

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**Análise da Influência de Parâmetros Estruturais da
Solidificação de Metais e Ligas na Resistência à
Corrosão**

**Autor : Wislei Riuper Ramos Osório
Orientador: Prof. Dr. Amauri Garcia**

07/04

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS**

**Análise da Influência de Parâmetros Estruturais da
Solidificação de Metais e Ligas na Resistência à
Corrosão**

Autor : Wislei Riuper Ramos Osório

Orientador: Prof. Dr. Amauri Garcia

Curso: Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Tese de doutorado apresentada à Comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2004
S.P. - Brasil

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS**

TESE DE DOUTORADO

**Análise da Influência de Parâmetros Estruturais da
Solidificação de Metais e Ligas na Resistência à
Corrosão**

Autor : Wislei Riuper Ramos Osório

Orientador: Prof. Dr. Amauri Garcia

**Prof. Dr. Amauri Garcia, Presidente
Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Mecânica**

**Prof. Dr. Carlos de Moura Neto
Instituto Tecnológico da Aeronáutica - ITA**

**Prof^a. Dr^a. Célia Marina A. Freire
Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Mecânica**

**Prof^a. Dr^a. Maria Clara F. Ierardi
Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Mecânica**

**Prof^a. Dr^a. Margarita Ballester Cardona
Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia Mecânica**

Campinas, 12 de Fevereiro de 2004

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Os5a Osório, Wislei Riuper Ramos
Análise da influência dos parâmetros estruturais da
solidificação de metais e ligas na resistência à corrosão /
Wislei Riuper Ramos Osório.--Campinas, SP: [s.n.],
2004.

Orientador: Amauri Garcia
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Solidificação. 2. Microestrutura. 3. Corrosão. 4.
Ligas de alumínio-zinco. 5. Espectroscopia de
impedância. I. Garcia, Amauri. II. Universidade
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia
Mecânica. III. Título.

Dedicatória :

Dedico este trabalho aos meus pais,

Adão Roberto Osório e Cleusa Ramos Osório,

à minha esposa,

Ana Carolina de Andrade Osório,

aos meus filhos,

Caio Wian,

Ana Júlia, e

João Victor

aos meus avós,

Geraldino e Leonor,

e aos meus irmãos,

Welden Ramon e Daniela.

Agradecimentos

A **DEUS**, por tudo que se passa, passou e está por vir.

Ao Prof. Dr. **Amauri Garcia**, por toda amizade, atenção, dedicação, exemplo de humanismo e profissionalismo.

À Prof. Dra. **Célia Marina A. Freire**, pela atenção, discussão técnica, simpatia, exemplo de amizade e profissionalismo, além de ceder espaço para desenvolvimento experimental em seu laboratório.

À **UNICAMP**, ao **Conselho Nacional de Apoio à Pesquisa - CNPq**, ao **Fundo de Apoio de Ensino e Pesquisa – FAEP** à **Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP**, pelo apoio financeiro e suporte técnico, destinados aos projetos de pesquisa realizados sob coordenação do Prof. Dr. **Amauri Garcia** e viagens ao exterior para participação em congressos internacionais

Aos meus familiares pelo incentivo, paciência e compreensão em todos momentos.

A todos aqueles fazem parte de nosso grupo de pesquisa: Dr. **Cláudio A. Siqueira** pelas grandiosas provas de amizade e humanismo, além de apoio técnico, ao amigo Dr. **Noé Cheung**, pela amizade e discussões dentro e fora do âmbito científico, ao amigo Dr. **Carlos Alexandre dos Santos** e MC **José Eduardo Spinelli** e ao Prof. **José Luís Mantovani** também pelas amizades e discussões dentro e fora do âmbito acadêmico e científico, à amiga Prof. Dra. **Maria Clara F. Ierardi** pelas discussões, apoios burocráticos institucionais e materiais técnicos cedidos, à amiga **Maria Aparecida Pinto**, pela amizade e esforço técnico e aos outros amigos do grupo de pesquisa sem distinção que de modo direto e espontâneo ou de modo indireto auxiliaram-me na elaboração desta tese: **Manoel Diniz Peres**, **José Eduardo Spinelli**, **Ivaldo Leão**, **Alexandre Pitol**, **Marco Olívio Sotelo** dentre outros.

