

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

**ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS DE ALUMÍNIO COM
GRÃOS ULTRAFINOS OBTIDOS POR DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SEVERA
ATRAVÉS DO PROCESSO ECAP**

Marcelo Valério Quartiermeister

São Carlos
2017

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

**ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS DE ALUMÍNIO COM
GRÃOS ULTRAFINOS OBTIDOS POR DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SEVERA
ATRAVÉS DO PROCESSO ECAP**

Marcelo Valério Quartiermeister

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. Carlos Alberto Della Rovere

Coorientador: Dr. Vitor Luiz Sordi

São Carlos

2017

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha esposa e família por todo suporte, apoio e incentivo durante todo o período de desenvolvimento do mestrado.

VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (2010)

FOLHA DE APROVAÇÃO



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 Marcelo Valerio Quartiermeister, realizada em 02/10/2017:

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Carlos Della Rovere', is written above a horizontal line.

Prof. Dr. Carlos Alberto Della Rovere
UFSCar

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Andrea Madeira Kliauga', is written above a horizontal line.

Profa. Dra. Andrea Madeira Kliauga
UFSCar

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Neide Aparecida Mariano', is written above a horizontal line.

Profa. Dra. Neide Aparecida Mariano
UNIFAL

AGRADECIMENTOS

À minha esposa Erica Braga, por estar sempre ao meu lado e me incentivar.

À minha família, por sempre acreditar e investir no meu potencial.

À Empresa Whirlpool S. A., por incentivar seus colaboradores a sempre buscar aprimora seus conhecimentos teóricos e permitir a minha ausência alguns dias da semana para cursar as disciplinas e executar a parte experimental deste trabalho.

Aos Professores, Dr. Carlos Alberto Della Rovere, Dr. Vitor Luiz Sordi e Dra. Andrea Kliauga, pelas orientações, ajudas, ideias e apoio durante o mestrado e na qualificação.

Aos professores, funcionários, colegas e técnicos do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa-UFSCar), pela colaboração e ajuda fornecida para a realização da parte experimental deste trabalho. Um agradecimento especial ao aluno Guilherme dos Santos Vacchi pela ajuda fundamental na parte experimental.

RESUMO

O presente trabalho avaliou o efeito da deformação plástica severa e grãos ultrafinos, obtidos pelo processo ECAP (*equal-channel angular pressing*), na resistência à corrosão da liga de alumínio AA1050. As mudanças microestruturais foram avaliadas por microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia por dispersão de energia de raios-x (EDS). As propriedades mecânicas foram avaliadas por ensaio de tração e microdureza Vickers. A resistência à corrosão foi avaliada através de ensaio de polarização potenciodinâmica em solução de 0,1M de sulfato de sódio (Na_2SO_4) e 300 ppm de NaCl. Adicionalmente, ensaio de imersão foi realizado em solução de NaCl e H_2O_2 com o objetivo de avaliar a resistência à corrosão intergranular. As análises de MO revelam uma diminuição do tamanho de grão com cada passe de ECAP. Análise por MEV mostra a quebra de precipitados mais grosseiros e sua dispersão pelo material com o ECAP. Análise de EDS indicou que estes precipitados eram compostos de Al, Si, Fe, Cu e Ti. O ensaio de tração revelou um aumento do limite de escoamento do material com cada passe de ECAP. O alongamento total diminuiu em relação ao material não processado, porém aumenta com o aumento de passes. É possível perceber que o ECAP diminui o alongamento uniforme do material. A microdureza Vickers aumenta até o quarto passe de ECAP e em seguida estabiliza. As análises de polarização potenciodinâmica mostram, para este experimento, uma melhoria na média do potencial de pite para os materiais processados por ECAP. Porém, a variação dos dados não nos possibilita afirmar que estatisticamente há uma melhoria. Análises de MEV/EDS após ensaio de polarização potenciodinâmica mostram que os pites tiveram início nos precipitados do Al. Neste caso, foram observadas diversas impurezas presentes nos precipitados. No ensaio de imersão não foi observada corrosão intergranular em nenhuma das condições analisadas.

Palavras-chave: Alumínio AA1050; Deformação plástica severa; Extrusão em canal angular; Corrosão por pite; Polarização potenciodinâmica

ABSTRACT

CORROSION RESISTANCE STUDY OF ULTRAFINE – GRAINED ALUMINUM ALLOY OBTAINED THROUGH SEVERE PLASTIC DEFORMATION IN ECAP PROCESS

The present work evaluated the effect of severe plastic deformation and ultrafine grains, obtained through the ECAP (equal-channel angular pressing) process, in the corrosion resistance of AA1050 aluminum alloy. The microstructural changes were observed through optical microscopy and scanning electron microscope (SEM) with energy dispersive x-ray (EDX). Mechanical properties were evaluated with tensile test and Vickers microhardness. The corrosion resistance was evaluated through potentiodynamic polarization tests in 0,1M sodium sulfate (Na_2SO_4) and 300 ppm of NaCl solution. Additionally, immersion test was performed in NaCl and H_2O_2 solution with the objective of evaluating intergranular corrosion. Optical microscopy analysis revealed a decrease in grain size with the increase number of ECAP passes. SEM analysis shows that ECAP process brakes down course precipitates and disperses them throughout the material. EDX evaluation indicates that these precipitates are composed of Al, Si, Fe, Cu and Ti. Tensile test showed an increase in the yield strength of the material with increase ECAP passes. The total elongation is smaller compared to the non processed material, but there is an increase with each ECAP pass. It was possible to observe that ECAP decreases the uniform elongation. Vickers microhardness values increase until forth ECAP pass, than stabilizes. Potentiodynamic polarization analysis showed, for this experiment, an improvement in the average pitting potential values for the materials processed in ECAP. However, large variations of the data doesn't allow us to conclude that statistically there is an improvement. SEM/EDX analysis after potentiodynamic polarization test showed that pits begin in the Al precipitates. In this case many other impurities were observed in the precipitates. Immersion test showed no signs of intergranular corrosion in any condition analyzed.

Key-words: Aluminum AA1050; Severe Plastic Deformation; Equal-Channel Angular Pressing; Pitting corrosion; Potentiodynamic polarization

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pag.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
ÍNDICE DE TABELAS.....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xiii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xix
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVO GERAL.....	3
2.1 Objetivos específicos.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÀFICA.....	5
3.1 Alumínio e suas ligas.....	5
3.1.1 Ligas da série 1XXX e a liga 1050.....	7
3.2 Endurecimento por deformação a frio.....	9
3.2.1 Deformação plástica severa.....	9
3.2.2 Processo ECAP.....	10
3.3 Corrosão do Al e suas ligas.....	14
3.4 Corrosão do alumínio com grãos ultrafinos.....	20
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
4.1 Materiais.....	37
4.2 Processamento no ECAP.....	39
4.3 Caracterização microestrutural.....	41
4.3.1 Microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	41
4.4 Caracterização das propriedades mecânicas.....	42

4.4.1 Ensaio de tração.....	42
4.4.2 Microdureza Vickers	43
4.5 Ensaio de imersão.....	44
4.5.1 Ensaio de corrosão intergranular.....	44
4.6 Ensaio eletroquímico.....	46
4.6.1 Polarização potenciodinâmica	46
4.6.2 Planejamento experimental e análise de dados do ensaio de polarização potenciodinâmica.....	48
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	51
5.1 Caracterização microestrutural	51
5.1.1 Microscopia óptica (MO)	51
5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS).....	58
5.2 Caracterização de propriedades mecânicas.....	66
5.2.1 Análise de microdureza	66
5.2.2 Ensaio de tração.....	67
5.3 Resistência à corrosão	69
5.3.1 Ensaio de imersão	69
5.3.2 Ensaio de polarização potenciodinâmica.....	71
5.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS) após ensaio de polarização potenciodinâmica	80
6 CONCLUSÕES.....	89
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	91
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	93

ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
Tabela 3.1 - Nomenclatura convencionada pela Aluminum Association para as ligas de alumínio.	6
Tabela 3.2 - Influência dos elementos de liga nas propriedades do Al e suas principais aplicações na indústria.....	6
Tabela 3.3 - Composição química nominal da liga AA1050.....	8
Tabela 3.4 - Propriedades físicas e mecânicas da liga AA1050.	8
Tabela 3.5 - Potenciais de dissolução de solução sólida e intermetálicos.	19
Tabela 3.6 - Suscetibilidade à corrosão sob tensão da liga Al-Mg com e sem ECAP.	29
Tabela 4.1 - Composição química da liga de alumínio (% em peso).	37
Tabela 5.1 - Análise de EDS das regiões destacadas nas imagens obtidas por MEV.	65
Tabela 5.2 - Propriedades mecânicas obtidas por passe de ECAP no Al AA1050.	68
Tabela 5.3 - Parâmetros eletroquímicos ($E_{p_{ite}}$, E_{corr} e E_{oc}) obtidos no ensaio de polarização potenciodinâmica em solução contendo 0,1M de Na_2SO_4 e 300 ppm de NaCl.	71
Tabela 5.4 - Análise de EDS dos precipitados destacados nas Figuras 5.27 a 5.30.	87

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura 3.1 - Ilustração esquemática da matriz do processo ECAP.	10
Figura 3.2 - Ilustração das 4 rotas fundamentais do processo ECAP	11
Figura 3.3 - Planos de cisalhamento da rota A no primeiro e segundo passe de ECAP.	11
Figura 3.4 - Interação de subsequentes deformações de cisalhamento no primeiro e segundo passe de ECAP.	12
Figura 3.5 - Microscopia óptica de liga AA1050 processada via ECAP. (a) 0X (como recebido), (b) 1X, (c) 4X e (d) 8X. Escala 50 μm	12
Figura 3.6 - Evolução das propriedades mecânicas de liga AA1050 com o numero de passes no ECAP.....	13
Figura 3.7 - Curva tensão deformação para liga Al-4%Cu com até 4x no ECAP.	14
Figura 3.8 - Ilustração do filme passivo formado no alumínio.	15
Figura 3.9 - Diagrama de equilíbrio potencial-pH para o sistema alumínio-água a 25°C.....	16
Figura 3.10 - Mecanismo geral de corrosão por pite em alumínio.	17
Figura 3.11 - Mecanismo de corrosão por pite na superfície de liga de Al 99,5% causado pela presença de impurezas de Fe ou Si.	18
Figura 3.12 - Corrosão intergranular em liga AA6061 após teste de imersão..	19
Figura 3.13 - Curva de polarização em alumínio comercialmente puro com grãos normais (CG) e grãos ultrafinos (UFG) obtidos por ECAP. Ensaio realizado em solução de 0,01 mol/L de Na_2SO_4 + 0,01% Cl^-	21

Figura 3.14 - Microscopia óptica do alumínio AA10150 após processamento por ECAP. (a) 0X, (b) 1X, (c) 2X e (d) 3X.	22
Figura 3.15 - Efeito dos passes de ECAP na curva de polarização do alumínio AA1050. Solução de 0,1 mol/L de Na_2SO_4 + 100 PPM de Cl^-	23
Figura 3.16 - Análise de MEV mostrando a morfologia e a corrosão por pite no alumínio AA1050 após ensaio de polarização potenciodinâmica. (a) 1X, (b) 3X, (c) 5X.	24
Figura 3.17 - Análise de EDS realizada na região dos pites encontrados por MEV após ensaio de polarização potenciodinâmica.	25
Figura 3.18 - Efeito do ECAP na curva de polarização do alumínio AA1100 (a) e na da liga AA5052 (b). Solução de 0,1 mol/L de Na_2SO_4 + 300 PPM de Cl^-	26
Figura 3.19 - Efeito do ECAP avaliado pela dependência do tempo na densidade de corrente anódica do alumínio AA1100 (a) e AA5052 (b).	26
Figura 3.20 - Análise de MEV / EDS nas ligas AA1100 e AA5052 após imersão por 36h em solução de 0,6 mol/L de NaCl.	27
Figura 3.21 - Morfologia do alumínio AA1100 e AA5052 com e sem ECAP. Análise por MEV para avaliar tamanho dos precipitados.	28
Figura 3.22 - Curva tensão x deformação obtida pelo teste de tração com baixa taxa de deformação. Ensaio realizado ao ar e em solução de NaCl em amostras com e sem ECAP.	29
Figura 3.23 - Morfologia da corrosão intergranular após teste de imersão: (a) material original, (b) 01 passe, (c) 04 passes, (d) 06 passes no ECAP.	30

Figura 3.24 - Curvas de polarização potenciodinâmica para ligas de Al com diferentes teores de Fe com e sem processo HPT. Solução 0,1 mol/L de Na_2SO_4 + 300 ppm de Cl^-	31
Figura 3.25 - Análise de MEV após ensaio de imersão em solução de 0.6 mol / dm^{-3} de NaCl por 40h: (a) Al-0,5%Fe, (b) Al-5%Fe.....	32
Figura 3.26 - Análise de MEV da superfície das ligas de Al antes de processamento em HPT: (a) Al-0,5%Fe, (b) Al-2%Fe, (c) Al-5%Fe.....	32
Figura 3.27 - Análise da morfologia por MEV da liga Al-0,5%Fe: (a) Sem HPT, (b) Com HPT.....	33
Figura 3.28 - Análise da morfologia por MEV da liga Al-5%Fe: (a) e (b) Sem HPT, (c) e (d) Com HPT.....	33
Figura 3.29 - Curvas de polarização potenciodinâmica nos materiais Al (4N) (a), Al-5,4%Ni (b) e Al-5%Cu (c) por passe de ECAP.	35
Figura 3.30 - Mecanismo de melhoria na resistência à corrosão em liga de alumínio AA1050 devido à quebra de impurezas geradas pela DPS. (a) Material inicial. (b) Material após DPS.....	36
Figura 4.1 - Fluxograma das atividades experimentais desenvolvidas durante o desenvolvimento deste trabalho.....	37
Figura 4.2 - Ilustração da retirada dos corpos de prova da chapa original de alumínio.	38
Figura 4.3 - Corpo de prova final para processamento no ECAP.	38
Figura 4.4 - Matriz ECAP utilizada para processamento das amostras.	39
Figura 4.5 - Ilustração dos parâmetros de geometria da matriz de ECAP.	40

Figura 4.6 - Representação e identificação dos planos nas amostras processadas por ECAP.	40
Figura 4.7 - Dimensões do corpo de prova para ensaio de tração.	42
Figura 4.8 - Corpo de prova do ECAP utilizado para medição de microdureza Vickers na superfície Y.	43
Figura 4.9 - Posições das medidas de microdureza Vickers realizadas ao longo da superfície Y.	44
Figura 4.10 - Ensaio de imersão em solução de NaCl + H ₂ O ₂ a 30°C conforme norma ASTM G110.	45
Figura 4.11 - Corpo de prova utilizado para ensaio de polarização potenciodinâmica.	46
Figura 4.12 - Célula eletroquímica utilizada para ensaio de polarização potenciodinâmica.	47
Figura 4.13 - FRD do planejamento experimental para o ensaio de polarização potenciodinâmica.	49
Figura 5.1- MO da superfície Y das amostras de ECAP. (a) 0X; (b) 1X; (c) 4X; (d) 8X.	52
Figura 5.2 - MO das amostras ECAP 0X. (a) Região 1; (b) Região 2; (c) Região 3; (d) Região 1; (e) Região 2.	54
Figura 5.3 - MO das amostras ECAP 1X. (a) Região 4; (b) Região 5; (c) Região 6; (d) Região 4; (e) Região 5.	55
Figura 5.4 - MO das amostras ECAP 4X. (a) Região 7; (b) Região 8; (c) Região 9; (d) Região 10; (e) Região 7; (f) Região 9.	56

Figura 5.5 - MO das amostras ECAP 8X. (a) Região 11; (b) Região 12; (c) Região 13; (d) Região 11; (e) Região 12.	57
Figura 5.6 - Micrografias obtidas por MEV das amostras de Al AA1050. (a) 0X; (b) 8X.	59
Figura 5.7 - Imagens obtidas por MEV das amostras de Al AA1050. (a) 0X; (b) 1X; (c) 4X; (d) 8X.	60
Figura 5.8 - Imagens de MEV das amostras de Al AA1050 ECAP 0X.	61
Figura 5.9 - Imagens obtidas por MEV das amostras de Al AA1050 ECAP 1X.	62
Figura 5.10 - Imagens obtidas por MEV das amostras de Al AA1050 ECAP 4X.	63
Figura 5.11 - Imagens de MEV das amostras de Al AA1050 ECAP 8X.	64
Figura 5.12 - Microdureza Vickers. (a) Valores médios por passe de ECAP, (b) desvio padrão das medidas dos 12 pontos.	66
Figura 5.13 - Microdureza Vickers por posição ao longo da superfície Y.	67
Figura 5.14 - Curva tensão x deformação para o Al AA1050 processado por ECAP.	68
Figura 5.15 - Microscopia óptica da seção transversal após ensaio de imersão. Al AA1050 0X.	69
Figura 5.16 - Microscopia óptica da seção transversal após ensaio de imersão. Al AA1050 4X.	70
Figura 5.17 - Microscopia óptica da seção transversal após ensaio de imersão. Al AA1050 8X.	70

Figura 5.18 - Curvas de polarização obtidas no ensaio de polarização potenciodinâmica para o material AA1050 processado por ECAP.....	72
Figura 5.19 - Variability chart para o potencial de pite mostrando a diferença entre passes.....	73
Figura 5.20 - Variability mostrando o efeito do run order no potencial de pite..	74
Figura 5.21 - Variability mostrando o efeito da rodada / setup no potencial de pite.....	74
Figura 5.22 - Bivariate fit sequencial dos dados do potencial de pite por passe de ECAP.....	75
Figura 5.23 - Heterogeneity of variance test para os valores de potencial de pite.....	76
Figura 5.24 - Análise de ANOVA para os dados do potencial de pite.	77
Figura 5.25 - Análise de ANOM para os dados do potencial de pite ($\alpha = 0,1$)..	77
Figura 5.26 - Análise de ANOM para os dados do potencial de pite ($\alpha = 0,21$).	78
Figura 5.27 - Análise em MEV dos pites formados nas amostras ECAP 0X. ...	80
Figura 5.28 - Análise em MEV dos pites formados nas amostras ECAP 1X. ...	82
Figura 5.29 - Análise em MEV dos pites formados nas amostras ECAP 4X. ...	84
Figura 5.30 - Análise em MEV dos pites formados nas amostras ECAP 8X. ...	85

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

ANOM analysis of means

ANOVA analysis of variance

ARB accumulative roll bonding

ASR asymmetric rolling

DPS deformação plástica severa

E_{corr} potencial de corrosão

E_{oc} potencial de circuito aberto

E_{pite} potencial de pite

ECAP equal-channel angular pressing

EDS espectroscopia por dispersão de energia de raios-x

FRD Factor Relationship Diagram

HPT high-pressure torsion

LDL Lower defined limit

MEV microscopia eletrônica de varredura

MO microscopia óptica

ppm parte por milhão

UDL Upper defined limit

UFG Ultrafine – Grained

Letras gregas

α erro do tipo I ou erro alpha do teste de hipótese

ϵ_N deformação equivalente por passe de ECAP

1 INTRODUÇÃO

O alumínio é um dos materiais metálicos mais utilizados na indústria. Em termos de consumo, fica em segundo lugar, perdendo apenas para o aço. Devido à sua baixa densidade, é muito aplicado nas industriais aeroespaciais e automotiva. Sua elevada resistência à corrosão possibilita sua utilização na construção civil, produção de trocadores de calor e na indústria naval (após 1930 com o desenvolvimento de ligas a base de magnésio, melhorando a resistência à corrosão em ambientes marítimos e sua soldabilidade). Seu custo relativamente elevado ainda inviabiliza sua utilização em outros segmentos, pois a quantidade de energia necessária para sua produção é alta.

O alumínio, dentre outros metais e ligas metálicas, vem sendo avaliado em diversos estudos relacionados aos processos de deformação plástica severa. A deformação plástica severa é um processo que visa o refino de grão atrelado a um aumento significativo nas propriedades mecânicas do metal, podendo também alterar as propriedades óticas, elétricas ou magnéticas. Estas alterações de propriedades estão relacionadas às mudanças microestruturais que ocorrem durante o processo. A elevada deformação plástica que o material sofre durante o processo é capaz de diminuir o tamanho de grão para escalas sub-micrométricas ($<1\mu\text{m}$). Existem diversos processos de deformação plástica severa como a extrusão em canal angular (ECAP, do inglês, equal-channel angular pressing), torção sob alta pressão (HPT, do Inglês, high-pressure torsion), junção por laminação acumulada (ARB, do inglês, accumulative roll bonding) e a laminação assimétrica (ASR, do inglês, asymmetric rolling), dentre outros.

A resistência à corrosão dos materiais é função de sua composição química, microestrutura, processo de fabricação, tratamento térmico e tamanho de grão. O alumínio, como os aços inoxidáveis, é um material que forma camada passiva. Esta camada passiva confere a estes materiais elevada resistência à corrosão generalizada e localizada por pite. No alumínio, a resistência à corrosão por pite sofre forte influência do tipo, composição química, tamanho e distribuição dos precipitados e intermetálicos.

Alguns metais, mesmo apresentando boa resistência à corrosão generalizada, podem ser suscetíveis a fenômenos de corrosão intergranular ou corrosão sob tensão. Entre eles podemos citar algumas ligas de alumínio e os aços inoxidáveis austeníticos. Ambos os mecanismos são processos de degradação onde atuam simultaneamente a presença de um ambiente agressivo e tempo para que o fenômeno ocorra. A propagação de trincas já existentes ou geradas no material ocorre de forma intergranular, ao longo dos contornos de grão. Estas trincas, quando propagam para o interior do metal, podem levar à redução de propriedades mecânicas e até levar a ruptura do material. Nem todas as ligas de alumínio sofrem corrosão intergranular. A susceptibilidade ao fenômeno está ligada a composição química da liga e ao processo produtivo. É necessária a formação de fases intermetálicas nos contornos de grão que gerem uma diferença de potencial eletroquímico entre o interior do grão e seus contornos. As ligas da serie 1XXX não são muito conhecidas por sofrer corrosão intergranular, mas já se foi observado o fenômeno em materiais com intermetálicos $AlFe_3$ nos contornos de grão.

Todas estas teorias são muito bem conhecidas e documentadas. Porém, estudos relacionando a resistência à corrosão e microestrutura de grãos ultrafinos ainda são poucos e recentes. Deste modo, a motivação para o desenvolvimento deste trabalho é entender a influência da deformação plástica severa na resistência à corrosão por pite e intergranular da liga de alumínio AA1050.

2 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é estudar a influência da redução do tamanho de grão para escalas sub-micrométricas (aumento na quantidade de contornos de grão) resultantes da deformação plástica severa na resistência à corrosão por pite e corrosão intergranular da liga de alumínio AA1050.

2.1 Objetivos específicos

- Avaliar por MO e MEV a evolução da microestrutura do material com o aumento da deformação por ECAP, até 08 passes.
- Avaliar o efeito do número de passes de ECAP na resistência mecânica do material, por meio de ensaios de tração e de microdureza Vickers. Avaliar a resistência à corrosão por pite entre passes de ECAP por meio de ensaios de polarização potenciodinâmica.
- Determinar a susceptibilidade à corrosão intergranular da liga AA1050 como recebida e com grãos ultrafinos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta a revisão bibliográfica sobre o assunto proposto ao trabalho. Inicialmente é apresentada uma visão geral sobre o alumínio e suas ligas. Em seguida, seguem informações mais específicas sobre a liga utilizada neste estudo. Posteriormente, é abordado o processo de deformação plástica severa por ECAP. Por último, os processos de corrosão no alumínio são detalhados em conjunto com o comportamento e desempenho de ligas com grãos ultrafinos.

3.1 Alumínio e suas ligas

O alumínio é o segundo metal mais abundante na crosta terrestre, ficando atrás apenas do silício. Em termos de consumo é um dos metais não ferrosos mais utilizados no mundo. Sua fonte pode ser proveniente do alumínio primário (extraído do minério) ou de processos secundários, sendo derivado de sucata. O alumínio continua com um preço relativamente alto quando comparado com outros metais como o aço, por exemplo. Muito devido a grande quantidade de energia utilizada na sua produção [1-2].

Diversas características tornam o alumínio vantajoso como sua baixa densidade (três vezes menor que a do aço), excelente condutividade térmica e elétrica, elevada resistência à corrosão, ampla faixa de propriedades mecânicas (45 a 700 MPa) e vastas possibilidades de acabamentos e tratamentos superficiais [2-3].

A ampla faixa de propriedades mecânicas obtidas no alumínio é devido à variedade de elementos de liga ao qual o alumínio consegue se combinar associado a diferentes tratamentos termomecânicos. As ligas de alumínio são classificadas em dois grupos: As ligas trabalháveis e as ligas para fundição. Nas ligas trabalháveis, o produto final é obtido por processos que envolvem deformação plástica (estampagem, laminação ou forjamento). Já nas ligas para fundição o alumínio líquido precisa ser vazado e solidificado em um molde para obter a peça desejada. A Tabela 3.1 apresenta a classificação das ligas de Al desenvolvida pela Aluminum Association (AA) baseadas no principal elemento de liga. As trabalháveis são classificadas em quatro dígitos numéricos,

associados a sua composição química. Já as ligas para fundição recebem uma classificação composta de três dígitos seguidos de um valor decimal. O primeiro dígito em ambos os casos é um número de 1 a 9. O decimal .0 é utilizado para os limites de composição das ligas de fundição. Já os decimais .1 e .2 são aplicados para as composições de lingotes [2,4-6].

Tabela 3.1 - Nomenclatura convencionada pela *Aluminum Association* para as ligas de alumínio.

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	Reservada para uso futuro
7XXX	Al-Zn-Mg-(Cu)	7XX.X	Al-Zn-Mg-(Cu)
8XXX	Al-Sn/Al-Li	8XX.X	Al-Sn/Al-Li
9XXX	Reservada para uso futuro	9XX.X	Reservada para uso futuro

Fonte: Adaptado de [2,5].

Entretanto, estes elementos de liga podem influenciar positivamente ou negativamente outras propriedades do material como resistência a corrosão, usinabilidade, condutividade elétrica e coeficiente de expansão térmica. Na Tabela 3.2 podemos ver um comparativo básico de algumas propriedades entre as principais ligas de alumínio trabalháveis, possibilidade de tratamento térmico e principais aplicações na indústria.

Tabela 3.2 - Influência dos elementos de liga nas propriedades do Al e suas principais aplicações na indústria.

Série	Elemento de liga principal	Resistência à corrosão relativa	Resistência mecânica relativa	Possibilidade de tratamento térmico	Principais aplicações
1xxx	nenhum	Excelente	Razoável	Não	Condutores elétricos
2xxx	Cu	Razoável	Excelente	Sim	Aeronaves
3xxx	Mn	Bom	Razoável	Não	Construção civil
4xxx	Si	-	-	Não	Varetas solda - chapas para brasagem
5xxx	Mg	Bom	Bom	Não	Aplicações marítimas
6xxx	Mg / Si	Bom	Bom	Sim	Peças estruturais - Tubos
7xxx	Zn	Razoável	Excelente	Sim	Aeronaves

Fonte: Adaptado de [7].

O Cu melhora as propriedades mecânicas, usinabilidade e resistência à fluência das ligas de Al. Por outro lado, diminui a resistência à corrosão, condutividade elétrica e soldabilidade. O Mn e Mg melhoram as propriedades mecânicas sem perder muita resistência à corrosão. O Si melhora as propriedades para fundição e injeção, porém reduz a usinabilidade. O zinco tem influência positiva nas propriedades mecânicas, entretanto impacta negativamente na resistência à corrosão [3].

3.1.1 Ligas da série 1XXX e a liga 1050

De acordo com a Aluminum Association (AA), a série 1XXX identifica o alumínio comercialmente puro, podendo variar de 99,00% a 99,99% do grau de pureza. O segundo dígito, no caso do alumínio puro, indica modificações nos limites de pureza. 0 indica sem controles e 1 a 9 indica controle especial de uma ou mais impurezas. Os dois últimos algarismos referem-se ao grau de pureza da liga, ou seja, até à casa centesimal acima de 99,90%. Assim sendo, o alumínio comercialmente puro com 99,50% de alumínio é conhecido como AA1050, já o alumínio com 99,70% de pureza é denominado AA1070 e assim por diante [5,8].

Os elementos mais comumente encontrados como impurezas no alumínio comercialmente puro são o ferro e o silício. Estes elementos formam fases intermetálicas, como Al_3Fe , $Al_{12}Fe_3Si_2$, Al_8FeSi , Al_5FeSi , e $Al_9Fe_2Si_2$, devido à limitada solubilidade do ferro no alumínio. Estas fases apresentam-se com diferentes tamanhos, formas e distribuição, mas normalmente só prejudicam as propriedades da matriz quando são grosseiras, alongadas e concentradas nos contornos de grão [2-3,5,8].

A série 1XXX, por não conter nenhum elemento de liga que causa precipitação, é a série que apresenta menor resistência mecânica. O seu limite de resistência pode variar de 70 a 175 MPa. Pelo mesmo motivo, a série 1XXX apresenta excelente resistência à corrosão, superior às demais séries. Esta série também é conhecida por apresentar alta condutividade térmica e elétrica [5,9].

A liga AA1050 é uma das mais comercializadas da série. A sua composição química nominal de acordo com a *American Society for Metals* (ASM) está descrita na Tabela 3.3. As propriedades físicas e mecânicas típicas para a liga AA150 recozida (O) e encruada por trabalho a frio com 75% de redução de área (H18) estão listadas na Tabela 3.4.

Tabela 3.3 - Composição química nominal da liga AA1050.

Material	Elemento (% em peso)								
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	V	Ti	Al
AA1050	0,25	0,4	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,03	99,5

Fonte: Adaptado de [5].

Tabela 3.4 - Propriedades físicas e mecânicas da liga AA1050.

Material	Propriedade	Valores típicos
1050 O	Densidade	2,70 g/cm ³
	Dureza Brinell	21 HB
	Limite de resistência	76 MPa
	Limite de escoamento	28 MPa
	Alongamento	39%
	Modulo elasticidade	69 GPa
	Temperatura de fusão	646 a 657°C
	Condutividade térmica	231 W/m.K
	Calor específico	0,9 J/g°C
1050 H18	Densidade	2,70 g/cm ³
	Dureza Brinell	43 HB
	Limite de resistência	160 MPa
	Limite de escoamento	145 MPa
	Alongamento	7%
	Modulo elasticidade	69 GPa
	Temperatura de fusão	646 a 657°C
	Condutividade térmica	227 W/m.K
	Calor específico	0,9 J/g°C

Fonte: Adaptado de [10-11].

As aplicações mais comuns para as ligas da série 1XXX são em refletores, trocadores de calor, condutores elétricos e capacitores bem como em aplicações de arquitetura ou decorativas [5,9].

3.2 Endurecimento por deformação a frio

3.2.1 Deformação plástica severa

Desde os trabalhos pioneiros de Hall e Petch, cientistas e engenheiros de materiais vêm apresentando interesse em materiais com grãos pequenos. Tamanhos de grão menores aumentam a resistência mecânica e a tenacidade à fratura dos materiais. Processos termomecânicos tradicionais normalmente são capazes de produzir materiais com tamanho de grão acima de 10 μm , excepcionalmente com diâmetros de poucos microns [12].

A deformação plástica severa (DPS) consiste em diferentes métodos de processamento, capazes de aplicar elevado grau de deformação plástica ao material. Com estes processos é possível obter tamanhos de grão significativamente menores do que os obtidos em processos tradicionais. Muitos destes processos são capazes de gerar tamanhos de grão na escala sub-micrométrica ($<1\mu\text{m}$), sem alterar significativamente as dimensões do material. Materiais com tamanho de grão menor que $1\mu\text{m}$ são conhecidos como materiais de grão ultrafino, ou “Ultra fine-Grained Materials” (UFG) em inglês. Os processos de DPS são capazes de atender a três requisitos para obtenção de grãos ultrafinos: O material de grão fino apresenta predominância de contornos de alto ângulo, a estrutura é uniforme ao longo do volume da amostra e o processo de deformação plástica não pode gerar trincas ou danificar o material. Processos tradicionais não conseguem atender a todos estes requisitos [12-15].

Existem diversas técnicas desenvolvidas atualmente. As rotas “bottom up” consistem em produzir materiais a partir de átomos individuais ou consolidação de partículas nanométricas. Estamos falando de inicialmente partir de tamanhos muito pequenos para escalas sub-micrométricas. Alguns processos conhecidos são a eletrodeposição e moagem e alta energia. Já nas rotas “top down”, o material inicial apresenta tamanhos de grão mais grosseiros, com redução subsequente para tamanhos nas escalas sub-micrométricas. Entre as técnicas mais conhecidas estão à extrusão em canal angular (ECAP, do inglês, equal-channel angular pressing), torção sob alta pressão (HPT, do Inglês, high-pressure torsion), laminação acumulada (ARB,

do inglês, accumulative roll bonding) e a laminação assimétrica (ASR, do inglês, asymmetric rolling), dentre outros [16-19].

3.2.2 Processo ECAP

Um dos processos mais conhecidos de DPS é a extrusão em canal angular, conhecida como ECAP (equal-channel angular pressing) ou ECAE (equal-channel angular extrusion). Esta técnica foi desenvolvida originalmente por Segal na década de 1970 e 1980 [12].

O processo consiste em forçar a passagem de uma amostra metálica por uma matriz contendo dois canais de seção transversal idênticas, com intersecção em um ângulo ϕ (ângulo pode variar de $60^\circ < \phi < 135^\circ$. Comum utilizar 90°). Algumas matrizes podem apresentar canto arredondado de ângulo Ψ . Outras matrizes o ângulo $\Psi = 0$. A Figura 3.1 ilustra este conceito [12].

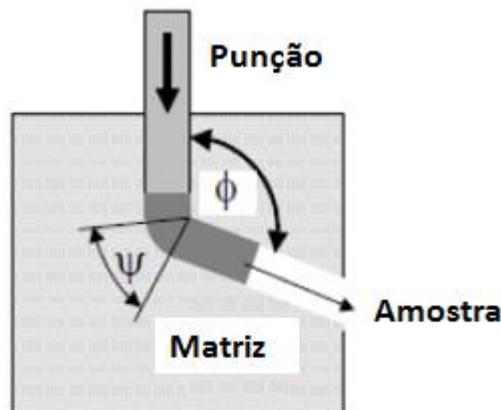


Figura 3.1 - Ilustração esquemática da matriz do processo ECAP.
Fonte: Adaptado de [12].

A deformação ocorre essencialmente por cisalhamento paralelo ao plano de intersecção dos canais. A deformação equivalente (ϵ_N) pode ser aproximada analiticamente pela Expressão 3.1, abaixo, desconsiderando-se o atrito. A equação leva em consideração os ângulos Ψ e ϕ , como também o numero de passes (N) [12,18].

$$\epsilon_N = \frac{N}{\sqrt[3]{3}} \left[2 \cot \left(\frac{\phi}{2} + \frac{\Psi}{2} \right) + \Psi \operatorname{cosec} \left(\frac{\phi}{2} + \frac{\Psi}{2} \right) \right] \quad (3.1)$$

Como os canais apresentam seção transversal idêntica, as dimensões finais da amostra são muito semelhantes às iniciais. Isto permite a passagem N vezes da amostra pelo processo. Se a seção transversal apresenta eixo de simetria de ordem quatro, a amostra pode ser rotacionada em 90° ou 180° em relação à direção de extrusão antes de ser reinserida na matriz [12].

