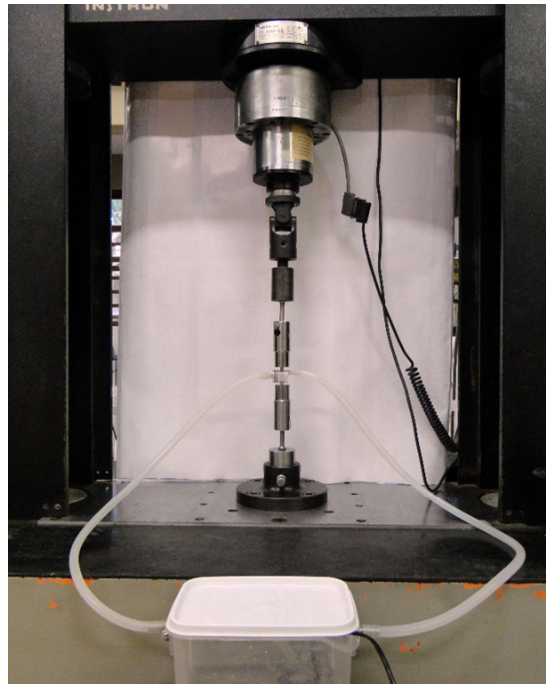


Figura 3-11: Sistema para ensaio de CST adaptado à máquina INSTRON modelo 5500R.

3.5.2 Ensaios de CST com Carga Constante

Para esse tipo de ensaio máquinas de ensaio de fluência do laboratório de fluência do DEMa/UFSCar foram adaptadas com o sistema para circulação da solução, conforme pode ser observado na Figura 3-12. As mesmas foram, antes do ensaio, aferidas e calibradas com um dinamômetro marca VEB com capacidade de 400kgF.



Figura 3-12: Sistema para ensaio de CST adaptado à máquina de fluência.

O ensaio iniciou-se com uma carga de 70% da tensão de escoamento do material, a qual foi baseada nos ensaios ao ar em BTD realizados anteriormente. Nessas condições o material foi mantido por até 20 dias para a liga AA1050 e 10 dias para liga Al-4%Cu [65]. Quando não ocorreu a fratura do CP durante esse período a carga foi aumentada para 80% da tensão de escoamento. O processo se repetiu após esse mesmo período de tempo com um aumento para 90% da tensão de escoamento. A duração máxima desse tipo de ensaio, portanto, foi de 60 dias para a liga AA1050 e 30 dias para o Al-4%Cu.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 AA1050

Esse trabalho iniciou com o estudo da liga AA1050 que, assim como as ligas da série AA1xxx, é considerada um alumínio comercialmente puro, não sendo de se esperar, portanto, a presença significativa de outras fases ou precipitados. O objetivo dessa primeira parte do trabalho foi observar o efeito das alterações microestruturais promovidas pelo processamento ECA, em particular o refino de grão, na resistência à CST do material.

4.1.1 Caracterização Mecânica

4.1.1.1 Ensaios de Dureza

Com a realização de medidas de microdureza Vickers foi possível acompanhar a evolução dessa propriedade na liga AA1050 após cada passe de ECA. As medidas foram realizadas no plano Y, conforme indicado na Figura 3-6 e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 4-1.

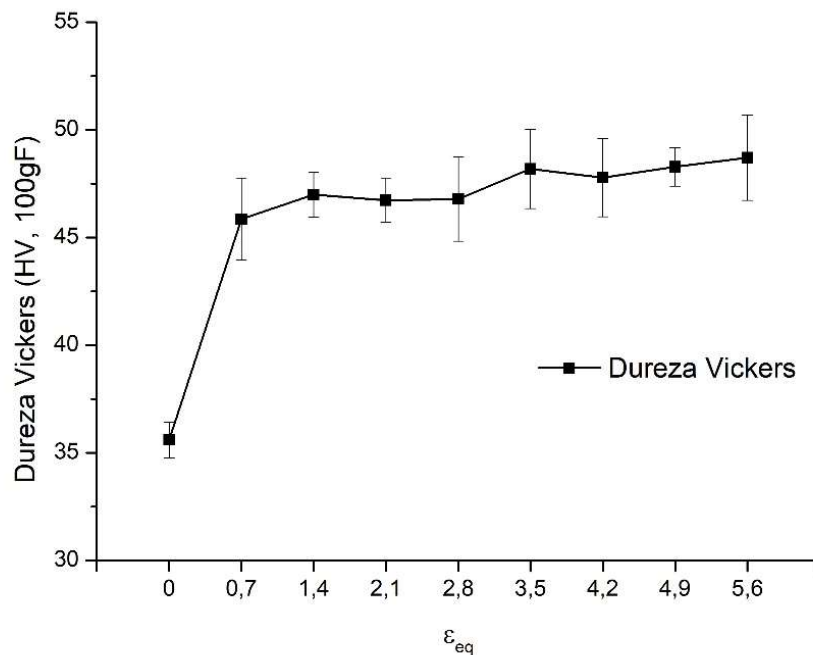


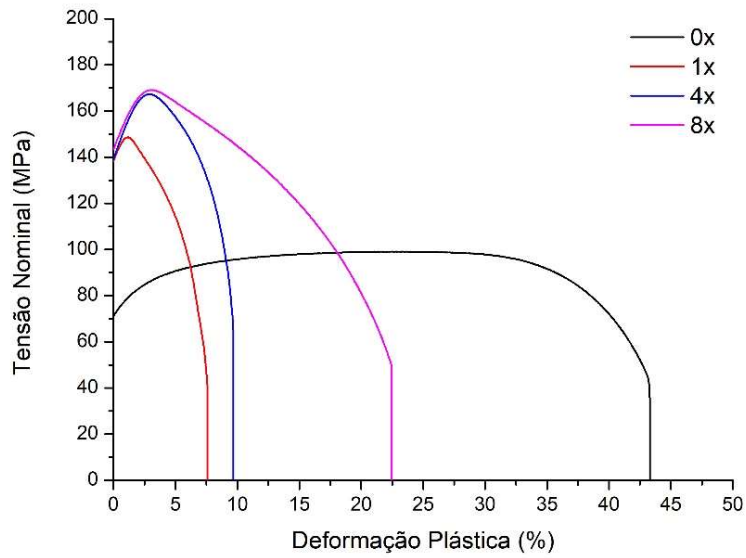
Figura 4-1: Valores médios de dureza a cada passe de ECA para liga AA1050 – microdureza Vickers 100gF/15s.

É possível notar que após o primeiro passe de ECA ocorre um aumento acentuado na dureza, enquanto que nos passes seguintes há uma tendência de estabilização dessa propriedade, com variações mantendo-se próximos da dispersão estatística das medidas, apesar de haver um aparente aumento após o quarto passe do processamento. Essa saturação nos valores de dureza que ocorre após uma determinada deformação equivalente é uma característica dos materiais submetidos a DPS e está relacionado aos processos de recuperação e recristalização dinâmica que leva à formação de contornos de alto ângulo, conforme já foi apontado em trabalhos anteriores do grupo [26, 27].

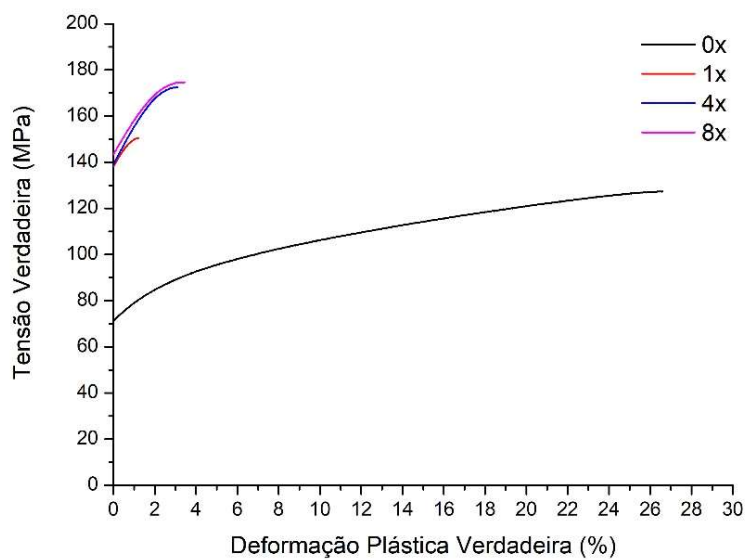
4.1.1.2 Ensaio de tração convencional

A partir dos ensaios de tração em amostras nas condições 0x, 1x, 4x e 8x da liga AA1050 foram traçadas as curvas tensão-deformação plástica nominal

(de engenharia) mostradas na Figura 4-2(a). Considerando que esses ensaios foram realizados sem extensometria, o alongamento total registrado pelo equipamento inclui uma parcela significativa de deformação elástica, a qual foi subtraída na construção das curvas tensão-deformação plástica apresentadas. Foram determinados os valores de limite de escoamento, resistência a tração, deformação plástica total e uniforme para cada um dos casos, conforme indicado na Tabela 4-1 e na Figura 4-3.



(a)

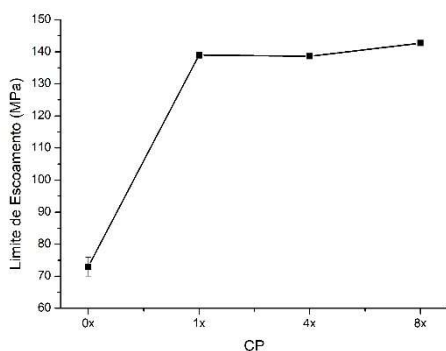


(b)

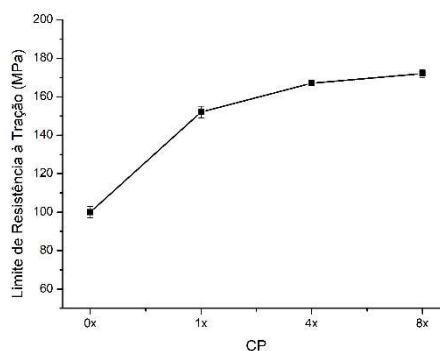
Figura 4-2: Curvas representativas dos testes de tração (a) tensão-deformação plástica nominal; (b) tensão-deformação plástica verdadeira. Amostras da liga AA1050 processadas até 8 passes ECA. Taxa de deformação inicial 10^{-3} s^{-1} .

Tabela 4-1: Propriedades mecânicas nominais em tração da liga AA1050 processada até 8 passes ECA. $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, CP sem entalhe.

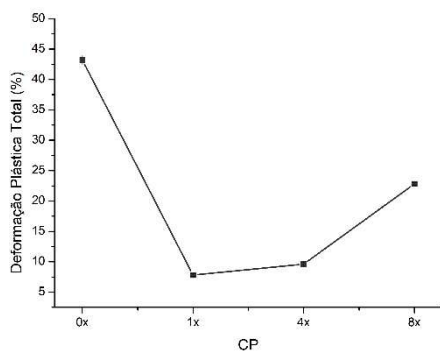
CP	Deformação Equivalente (ϵ_{eq})	Limite de Escoamento [MPa]	Limite de Resistência à Tração [MPa]	Deformação Plástica Total [%]	Deformação Plástica Uniforme [%]
0x	-	73 ± 3	100 ± 3	$43,2 \pm 0,8$	$23,4 \pm 0,9$
1x	0,675	139 ± 1	152 ± 3	$7,8 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,1$
4x	2,700	$138,6 \pm 0,4$	167 ± 1	$9,6 \pm 0,1$	$3,0 \pm 0,2$
8x	5,400	$142,7 \pm 0,7$	172 ± 2	$22,8 \pm 0,2$	$3,1 \pm 0,2$



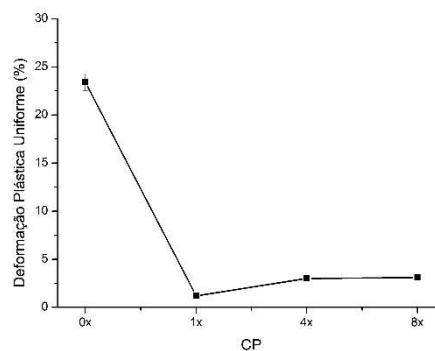
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4-3: Comparativo dos resultados obtidos nos ensaios de convencionais de tração (10^{-3} s^{-1}) para amostras da liga AA1050 (a) Limite de escoamento; (b) Limite de resistência a tração; (c) Deformação plástica total; (d) Deformação plástica uniforme.

Analisando os resultados dos ensaios nota-se um aumento significativo na resistência à tração logo no primeiro passe ECA e um crescimento menos acentuado nos os passes seguintes (4x e 8x) similar ao que foi observado nas medidas de dureza. Quanto ao alongamento total na ruptura é evidente a sua redução no primeiro passe (1x) em relação à amostra 0x, porém nos passes seguintes a resistência mecânica e o alongamento passam a aumentar simultaneamente, o que é um comportamento típico em materiais de granulação ultrafina processados por DPS [8]. Outra característica a ser observada é que as amostras processadas apresentam uma grande proporção de deformação não-uniforme, (após o início da estricção) e, por outro lado, uma pequena capacidade de deformação uniforme, outra característica de materiais severamente deformados por ECA [66].

A partir dos ensaios de tração convencional foram estimados os parâmetros de encruamento para cada uma das condições analisadas. Neste caso a determinação do grau de encruamento do material pode ser um fator significativo para os estudos de CST, visto que para se ativar os mecanismos de CST um estímulo crítico de tensão deve estar presente e tensões residuais provocadas pelo processamento podem ser suficientes para se induzir o início desse tipo de corrosão [34, 36].

Para os metais a região de deformação plástica uniforme em uma curva tensão-deformação pode ser expressa por diversas equações [67], dentre as quais a equação de Hollomon é a forma mais simplificada, modelando essa região com uma relação potencial simples, conforme a Equação 4.1.

$$\sigma = k\varepsilon^n \quad (4.1)$$

O modelo considera os valores de tensão e deformação verdadeiras, já subtraída a parcela elástica da deformação (Figura 4-2(b)). Se o modelo for válido, um gráfico duplo logarítmico da tensão verdadeira (σ) em função da parcela plástica da deformação verdadeira (ε), no intervalo do escoamento até a carga máxima, resulta numa linha reta, como mostrado na Figura 4-4. Na forma linearizada mostrada na Equação 4.2, o coeficiente angular da reta é o parâmetro

de encruamento (n) e o coeficiente linear o parâmetro de resistência (k). O primeiro representa a capacidade de deformação uniforme, e o segundo representa uma tensão verdadeira hipotética correspondente a $\varepsilon = 1$.

$$\log \sigma = \log k + n \log \varepsilon \quad (4.2)$$

O parâmetro de encruamento de um material pode variar de $n = 0$ (sólido perfeitamente plástico) até $n = 1$ (sólido elástico), sendo que para a maioria dos metais o valor do parâmetro de encruamento está situado entre 0,10 e 0,50 [68]. Seu valor representa a capacidade de deformação plástica uniforme durante o teste de tração, o que também pode ser interpretado como um indicativo do grau de encruamento do material na condição ensaiada. Ou seja, quanto menor o valor de n , mais encruado encontrava-se o material no início do ensaio. Para a liga AA1050, nas condições 0x, 1x, 4x e 8x, os valores de n e k obtidos estão indicados na Tabela 4-2.

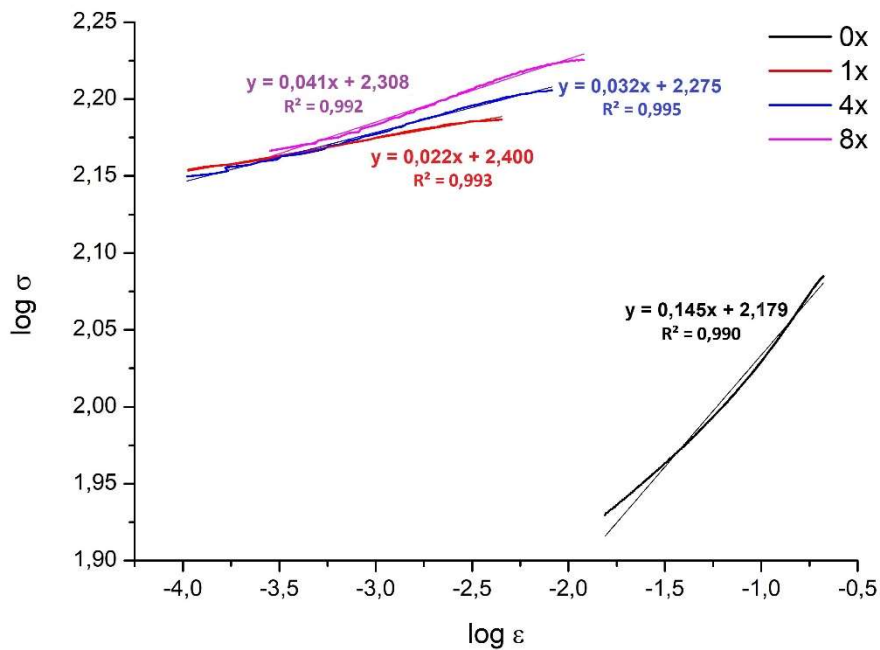


Figura 4-4: Curvas log da tensão verdadeira (σ)-log da deformação verdadeira (ϵ) na região de deformação plástica uniforme em amostras da liga AA1050 para determinação dos parâmetros de encruamento (n) e de resistência (k) nas condições 0x e após 1(1x), 4(4x) e 8(8x) passes de ECA.

Tabela 4-2: Valores do parâmetro de encruamento (n) e resistência (k) para liga AA1050 nas condições 0x e após 1(1x), 4(4x) e 8(8x) passes de ECA.

CP	Parâmetro de Encruamento (n)	Parâmetro de Resistência [k]
0x	0,145	151,0
1x	0,022	173,7
4x	0,032	188,4
8x	0,041	203,1

Por meio dos valores de parâmetro de encruamento encontrados em cada uma das condições analisadas pode-se notar que o valor de n cai sensivelmente após o primeiro passe, devido ao alto grau de encruamento introduzido pelo

processamento ECA. Nos passes posteriores, o valor de n tende a crescer novamente em consequência da tendência de recuperação dinâmica com o aumento o número de passes.

Para investigar mais a fundo a ocorrência da recuperação dinâmica durante o processamento ECA foram calculados por meio do método de Kocks-Mecking (K-M) as taxas de recuperação dinâmica do material nas condições 0x, 1x, 4x e 8x.

O método proposto por Kocks e Mecking [69] parte do princípio que a tensão de escoamento (τ) está relacionada com a densidade de discordâncias (ρ) por meio da Equação 4.3, sendo esse um modelo bem aceito principalmente para materiais CFC, como o alumínio [70].

$$\tau = \tau_0 + \alpha Gb\sqrt{\rho} \quad (4.3)$$

Nesse caso, α é uma constante, G é o módulo de cisalhamento, b o vetor de Burgers do material. Além disso, a evolução da densidade de discordâncias está relacionada a soma de contribuições dos processos de endurecimento (armazenamento de discordâncias) e de amolecimento (aniquilação de discordâncias), conforme descrito na Equação 4.4.

$$\frac{d\rho}{d\gamma} = \frac{d\rho}{d\gamma}|_{\text{endurecimento}} - \frac{d\rho}{d\gamma}|_{\text{amolecimento}} \quad (4.4)$$

A taxa de endurecimento na Equação 4.4 é inversamente proporcional ao espaçamento médio entre as discordâncias, que por sua vez é inversamente proporcional à raiz quadrada da densidade de discordâncias (Equação 4.5). Já o processo de amolecimento é um processo cinético de primeira ordem, logo é diretamente proporcional à densidade de discordâncias (Equação 4.6).

$$\frac{d\rho}{d\gamma}|_{\text{endurecimento}} = k_1\sqrt{\rho} \quad (4.5)$$

$$\frac{d\rho}{dY} |_{\text{amolecimento}} = k_2\rho \quad (4.6)$$

Substituindo as Equações 4.5 e 4.6 na Equação 4.4 chegamos na Equação 4.7:

$$\frac{d\rho}{dY} = k_1\sqrt{\rho} - k_2\rho \quad (4.7)$$

Agora, combinando a Equação 4.7 com a derivada da Equação 4.3:

$$\theta = \frac{d\tau}{dY} = \frac{d\tau}{d\rho} \frac{d\rho}{dY} = \frac{\alpha Gb}{2\sqrt{\rho}} (k_1\sqrt{\rho} - k_2\rho) = \frac{\alpha Gbk_1}{2} - \frac{\alpha Gbk_2}{2}\rho \quad (4.8)$$

Substituindo então a Equação 4.3 na Equação 4.8, tem-se que:

$$\theta = \theta_0 - K\tau \quad (4.9)$$

Onde, na Equação 4.9, θ e K substituem respectivamente as constantes $\alpha Gbk_1/2$ (endurecimento) e $\alpha Gbk_2/2$ (amolecimento). Assim, para um metal cristalino essa equação pode ser simplificada para valores de tensão e equação reais por meio do fator de Taylor [71], resultando finalmente na Equação 4.10:

$$\theta = \frac{d\sigma}{d\varepsilon} = \theta_0 - K\sigma \quad (4.10)$$

Logo, por meio de um gráfico da derivada da tensão real pela deformação real ($d\sigma/d\varepsilon$)-tensão real (σ) abrangendo do escoamento até a carga máxima, (conforme traçado na Figura 4-5), ao aplicar-se uma regressão linear na curva obtida é possível estimar por meio do valor de sua inclinação o parâmetro K , que no caso é a contribuição de amolecimento descrita nos passos acima, ou seja, o parâmetro de recuperação dinâmica do material processado, sendo que, quanto maior esse valor, maior a tendência do material recuperar-se dinamicamente.

Foram então determinados para a liga AA1050 os valores do parâmetro de recuperação dinâmica K ($d\theta/d\sigma$) e valores para o parâmetro inicial máximo de encruamento (θ_0) para as condições 0x, 1x, 4x e 8x, os quais estão expostos na Tabela 4-3.

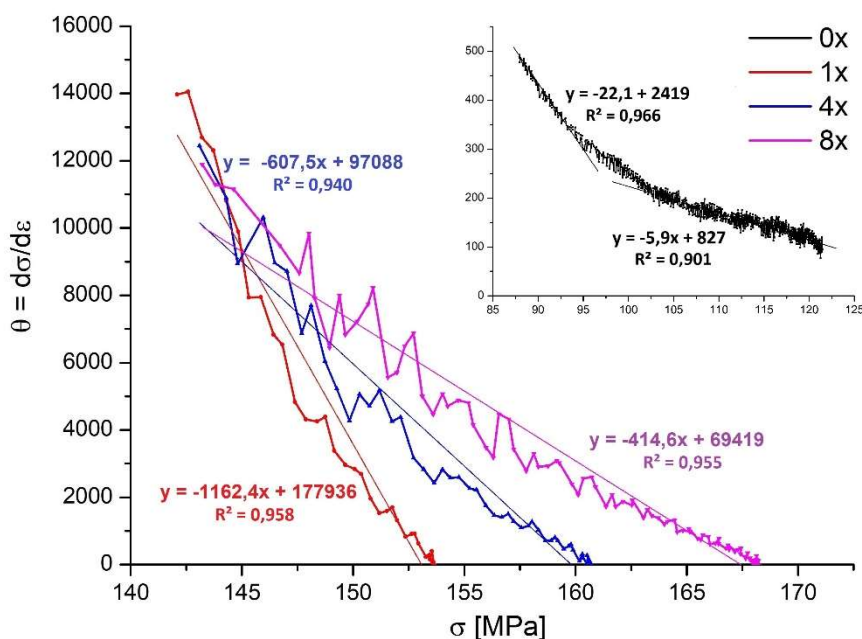


Figura 4-5: Curvas da derivada da tensão verdadeira pela deformação verdadeira ($d\sigma/d\varepsilon$) em função da tensão verdadeira (σ) na região de deformação plástica uniforme em amostras da liga AA1050 para determinação dos parâmetros de recuperação dinâmica (K) pelo método de K-M nas condições 0x e após 1(1x), 4(4x) e 8(8x) passes de ECA.

Tabela 4-3: Valores do parâmetro de recuperação dinâmica para liga AA1050 nas condições 0x e após 1(1x), 4(4x) e 8(8x) passes de ECA.

CP	Parâmetro de Recuperação Dinâmica ($K = d\theta/d\sigma$)	$\Theta_0 \cdot 10^3$
0x	22,1/5,9	2,4/0,8
1x	1162,4	177,9
4x	607,5	97,1
8x	414,6	69,4

Por meio dos valores de parâmetro de recuperação dinâmica (K) obtidos nas curvas K-M para cada uma das condições pode-se observar que em passes com menor grau de deformação estão presentes taxas mais altas de recuperação dinâmica em relação aos passes subsequentes, como já foi observado nos resultados obtidos para os parâmetros de encruamento de Hollomon.

Para a condição 0x foi possível identificar com maior clareza a existência de dois diferentes estágios na curva de encruamento/recuperação dinâmica. Conforme propõe o modelo de Kocks-Mecking [69] para materiais CFC policristalinos a taxa de endurecimento ($d\sigma/d\varepsilon$) pode ser dividida em vários estágios, correspondentes a diferentes mecanismos de deformação, como pode ser visto na Figura 4-6. É importante atentar que apesar de cada estágio apresentar um mecanismo dominante, estes podem ocorrer de forma simultânea durante toda a deformação.

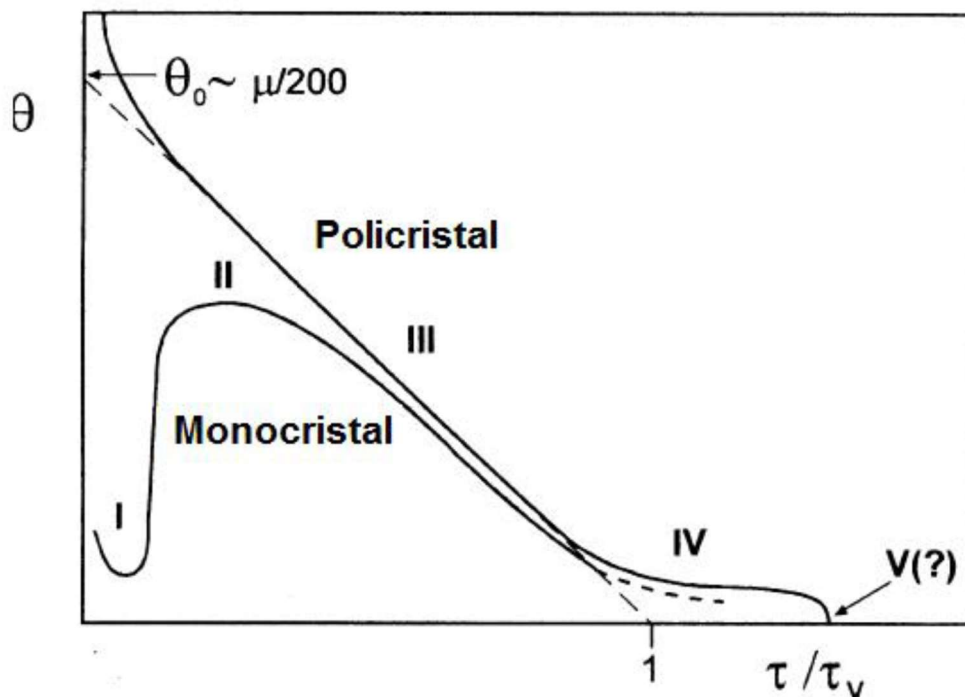


Figura 4-6: Esquema das curvas taxa de endurecimento por deformação-tensão cisalhante, ilustrando os estágios de endurecimento para materiais policristalinos e monocristalinos [69].