Aos amigos **Geraldo, José Luís, Rita B. Jacon, Claudinete, Sérgio, Gilmar, Emílio e Jeferson** – técnicos do DEMA, Laboratório de Metalografia e Caracterização do Departamento de Matérias -DEMA, Departamento de Fabricação - DEF e da segurança da Faculdade de Engenharia Mecânica - FEM. A **professores e funcionários** do DEMA e CPG/FEM e a todos os amigos que contribuíram com idéias, solidariedade e amizade durante convívio diário.

...Continuamos ainda incipientes,

No que diz respeito à busca da Sabedoria,

Mas, devemos continuar insistentes

Para que não nos tornarmos insipientes...

WISLEI RIUPER RAMOS OSÓRIO

Sumário

CAPÍTULO 1	1
1 Introdução	1
1.1 – Considerações Iniciais.	1
1.2 – Objetivos do Trabalho.	5
CAPÍTULO 2	7
2 Estruturas de Solidificação	7
2.1 – Formação da Macroestrutura.	8
2.2 - Formação da Microestrutura	14
2.3 - Estrutura Celular	21
2.4 - Estrutura Dendrítica.	23
2.5 - Solidificação sob condições de equilíbrio	26
2.6 - Solidificação fora de equilíbrio	28
CAPÍTULO 3	47
3 O fenômeno da Corrosão	47
3.1 - Os testes de corrosão	48
3.2 - Ensaio Eletroquímicos	50
3.2.1 - Ensaio de Polarização	51

3.2.2 - Curvas de Polarização Experimentais.	54
3.2.3 - Técnica de Impedância Eletroquímica.	57
3.2.4 - Representação Gráfica da Impedância Eletroquímica	58
3.3 - Tipos de Corrosão	61
3.3.1 - Corrosão uniforme	61
3.3.2 - Corrosão por pites	61
3.3.3 - Corrosão galvânica	62
3.3.4 - Corrosão intergranular	63
3.4 - Técnicas de melhorias da resistência à corrosão	64
3.5 - Influência da morfologia e das fases da microestrutura na resistência à corrosão	65
3.6 - Técnicas de Galvanização	76
3.6.1 - Camadas de revestimento por galvanização a quente	79
3.6.2 - Ordem cronológica de formação das fases intermetálicas do revestimento no processo de galvanização por imersão à quente	82
3.6.3 - Cinética de reação das fases do sistema Fe-Zn	85
CAPÍTULO 4	88
4 MATERIAIS E MÉTODOS	88
4.1 - Obtenção de Morfologias de Solidificação para Metais Puros	88
4.1.1 - Morfologia Equiaxial Grosseira e Refinada	89
4.1.2 - Morfologia Colunar Grosseira e Refinada	93
4.2 - Obtenção de Morfologias Estruturais de Solidificação para Ligas	97
4.2.1 - Morfologia de Transição Colunar-Equiaxial (TCE)	97
4.2.2 - Morfologia Puramente Colunar	100
4.3 - Análise da solidificação das ligas em estudo	101
4.3.1 - Solidificação em equilíbrio de Ligas Zn-Al Hipoeutéticas	101
4.3.2 - Solidificação fora de equilíbrio de Ligas Zn-Al Hipoeutéticas	106
4.3.3 - Solidificação fora de equilíbrio de Ligas Zn-Al Hipereutéticas	107
4.4 - Morfologias das Amostras de Chapas Galvanizadas	109
4.5 - Realização dos Ensaios de Corrosão (EIE e Polarização)	110