Outro parâmetro fundamental no ECAP é a rota utilizada entre passes. São definidas quatro rotas para o processo, conforme ilustrado na Figura 3.2. A microestrutura final da amostra é fortemente influenciada por sua rota, pois em cada uma temos a ativação de sistemas de escorregamento distintos [18,20].

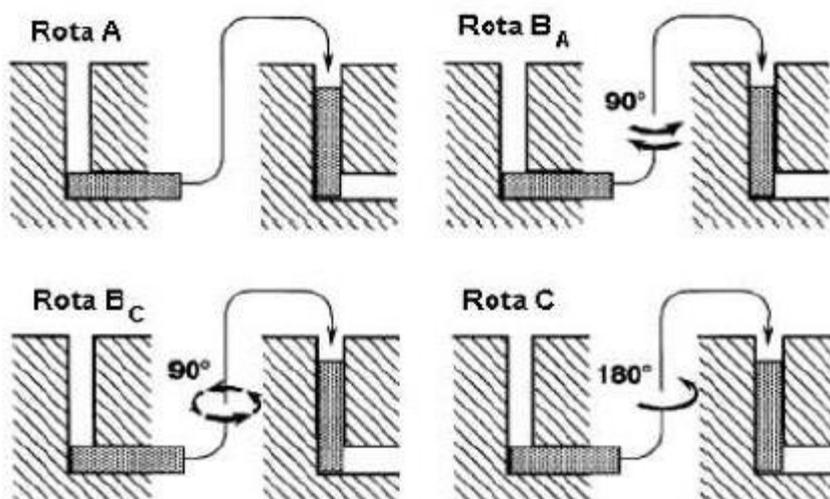


Figura 3.2 - Ilustração das 4 rotas fundamentais do processo ECAP
Fonte: [20].

Na rota A, com múltiplos passes, dois planos de cisalhamento interceptando 90° entre si são ativados alternadamente entre passes na deformação plástica, conforme mostram as Figura 3.3 e Figura 3.4.

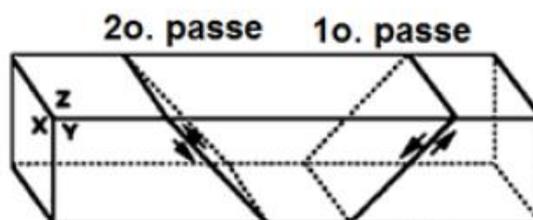


Figura 3.3 - Planos de cisalhamento da rota A no primeiro e segundo passe de ECAP.
Fonte: [18,21].

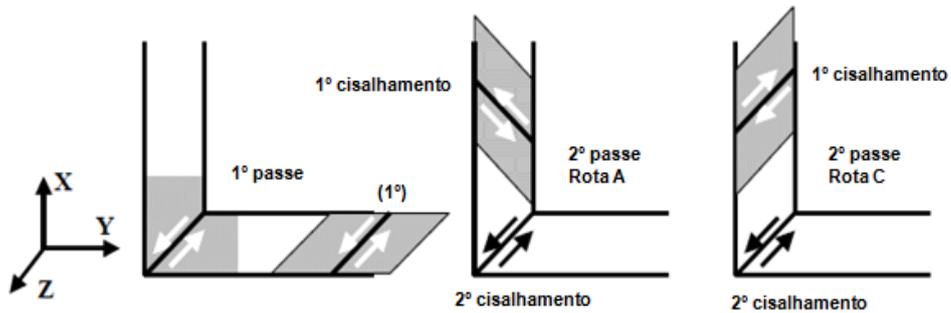


Figura 3.4 - Interação de subsequentes deformações de cisalhamento no primeiro e segundo passe de ECAP.
Fonte: Adaptado de [12].

Por este motivo, a microestrutura final acaba obtendo textura na direção destes planos. Já nas rotas BA e BC, diversos planos em variadas direções são ativados. A microestrutura final das amostras destas rotas acaba sendo mais homogênea, com grãos equiaxiais para metais CFC e HC. Por último, na rota C, os planos de escorregamento paralelos entre si são ativados durante a deformação. Desta forma, após múltiplos passes, a deformação é restaurada [16,18,20,22]. A Figura 3.5 mostra a evolução por passe da microestrutura de um alumínio AA1050 processado via ECAP.

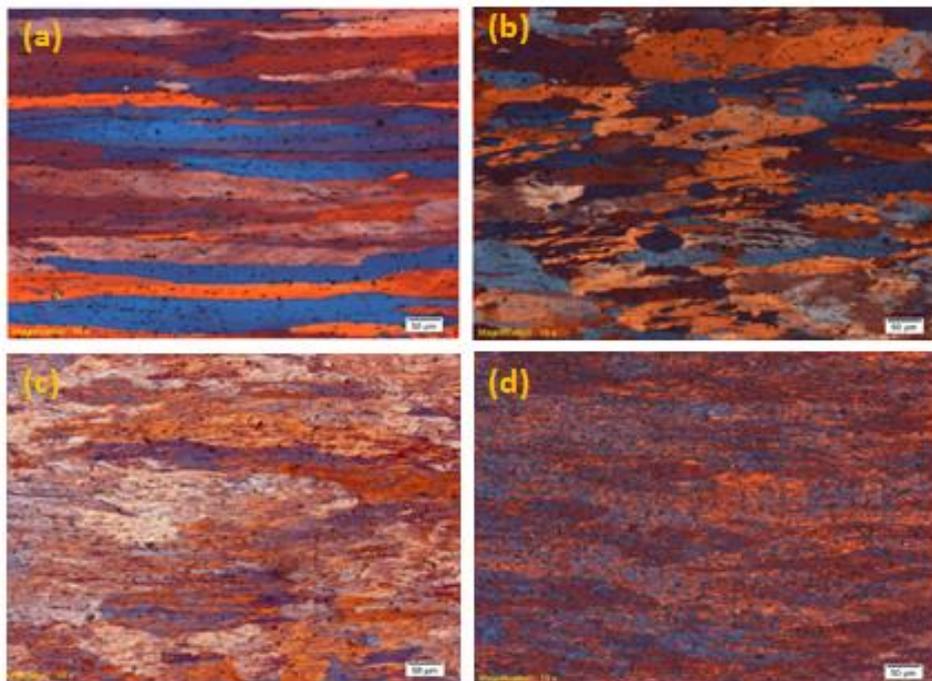


Figura 3.5 - Microscopia óptica de liga AA1050 processada via ECAP. (a) 0X (como recebido), (b) 1X, (c) 4X e (d) 8X. Escala 50 μm .
Fonte: [21].

Observa-se com os primeiros passes de ECAP a formação de bandas de deformação e de cisalhamento. Com a evolução dos passes de ECAP, estas bandas dão origem a contornos de grão geometricamente necessários. A partir de 04 passes já começamos a ter refino de grão, sendo mais intenso com 08 passes. Estes grãos adquirem orientação na direção do plano de cisalhamento da matriz [21].

O processo ECAP, como nas demais técnicas de deformação plástica severa, é capaz de melhorar as propriedades mecânicas dos materiais. A Figura 3.6 mostra a evolução do limite de escoamento, limite de resistência e alongamento de uma liga AA1050 com o número de passes no ECAP [24].

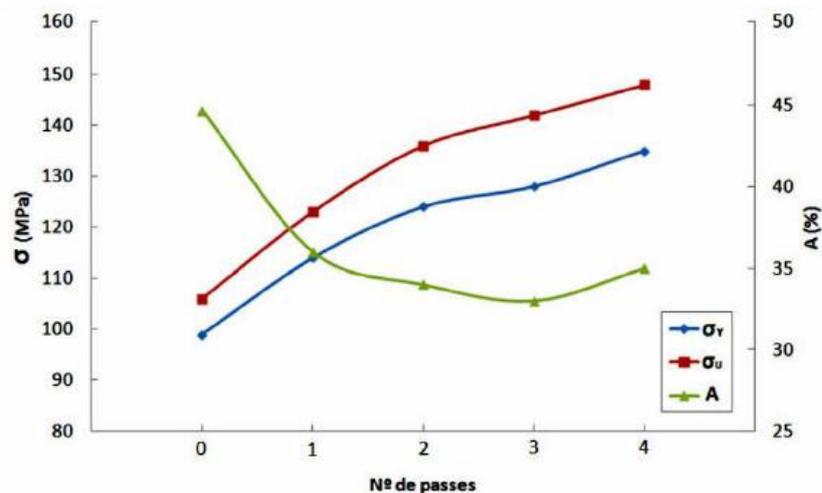


Figura 3.6 - Evolução das propriedades mecânicas de liga AA1050 com o número de passes no ECAP.

Fonte: [24].

Já a Figura 3.7 mostra a curva tensão-deformação de uma liga Al-4%Cu com até 04 passes pelo ECAP. Como a liga Al-4%Cu é endurecível por precipitação, neste estudo foi avaliada a influência do ECAP em conjunto com tratamentos térmicos de precipitação e envelhecimento [23].

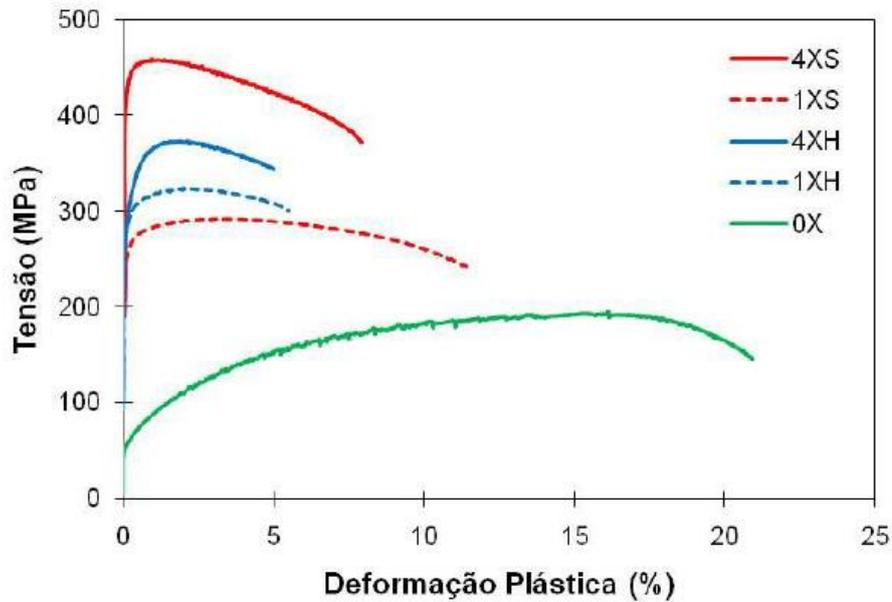


Figura 3.7 - Curva tensão deformação para liga Al-4%Cu com até 4x no ECAP. Fonte: [23].

3.3 Corrosão do Al e suas ligas

Uma das características mais importantes do alumínio é sua resistência à corrosão. Esta resistência é dada pela formação de uma camada passiva na superfície do metal. Diferente de outros metais, a formação desta camada é natural. Não é necessário passar por um tratamento químico ou adicionar elementos de liga. A camada passiva é constituída por um filme óxido de alumina (Al_2O_3), que é formado naturalmente quando o alumínio é exposto a meio oxidante [2-3,5].

A camada passiva é constituída de dois filmes sobrepostos com espessura total de 04 a 10 nm. A Figura 3.8 ilustra a constituição desta camada [3].

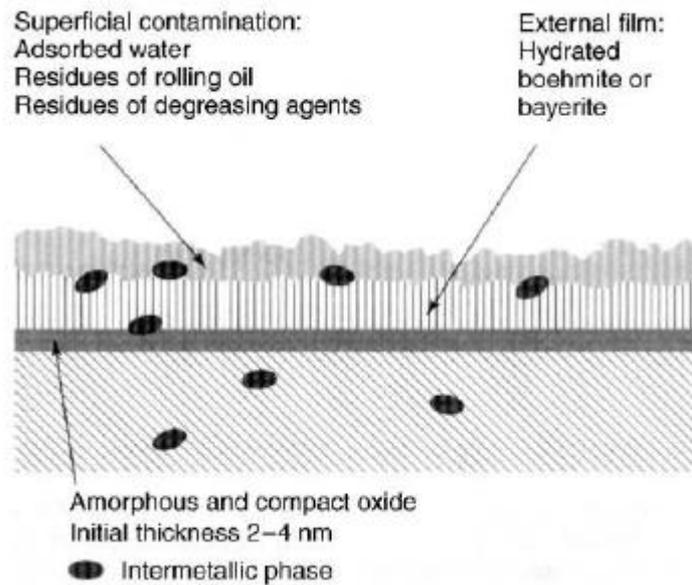


Figura 3.8 - Ilustração do filme passivo formado no alumínio.
Fonte: [3].

A primeira camada, que fica em contato direto com o metal, é compacta e de estrutura amorfa. Forma-se rapidamente em contato com oxigênio ou meio oxidante. Isto implica que mesmo se o material passar por processos que destruam esta camada, como usinagem ou conformação mecânica, o filme se reconstitui imediatamente. A segunda camada cresce em cima da primeira, por reação com o meio externo. A sua espessura final demora semanas ou até meses para ser atingida, dependendo das condições físico-químicas. Esta segunda camada é menos compacta e porosa, normalmente formada por alumina hidratada. Normalmente reage com o meio externo durante o processo de transformação ou em serviço, ocorrendo à adsorção de resíduos, contaminantes, óleos ou umidade. Por isso a necessidade de uma decapagem anteriormente a qualquer tratamento de superfície [3].

Entretanto, apesar da proteção da camada passiva, o alumínio é suscetível a diversos mecanismos de corrosão dependendo do ambiente, condições de serviço e/ou liga utilizada [3,25].

O alumínio apresenta um caráter anfótero, sendo passivo em ranges de pH entre 04 e 09 devido a presença do filme de Al_2O_3 . Em ambientes que desviam deste range, a continuidade do filme é rompida e o filme se torna solúvel, facilitando a rápida dissolução da liga. Em pHs ácidos, o alumínio reage formando Al^{3+} . Já em pHs básicos, temos a formação de AlO_2^- . O diagrama de Pourbaix da Figura 3.9 ilustra este comportamento [26].

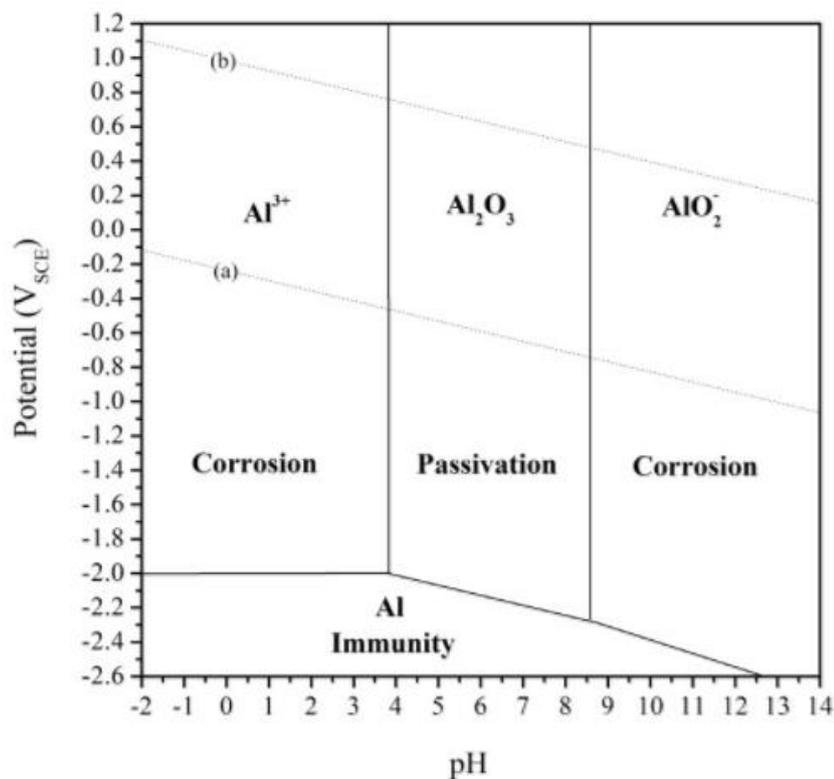


Figura 3.9 - Diagrama de equilíbrio potencial-pH para o sistema alumínio-água a 25°C. Fonte: [26].

Existem diversos mecanismo e fenômenos que podem levar a corrosão do alumínio. Um dos mais comuns e conhecidos é a corrosão por pite. A corrosão por pite é uma forma localizada de corrosão que consiste na ruptura local da camada passiva, caracterizado pela formação de cavidades na superfície do metal. O diâmetro e profundidade dependem de fatores relacionados ao metal, meio e condições de serviço. A corrosão do alumínio é facilmente percebida devido ao fato de que os pites ficam cobertos por uma camada branca e gelatinosa de alumina gel ($\text{Al}(\text{OH})_3$). O pite ocorre quando o

metal é exposto constantemente ou de modo intermitente a meio aquoso. Normalmente na presença de espécies aniônicas agressivas, como os haletos. O Cl^- é o mais conhecido no fenômeno. A Figura 3.10 ilustra o mecanismo geral da corrosão por pite no alumínio [3,27,28].

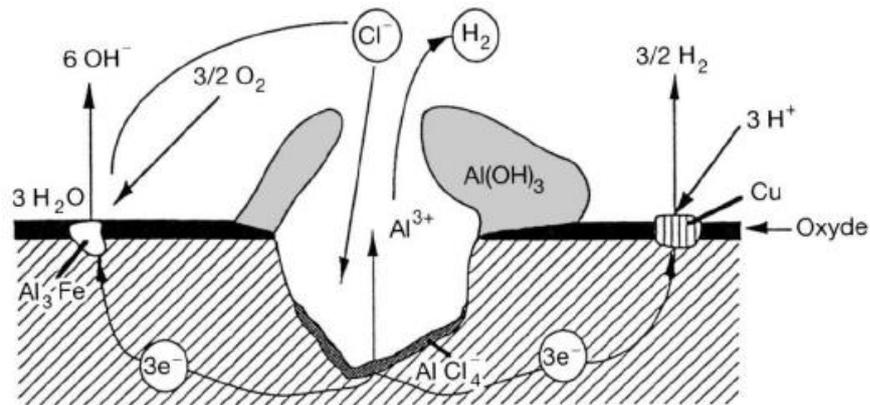


Figura 3.10 - Mecanismo geral de corrosão por pite em alumínio.
Fonte: [3].

Os pites quase sempre iniciam em heterogeneidades do material. No caso do alumínio, estas heterogeneidades normalmente estão associadas à intermetálicos. Os elementos de liga, impurezas, precipitados e intermetálicos presentes no alumínio podem reduzir significativamente a sua resistência à corrosão localizada dependendo da diferença de potencial entre os intermetálicos e a matriz. Intermetálicos que apresentam potencial mais nobre que a matriz são catódicos. Isto faz com que a matriz de Al se dissolva preferencialmente. No caso de serem menos nobres que o alumínio, irão agir como ânodos, resultando na sua dissolução ao invés da matriz [28-29].

Nas ligas da série 1XXX temos os elementos Fe, Cu e Si presentes na forma de impureza. O Cu e parte do Si estão em solução sólida enquanto que o ferro ou ferro junto com parte do silício se encontram na forma de partículas de segunda fase. As partículas mais encontradas são as de Al_3Fe , Al_6Fe e $\text{Al}_{12}\text{Fe}_3\text{Si}_2$, todas catódicas em relação à matriz de alumínio. Quando estas partículas estão presentes na superfície, a camada passiva sobre elas é fina ou inexistente. Em um meio agressivo, as partículas de Si ou Fe na superfície

geram uma célula galvânica local, promovendo a corrosão por pite da superfície. O óxido de alumínio por natureza é bom isolante. Porém, o óxido de alumínio contendo ferro, por exemplo, se torna semicondutor, permitindo até certo grau a passagem de elétrons, possibilitando a corrosão galvânica. A Figura 3.11 ilustra este mecanismo para uma liga 99,5% Al [25].

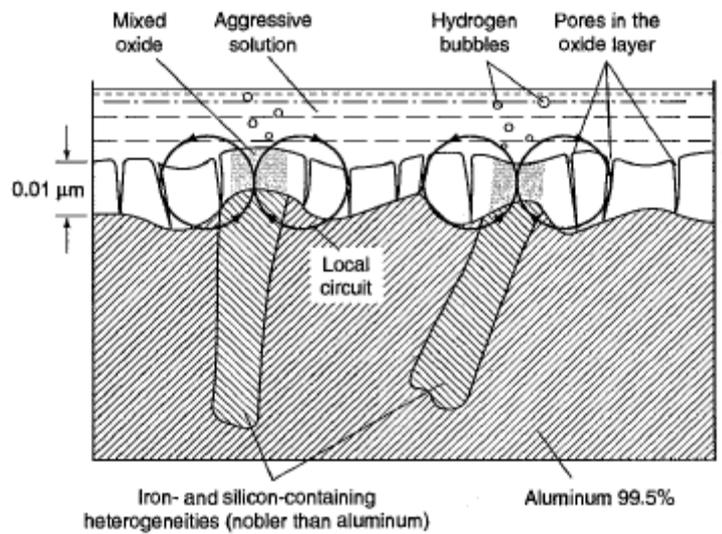


Figura 3.11 - Mecanismo de corrosão por pite na superfície de liga de Al 99,5% causado pela presença de impurezas de Fe ou Si. Fonte: [25].

Um segundo mecanismo de corrosão conhecido no alumínio é a corrosão intergranular. Neste mecanismo, a corrosão inicia-se em um pite e propaga-se ao longo do contorno de grão, conforme mostra a Figura 3.12 [3,25].

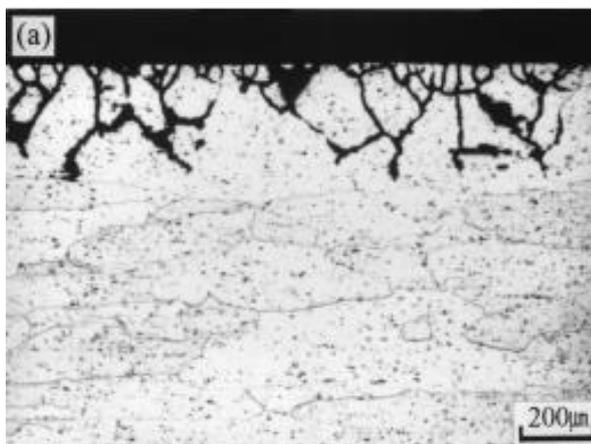


Figura 3.12 - Corrosão intergranular em liga AA6061 após teste de imersão.
Fonte: [30].

Nem todas as ligas de alumínio são susceptíveis a corrosão intergranular, pois dependem da composição química e do processo produtivo. A corrosão intergranular é causada pela diferença de potencial eletroquímico entre o interior do grão e seus contornos, onde precipitam fases intermetálicas. O grão é constituído de uma solução sólida com a presença de compostos intermetálicos dispersos. Os potenciais de dissolução de compostos intermetálicos são diferentes do alumínio, conforme mostra a Tabela 3.5.

Tabela 3.5 - Potenciais de dissolução de solução sólida e intermetálicos.

Solid solution	Dissolution potential (mV SCE)	Intermetallic phase
	-170	Si
	-430	Al ₃ Ni
	-470	Al ₃ Fe
Al-4Cu	-610	
	-640	Al ₂ Cu
Al-1Mn	-650	
1050A	-750	
	-760	Al ₆ Mn
Al-3Mg	-780	
Al-5Mg	-790	
Al-1Zn	-850	
	-910	Al ₂ CuMg
	-960	MgZn ₂
Al-5Zn	-970	
	-1150	Al ₃ Mg ₂
	-1190	Mg ₂ Si

Fonte: [3].

Compostos intermetálicos podem ser:

- Menos eletronegativos que a solução sólida (Al_3Fe , Al_2Cu). São catódicos em relação à solução sólida. No caso de corrosão intergranular, é a solução sólida que dissolve.
- Mais eletronegativo que a solução sólida (MgZn_2 , Al_3Mg_2 e Mg_2Si). São anódicos em relação à solução sólida. No caso de corrosão intergranular, os intermetálicos são atacados [3].

A corrosão intergranular se desenvolverá quando três condições ocorrerem simultaneamente:

- Presença de um meio corrosivo
- Diferença de potencial na ordem de grandeza de 100mV entre intermetálicos e solução sólida
- Precipitação contínua de intermetálicos de modo que a corrosão intergranular possa propagar [3]

3.4 Corrosão do alumínio com grãos ultrafinos

O estudo da influência de grãos ultrafinos na resistência à corrosão de metais é relativamente recente. Como estamos mudando a microestrutura de uma forma significativa, é importante entender a suscetibilidade destes materiais aos diferentes mecanismos de corrosão.

Dan *et al.* [31] realizaram estudos em liga de alumínio comercialmente pura processada por ECAP 16 vezes (16X). Foi concluído que a resistência à corrosão por pite do material UFG foi maior em relação ao material de grão normal, conforme mostram as curvas de polarização potenciodinâmica da Figura 3.13. Os valores de E_{pite} para o material UFG foram maiores que o material de grão normal (-250 mV no material com grão normal x 35 mV no material UFG).

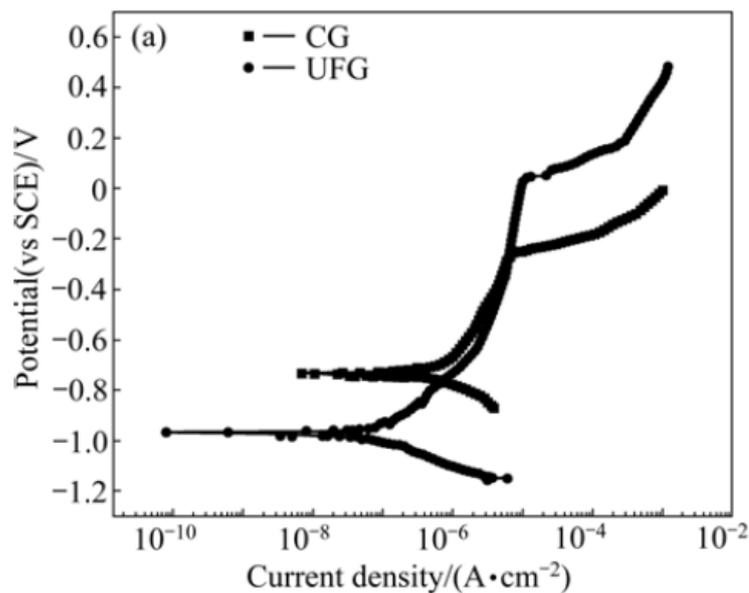


Figura 3.13 - Curva de polarização em alumínio comercialmente puro com grãos normais (CG) e grãos ultrafinos (UFG) obtidos por ECAP. Ensaio realizado em solução de 0,01 mol/L de Na₂SO₄ + 0,01% Cl⁻. Fonte: [31].

Esta melhoria na resistência à corrosão foi atrelada a uma camada passiva mais estável em soluções agressivas de Cl⁻ devido a maior quantidade de contornos de grão, maior fração de contornos de grão fora do equilíbrio e tensão residual do processo ECAP. Entretanto, o estudo não mostra quantos ensaios foram realizados para cada material e a dispersão dos resultados encontrados.

CHUNG, M. *et al.* [32] realizou estudos em uma liga AA1050 processada por ECAP até 5X. A Figura 3.14 mostra a evolução da microestrutura com o aumento de passes no ECAP, apontando para um refino de grão cada vez maior com cada passe realizado.

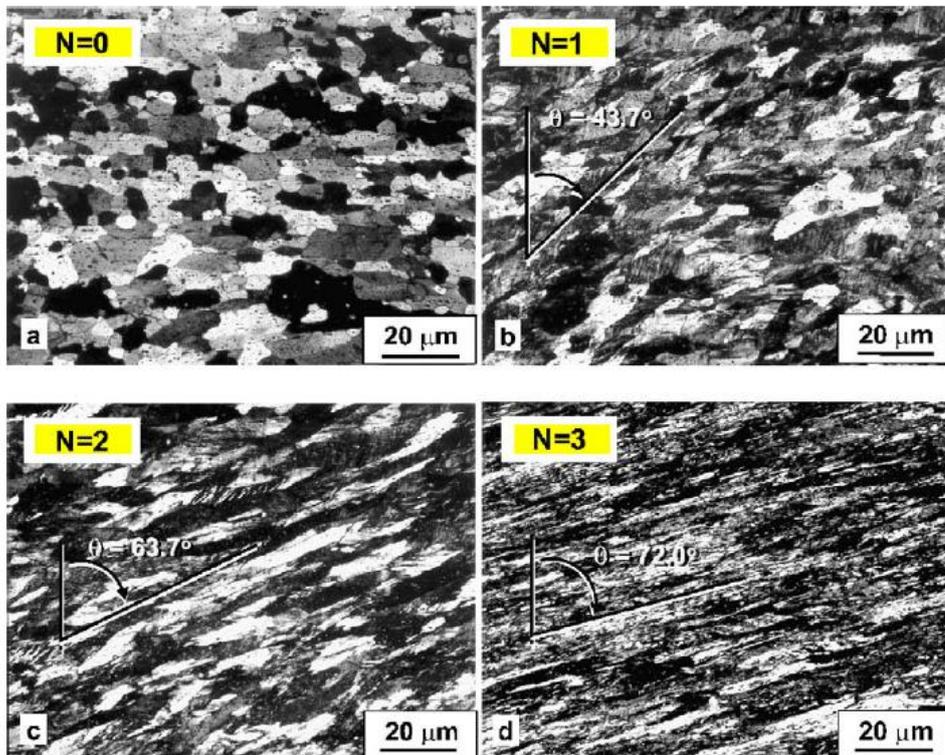


Figura 3.14 - Microscopia óptica do alumínio AA10150 após processamento por ECAP. (a) 0X, (b) 1X, (c) 2X e (d) 3X. Fonte: [32].

Curvas de polarização potenciodinâmica apontam para uma melhoria na resistência à corrosão por pite quanto maior for o refino de grão. Foi observado um aumento nos valores de E_{pite} por passe de ECAP, conforme mostra a Figura 3.15. O material com 01 passe de ECAP apresentou valor próximo a -300 mV enquanto que com 05 passes o valor foi próximo a 100 mV. Foram realizadas pelo menos 03 curvas por amostra com objetivo de garantir a reprodutibilidade dos resultados, porém não foi detalhado no artigo se as curvas apresentadas foram as representativas em relação às médias obtidas, valores máximos ou mínimos. Também não foi apresentado o desvio padrão em torno da média.

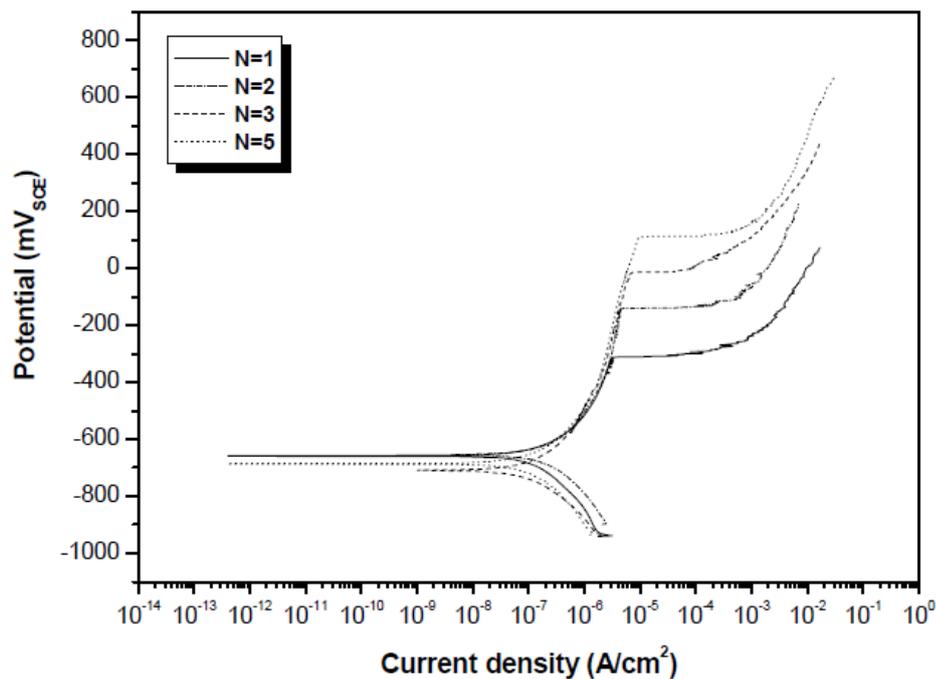


Figura 3.15 - Efeito dos passes de ECAP na curva de polarização do alumínio AA1050. Solução de 0,1 mol/L de Na₂SO₄ + 100 PPM de Cl⁻.
Fonte: [32].

Uma análise de MEV/EDS foi realizada nas amostras após os ensaios de polarização potenciodinâmica. Foi possível observar uma diminuição no tamanho dos pites bem como no grau de corrosão com o aumento do número de passes no ECAP, conforme mostra a Figura 3.16 A Análise de EDS mostra que os pites foram iniciados em partículas de Al-Si, conforme Figura 3.17.

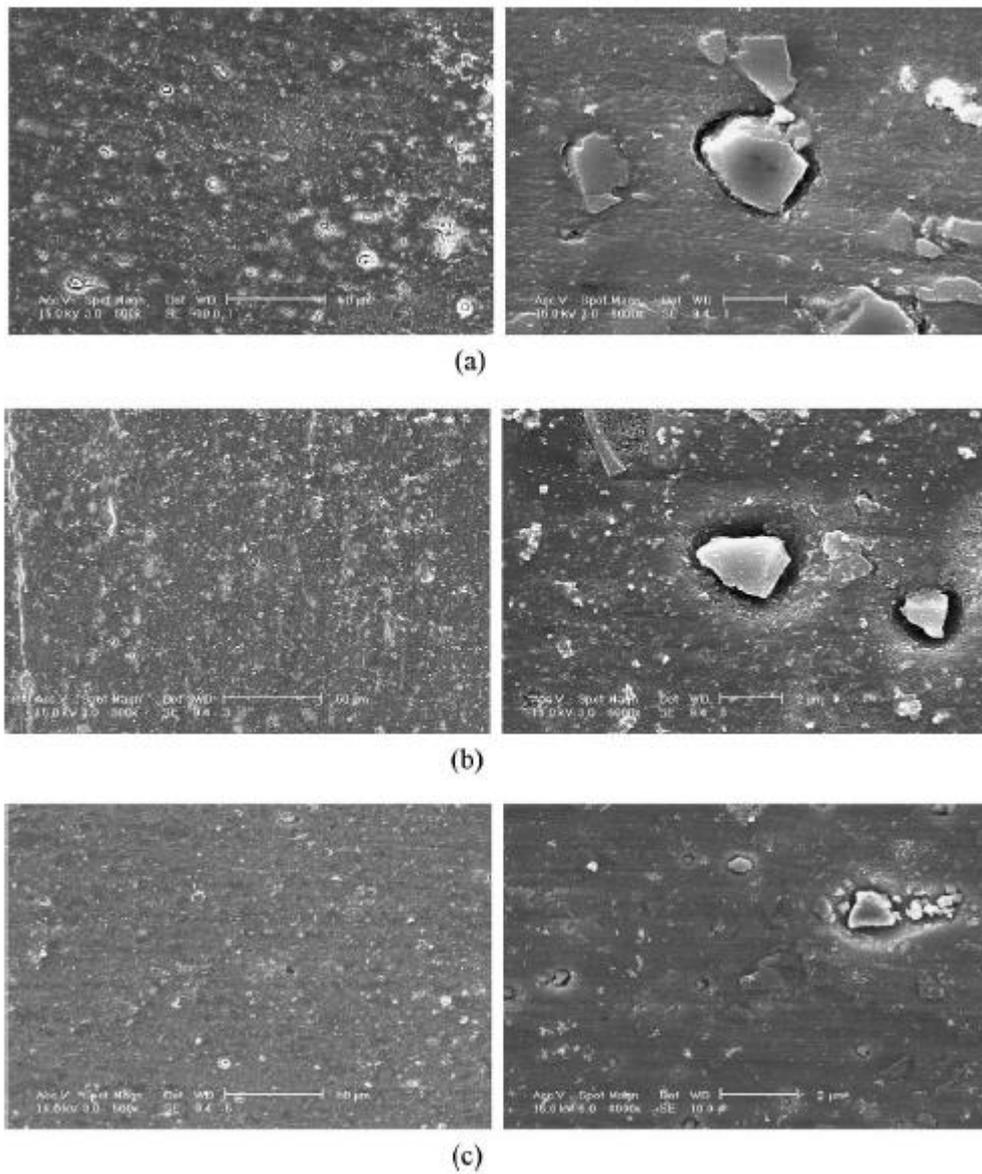


Figura 3.16 - Análise de MEV mostrando a morfologia e a corrosão por pite no alumínio AA1050 após ensaio de polarização potenciodinâmica. (a) 1X, (b) 3X, (c) 5X. Fonte: [32].