No estágio I ocorre a ativação de um único sistema de escorregamento, suficiente para atuar quando as discordâncias constituem obstáculos fracos, por ainda estarem esparsas. Já no estágio II a deformação envolve escorregamento múltiplo dos defeitos, que se interceptam produzindo obstáculos fortes conhecido por florestas de discordâncias. No estágio III ocorre a diminuição na taxa de endurecimento devido à recuperação dinâmica. Por fim, em altas deformações são observados um regime secundário de endurecimento (estágio IV) seguido por um regime de recuperação (estágio V). Para a condição 0x pode ser observado as condições III e IV, enquanto que para as demais condições os mecanismos do estágio III são dominantes.

Portanto, o que pode ser visto ao final dos ensaios de dureza e de tração é que o processamento ECA da liga AA1050 proporciona um significativo aumento na resistência mecânica, principalmente após o primeiro passe. Os aumentos foram da ordem de 40% na dureza e superior a 100% no limite de escoamento. Por outro lado, logo no primeiro passe há uma drástica diminuição

da ductilidade, tanto na deformação uniforme quanto na deformação total, porém, com a evolução dos passes esse feito tende a ser minimizado. Da mesma forma, o aumento da capacidade de encruamento quando se evolui de 1 para 8 passes é detectado tanto pelo aumento do valor do expoente (n) da expressão de Hollomon, quanto pela diminuição no parâmetro recuperação (K) das curvas K-M.

4.1.2 Caracterização Microestrutural

Na Figura 4-7 são apresentadas imagens obtidas por microscopia óptica (MO) em amostras 0x, 1x, 4x e 8x, sempre observadas no plano Y (Figura 3-5), com o objetivo de acompanhar a evolução da microestrutura da liga AA1050 durante o processamento ECA.

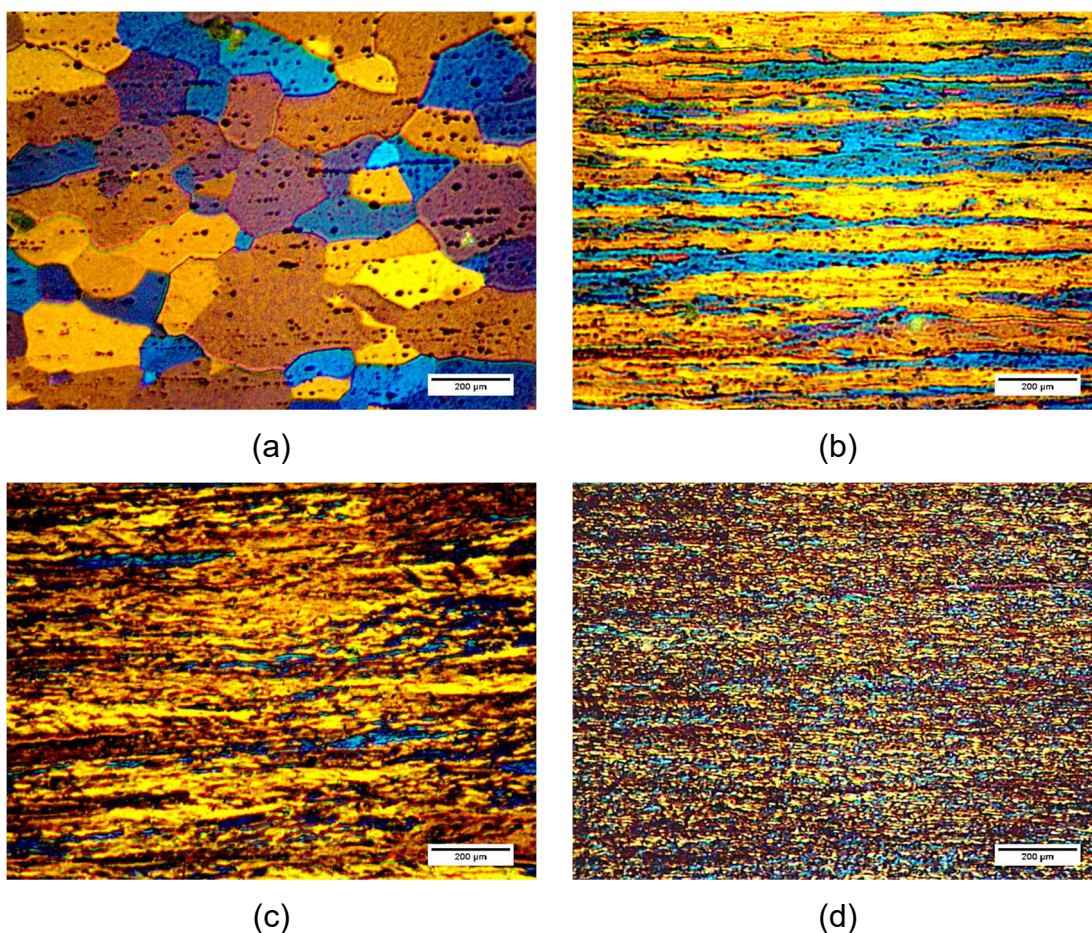


Figura 4-7: MO do plano Y das amostra da liga AA1050. (a) Amostra antes do processamento ECA (0x); (b) Após 1 passe ECA (1x); (c) Após 4 passes ECA (4x); (d) Após 8 passes ECA (8x). Imagens com luz polarizada e ataque eletrolítico de anodização com reagente de Barker.

Nas análises em microscopia óptica foi possível observar claramente o refino de grão resultante do processamento ECA. O material parte de uma condição inicial (0x) com grãos aparentemente uniformes e com diâmetro médio de aproximadamente $150\mu\text{m}$, estimado pelo método dos interceptos (ASTM E112) [72]. Para o material processado já se torna difícil distinguir os grãos devido ao seu tamanho reduzido, sendo possível observar uma orientação oriunda do processamento, com a presença de bandas de deformação bem orientadas, os grãos deformados nessa mesma direção e a formação de grãos

menores dentro dos grãos maiores iniciais, o que é esperado para materiais processados por ECA por meio da rota A [12, 15].

A observação acima esta obviamente limitada ao nível da MO, mas em estudo recente realizados em amostras do mesmo lote e processadas de forma idêntica ao presente trabalho [26] foram avaliados mais detalhadamente os efeitos da DPS nas propriedades mecânicas e na microestrutura da liga AA1050. O estudo incluiu análises da textura e da natureza dos contornos de grão, e concluiu que a ECA reduziu a textura cristalográfica e promoveu o aumento da fração de contornos de grão de alto ângulo, em relação à laminação, por exemplo. Ainda, por meio de imagens obtidas por MET foi observado, após 8 passes neste mesmo material, um tamanho médio de grão em torno $1\mu\text{m}$, com a presença de contornos de subgrão da ordem de 500nm.

Outro estudo recente com essa mesma liga AA1050 [27] mostra que, apesar de se tratar de um alumínio comercialmente puro a presença de impurezas acaba por ocasionar a formação de precipitados na liga, os quais são constituídos majoritariamente por ferro e silício. Foi visto ainda que esses precipitados se distribuem de forma pouco uniforme na condição referenciada 0x, porém após 8 passes de ECA com rota A esses precipitados são quebrados e se distribuem de forma mais homogênea, com uma tendência a se encontrarem alinhados na direção das bandas de deformação provocadas pelo processamento, como pode ser observado na Figura 4-8.

Os resultados que seguem procuram verificar o efeito dessa condição microestrutural na resistência à CST.

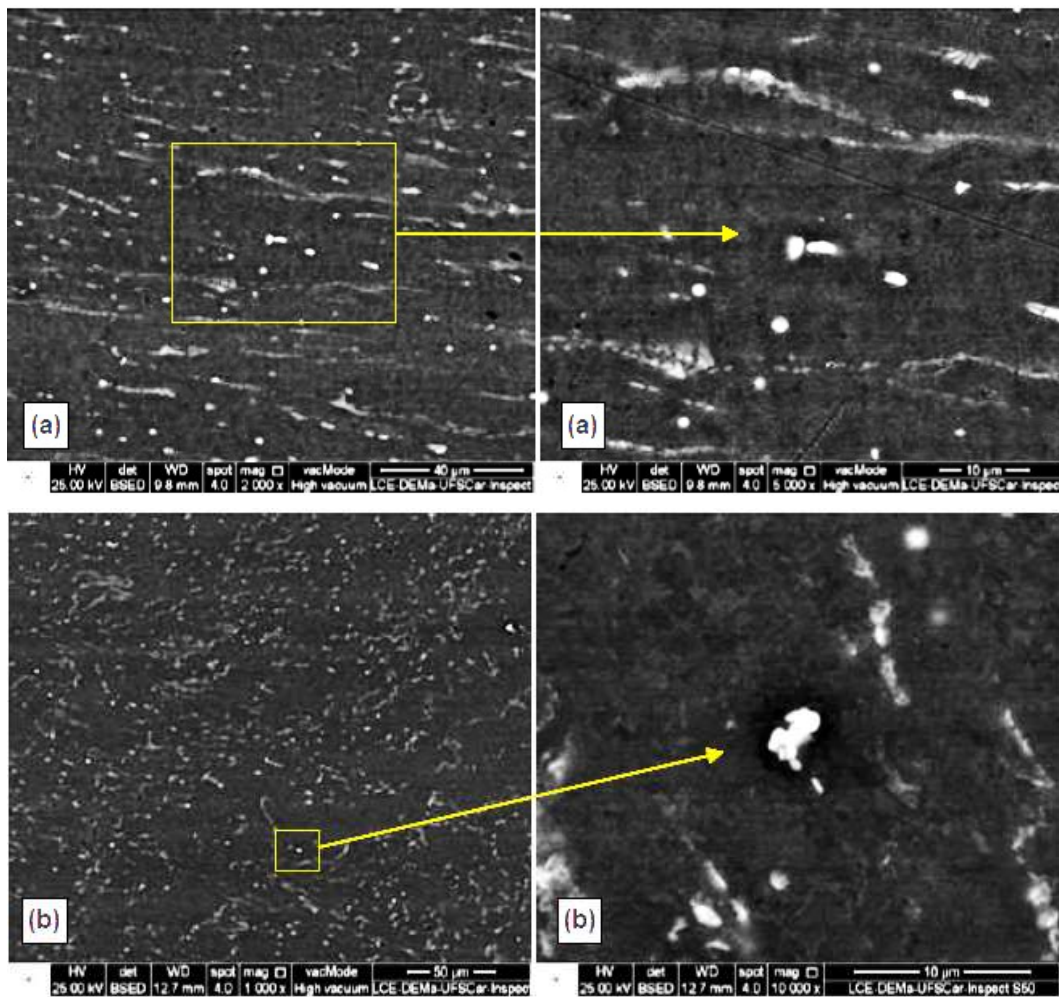


Figura 4-8: Imagens obtidas por MEV das amostras da liga AA1050. (a) Amostra antes do processamento ECA (0x); (b) Após 8 passes ECA (8x) [27].

4.1.3 Ensaio de Corrosão Sob Tensão (CST)

Os ensaios de CST para a liga AA1050 foram realizados em amostras nos dois extremos do processamento, ou seja, antes de ser processada (0x) e após 8 passes de ECA (8x). Por meio de ensaios de tração em baixa taxa de deformação (BTD) e carga constante (CC), ambos em meio aquoso com 3,5% em peso de NaCl pretendeu-se investigar se as modificações microestruturais resultantes do processamento ECA agem de forma a modificar a resistência à corrosão sob tensão de uma liga tradicionalmente não suscetível a esse fenômeno, como é o caso das ligas da classe AA1xxx [29].

4.1.3.1 Ensaios de CST em Baixa Taxa de Deformação

Os ensaios de tração em BTB foram realizados em CP's entalhados e utilizando os mesmo parâmetros tanto para amostras 0x quanto para as 8x. A partir desses ensaios foram obtidas curvas tensão-deformação plástica nominal (σ - ϵ_{plast}), as quais podem ser observadas na Figura 4-9. Os valores de limite de escoamento, resistência à tração, deformação plástica total e uniforme obtidos por meio dessas curvas para cada um dos casos, bem como o tempo até a fratura em cada ensaio, estão indicados na Tabela 4-4. Os valores de dispersão foram obtidos com ensaios em triplicata.

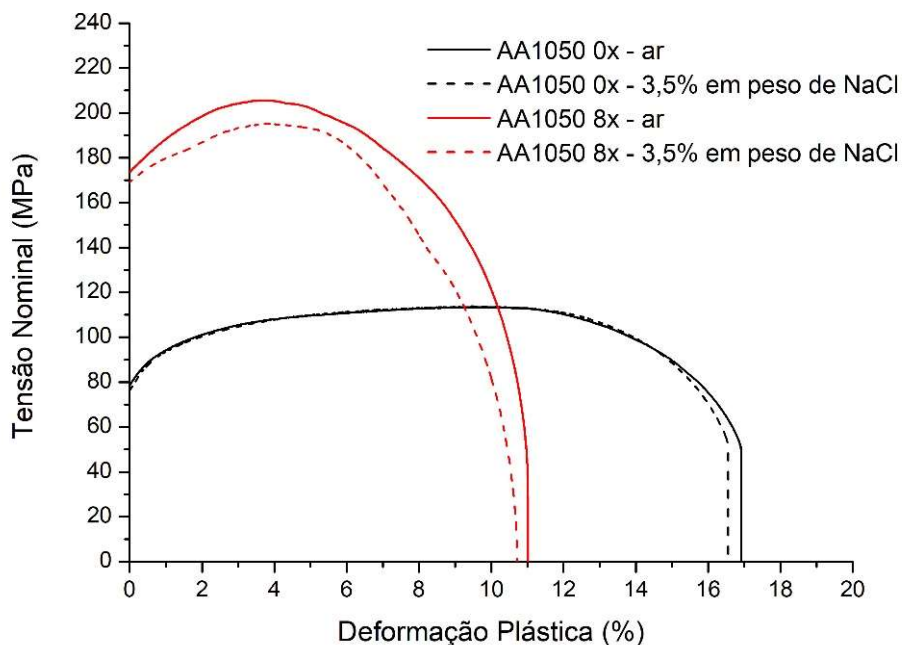


Figura 4-9: Curvas nominais representativas tensão-deformação plástica para ensaios em BTB ($\dot{\epsilon} = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) em amostras da liga de AA1050 nas condições 0X e 8X. Ensaios ao ar e em meio aquoso com 3,5% em peso de NaCl.

Tabela 4-4: Propriedades mecânicas nominais em tração da liga AA1050 para ensaios em BTB (CP com entalhe e $\dot{\epsilon} = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) para amostras nas condições 0x e após 8 passes de ECA (8x). Ensaios ao ar e em meio aquoso com 3,5% em peso.

CP	Meio	Limite de Escoamento [MPa]	Limite de Resistência à Tração [MPa]	Deformação Plástica Total [%]	Deformação Plástica Uniforme [%]	Tempo até a Fratura [h]
0x	Ar	77 ± 2	110 ± 3	17,1 ± 0,3	9,5 ± 0,3	59 ± 2
	3,5% NaCl	75 ± 3	111 ± 8	16,9 ± 0,4	9,2 ± 0,3	59 ± 3
8x	Ar	171 ± 4	207 ± 7	11,4 ± 0,3	3,6 ± 0,2	63 ± 2
	3,5% NaCl	170 ± 4	194 ± 13	10,5 ± 0,6	3,8 ± 0,1	60 ± 4

Nos ensaios de CST em BTB para liga AA1050 os resultados obtidos, dentro de um mesmo grupo de amostras, mostraram-se bastante semelhantes tanto para os ensaios realizados ao ar quanto para os ensaios em meio aquoso. Para amostras na condição 0x esses resultados são ainda mais próximos, com as curvas tensão-deformação quase sobrepostas entre si, sendo possível afirmar que (para o conjunto de ensaios realizados) a presença do meio NaCl não influenciou os resultados.

Quando as amostras processadas por ECA (8x) pode-se observar uma pequena queda nos valores de limite de resistência à tração e alongamento quando o ensaio é realizado em meio aquoso. Apenas por essas pequenas variações, próximas do limite da dispersão estatística, não se pode afirmar que esteja ocorrendo o fenômeno de CST no material, pelo menos não de forma significativa para afetar a resposta a esse tipo de ensaio. Para melhor visualização dessas variações foram montados gráficos comparativos, conforme expostos na Figura 4-10.

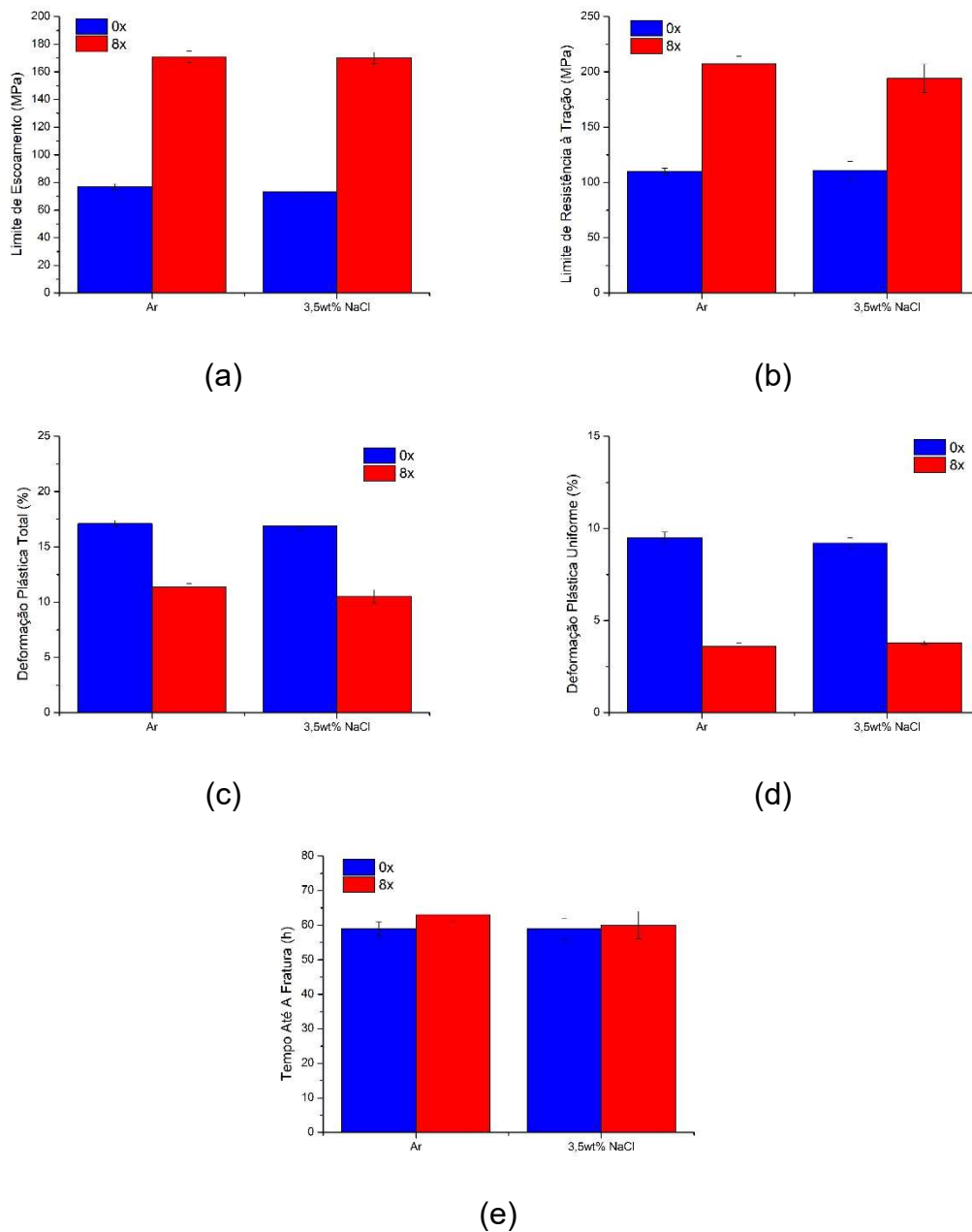


Figura 4-10: Comparativo dos resultados obtidos nos ensaios de CST em BTM (10^{-6} s^{-1}) para amostras da liga AA1050 ensaiadas ao ar e em meio aquoso com 3,5% em peso de NaCl. (a) Limite de escoamento; (b) Limite de resistência a tração; (c) Deformação plástica total; (d) Deformação plástica uniforme; (e) Tempo até a fratura.

Baseando-se apenas nos resultados obtidos nos ensaios de CST em BTM não é possível afirmar que nas condições testadas esteja ocorrendo o fenômeno

de CST de forma significativa. Embora se tenha notado uma leve tendência de queda de resistência e de ductilidade nas amostras 8x em meio NaCl, o conjunto de ensaios realizados não apontou mudança significativa de comportamento que possa ser atribuída à CST, sugerindo que, nestas condições de teste, a liga AA1050 tende a se manter imune ao fenômeno, mesmo após processada por ECA.

Ainda assim, os CP's utilizados nos ensaios foram separados para que fossem feitas análises de MEV em sua superfície de fratura e prosseguiu-se os testes de resistência à CST com os ensaios com carga constante.

4.1.3.2 Ensaios de CST com Carga Constante

Os ensaios de CST com carga constante (CC) foram realizados, assim como os ensaios em BTM, em amostras nas condições 0x e 8x, utilizando cargas iniciais constantes correspondentes a tensões entre 70% e 90% do limite de escoamento. Essas cargas eram aumentadas gradativamente a cada 20 dias em caso da não ocorrência de fratura. Os resultados desses ensaios podem ser visto na Figura 4-11.

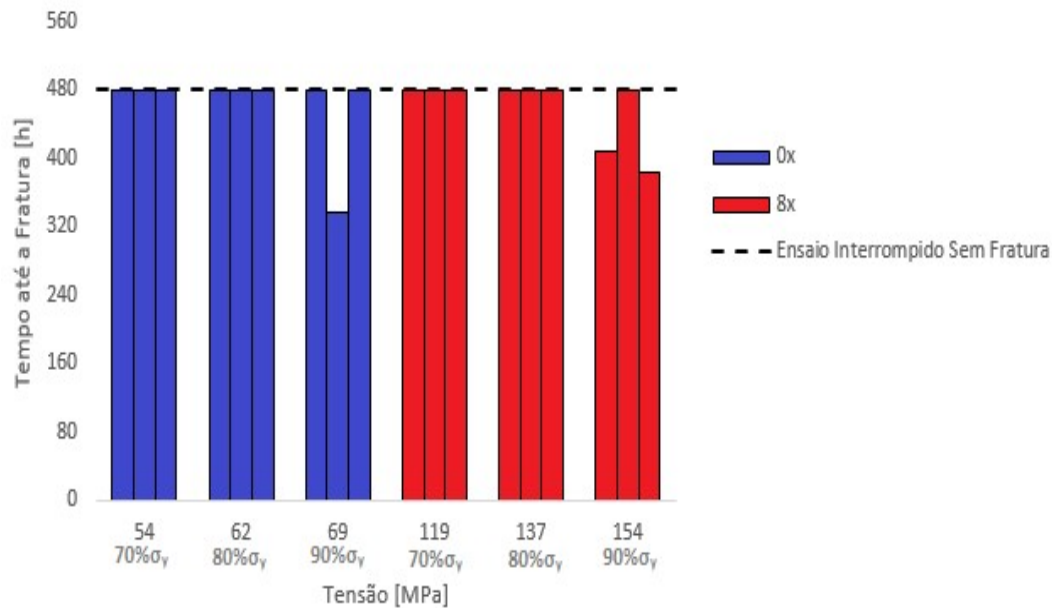


Figura 4-11: Resultado dos ensaios de CST com carga constante em amostras da liga de AA1050 nas condições 0x e após 8x.

Conforme pode ser observado nos resultados obtidos nos ensaios de CST com carga constante ocorreram fraturas em 1 (um) CP na condição 0x e 2 (dois) CP's na condição 8x. Em todos os casos a fratura ocorreu com carga de 90% do limite de escoamento e após longos tempos de exposição ao meio (336h, 408h e 384h respectivamente), já próximos ao tempo pré-determinado para interrupção do teste. Os CP's não fraturados, como exemplificado na Figura 4-12, foram analisados visualmente e foram notados poucos sinais de corrosão no material, sem diferenças significativas quanto ao aspecto das amostras 0x e 8x. As superfícies de fratura dos CP's rompido foram posteriormente observadas ao MEV.



Figura 4-12: Aspecto do CP da liga AA1050 na condição 0x não fraturado em ensaio de CST com carga constante em meio salino após 480h de ensaio em 90% do limite de escoamento.

A ocorrência de fraturas em ambas as condições (0x e 8x) sob carregamento estático em níveis de tensão abaixo do limite de escoamento é uma evidência que houve fragilização no material após longos tempos de exposição ao meio salino, o que pode estar relacionado com fenômenos de CST. Infere-se, portanto, que a exposição ao meio por longos períodos de tempo seja necessária para que passe a agir algum dos mecanismos de CST, já que nos ensaios de tração em BTM não foi possível detectar efeito significativo do meio nas propriedades do material.

Assim como nos ensaios anteriores (em BTM) os CP's fraturados nos ensaios em CC foram separados para que fossem feitas análises de microscopia eletrônica em sua superfície de fratura a procura de indícios da ocorrência do fenômeno de CST.

4.1.3.3 Análises de fratura

As análises das superfícies de fratura foram realizadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) nas amostras submetidas aos ensaios de CST em BTD e CC. Nessa etapa procurou-se determinar o tipo de fratura ocorrido em cada caso bem como procurar por indícios da ocorrência de CST em alguma das condições. Na Figura 4-13 e Figura 4-14 tem-se uma visão geral das superfícies de fratura das amostras 0X e 8X, respectivamente.

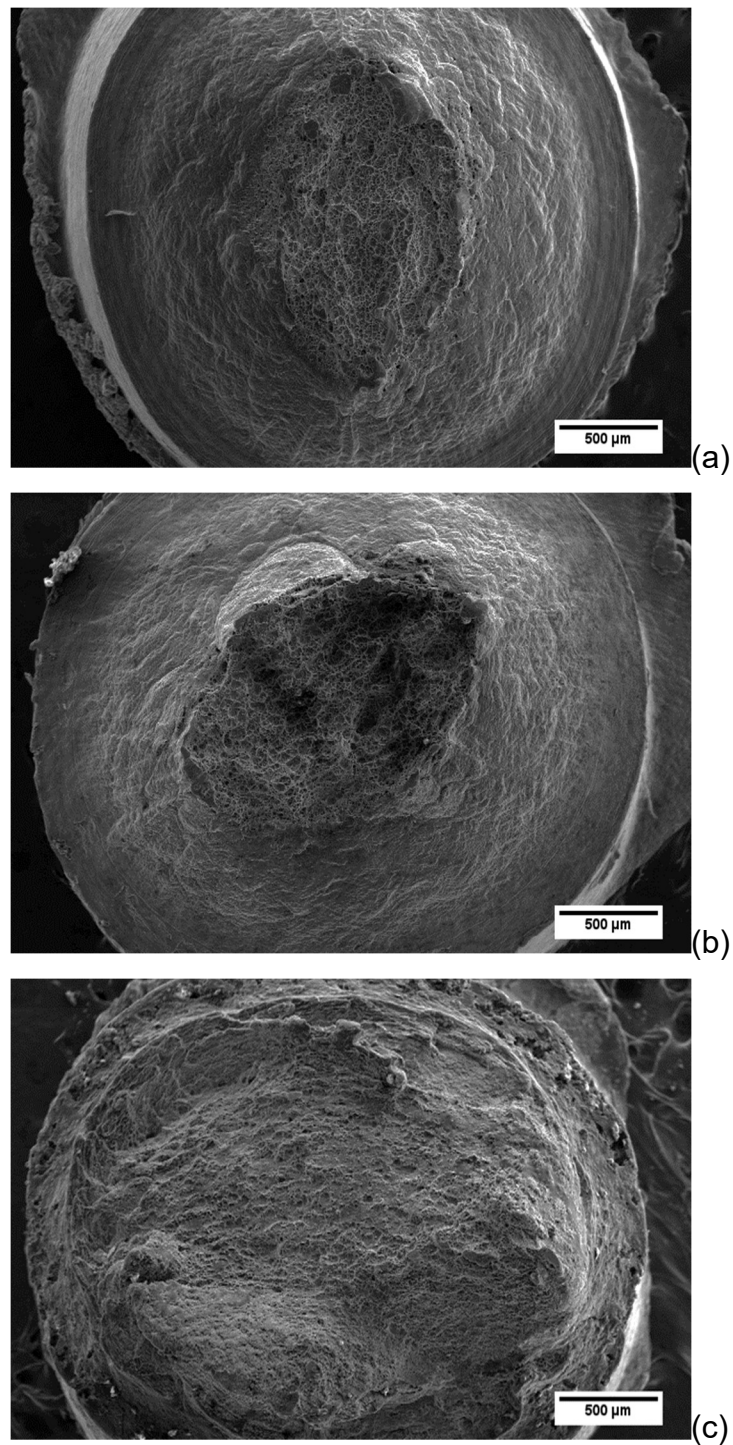


Figura 4-13: Análise em MEV da superfície de fratura de amostras de AA1050 na condição 0x: (a) após ensaio em BTD (10^{-6} s^{-1}) ao ar; (b) após ensaio em BTD (10^{-6} s^{-1}) em solução aquosa com 3,5% em peso de NaCl; (c) após ensaio com carga constante ($90\% \sigma_y/336\text{h}$) em solução aquosa com 3,5% em peso de NaCl.