CAPÍTULO 5	112
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	112
5.1 - Macroestrutura de Metais Puros	112
5.2 - Resultados dos Ensaios de Corrosão	117
5.2.1 - Metais Puros	117
5.2.2 - Amostras de Galvanização	127
5.2.3 - Ligas Metálicas	133
5.2.4 - Transição Colunar-Equiaxial (TCE) para Ligas do Sistema Al-Cu	133
5.2.5 - Transição Colunar-Equiaxial (TCE) para Ligas do Sistema Zn-Al	142
5.3 - Microestruturas de Ligas Zn-Al	154
5.4 - Resultados dos ensaios de corrosão para Ligas	154
5.4.1 - Liga ZA4	157
5.4.2 - Liga ZA12	159
5.4.3 - Liga ZA25	160
CAPÍTULO 6	168
CONCLUSÕES E PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.	168
6.1 – Conclusões.	168
6.1.1 – Metais Puros	168
6.1.1.1 – Influência da Formação Morfológica Estrutural	168
6.1.1.2 – Influência do Tamanho de Grão	169
6.1.1.3 – Influência da Morfologia na Secção Transversal e Longitudinal	169
6.1.1.4 – Influência do Tamanho de Grão em Chapas Galvanizadas	170
6.1.2 – Ligas	171
6.1.2.1 – Transição Colunar-Equiaxial (TCE) e Resistência à Corrosão	171
6.1.2.2 – Influência Microestrutural na Resistência à Corrosão	172
6.2 – Propostas para Trabalho Futuros	175
Referências Bibliográficas.	176

Resumo

OSÓRIO, Wislei Riuper Ramos, *Análise da Influência de Parâmetros Estruturais da Solidificação de Metais e Ligas na Resistência à Corrosão*, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2004 (Tese de Doutorado).

Diferentes e variadas estruturas morfológicas podem ser obtidas devido a uma ampla gama de condições operacionais e várias formas de crescimento que possam existir durante solidificação de metais. Sabe-se que as propriedades mecânicas dependem das estruturas de solidificação. Particularmente, a literatura apresenta correlações entre limite de escoamento e tamanho de grão, tal como a equação de Hall-Petch, ou limite de resistência à tração e espaçamentos dendríticos secundários. De um modo geral, o comportamento corrosivo tem apresentado forte dependência da formação morfológica e da composição química. Este estudo está dividido em duas linhas de análise: metais puros e ligas binárias. Em primeira análise, o objetivo deste estudo é investigar (a) a influência das estruturas colunares e equiaxiais e seu tamanho de grão sobre a resistência à corrosão de amostras de Alumínio e Zinco puros; (b) a influência das secções longitudinal (estrutura colunar) e transversal (estrutura pseudo-equiaxial) de uma mesma amostra sobre resistência à corrosão do Al e Zn puros; (c) a influência das morfologias estruturais e dos tamanhos de grãos de chapas de aço galvanizado por imersão à quente na resistência à corrosão. Na segunda linha de análise, o objetivo é investigar: (d) a influência da formação macroestrutural apresentando uma estrutura de solidificação com transição colunar-equiaxial de ligas Al-Cu e Zn-Al sobre resistência à corrosão e (e) os efeitos dos parâmetros microestruturais, tais como o espaçamento dendrítico secundário e a distribuição de soluto na liga na resistência à corrosão de ligas hipoeutéticas e hipereutéticas do sistema Zn-Al. Para obtenção das estruturas colunares e equiaxiais utiliza-se de um sistema de solidificação vertical ascendente refrigerado à água e sistema de molde de maciço em aço-carbono. O comportamento corrosivo é avaliado por intermédio das técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica e extrapolação de Tafel realizados em solução 3%NaCl em temperatura ambiente. Conclui-se que tanto as estruturas equiaxiais quanto os tamanhos de grãos apresentam influência na tendência de aumento da resistência à corrosão. Conclui-se também que a distribuição de soluto na liga e o comportamento ou anódico ou catódico de ligas com fases ricas em Al e ligas ricas em Zn podem contribuir de modo favorável ou deletério para a tendência de melhoria da resistência à corrosão, dependendo do grau de refino microestrutural da liga.

Palavras Chave

Solidificação, Macroestrutura, Microestrutura, Estrutura Dendrítica, Resistência à Corrosão e Ligas de Zinco – Alumínio.

Abstract

OSÓRIO, Wislei Riuper Ramos, *Analysis of the Influence of Solidification Structural Parameters upon the Corrosion Resistance of Metals and Alloys*, Campinas: Faculty of Mechanical Engineering, State University of Campinas, Brazil, 2004 (Doctoral Thesis).