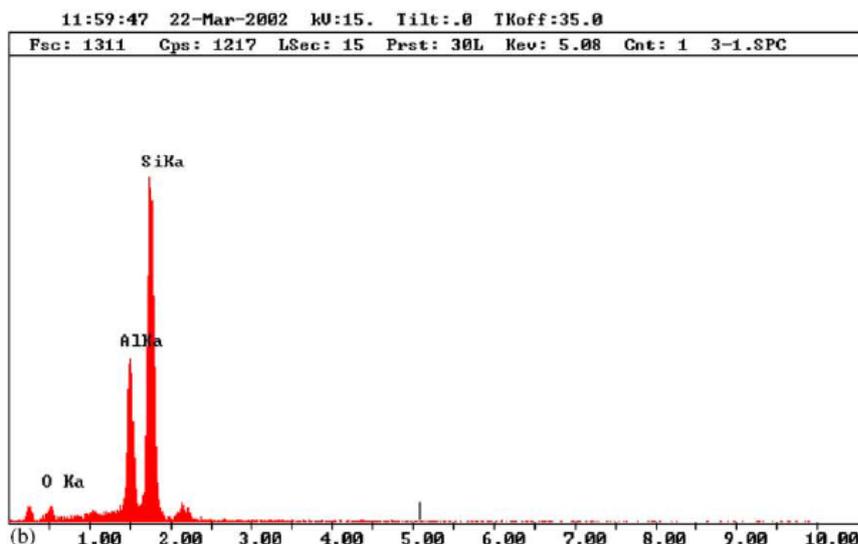


Figura 3.17 - Análise de EDS realizada na região dos pites encontrados por MEV após ensaio de polarização potenciodinâmica.
 Fonte: [32].

A melhoria neste caso foi atribuída à quebra dos precipitados de Si durante o processamento no ECAP, diminuindo a área catódica.

Nos estudos realizados por Son *et al.* [33] encontramos resultados semelhantes. O grupo analisou comparativamente uma liga de alumínio comercialmente pura (AA1100) em relação a uma liga Al-Mg (AA5052). O material AA1100 foi processado 8X por ECAP enquanto que o material AA5052 apenas 4X. As análises foram feitas através de curvas de polarização potenciodinâmica em solução contendo íons de Cl^- e caracterização de superfície. Em ambas as ligas foram possíveis observar uma melhoria na resistência à corrosão por pite quando comparado com o material de grão normal. As curvas de polarização potenciodinâmica mostram um aumento no valor de E_{pite} para os materiais que passaram pelo ECAP de aproximadamente 100 mV, conforme Figura 3.18. As curvas de densidade de corrente x tempo encontradas para os materiais de grão ultrafino apresentaram valores menores, indicado menor atividade de pite, conforme mostra a Figura 3.19. De maneira equivalente aos estudos anteriores, não houve informações em relação ao número de ensaios rodados, média e desvio padrão, deixando dúvidas se realmente podemos afirmar que 100 mV de diferença pode ser considerado uma melhoria quando comparado com a possível dispersão dos dados.

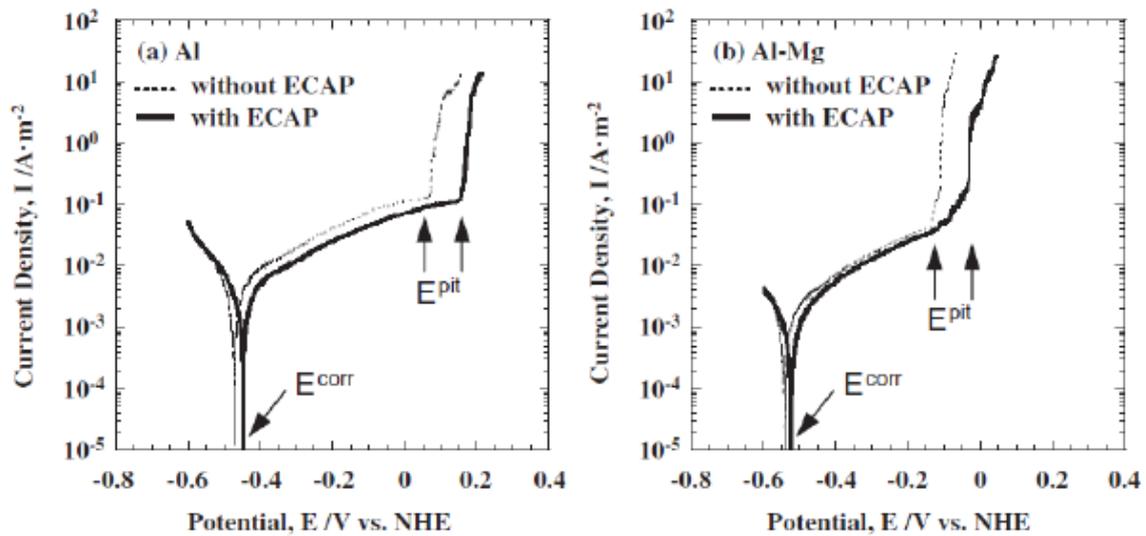


Figura 3.18 - Efeito do ECAP na curva de polarização do alumínio AA1100 (a) e na da liga AA5052 (b). Solução de 0,1 mol/L de Na_2SO_4 + 300 PPM de Cl⁻.
Fonte: [33].

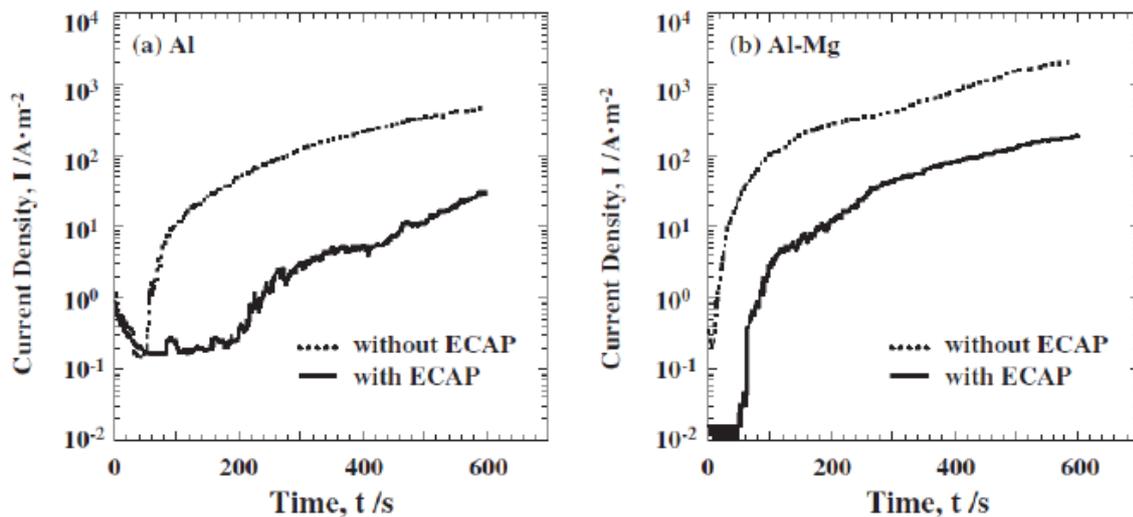


Figura 3.19 - Efeito do ECAP avaliado pela dependência do tempo na densidade de corrente anódica do alumínio AA1100 (a) e AA5052 (b).
Fonte: [33].

Análises por MEV indicaram que os pites eram formados próximos aos precipitados, conforme ilustrado na Figura 3.20 e que o processo ECAP diminui o tamanho destes precipitados, conforme mostra a Figura 3.21.

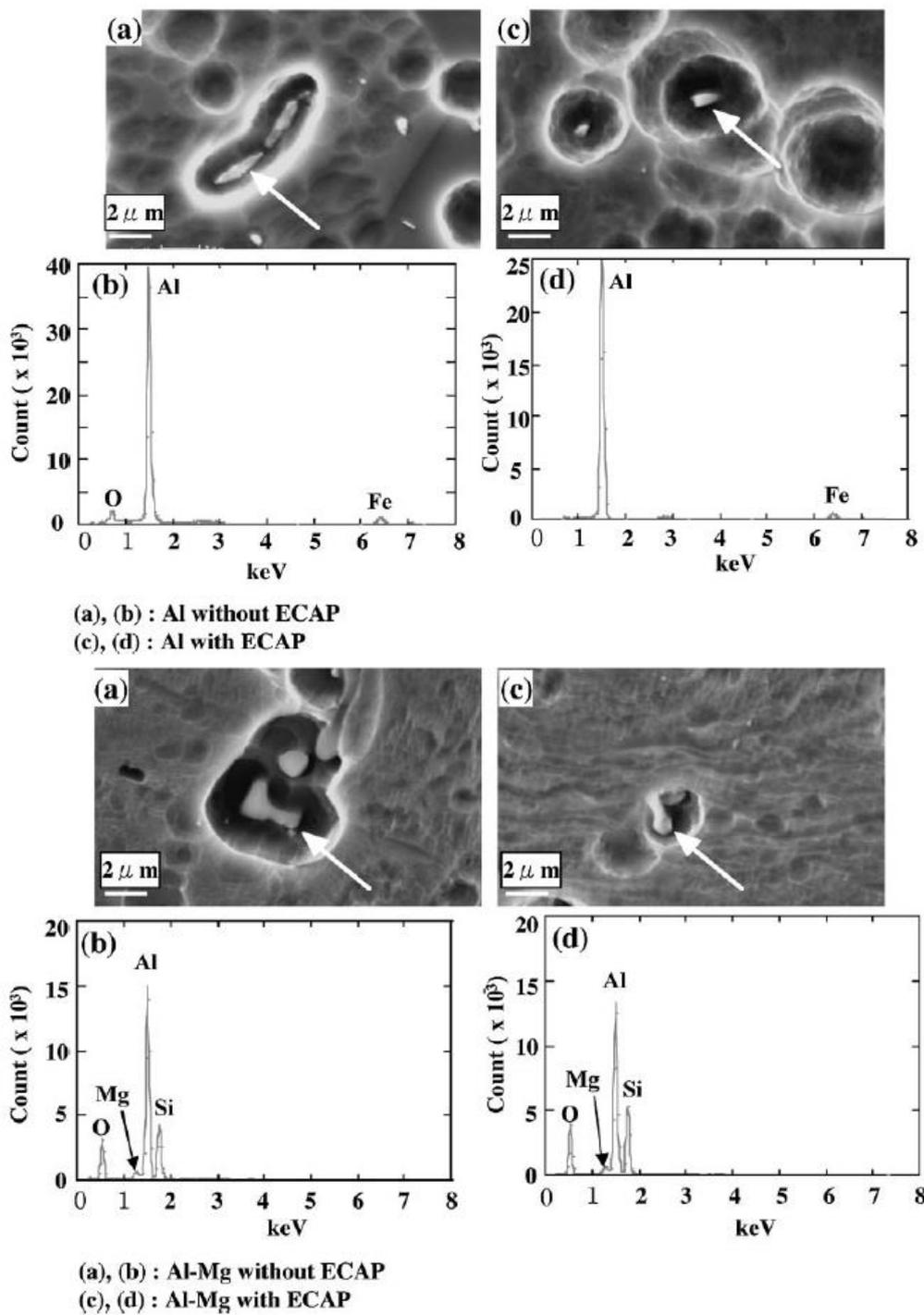


Figura 3.20 - Análise de MEV / EDS nas ligas AA1100 e AA5052 após imersão por 36h em solução de 0,6 mol/L de NaCl.

Fonte: [33].

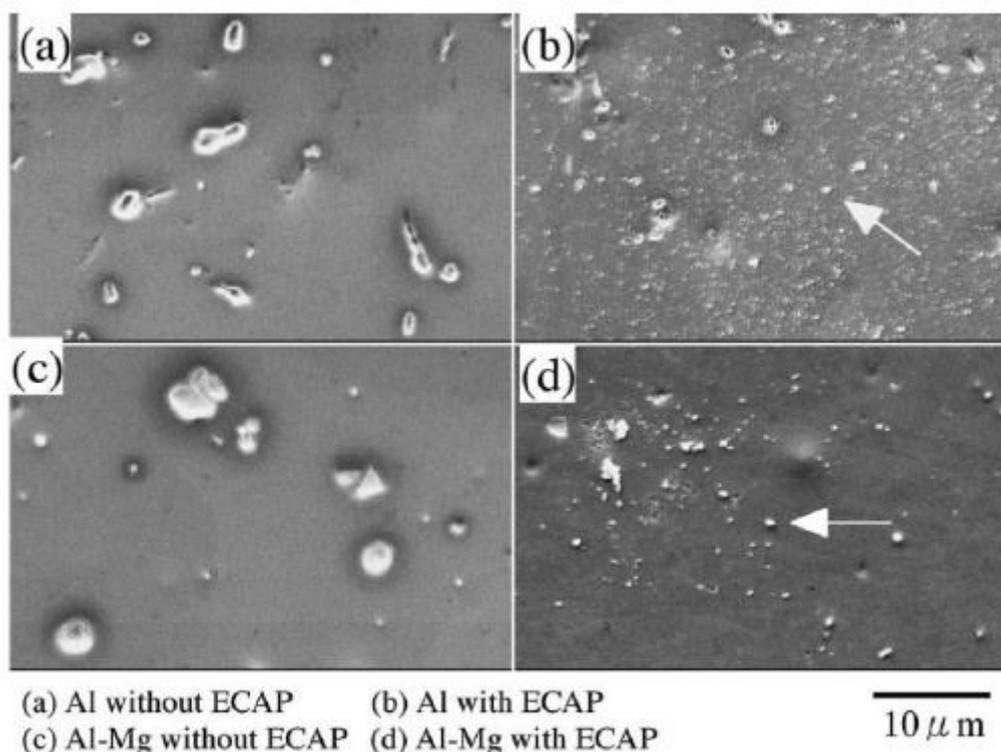


Figura 3.21 - Morfologia do alumínio AA1100 e AA5052 com e sem ECAP. Análise por MEV para avaliar tamanho dos precipitados.
Fonte: [33].

Novamente as melhorias foram atribuídas à quebra do tamanho dos precipitados catódicos com o processo ECAP.

Quando olhamos a corrosão sob tensão, observamos também uma melhoria na resistência à corrosão em materiais de grão ultrafino. Nakano *et al.* [34] avaliaram uma liga Al-3%Mg processada 8X por ECAP através de um ensaio de corrosão sob tensão em solução 3% de NaCl baseado em técnica de tração com baixa taxa de deformação. Primeiramente analisaram via curva de polarização potenciodinâmica a resistência à corrosão por pite. Os resultados encontrados concordam com os estudos citados anteriormente, ou seja, os valores de E_{pite} aumentaram no material processado por ECAP em torno de 125 mV. Em seguida, avaliaram a resistência à corrosão sob tensão a partir da variação da razão de tensão máxima ($I(\sigma_{\text{max}})$) e alongamento ($I(\delta)$). A Figura 3.22 e a Tabela 3.6 mostram os resultados dos ensaios.

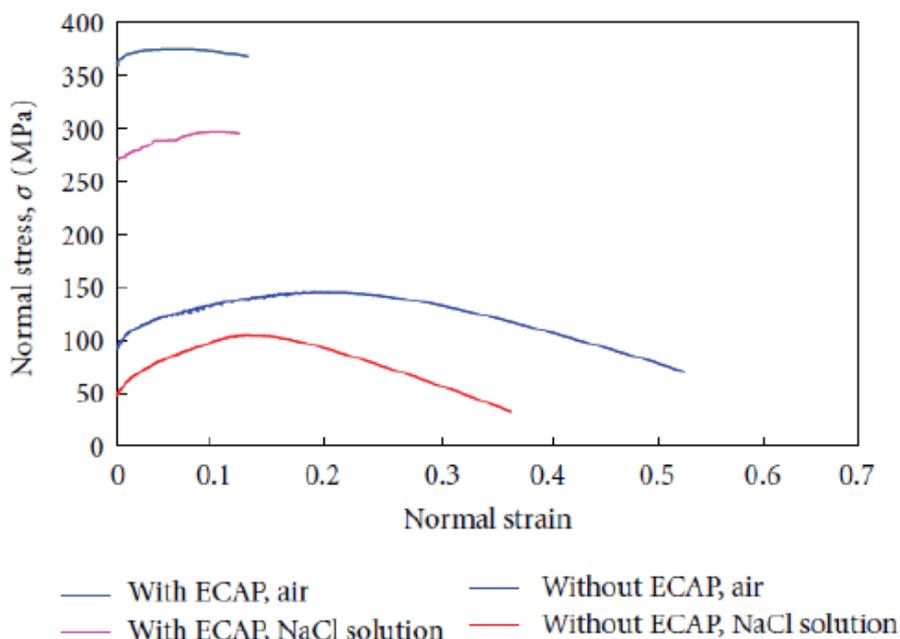


Figura 3.22 - Curva tensão x deformação obtida pelo teste de tração com baixa taxa de deformação. Ensaio realizado ao ar e em solução de NaCl em amostras com e sem ECAP.

Fonte: [34].

Tabela 3.6 - Suscetibilidade à corrosão sob tensão da liga Al-Mg com e sem ECAP.

Alloy	Environment	σ_{\max} (MPa)	δ	$I(\sigma_{\max})$	$I(\delta)$
Without ECAP	Air	145	0,613	0,28	0,31
	NaCl solution	105	0,425		
With ECAP	Air	374	0,141	0,21	0,06
	NaCl solution	296	0,133		

Fonte: [34].

Os resultados mostram uma melhoria na suscetibilidade à corrosão sob tensão no material processado por ECAP. Vemos valores menores para $I(\sigma_{\max})$ e $I(\delta)$. Na Figura 3.22 é claramente visível a queda de alongamento no material de grão normal. Isto já não acontece no material após ECAP, onde os valores se mantêm mais constantes. A melhoria na suscetibilidade a corrosão sob tensão foi atrelada a melhoria na corrosão por pite em material de grão ultrafino, pois a região do pite atua como pontos para iniciação de trincas e corrosão.

O efeito da DPS na corrosão intergranular também apresentou melhorias em relação ao material de grão normal. Song *et al.* [35] avaliaram o fenômeno de corrosão intergranular em ligas de Al-Cu (AA2024) processada por ECAP. O ensaio foi realizado por imersão em solução de NaCl + H₂O₂ com posterior análise de microestrutura e medidas eletroquímicas. O grupo analisou não só o efeito do ECAP, mas como também o número de passes no processo na resistência à corrosão. A Figura 3.23 mostra a morfologia do material após ensaio de imersão.

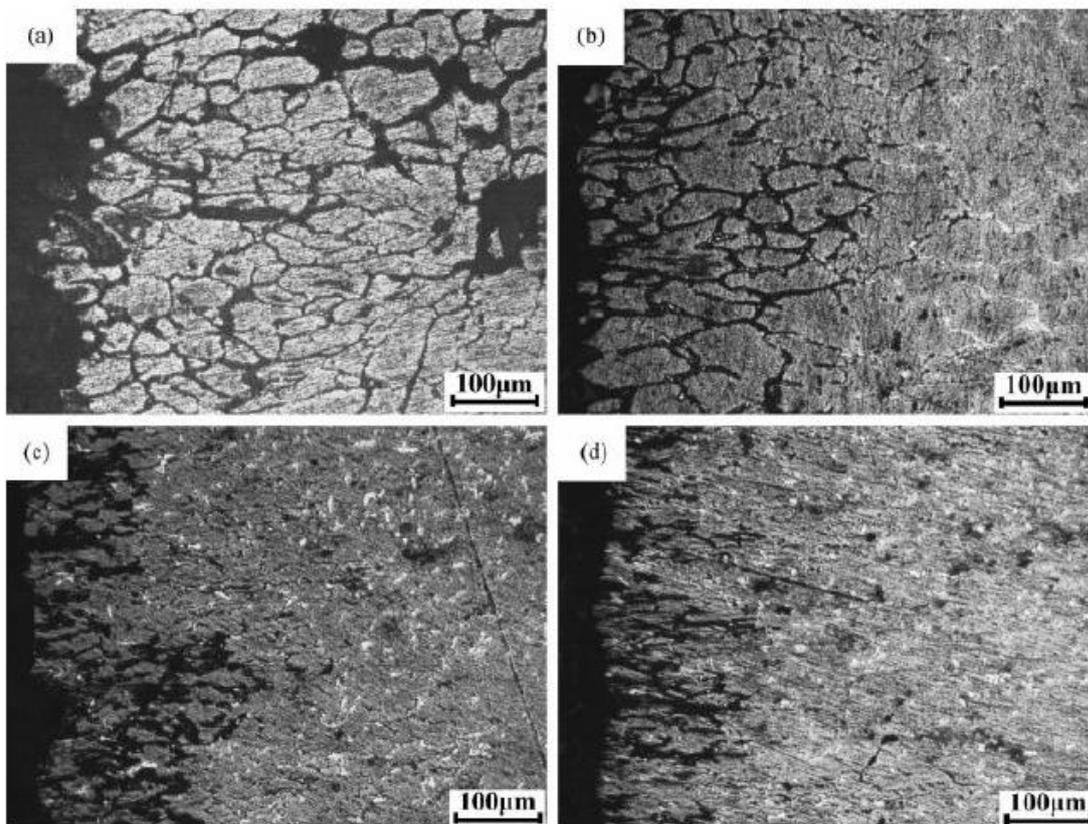


Figura 3.23 - Morfologia da corrosão intergranular após teste de imersão: (a) material original, (b) 01 passe, (c) 04 passes, (d) 06 passes no ECAP. Fonte: [35].

Claramente podemos observar uma melhoria na suscetibilidade à corrosão intergranular no material processado por ECAP devido a menor profundidade de penetração da corrosão ao longo dos contornos de grão. O número de passes crescente também parece melhor este efeito. As análises eletroquímicas só confirmaram os resultados. A melhoria está atrelada a

quebra da estrutura de rede das partículas de Al-Cu com o processo ECAP, quebrando a continuidade dos canais de propagação da corrosão intergranular.

Outros processos de deformação plástica severa também mostraram melhoria da resistência à corrosão após processamento. Nakano *et al.* [36] estudaram o efeito do processo HPT na corrosão por pite de ligas de Al com diferentes teores de ferro. As curvas de polarização potenciodinâmica mostram a melhoria na resistência à corrosão, conforme Figura 3.24. Os valores de E_{pite} para as ligas Al-0,5%Fe e Al-2%Fe processadas por HPT foram de aproximadamente 200 mV superiores em relação as não processadas. No caso da liga Al-5%Fe a melhoria de apenas de 50 mV.

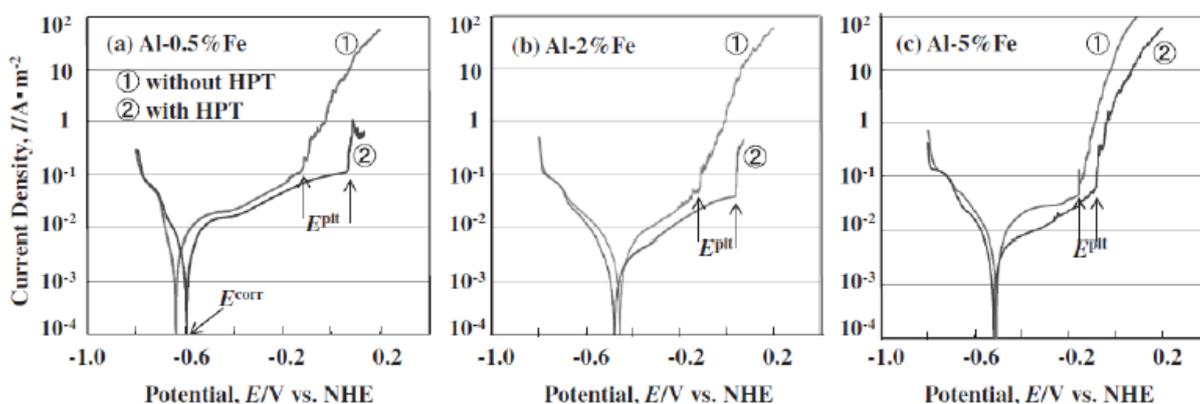


Figura 3.24 - Curvas de polarização potenciodinâmica para ligas de Al com diferentes teores de Fe com e sem processo HPT. Solução 0,1 mol/L de Na_2SO_4 + 300 ppm de Cl^- .

Fonte: [36].

Análises por MEV após imersão em solução de NaCl por 40h mostram que a corrosão inicia ao redor dos precipitados de Fe, como ilustrado na Figura 3.25. No caso da liga Al-5%Fe foram observados precipitados muito maiores que nas demais, conforme mostra a Figura 3.26. Nas Figuras 3.27 e 3.28 temos os comparativos entre morfologia do material com e sem processamento no HPT.

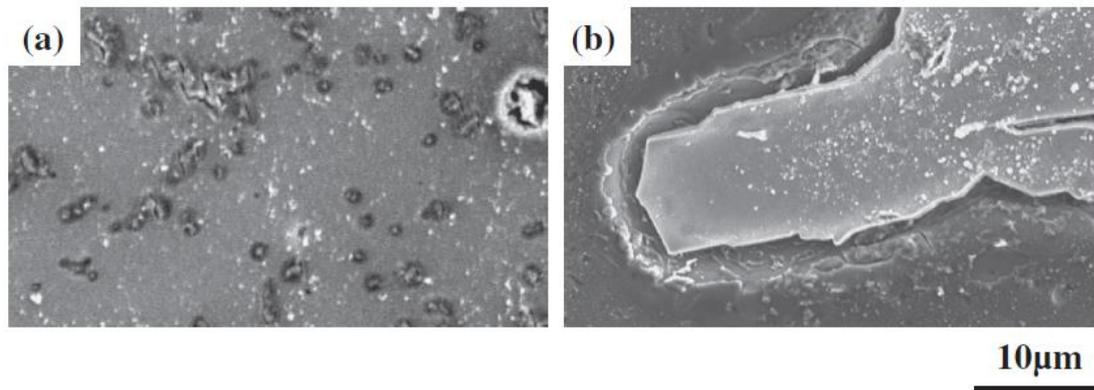


Figura 3.25 - Análise de MEV após ensaio de imersão em solução de $0.6 \text{ mol / dm}^{-3}$ de NaCl por 40h: (a) Al-0,5%Fe, (b) Al-5%Fe.
Fonte: [36].

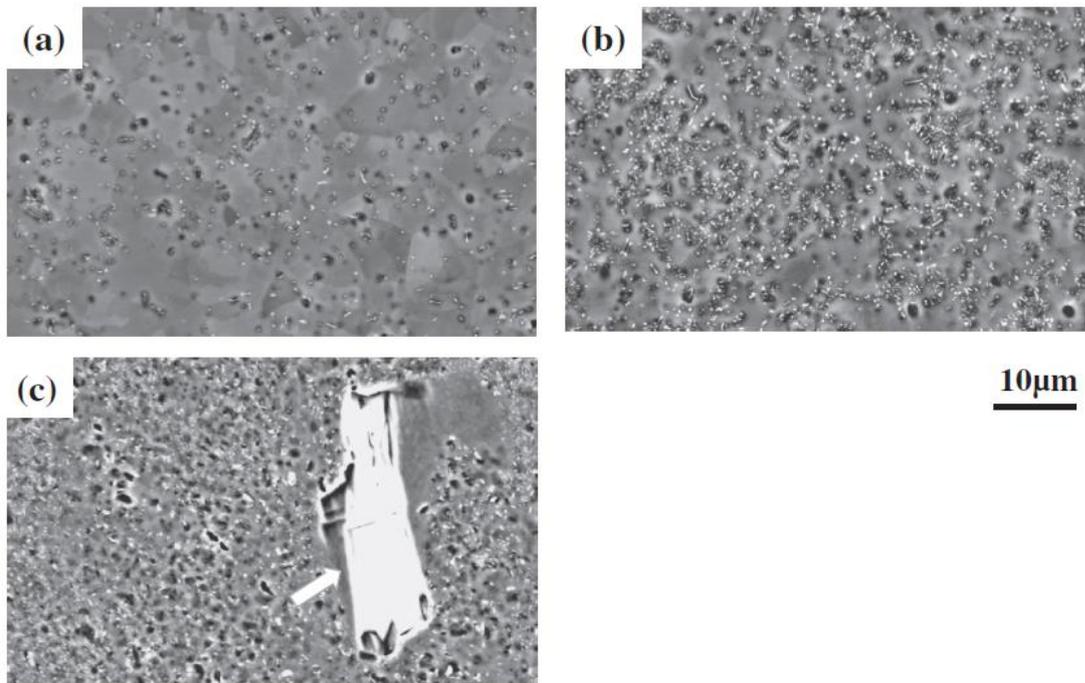


Figura 3.26 - Análise de MEV da superfície das ligas de Al antes de processamento em HPT: (a) Al-0,5%Fe, (b) Al-2%Fe, (c) Al-5%Fe.
Fonte: [36].

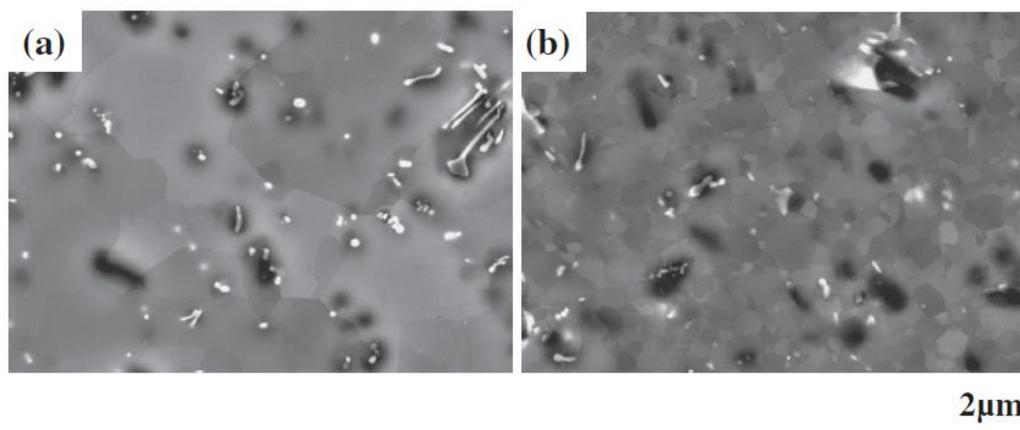


Figura 3.27 - Análise da morfologia por MEV da liga Al-0,5%Fe: (a) Sem HPT, (b) Com HPT.

Fonte: [36].

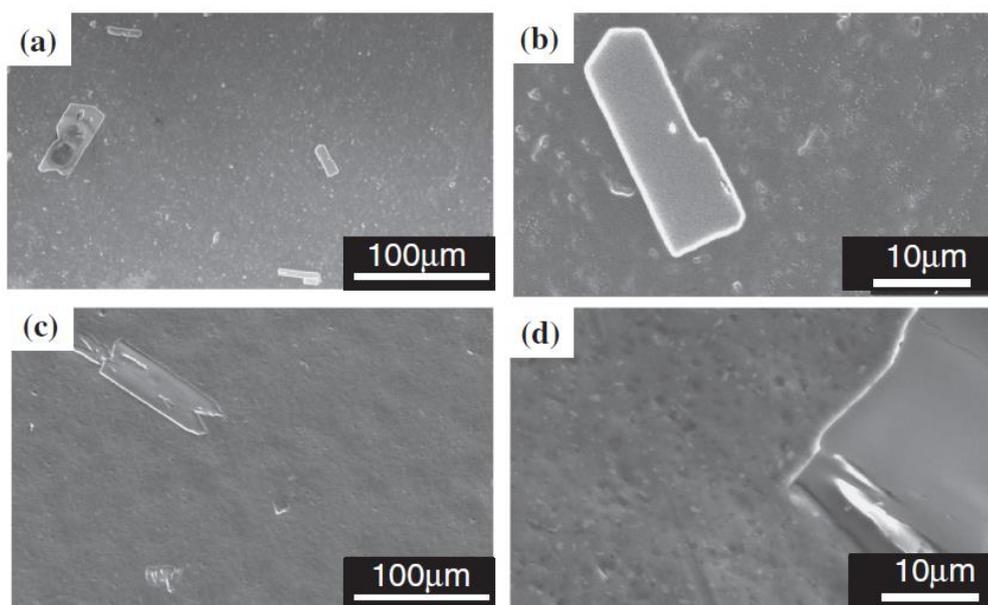


Figura 3.28 - Análise da morfologia por MEV da liga Al-5%Fe: (a) e (b) Sem HPT, (c) e (d) Com HPT.

Fonte: [36].

O autor cita teorias de melhoria na resistência à corrosão por pite quanto menor forem os precipitados catódicos presentes no material devido à formação de células galvânicas locais. A melhoria observada nos 03 materiais foi atrelada a uma maior taxa de formação da camada passiva do alumínio devido ao processo HPT e que a diferença foi menor no material Al-5%Fe devido aos precipitados de maior tamanho. Pelas imagens de MEV, podemos

ver que o processo HPT parece não ter tido influência no tamanho dos precipitados em nenhum dos 03 materiais. A resistência à corrosão pode até melhorar devido a um filme passivo mais resistente oriundo da energia acumulada e maior quantidade de contornos de grão resultantes do processo HPT. Porém, novamente, sem olhar o número de repetições realizadas e a dispersão destes valores, fica difícil afirmar que 50 mV foi uma melhoria. Se o ensaio for repetido diversas vezes, a variação entre repetições no mesmo material pode ser maior que este valor.

Demais estudos também apontam para uma melhoria na resistência à corrosão de ligas de alumínio após sofrerem deformação plástica severa [37-40].

Apenas AKIYAMA, E. *et al.* [41] encontrou resultados contraditórios. O estudo avaliou ligas de Al-5%Cu, Al-5,4%Ni e alumínio de alta pureza (4N). As ligas de alumínio foram processadas até 6X por ECAP e o alumínio de alta pureza até 10X. Ensaio de polarização potenciodinâmica foram conduzidos em solução de 0,075M de borato de sódio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) e 0,3M de ácido bórico (H_3BO_3) com 0,002M de NaCl. Nas ligas Al-5%Cu e Al-5,4%Ni, a resistência à corrosão foi melhorada com a DPS. Porém, avaliando o alumínio de alta pureza (4N), houve uma diminuição na resistência a corrosão. A Figura 3.29 mostra os resultados das análises.