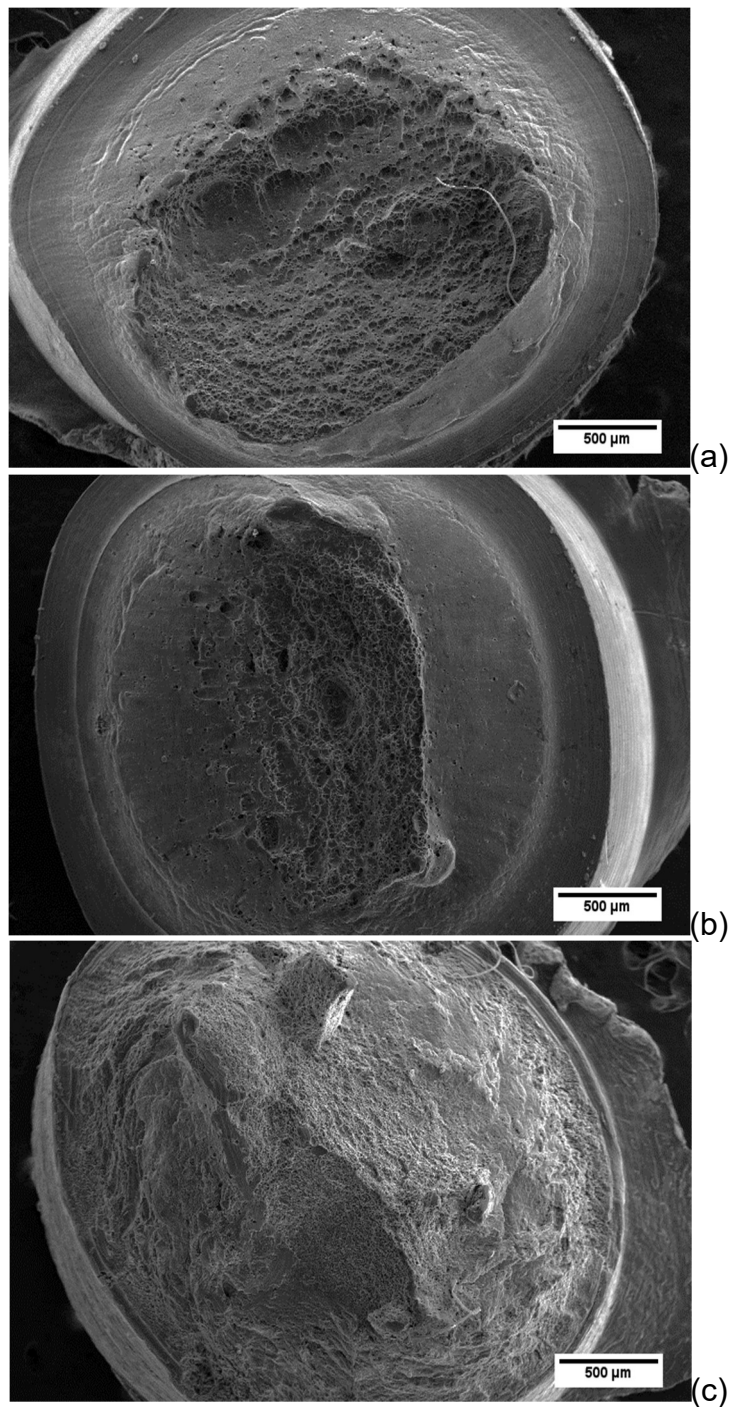


Figura 4-14: Análise em MEV da superfície de fratura de amostras de AA1050 na condição 8x: (a) após ensaio em BTD (10^{-6} s^{-1}) ao ar; (b) após ensaio em BTD (10^{-6} s^{-1}) em solução aquosa com 3,5% em peso de NaCl; (c) após ensaio com carga constante ($90\% \sigma_y/384\text{h}$) em solução aquosa com 3,5% em peso de NaCl.

Para os ensaios realizados em BTD ao ar, na amostra 0x (Figura 4-13(a)) é possível observar uma fratura predominantemente dúctil, caracterizada pela presença de microcavidades denominadas '*dimples*' em toda área de fratura. Já amostra 8x, submetida ao mesmo ensaio, apresentou menor ductilidade e fratura mista dúctil-frágil (Figura 4-14(a)). Isso pode ser visto mais detalhadamente na Figura 4-15, onde se notam diferenças na morfologia dos *dimples* e a clara presença de regiões de fratura mista dúctil-frágil nas amostras processadas por ECA (8x). Como esperado para a liga AA1050, existe grande deformação plástica e acentuada estrição da região da fratura, que tendem a ser reduzidas pelo processamento por DPS).

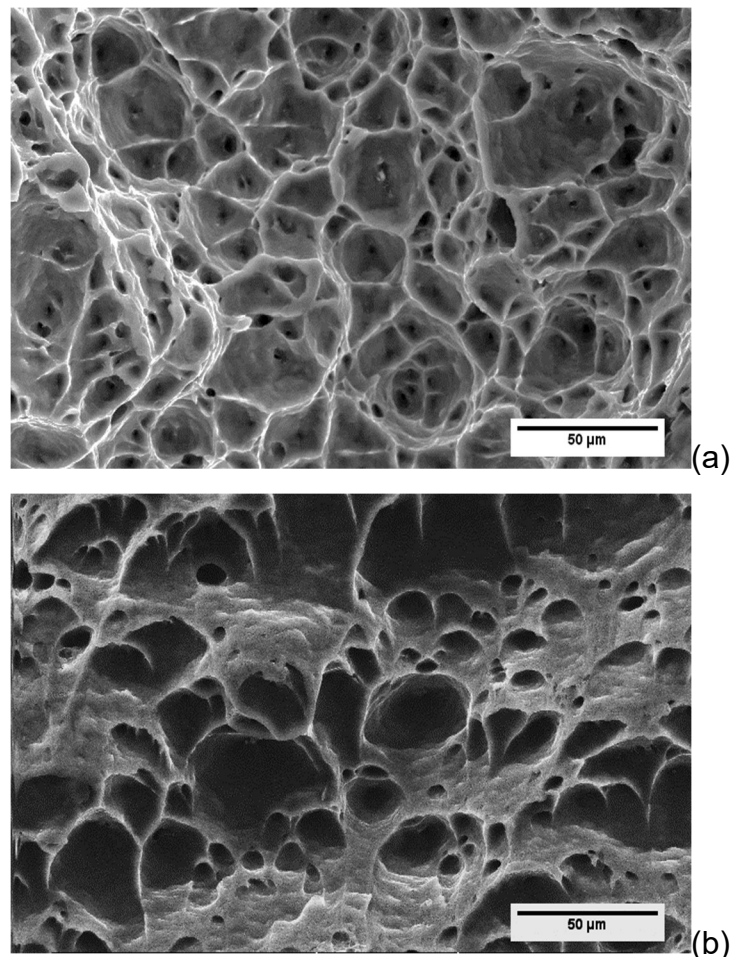


Figura 4-15: MEV da superfície de fratura após ensaio em BTD (10^{-6} s^{-1}) ao ar para amostras de AA1050 nas condições (a) 0x e (b) 8x.

As fraturas para os ensaios em BTB em meio aquoso com NaCl (Figura 4-13(b) e Figura 4-14(b)) tem características bem próximas das fraturas ao ar, indicando não haver influência significativa de mecanismos de corrosão nesse tipo de ensaio para a liga AA1050. As fraturas são também predominantemente dúcteis no primeiro caso, com tendência à fragilização no segundo. A comparação é feita na Figura 4-16, que apresenta características semelhantes às aquelas encontradas nos ensaios em BTB ao ar: é tipicamente dúctil na amostra 0x e mista com regiões dúctil-frágil na amostra 8x. Os aspectos ovalizados das áreas fraturas nos ensaios de tração em BTB são indicativos de anisotropia, decorrente do processamento de laminação no caso da amostra 0x e do processamento ECA pela rota A, no caso da 8x.

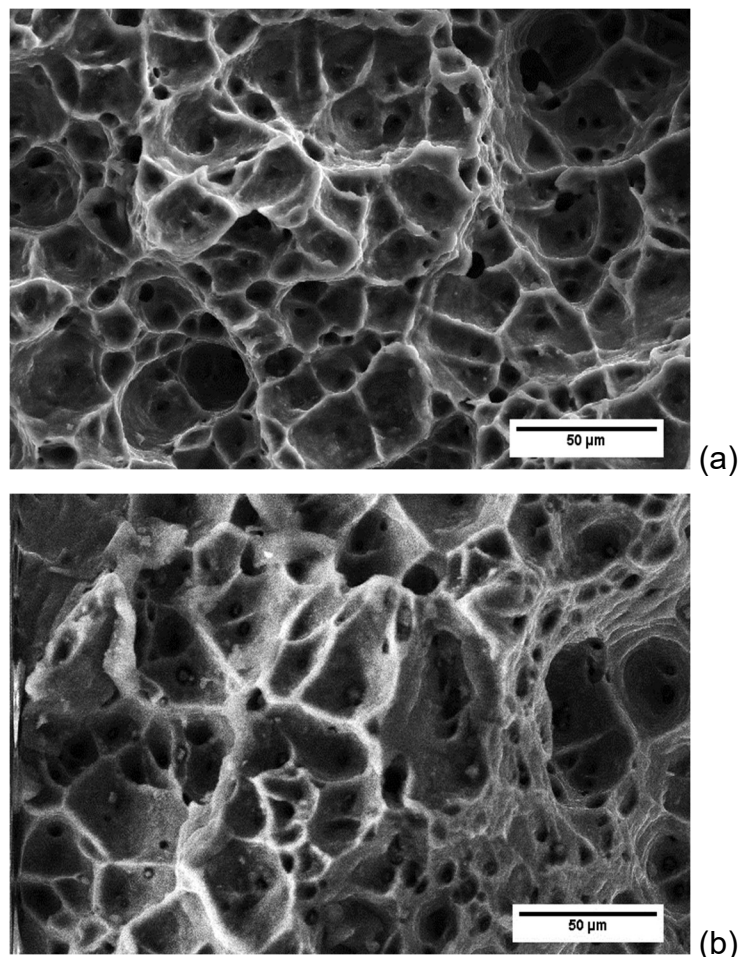


Figura 4-16: Análise em MEV da superfície de fratura detalhada após ensaio em BTB (10^{-6} s^{-1}) em solução aquosa com 3,5% em peso de NaCl para amostras de AA1050 nas condição (a) 0x e (b) 8x.

Para os ensaios realizados com carga constante (CC) em meio aquoso com NaCl as características das fraturas se diferem das obtidas nos ensaios em BTD. Nesse caso, para as duas condições (0x e 8x), o que se observou foi uma fratura mista, com regiões de fratura frágil próximo as bordas do entalhe, o que pode ser indício da ocorrência de corrosão nessas regiões, e características dúcteis no centro do material, como pode ser visto na Figura 4-17 e Figura 4-18. Além disso, ocorre baixa deformação plástica até a fratura, e pouca redução de área em comparação ao observado nos ensaios BTD.

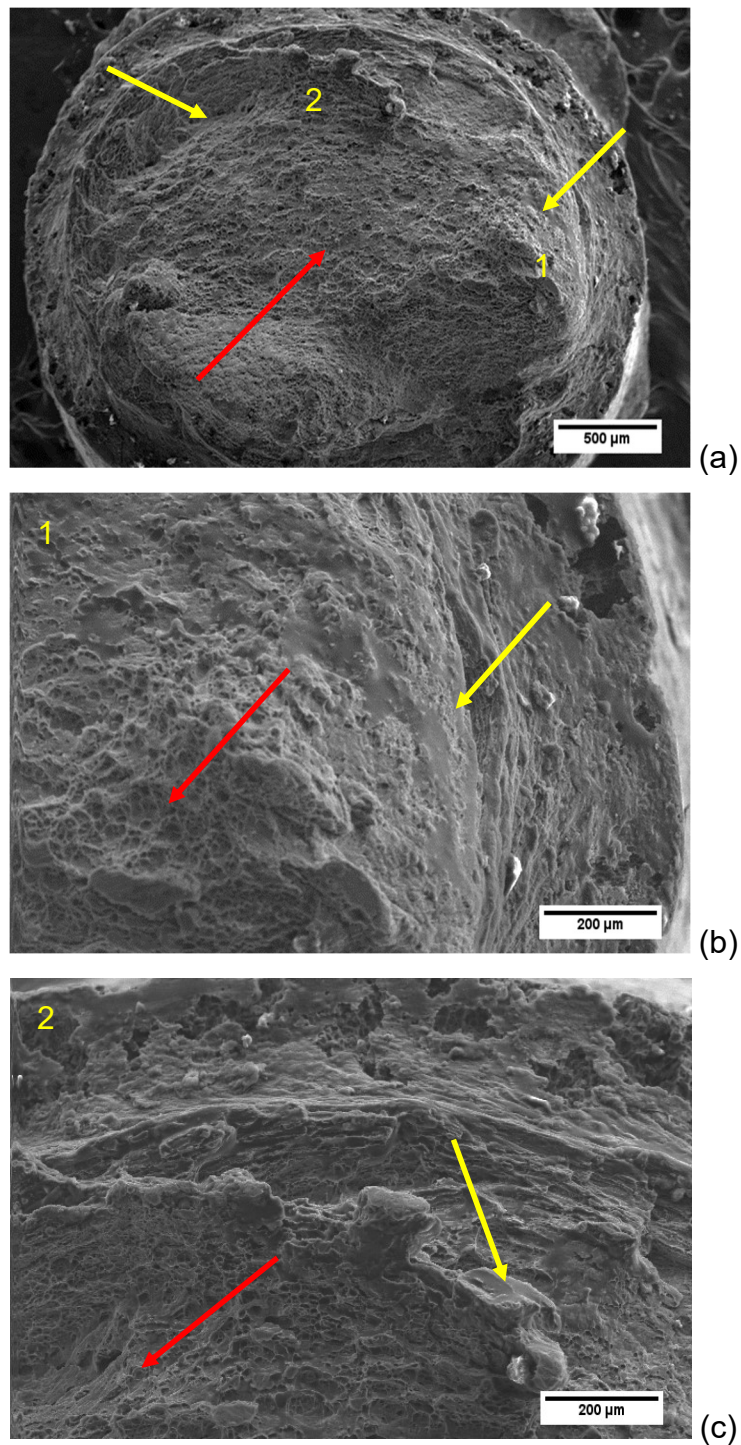


Figura 4-17: MEV da superfície de fratura após ensaio CC em solução aquosa com 3,5% em peso de NaCl para amostras de AA1050 na condição 0x. As setas em amarelo indicam áreas com fratura frágil e em vermelho áreas com fratura dúctil. Amostra fraturada após 336h a 90% σ_y .

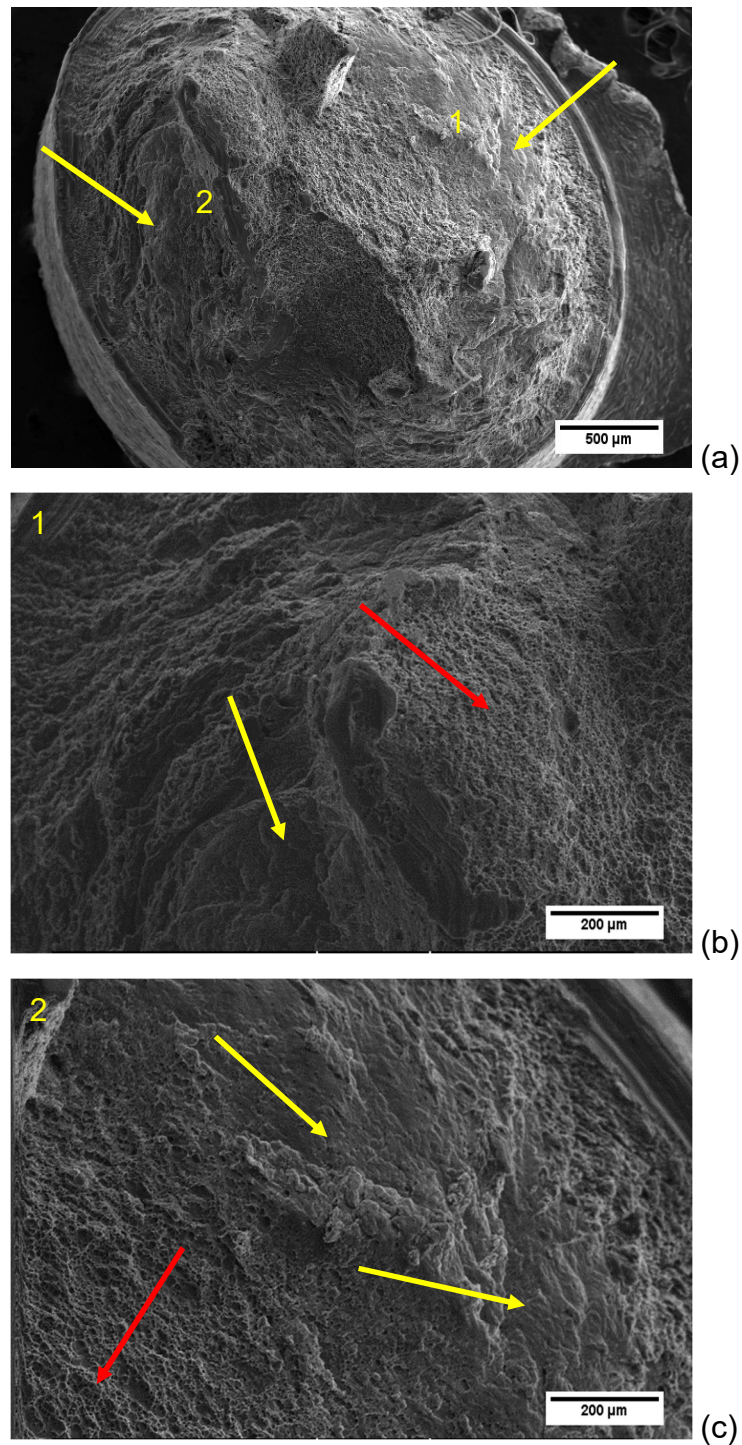


Figura 4-18: MEV da superfície de fratura após ensaio CC em solução aquosa com 3,5% em peso de NaCl para amostras de AA1050 na condição 8x. As setas em amarelo indicam áreas com fratura frágil e em vermelho áreas com fratura dúctil. Amostra fraturada após 384h a 90% σ_y .

A liga AA1050, bem como todas as outras ligas da classe AA1xxx, são reconhecidamente resistentes aos mecanismos de CST [29], porém existem relatos de que fenômenos de fragilização por hidrogênio podem ocorrer em ligas dessa classe [73]. São poucos, portanto os estudos a cerca desse tema e, em menor número, os estudos que buscam relacionar a diminuição do tamanho de grão com a corrosão desses materiais.

Dentre os trabalhos nessa área específica para essa classe de ligas destacam-se as pesquisas sobre a variação da resistência à formação de pite e à corrosão intergranular, o que pode se relacionar em partes com a CST, já que os pites podem ser agentes iniciadores de trincas e a CST se propaga, quase sempre, de maneira intergranular [35, 55, 56].

Alguns estudos apontam para uma melhora na resistência à corrosão para materiais de granulação ultrafina devido a uma ação em conjunto de uma maior quantidade de contorno de grãos e tensões residuais provocadas pelo processo de ECA, aumentando a reatividade da superfície e assim promovendo uma maior estabilidade da camada passiva formada pelos óxidos [46-48], o que poderia, conseqüentemente, melhorar sua resistência a CST.

Em contrapartida há estudos que mostram que não existem evidências estatísticas para que se possa apontar uma variação significativa nos parâmetros que avaliam a resistência à corrosão do material e, portanto, não é possível apontar uma melhora ou piora nessas propriedades [27, 46, 74].

Os resultados encontrados até essa parte do trabalho sugerem que, para tempos curtos de exposição ao meio aquoso com 3,5% em peso de NaCl, os fenômenos de CST parecem não ser significativos na liga AA1050. Muito embora os ensaios em BTM pudessem sugerir uma pequena queda de resistência provocada pela ação do meio, a variação nas propriedades analisadas foi muito pequena e estatisticamente não significativa. Além disso, na análise de superfície de fratura das amostras ensaiadas em BTM em meio salino, não foram encontradas evidências da ocorrência de CST.

Para os ensaios em CC com longos tempos de exposição ao meio salino houve, em alguns casos, a fratura do corpo de prova sob tensões abaixo da tensão de escoamento, sugerindo a ocorrência de CST. Essa fratura, como pode

ser visto nas análises de fratura, se inicia em regiões da borda do entalhe, provocando uma fratura frágil que se propaga na secção transversal do CP. Essa fratura pode ter origem em um pite formado devido à exposição ao meio, que pode se formar em regiões aleatórias da área do material em contato com o meio, explicando a ocorrência de fratura em apenas alguns dos casos. A ocorrência de fragilização por hidrogênio não pôde ser aferida pelos métodos utilizados, mas pode ser também um dos mecânicos que colabora para a fratura do material.

Assim, o que se pode afirmar é que existe um significativo aumento na resistência mecânica do material após o processamento por ECA, evidenciado pelo aumento da dureza, do limite de escoamento e resistência à tração após cada passe. Outro fator importante de ser destacado é uma recuperação parcial da ductilidade perdida no primeiro passe, na medida em que o grau de deformação é aumentado até 8x, onde observa-se também uma diminuição nas condições de encruamento do material.

Logo, o que se observa é que para a liga AA1050 por meio do processamento por ECA é possível obter um material com resistência mecânica superior preservando níveis aceitáveis de ductilidade. Quanto a sua resistência à corrosão, apesar de que à primeira vista possam haver indícios de que após a DPS o material se torne mais sucessível aos fenômenos CST, não é possível afirmar, dentro dos ensaios realizados, que a resistência à CST varie significativamente nas diferentes condições de processamento.

Por outro lado, ficou claro que após longos tempos de exposição a liga AA1050 sofre sim o efeito meio aquoso com 3,5% em peso de NaCl, o que levou à fragilização e à ocorrência de fraturas em níveis de tensão menores que o limite de escoamento do material. Os mecanismos que governam o processo de fragilização, entretanto, ainda não puderam ser claramente identificados com os conjuntos de experimentos até aqui realizados.

4.2 Al-4%Cu

Dando prosseguimento ao trabalho, buscou-se estudar agora o comportamento perante a CST em uma liga que seja suscetível a esse fenômeno, comparando seu desempenho antes e após o processamento por ECA.

Já que tradicionalmente para o alumínio a maior parte dos estudos nessa área são realizados em ligas com precipitados de cobre, silício ou magnésio e os mecanismos de CST para esses casos já são conhecidos [35, 75], foi escolhida para esse trabalho uma liga Al-Cu, semelhante às ligas da classe AA2xxx, porém estando presente apenas 4% em peso de cobre (Al-4%Cu) como elemento de liga, buscando assim simplificar a composição química, limitando-se à partículas de segunda fase e precipitados de Al-Cu, tipicamente o Al_2Cu .

Como visto anteriormente na liga AA1050 apenas a mudança na granulometria do material não nos dá resultados suficientemente claros de que exista uma modificação significativa do comportamento da uma liga perante a CST. É visto em outros estudos, porém, que o processamento ECA acaba por quebrar e redistribuir os precipitados no material [43, 48, 49], portanto, para a liga Al-4%Cu, busca-se estudar se (e como) essa modificação microestrutural das partículas de Cu pode interferir na resistência a esse tipo de corrosão.

4.2.1 Caracterização Mecânica

4.2.1.1 Ensaio de Dureza

Assim como para a liga AA1050, foi possível acompanhar a evolução da dureza na liga Al-4%Cu após cada passe de ECA. Nesse caso, porém, devido à presença de partículas grosseiras de segunda fase a dureza foi medida pelo método Brinell, com resultados expostos na Figura 4-19.

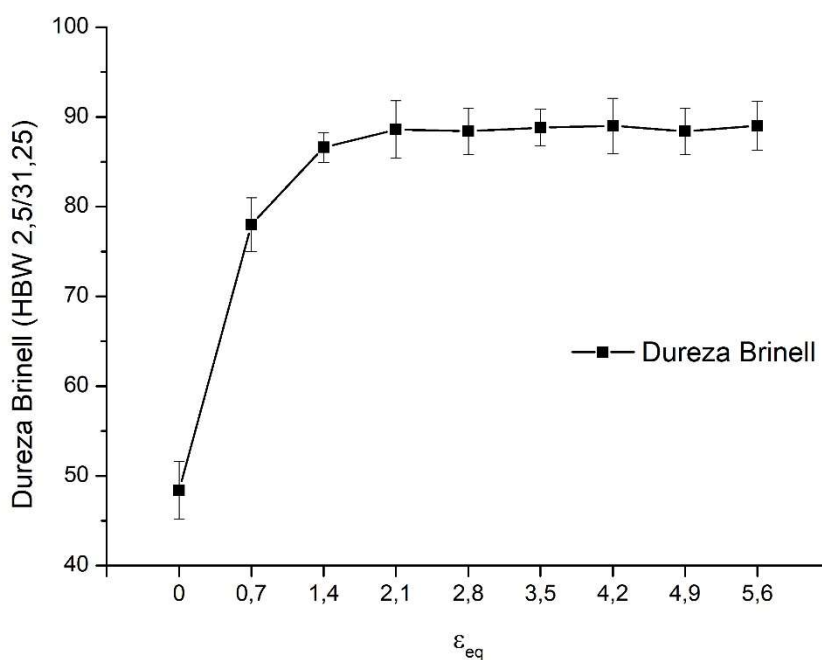


Figura 4-19: Valores médios de dureza a cada passe de ECA para liga Al-4%Cu – dureza Brinell (HBW 2,5/31,25).

Como é característico do processamento ECA, após o primeiro passe ocorre um aumento acentuado na dureza. É visto também um aumento discreto após o segundo passe de ECA e nos passes seguinte nota-se uma tendência de saturação e conseqüentemente a estabilização dessa propriedade.

Para efeitos comparativos, por meio da norma ASTM E140-12b [59], os valores de dureza Brinell foram convertidos para Vickers, como exposto na Figura 4-20.