Several different structural morphologies may develop due to a wide range of the operational conditions and various growth forms that may exist during solidification of metals. It is well known that mechanical properties depend on solidification structures. Particularly, the literature presents relationships between materials yield strength and grain size, such as the Hall-Petch's equation, or ultimate tensile strength and secondary dendrite spacings. In general, the corrosion behavior has been shown to depend strongly on the structural morphology and chemical composition. This study is divided in two lines of analysis: pure metals and binary alloys. In a first analysis, the aim of this study is to investigate: (a) the influence of the columnar and equiaxed structures and their grain size upon the corrosion resistance of pure aluminum and zinc samples and (b) the influence of the longitudinal (columnar structure) and transversal (pseudo-equiaxed structure) sections of the same sample upon the corrosion resistance of pure Al and Zn castings and (c) the influence of the structural morphologies and grain size of hot dip galvanizing steel sheets on the corrosion resistance. In the second analysis line, the aim is to investigate : (d) the influence of macrostructural formation presenting columnar-equiaxed transition of Al-Cu and Zn-Al alloys upon the corrosion resistance and (e) the effects of microstructural parameters, such as the secondary dendrite arm spacings and solute distribution on the corrosion resistance of hypoeutectic and hypereutectic Zn-Al alloys. In order to obtain the columnar and equiaxed structures both a vertical upward solidification apparatus and a permanent steel mould casting assembly are used. The corrosion behavior is analyzed by both the electrochemical impedance spectroscopy technique and Tafel extrapolation method conducted in a 3% NaCl solution at room temperature. It is found that both equiaxed structures and coarse grains might have a tendency to increase the corrosion resistance. It is also found that the solute distribution and the anodic/cathodic behavior of the Al-rich and Zn-rich phases might contribute favorably or deleteriously on the corrosion resistance tendency depending on the microstructural refinement of the alloy.

Key words: Solidification, Macrostructure, Microstructure, Dendrite Arm Spacings, Corrosion Resistance and Zn-Al Alloys.

Lista de Figuras

Capítulo 2

- 2.1 Ilustração esquemática das estruturas macroscópicas de um lingote fundido com transição colunar-equiaxial 9
- 2.2 Representação esquemática do crescimento de grãos na zona coquilhada e surgimento da zona colunar. [Garcia, 2001] 10
- 2.3 Representação esquemática das diferentes zonas macroestruturais (A), e macroestrutura de um lingote de Alumínio de seção quadrada (B) [Garcia, 2001]. 11
- 2.4 Ação de refinador de grão na estrutura de um lingote de liga Al 7% Si [Garcia, 2001] 13
- 2.5 Evolução esquemática da morfologia da interface sólido/líquido plana (A) e com interface sólido/líquido instável (dendrítica) (B) [Kurz/Fisher, 1984]. 15
- 2.6 Ilustração esquemática da instabilidade da interface sólido/líquido, devido ao acúmulo de soluto ou solvente e condições térmicas favoráveis [Kurz/Fisher, 1984]. 17
- 2.7 Esquema ilustrativo das frentes de solidificação para sistemas metálicos com dois ou mais componentes [Viskanta, 1988] 17
- 2.8 Esquema ilustrativo do perfil de concentração à frente da interface sólido/líquido (A), Perfil de temperaturas liquidus à frente da interface sólido/líquido (B) e Região superesfriada constitucionalmente à frente da interface sólido/líquido (C). 18