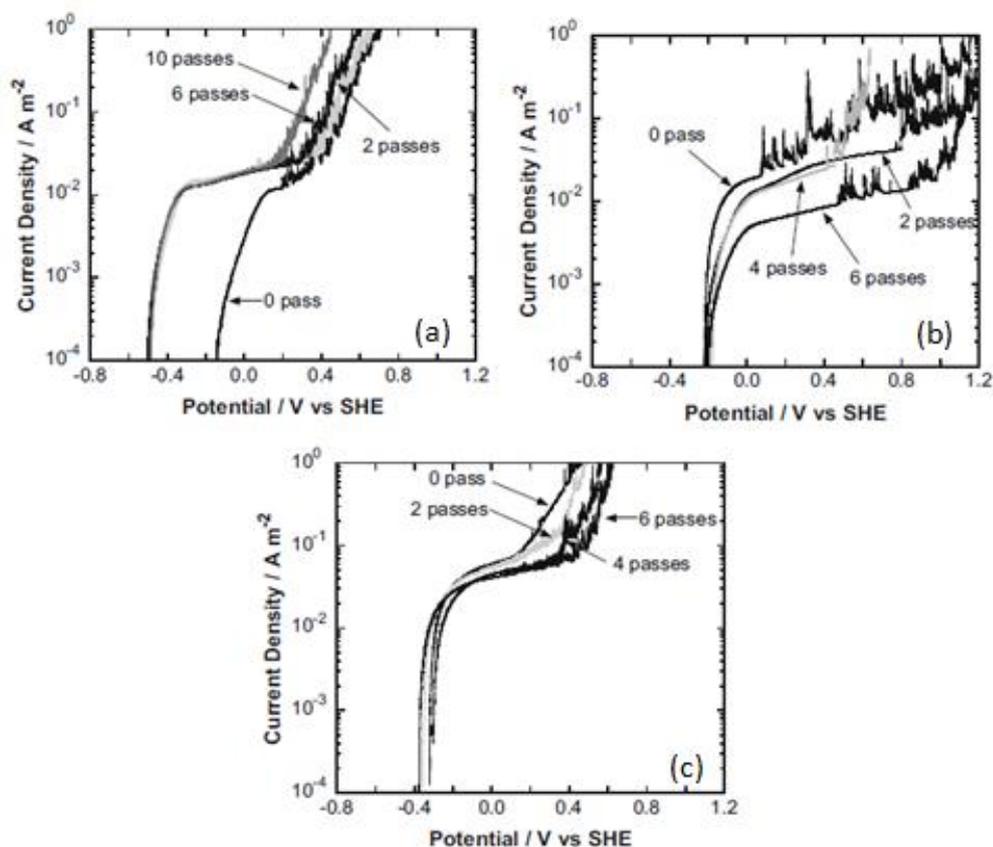


Figura 3.29 - Curvas de polarização potenciodinâmica nos materiais Al (4N) (a), Al-5,4%Ni (b) e Al-5%Cu (c) por passe de ECAP. Fonte: [41].

O estudo referencia outros trabalhos onde os resultados apontam para uma melhoria na resistência à corrosão para ligas de alumínio comercialmente puras. A melhoria nestes casos é atribuída à presença de impurezas de Si. Estas impurezas atuam como área catódica, gerando células galvânicas localizadas. A DPS quebra estas impurezas, diminuindo a área catódica. Este mecanismo é ilustrado na Figura 3.30. Na Figura 3.30(a), temos o material o inicial em uma solução agressiva. Neste exemplo uma liga AA1050 com impurezas catódicas de Si. A corrosão é iniciada na interface Al / impurezas de Si, principalmente em regiões de poros no filme passivo. Na Figura 3.30(b) temos o mesmo material após sofrer DPS. Os precipitados são quebrados em tamanhos menores. O mesmo mecanismo de corrosão é atuante, porém como a relação de área catódica vs. anódica foi alterada, a taxa de corrosão ou dissolução da matriz é menor. O alumínio de alta pureza, por não conter teores significativos de Si, não apresentou melhoria na resistência à corrosão após

DPS [39]. Como nos exemplos anteriores, nenhuma menção foi feita em relação a repetições, médias e desvios. Como as alterações entre curvas foram pequenas, é necessário cuidado ao afirmar que houve melhoria com o processo de ECAP.

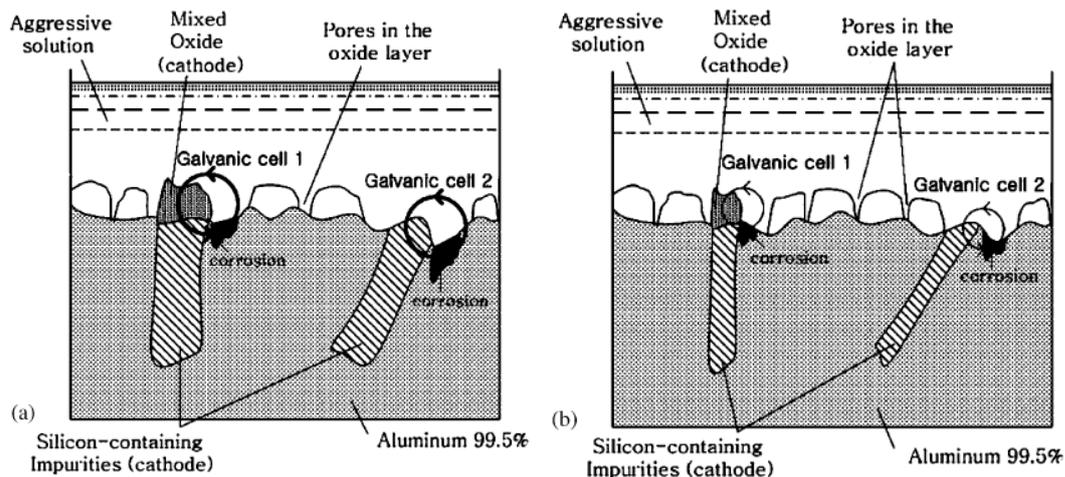


Figura 3.30 - Mecanismo de melhoria na resistência à corrosão em liga de alumínio AA1050 devido à quebra de impurezas geradas pela DPS. (a) Material inicial. (b) Material após DPS.

Fonte: [39].

Os estudos analisados apontam para uma melhoria na resistência à corrosão das ligas de alumínio com grãos ultrafinos obtidos por deformação plástica severa. Curvas de impedância mostram uma maior estabilidade e repassivação da camada de óxido em meio salino. Isto não só dificulta a formação de pites, como também passiva os pites formados. De acordo com a literatura, são estes os motivos para as melhorias observadas nas curvas de polarização. Este mecanismo é consequência direta da DPS. Com estes processos, temos uma maior quantidade de contornos de grão, fração de contornos de grão fora do equilíbrio e tensão residual. Tudo isto contribui na aceleração da taxa de oxidação ou formação do filme passivo do alumínio [31,33,35-36].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo são descritos os materiais utilizados e o procedimento experimental adotado na realização desse trabalho. O fluxograma da Figura 4.1 apresenta uma vista esquemática dos experimentos realizados durante o desenvolvimento da dissertação de mestrado.

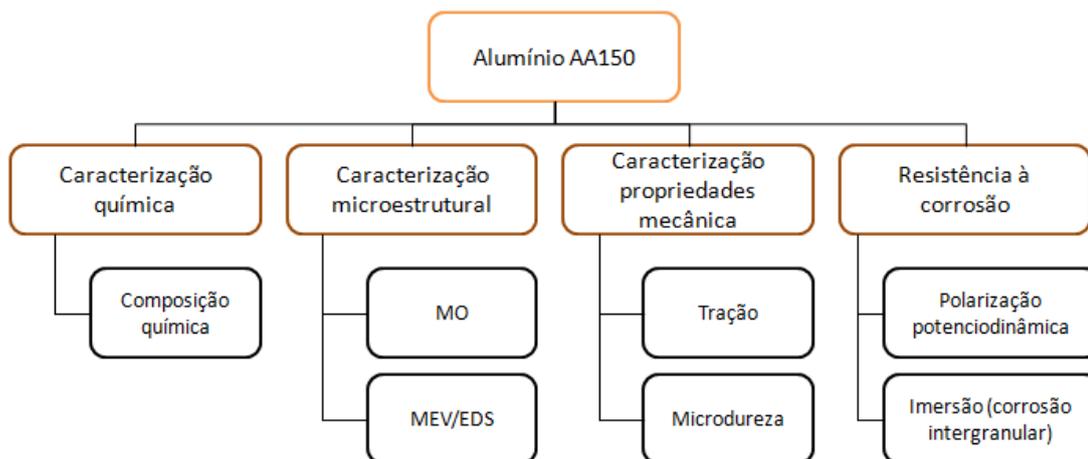


Figura 4.1 - Fluxograma das atividades experimentais desenvolvidas durante o desenvolvimento deste trabalho.

Todos os ensaios e caracterizações acima foram feitas no material não processado e após processamento (com diferentes graus de deformação ou número de passes no ECAP).

4.1 Materiais

Neste trabalho foi utilizada uma liga de alumínio AA1050, obtida por processo TRC (twin roll caster), cedidas pela Companhia Brasileira de Alumínio (CBA). A própria CBA realizou a caracterização da composição química deste material por espectrometria de emissão óptica. Os resultados são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Composição química da liga de alumínio (% em peso).

Material	Elemento (% em peso)				
	Al	Si	Fe	Cu	Ti
AA1050	99,58	0,086	0,28	0,002	0,028

O material foi recebido na forma de chapa com 08 mm de espessura. Esta chapa foi laminada com o objetivo de reduzir a sua espessura para 07 mm. Em seguida retiraram-se desta chapa, por eletroerosão, 26 corpos de prova para o ECAP. Estes corpos de prova apresentam dimensões de 07x25x70 mm, conforme mostra a Figura 4.2.

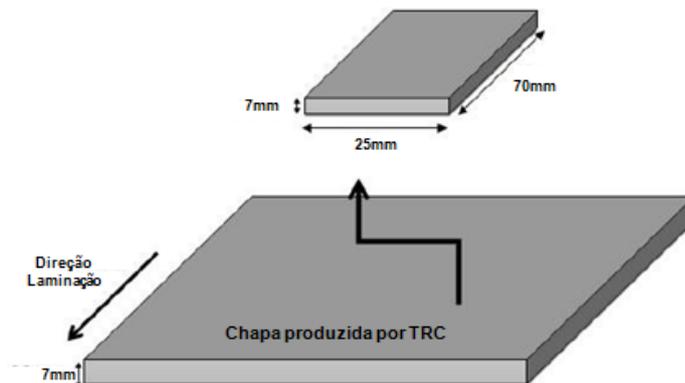


Figura 4.2 - Ilustração da retirada dos corpos de prova da chapa original de alumínio.

Com a finalidade de padronizar o estado microestrutural inicial do material a ser processado por ECAP, as amostras foram tratadas termicamente a 350 °C por 4 h e resfriadas ao ar, até a temperatura ambiente. Por último, os corpos de prova foram limados para a remoção de cantos vivos e lixados para que entrassem na matriz do ECAP sem interferência. A Figura 4.3 mostra o corpo de prova final.



Figura 4.3 - Corpo de prova final para processamento no ECAP.

4.2 Processamento no ECAP

A matriz do ECAP utilizada neste trabalho foi desenvolvida em estudos anteriores no Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar. Ela foi construída em aço H13 sem revestimento superficial. A matriz possui canais de secção transversal retangular com dimensões 07 x 25 mm, com ângulos ϕ e Ψ iguais a 120° e 25° respectivamente. O punção, de mesmo material, possui secção transversal ligeiramente inferior às medidas do canal. A Figura 4.4 mostra a matriz ECAP construída.



Figura 4.4 - Matriz ECAP utilizada para processamento das amostras.

As amostras foram processadas até 08 passes pelo ECAP, seguindo a rota A, isto é, sem rotação da amostra entre passes. Como lubrificante foi utilizado graxa à base de MoS_2 . A velocidade de deslocamento do punção foi de aproximadamente 10 mm/min em temperatura ambiente utilizando um prensa hidráulica da marca Kratos.

As variáveis de projeto do canal de extrusão estão representadas na Figura 4.5. A deformação equivalente, ϵ , resultante é decorrente da geometria da matriz e pode ser estimada pela Expressão 3.1. Para a configuração da matriz utilizada a deformação equivalente será da ordem de 0,67 por passe e 5,4 total (ϵ_N) com 08 passes.

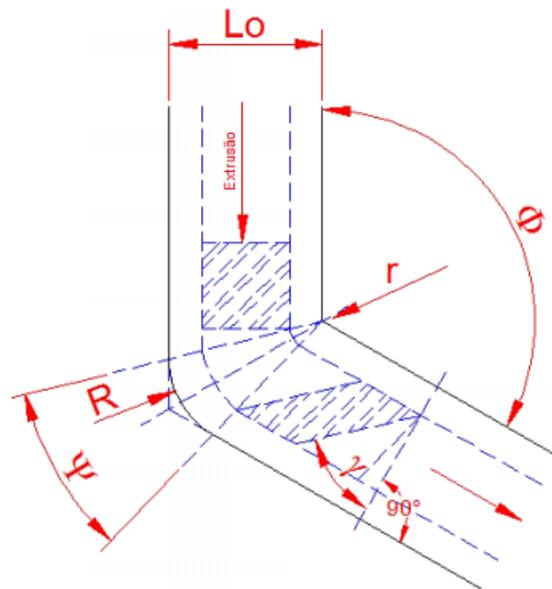


Figura 4.5 - Ilustração dos parâmetros de geometria da matriz de ECAP.
Fonte: [24].

Todas as análises serão realizadas no plano Y das amostras, onde podemos analisar a evolução do refino de grão e mudança de microestrutura ao longo da espessura do corpo de prova. A Figura 4.6 apresenta o mecanismo de alimentação e saída das amostras na matriz do ECAP junto à definição dos planos presentes no corpo de prova.

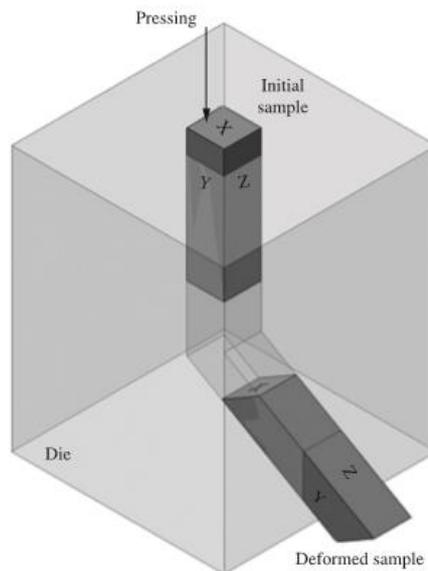


Figura 4.6 - Representação e identificação dos planos nas amostras processadas por ECAP.
Fonte: [49].

4.3 Caracterização microestrutural

A caracterização microestrutural do alumínio AA1050 foi realizada pelas seguintes técnicas abaixo. Todas as análises foram realizadas na superfície Y nos passes de ECAP 0X, 1X, 4X e 8X:

- Microscopia ótica (MO) com luz polarizada para avaliar a evolução microestrutural e diminuição do tamanho de grão em função do número de passes no ECAP.
- Microscopia eletrônica de varredura (MEV) junto à espectroscopia por dispersão de energia de raios-x (EDS) para caracterizar o tamanho, geometria, localização e composição química dos precipitados presentes no alumínio.

4.3.1 Microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a caracterização microestrutural, os corpos de prova do ECAP foram cortados em disco diamantado e embutidos em resina de poliéster. Os corpos de prova foram cuidadosamente lixados em bancada manual com lixas d'água de granulometrias 240, 320, 400, 600, 1200, 2000 e 3000 mesh. Após o lixamento, os corpos de prova foram submetidos ao polimento mecânico e manual. Primeiramente foram polidos utilizando suspensão de alumina 1,0 μm em politriz giratória da marca Arotec modelo Aropol 2V. Em seguida, o polimento foi realizado em politriz giratória da marca Arotec, modelo Aropol E, utilizando suspensões diamantadas a base d'água (tamanhos de diamante 01 e 0,25 μm) seguido de polimento final em politriz vibratória da marca Buehler, modelo Vibromet 2, com sílica coloidal de 0,01 μm .

Primeiramente foram realizadas as análises em MEV / EDS com técnica de elétrons retroespalhados. Os equipamentos utilizados foram os microscópios eletrônicos de varredura das marcas Philips XL-30 FEG acoplado com detector de energia dispersiva de raios-X (EDS) e o FEI Inspect S50 com EDS EDAX ApolloX.

Em seguidas as amostras foram preparadas para análise em MO. As amostras do MEV foram anodizadas em reagente Barker (solução aquosa com

O ensaio foi realizado em equipamento de ensaios mecânicos INSTRON 5500R com vídeo extensômetro. A taxa de deformação utilizada no ensaio foi de 10^{-3} s^{-1} . Apenas um corpo de prova por passe foi ensaiado devido a restrições de material.

4.4.2 Microdureza Vickers

Para avaliar a influência dos passes de ECAP na dureza do alumínio foi realizado um mapeamento de microdureza Vickers da superfície Y do material. As medições foram realizadas no microdurômetro Future Tech modelo FM800.

As medições foram realizadas no próprio corpo de prova do ECAP. As amostras foram lixadas com lixas d'água de granulometrias 240, 320, 400, 600 e 1200 mesh seguidas de polimento com pasta de alumina da marca Pérola e suspensão diamantada a base d'água de $3\mu\text{m}$. A Figura 4.8 mostra o corpo de prova e a superfície Y onde as medidas foram realizadas.



Figura 4.8 - Corpo de prova do ECAP utilizado para medição de microdureza Vickers na superfície Y.

Foram realizadas medidas a cada 0,5mm a partir da borda do corpo de prova até a varredura de toda superfície Y, totalizando 12 pontos, conforme ilustra a Figura 4.9. A carga utilizada foi de 100 gf e tempo de aplicação de 15 segundos.

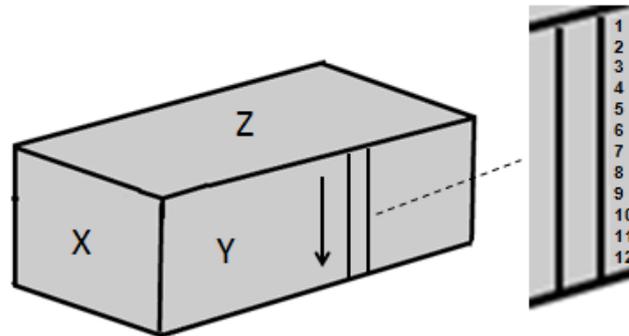


Figura 4.9 - Posições das medidas de microdureza Vickers realizadas ao longo da superfície Y.
Fonte: Autor

4.5 Ensaio de imersão

Ligas da série 1000 não são muito conhecidas por sofrer corrosão intergranular, porém o fenômeno já foi observado em materiais com intermetálicos $AlFe_3$ nos contornos de grão. Como a corrosão intergranular é um fenômeno associado ao contorno de grão e o processo ECAP está mudando radicalmente a microestrutura do material, o ensaio de imersão foi realizado para avaliar a susceptibilidade ao fenômeno. O ensaio foi realizado na superfície Y dos passes 0X, 4X e 8X.

4.5.1 Ensaio de corrosão intergranular

Com o objetivo de avaliar a resistência à corrosão intergranular da liga AA1050, foi realizado ensaio de imersão em solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e cloreto de sódio (NaCl), conforme a norma ASTM G 110 - *Standard Practice for Evaluating Intergranular Corrosion Resistance of Heat Treatable Aluminum Alloys by Immersion in Sodium Chloride + Hydrogen Peroxide Solution* [42].

Os corpos de prova para o ensaio foram retirados das amostras do ECAP por corte em disco diamantado seguido de embutimento em resina poliéster. Após o embutimento, a superfície foi lixada até granulação 3000 mesh e polida com pasta de alumina e suspensão diamantada a base d'água de 3 μm .

Todos os corpos de prova foram submetidos à limpeza e decapagem ácida através de imersão em solução contendo ácido nítrico (70%) e ácido fluorídrico (48%) em temperatura de 93°C por um minuto. Em seguida, o corpo de prova foi lavado em água e imerso em ácido nítrico (70%) por um minuto. Por último o corpo de prova foi lavado e secado em ar seco.

Posteriormente ao procedimento de limpeza, os corpos de prova foram imersos em solução contendo 57g de NaCl e 10mL de H₂O₂ (30%) diluídos em 1,0 L de água. O ensaio foi realizado durante 24 horas na temperatura de 30°C. A Figura 4.10 ilustra os equipamentos utilizados para o ensaio de imersão.



Figura 4.10 - Ensaio de imersão em solução de NaCl + H₂O₂ a 30°C conforme norma ASTM G110.

Após o ensaio, os corpos de prova foram limpos com água e secos com jato de ar. Um corte transversal foi realizado com disco diamantado na região da superfície com corrosão visível ao olho nu. Estes corpos de prova foram retirados da resina e embutidos novamente com a região transversal exposta para visualização com o intuito de facilitar o preparo metalográfico. Em seguida, os corpos de prova foram lixados com lixa d'água até a granulometria de 3000 mesh seguido de polimento em suspensão de alumina 1,0µm e suspensões diamantadas a base d'água de 01 e 0,25µm. Para finalizar, houve polimento final em politriz vibratória com sílica coloidal de 0,01µm.

As amostras foram então analisadas em MO com ampliação entre 100 e 500x para avaliar a presença ou não de corrosão intergranular.

4.6 Ensaios eletroquímicos

Para avaliar a resistência à corrosão por pite do alumínio, o ensaio de polarização potenciodinâmica foi realizado. Foi avaliada a superfície Y das amostras de ECAP com 0X, 1X, 4X e 8X.

4.6.1 Polarização potenciodinâmica

Os corpos de prova para o ensaio de polarização potenciodinâmica foram retirados das amostras do ECAP. Cilindros com 05 mm de diâmetro foram retirados perpendiculares ao sentido de extrusão do ECAP por eletroerosão.

Os cilindros foram cortados com disco diamantado em corpos de prova de 07 cm de altura. Estes corpos de prova foram lixados ao longo de toda sua superfície com lixa d'água de 600 mesh para remoção de cantos vivos, riscos e rebarbas de corte. Em seguida, um eletrodo foi acoplado ao cilindro entrelaçando os fios de cobre ao redor de seu corpo. O conjunto cilindro e eletrodo foram então embutidos em resina de poliéster. A Figura 4.11 ilustra a aparência final do corpo de prova do ensaio. Por ultimo, os corpos de prova foram lixados com lixas d'água 180, 320, 400 e 600 mesh logo antes de iniciar cada ensaio.

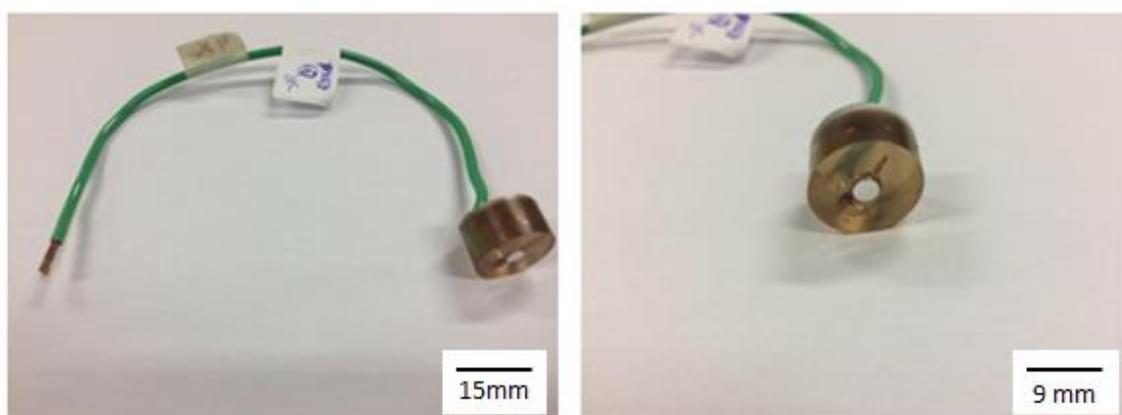


Figura 4.11 - Corpo de prova utilizado para ensaio de polarização potenciodinâmica.

Na realização dos ensaios eletroquímicos foi utilizada uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, com contra-eletrodo de platina

(área > 5 cm²) e um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) com solução saturada de cloreto de potássio (KCl). A Figura 4.12 ilustra o sistema utilizado na realização dos ensaios eletroquímicos.

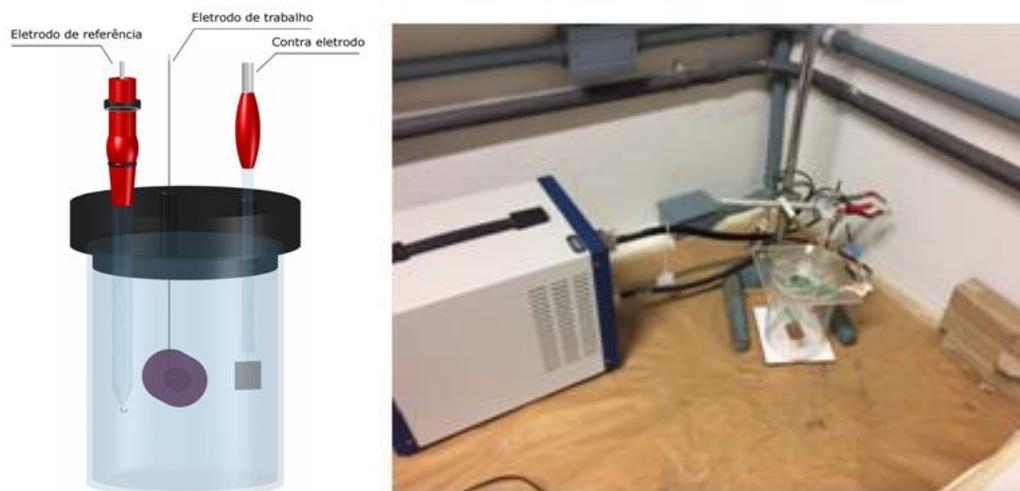


Figura 4.12 - Célula eletroquímica utilizada para ensaio de polarização potenciodinâmica.

Para determinar o potencial de corrosão (E_{corr}) e o potencial de pite (E_{pite}), foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica em solução de 0,1M de sulfato de sódio (Na_2SO_4) e 300 ppm de cloreto de sódio (NaCl) a 25°C. O sulfato de sódio é adicionado para obter um aumento da região passiva, proporcionando uma distinção melhor entre E_{corr} e E_{pite} . De acordo com Lee e colaboradores [48], os íons de sulfato retardam a incorporação dos íons de cloreto no filme passivo devido à adsorção competitiva, resultando em um atraso na ocorrência da quebra do mesmo. Devido à alta irreprodutibilidade das curvas potenciodinâmicas do alumínio, foram feitas 06 medidas para cada passe de ECAP.

Na primeira etapa do ensaio, a amostra é imersa na solução e permanece por 60 minutos em circuito aberto até atingir um potencial estável. Este potencial foi utilizado como potencial de circuito aberto (E_{oc}). Logo em seguida, inicia-se uma varredura de potencial partindo de 300 mV abaixo do E_{oc} , no sentido anódico, a uma taxa de 1mV/s. O ensaio é finalizado automaticamente após atingir 800 mV ou manualmente alguns minutos após a quebra do filme passivo (formação dos pites) para evitar a formação de pites

profundos, dificultando o preparo para as próximas rodadas. O potencial no qual ocorreu esta quebra do filme passivo, observado por uma mudança brusca e repentina na densidade de corrente, foi definido como E_{pite} . As medidas foram realizadas em um potenciostato Gamry, modelo Reference 3000, em conjunto com os softwares DC 105™ DC Corrosion, para aquisição dos dados, e Echem Analyst™, para a visualização e tratamento dos dados.

Por último, foi realizado mais um ensaio de polarização potenciodinâmica em cada passe para análise de MEV. O objetivo dessa análise foi caracterizar os locais preferenciais de nucleação e a morfologia dos pites após o ensaio. As amostras foram preparadas da mesma forma como anteriormente, ou seja, lixadas até lixa d'água de 600 mesh. O ensaio foi paralisado após a curva de polarização potenciodinâmica chegar ao valor de corrente de $100\mu\text{A}$. Para a análise foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura da marca FEI Inspect S50 com EDS EDAX ApolloX. Foram utilizadas técnicas de elétrons retroespalhados e elétrons secundários para análise.

4.6.2 Planejamento experimental e análise de dados do ensaio de polarização potenciodinâmica

Pesquisando e analisando experimentos realizados com curvas de polarização, foi observado que temos diversos fatores que podem influenciar os resultados finais. Alguns intrínsecos ao material como microestrutura, tamanho e distribuição de precipitados. Outros relacionados ao procedimento experimental como concentração da solução preparada, acabamento superficial após lixamento, posicionamento dos eletrodos e amostra dentro da célula eletroquímica e degradação da solução ao longo do ensaio.

Por estes motivos, foi utilizado técnicas de planejamento experimental e análise de dados baseados na metodologia 6 Sigma. Desta maneira, é possível mapear e quantificar as maiores fontes de variação, entender interações de fatores, significância estatística e fontes de ruído no experimento.

Primeiramente foi realizado o planejamento do experimento conforme FRD ou *factor relationship diagram* [43-44] da Figura 4.13.

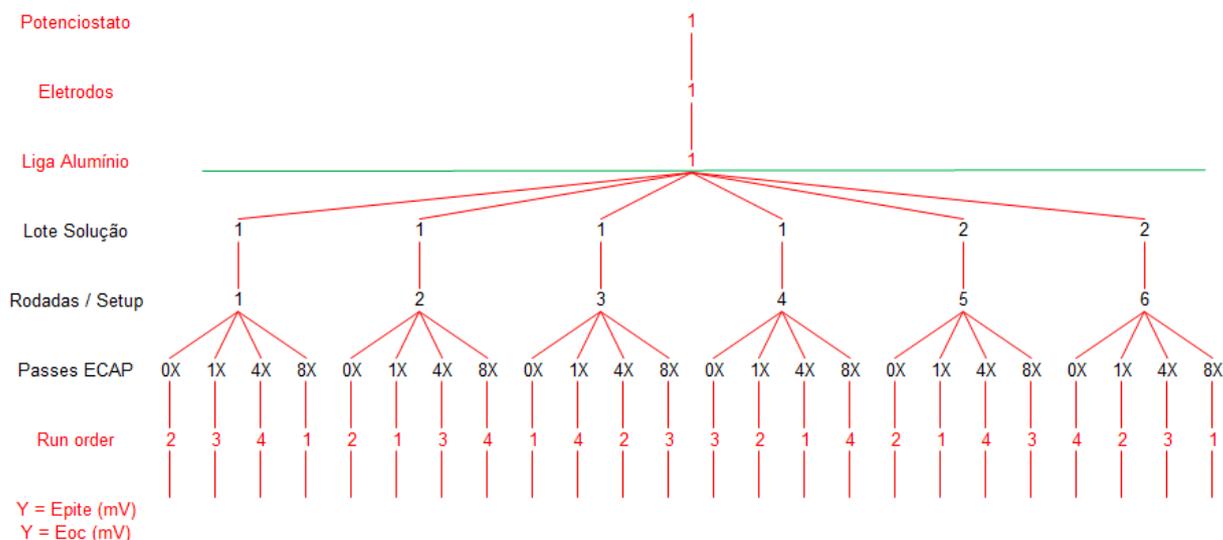


Figura 4.13 - FRD do planejamento experimental para o ensaio de polarização potenciodinâmica.

O potenciostato e os eletrodos utilizados foram os mesmos ao longo de todo o experimento. 06 réplicas foram realizadas para cada passe com o objetivo de analisar a variação dos resultados dentro de um único passe. As réplicas foram realizadas em bloco. Entre cada bloco foi trocada a solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$, obtida de um lote preparado anteriormente. Este lote foi suficiente para rodar 04 réplicas. Para a quinta e sexta réplica, um novo lote de solução com as mesmas concentrações foi preparado. Uma amostra de cada passe foi ensaiada dentro de cada bloco, totalizando 04 ensaios dentro de cada bloco. Entre blocos ocorreu a troca de solução e as amostras foram lixadas para eliminar os pites formados. Por último, a sequência de rodada dentro de cada bloco foi randomizada [44-46] para distribuir fontes de ruídos desconhecidas e analisar um possível efeito de degradação da solução ao longo do tempo.

Os resultados foram analisados utilizando ferramentas como gráfico de *variability*, *analysis of variance* (ANOVA), *analysis of means* (ANOM), e *heterogeneity of variance*. Todas as análises foram feitas utilizando software estatístico JMP (© SAS Institute Inc) [45-47].

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados inicialmente os resultados das caracterizações microestruturais por microscopia óptica e microscópio eletrônico de varredura. Em seguida, serão apresentados os resultados dos ensaios mecânicos de tração e microdureza Vickers. Por último, serão analisados os resultados obtidos nos ensaios de polarização potenciodinâmica e imersão.

5.1 Caracterização microestrutural

5.1.1 Microscopia óptica (MO)

A Figura 5.1 mostra a evolução da microestrutura com cada passe de ECAP. Foi montada uma sobreposição com diversas microscopias (50x) para ilustrar toda superfície Y do corpo de prova. Desta maneira foi possível avaliar as mudanças microestruturais ao longo de toda espessura do corpo de prova. Algumas regiões desta superfície foram escolhidas para análise com ampliação de 100x e 200x. Estas regiões estão destacadas na Figura 5.1 com numeração de 1 a 13. Estas imagens são apresentadas nas Figuras 5.2 a 5.5.