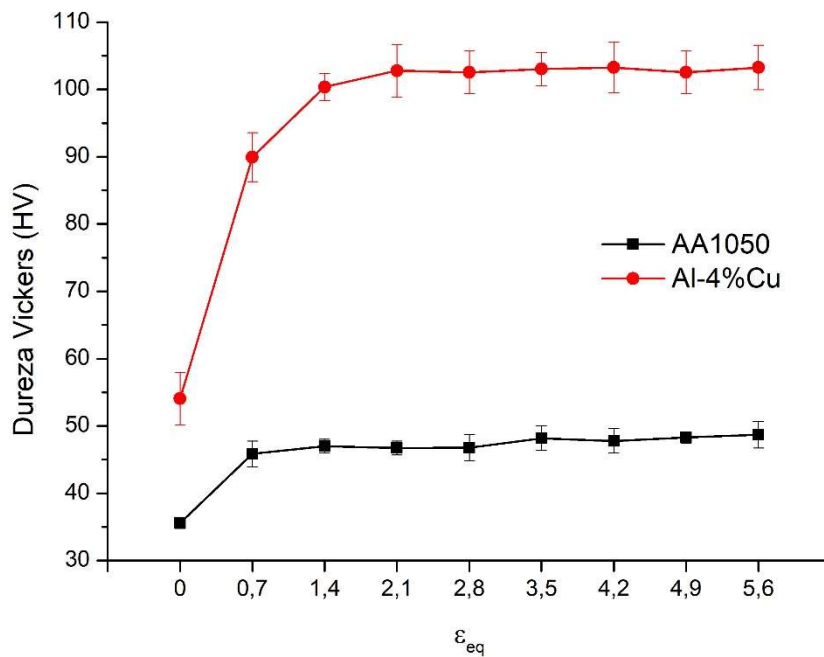


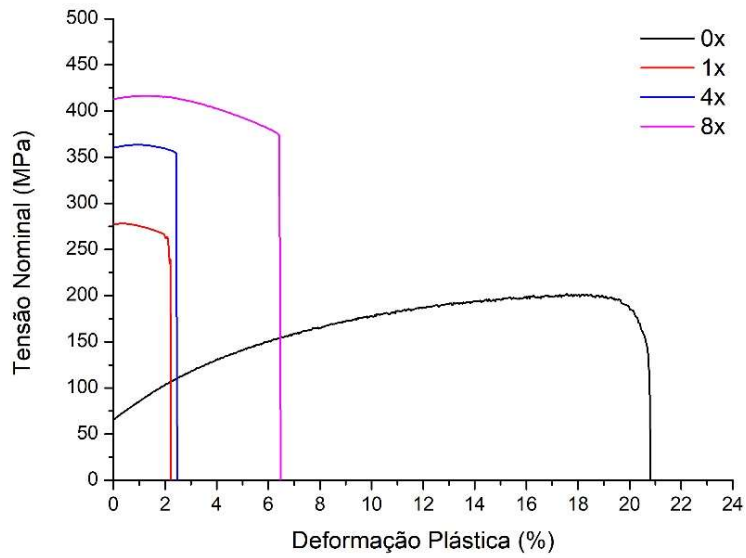
Figura 4-20: Valores médios de dureza a cada passe de ECA para as ligas AA1050 e Al-4%Cu nas condições 0x e 8x – dureza Vickers.

Os resultados obtidos apresentam comportamento semelhante aos encontrados para liga AA1050, porém o aumento de dureza promovido pelo processamento ECA é proporcionalmente maior para a liga Al-4%Cu, sendo esse de aproximadamente 80% para essa liga enquanto que para a liga AA1050 foi de cerca de 40%. Ressalte-se que o estado inicial, denominado 0X, corresponde ao material solubilizado a 530°C e resfriado lentamente no forno, portanto, sendo esperada a presença de partículas grosseiras de segunda fase e precipitados Al_2Cu .

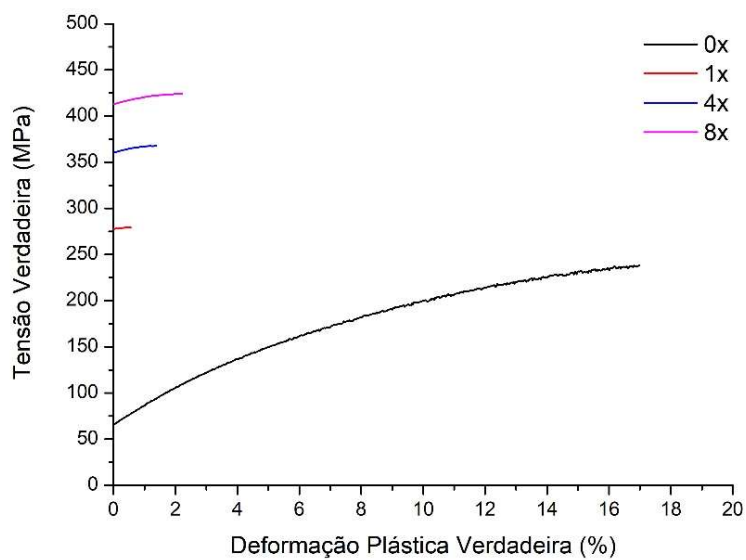
4.2.1.2 Ensaio de tração convencional

Os ensaios de tração para liga Al-4%Cu foram feitos de maneira idêntica aos para liga AA1050, em amostras nas condições 0x, 1x, 4x e 8x e, assim como anteriormente, a partir de ensaios de tração convencionais ($\dot{\epsilon}=10^{-3} s^{-1}$; CP sem

entalhe) foram traçadas as curvas nominais de tensão-deformação plástica, apresentadas na Figura 4-21(a). Definiu-se por meio delas valores de limite de escoamento, resistência à tração, deformação plástica total e uniforme para cada um dos casos, indicados na Tabela 4-5 e na Figura 4-22.



(a)

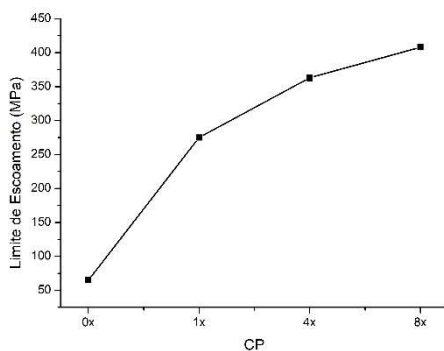


(b)

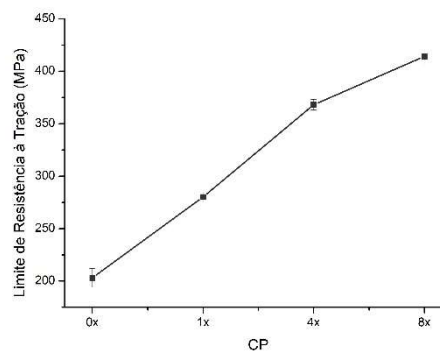
Figura 4-21: Curvas representativas dos testes de tração (a) tensão-deformação plástica nominal; (b) tensão-deformação plástica verdadeira. Amostras da liga Al-4%Cu processadas até 8 passes ECA. Taxa de deformação inicial 10^{-3} s $^{-1}$.

Tabela 4-5: Propriedades mecânicas nominais da liga Al-4%Cu nas condições 0x e após 1(1x), 4(4x) e 8(8x) passes de ECA. Taxa de deformação 10^{-3} s^{-1} .

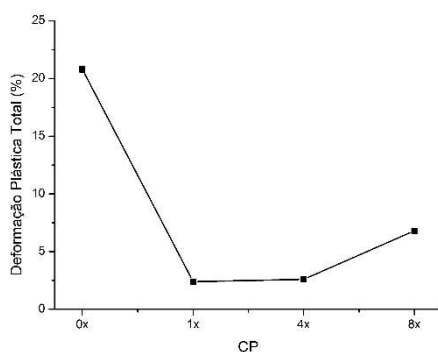
CP	Deformação Equivalente (ϵ_{eq})	Limite de escoamento [MPa]	Limite de Resistência à Tração [MPa]	Deformação Plástica Total [%]	Deformação Plástica Uniforme [%]
0x	-	65 ± 1	203 ± 9	$20,8 \pm 0,3$	$17,6 \pm 0,4$
1x	0,675	275 ± 2	280 ± 5	$2,4 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,1$
4x	2,700	363 ± 5	368 ± 5	$2,6 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,1$
8x	5,400	408 ± 5	414 ± 8	$6,8 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,2$



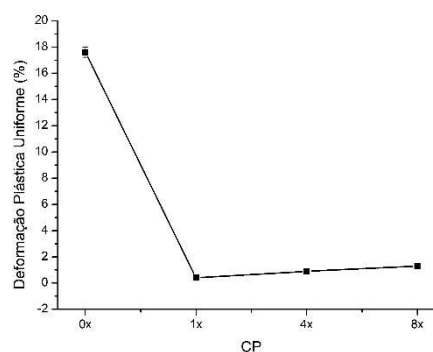
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4-22: Comparativo dos resultados obtidos nos ensaios de convencionais de tração (10^{-3} s^{-1}) para amostras da liga Al-4%Cu (a) Limite de escoamento; (b) Limite de resistência a tração; (c) Deformação plástica total; (d) Deformação plástica uniforme.

De modo similar ao já observado para a liga AA1050, como observado nas curvas comparativas da Figura 4-23, os resultados com a liga Al-4%Cu apontam um aumento significativo na resistência à tração logo no primeiro passe ECA, porém, neste caso o crescimento nos passes seguintes (4X e 8X) também é significativo. Em relação ao estado inicial (0X) o processamento ECA até 8 passes (8X) promoveu aumentos da ordem de 500% na tensão de escoamento e 100% no limite de resistência à tração.

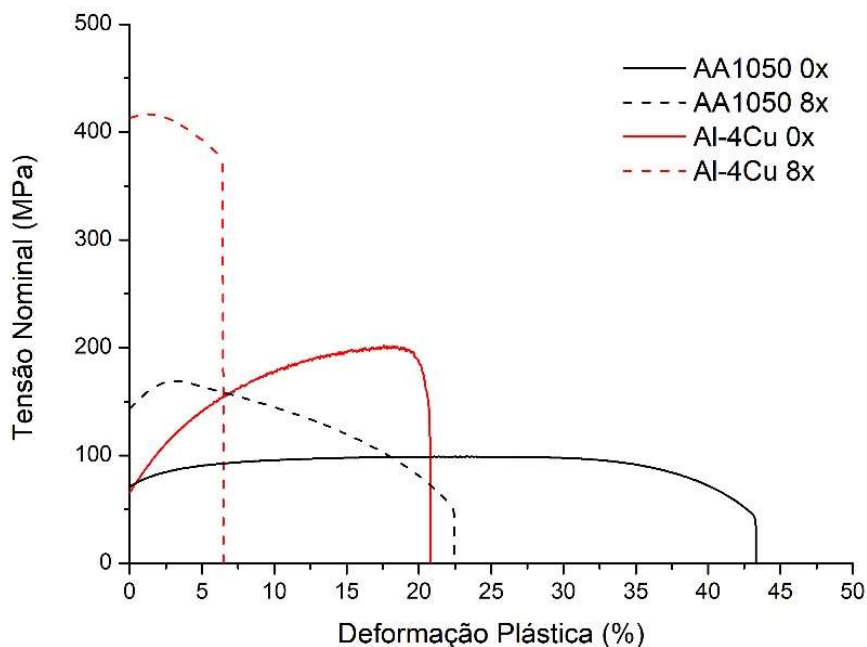


Figura 4-23: Curvas representativas tensão-deformação plástica. Amostras das ligas AA1050 e Al-4%Cu nas condições 0x e 8x. Taxa de deformação inicial 10^{-3} s^{-1} .

O alongamento total na ruptura segue as características dos materiais processados por ECA, com uma evidente redução no primeiro passe (1X) em relação à amostra 0X, que tende a ser recuperada com o aumento do número de passes.

Assim como a liga AA1050, a liga Al-4%Cu processada por ECA também apresenta uma grande proporção de deformação não-uniforme e uma pequena capacidade de deformação uniforme.

Foram estimados também, a partir das curvas de tensão-deformação verdadeiras (Figura 4-21(b)) e utilizando a equação de Hollomon, conforme já descrito anteriormente, os parâmetros de encruamento e de resistência do material para cada uma das condições. Os gráficos duplo logarítmico de tensão-deformação verdadeiras, no intervalo de deformação plástica uniforme (do escoamento até a carga máxima), utilizados para o cálculo desses parâmetros podem ser observados na Figura 4-24 e os valores de n e k obtidos estão expostos na Tabela 4-6.

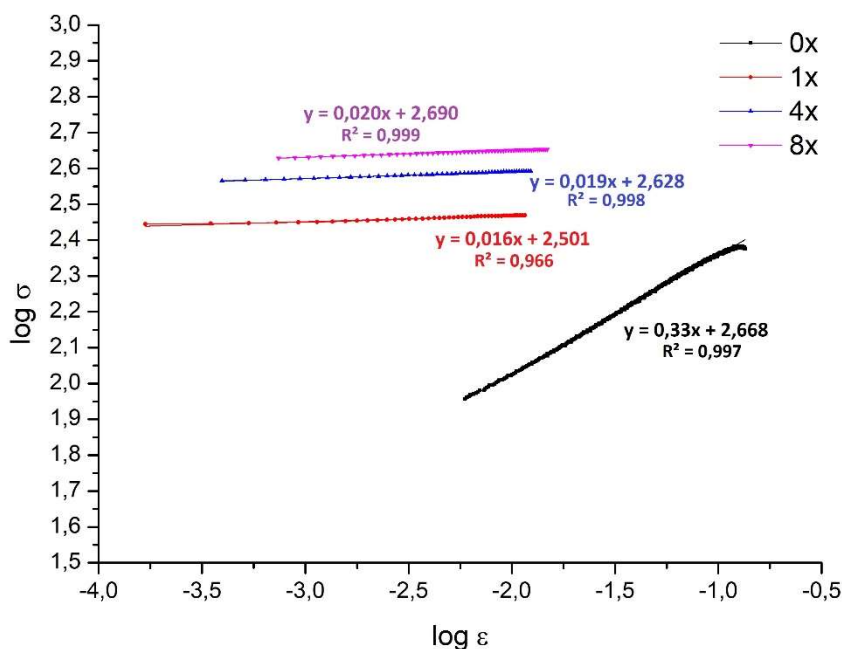


Figura 4-24: Curvas log tensão verdadeira (σ)-log da deformação plástica verdadeira (ϵ) na região de deformação plástica uniforme em amostras da liga Al-4%Cu para determinação dos parâmetros de encruamento (n) e de resistência (k) nas condições 0x, 1X, 4X e 8X.

Tabela 4-6: Valores do parâmetro de encruamento (n) e resistência (k) do modelo de Hollomon ($\sigma=k\varepsilon^n$) para liga Al-4%Cu processada por ECA.

CP	Parâmetro de Encruamento (n)	Parâmetro de Resistência [k]
0x	0,33	487,6
1x	0,016	316,8
4x	0,019	425,0
8x	0,020	489,4

O efeito do processamento ECA nos parâmetros de encruamento é semelhante ao observado para o alumínio comercialmente puro. Ou seja: i) uma perda acentuada da capacidade de deformação uniforme acontece no primeiro passe, o que é quantificado pela drástica redução do valor de n em relação à condição 0X; ii) com passes seguintes a deformação uniforme (e consequentemente o valor de n) tende a crescer, porém ainda permanece uma ordem de grandeza menor que a condição inicial; iii) Nas amostras processadas nota-se a tendência de aumento da deformação não uniforme localizada (pós-estricção). Um gráfico comparativo das condições extremas (0x e 8x) das curvas log tensão verdadeira (σ)-log da deformação plástica verdadeira (ε) para o AA1050 e Al-4%Cu pode ser visto na Figura 4-25.

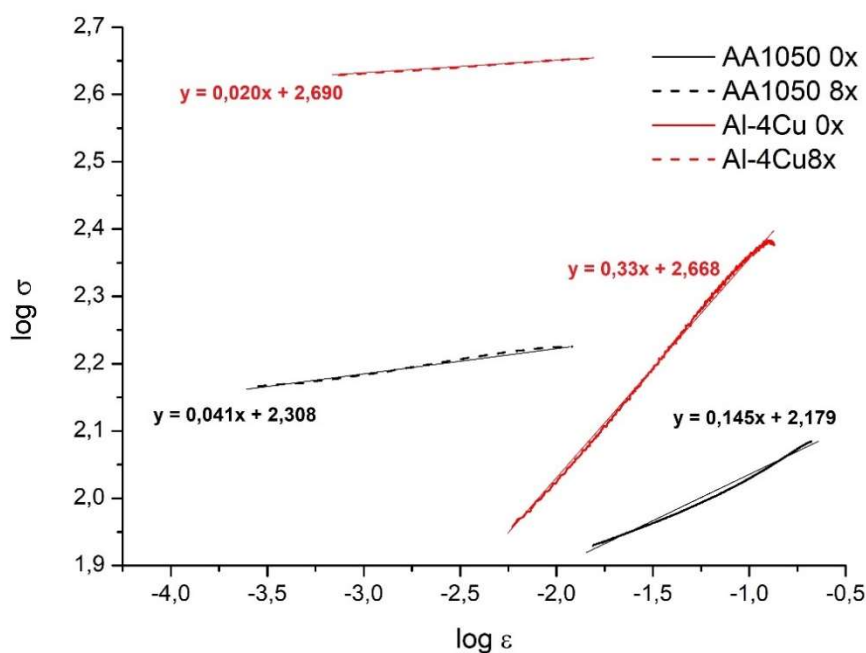


Figura 4-25: Curvas log tensão verdadeira (σ)-log da deformação plástica verdadeira (ϵ) na região de deformação plástica uniforme em amostras das liga AA1050 e Al-4%Cu nas condições 0x e 8X.

A ocorrência da recuperação dinâmica durante o ensaio de tração para a liga Al-4%Cu também foi calculada por meio do método de Kocks-Mecking (K-M), já deduzido anteriormente. Determinou-se por meio desse método, a partir das curvas derivada da tensão verdadeira pela deformação verdadeira ($d\sigma/d\epsilon$) em função da tensão verdadeira (σ) abrangendo do escoamento até a carga máxima, conforme ilustrado na Figura 4-26. As taxas de recuperação dinâmica (K) do material nas condições 0x, 1x, 4x e 8x, expostos na Tabela 4-7.

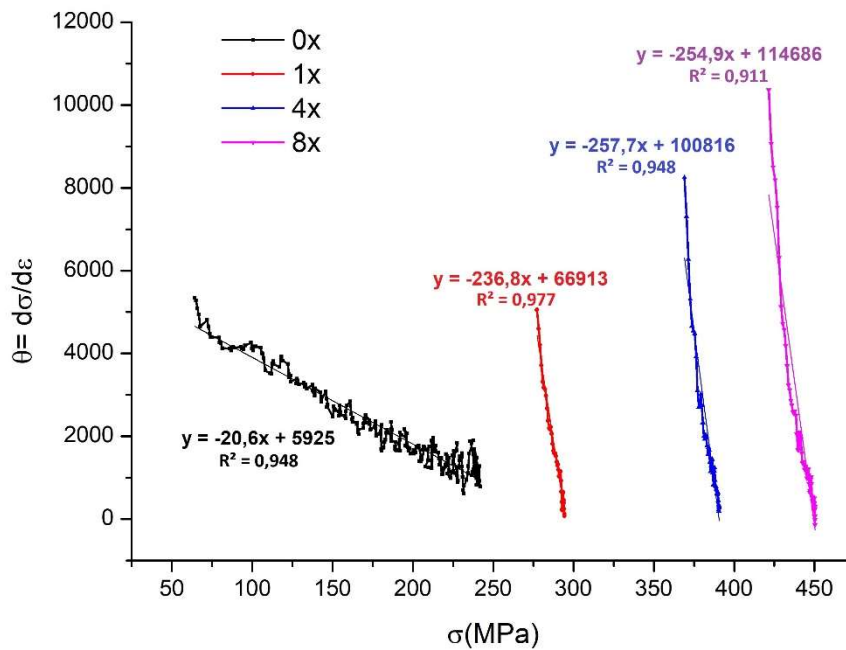


Figura 4-26: Curvas derivada da tensão verdadeira pela deformação verdadeira em função da tensão verdadeira na região de deformação plástica uniforme em amostras da liga Al-4%Cu para determinação dos parâmetros de recuperação dinâmica (K) pelo método de K-M nas condições 0x e após 1(1x), 4(4x) e 8(8x) passes de ECA.

Tabela 4-7: Valores do parâmetro de recuperação dinâmica para liga Al-4%Cu nas condições 0x e após 1(1x), 4(4x) e 8(8x) passes de ECA.

CP	Parâmetro de Recuperação Dinâmica ($K = d\theta/d\sigma$)	$\theta_0 \cdot 10^3$
0x	20,6	5,9
1x	236,8	66,9
4x	257,7	100,8
8x	254,9	114,7

A exemplo do que ocorreu com o Al puro AA1050, o valor do parâmetro de recuperação dinâmica ($K = d\theta/d\sigma$) aumenta drasticamente com o primeiro passe ECA. Porém, no caso da liga Al-4Cu, a tendência de queda desse

parâmetro nos passes seguintes é bem menos evidente, de modo que tanto K quanto θ_0 parecem estabilizar a partir do quarto passe, como mostram a Figura 4-26 e a Tabela 4-7. De modo geral, como se vê na Figura 4-27, para a liga Al-4%Cu os valor do parâmetro K de recuperação dinâmica são menores do que aqueles obtidos para o alumínio comercialmente puro AA1050, o que pode ser explicado pela presença dos precipitados de Al_2Cu . Há estudos que mostram que a presença desses precipitados tende a dificultar a movimentação das discordâncias, diminuindo assim a taxa com que ocorre o armazenamento e/ou aniquilação das mesmas [76, 77].

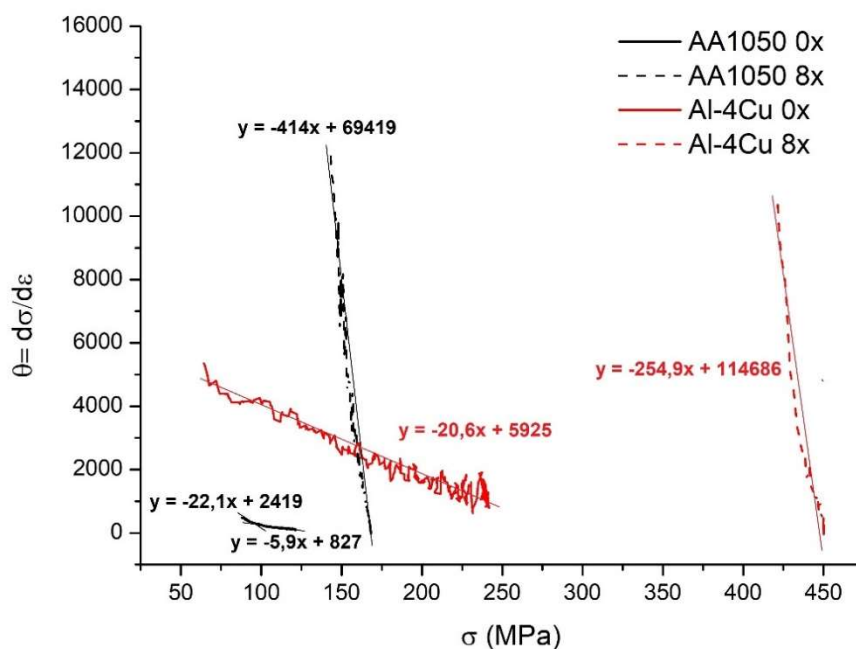


Figura 4-27: Curvas derivada da tensão verdadeira pela deformação verdadeira-tensão verdadeira na região de deformação plástica uniforme em amostras das ligas AA1050 e Al-4%Cu nas condições 0x e 8x.

Em geral o comportamento das propriedades mecânicas da liga Al-4%Cu segue a tendência das demais ligas processadas por ECA, com significativo aumento na resistência mecânica, principalmente após o primeiro passe, que continua a ocorrer de maneira menos acentuada nos passes seguintes [10, 12]. Após 8 passes, o aumento na dureza é próximo a 80% e superior a 500% no

limite de escoamento, em relação ao estado não deformado (0X). Evidencia-se o estado altamente encruado do material após o processamento ECA, o que pode se tornar um fator influenciador na resistência a CST, devido à introdução de tensões internas.

4.2.2 Caracterização Microestrutural

Para liga Al-4%Cu foi realizada uma caracterização microestrutural mais aprofundada devido a presença de segunda fase e precipitados de Al-Cu. Assim, além da microscopia óptica (MO), o material foi caracterizado também por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET) para que outras fases e os precipitados presentes na liga pudessem ser mapeados e para que fosse possível analisar o comportamento da granulometria do material após o processamento ECA. Foram aplicadas ainda técnicas de DRX para estimar a densidade de discordâncias no material.

4.2.2.1 Microscopia óptica

Analogamente à liga AA1050 as análises de microscopia óptica foram realizadas no plano Y de amostras nas condições 0x, 1x, 4x e 8x, permitindo assim acompanhar a evolução da microestrutura durante o processamento. Foram obtidas imagens, conforme apresentado na Figura 4-28.

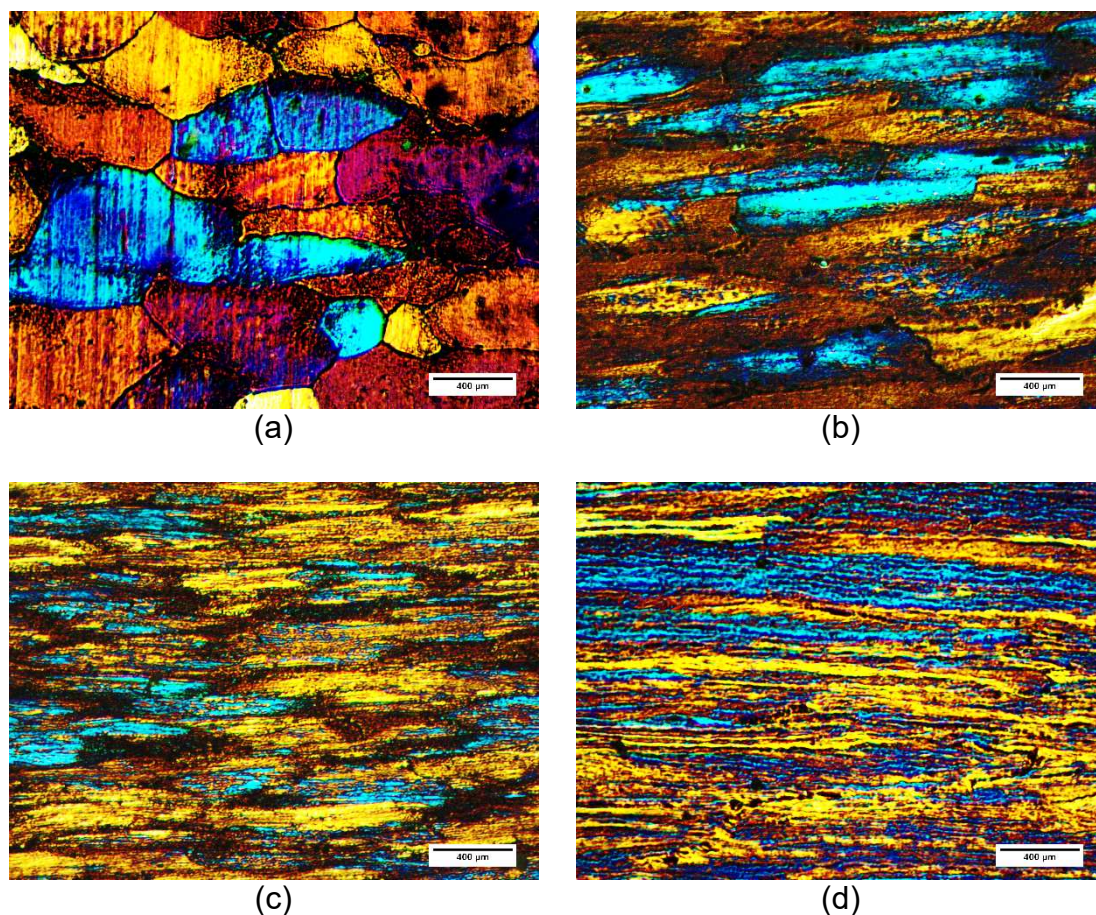


Figura 4-28: MO do plano Y das amostra da liga Al-4%Cu. (a) Amostra antes do processamento ECA (0x); (b) Após 1 passe ECA (1x); (c) Após 4 passes ECA (4x); (d) Após 8 passes ECA (8x). Imagens com luz polarizada e ataque eletrolítico de anodização com reagente de Barker.