2.9	Arranjo esquemático para análise do critério de estabilidade constitucional em parte de um diagrama de equilíbrio de fases (A) e em balanço de massa na interface sólido/líquido para regime estacionário e sem difusão de soluto no sólido (B) .	19
2.10	Desenvolvimento esquemático de uma interface celular (A) e (B) e secção transversal de uma interface celular de uma liga Pb-Sn. [Garcia, 2001]	22
2.11	Condições para ocorrência de solidificação celular: liga Pb 0,01% Sn. [Chalmers, 1964 ; Garcia, 2001]	23
2.12	Direções de crescimento esquemáticas : morfologia celular (A) , morfologia de transição celular a dendrítica (B) e morfologia dendrítica (C) , onde a direção de crescimento é definida por fatores cristalográficos (Flemings,1974; Kurz/Fisher,1992) .	24
2.13	Ilustração do aspecto morfológico de crescimento dendrítico unidirecional (A) e uma condição onde o crescimento dendrítico é polidirecional (B) , em que (λ_1) , (λ_2) e (λ_3) são respectivamente os espaçamentos primários, secundários e terciários. [Osório, 2000 ; Boettinger et alii, 2000]	25
2.14	Ilustração esquemática da variação do teor de soluto durante solidificação em equilíbrio para liga de composição C_0 com $k_0 < 1$ (A) ; e proporções e composições do sólido e do líquido (B) .	27
2.15	Perfil de redistribuição ou partição de soluto no líquido à frente da interface sólido/líquido, apenas por difusão em regime permanente (A) ; e balanço de massa no elemento ΔX (B) .	30
2.16	Perfil de soluto para regime permanente e redistribuição e rejeição de soluto por difusão (A) ; e rejeição de solvente (B) .	33
2.17	Esquema ilustrativo da redistribuição de soluto na solidificação com difusão completa no líquido sem difusão de retorno no sólido.	34
2.18	Esquema ilustrativo da evolução da interface sólido/líquido para distribuição de soluto por mistura completa no líquido com difusão de retorno no sólido (região A_3).	36
2.19	Ilustração da distribuição de soluto na solidificação de ligas binárias com frente de solidificação plana em representação do diagrama de equilíbrio (A) ; e em representação da distribuição de soluto no líquido (B) .	44

Capítulo 3

- 3.1 Representação esquemática das curvas de polarização anódica e catódica, evidenciando o potencial de corrosão (E^*) e a densidade de corrente de corrosão (i^*). 52
- 3.2 Arranjo esquemático para levantamento de curvas de polarização, onde ER é o eletrodo de referência, ET é o eletrodo de trabalho (amostra) e CE é o contra-eletrodo (Platina), mergulhados em solução de 3% NaCl. 55
- 3.3 Curvas de polarização esquemáticas de três elementos, exibindo o comportamento mais nobre (curva C) e o mais ativo (curva B). 56
- 3.4 Arranjo esquemático para medidas de impedância AC. 57
- 3.5 Representação gráfica *Bode* para medidas de impedância AC (impedância versus frequência) - escalas logarítmicas. 58
- 3.6 Representação gráfica *Bode* para medidas de impedância AC (ângulo versus frequência)) - escalas logarítmicas. 59
- 3.7 Tabela de série galvânica [Adaptado da ASTM G82] 62
- 3.8 Microestruturas : (a) camada tratada por LSM, (b) fronteira entre a região fundida por LSM e a matriz não modificada estruturalmente e camada depositada por Cromo. A potência do laser em todos tratamentos foi de 2 kW com velocidade de varredura de 1m/min e 50% de sobreposição do feixe. [Shih et alii, 1998] 68
- 3.9 Micrografia óptica da liga AZ91D, como fundido, evidenciando a matriz α e o intermetálico ($Mg_{17}Al_{12}$) [Song et alii, 1999]. 69
- 3.10 Representação esquemática da localização das superfícies onde foram retiradas as amostras para estudos [Song et alii, 1999]. 70
- 3.11 Representação esquemática da mudança da composição da superfície durante a corrosão para uma liga com distribuição homogênea da fase β na camada superficial. (A) superfície inicial; e (B) superfície final [Song et alii, 1999] 72
- 3.12 Observação transversal utilizando-se da microscopia eletrônica para análise da microestrutura do tipo (A) celular; e (B) emaranhado de lâ [Baker et al, 2000]. 74