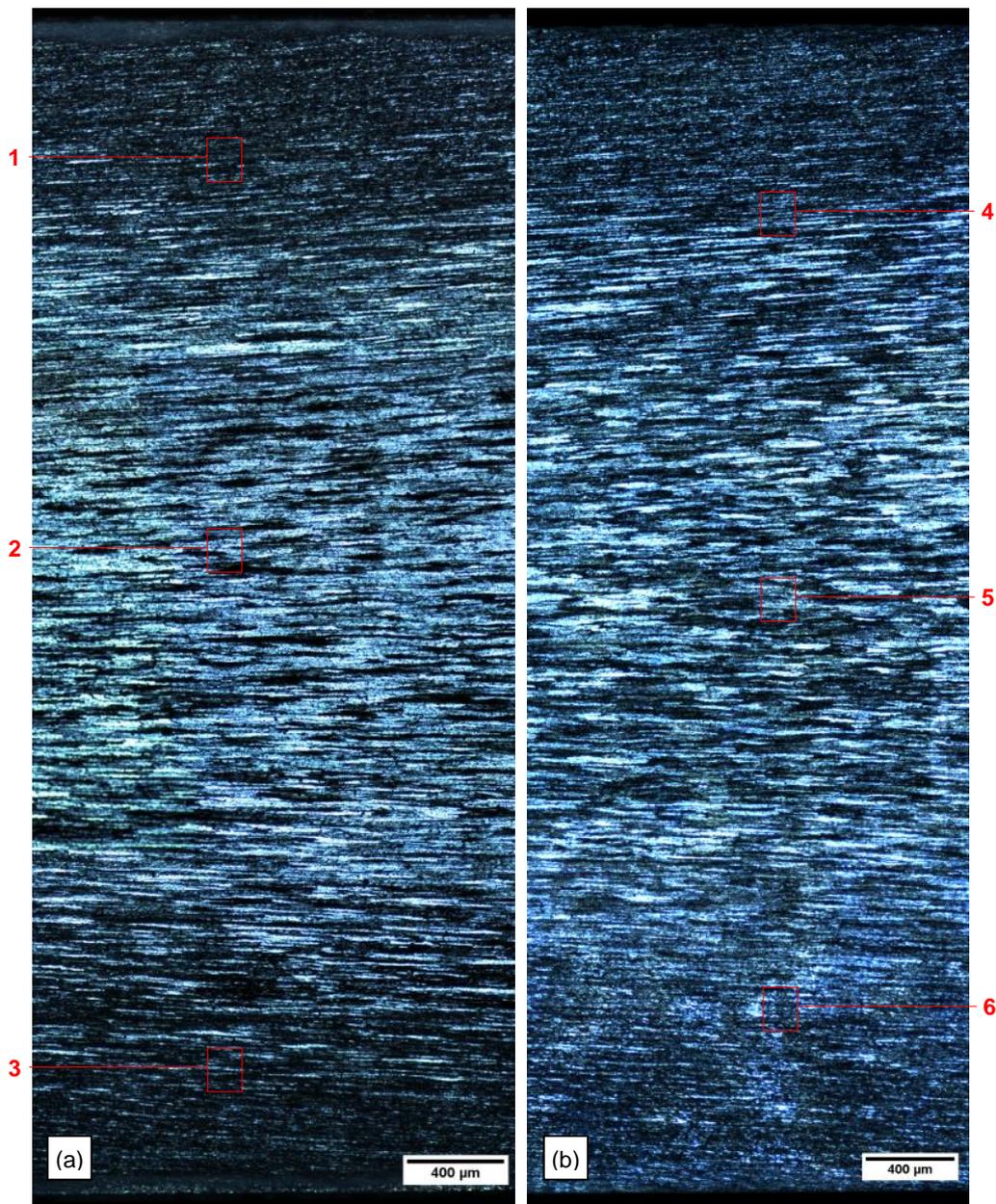


Figura 5.1- MO da superfície Y das amostras de ECAP. (a) 0X; (b) 1X; (c) 4X; (d) 8X.

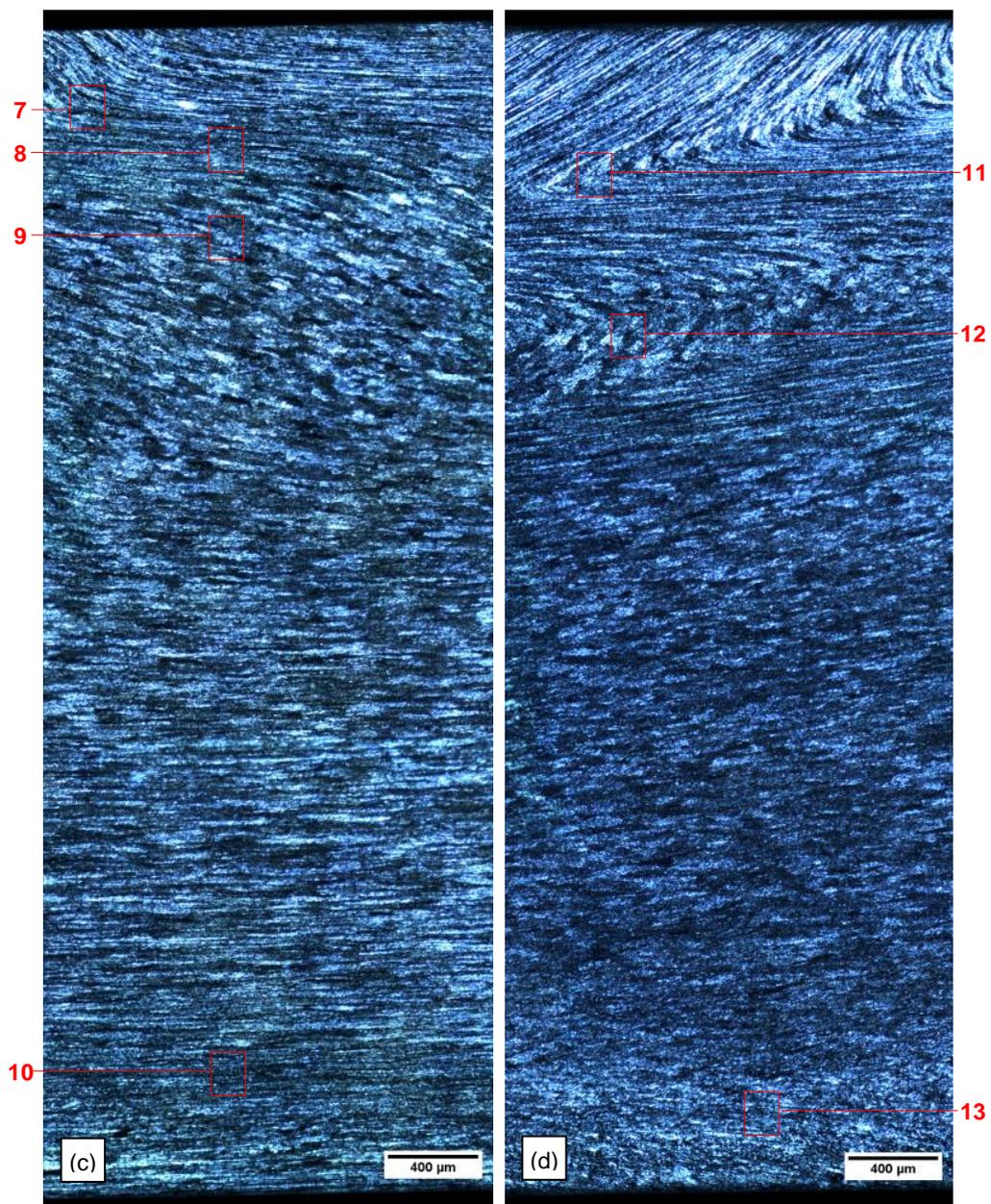


Figura 5.1 (continuação) - MO da superfície Y das amostras de ECAP. (a) 0X; (b) 1X; (c) 4X; (d) 8X.

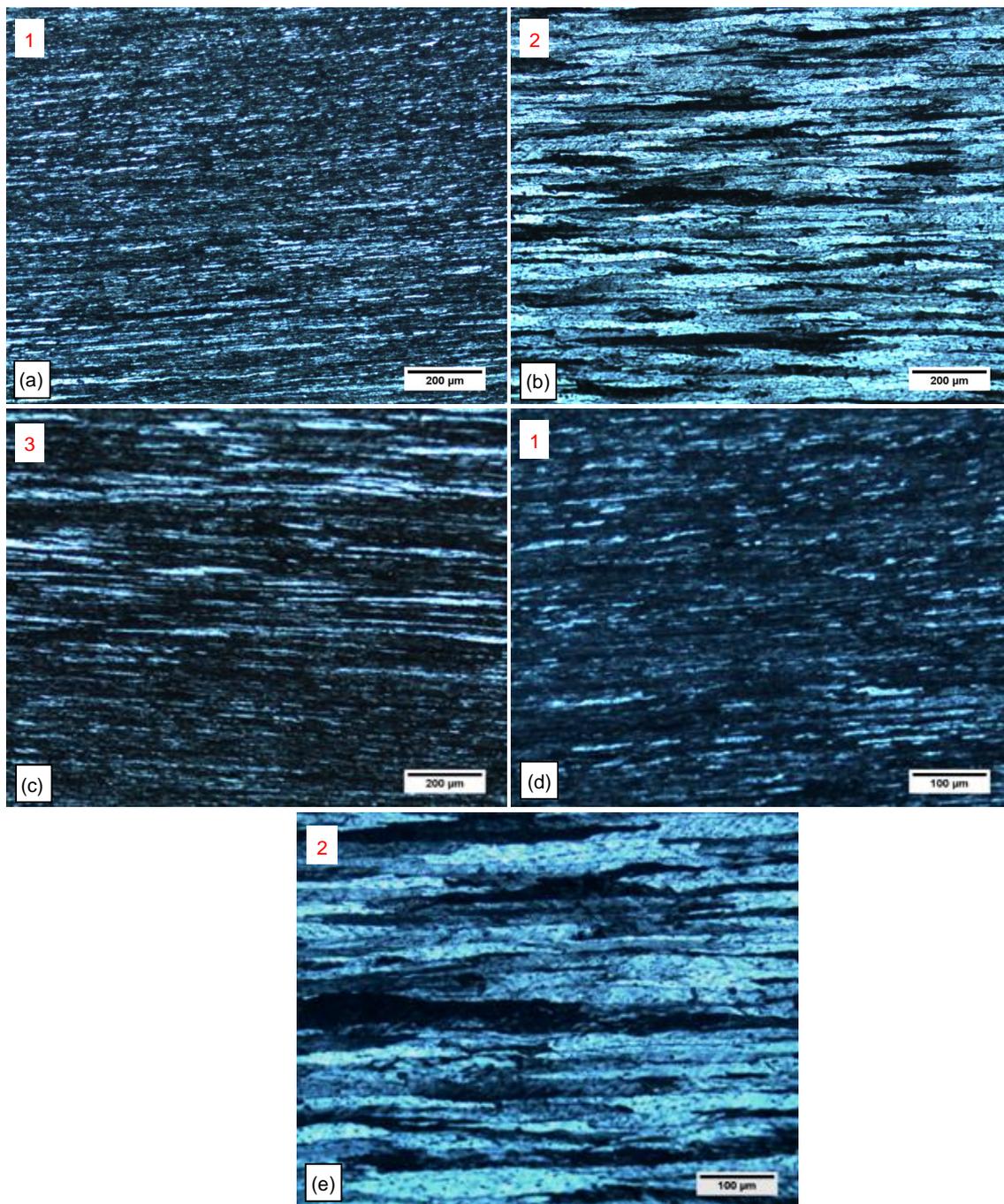


Figura 5.2 - MO das amostras ECAP 0X. (a) Região 1; (b) Região 2; (c) Região 3; (d) Região 1; (e) Região 2.

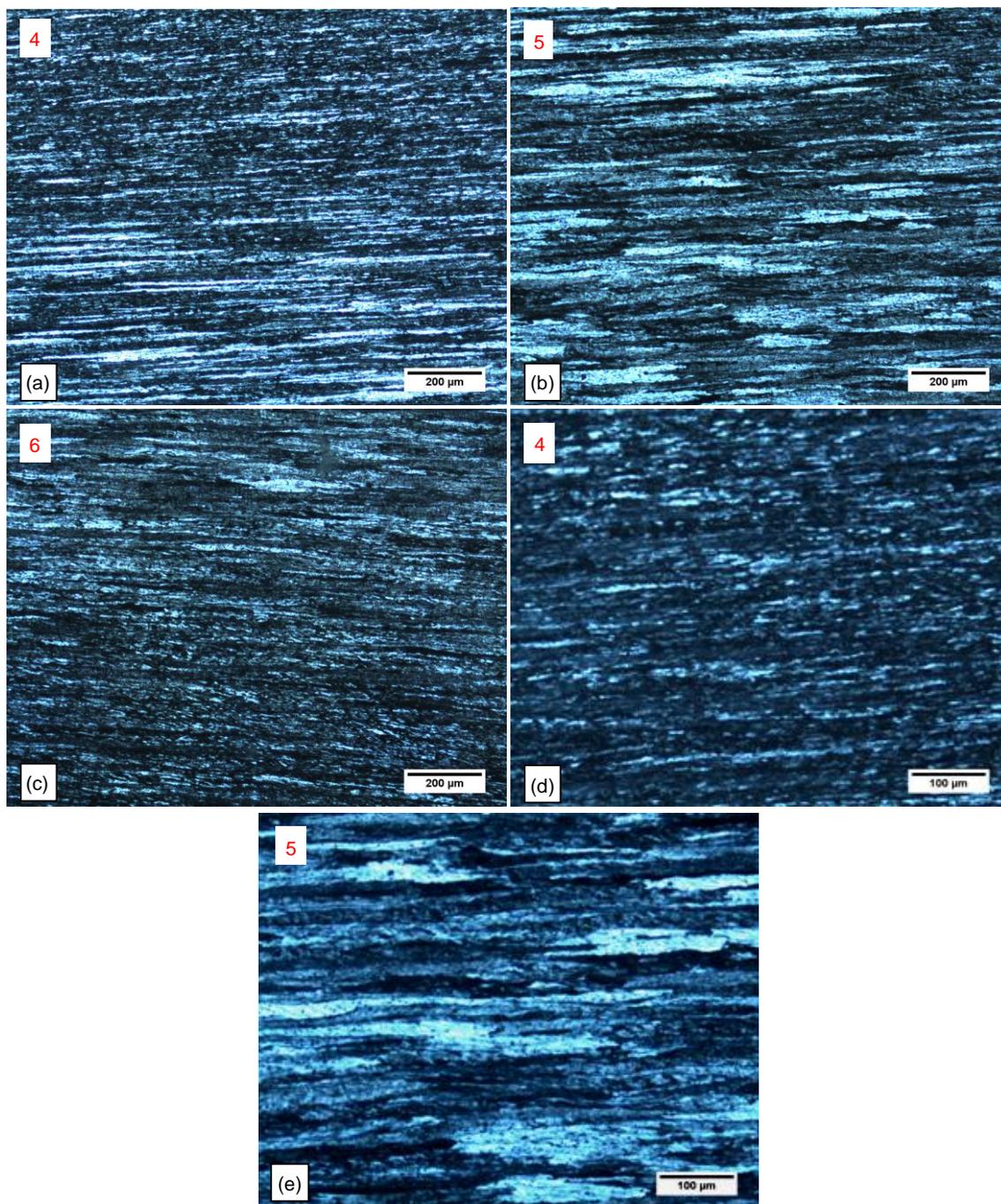


Figura 5.3 - MO das amostras ECAP 1X. (a) Região 4; (b) Região 5; (c) Região 6; (d) Região 4; (e) Região 5.

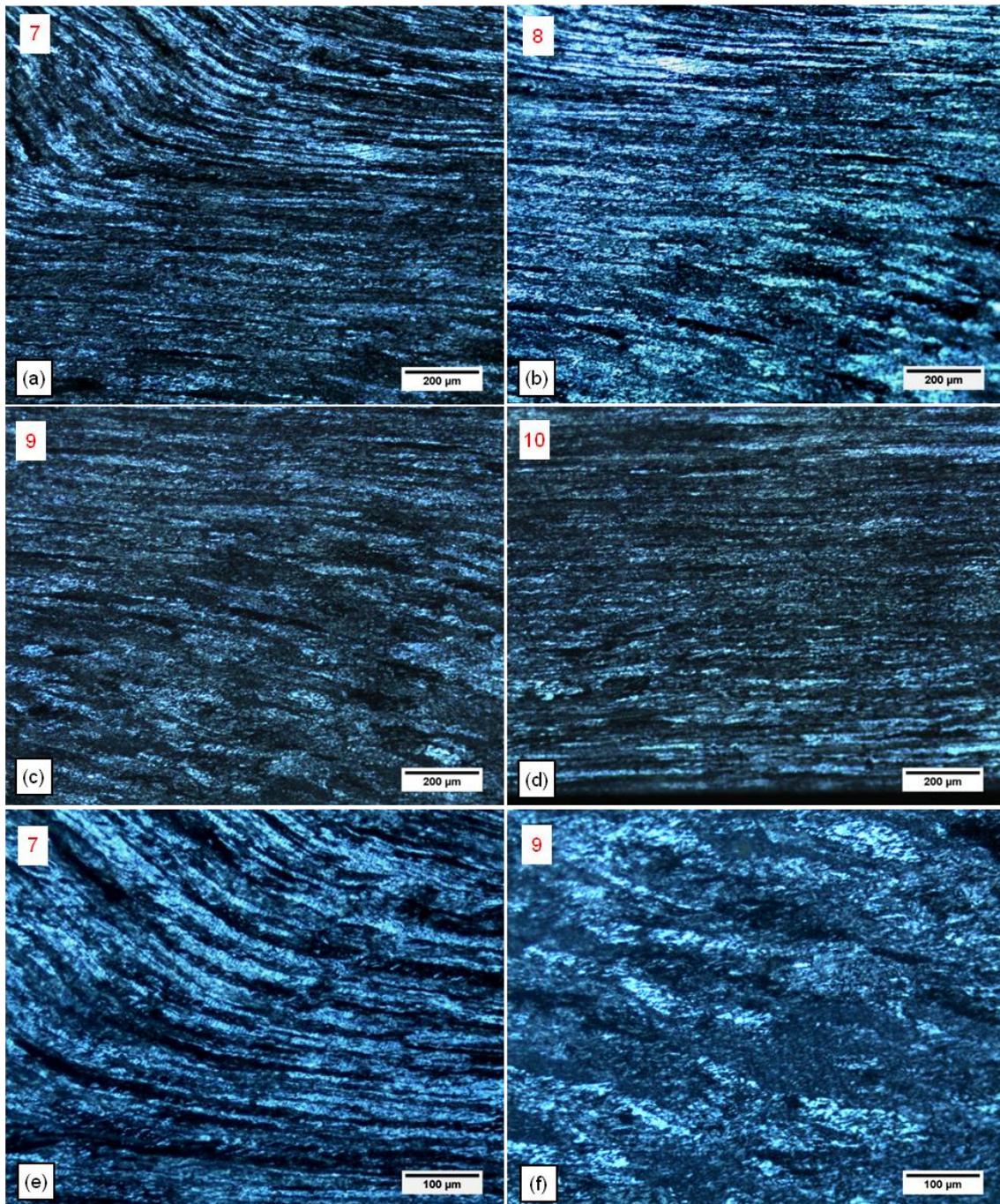


Figura 5.4 - MO das amostras ECAP 4X. (a) Região 7; (b) Região 8; (c) Região 9; (d) Região 10; (e) Região 7; (f) Região 9.

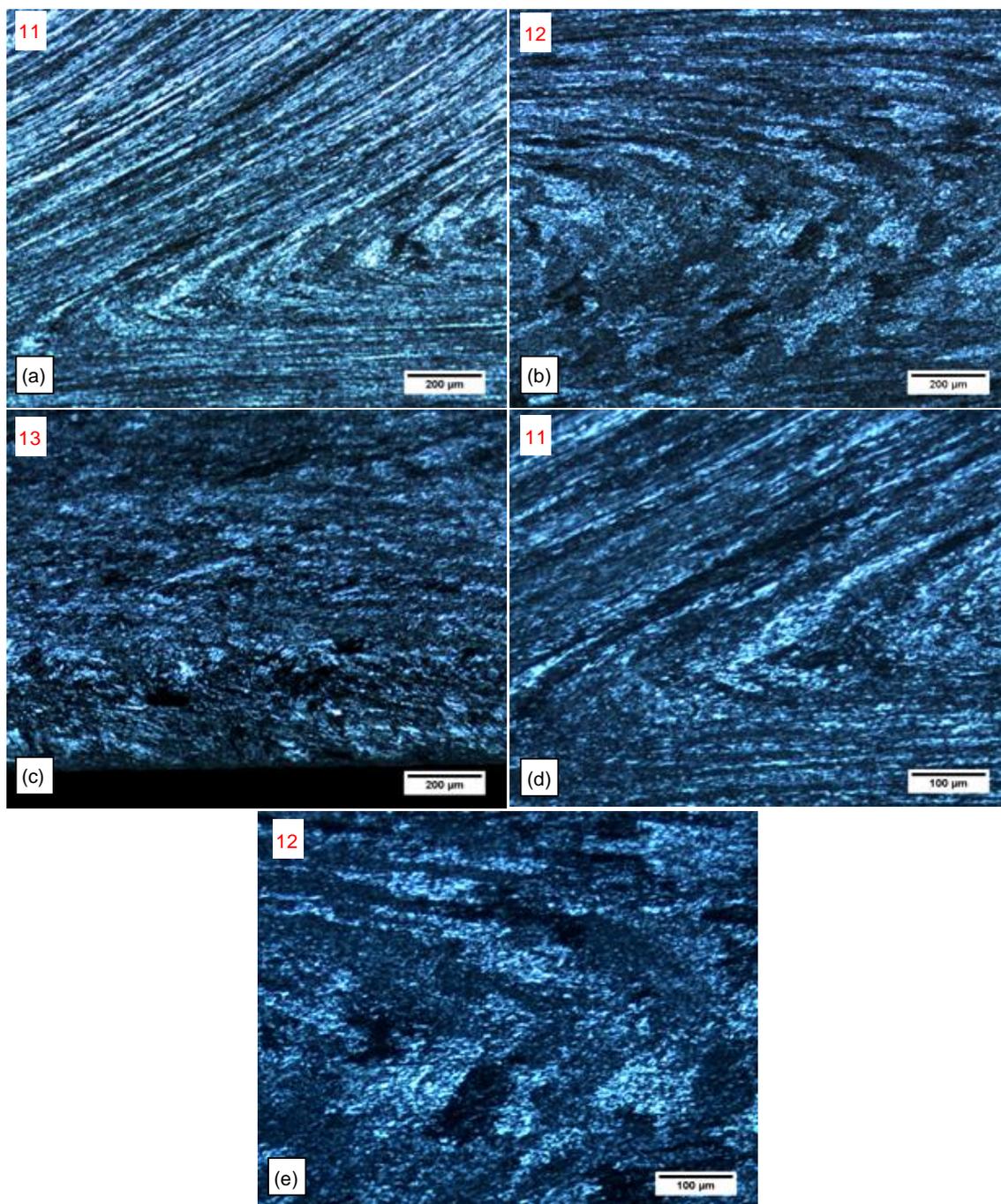


Figura 5.5 - MO das amostras ECAP 8X. (a) Região 11; (b) Região 12; (c) Região 13; (d) Região 11; (e) Região 12.

Analisando as imagens de MO, podemos chegar as seguintes conclusões:

- O material inicial 0X apresenta grãos menores nas extremidades e grãos maiores e alongados no meio. Isto é devido ao processo produtivo via caster e a laminação inicial para redução de espessura;
- Podemos ver claramente o refino de grão por passe de ECAP. Nas imagens dos materiais processados por ECAP é possível ver grãos menores contidos dentro dos grãos maiores iniciais. Na amostra 8x temos regiões que mesmo com 200x fica difícil distinguir os grãos devido ao seu tamanho reduzido;
- Nos materiais 4x e 8x podemos ver diferentes zonas com tamanhos e geometrias de grão diferentes ao longo da superfície Y. Também conseguimos observar algumas regiões com mudanças repentinas na orientação dos grãos. Isto é devido à rota A de processamento, onde temos a atuação alternada entre passes de ECAP dos planos de cisalhamento ortogonais entre si.

5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)

A Figura 5.6 apresenta as imagens obtidas através de MEV para os passes 0X e 8X. O objetivo é comparar a morfologia geral dos dois extremos do ECAP.

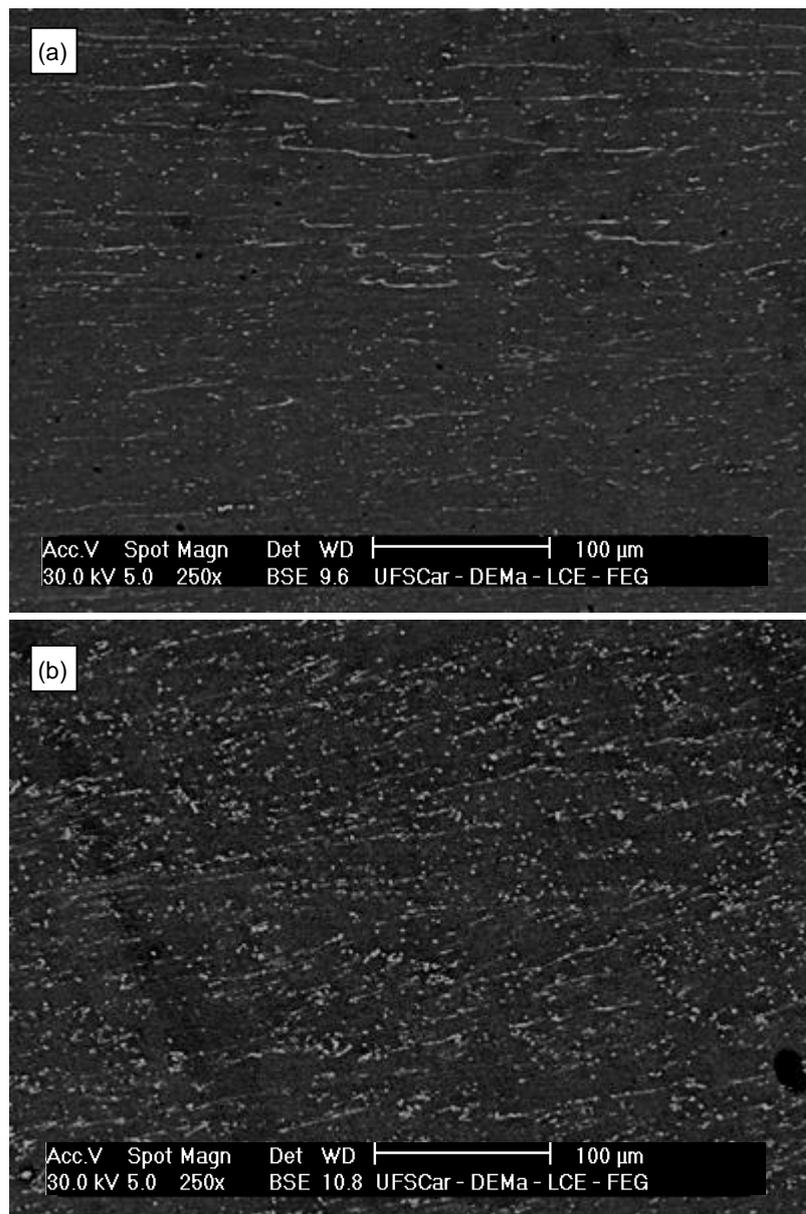


Figura 5.6 - Micrografias obtidas por MEV das amostras de Al AA1050. (a) 0X; (b) 8X.

Analisando a Figura 5.6, podemos observar que o material 0X apresenta algumas regiões com concentrações de precipitados alinhados no sentido dos contornos de grão alongados observados no MO, provavelmente oriundo do processamento inicial da amostra. O ECAP parece quebrar esta estrutura e dispersar os precipitados ao longo do material. O material 8X apresenta distribuição mais homogênea e uniforme dos precipitados ao longo da superfície.

A Figura 5.7 apresenta as imagens obtidas por MEV para todos os passes.

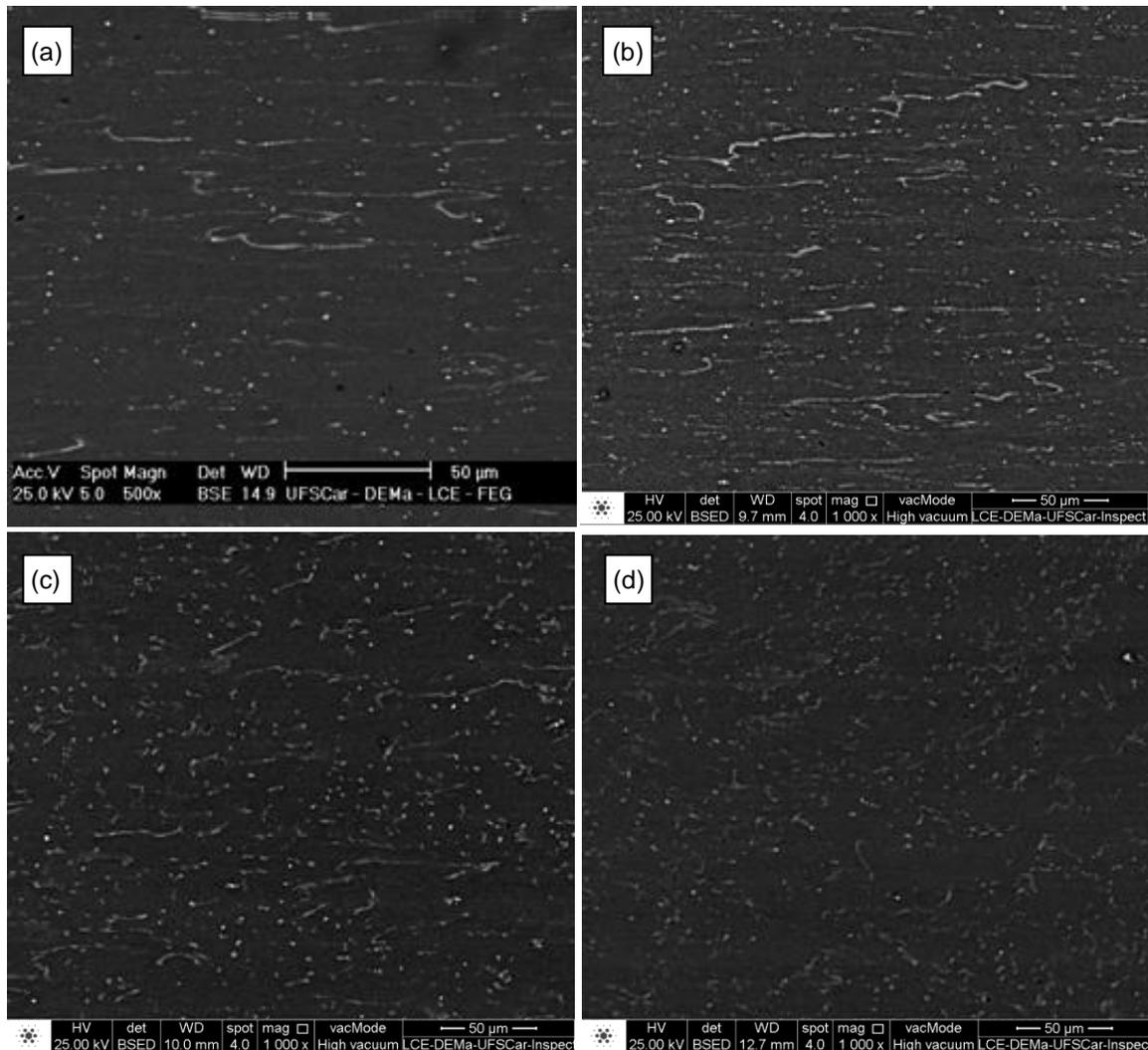


Figura 5.7 - Imagens obtidas por MEV das amostras de Al AA1050. (a) 0X; (b) 1X; (c) 4X; (d) 8X.

Neste caso, podemos ver a evolução da morfologia por passe, iniciando em uma microestrutura com linhas contínuas de precipitados (0X), resultado do processamento inicial antes de passar pela matriz do ECAP, até chegar à morfologia final com os precipitados dispersos (8X).

Já as figuras 5.8 a 5.11 mostram a morfologia de cada passe. Diversas regiões foram escolhidas para fazer uma microanálise semi-quantitativa por EDS para determinar a composição química dos precipitados. Os resultados do EDS são mostrados na Tabela 5.1.

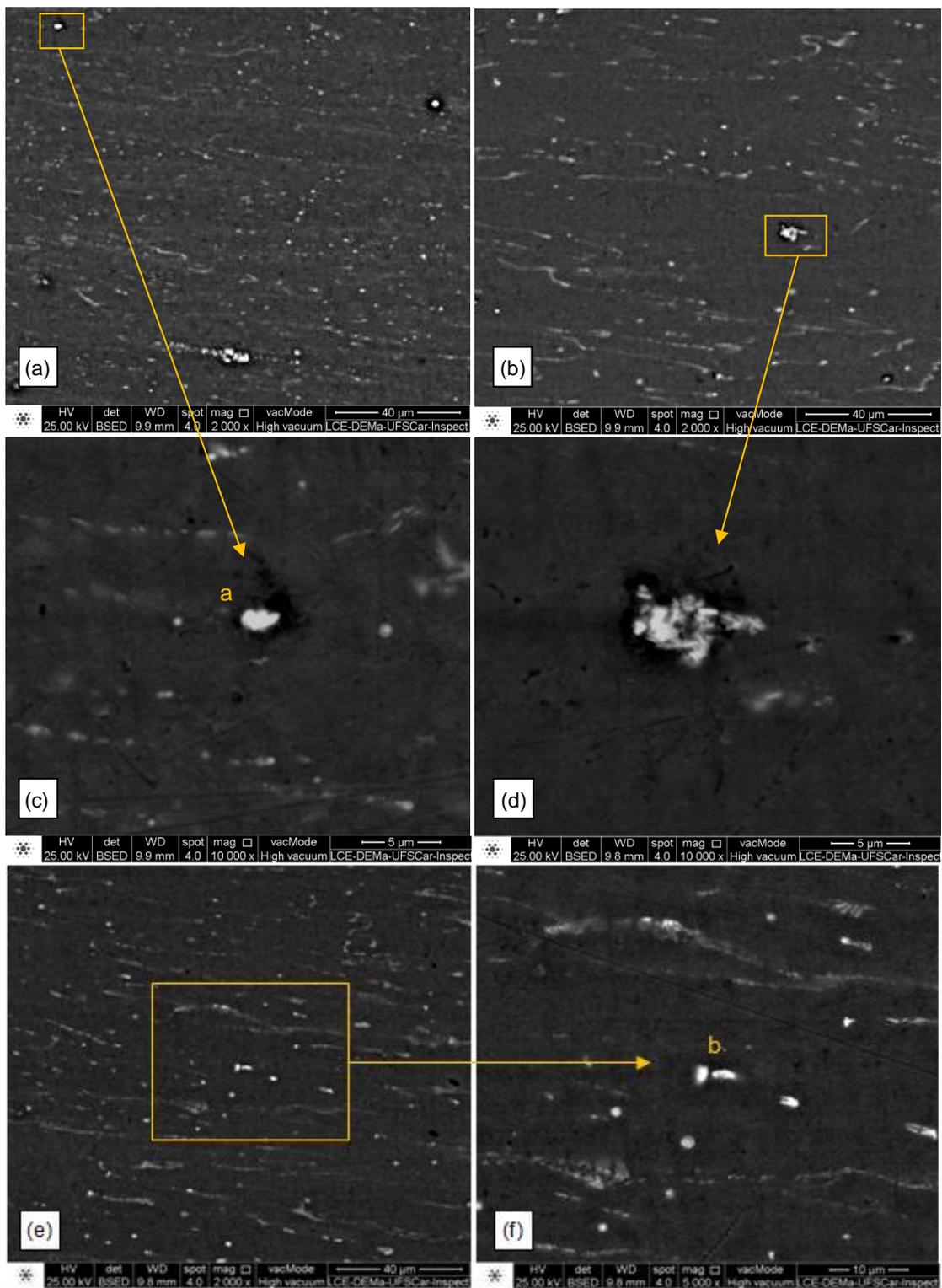


Figura 5.8 - Imagens de MEV das amostras de Al AA1050 ECAP 0X.