Observar-se por meio das imagens de microscopia óptica que o processamento por ECA proporciona um significativo refino de grão na liga Al-4%Cu após 8 passes. O material na condição 0x apresenta grãos aparentemente uniformes e com diâmetro médio estimado de $465 \pm 3 \mu\text{m}$ por meio do método dos interceptos (ASTM E112) [72]. Após o primeiro passe já é possível observar uma grande deformação no material com os grãos bem orientados na direção das bandas de deformação e a formação de novos grãos a partir dos grãos da estrutura inicial. Nas condições com maior número de passes os grãos tornam-se tão pequenos que sua visualização por MO fica comprometida, sendo

necessária a aplicação de outros métodos para sua observação. É possível notar ainda que existe com a evolução dos passes a quebra e orientação das partículas de Cu na direção das bandas de deformação nas condições 4x e 8x.

4.2.2.2 Microscopia Eletrônica

Para uma observação mais detalhada dos tamanhos de grão e da distribuição da segunda fase e dos precipitados, foram utilizadas técnicas de MEV e MET.

Inicialmente buscou-se caracterizar as partículas de Cu presentes na liga Al-4%Cu, já que esses exercem um importante papel, tanto no comportamento de deformação quanto na ocorrência de CST nesses materiais [34, 37]. Assim, realizou-se uma análise do tamanho e distribuição da segunda fase de Al-Cu no material nas condições 0x e 8x por meio de imagens de MEV.

As imagens obtidas em cada uma das condições foram analisadas por meio do software ImageJ, onde foi possível estimar a fração em área ocupada pela segunda fase de Al-Cu, bem como a área média da mesma antes (0x) e após (8x) o processamento por ECA. Para obter esses valores foi realizada uma média de 10 regiões distintas em cada uma das condições. Um exemplo de cada condição está ilustrado na Figura 4-29 e os resultados quantificados estão expostos na Tabela 4-8.

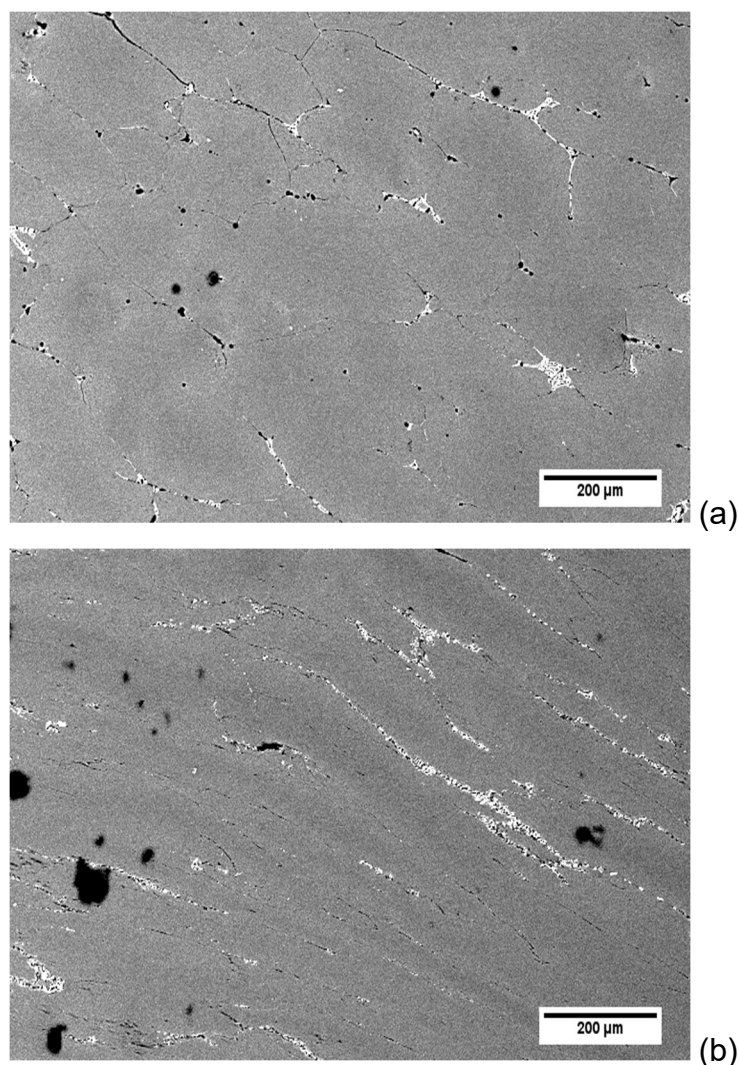


Figura 4-29: Exemplo de regiões observadas por MEV para a determinação da fração em área e área média da segunda fase de Al-Cu em uma amostra da liga Al-4%Cu na condições 0x (a) e 8x (b).

Tabela 4-8: Valores de fração em área e área média da segunda fase de Al-Cu para liga Al-4%Cu

Condição	Fração em Área [%]	Área Média [μm^2]
0x	$1,3 \pm 0,3$	18 ± 2
8x	$1,0 \pm 0,2$	$3,9 \pm 0,6$

Como pode ser visto na Figura 4-29(a), os partículas de segunda fase na liga Al-4%Cu antes de ser processada (condição 0x) se encontram

majoritariamente nos contornos de grão, apresentando um aspecto lamelar, característico de uma liga fundida, como é o caso presente. Na Figura 4-29(b), referente à amostra 8x, se pode ver que no processamento por ECA essas partículas são quebradas e alinhadas na mesma orientação das bandas de deformação decorrentes do processamento ECA por rota A, mas ainda assim encontram-se preferencialmente nos contornos de grãos do material.

A fração de área ocupada pela segunda fase de Al-Cu em ambos os casos parece não ser alterada pelo processamento ECA, se mantendo próxima a 1%, dando indícios de não ocorrer para a liga Al-4%Cu uma dissolução significativa da mesma devido ao processamento. Já a área média apresenta uma grande variação, sendo que após 8 passes ocorre uma diminuição de aproximadamente 4,5 vezes na área da mesma, de uma área média de $18 \mu\text{m}^2$ na condição 0x para cerca de $4 \mu\text{m}^2$ na condição 8x.

Além do efeito endurecedor já observado na resistência mecânica, a presença de partículas de Cu na liga pode influenciar a resistência à corrosão devido à diferença de potencial eletroquímico entre a matriz e a segunda fase. Para o caso de uma matriz de alumínio (99,95% de Al) o potencial de eletrodo da mesma é de aproximadamente -0,85V enquanto para o Al_2Cu esse potencial atinge um valor de -0,75V (em relação a um eletrodo de calomelano 0,1M de KCl) [75]. Assim, a presença dessas partículas melhor distribuídas pela matriz e de menor tamanho, como no caso do material processado por ECA, pode significar um maior número de sítios favoráveis à ocorrência de fenômeno de corrosão. É necessário destacar, porém que alguns estudos apontam que quando abaixo de um tamanho crítico essas partículas deixam de atuar como regiões catódicas, não dando início assim a fenômenos de corrosão [43, 44, 49].

Além de estimar a fração volumétrica e o tamanho médio das partículas de segunda fase de Al-Cu, por meio da técnica de EDS, foi realizado um mapeamento químico na superfície do material, permitindo assim determinar a composição química dos presentes na liga Al-4%Cu. Esse mapeamento pode ser visto na Figura 4-30 para condição 0x e na Figura 4-31 para condição 8x.

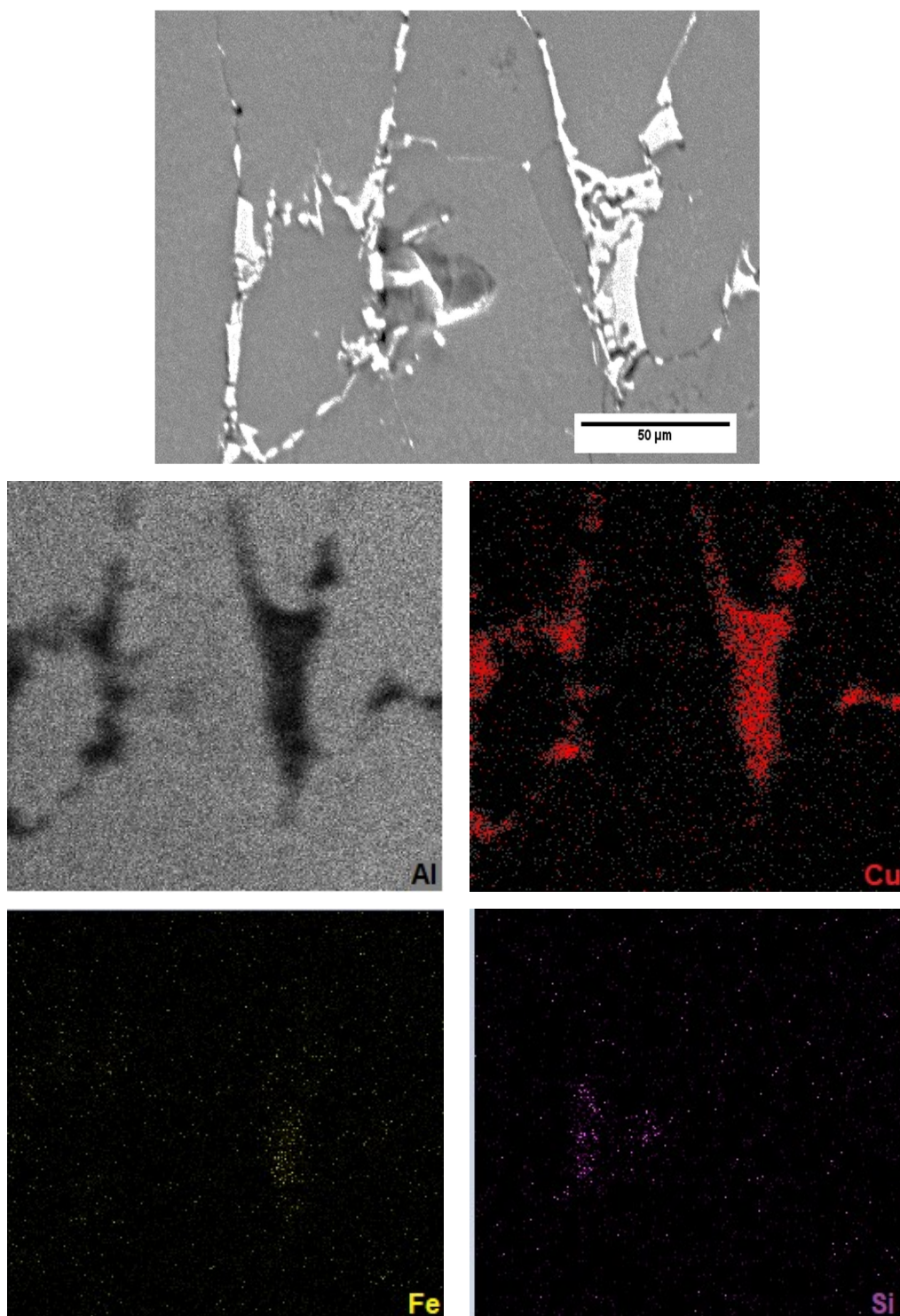


Figura 4-30: Imagem de MEV de uma região da liga Al-4%Cu na condição 0x e mapeamento por EDS dos elementos alumínio, cobre, ferro e silício.

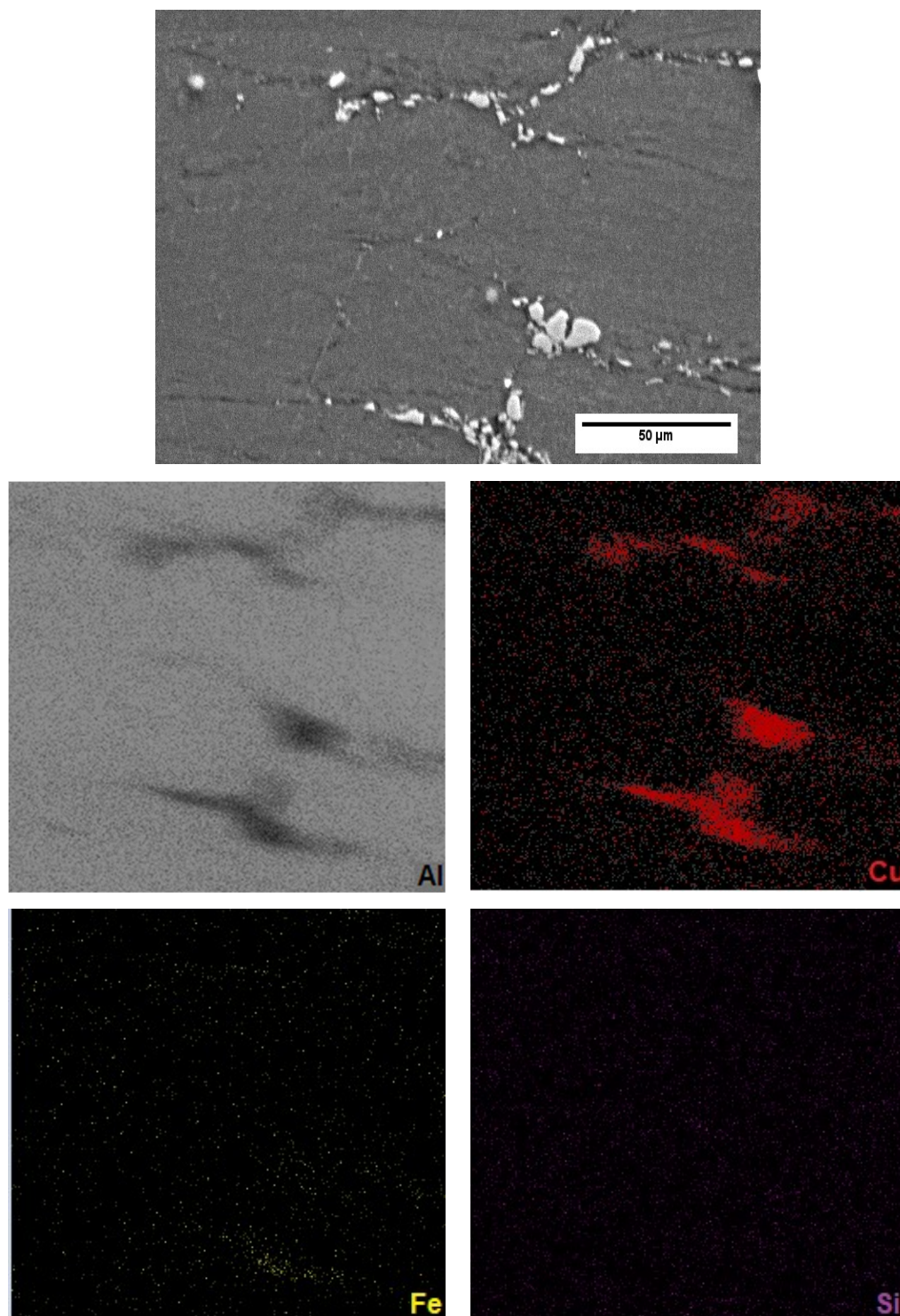


Figura 4-31: Imagem de MEV de uma região da liga Al-4%Cu na condição 8x e mapeamento por EDS dos elementos alumínio, cobre, ferro e silício.

Como visto na análise química fornecida para liga Al-4%Cu na Sessão 3.1.2, além do alumínio da matriz e do cobre há, como impurezas, a presença de aproximadamente 0,85% de ferro e 0,75% de silício no material. Pela análise por EDS, o que pôde ser confirmado é que essas partículas, tanto na condição 0x quanto na condição 8x, são em sua maioria constituídas por alumínio e cobre, sendo que o percentual atômico encontrando quando realizada análise em pontos sobre elas apontam para ~64at% de Al, ~14at% de Cu, ~1,5at% de Fe e ~0,5at% de Si. Esses resultados corroboram a ideia que a grande maioria das partículas de segunda fase na liga são do tipo Al_2Cu (podendo existir também algumas do tipo AlFe e AlFeSi), e ainda de que não existem evidências de que ocorra uma modificação de composição das mesmas devido ao processamento ECA.

Além da presença de partículas grosseiras de segunda fase no contorno de grão observadas pelas análises por MEV é possível ainda que existam partículas menores que tenham precipitado no interior dos grãos do material. Para analisar esses precipitados foram realizadas imagens em MET, conforme exposto na Figura 4-32 e Figura 4-33.

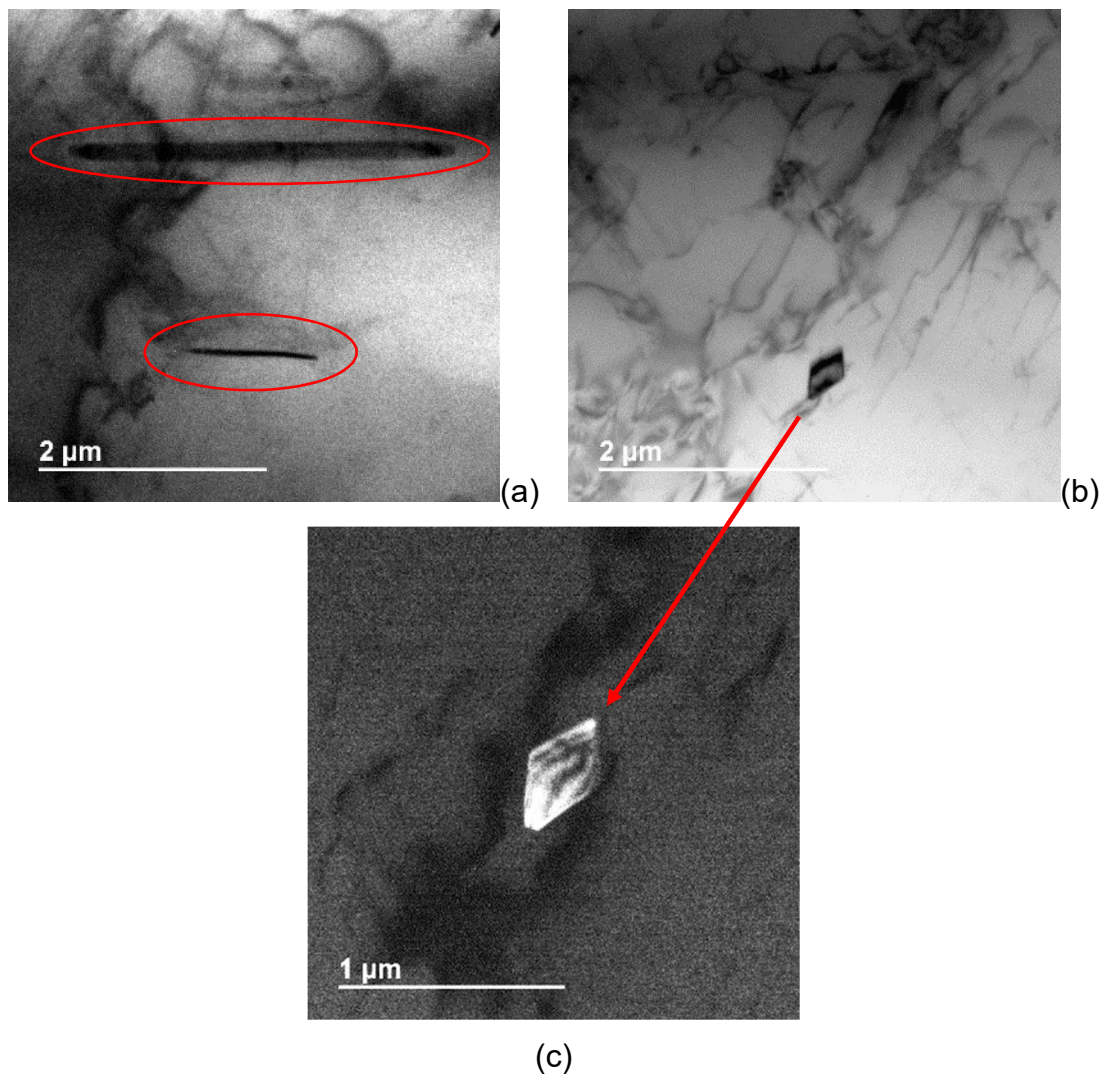


Figura 4-32: Imagens de MET de precipitados no interior do grão da liga Al-4%Cu na condição 0x. (a) Em destaque vista transversal de precipitados no interior dos grãos.; (b) Aspecto em vista frontal de um precipitado no interior do grão; (c) Destaque em dark-field da vista frontal do precipitado.

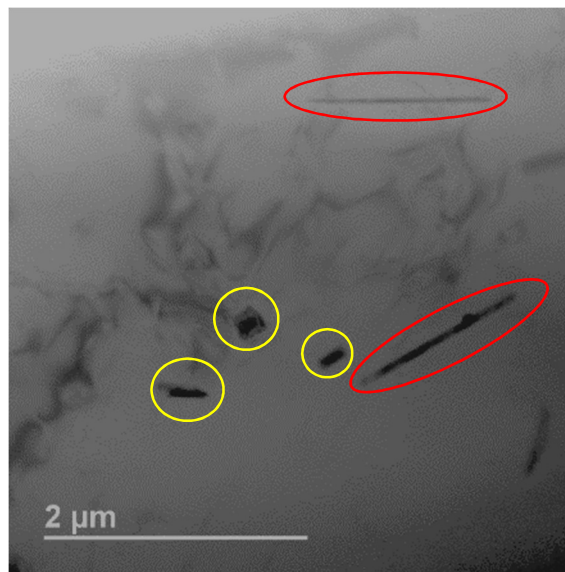


Figura 4-33: Imagem de MET de precipitados no interior do grão da liga Al-4%Cu na condição 8x. Precipitados observados na direção transversal (destaque em vermelho) e frontal (destaque em amarelo).

O que se observa, tanto na condição 0x quanto na condição 8x, é a presença de precipitados alongados no interior dos contornos de grão do material, resultantes do resfriamento do material durante a solidificação e o tratamento térmico. Como esses precipitados existem nas 2 condições não há evidência, portanto, de que ocorra a modificação em seu tamanho ou estrutura devido ao processamento por ECA. Além disso, mesmo após o processamento os precipitados no interior do grão ainda assim não se encontram orientados, logo é de se esperar que a ECA não é suficiente para modificar esse tipo de fase, agindo apenas nas mais grosseiras de segunda fase encontradas nos contornos de grão. Estudos apontam que os precipitados no interior do grão, apesar de muitas vezes possuírem um maior potencial para corrosão apresentam um efeito final bem menos significativo, já que em geral as ligas apresentam uma densidade de partículas de Al-Cu nos contornos de grão muito maior, tornando-os os principais iniciadores dos fenômenos de corrosão [78].

Para uma caracterização mais precisa da granulometria do material aplicou-se para a condição 0x, por meio de MEV, a técnica de EBSD sendo possível assim mapear os grãos do material, estimando assim seu tamanho

médio e a porcentagem de contornos de baixo e alto ângulo presentes, como pode ser visto na Figura 4-34.

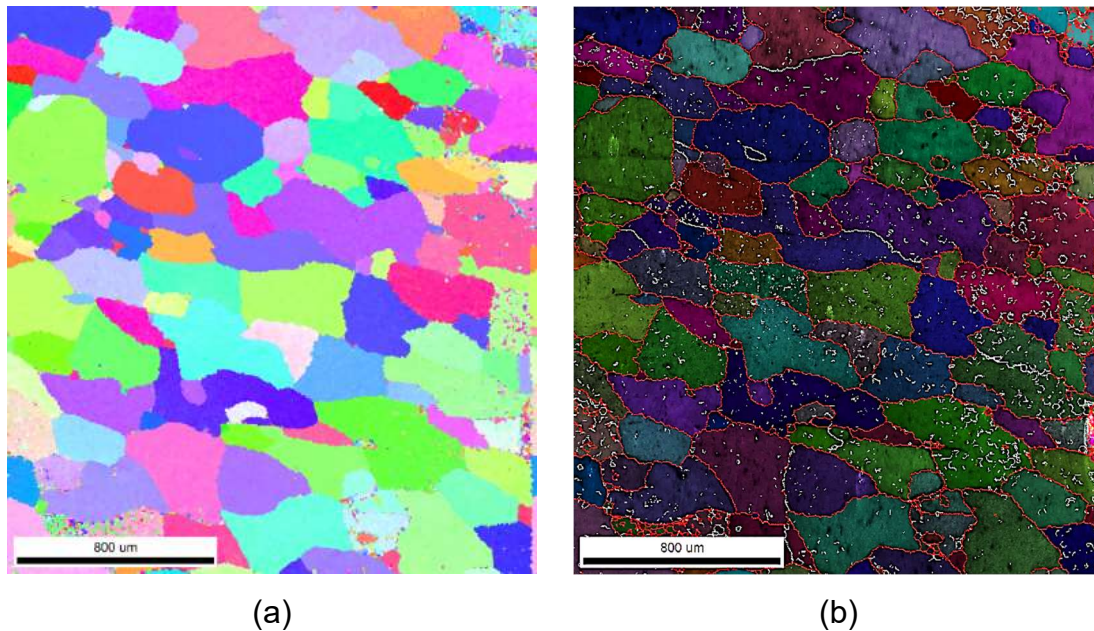


Figura 4-34: Mapeamentos por EBSD de uma amostra da liga Al-4%Cu na condição 0x (a) Mapa de orientação cristalográfica; (b) Destaque para os contornos de alto ângulo (vermelho) e baixo ângulo (branco).

Essa mesma caracterização foi feita para amostra da liga Al-4%Cu processada por ECA após 8 passes (8x), porém, devido ao grau elevado de deformação presente não foi possível obter um bom sinal por meio da técnica EBSD. A análise então foi realizada então a partir de MET, pela técnica ASTAR, fornecendo resultados análogos aos obtidos por EBSD, conforme exibidos na Figura 4-35.