3.13	Resultado do ensaio de Potencial x Tempo para avaliar a vida útil de cada revestimento [Baker et alii, 2000].	75
3.14	Diagrama de fases do sistema Fe-Zn [Marder, 2000].	79
3.15	Diagrama de fases parcial (seção rica em Zinco) do sistema Fe-Zn [Marder, 2000].	80
3.16	Microestrutura de revestimento de Zn puro a 450 °C, tempo de imersão de 300 s. Regiões: (1) fase <i>Gama</i> , (2) <i>Delta</i> e (3) <i>Zeta</i> [Marder, 2000].	83
3.17	Representação esquemática e cronológica da formação das fases Fe-Zn sem adição de Alumínio [Marder, 2000].	84

Capítulo 4

4.1	Molde maciço (A); Cadinho de fundição (B); e Forno elétrico utilizado na fusão das ligas (89	
4.2	Termopar tipo J com conector (A); Equipamento de registro e aquisição de temperatura (B); e Conectores de interface do termopar e equipamento de aquisição de dados (C) .	91
4.3	Morfologias equiaxiais grosseiras e refinadas para as amostras de Zn e Al puros, respectivamente. (Ampliação:1X; Reagentes: HCl concentrado e solução de HF, HNO ₃ e HCl [Voort, 1989].	92
4.4	Vista em corte (A) e corte longitudinal do dispositivo de solidificação vertical de baixo para cima (B) [Siqueira, 2003].	93
4.5	Lingoteira em aço inox e chapa/molde partes integrantes do sistema de solidificação unidirecional.	94
4.6	Morfologias colunares grosseiras e refinadas para as amostras de Zn e Al puros, respectivamente. (Ampliação 1X, Reagentes: HCl concentrado e solução de HF, HNO ₃ e HCl)	95
4.7	Variação do tamanho de grão para diferentes morfologias para amostras de Zn e Al.	96
4.8	Curvas de resfriamento para o Zinco Puro (A) e Alumínio Puro (B).	97
4.9	Morfologia de transição Colunar-Equiaxial (TCE) para a liga Al-5%Cu (A); e para a liga Al-8%-Cu (B).	98

4.10	Morfologia de transição Colunar-Equiaxial (TCE) para a liga Zn-25%Al (A); e para a liga Zn-80%Al (B).	99
4.11	Ilustração esquemática das medidas dos espaçamentos dendríticos primários (EDP) e secundário (EDS) [Siqueira, 2003].	101
4.12	Diagrama de fases completo (A) e destaque do mesmo diagrama, entre o metal puro (Zn) e eutético (Zn-5%Al) (B) do sistema Zn-Al [Hawkins, 1973]	102
4.13	Representação esquemática da formação e composição das fases α e β na temperatura eutética (382°C) para a liga ZA4.	104
4.14	Curvas de resfriamento da liga Zn-1%Al (A) e Zn-4%Al (B), em condições de resfriamento lento, exibindo os patamares de transformação eutética [Osório, 2000].	104
4.15	Representação esquemática da transformação e composição das fases α e β na temperatura eutetóide (275°C) para a liga ZA4.	105
4.16	Representação esquemática do perfil de concentração de soluto da liga ZA4, na temperatura eutética (382°C) com representação da fração de eutético formado.	107
4.17	Representação esquemática do diagrama de equilíbrio: (A) $k_0 < 1$ e (B) $k_0 > 1$ [Garcia, 2002].	108
4.18	Representação esquemática do perfil de concentração de soluto da liga ZA12, na temperatura eutética (382°C) com representação da fração de eutético formado	109
4.19	Chapas galvanizadas como recebido (A) e atacadas, revelando os grãos de Zn solidificados com morfologia conhecida como: flores de Zn e grãos minimizados.	110

Capítulo 5

5.1	Estruturas Colunares e Equiaxiais obtidas para o Zinco: (A) Colunar Grosseira, (B) Colunar Refinada; (C) Equiaxial Grosseira, (D) Equiaxial Refinada. Ampliação 1X, Ataque: HCl concentrado [Voort, 1989].	113
5.2	Estruturas Colunares e Equiaxiais obtidas para o Alumínio: (A) Colunar Grosseira Zn, (B) Colunar Refinada; (C) Equiaxial Grosseira, (D) Equiaxial Refinada. Ampliação 1X, Ataque: solução de HF, HNO ₃ e HCl [Voort, 1989].	114
5.3	Variação dos tamanhos de grão para cada tipo de formação morfológica para as amostras de Zinco (A) e Alumínio (B).	116