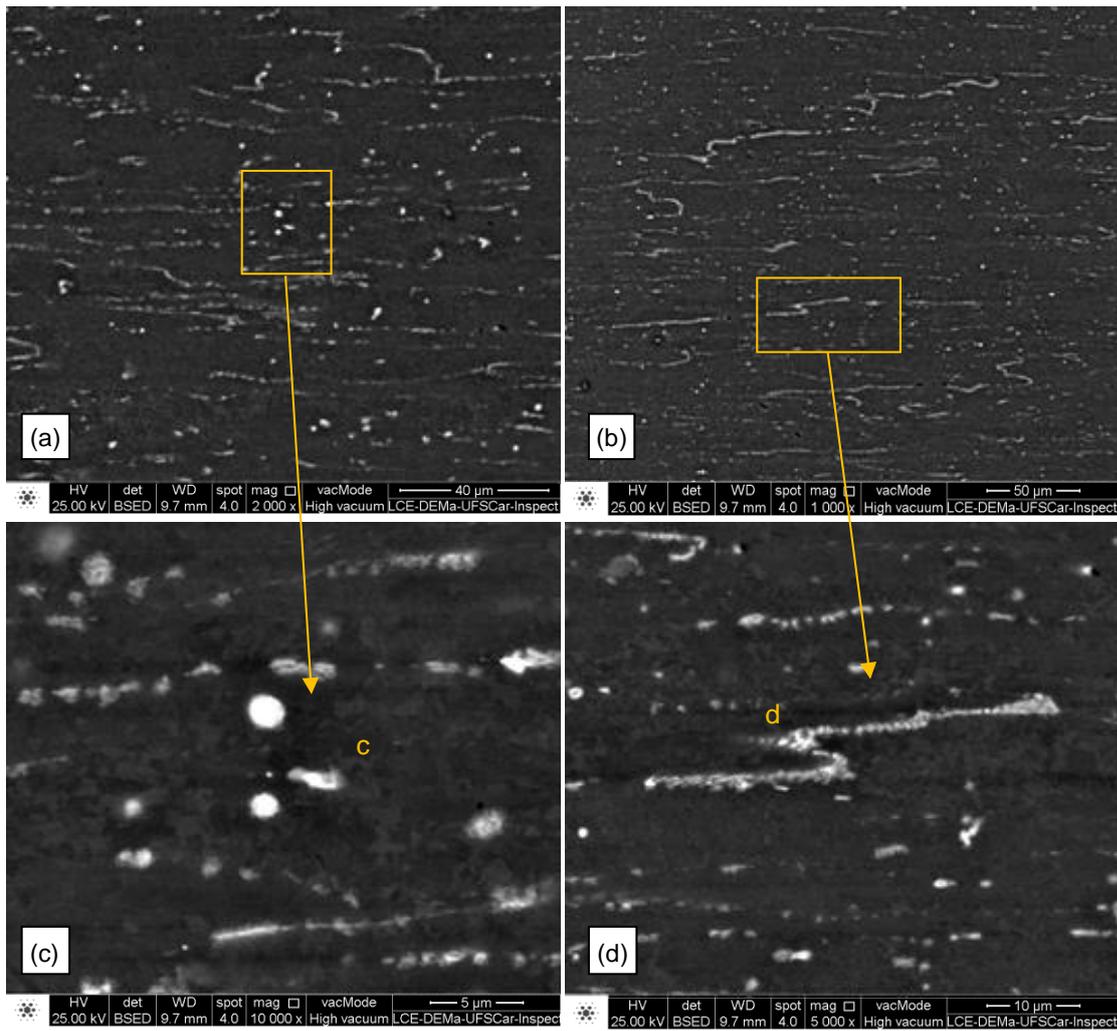


Figura 5.9 - Imagens obtidas por MEV das amostras de Al AA1050 ECAP 1X.

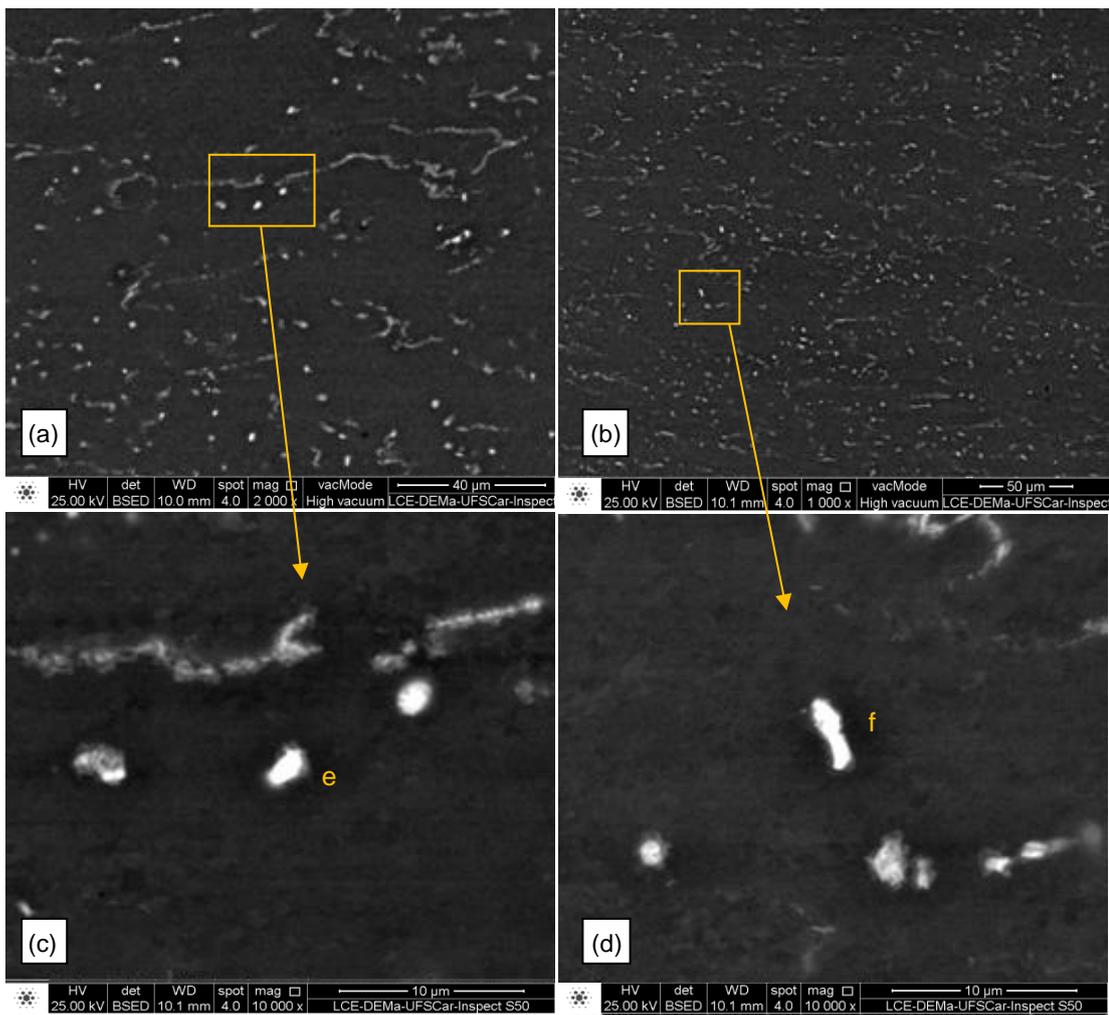


Figura 5.10 - Imagens obtidas por MEV das amostras de Al AA1050 ECAP 4X.

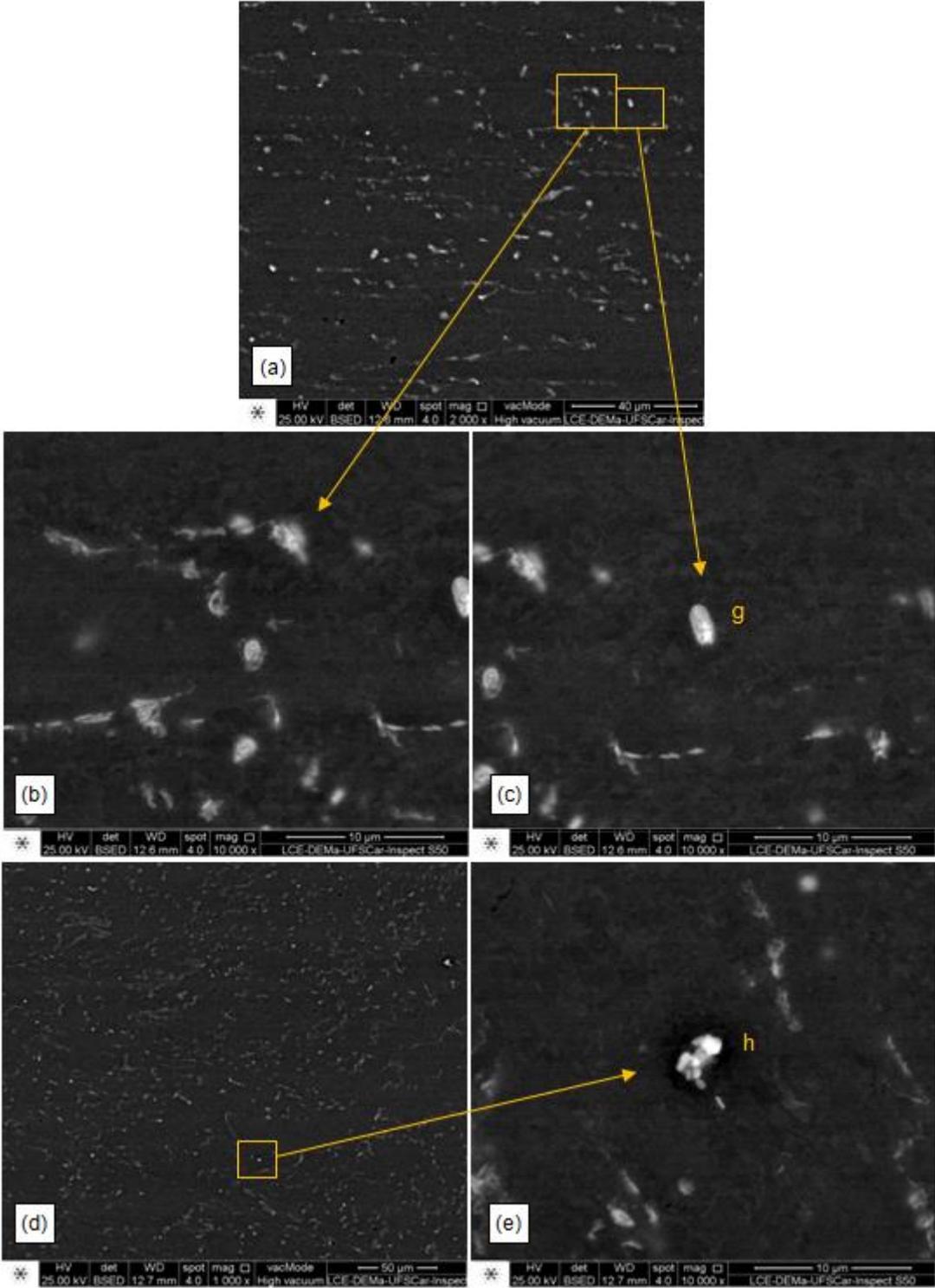


Figura 5.11 - Imagens de MEV das amostras de Al AA1050 ECAP 8X.

Tabela 5.1 - Análise de EDS das regiões destacadas nas imagens obtidas por MEV.

Passe	Ponto	Composição (% em peso)				
		Al	Fe	Si	Cu	Ti
0X	a	83,10	0,72	-	-	16,18
0X	b	88,83	8,76	2,41	-	-
1X	c	91,00	4,68	1,89	2,43	-
1X	d	93,76	3,97	-	2,27	-
4X	e	89,76	6,49	1,89	1,86	-
4X	f	90,02	5,70	2,09	2,19	-
8X	h	94,27	4,39	1,34	-	-
8X	g	89,98	-	-	-	10,02

Analisando os resultados acima, podemos chegar as seguintes conclusões:

- Nas imagens do passe 0X podemos observar concentrações de precipitados distribuídas pelo material, alinhados nos sentido dos contornos de grão alongados observados em MO, resultado do processo produtivo e processamento prévio do material. Com a evolução dos passes de ECAP, podemos ver a quebra destes conjuntos de precipitados e sua distribuição ao longo do material, conforme ilustrado nas Figuras 5.6 e 5.7;
- O passe 0X apresenta alguns precipitados mais grosseiros, conforme Figura 5.8. Estes precipitados parecem estar presentes em pequenas quantidades e dispersos pelo material. Estes precipitados já não são observados nos materiais processados por ECAP;
- Conforme já mencionado anteriormente, o ECAP parece homogeneizar o tamanho e dispersão dos precipitados ao longo do material;
- A análise por EDS mostra que estes precipitados são compostos de Al, Fe, Si e Cu, como era esperado, pois são as impurezas mais comuns para ligas de alumínio [1,4,7]. Foram encontrados também alguns precipitados a base de Ti, que também é um elemento de impureza comum em menor quantidade nas ligas da série 1XXX [4].

5.2 Caracterização de propriedades mecânicas

5.2.1 Análise de microdureza

A Figura 5.12 mostra a evolução da microdureza Vickers por passe de ECAP na superfície Y. Os dados apresentados são as médias, junto com suas respectivas dispersões, das medidas realizadas em 12 pontos igualmente espaçados no plano Y, obtidas na própria superfície em contato com a parede da matriz.

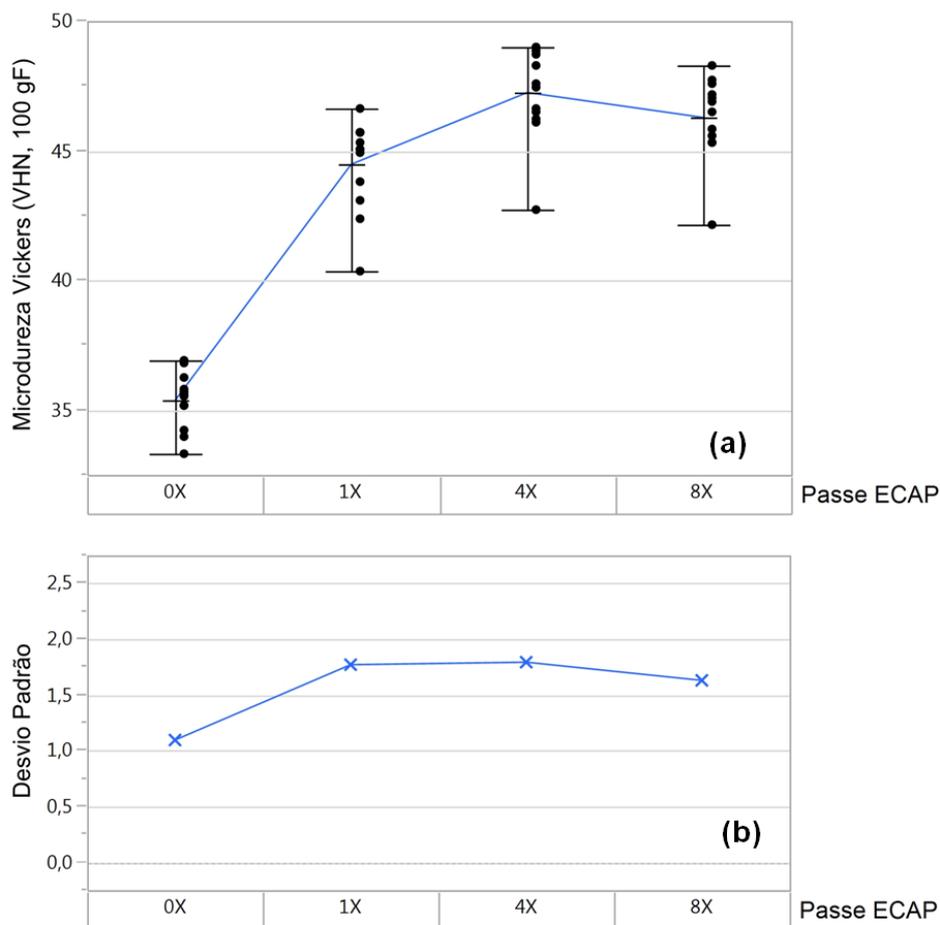


Figura 5.12 - Microdureza Vickers. (a) Valores médios por passe de ECAP, (b) desvio padrão das medidas dos 12 pontos.

Podemos observar que temos um aumento na microdureza de quase 10 HV do 0X para o 1X. Em seguida, o valor aumenta em menor proporção do 1X para o 4X. Entre o 4X e 8X os valores tendem a ser iguais e estabilizar.

A Figura 5.13 mostra os valores de microdureza por passe de ECAP para cada uma das 12 posições na superfície Y.

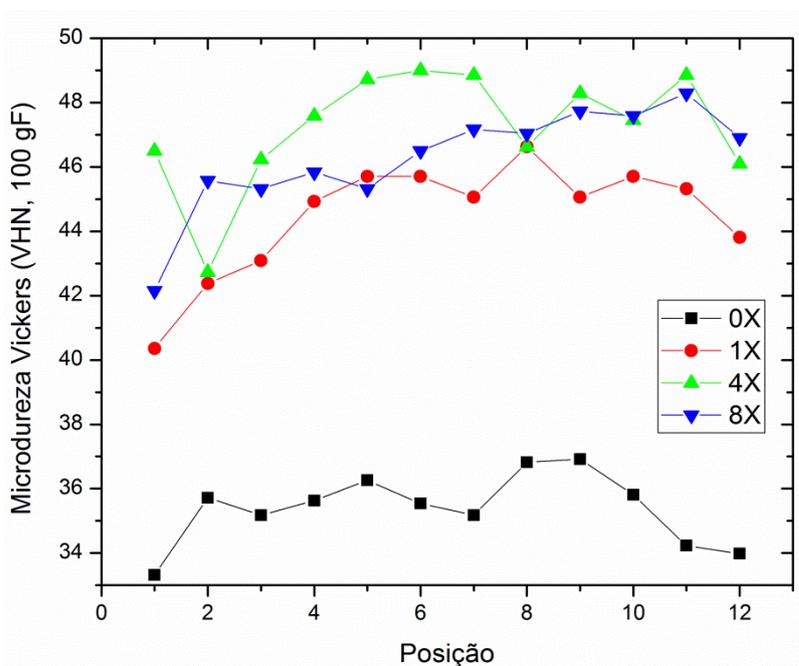


Figura 5.13 - Microdureza Vickers por posição ao longo da superfície Y.

Podemos observar novamente que os valores aumentam do 0X ao 4X e depois tendem a estabilizar. Após 4X, já começamos a ter um refino de grão acentuado e uma homogeneização na distribuição dos precipitados. Por estes motivos, não vemos aumentos significativos de microdureza entre os passes 4X e 8X. Isto é condizente com outros estudos de DPS ou ECAP em liga AA1050 [19,21].

Todos os passes apresentaram um comportamento semelhante onde a dureza foi maior no centro e menor nas extremidades do corpo de prova. Isto ocorre devido ao atrito de ambas as superfícies do corpo de prova com a matriz durante o processamento do material.

5.2.2 Ensaio de tração

A Figura 5.14 mostra a curva tensão x deformação para os passes de ECAP. Na Tabela 5.2. Temos os valores do limite de escoamento, limite de resistência e alongamento total para cada passe de ECAP.

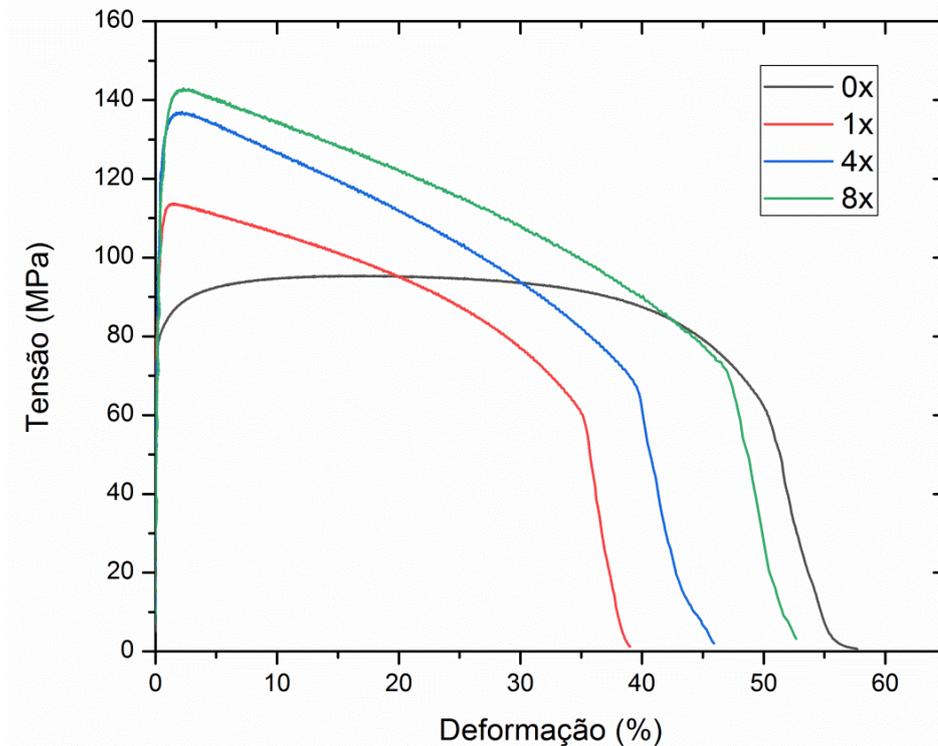


Figura 5.14 - Curva tensão x deformação para o Al AA1050 processado por ECAP.

Tabela 5.2 - Propriedades mecânicas obtidas por passe de ECAP no Al AA1050.

Passe ECAP	Limite Escoamento (Mpa)	Limite Resistência (Mpa)	Alongamento total (%)
0X	77	96	58
1X	101	114	39
4X	124	137	46
8X	122	143	53

Podemos observar que houve um aumento de quase 25 MPa no limite de escoamento entre o 0X e 1X e entre o 1X e 4X. Do 4X para o 8X os valores parecem ter um incremento menor. O aumento da resistência mecânica está muito relacionado com o efeito Hall-Petch. Nos primeiros passes de ECAP temos mudanças significativas na microestrutura e tamanho de grão. Após o 4X o refino de grão já é acentuado e as mudanças são menores, tendo menor impacto no aumento das propriedades mecânicas. Estes resultados são típicos para materiais que sofreram deformação plástica severa [16,18,19].

No alongamento total houve uma diminuição de quase 19% entre o 0X e 1X. Isto era esperado devido ao encruamento que o material sofre durante o processamento no ECAP. Com a evolução dos passes de ECAP os valores de alongamento começam a subir. Os valores para o passe 8X já chegam próximos ao material 0X. Isto ocorre devido ao material adquirir superplasticidade com grãos ultrafinos. Alguns estudos mostram que materiais com tamanho de grão na escala sub-micrométrica começam a exibir superplasticidade em temperaturas mais baixas e taxas de deformação mais elevadas [19,50]. Podemos observar também a perda do alongamento uniforme para os materiais processados no ECAP em comparação ao material 0X.

5.3 Resistência à corrosão

5.3.1 Ensaio de imersão

As Figuras 5.15, 5.16 e 5.17 mostram os resultados do ensaio de imersão em solução de NaCl e H₂O₂. As imagens são da seção transversal da amostra após preparo metalográfico.

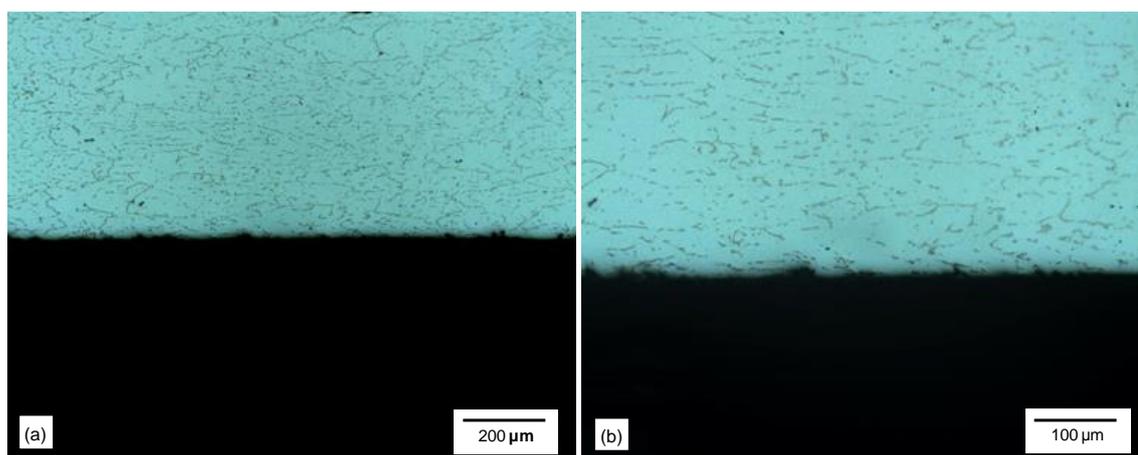


Figura 5.15 - Microscopia óptica da seção transversal após ensaio de imersão. Al AA1050 0X.

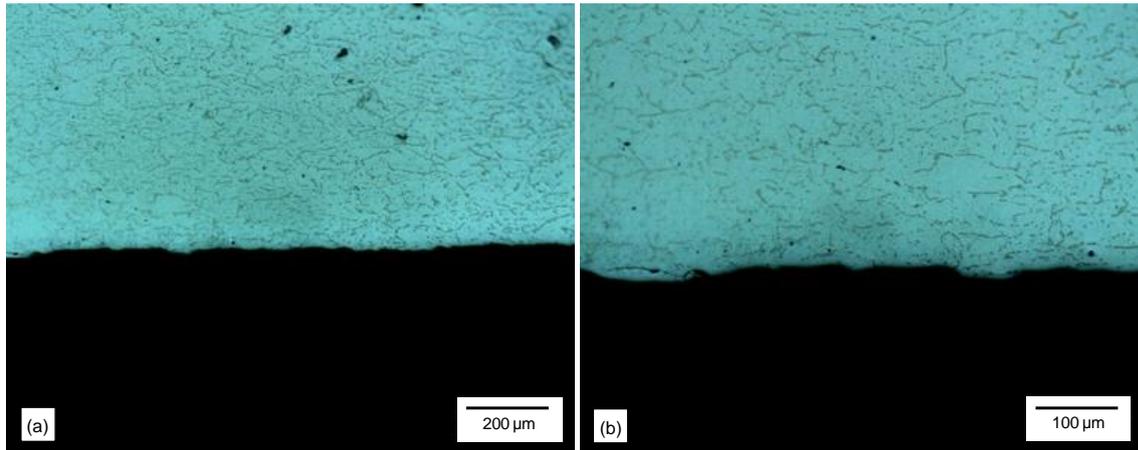


Figura 5.16 - Microscopia óptica da seção transversal após ensaio de imersão. Al AA1050 4X.

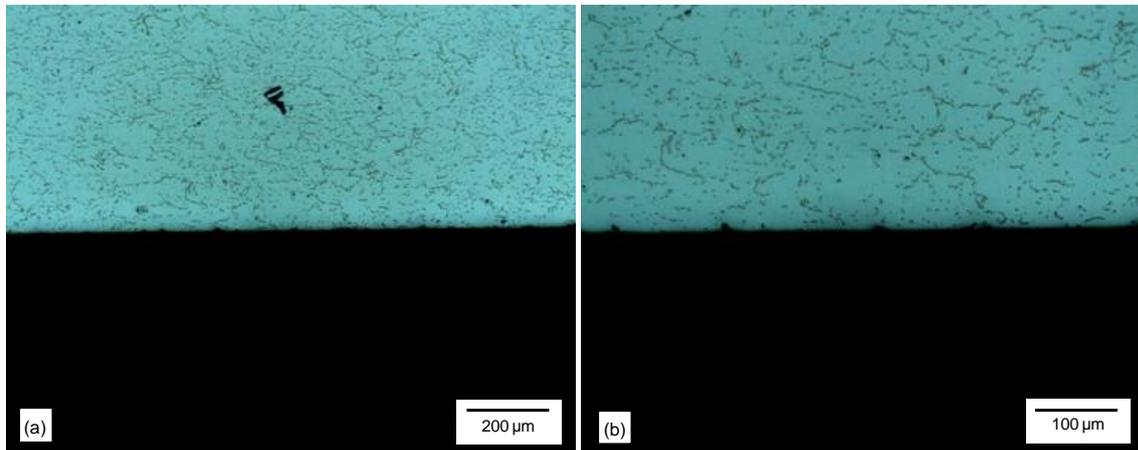


Figura 5.17 - Microscopia óptica da seção transversal após ensaio de imersão. Al AA1050 8X.

Pela análise das microscopias, podemos concluir que não houve a presença de corrosão intergranular em nenhuma das amostras analisadas. Para uma liga AA1050 não era esperado a ocorrência de corrosão intergranular. Para que o fenômeno ocorra, é necessário ter a precipitação contínua de intermetálicos de modo que a corrosão intergranular possa propagar. A liga AA1050 tem uma quantidade pequena de impurezas e precipitados, diferente de ligas endurecidas por precipitação. Os poucos casos reportados de corrosão intergranular em ligas da série 1XXX tiveram associados quantidades elevadas de intermetálicos de Fe com temperatura elevada e um meio específico [3]. O ECAP, em análise de MO, nestas

condições, não alterou este comportamento, mesmo com as alterações significativas de tamanho de grão e distribuição de precipitados.

As linhas marrons observadas nas microscopias são resultantes da reação da sílica coloidal com o alumínio durante o polimento. Estas linhas estão presentes em toda superfície da amostra e não iniciam nos pites presentes na borda da amostra, não sendo indicativas de corrosão intergranular.

5.3.2 Ensaio de polarização potenciodinâmica

A Tabela 5.3 resume os valores obtidos para E_{pite} , E_{corr} e E_{oc} no ensaio de polarização potenciodinâmica. Todos os valores de E_{pite} foram obtidos na mesma densidade de corrente ($100\mu\text{ A/cm}^2$).

Tabela 5.3 - Parâmetros eletroquímicos (E_{pite} , E_{corr} e E_{oc}) obtidos no ensaio de polarização potenciodinâmica em solução contendo 0,1M de Na_2SO_4 e 300 ppm de NaCl.

Réplica	0X			1X			4X			8X		
	E_{oc} (mV)	E_{corr} (mV)	E_{pite} (mV)	E_{oc} (mV)	E_{corr} (mV)	E_{pite} (mV)	E_{oc} (mV)	E_{corr} (mV)	E_{pite} (mV)	E_{oc} (mV)	E_{corr} (mV)	E_{pite} (mV)
1	-559	-652,7	-20,2	-612	-680,6	-122	-592	-665,8	81,65	-568	-658,9	33
2	-563	-642	-237	-528	-602,3	-31	-574	-646,1	-66	-591	-672,3	8
3	-651	-717	110	-578	-621,1	244	-570	-647,7	11	-590	-658,9	40
4	-586	-652,7	153	-468	-476,5	112	-606	-665,8	115	-571	-636,1	255
5	-569	-635,7	27	-401	-406,7	398	-543	-530,1	59	-565	-650,5	340,4
6	-635	-711,7	-130	-515	-546,6	362	-557	-578,5	132	-586	-658,9	274
Média	-593,8	-668,6	-16,2	-517,0	-555,6	160,5	-573,7	-622,3	55,4	-578,5	-655,9	158,4
Desvio padrão	$\pm 39,5$	$\pm 36,0$	$\pm 147,1$	$\pm 75,8$	$\pm 100,6$	$\pm 211,1$	$\pm 22,9$	$\pm 55,5$	$\pm 73,3$	$\pm 11,8$	$\pm 12,0$	$\pm 147,1$

A Figura 5.18 mostra as curvas obtidas no ensaio de polarização potenciodinâmica. As curvas apresentadas são as representativas das médias obtidas das 06 réplicas executadas.

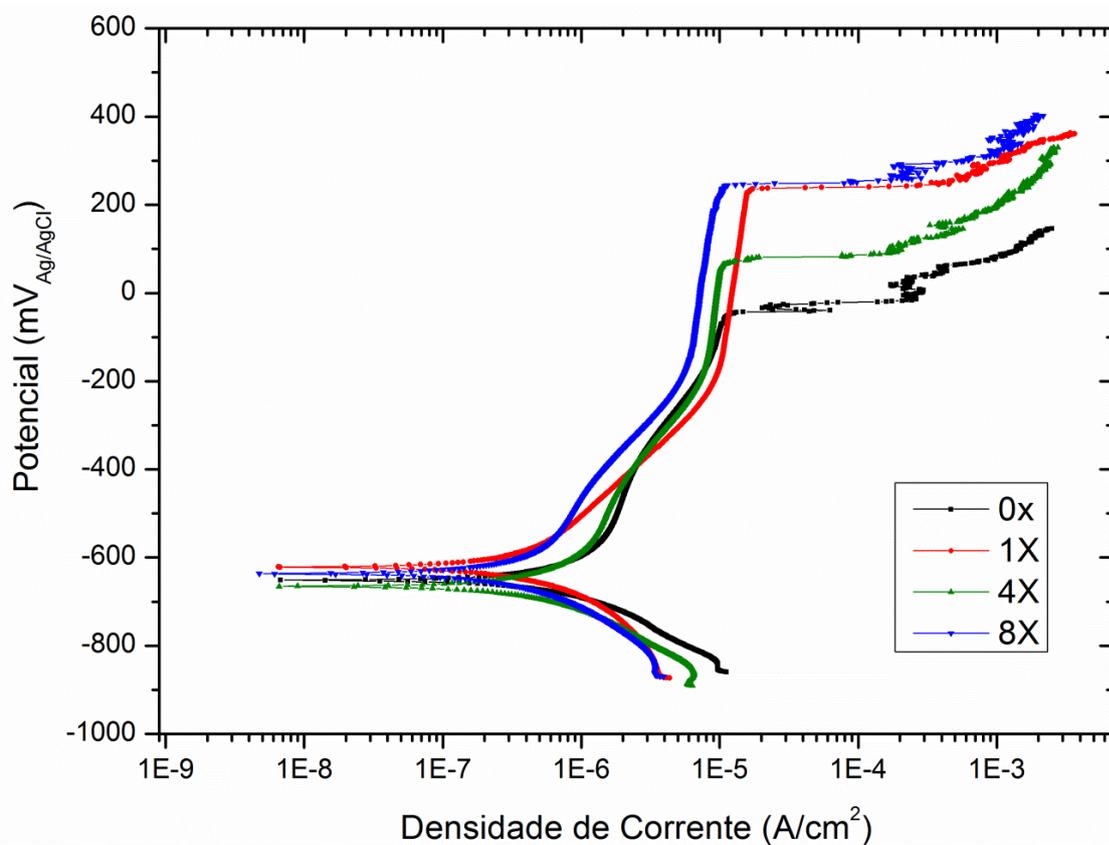


Figura 5.18 - Curvas de polarização obtidas no ensaio de polarização potenciodinâmica para o material AA1050 processado por ECAP.

Analisando as médias dos dados e as curvas obtidas, podemos observar um aumento nos valores de E_{oc} e E_{pite} para os materiais processados por ECAP em relação ao não processado (0X). Porém, não foi observado um aumento sequencial por passe conforme artigos e publicações sobre o tema para esta liga e meio [31,32,33]. De acordo com a Figura 5.18 temos que os valores de E_{pite} apresentam a sequência $8X \geq 1X > 4X > 0X$.

Entrando nos resultados do FRD, a primeira análise realizada é por *variability chart*. Este gráfico mostra de uma maneira visual e simples os dados separados em grupos do FRD e permite fazer comparações ou enxergar padrões e tendências. A Figura 5.19 mostra o *variability* para o E_{pite} .