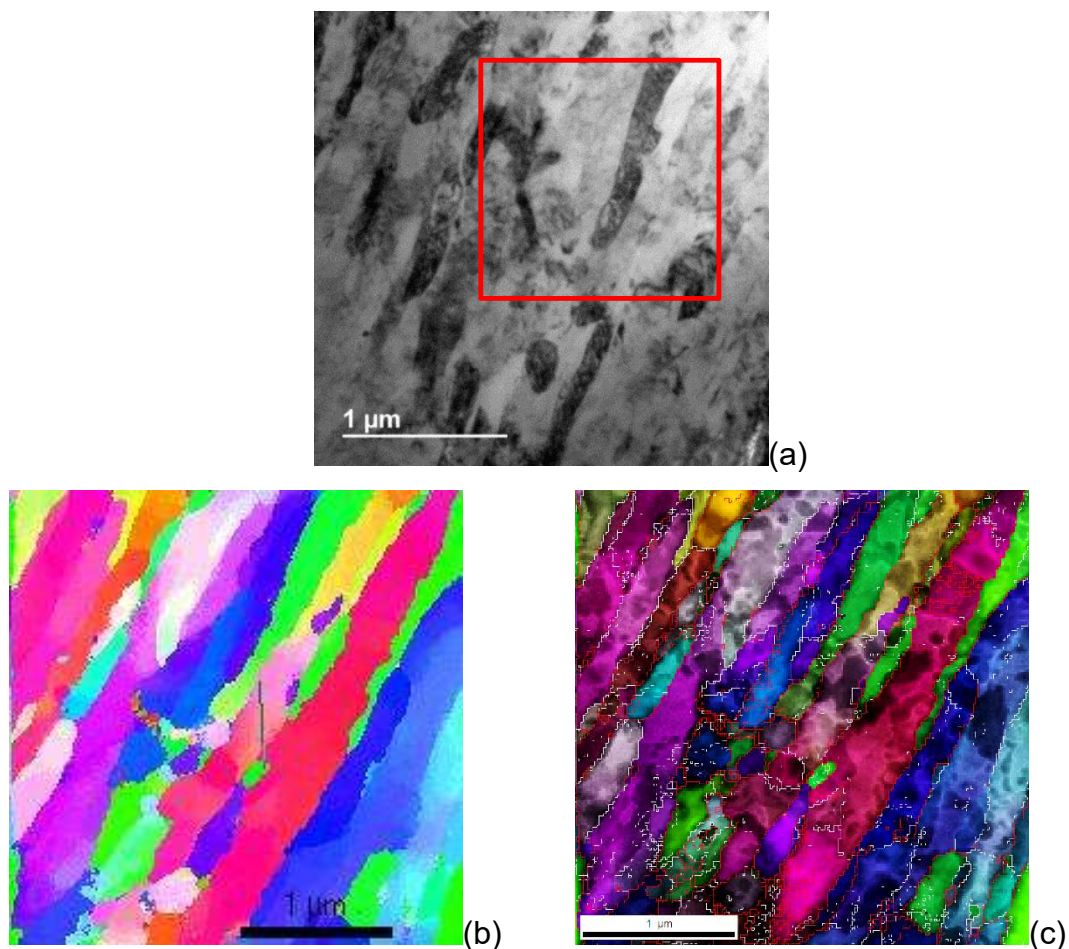


Figura 4-35: Mapeamentos por ASTAR de uma amostra da liga Al-4%Cu na condição 8x (a) Imagem em microscopia eletrônica de transmissão, em destaque região do mapeamento; (b) Mapa de orientação cristalográfica (c) Destaque para os contornos de alto ângulo (vermelho) e baixo ângulo (branco).

A partir das análises realizadas por EBSD para a condição 0x e por ASTAR para condição 8x foi possível estimar o tamanho médio de grão do material, sendo ele de aproximadamente $370\mu\text{m}$ antes do processamento e cerca de 770nm após 8 passes de ECA. Ainda é possível observar que para a condição não processada (0x), existem no interior dos grãos com contorno de alto ângulo muitas regiões que apresentam contornos de baixo ângulo, sendo essas regiões favoráveis à nucleação de novos grãos durante o processamento do material por ECA.

Na condição 8x é possível ainda observar uma certa orientação do material, com grãos alongados na direção de cisalhamento, o que pode ser visto também nas análises de MO realizadas. Para materiais processados por ECA por meio da rota A, é de se esperar que ocorra a formação de uma microestrutura com orientação cristalográfica na direção dos dois planos de cisalhamento que são ativados durante o processamento, criando alguma texturização no material [10, 12]. Alguns estudos, porém, mostram que essa orientação pode ocorrer em apenas algumas regiões do material, sendo que em geral o processamento ECA tende a promover um aumento na desorientação dos grãos e a evolução dos contornos de baixo para alto ângulo [25, 79]. É importante destacar que para as técnicas utilizadas, e principalmente para o ASTAR existe uma limitação devido a pequena superfície abrangida pela análise por MET. Porém, em conjunto com as imagens obtidas por MO é possível acreditar que realmente existe uma orientação dos grãos no material processado e sabe-se que a texturização é um dos fatores que pode influenciar na resistência à CST dos materiais [43].

4.2.2.3 Difração de Raios X

A técnica de difração de raios X (DRX) foi aplicada para liga Al-4%Cu a fim de determinar a densidade de discordâncias e o tamanho médio de cristalito após o processamento por ECA.

Em materiais cristalinos a difração de raios X ocorre em ângulos definidos que satisfazem a lei de Bragg e a intensidade e largura dos picos encontrados no espectro de difração podem variar devido a vários fatores, dentre os quais destacam-se o tamanho de cristalitos e a presença de microdeformações. Esses dois fatores citados são afetados diretamente pela densidade de discordâncias do material, sendo que o tamanho de cristalito é inversamente proporcional à mesma, tornando-se possível assim, por meio do espectro de difração de raios X de um material estimar sua densidade de discordâncias e tamanho médio de cristalito [80, 81].

Na Figura 4-36 estão ilustrados os espectros de difração de raios X encontrados para as amostras da liga Al-4%Cu após 1 passe de ECA (1x), 4 passes (4x) e 8 passes (8x). Além disso, foi analisado o espectro para uma amostra submetida a recozimento após 4 passes de processamento ECA (4xR), a qual foi utilizada como amostra de referência.

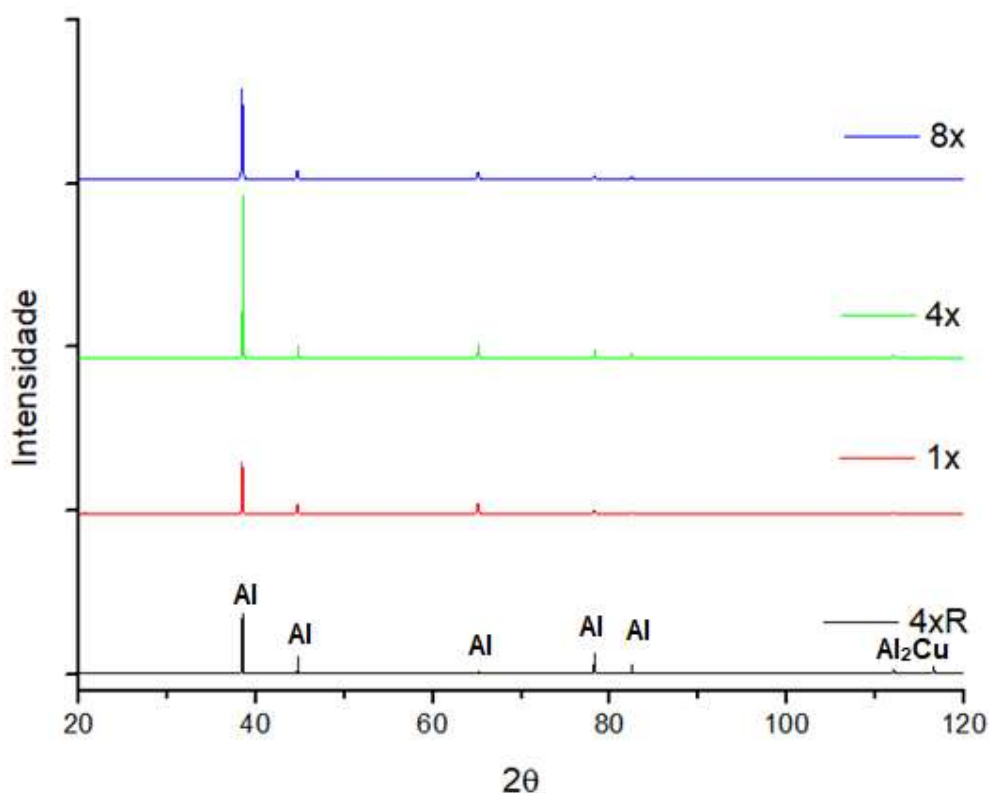


Figura 4-36: Espectros de difração de raios X para liga Al-4%Cu após 1 (1x), 4 (4x) e 8 (8x) passes de ECA e recozida a 530°C por 3 horas após 4 passes de ECA (4xR).

Como pode ser observado nos espectros de difração de raios X as posições dos picos são consistentes para todas as condições analisadas havendo, porém, uma significativa mudança na intensidade dos mesmos. Para a amostra com apenas 1 passe (1x) e para a amostra de referência (4xR) a intensidade dos picos encontrados para a matriz de alumínio aparenta ser menor do que para as amostras com mais passes de processamento (4x e 8x), podendo esse ser mais um indicativo de texturização do material [80]. Esse

comportamento parece acontecer de forma inversa para os picos da fase Al_2Cu , sendo que alguns dos picos para essa fase passam a não estar mais presentes no espectro das condições severamente processadas (4x e 8x). Isso pode ocorrer já que durante o processamento essas partículas são quebradas e redistribuídas, assumindo uma dimensão muito reduzida, as quais passam a não ser mais identificadas pela difração de raios X.

Para quantificar a densidade de discordâncias e o tamanho de cristalitos por meio de DRX aplicou-se o método gráfico de Williamson-Hall modificado (W-H) [81-83]. Por esse método assume-se que a largura dos picos de difração (β) é a soma das larguras devido às contribuições da microdeformação ($\beta\epsilon$) e do tamanho de grão (β_D), como exposto na Equação 4.11.

$$\beta = \beta_D + \beta\epsilon \quad (4.11)$$

O aumento da largura dos picos de difração proporcionada pela variação no tamanho de grão pode ser calculado a partir da fórmula de Scherrer, apresentada na Equação 4.12.

$$D' = \frac{K \lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.12)$$

Onde D' é o tamanho do cristalito, o qual não é necessariamente o mesmo do tamanho de grão, K o fator de forma, λ o comprimento de onda dos raios X utilizados para obtenção do espectro de difração, β a largura a meia altura do pico e θ é o ângulo de difração de Bragg.

Já a contribuição da microdeformação para a variação do aumento de largura dos picos pode ser quantificada a partir da derivada da lei de Bragg, conforme a Equação 4.13.

$$\beta\epsilon = 4\epsilon \tan\theta \quad (4.13)$$

Logo, a equação de Williamson-Hall (Equação 4.14) pode ser obtida combinando as Equações 4.11, 4.12 e 4.13.

$$\frac{\beta}{\lambda} \cos\theta = \frac{K}{D'} + \frac{4\varepsilon}{\lambda} \sin\theta \quad (4.14)$$

É possível considerar, porém, que toda deformação causada no material provém de discordâncias, assim, torna-se viável que seja aplicado o método de W-H modificado [82, 83], conforme exposto na Equação 4.15.

$$\Delta K = \frac{0,9}{D'} + \left(\frac{\pi M b^2}{2} \right) \rho^{1/2} K^2 C + O(K^4 C^2) \quad (4.15)$$

Nesse caso M é uma constante relacionada com as discordâncias e que para o caso do alumínio pode ser assumida igual a 1 [83], b é o vetor de Burgers do material, ρ é a densidade de discordâncias, K é um fator que pode ser calculado como $2\sin\theta/\lambda$ (em que λ é o comprimento de onda dos raios X e θ é o ângulo de difração de Bragg), C é um fator médio de contraste de discordâncias [84] e O uma constante de ordem elevada relacionada com $(K^4 \cdot C^2)$.

Portanto é possível relacionar o primeiro termo do lado direito da equação ao tamanho médio de cristalito e o segundo termo à direita à densidade de discordâncias. É possível então determinar então os parâmetros de tamanho de cristalito e densidade de discordâncias por meio de um gráfico $K^2C-\Delta K$ (onde $\Delta K = 2\cos\theta(\Delta\theta)/\lambda$). Sendo assim, a inclinação da reta de tendência resultante desse gráfico nos proporciona o termo que descreve a densidade de discordância e o coeficiente linear nos remete ao tamanho médio do cristalino.

Para se obter, a partir dos picos presentes no espectro de difração, os valores necessários para serem aplicados nas equações deduzidas acima cada um dos picos foi ajustado com o auxílio de um software matemático a uma função pseudo-voigt, obtendo-se assim os valores de largura, meia altura e 2θ de cada um deles. A curva $K^2C-\Delta K$ traçada a partir desses valores está indicada na Figura 4-37 e os valores de densidade de discordâncias e tamanho médio de cristalito na Tabela 4-9.

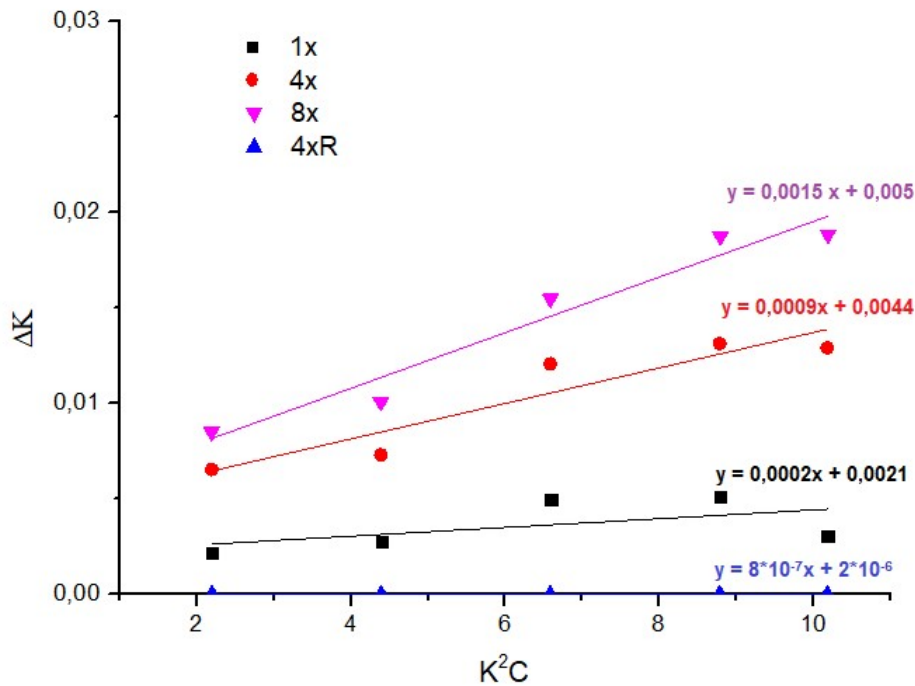


Figura 4-37: Curvas para o método de Williamson-Hall modificado. Parâmetros de $K^2C-\Delta K$ para liga Al-4%Cu nas condições 1x, 4x, 8x e 4x recozido (4xR).

Tabela 4-9: Valores de densidade de discordâncias e tamanho médio de cristalito obtidos através do método de Williamson-Hall modificado para liga Al-4%Cu nas condições 1x, 4x, 8x e 4x recozido (4xR).

Condição	Densidade de Discordâncias (m/m^3)	Tamanho Médio de Cristalito (nm)
4x-R	$4,15 \times 10^{12}$	-
1x	$1,04 \times 10^{15}$	428,57
4x	$4,66 \times 10^{15}$	204,55
8x	$7,79 \times 10^{15}$	180,00

A partir dos gráficos de $K^2C-\Delta K$ foi possível estimar o tamanho médio dos cristalitos (D') no material, o qual, nesse caso pode ser associado com o tamanho médio dos subgrãos. Para a condição 1x o valor encontrado foi de

aproximadamente 429nm. Esse tamanho médio, como esperado, diminui para as amostras com mais passes de ECA, sendo de 205nm para 4 passes (4x) e 180nm para 8 passes (8), os quais se encontram em conformidade com o foi observado nas análises de microestrutura realizadas anteriormente.

A densidade de discordâncias em cada um dos casos também foi estimada a partir dos gráficos. Para a amostra de referência (4xR) essa encontra-se em uma ordem de grandeza de 10^{12}m/m^3 , já para as amostras processadas, em todas as condições, observa-se uma ordem de grandeza de 10^{15}m/m^3 , mas esse valor, como esperado, é maior para os materiais com mais passes de processamento (4x e 8x).

Fica claro, portanto que o material processado apresenta um tamanho menor de cristalito (relacionado ao tamanho de subgrão) e uma maior densidade de discordâncias, fatores que podem modificar a resistência a CST do material já que, para maioria dos mecanismos de CST conhecidos, como a dissolução anódica e ruptura do filme passivo, as discordâncias podem funcionar como barreiras que interrompem a propagação da trinca provocada pelo fenômeno de corrosão [35], assim, um material com maior densidade de discordâncias pode vir a apresentar uma maior resistência a CST devido a esse fator.

4.2.3 Ensaios de Corrosão Sob Tensão (CST)

Os ensaios de CST foram realizados na liga Al-4%Cu de maneira análoga aos para liga AA1050, em amostras antes do processamento (0x) e após 8 passes de ECA (8x). Foram feitos ensaios de tração em baixa taxa de deformação (BTD) e carga constante (CC), ambos em meio aquoso com 3,5% em peso de NaCl buscando assim analisar se (e como) a resistência à CST de uma liga de alumínio com precipitação é afetada pelas modificações microestruturais resultantes do processamento por ECA.

4.2.3.1 Ensaios de CST em Baixa Taxa de Deformação

Os ensaios de tração em BTB foram realizados em CP's entalhados (Figura 3-10), com parâmetros idênticos para amostras 0x e 8x e a partir desses ensaios foram subtraídas as deformações elásticas para obter as curvas nominais tensão-deformação plástica, as quais podem ser observadas na Figura 4-38. Os valores para limite de escoamento, resistência à tração, deformação plástica total e uniforme obtidos para cada um dos casos, bem como o tempo até a fratura em cada ensaio estão indicados na Tabela 4-10. A dispersão dos resultados foi estimada com ensaios em triplicata.

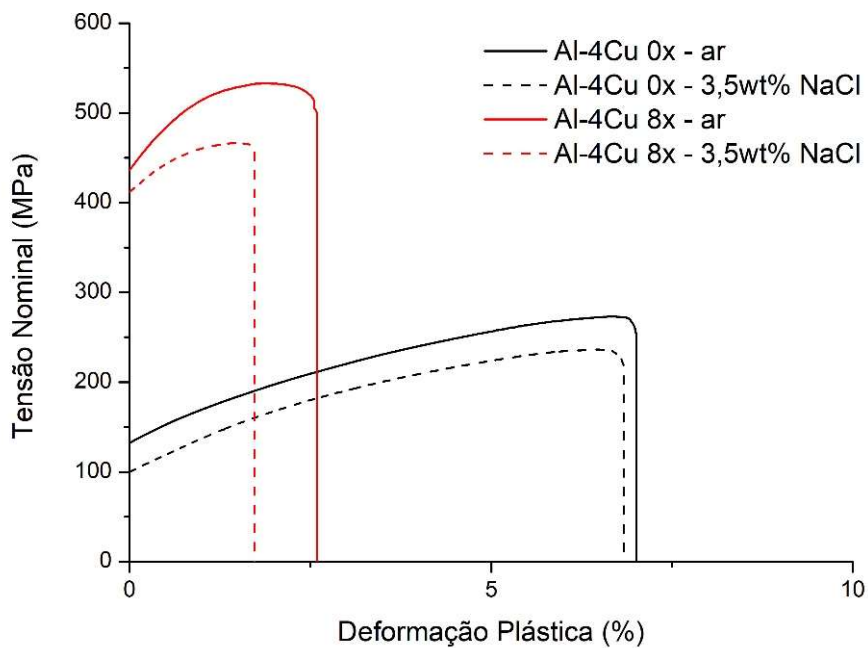


Figura 4-38: Curvas nominais representativas tensão-deformação plástica para ensaios em BTB ($\dot{\epsilon} = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) em amostras da liga de Al-4%Cu nas condições 0X e 8X. Ensaios ao ar e em meio aquoso com 3,5% em peso de NaCl.

Tabela 4-10: Propriedades mecânicas da liga Al-4%Cu para ensaios em BTB (10^{-6} s^{-1}) para amostras nas condições 0x e após 8 passes de ECA (8x). Ensaios ao ar e em meio aquoso com 3,5% em peso.

CP	Meio	Limite de Escoamento [MPa]	Limite de Resistência à Tração [MPa]	Deformação Plástica Total [%]	Deformação Plástica Uniforme [%]	Tempo até a Fratura [h]
0x	Ar	133 ± 1	273 ± 5	7,1 ± 0,1	6,7 ± 0,2	34 ± 2
	3,5% NaCl	99 ± 2	236 ± 8	7,0 ± 0,2	6,5 ± 0,3	30 ± 3
8x	Ar	436 ± 2	533 ± 13	2,6 ± 0,2	1,9 ± 0,1	27 ± 2
	3,5% NaCl	414 ± 4	481 ± 21	1,8 ± 0,1	1,4 ± 0,1	24 ± 4

Observando os resultados dos ensaios de CST em BTB para liga Al-4%Cu pode-se notar que existe uma diferença considerável nos resultados quando comparado os valores obtidos em ensaios ao ar e com meio aquoso, tanto para condição 0x quanto para a 8x.

Em ambas as condições analisadas (0x e 8X) a presença do meio NaCl reduziu simultaneamente o limite de resistência, o alongamento e, conseqüentemente, o tempo de duração do teste em relação aos testes ao ar. Esses resultados sugerem que a suscetibilidade da liga Al-4Cu à CST é maior, como esperado, se comparada aos resultados obtidos para a liga AA1050. Para uma melhor visualização dessas variações foram montados gráficos comparativos, conforme expostos na Figura 4-39.

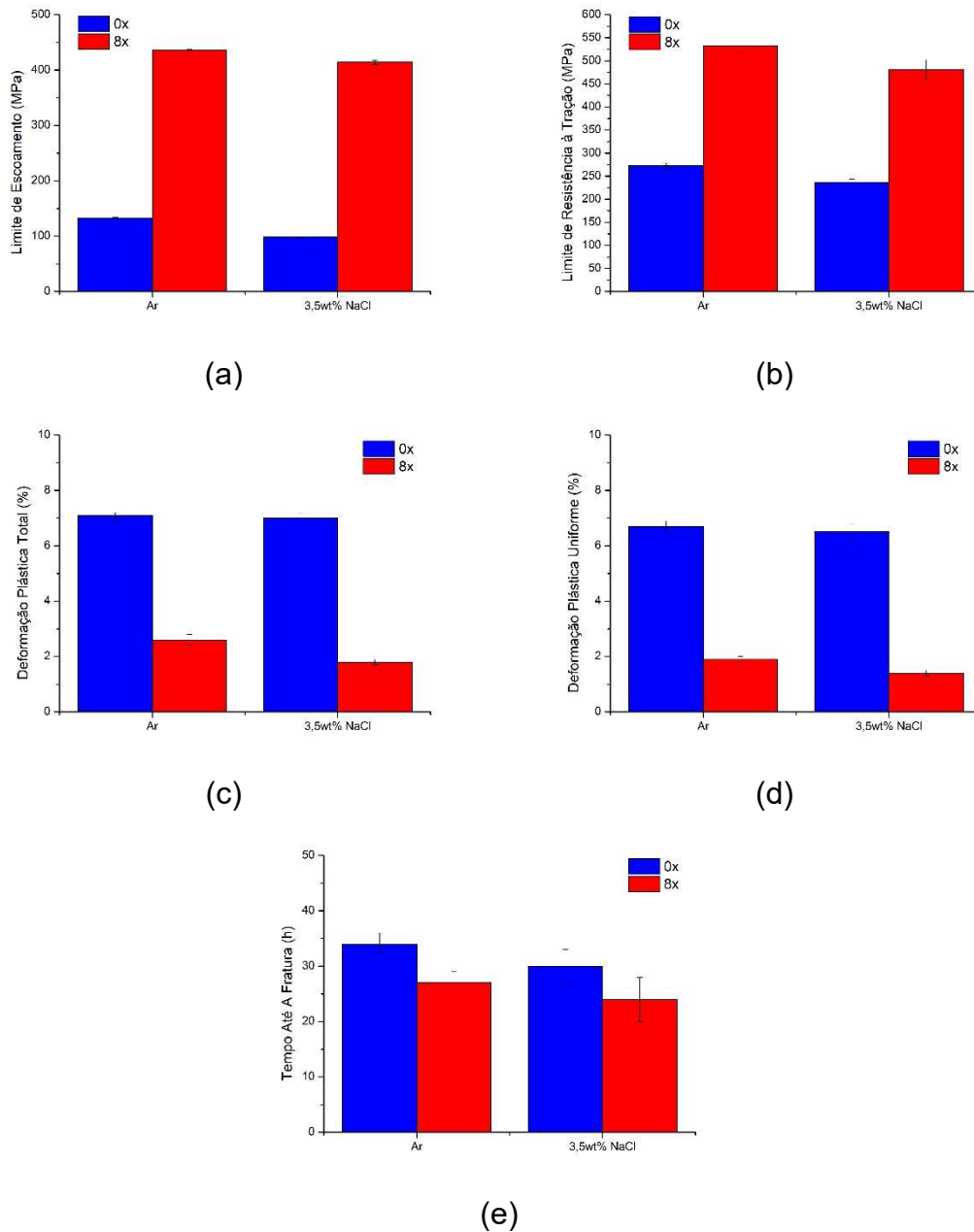


Figura 4-39: Comparativo dos resultados obtidos nos ensaios de CST em BTD (10^{-6} s^{-1}) para amostras da liga Al-4%Cu ensaiadas ao ar e em meio aquoso com 3,5% em peso de NaCl. (a) Limite de escoamento; (b) Limite de resistência a tração; (c) Deformação plástica total; (d) Deformação plástica uniforme; (e) Tempo até a fratura.

Analisando a Figura 4-39 fica evidente a ocorrência do fenômeno de CST para a liga Al-4%Cu em meio aquoso com 3,5% em peso de NaCl em ambas as condições (0x e 8x), já que, nesse meio, houve queda considerável em todos os parâmetros analisados, em comparação com os ensaios ao ar.

Na Tabela 4-10 procurou-se quantificar também o efeito do processamento por ECA na susceptibilidade à CST em termos da queda percentual de resistência mecânica atribuída ao contato com a solução salina. Aparentemente o efeito foi maior nas amostras 0X, onde a tensão de escoamento e o limite de resistência caíram, respectivamente 25% e 14%, enquanto que para as amostras 8X essas perdas foram 5% e 10%. Quanto às medidas de alongamento, nota-se também a tendência de redução no meio salino, porém as variações ficaram próximas dos limites de dispersão entre os testes. Em que pese, o grau de incerteza envolvido nesse tipo de comparação, fica claro que o processo ECA, no mínimo, não piora a resistência à CST; ao contrário, sugere-se que quebra e redistribuição das partículas de Al-Cu atuou positivamente nessa resistência.

Para uma análise complementar da ocorrência de CST durante os ensaios os CP's fraturados foram separados para que fossem feitas análises de microscopia eletrônica de varredura em sua superfície de fratura.

4.2.3.2 Ensaios de CST com Carga Constante

Os ensaios de CST com CC foram realizados em amostras nas condições 0x e 8x, com as cargas aplicadas correspondentes a tensões no intervalo de 70% a 90% do limite de escoamento, sendo essa aumentada gradativamente a cada 10 dias em caso da não ocorrência de fratura. Os resultados dos ensaios estão expostos na Figura 4-40.