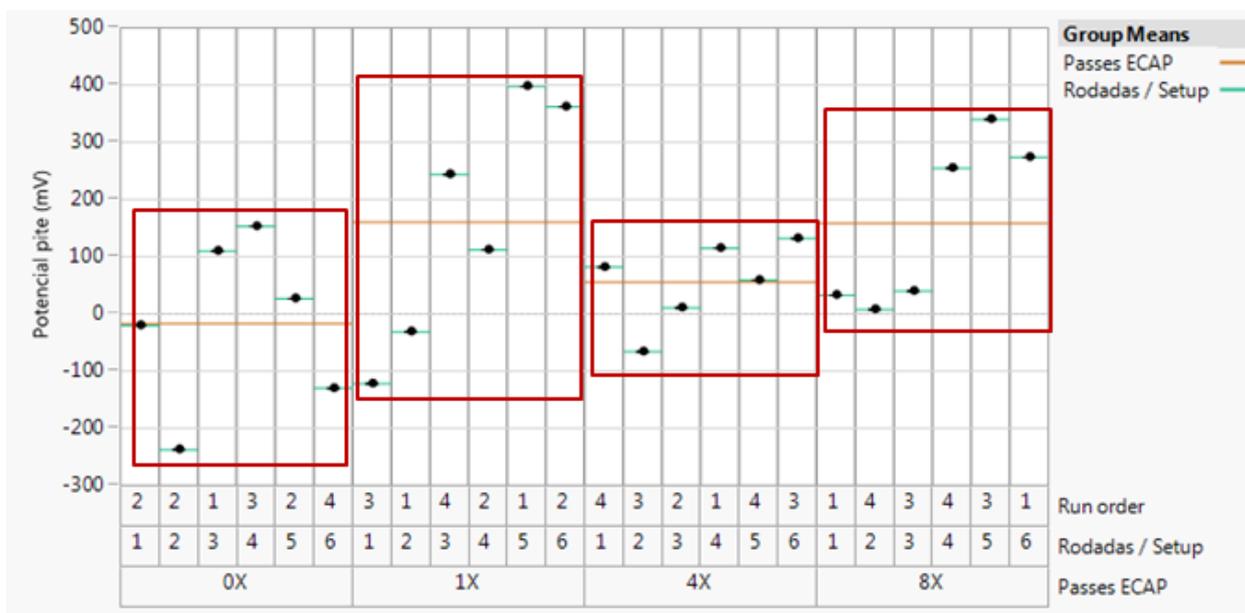


Figura 5.19 - *Variability chart* para o potencial de pite mostrando a diferença entre passes.

Deste primeiro *variability*, colocando passes ECAP como nível base, podemos tirar as seguintes conclusões:

- As médias do E_{pite} foram maiores para o material processado no ECAP, porém o aumento não foi sequencial por passe de ECAP (conforme análise anterior);
- A variação obtida dentro de cada passe foi relativamente grande;
- A variação dos valores de E_{pite} foi menor no 4X e maior no 1X.

Um segundo *variability* pode ser obtido colocando *run order* como nível base. A Figura 5.20 mostra o resultado desta análise.

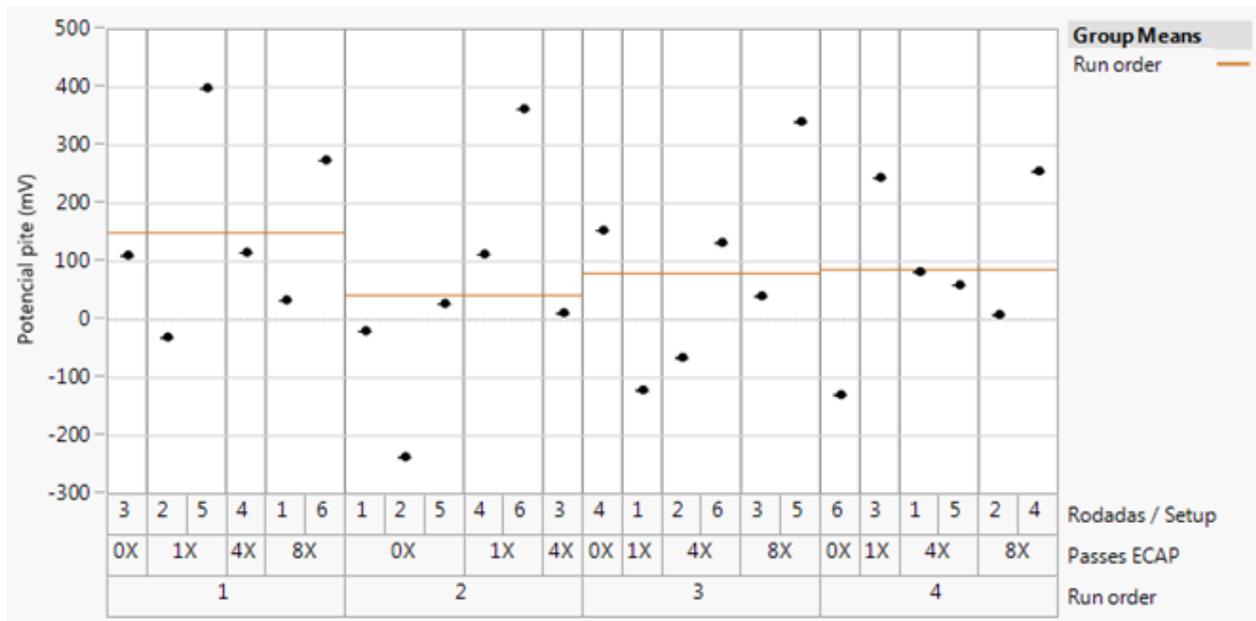


Figura 5.20 - Variability mostrando o efeito do run order no potencial de pite.

A ideia desta análise é buscar por algum efeito sistemático de degradação da solução quanto mais amostras são rodadas em uma única solução. Neste caso, nenhum efeito foi observado, pois as médias de cada run order foram próximas e com distribuição aleatória.

Por último, podemos alterar rodada / setup para o nível base para comparar os resultados de cada bloco. Neste caso obtemos o variability da Figura 5.21

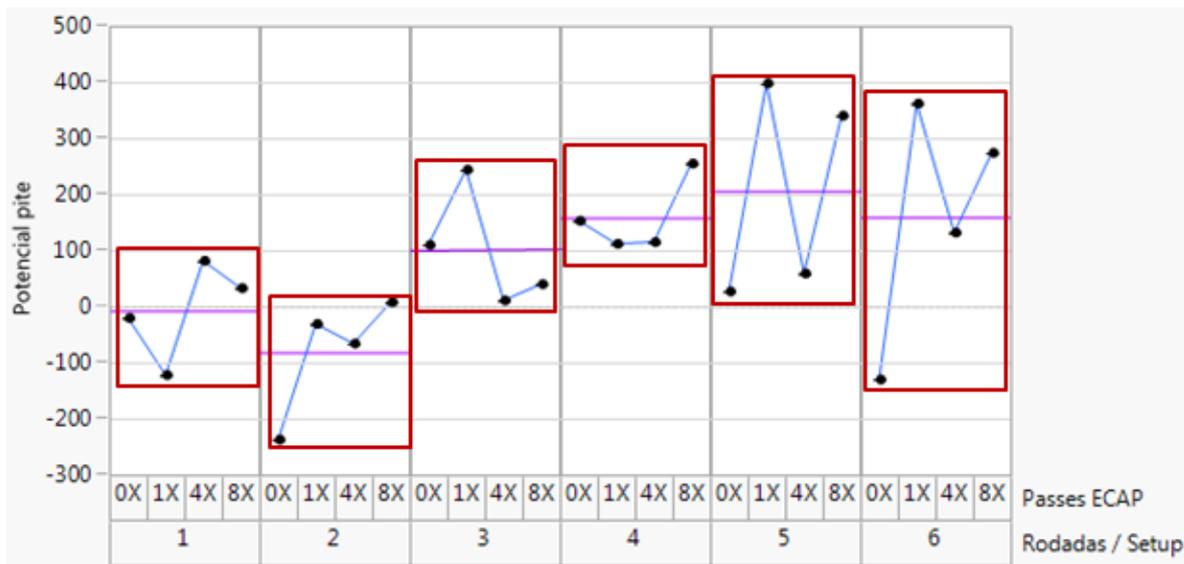


Figura 5.21 - Variability mostrando o efeito da rodada / setup no potencial de pite.

Deste *variability* podemos tirar duas conclusões:

- Parece haver um efeito sistemático nos resultados. A média de cada bloco parece aumentar com cada rodada;
- A média parece estabilizar nas rodadas 05 e 06, porém a variação foi maior. Também parece ter um efeito sistemático dentro do bloco 05 e 06. O comportamento entre passes foi o mesmo (do 0X para 8X os valores aumentam, diminuem e voltam a subir). Vale lembrar que as rodadas 05 e 06 foram realizadas com um novo lote de solução.

Baseado nestas análises foi gerado um gráfico de *bivariate fit*, onde os dados do potencial de pite foram colocados na sequência em que foram rodados. Isto foi realizado para cada passe de ECAP. O gráfico obtido é mostrado na Figura 5.22.

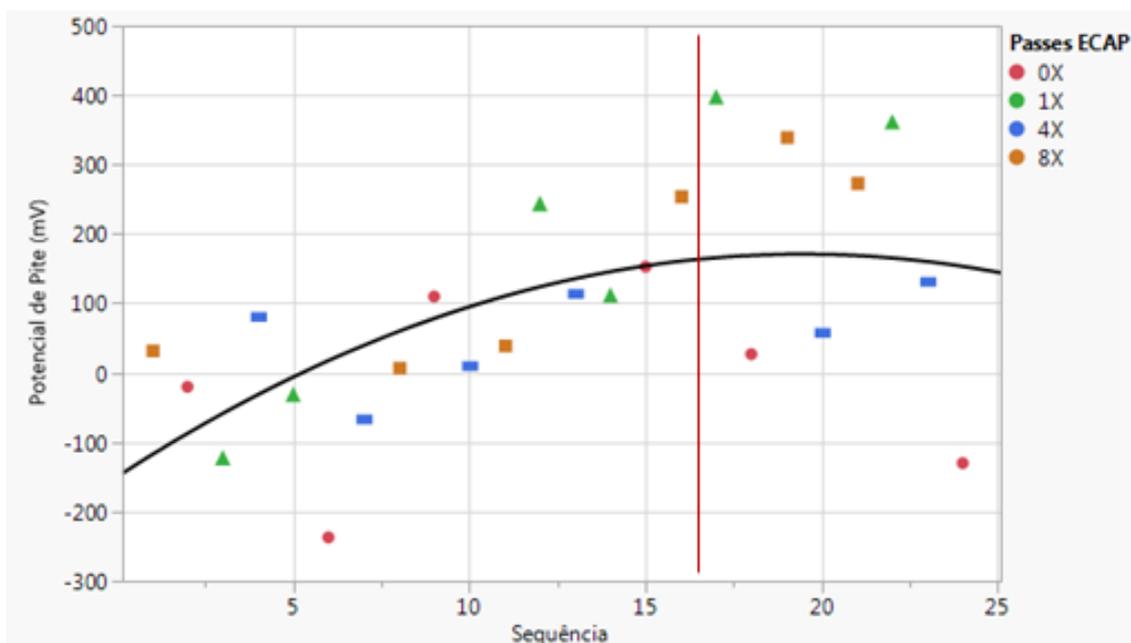
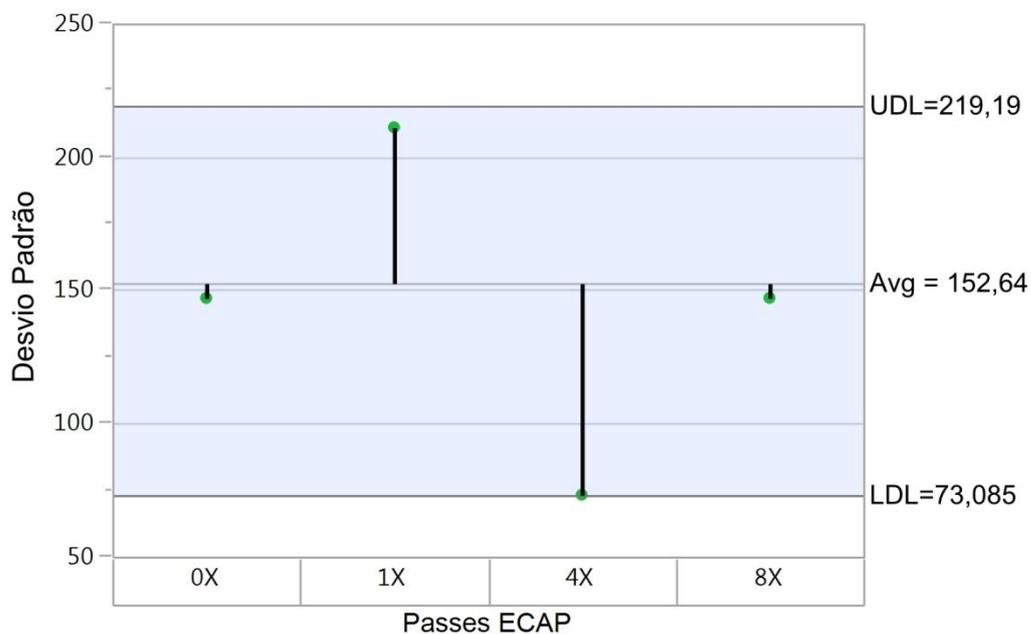


Figura 5.22 - *Bivariate fit* sequencial dos dados do potencial de pite por passe de ECAP.

Podemos ver de forma mais clara que existe uma tendência de aumento dos valores do potencial de pite até o quarto setup (16 ensaios). A partir do quinto setup os valores já se tornam mais aleatórios.

Em seguida, uma análise estatística foi realizada para comparar as médias obtidas. A primeira análise realizada foi a de *heterogeneity of variance test*. Para poder fazer comparações de médias, primeiro precisamos garantir que as variâncias de cada passe do ECAP são estatisticamente equivalentes. Isto é feito comparando o desvio padrão geral com o desvio padrão de cada passe. A Figura 5.23 mostra o resultado do teste.



$\alpha = 0,1$

Figura 5.23 - *Heterogeneity of variance test* para os valores de potencial de pite.

De acordo com o teste, vemos que todos os desvios padrões estão dentro dos limites inferiores e superiores, indicando equivalência estatística.

Em seguida, as médias de cada passe de ECAP foram comparadas utilizando ferramentas de ANOVA e ANOM. As Figuras 5.24 e 5.25 mostram os resultados de cada análise respectivamente.

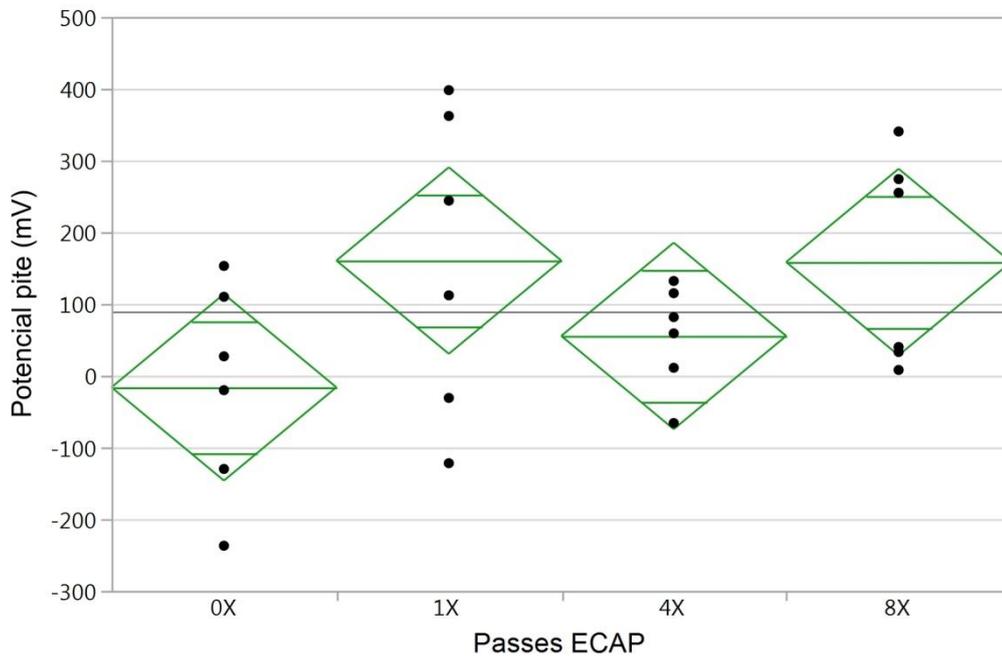
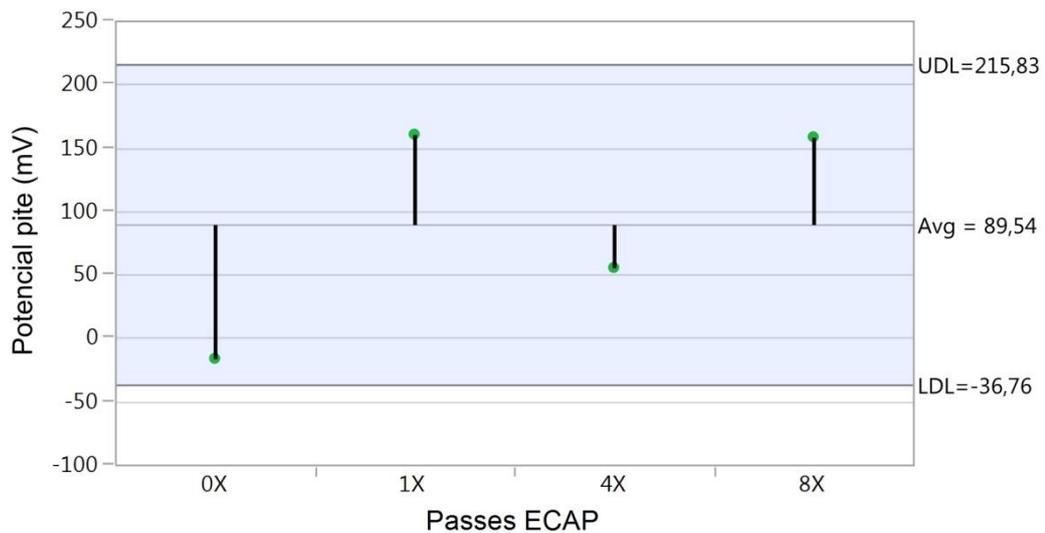


Figura 5.24 - Análise de ANOVA para os dados do potencial de pite.

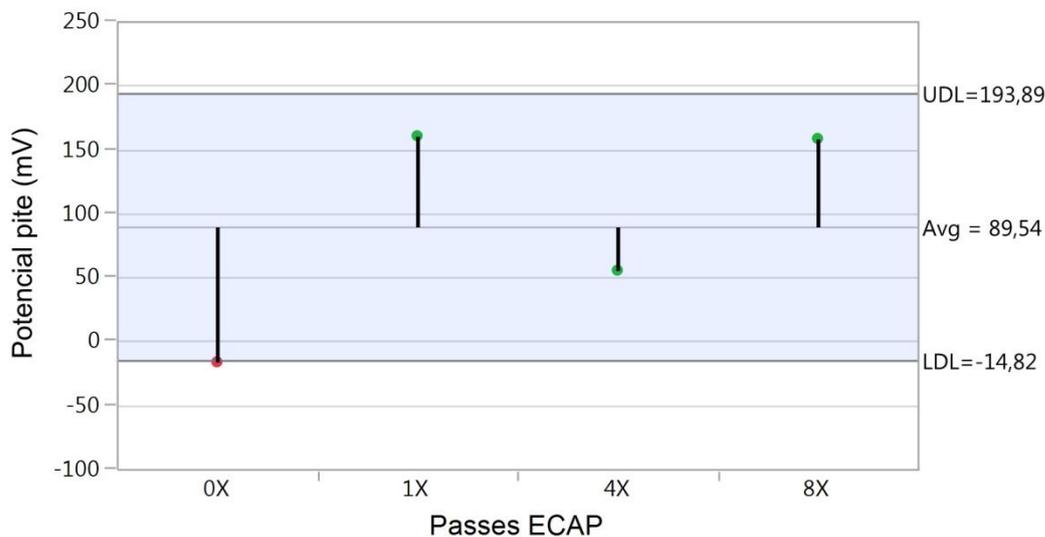


$\alpha = 0,1$

Figura 5.25 - Análise de ANOM para os dados do potencial de pite ($\alpha = 0,1$).

A partir das análises acima, chegamos à conclusão que estatisticamente não podemos afirmar que houve uma melhoria na resistência à corrosão para os materiais processados pelo ECAP. Na análise de ANOVA, os intervalos de confiança das médias por passe se sobrepõem. Já no caso da análise por ANOM, os valores da média por passe todos estão dentro dos limites inferiores e superiores, indicando que os materiais estatisticamente são iguais.

Todas estas análises foram realizadas considerando $\alpha = 0,1$ (10%). O α ou erro do tipo I é necessário para executar um teste de hipótese. É o risco que se está disposto a correr ao rejeitar a hipótese nula (H_0 : Efeito do processamento não muda a resistência à corrosão do material). Cometer um erro do tipo I significa chegar a um resultado que tem significância estatística quando na verdade aconteceu por acaso. O erro também é conhecido como falso positivo [46]. Alterando os valores de α para 0,21 (21%), temos o resultado da Figura 5.26.



$\alpha = 0,21$

Figura 5.26 - Análise de ANOM para os dados do potencial de pite ($\alpha = 0,21$).

Para essa análise, como os limites inferiores e superiores são calculados a partir do α , a diferença entre ambos os limites é menor. Isto nos leva a um resultado onde a média do material 0X fica fora dos limites calculados. Neste caso, podemos afirmar que o material 0X apresenta média estatisticamente diferente dos materiais processados por ECAP (1X, 4X 8X). Para este α , é possível rejeitar a hipótese nula de que o processamento no ECAP não muda a resistência à corrosão. Já entre os materiais processados por ECAP, continuamos com médias estatisticamente iguais. Porém, como α foi aumentado para 0,21, qualquer tentativa de reproduzir este experimento, resultará em uma probabilidade de 0,21 (21%) de se falhar em rejeitar a hipótese nula.

Conforme análise detalhada, uma variação muito grande foi observada entre as réplicas de cada passe de ECAP para os valores do E_{pite} . Muitos passes apresentaram mais de 300 mV de variação, chegando a 520 mV no 1X. Quando comparamos estes valores com o aumento médio entre os passes 0X e 8X, que foi de 174 mV, vemos que a variação é bem maior. Os estudos publicados sobre o tema analisados nesta dissertação reportaram melhoria devido a DPS baseada em valores de 50 mV a 300 mV [31,32,33]. De acordo com os resultados obtidos, não havendo informações como número de réplicas, média e desvio padrão, não podemos afirmar que os processos de DPS melhoram a resistência à corrosão por pite. Nenhuma dos artigos reportou média ou desvios e apenas 01 citou que pelo menos 03 curvas foram realizadas [32]. Isto mostra a importância de ter um planejamento experimental bem executado e uma análise estatística dos dados antes de chegar a conclusões.

As variações encontradas neste estudo podem ter diversas explicações entre elas:

- A quantidade de ruídos não controlados presentes no método de execução do ensaio de polarização potenciodinâmica e preparação das amostras como lixamento, concentração da solução e posicionamento do corpo de prova na célula eletroquímica;
- Variação inerente da matéria prima. A distribuição de precipitados nas amostras é bem aleatória, principalmente na 0X e 1X. Cada passe de lixa dado no corpo de prova como preparo para um novo ensaio pode revelar uma microestrutura completamente diferente da anterior;
- Matéria prima inicial. Muitos dos autores dos artigos fundiram o material no próprio laboratório com a composição química desejada e usinaram os corpos de prova para o processo de deformação plástica severa. No caso deste estudo, o material foi fornecido pela CBA e processado por twin roll caster. Em seguida o material foi laminado para chegar na espessura necessária do corpo de prova para processamento na matriz do ECAP. Todo este processamento pode ter quebrado grande parte dos precipitados iniciais, diminuindo a efetividade do ECAP para este

fim. Desta maneira, a resistência à corrosão do material 0X deste estudo pode ser superior quando comparada com o mesmo material produzido em condições laboratoriais devido ao tamanho dos precipitados em cada condição.

5.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS) após ensaio de polarização potenciodinâmica

A última rodada de ensaio de polarização potenciodinâmica foi realizada para posterior análise em MEV e EDS com o objetivo de avaliar a morfologia dos pites e caracterizar os locais de nucleação. As Figuras 5.27 a 5.30 mostram os resultados da análise em MEV. Já as análises de EDS são apresentadas na Tabela 5.4.

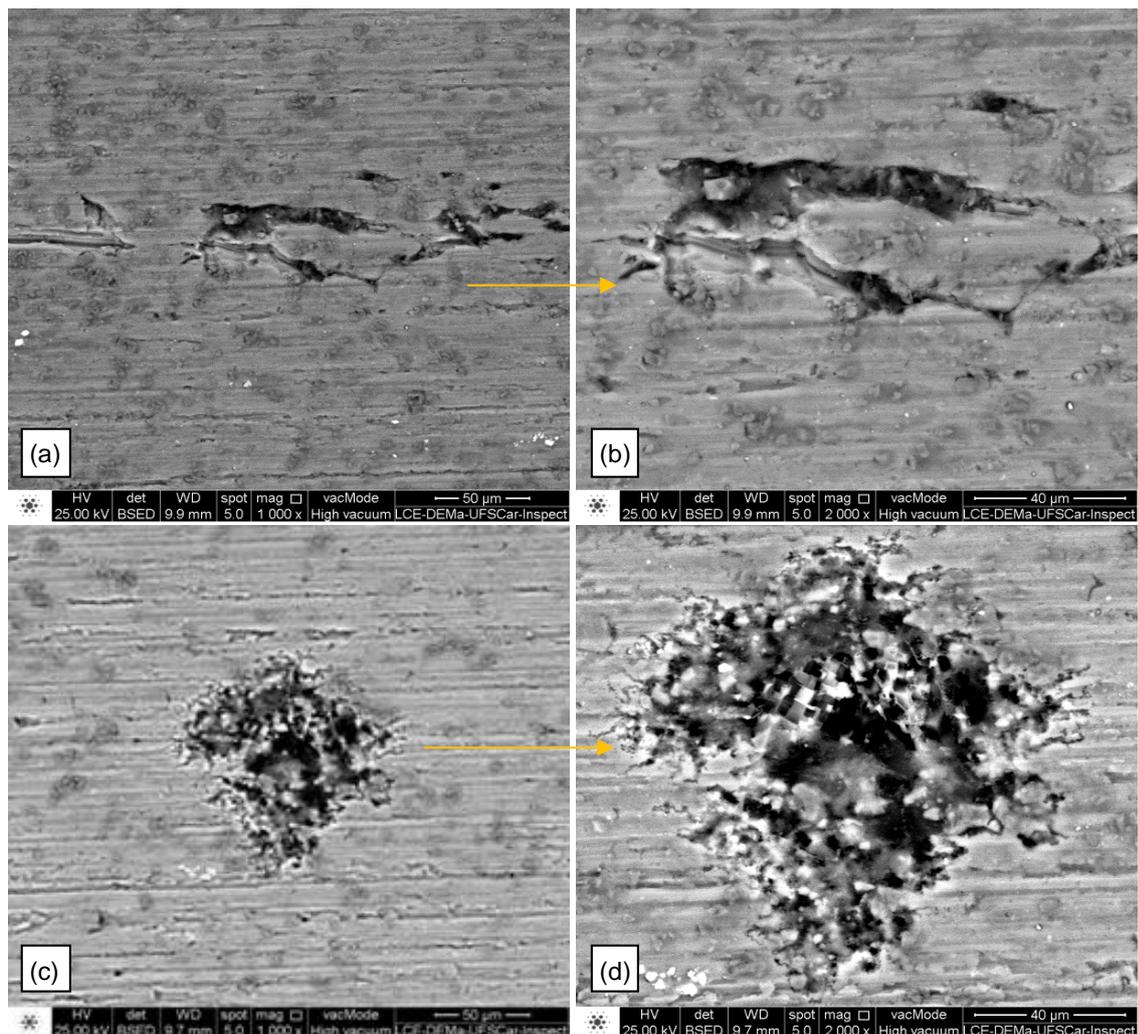


Figura 5.27 - Análise em MEV dos pites formados nas amostras ECAP 0X.

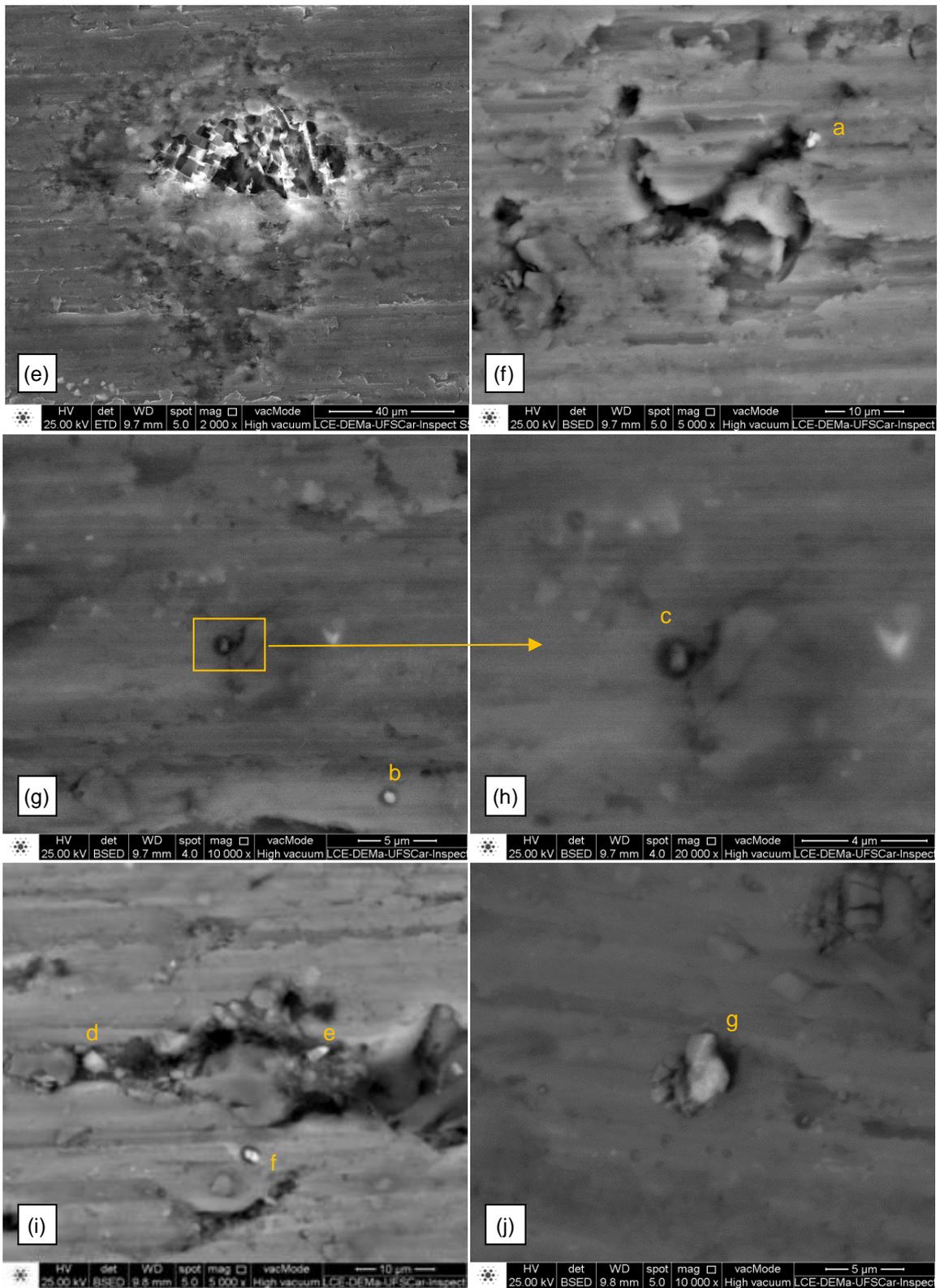


Figura 5.27 (continuação) - Análise em MEV dos pites formados nas amostras ECAP 0X.

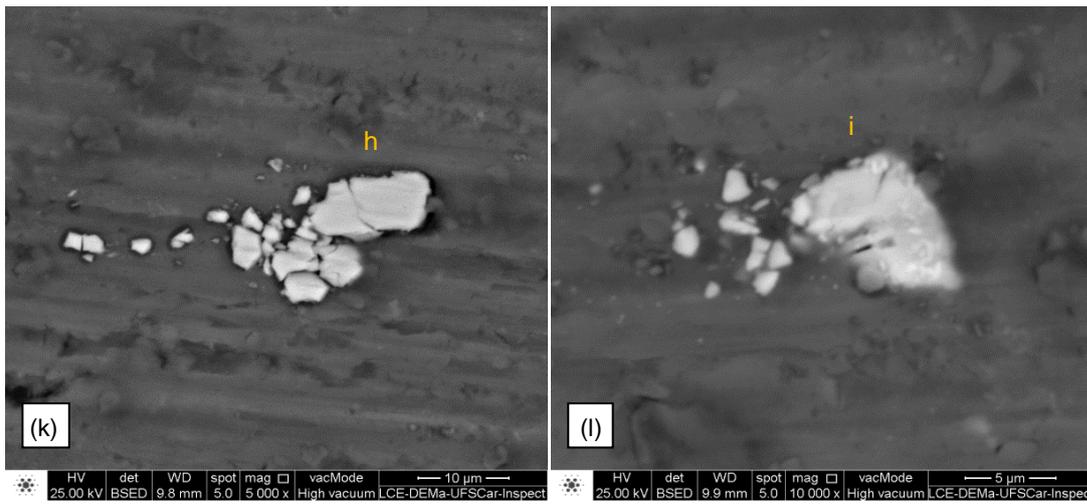


Figura 5.27 (continuação) - Análise em MEV dos pites formados nas amostras ECAP 0X.

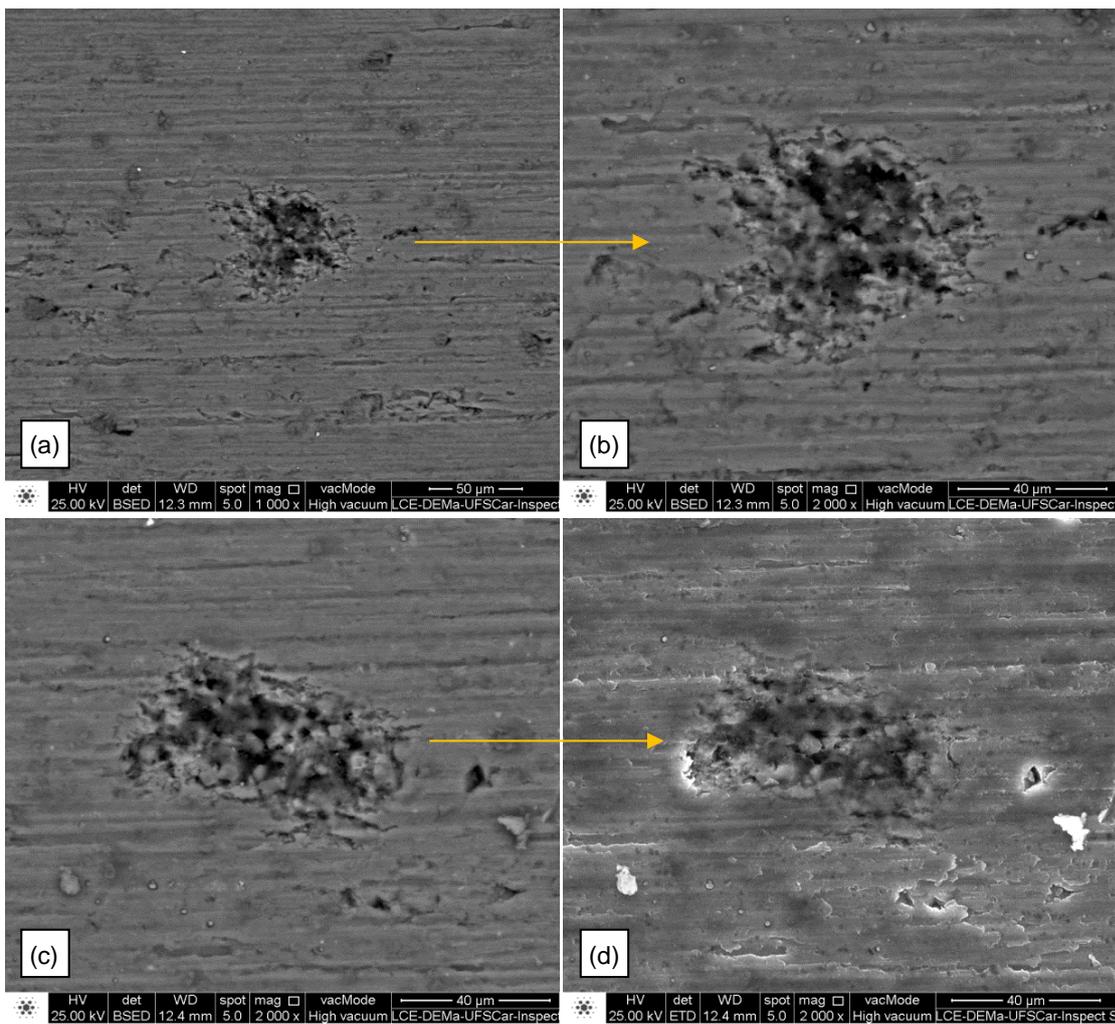


Figura 5.28 - Análise em MEV dos pites formados nas amostras ECAP 1X.

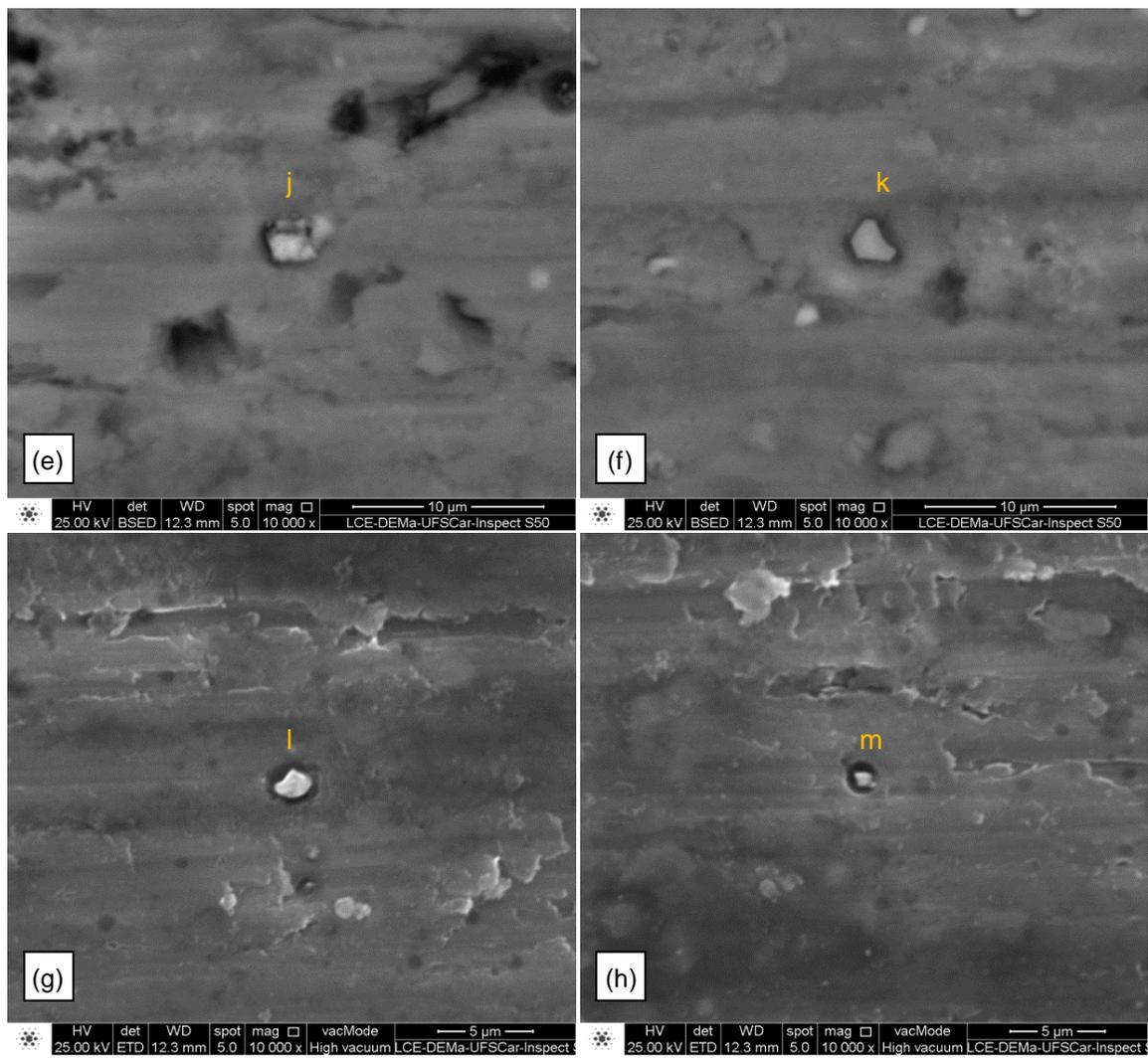


Figura 5.28 (continuação) - Análise em MEV dos pites formados nas amostras ECAP 1X.

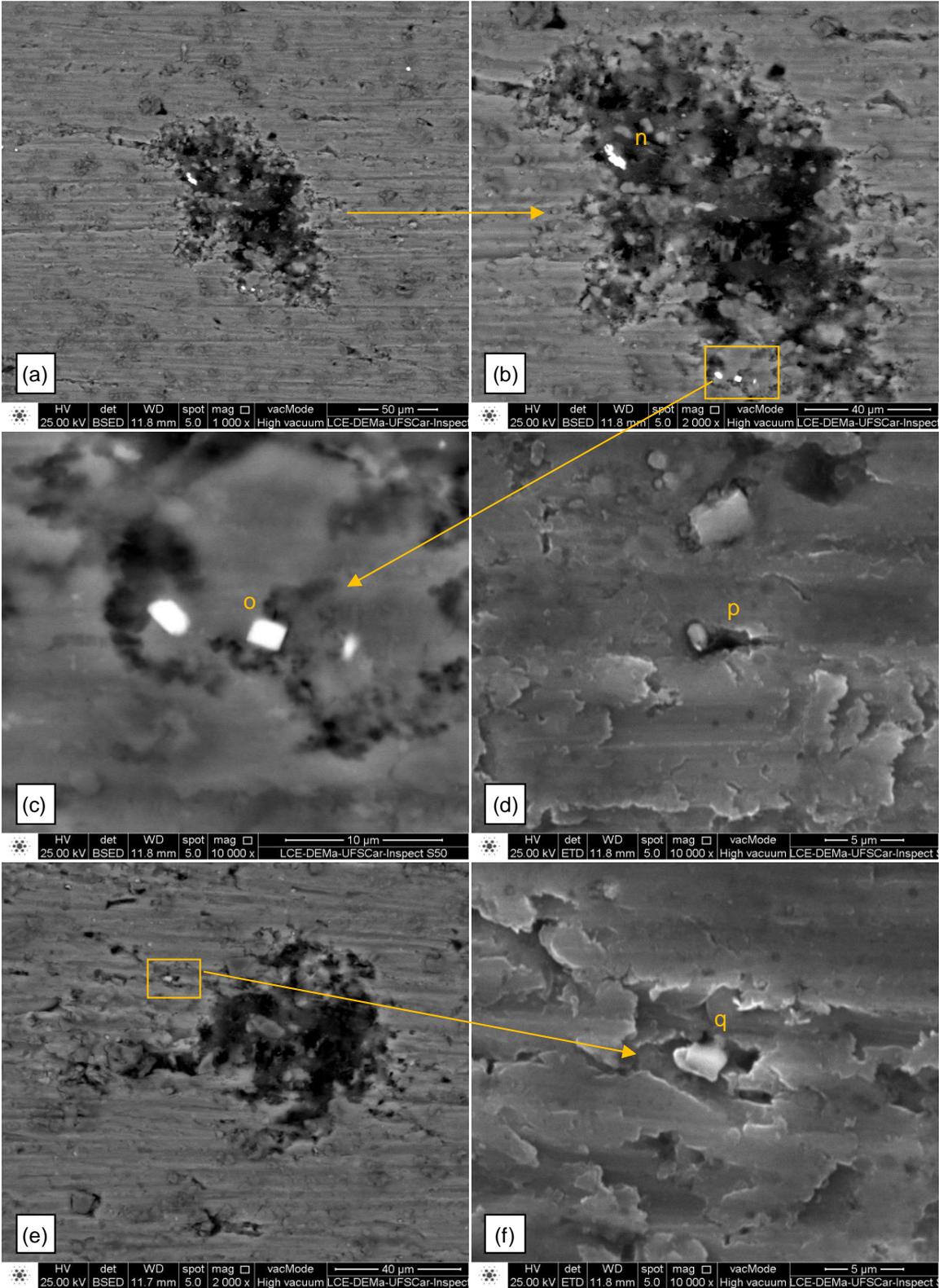


Figura 5.29 - Análise em MEV dos pites formados nas amostras ECAP 4X.

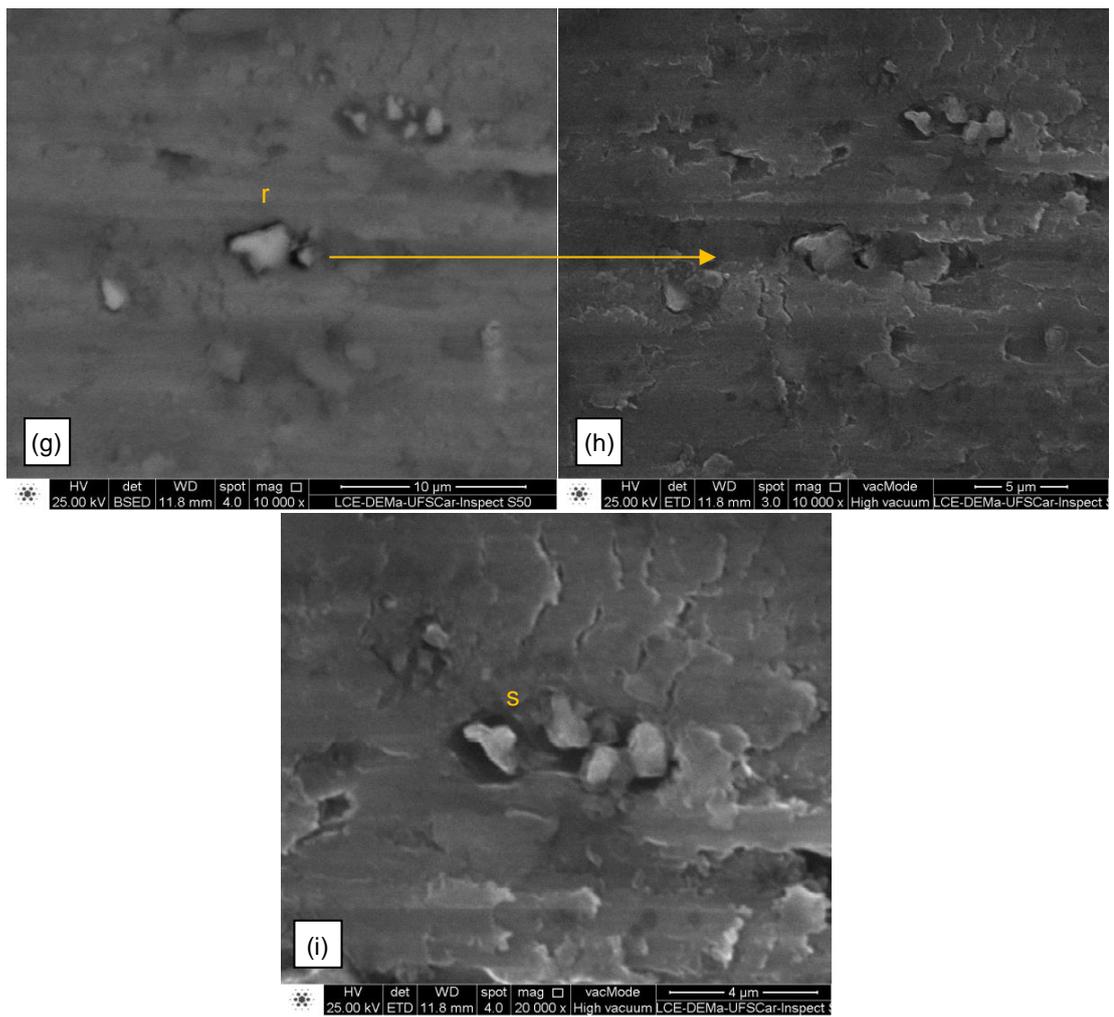


Figura 5.29 (continuação) - Análise em MEV dos pites formados nas amostras ECAP 4X.

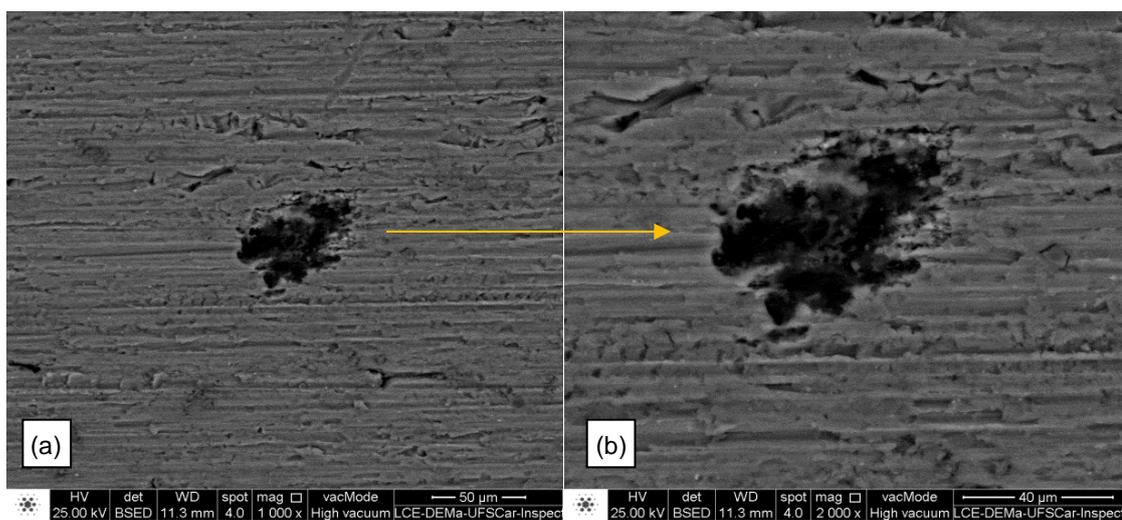


Figura 5.30 - Análise em MEV dos pites formados nas amostras ECAP 8X.

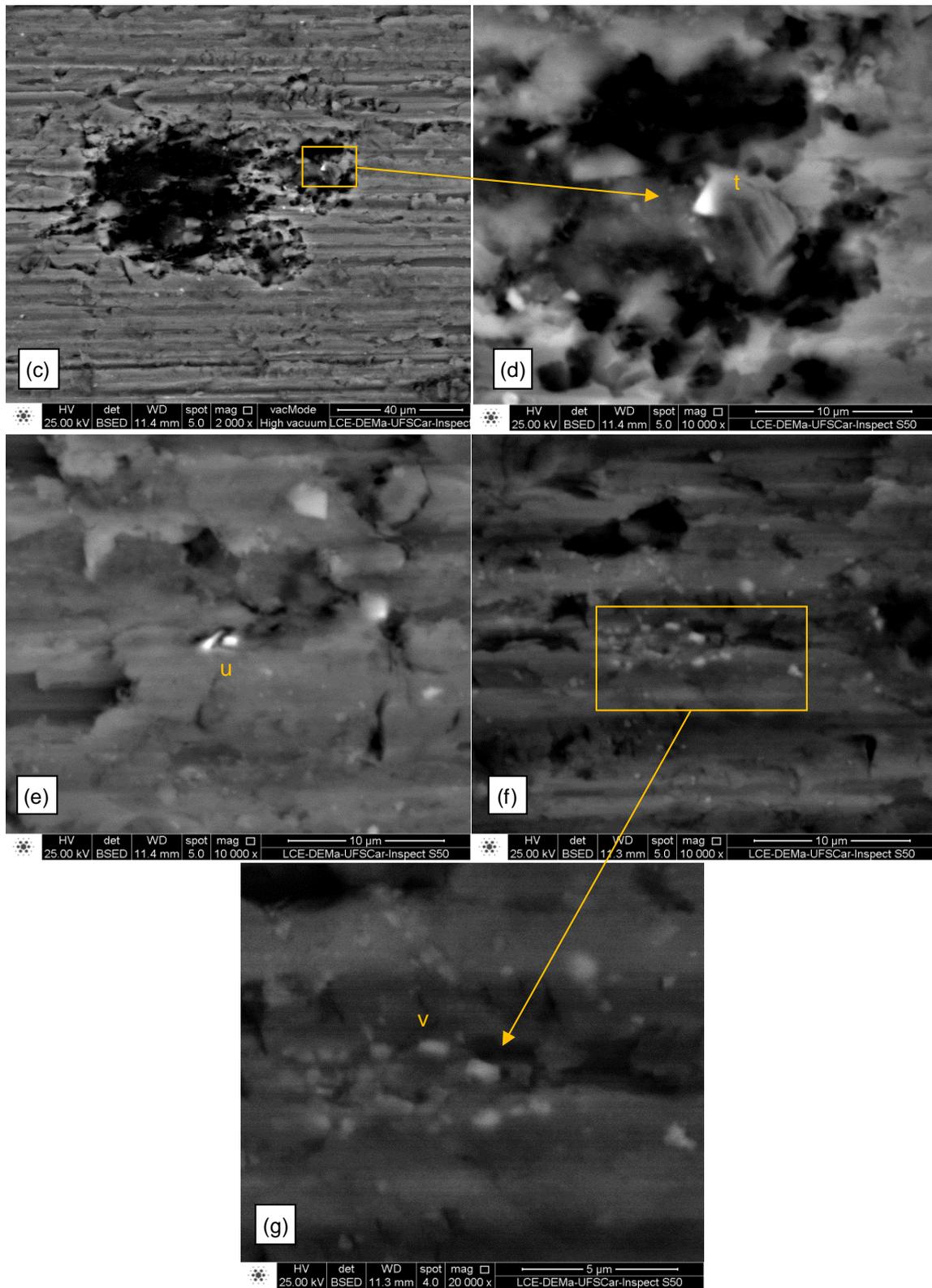


Figura 5.30 (continuação) - Análise em MEV dos pites formados nas amostras ECAP 8X.

Tabela 5.4 - Análise de EDS dos precipitados destacados nas Figuras 5.27 a 5.30.

Passe	Ponto	Composição (% em peso)														
		Al	O	Fe	Si	Cu	Ti	Ca	Mg	C	K	Mn	Zr	Ce	Cr	Nb
0X	a	63,95	16,96	5,43	1,75	-	11,91	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0X	b	92,32	2,40	5,28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0X	c	81,99	13,96	4,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0X	d	65,41	28,77	-	0,35	-	1,71	2,46	1,30	-	-	-	-	-	-	-
0X	e	37,96	26,51	4,37	3,25	-	0,76	-	-	26,76	0,39	-	-	-	-	-
0X	f	81,69	3,63	8,43	2,89	-	-	-	-	3,36	-	-	-	-	-	-
0X	g	49,08	24,95	16,79	5,85	-	1,33	-	-	-	0,67	1,33	-	-	-	-
0X	h	14,62	1,41	67,35	15,26	-	-	-	-	-	-	1,35	-	-	-	-
0X	i	8,37	28,92	0,32	-	-	19,52	1,15	-	-	-	2,43	39,29	-	-	-
1X	j	76,94	14,75	-	-	-	-	3,74	-	-	-	-	-	4,57	-	-
1X	k	79,65	8,63	-	-	-	11,72	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1X	l	83,23	5,98	-	2,95	-	7,83	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1X	m	88,17	3,87	4,96	3,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4X	n	55,60	6,28	36,59	0,49	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,04	-
4X	o	45,77	17,99	-	-	-	11,76	1,25	-	-	-	2,04	21,19	-	-	-
4X	p	75,65	4,46	11,37	4,95	-	-	-	-	-	-	3,57	-	-	-	-
4X	q	73,91	23,75	-	-	-	0,70	1,64	-	-	-	-	-	-	-	-
4X	r	65,25	19,81	13,70	1,24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4X	s	85,26	6,49	6,97	1,28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8X	t	26,28	33,46	0,55	-	-	31,81	-	-	6,56	-	-	-	-	-	1,34
8X	u	71,05	10,95	-	-	-	4,41	0,82	-	-	-	-	12,77	-	-	-
8X	v	88,91	4,15	4,74	2,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Avaliando as figuras obtidas por MEV e as análises de EDS, podemos chegar as seguintes conclusões:

- Quase todos os pites avaliados foram iniciados próximos de precipitados. Nos pites com níveis de corrosão mais avançados, como os das Figuras 5.27(d) e 5.28(b), não foi possível observar o local de iniciação. Muito provavelmente devido ao pite estar profundo e volumoso, os subprodutos de corrosão impossibilitaram a visualização dos precipitados;
- Nos pites onde o processo corrosivo está no início, como os das Figuras 5.28(f) e 5.29(d), podemos ver o mecanismo atuante mais claramente. Nas análises por elétrons retroespalhados, podemos ver o início da corrosão ao redor dos precipitados na forma de manchas pretas. Esta corrosão avança com a dissolução da matriz de Al devido à célula galvânica formada localmente, chegando à morfologia obtida nas Figuras 5.27(d) e 5.28(b);

- No material 0X foi possível observar uma maior quantidade de pites disperso pela amostra. Os pites também eram maiores em relação aos observados nas amostras processadas por ECAP. Muitos eram alongados, possivelmente acompanhando o sentido de lixamento do material. Estas marcas de lixa podem ter atuado como concentradoras de tensão e locais de estagnação de solução, contribuindo para o início e propagação da corrosão;
- Foi possível observar claramente a quebra dos precipitados de Fe e Si pelo processo ECAP, como mostra as Figuras 5.29(i) e 5.30(g). Isto pode ser um dos fatores de melhoria na resistência à corrosão destes materiais, pois a relação de área anódica x catódica entre matriz de Al e precipitado é alterada;
- As análises de EDS mostram que quase todos os precipitados eram compostos de Al, Si, Fe e Ti. O Si e Fe são impurezas comuns e inerentes a este material, e por serem catódicas em relação ao Al, geram um célula galvânica local. Porém, foram observados diversos outros elementos não esperados como Mn, Mg, Cr, Ca, Zr, entre outros. Estes elementos não foram observados na análise de composição química, provavelmente por estarem em pequenas quantidades. Suas fontes devem estar ligadas a contaminações presentes durante o processo produtivo do Al. Possivelmente a dispersão destes elementos ao longo do material pode ser um dos fatores para explicar a variação do E_{pite} observada entre passes de ECAP;
- Na amostra 0X também foi possível observar uma contaminação de Fe, conforme Figura 5.27(k). Este Fe não estava na forma de precipitado devido à composição química (% em peso) observada.

6 CONCLUSÕES

1. O processo de ECAP mostrou um aumento na resistência mecânicas do alumínio, como era esperado. Com o aumento do número de passes de ECAP foram observados aumentos nos valores de dureza, limite de escoamento e limite de resistência (respectivamente 29%, 56% e 49% após 08 passes), acompanhados de uma redução da capacidade de deformação uniforme, típica dos materiais processados por DPS.
2. Por passe de ECAP observou-se um refino de grão no MO. Análise de MEV mostrou uma quebra e dispersão dos precipitados, homogeneizando sua distribuição ao longo do material.
3. Não houve presença de corrosão intergranular em nenhuma das amostras avaliadas, em análise de MO, nas condições ensaiadas.
4. A resistência à corrosão por pite, para este estudo em específico, mostrou uma melhoria através dos valores médios de E_{pite} obtidos no ensaio de polarização potenciodinâmica para o material processado por ECAP em comparação ao material não processado. O aumento não foi sequencial por passe de ECAP, como os artigos e publicações a respeito indicavam. Porém, analisando estatisticamente os dados e suas variações, não podemos afirmar que o ECAP melhora a resistência à corrosão do material devido a grande variação dos dados obtidos para cada passe.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Caracterizar o material AA1050 como recebido, após laminação e após tratamento térmico para avaliar mudanças no tamanho de grão e nos precipitados. Realizar estudos de corrosão em cada uma das três condições.
2. Realizar estudo do tamanho e profundidade dos pites no ensaio de corrosão intergranular em MEV.
3. Efetuar o mesmo estudo para ligas de alumínio conhecidas por sofrerem corrosão intergranular para avaliar o efeito do ECAP na resistência à corrosão.
4. Realizar o estudo via polarização potenciodinâmica em ligas e alumínio endurecidas por precipitação para avaliar o efeito do ECAP e quebra de precipitados na resistência à corrosão.
5. Conduzir um experimento planejado em relação à polarização potenciodinâmica com uma liga AA1050 e possíveis outras utilizando as ferramentas e metodologia 6 Sigma para entender melhor as fontes de variação e ruídos presentes no ensaio, possibilitando maior robustez em futuras análises no departamento.
6. Realizar estudos de corrosão sob tensão em materiais processados por ECAP, por se tratar de outro fenômeno associado a contorno de grão.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ABAL. **Vantagens do Alumínio**. Disponível em: <<http://abal.org.br/aluminio/vantagens-do-aluminio/>>. Acesso em: 19 set. 2017.
- [2] TOTTEN, G. E.; MACKENZIE, D. S. **Handbook of Aluminum: Physical Metallurgy and Process**. v. 1. New York: Marcel Dekker, 2003. pp. 1-33.
- [3] VARGEL, C. **Corrosion of Aluminum**. Amsterdam: Elsevier, 2004. pp. 1-144.
- [4] VERITAS, D. N. **Metallic Materials: Physical, mechanical, and corrosion properties**. New York: Marcel Dekker, 2003. pp. 571-603.
- [5] ASM Metals Handbook. **Properties and Selection Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials**. v. 2. ASM International Handbook Committee, 2004.
- [6] MONDOLFO, L. F. **Aluminum alloys: Structure and Properties**. USA: Butterworths, 1976. pp. 3-210.
- [7] KISSELL, R. **Aluminum stands tall as a structural metal – Part 1**. Disponível em: <<http://www.thefabricator.com/article/aluminumwelding/aluminum-stands-tall-as-a-structural-metal-part-1>>. Acesso em: 08 mar. 2016.
- [8] GOMES, M.; FILHO, E. **Propriedades e Usos de Metais Não-Ferrosos**. ABM. São Paulo, 1987.
- [9] DAVIS, J. R. **Alloying: Understanding the Basics**. ASM International, 2001. pp. 351-416.
- [10] MatWeb: Material Property Data. Disponível em: <<http://www.matweb.com/search/datasheetText.aspx?bassnum=MA1050>>. Acesso em: 20 ago. 2017.
- [11] MatWeb: Material Property Data. Disponível em: <<http://www.matweb.com/search/datasheetText.aspx?bassnum=MA1050H18>>. Acesso em: 20 ago. 2017.
- [12] VERLINDEN, B. **Severe Plastic Deformation of Metals**. Metalurgija – Journal of Metallurgy. v. 11, n. 203, pp. 165-182, 2005.

- [13] VALIEV, R. Z. **Paradoxes of Severe Plastic Deformation**. Advanced Engineering Materials. v. 5, n. 5, pp. 296-300, 2003.
- [14] PETRYK, H.; STUPKIEWICZ, S. **A quantitative model of grain refinement and strain hardening during severe plastic deformation**. Materials Science and Engineering A. n. 444, pp. 214-219, 2007.
- [15] BOWEN, J. R.; PRANGNELL, P. B.; HUMPHREYS, F. J. **Microstructural evolution during formation of ultrafine grain structures by severe deformation**. Materials Science and Technology. v. 16, pp. 1246-1250, 2000.
- [16] ESTRIN, Y.; VINOGRADOV, A. **Extreme Grain Refinement by Severe Plastic Deformation: A Wealth of Challenging Science**. Acta Materialia. v.61, pp. 782-817, 2013.
- [17] AZUSHIMA, A. *et al.* **Severe Plastic Deformation (SPD) Processes for Metals**. CIRP Annals - Manufacturing Technology. v. 57, pp. 716-735, 2008.
- [18] VALIEV, R. Z.; LANGDON, T. G. **Principles of Equal-Channel Angular Pressing as a tool of grain refinement**. Progress in Materials Science. v.51, pp. 881-981, 2006.
- [19] LANGDON, T. **Twenty Five Years of Ultrafine-Grained Materials: Achieving Exceptional Properties Through Grain Refinement**. Acta Materialia. v. 61, pp. 7035-7059, 2013.
- [20] NAKASHIMA, K. *et al.* **Development of a Multi-Pass Facility for Equal Channel Angular Pressing to High Total Strains**. Materials Science and Engineering A. v. 281, n. 1-2, pp. 82-87, 2000.
- [21] VEGA, M. C. V. **Estudo da Influência da Deformação por Cisalhamento – Extrusão em Canal Angular e Laminação Assimétrica – nas Propriedades Mecânicas do Alumínio AA1050** . 2014. 130 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Centro de Ciências e Tecnologia para a Sustentabilidade, Universidade Federal de São Carlos (Campus Sorocaba), Sorocaba, 2014.

- [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, n. 8, pp. 1989-1997, 1999.
- [23] PRADOS, E.F.; SORDI, V.L.; FERRANTE, M. **Precipitation Effects on the Work-Hardening Behavior of ECAP-Deformed Al-4%Cu Alloy.** Materials Science Forum, v. 667-669, pp. 885-890, 2011.
- [24] SPRINGER, P. **Simulação Computacional, Projeto, Construção e Análise do Desempenho de uma Matriz para Extrusão em Canal Angular Dedicada ao Processamento de Chapas.** 2012. 94 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2012.
- [25] DAVIS, J. R. **Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys.** ASM International, 1999. pp. 1-24.
- [26] SUKIMAN, N. L. *et al.* **Durability and Corrosion of Aluminium and Its Alloys: Overview, Property Space, Techniques and Developments - New Trends in Fabrication and Applications.** Available from: <https://www.intechopen.com/books/aluminium-alloys-new-trends-in-fabrication-and-applications/durability-and-corrosion-of-aluminium-and-its-alloys-overview-property-space-techniques-and-developm>, 2012.
- [27] CHEN, L. *et al.* **A comparative Electro Dissolution and Localized Corrosion Study of 2024 Al in Halide media.** Electrochimica Acta, v. 44, pp.2751-2764, 1999.
- [28] BUSQUIM, T. **Avaliação da Resistência à Corrosão da Liga 2024-T351 Soldada por FSW – Friction Stir Welding.** 2007. 80 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2007.
- [29] SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. **Pitting Corrosion of Aluminum.** Corrosion Science, v. 41, pp. 1743-1767, 1991.

- [30] MINODA, T.; YOSHIDA, H. **Effect of Grain Boundary Characteristics on Intergranular Corrosion Resistance of 6061 Aluminum Alloy Extrusion**. Metallurgical and Materials Transaction A. v. 33, issue 9, pp. 2891-2898, 2002.
- [31] DAN, S. *et al.* **Corrosion Behavior of Ultra-Fine Grained Industrial Pure Al fabricated by ECAP**. Transaction of Nonferrous Metals Society of China. v. 19, n. 5, pp. 1065-1070, 2009.
- [32] CHUNG, M. *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, n. 2, pp. 282-291, 2004.
- [33] SON, I. *et al.* **Pitting Corrosion Resistance of Ultrafine-Grained Aluminum Processed by Severe Plastic Deformation**. Materials Transaction. v. 47, n. 4, pp. 1163-1169, 2006.
- [34] NAKANO, H. *et al.* **Stress-Corrosion Cracking Property of Aluminum-Magnesium Alloy Processed by Equal-Channel Angular Pressing**. International Journal of Corrosion. v. 2012, pp. 1-8, 2012.
- [35] 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, n. 11, pp. 1015-1023, 2013.
- [36] NAKANO, H. *et al.* **Effects of High-Pressure Torsion on the Pitting Corrosion Resistance of Aluminum-Iron Alloys**. Materials Transaction. v. 54, n. 9, pp. 1642-1649, 2013.
- [37] WEI, W.; WEI, K. X.; DU, Q.B. **Corrosion and Tensile Behaviors of Ultra-Fine Grained Al-Mn Alloy Produced by Accumulative Roll Bonding**. Materials Science and Engineering A. v. 454-455, pp. 536-541, 2007.
- [38] JIANG, J. *et al.* **Improving Corrosion Resistance of Al-11mass%Si Alloy Through a Large Number of ECAP Passes**. Materials and Corrosion. v. 62, n. 9, pp. 848-852, 2011.

- [39] CHUNG, M. *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, n. 2, pp. 282-291, 2004.
- [40] SHERIF, E. *et al.* **Corrosion Passivation in Natural Seawater of Aluminum Alloy 1050 Processed by Equal-Channel Angular Press.** International Journal of Electrochemical Science. v. 7, pp. 2846-2859, 2012.
- [41] AKIYAMA, E. *et al.* **Effects of Severe Plastic Deformation on the Corrosion Behavior of Aluminum Alloys.** Journal of Solid State Electrochemistry. v. 13, n. 2, pp. 277-282, 2009.
- [42] ASTM International. **ASTM G110-92 - Standard Practice for Evaluating Intergranular Corrosion Resistance of Heat Treatable Aluminum Alloys by Immersion in Sodium Chloride Hydrogen Peroxide Solution.** USA, 2015.
- [43] BERGERUD, W. **Displaying Factor Relationships in Experiments.** The American Statistician. v. 50, n. 3, pp. 228-233, 1996.
- [44] SANDERS, G.; COLEMAN, J. **Recognition and Importance of Restrictions on Randomization in Industrial Experimentation.** Quality Engineering. v. 15, n. 4, pp. 533-543, 2003.
- [45] BOX, G.; HUNTER, J.; HUNTER W. **Statistics for Experimenters: Design, innovation and discovery.** Second edition. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005. pp. 1-168.
- [46] MONTGOMERY, D. **Design and Analysis of Experiments.** Eighth edition. New Jersey: John Wiley & Sons, 2013. pp. 1-177.
- [47] WHEELER, D. **Range Based Analysis of Mean.** Knoxville: SPC Press, 2003. pp. 1-88.
- [48] Lee, W.; Pyun, S.-I. **Effects of sulphate ion additives on the pitting corrosion of pure aluminium in 0.01 M NaCl solution.** Electrochim. Acta, v. 45, n. 12, pp. 1901–1910, 2000.
- [49] MENDES, A. A. *et al.* **Severe Plastic Deformation by Equal-channel Angular Pressing: Product Quality and Operational Details.** Materials Research , v. 14, n. 3, pp. 335-339, 2011.

- [50] BALASUBRAMANIAN, N.; LANGDON, T. **An analysis of superplastic flow after processing by ECAP**. *Materials Science and Engineering: A*, v. 410-411, pp. 476-479, 2005.