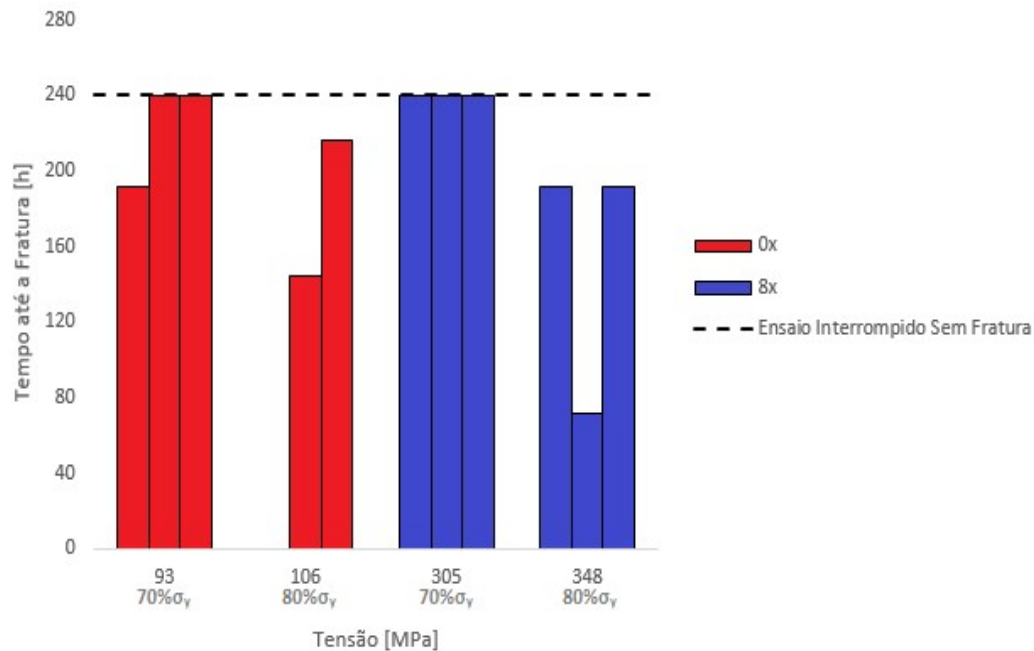


Figura 4-40: Resultado dos ensaios de CST com carga constante em amostras da liga de Al-4%Cu nas condições 0X e 8X

Nos ensaios de CST com carga constante ocorreram fraturas abaixo do limite de escoamento em todos os CP's ensaiados, sendo que, exceto para um dos casos na condição 0x em que a falha ocorreu com 70% do limite de escoamento (192h), as fraturas ocorreram todas com carga de 80% do limite de escoamento, com tempos variando entre 72h e 216h.

Em todos os CP's fraturados foi possível notar visivelmente sinais de corrosão, como pites e a formação de uma camada grosseira de óxido na superfície do material, como pode ser visto na Figura 4-41.



Figura 4-41: Aspecto do CP da liga Al-4%Cu na condição 0x fraturado em ensaio de CST com carga constante após 240h de ensaio em 70% do limite de escoamento.

A ocorrência de fraturas abaixo do limite de escoamento em todos os ensaios nas duas condições analisadas (0x e 8x) é um claro indício de ocorrência do fenômeno de CST. A Figura 4-40 também reforça a hipótese de que o processamento por ECA melhorou a resistência à CST, já que nenhuma das amostras 8X rompeu nos testes a 70% σ_y , embora uma maior amostragem estatística seria necessária para uma análise mais conclusiva.

Assim como nos outros casos todos os CP's fraturados nos ensaios foram separados para que fossem feitas análises de MEV em sua superfície de fratura buscando com isso determinar o tipo de fratura ocorrido e se possível como a CST se deu em cada caso.

4.2.3.3 Análises de fratura

Inicialmente para caracterizar a fratura do material foi realizada, por meio de microscopia óptica, a análise em uma seção longitudinal do CP na região da fratura, buscando assim observar em cada caso de qual maneira a fratura ocorreu. Essas regiões podem ser vistas na Figura 4-42 e Figura 4-43.

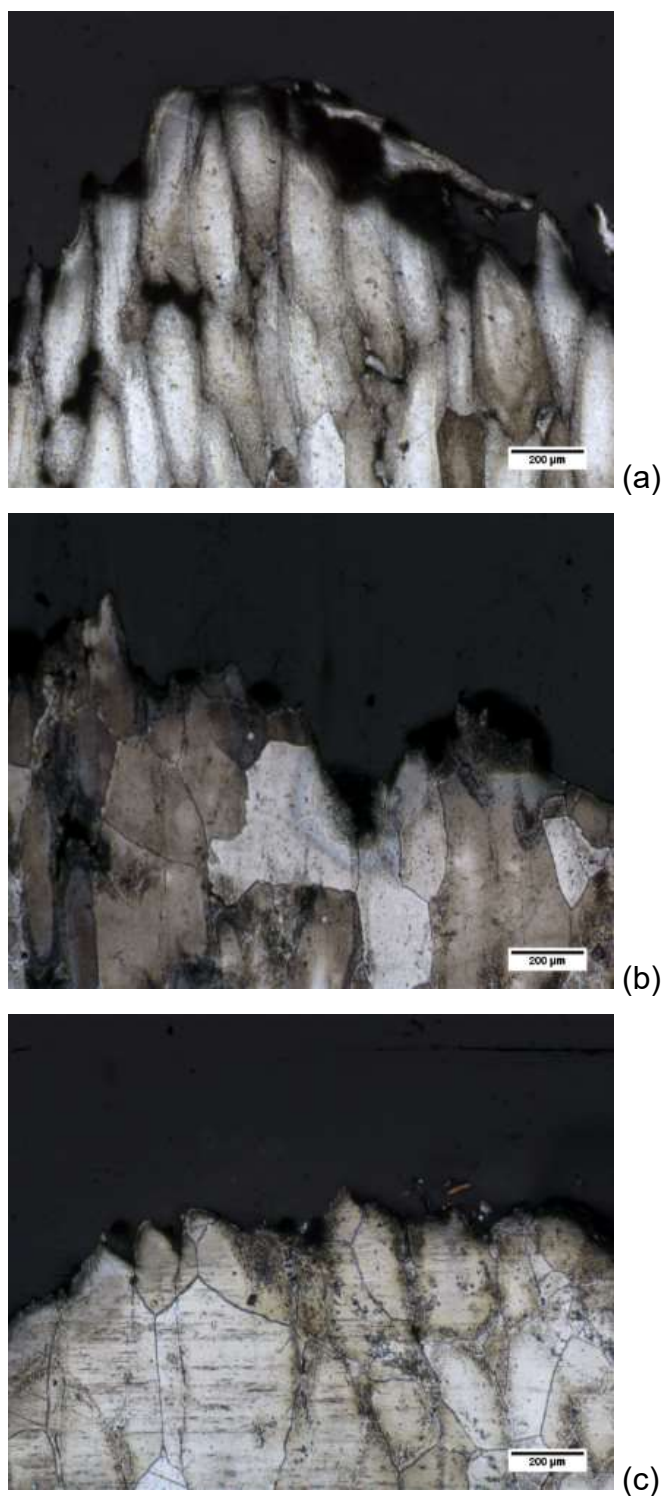


Figura 4-42: Análise em MO das secções transversal das superfícies de fratura em amostras de Al-4%Cu na condição 0x. (a) BTD (10^{-6} s^{-1}) ao ar; (b) BTD (10^{-6} s^{-1}) em solução aquosa com 3,5% em peso de NaCl; (c) Ensaio em CC com fratura após 144h em 80% do limite de escoamento.

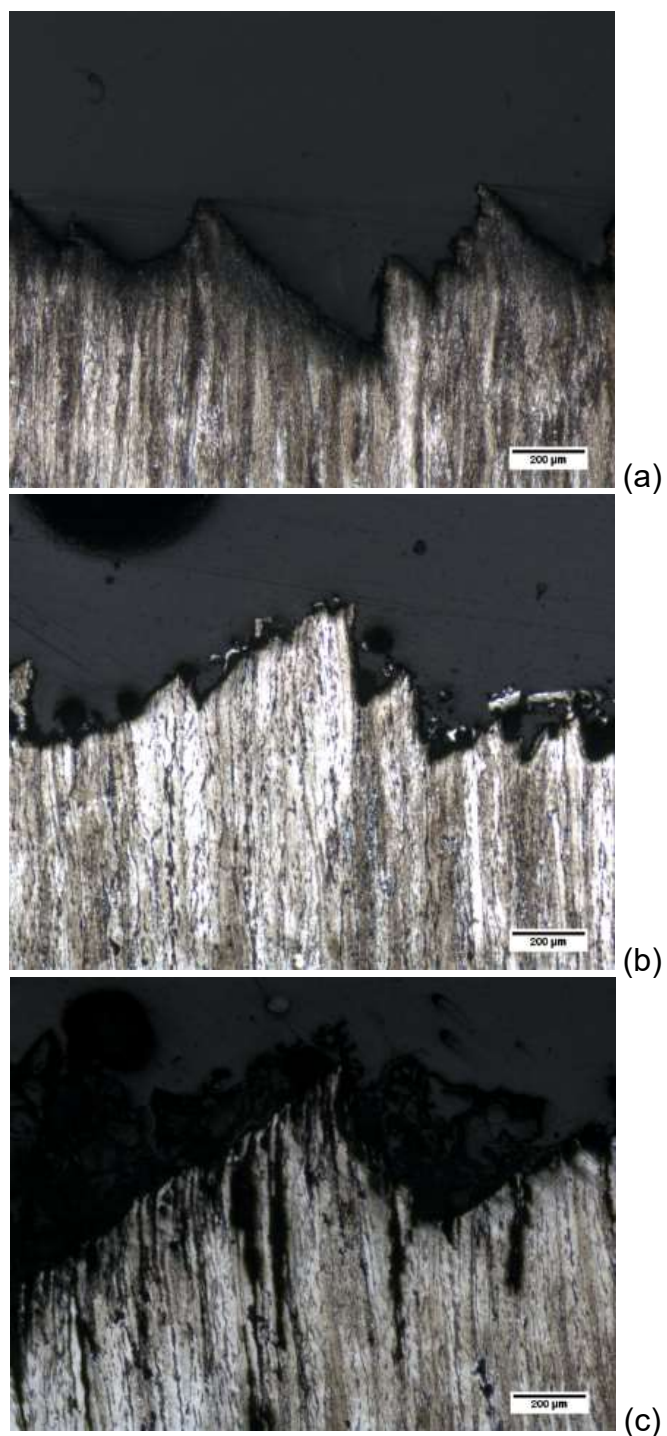


Figura 4-43: Análise em MO das secções transversal das superfícies de fratura em amostras de Al-4%Cu na condição 8x. (a) BTD (10^{-6} s^{-1}) ao ar; (b) BTD (10^{-6} s^{-1}) em solução aquosa com 3,5% em peso de NaCl; (c) Ensaio em CC com fratura após 192h em 80% do limite de escoamento.

Para as amostras na condição 0x (Figura 4-42), que tem granulação grosseira, se vê claramente que a fratura é preferencialmente intergranular. No ensaio em BTM ao ar (Figura 4-42(a)), os grãos estão alongados na direção de tração do CP, evidenciando maior ductilidade e redução de área na região da fratura. Na presença do meio salino (Figura 4-42(b)) os grãos estão bem menos deformados e houve menor estricção, sugerindo que a fratura foi acelerada pela interação do meio com os as partículas grosseiras de segunda fase de Al-Cu, que se encontravam preferencialmente nos contornos de grão, conforme foi visto na análise metalografia (Figura 4-29). Já no ensaio de longa duração, com tensão abaixo do limite de escoamento (Figura 4-42(c)), os grãos estão praticamente isentos de deformação, mostrando que a fratura foi essencialmente frágil, de modo intergranular, e evidenciando que o fenômeno de CST no processo de ruptura do CP.

Quanto às amostras processadas 8x (Figura 4-43) os contornos de grãos não são visíveis nesse nível de resolução e, de modo geral, a fratura parece seguir o caminho das bandas de deformação, ao longo das quais já foi visto (Figura 4-29) que os partículas de Al-Cu fragmentadas durante processamento ECA tendem a se alinhar. No ensaio de longa duração (Figura 4-43(c)) fica evidente a presença de grandes fissuras acompanhando as bandas de deformação na direção perpendicular à fratura do CP.

Foram realizadas também para a liga Al-4%Cu, analogamente ao realizado para a liga AA1050, as análises de MEV na superfície das amostras submetidas aos ensaios de CST em BTM e em CC, que podem ser vistas na Figura 4-44 e Figura 4-45.

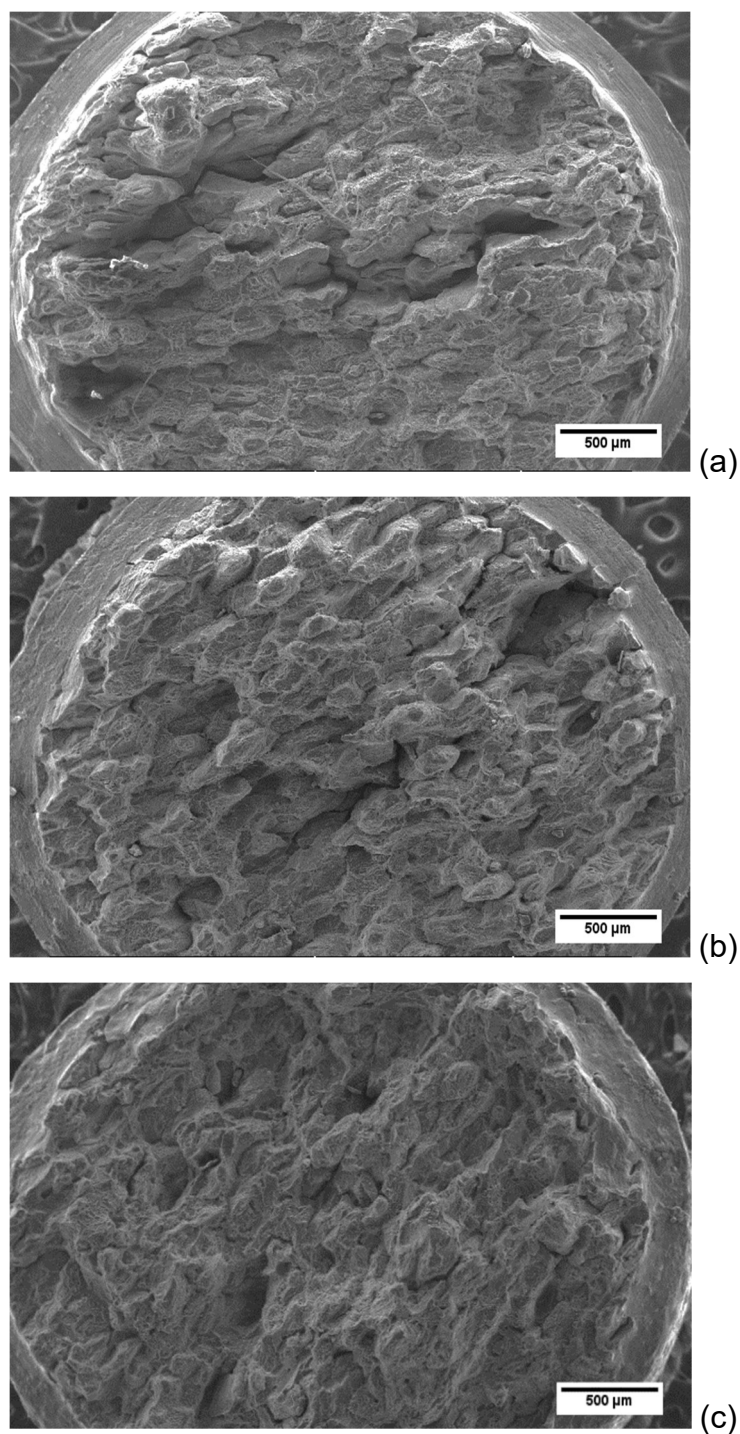


Figura 4-44: Análise em MEV da superfície de fratura de amostras de Al-4%Cu na condição 0x: (a) após ensaio em BTD (10^{-6} s^{-1}) ao ar; (b) após ensaio em BTD (10^{-6} s^{-1}) em solução aquosa com 3,5% em peso de NaCl; (c) após ensaio com carga constante em solução aquosa com 3,5% em peso de NaCl.

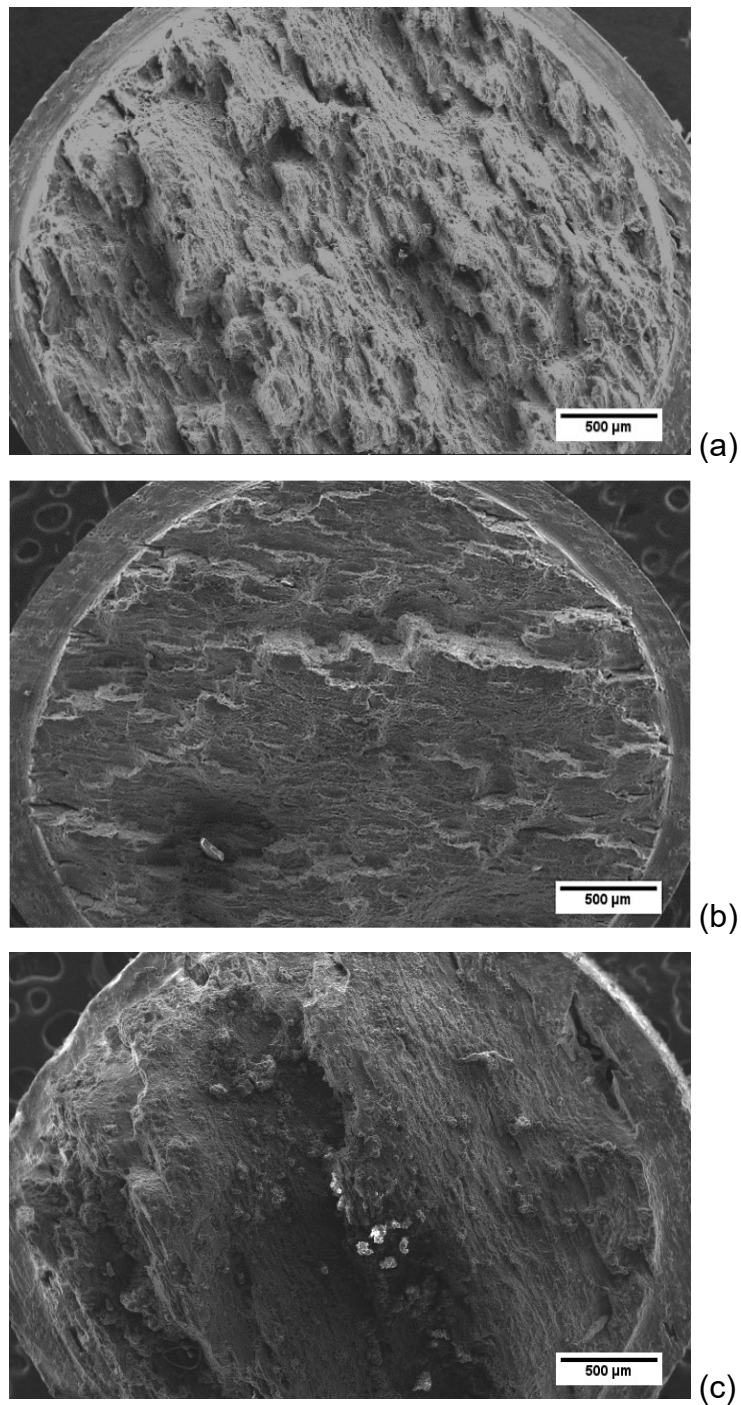


Figura 4-45: Análise em MEV da superfície de fratura de amostras de Al-4%Cu na condição 8x: (a) após ensaio em BTD (10^{-6} s^{-1}) ao ar; (b) após ensaio em BTD (10^{-6} s^{-1}) em solução aquosa com 3,5% em peso de NaCl; (c) após ensaio com carga constante em solução aquosa com 3,5% em peso de NaCl.

Na condição 0X ensaiada em BTD ao ar (Figura 4-44(a)) nota-se alguns indícios de deformação plástica nas regiões mais próximas às bordas do CP e confirma-se a predominância da fratura frágil e clivagem entre os grãos grosseiros na região central da amostra. Na presença do meio (Figura 4-44(a) e Figura 4-44(b)), permanece a predominância da fratura frágil intergranular, sem evidências de deformação plástica visíveis nesta escala de ampliação. No caso das amostras 8x (Figura 4-45) os grãos não são visíveis e a fratura parece ser orientada pelas bandas de deformação, como foi visto nas seções longitudinais dos CPs (Figura 4-43).

Na Figura 4-46(a) podem ser vistos claramente os planos de clivagem nos grãos grandes da amostra 0x ensaiada ao ar em BTD. Como já dito, essa fratura tipicamente frágil e intergranular é favorecida pela presença das partículas grosseiras de Al-Cu localizadas majoritariamente nos contornos de grão, entretanto, notam-se alguns indícios de deformação plástica localizada decorrente do alongamento dos grãos antes da fratura. Quanto à amostra 8x ensaiada na mesma condição (Ar), que é mostrada na Figura 4-46(b), os grãos são muito menores e, portanto, os planos de clivagem são bem menos evidentes do que os do material na condição 0x. Além disso, no material processado existem regiões com sinais de deformação plástica localizada em meio a regiões de fratura frágil, aparentemente acompanhando as bandas de deformação resultantes da ECA.

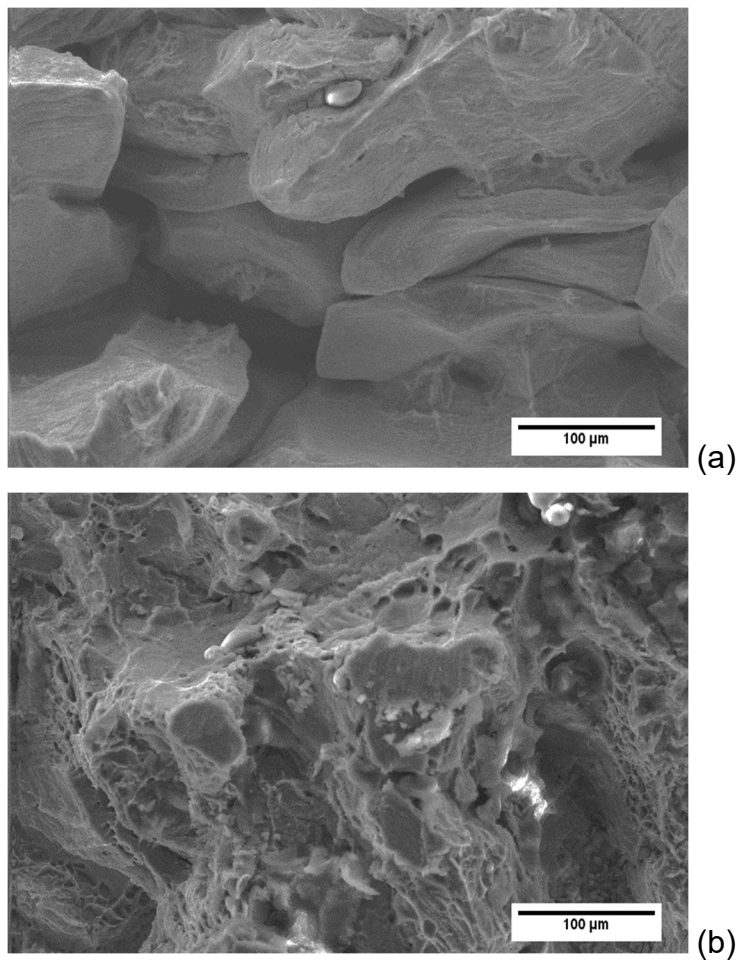


Figura 4-46: Análise em MEV da superfície de fratura detalhada após ensaio em BTD (10^{-6} s^{-1}) ao ar para amostras de Al-4%Cu nas condições (a) 0x e (b) 8x.

Já nos ensaios em meio aquoso de NaCl, cujas fraturas são detalhadas na Figura 4-47 e Figura 4-48, permanece a tendência predominantemente frágil e intergranular nas amostras 0x e o efeito das bandas de deformação nas amostras 8x. Porém, nas imagens que se seguem procurou-se explorar a presença de fissuras próximas à borda do entalhe, que podem ter sido originadas por fenômenos de corrosão, dando início ao processo de fratura. A Figura 4-47 se refere às amostras ensaiadas em BTD e a Figura 4-48 aos ensaios em CC, ambas no meio salino.

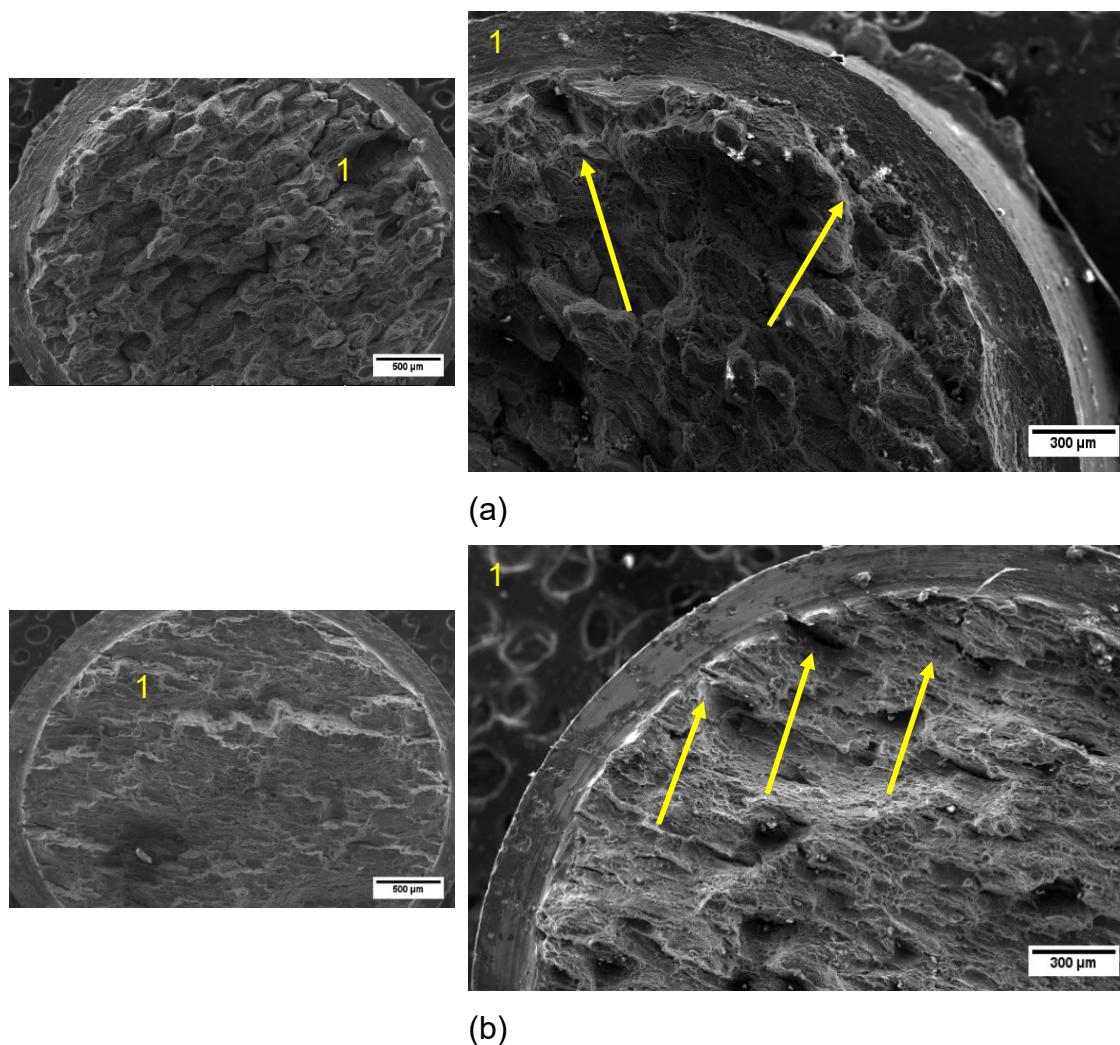


Figura 4-47: Análise em MEV da superfície de fratura detalhada após ensaio em BTD (10^{-6} s^{-1}) em meio aquoso com 3,5% em peso de NaCl em amostras de Al-4%Cu nas condições (a) 0x e (b) 8x. As setas apontam a presença de fissuras nas bordas do CP, próximas do entalhe.

Nos ensaios com carga constante em meio aquoso com 3,5% em peso de NaCl o efeito do meio é ainda mais evidente, devido ao maior tempo de exposição. É possível observar na borda da fratura características bem mais irregular do que os ensaios em BTD, indicando assim a ocorrência de corrosão com maior intensidade nessa região, como pode ser visto na Figura 4-48. Nota-se também a presença de grandes fissuras na borda do entalhe, as quais nas amostras 8x (Figura 4-48(b)) se encontram na mesma direção das bandas de deformação. Outra característica das fraturas nos ensaios de carga constante é

um aspecto mais 'liso' e com a presença de produtos de corrosão quando comparado as fraturas em BTD.

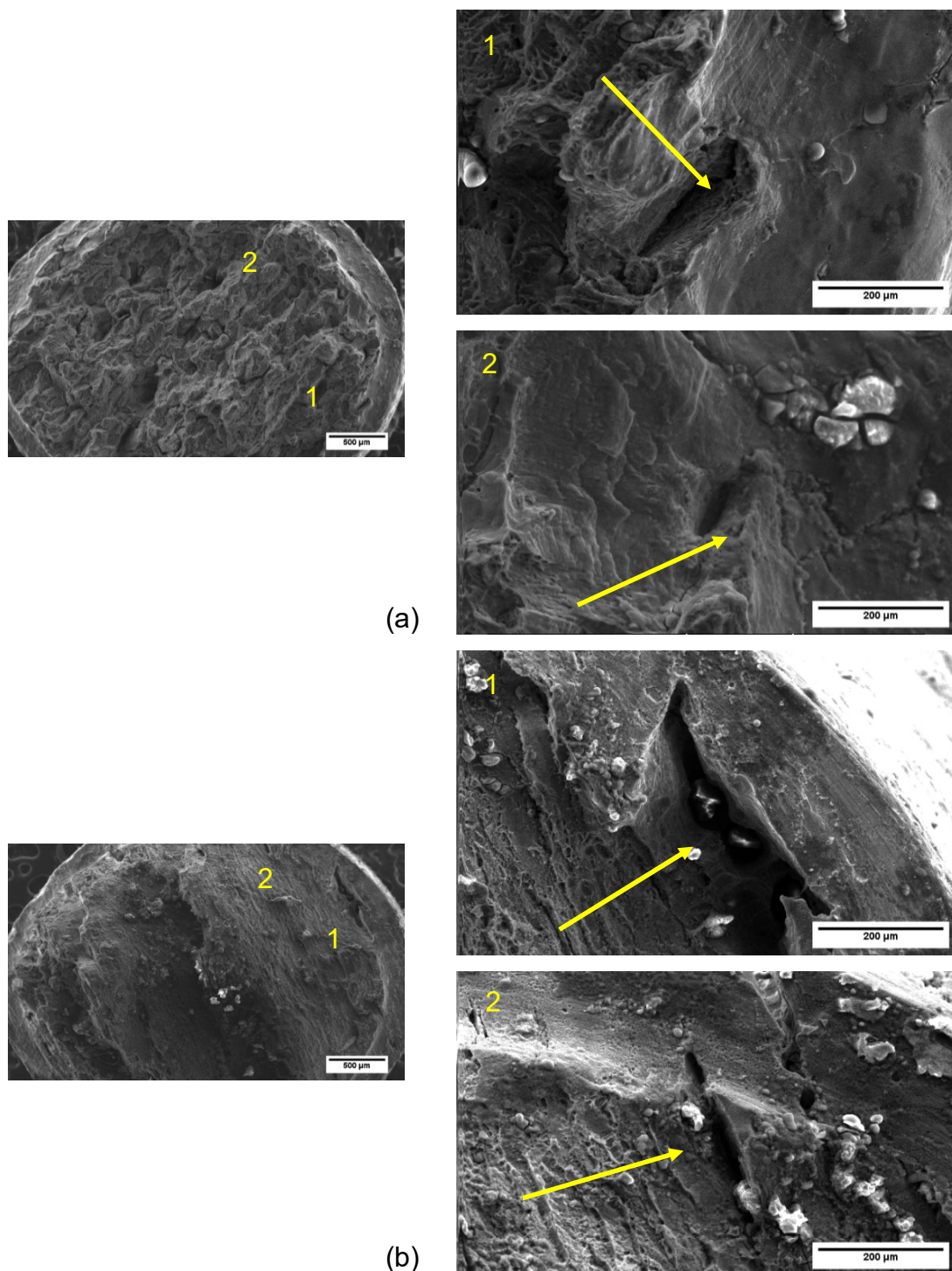


Figura 4-48: Análise em MEV da superfície de fratura detalhada após ensaio com carga constante em meio aquoso com 3,5% em peso de NaCl em amostras de Al-4%Cu nas condições (a) 0x e (b) 8x. As setas apontam a presença de fissuras nas bordas do CP, próximas do entalhe.

Em comparação com o que foi visto para o AA1050, a liga Al-4%Cu mostra sinais bem mais evidentes da ocorrência de CST, mesmo nos ensaios de BTD. Esse é um resultado esperado já que a presença de partículas de Cu, que agem como sítios catódicos, favorece a ocorrência dos mecanismos de corrosão [75]. Outro fator que pode também contribuir também para essa diminuição nas propriedades mecânicas é a fragilização por hidrogênio [73, 75], porém por meio dos métodos utilizados neste trabalho não foi possível caracterizar esse tipo de mecanismo.

Os resultados aqui observados, tanto para a liga AA1050 quanto para a Al-4%Cu, não permitem afirmar, estatisticamente, que o processamento ECA interfira significativamente na resistência à corrosão sob tensão, embora se tenha sugerido que a perda de resistência ocasionada pelo meio tenha sido proporcionalmente menor nas ligas processadas. O que se pode afirmar é que nos ensaios em BTD a liga AA1050 mostrou-se pouco sensível à presença do meio aquoso com 3,5% em peso de NaCl, porém nos ensaios em CC por tempos prolongados a susceptibilidade aumenta podendo levar à fratura em níveis de tensão menores que o limite de escoamento. Na liga Al-4%Cu a susceptibilidade é maior e a CST se manifesta mesmo nos ensaios em BTD, de duração relativamente curta.

Alguns estudos mostram uma tendência a melhora na CST [54, 55, 57] em materiais processados por ECA via rota B_c. Nesses casos, porém, o material apresenta estrutura final, tanto de grãos quanto dos precipitados, sem uma significativa orientação cristalográfica, diferentemente do que ocorre para o material processado pela rota A. Como visto na literatura, a orientação cristalográfica pode acabar por modificar a resistência a corrosão do material [35, 73], assim essa orientação pode ser um dos principais fatores que leva à essa diminuição na suscetibilidade pós-processamento.

A orientação e o tamanho final das partículas de segunda fase também podem ser significativamente influentes nessa propriedade. Como se observa nas amostras de Al-4%Cu as fissuras provocadas pela CST têm majoritariamente a mesma direção das bandas de deformação e, conseqüentemente, da orientação das partículas grosseiras de Al-Cu na matriz,

nos levando a crer que os mecanismos de CST têm início nessas regiões e que essas partículas ainda se encontrem suficientemente grandes para dar início aos fenômenos de corrosão [43, 44, 49].

5 CONCLUSÕES

Caracterização Mecânica

- Para ambas as liga o processamento ECA proporcionou um aumento significativo na dureza e na resistência à tração. Em relação ao estado inicial (0X) o processamento ECA até 8 passes (8X) promoveu para a liga AA1050 aumentos da ordem de 40% na dureza e superiores a 100% na tensão de escoamento e no limite de resistência à tração; para a liga Al-4%Cu esses aumentos foram respectivamente da ordem de 80%, 500% e 100%.
- Paralelamente ao aumento da resistência, devido ao processamento por ECA, ocorreu, para as duas ligas, uma perda acentuada da capacidade de deformação uniforme, acompanhada de um aumento na deformação não uniforme localizada (pós-estricção). Parte dessa ductilidade perdida foi recuperada nos passes seguintes, sugerindo a ocorrência de fenômenos de recuperação dinâmica durante o processamento em altos graus de deformação. Essa hipótese foi corroborada pelos valores de parâmetros de encruamento de Hollomon (k, n) e de recuperação dinâmica de Kocks-Mecking (K, θ_0), determinados nos ensaios de tração do material processado. Comparativamente, na liga Al-4%Cu as taxas de recuperação dinâmica nos testes de tração foram menos acentuadas que no AA1050, devido à presença dos precipitados na primeira, o que tende a dificultar a movimentação das discordâncias.

Caracterização Microestrutural

- O processamento ECA provocou grande refinamento da microestrutura, diminuindo o tamanho médio de grão da liga AA1050 de um valor inicial em torno de 150 μ m na condição 0x para valores da ordem de 500nm após

8 passes ECA. Para a liga Al-4%Cu essa redução foi de 370 μ m na condição inicial para aproximadamente 770nm na condição 8x.

- Para a liga Al-4%Cu o processamento por ECA provocou a fragmentação das partículas grosseiras da segunda fase de Al-Cu, inicialmente presentes nos contornos de grão, e as redistribuiu de forma orientada ao longo das bandas de deformação no material processado. Não houve alterações significativas devidas ao processamento nos precipitados finos encontrados no interior dos grãos, dispersos na matriz.

CST

- Para liga AA1050 tempos curto de exposição à solução aquosa com 3,5% em peso de NaCl não afetou de forma perceptível a resposta do material aos ensaios de CST em BTD. Já nos ensaios em CC, com longos tempos de exposição ao meio, ocorreram fraturas em níveis de tensão menores do que o limite de escoamento do material, as quais foram atribuídas à ocorrência de fenômenos de CST. Contudo, os resultados não mostraram uma diferença estatisticamente significativa entre a resistência à CST da liga AA1050 processada e não processada.
- A liga de Al-4%Cu mostrou sinais da ocorrência de CST já em baixos tempos de exposição ao meio salino, apresentando quedas de 25% na tensão de escoamento e 14% no limite de resistência a tração da liga na condição 0x. Para as amostras processadas, 8X, essas perdas foram de respectivamente 5% e 10%.
- Para liga Al-4%Cu ficou evidente que o tamanho e a distribuição das partículas de Cu na matriz de Al afetam diretamente a resistência à CST e que esses fatores podem ser modificados, e eventualmente controlados, por meio do processamento ECA.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Ampliação dos ensaios de CST de longa duração para obter uma maior confiabilidade estatística dos resultados.
- Aplicação de outras metodologias para a análise da CST, como ensaios para determinação de K_{ISCC} e medidas de potencial de circuito aberto durante sollicitação mecânica.
- Desenvolvimento de métodos para determinação dos mecanismos de CST predominantes nas condições analisadas.
- Análise detalhada do efeito na CST da variação do tamanho e distribuição das fases e precipitados da liga por meio de outras rotas de processamento por ECA e tratamentos térmicos pré e pós processamento.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. TOTTEN, G.E. e D.S. MACKENZIE. **Handbook Of Aluminum**. Physical Metallurgy And Process. V.1. New York, USA: Marcel Dekker Inc., 2003.
2. The International Aluminium Institute. Historical Capacity Of Aluminium Production (1973-2016) [Acesso em: Maio/2019]. 2015. Disponível em: <http://www.world-aluminium.org/statistics/>.
3. ROOY, L.W. **Introduction To Aluminum And Aluminum Alloys**. Properties And Selection Nonferrous Alloys And Special-Purpose Materials. V.2. Ohio, USA: ASM International (American Society For Metals), 1990.
4. VARGEL, C. **Corrosion Of Aluminum**. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2004.
5. BROOKS, C.H. **Principles Of Heat Treating Of Nonferrous Alloys**. Heat Treating. V.4. Ohio, USA: ASM International (American Society For Metals), 1990.
6. The Aluminium Association. International Alloy Designations And Chemical Composition Limits For Wrought Aluminium And Wrought Aluminium Alloys [Acesso em: Maio/2019]. 2009. Disponível em: <http://www.aluminum.org/standards>.
7. HATCH, J.E. **Aluminum: Properties And Physical Metallurgy**. Ohio, USA: Aluminum Association Inc. e ASM International (American Society For Metals), 1984.
8. VERLINDEN, B. Severe Plastic Deformation Of Metals. **Metalurgija – Journal of Metallurgy**, V.11, p.165-182, 2005.
9. ZHILYAEV, A.P., et al. Microstructural Characteristics Of Nickel Processed To Ultrahigh Strains By High-Pressure Torsion. **Materials Science And Engineering: A**, V.489, p.207-212, 2008.
10. VALIEV, R.Z. e T.G. LANGDON. Principles Of Equal-Channel Angular Pressing As A Processing Tool For Grain Refinement. **Progress In Materials Science**, V.51, p.881-981, 2006.
11. VALIEV, R.Z. e I.V. ALEXANDROV. Nanostructured Materials From Severe Plastic Deformation. **Nanostructured Materials**, V.12, p.35-40, 1999.
12. ESTRIN, Y. e A. VINOGRADOV. Extreme Grain Refinement By Severe Plastic Deformation: A Wealth Of Challenging Science. **Acta Materialia**, V.61, p.782-817, 2013.

13. SEGAL, V.M., et al. Plastic Metal Working By Simple Shear. **Russian Metallurgy (Metally)**, V.115, p.115-123, 1981.
14. SEGAL, V.M. Materials Processing By Simple Shear. **Materials Science And Engineering: A**, V.197, p.157-164, 1995.
15. NAKASHIMA, K., et al. Influence Of Channel Angle On The Development Of Ultrafine Grains In Equal-Channel Angular Pressing. **Acta Materialia**, V.46, p.1589-1599, 1998.
16. SORDI, V.L., et al. Equal-Channel Angular Pressing: Influence Of Die Design On Pressure Forces, Strain Homogeneity, And Corner Gap Formation. **Journal Of Materials Science**, V.51, p.2380-2393, 2016.
17. SPRINGER, P., et al. Desenvolvimento Por Simulação Computacional E Análise Do Desempenho Real De Uma Matriz Para Extrusão Em Canal Angular. **Tecnologia Em Metalurgia, Minerais E Mineração**, V.10, p.120-127, 2013.
18. IWAHASHI, Y., et al. Principle Of Equal-Channel Angular Pressing For The Processing Of Ultra-Fine Grained Materials. **Scripta Materialia**, V.35, p.143-146, 1996.
19. SEGAL, V.M. Equal Channel Angular Extrusion: From Macromechanics To Structure Formation. **Materials Science And Engineering: A**, V.271, p.322-333, 1999.
20. ZHILYAEV, A.P., et al. Influence Of Ecap Processing Parameters On Texture And Microstructure Of Commercially Pure Aluminum. **Materials Science And Engineering: A**, V.441, p.245-252, 2006.
21. EL-DANAF, E.A., et al. Enhancement Of Mechanical Properties And Grain Size Refinement Of Commercial Purity Aluminum 1050 Processed By Ecap. **Materials Science And Engineering: A**, V.458, p.226-234, 2007.
22. BERBON, P.B., et al. Influence Of Pressing Speed On Microstructural Development In Equal-Channel Angular Pressing. **Metallurgical And Materials Transactions A**, V.30, p.1989-1997, 1999.
23. YAMASHITA, A., et al. Influence Of Pressing Temperature On Microstructural Development In Equal-Channel Angular Pressing. **Materials Science And Engineering: A**, V.287, p.100-106, 2000.
24. CHEN, Y., et al. The Influence Of Cryoecap On Microstructure And Property Of Commercial Pure Aluminum. **Materials Letters**, V.62, p.2821-2824, 2008.

25. MAGALHÃES, D.C., et al. Microstructure, Accumulated Strain, And Mechanical Behavior Of Aa6061 Al Alloy Severely Deformed At Cryogenic Temperatures. **Iop Conference Series: Materials Science And Engineering**, V.194, p.012027, 2017.
26. VEGA, M.C.V., et al. The Influence Of Deformation Path On Strain Characteristics Of AA1050 Aluminium Processed By Equal-Channel Angular Pressing Followed By Rolling. **Materials Science And Engineering: A**, V.646, p.154-162, 2015.
27. QUARTEIRMEISTER, M.V. Estudo da Resistência à Corrosão de Ligas de Alumínio com Grãos Ultrafinos Obtidos por Deformação Plástica Severa Através do Processo ECAP. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - PPG em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2017.
28. PRADOS, E.F., V.L. SORDI, e M. FERRANTE. The Effect Of Al₂Cu Precipitates On The Microstructural Evolution, Tensile Strength, Ductility And Work-Hardening Behaviour Of A Al-4wt.% Cu Alloy Processed By Equal-Channel Angular Pressing. **Acta Materialia**, V.61, p.115-125, 2013.
29. HOLLINGSWORTH, E.H. e H.Y. HUNSICKER. **Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys**. Corrosion. V.13. Ohio, USA: ASM International (American Society For Metals), 1990.
30. DAVIS, J.R. **Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys**. USA: ASM International (American Society For Metals), 1999.
31. POURBAIX, M. **Atlas Of Electrochemical Equilibria In Aqueous Solutions**. NACE (National Association of Corrosion Engineers), 1974.
32. PONTE, H.A. **Eletroquímica Aplicada E Corrosão: Fundamentos Da Corrosão**. Setor de Tecnologia - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, 2003.
33. REBOUL, M.C. e B. BAROUX. Metallurgical Aspects Of Corrosion Resistance Of Aluminium Alloys. **Materials And Corrosion**, V.62, p.215-233, 2011.
34. RAO, A.C.U., et al. Stress Corrosion Cracking Behaviour Of 7xxx Aluminum Alloys: A Literature Review. **Transactions Of Nonferrous Metals Society Of China**, V.26, p.1447-1471, 2016.
35. RAJA, V.S. e T. SHOJI. **Stress Corrosion Cracking Theory And Practice**. Cambridge, UK: Woodhead Publishing Limited, 2011.
36. ALY, O.F. e M. MATTAR NETO. Stress Corrosion Cracking. **Developments in Corrosion Protection, InTech**, V.Cap. 4, 2014.

37. JONES, R.H. **Stress-Corrosion Cracking: Materials Performance And Evaluation**. Ohio, USA: The Materials Information Society, 1992.
38. SCULLY, J.C. Mechanism Of Dissolution-Controlled Cracking. **Metal Science**, V.12, p.290-300, 1978.
39. LYNCH, S.P. Environmentally Assisted Cracking: Overview Of Evidence For An Adsorption-Induced Localised-Slip Process. **Acta Metallurgica**, V.36, p.2639-2661, 1988.
40. LYNCH, S.P. Metallographic Contributions To Understanding Mechanisms Of Environmentally Assisted Cracking. **Metallography**, V.23, p.147-171, 1989.
41. BEACHEM, C.D. A New Model For Hydrogen-Assisted Cracking (Hydrogen "Embrittlement"). **Metallurgical And Materials Transactions B**, V.3, p.441-455, 1972.
42. SIERADZKI, K. e R.C. NEWMAN. Brittle Behavior Of Ductile Metals During Stress-Corrosion Cracking. **Philosophical Magazine A**, V.51, p.95-132, 1985.
43. RALSTON, K.D. e N. BIRBILIS. Effect Of Grain Size On Corrosion: A Review. **Corrosion**, V.66, p.075005-075005-075013, 2010.
44. MIYAMOTO, H. Corrosion Of Ultrafine Grained Materials By Severe Plastic Deformation, An Overview. **Materials Transactions**, V.57, p.559-572, 2016.
45. SONG, D., et al. Corrosion Behavior Of Ultra-Fine Grained Industrial Pure Al Fabricated By Ecap. **Transactions Of Nonferrous Metals Society Of China**, V.19, p.1065-1070, 2009.
46. RALSTON, K.D., D. FABIJANIC, e N. BIRBILIS. Effect Of Grain Size On Corrosion Of High Purity Aluminium. **Electrochimica Acta**, V.56, p.1729-1736, 2011.
47. CHUNG, M.K., et al. Effect Of The Number Of Ecap Pass Time On The Electrochemical Properties Of 1050 Al Alloys. **Materials Science and Engineering: A**, V.366, p.282-291, 2004.
48. AKIYAMA, E., et al. Effects Of Severe Plastic Deformation On The Corrosion Behavior Of Aluminum Alloys. **Journal Of Solid State Electrochemistry**, V.13, p.277-282, 2009.
49. BRUNNER, J.G., et al. Impact Of Ultrafine-Grained Microstructure On The Corrosion Of Aluminium Alloy Aa2024. **Corrosion Science**, V.57, p.209-214, 2012.

50. ABD EL AAL, M.I. e M.M. SADAWY. Influence Of Ecap As Grain Refinement Technique On Microstructure Evolution, Mechanical Properties And Corrosion Behavior Of Pure Aluminum. **Transactions Of Nonferrous Metals Society Of China**, V.25, p.3865-3876, 2015.
51. OSÓRIO, W.R., C.M. FREIRE, e A. GARCIA. The Role Of Macrostructural Morphology And Grain Size On The Corrosion Resistance Of Zn And Al Castings. **Materials Science And Engineering: A**, V.402, p.22-32, 2005.
52. SONG, D., et al. Significantly Changed Intergranular Corrosion And Exfoliation Corrosion Behavior Of The Ultra-Fine Grained Al-5 Mass% Cu Alloy Fabricated By ECAP. **Materials And Corrosion**, V.64, p.1015-1023, 2013.
53. JILANI, O., N. NJAH, e P. PONTIAUX. Corrosion Properties Of Anodized Aluminum: Effects Of Equal Channel Angular Pressing Prior To Anodization. **Corrosion Science**, V.89, p.163-170, 2014.
54. NAKANO, H., et al. Stress-Corrosion Cracking Property Of Aluminum-Magnesium Alloy Processed By Equal-Channel Angular Pressing. **International Journal Of Corrosion**, V.2012, p.8, 2012.
55. ARGADE, G.R., et al. Stress Corrosion Cracking Susceptibility Of Ultrafine Grained Az31. **Journal of Materials Science**, V.47, p.6812-6822, 2012.
56. SHARMA, M.M., J.D. TOMEDI, e T.J. WEIGLEY. Slow Strain Rate Testing And Stress Corrosion Cracking Of Ultra-Fine Grained And Conventional Al-Mg Alloy. **Materials Science And Engineering: A**, V.619, p.35-46, 2014.
57. ARGADE, G.R., N. KUMAR, e R.S. MISHRA. Stress Corrosion Cracking Susceptibility Of Ultrafine Grained Al-Mg-Sc Alloy. **Materials Science And Engineering: A**, V.565, p.80-89, 2013.
58. TSAI, T.C. e T.H. CHUANG. Role Of Grain Size On The Stress Corrosion Cracking Of 7475 Aluminum Alloys. **Materials Science And Engineering: A**, V.225, p.135-144, 1997.
59. ASTM International (American Society For Testing And Materials). **E140 - 12: Standard Hardness Conversion Tables for Metals Relationship Among Brinell Hardness, Vickers Hardness, Rockwell Hardness, Superficial Hardness, Knoop Hardness, Scleroscope Hardness, and Leeb Hardness**. USA, 2012.
60. NACE (National Association Of Corrosion Engineers). **TM0111-2011: Slow Strain Rate Test Method for Evaluation of Ethanol Stress Corrosion Cracking**. USA, 2011.

61. ASTM International (American Society For Testing And Materials). **E8/E8M-13: Standard Test Methods For Tension Testing Of Metallic Materials**. USA, 2013.
62. ASTM International (American Society For Testing And Materials). **G44 - 13: Standard Practice for Exposure of Metals and Alloys by Alternate Immersion in Neutral 3.5 % Sodium Chloride Solution**. USA, 2013.
63. ASTM International (American Society For Testing And Materials). **E602-03: Standard Test Method For Sharp-Notch Tension Testing With Cylindrical Specimens**. USA, 2003.
64. ASTM International (American Society For Testing And Materials). **G49-85: Preparation And Use Of Direct Tension Stress-Corrosion Test Specimens**. USA, 2011.
65. ASTM International (American Society For Testing And Materials). **G64-99: Standard Classification Of Resistance To Stress-Corrosion Cracking Of Heat-Treatable Aluminum Alloys**. USA, 2013.
66. MENDES FILHO, A.A., et al. Severe Plastic Deformation By Equal Channel Angular Pressing: Product Quality And Operational Details. **Materials Research**, V.14, p.335-339, 2011.
67. KLEEMOLA, H.J. e M.A. NIEMINEN. On The Strain-Hardening Parameters Of Metals. **Metallurgical Transactions**, V.5, p.1863-1866, 1974.
68. DIETER, G.E. **Metalurgia Mecânica**. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara, 1981.
69. MECKING, H. e U.F. KOCKS. Kinetics Of Flow And Strain-Hardening. **Acta Metallurgica**, V.29, p.1865-1875, 1981.
70. CHU, D. e J.W. MORRIS. The Influence Of Microstructure On Work Hardening In Aluminum. **Acta Materialia**, V.44, p.2599-2610, 1996.
71. KOCKS, U.F. Polyslip in Polycrystals. **Acta Metallurgica**, V.6, p.85-94, 1958.
72. ASTM International (American Society For Testing And Materials). **E112 - 13: Standard Test Methods for Determining Average Grain Size**. USA, 2013.
73. BURLEIGH, T. **The Postulated Mechanisms For Stress Corrosion Cracking Of Aluminum Alloys: A Review Of The Literature 1980-1989**. V.47. 1991.

74. JILANI, O., N. NJAH, e P. PONTIAUX. Transition From Intergranular To Pitting Corrosion In Fine Grained Aluminum Processed By Equal Channel Angular Pressing. **Corrosion Science**, V.87, p.259-264, 2014.
75. SPROWLS, D.O. e R.H. BROWN. Stress Corrosion Mechanims For Aluminum Alloys. **Proceedings Of Conference: Fundamental Aspects Of Stress Corrosion Cracking**, p.466-512, 1969.
76. TIRYAKIOĞLU, M., J. CAMPBELL, e J.T. STALEY. Evaluating Structural Integrity Of Cast Al-7% Si-Mg Alloys Via Work Hardening Characteristics: 1. Concept Of Target Properties. **Materials Science And Engineering: A**, V.368, p.205-211, 2004.
77. CHENG, L.M., et al. The Influence Of Precipitation On The Work-Hardening Behavior Of The Aluminum Alloys Aa6111 And Aa7030. **Metallurgical And Materials Transactions A**, V.34, p.2473-2481, 2003.
78. RALSTON, D.K., N. BIRBILIS, e C.H.J. DAVIES. **Revealing The Relationship Between Grain Size And Corrosion Rate Of Metals**. V.63. 2010.
79. CHEN, Y.J., et al. Microstructure And Mechanical Properties Of Al-Xmg Alloys Processed By Room Temperature ECAP. **Materials Science and Engineering: A**, V.545, p.139-147, 2012.
80. CULLITY, B.D. e S.R. STOCK. **Elements Of X-Ray Diffraction**. London, UK: Pearson, 2001.
81. WILLIAMSON, G.K. e W.H. HALL. X-Ray Line Broadening From Filed Aluminium And Wolfram. **Acta Metallurgica**, V.1, p.22-31, 1953.
82. UNGÁR, T. e A. BORBÉLY. The Effect Of Dislocation Contrast On X-Ray Line Broadening: A New Approach To Line Profile Analysis. **Applied Physics Letters**, V.69, p.3173-3175, 1996.
83. UNGÁR, T., et al. The Contrast Factors Of Dislocations In Cubic Crystals: The Dislocation Model Of Strain Anisotropy In Practice. **Journal Of Applied Crystallography**, V.32, p.992-1002, 1999.
84. JEONG, H., et al. Characterization Of Anisotropie Elastic Constants Of Silicon-Carbide Participate Reinforced Aluminum Metal Matrix Composites: Part I. Experiment. **Metallurgical And Materials Transactions A**, V.25, p.799-809, 1994.