5.4	Comparação entre os resultados experimentais de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para ambas morfologias: (A) estrutura grosseira de Al, (B) estrutura grosseira de Zn, (C) estrutura refinada de Al, (D) estrutura refinada de Zn e (E) e (F) comparação na representação <i>Bode-Phase</i> entre todas estruturas de Al e Zn, respectivamente.	118
5.5	Comparação entre curvas de polarização para amostras de Zn puro: (A) morfologia colunar grosseira e refinada; (B) morfologia equiaxial grosseira e refinada; (C) estrutura grosseira da colunar e equiaxial e (D) tabela com os valores de taxa e potencial de corrosão, e valores do tamanho de grão.	120
5.6	Comparação entre curvas de polarização para amostras de Al puro: (A) morfologia colunar grosseira e refinada; (B) morfologia equiaxial grosseira e refinada; (C) estrutura grosseira da colunar e equiaxial e (D) tabela com os valores de taxa e potencial de corrosão, e valores do tamanho de grão.	121
5.7	Representação esquemática para obtenção das seções no lingote, longitudinal (morfologia colunar) e transversal (morfologia equiaxial). (A) lingote solidificado; (B) seção longitudinal e (C) seção transversal.	122
5.8	Resultados do ensaio de EIE para as amostras de Al e Zn nas secções transversal e longitudinal: (A) e (B) representações <i>Bode</i> para o Al e Zn; (C) e (D) representações <i>Bode-Phase</i> para o Al e Zn, respectivamente [Osório et alii, 2003].	123
5.9	Resultados do ensaio de polarização para as amostras de (A) Alumínio e (B) das amostras de Zinco. [Osório et aili, 2003].	124
5.10	Microestrutura de Alumínio, evidenciando ataque químico mais efetivo nos contornos (A) e também deformação plástica (B) [Osório et alii, 2003].	126
5.11	Amostra galvanizada com granulação grosseira (flores de Zn) com tamanho médio de 7mm, sem e com ataque químico, evidenciando os grãos (A) ; e amostra galvanizada com grãos minimizados com tamanho médio de 2,5mm, sem e com ataque químico (B) .	128
5.12	Resultados da EIE nas representações <i>Bode</i> (A) e <i>Bode-Phase</i> (B) para as amostras galvanizadas c/ granulações grosseira (flores de Zn) e minimizadas e substrato de aço. Resultados dos ensaios de polarização para as mesmas amostras galvanizadas e substrato (C) .	130
5.13	Resultados da EIE nas representações <i>Bode</i> (A) e <i>Bode-Phase</i> (B) para as amostras HDG, substrato e fundida. Resultados dos ensaios de polarização para as mesmas amostras e substrato (C) .	132

5.14	Representação esquemática da morfologia com transição colunar/equiaxial, apresentando os valores de espaçamentos dendríticos secundários para a liga (A) Al-5%Cu e (B) Al-8%Cu.	134
5.15	Resultados experimentais de EIE para a liga Al-5%Cu na região de transição colunar/equiaxial: (A) Representação <i>Bode</i> e (B) representação <i>Bode-Phase</i> .	135
5.16	Resultados experimentais da polarização da liga Al-5%Cu na região de transição colunar/equiaxial.	137
5.17	Resultados experimentais de EIE para a liga Al-8%Cu na região de transição colunar/equiaxial: (A) representação <i>Bode</i> e (B) representação <i>Bode-Phase</i> .	138
5.18	Resultados experimentais da polarização da liga Al-8%Cu na região de transição colunar/equiaxial.	139
5.19	Comparação entre os resultados experimentais de EIE e polarização para as ligas Al-5%Cu e Al-8%Cu: (A) curvas de polarização para ambas ligas da morfologia colunar da TCE; (B) curvas de polarização para ambas ligas da morfologia equiaxial da TCE; (C) gráficos em <i>Bode</i> para ambas ligas e ambas morfologias da TCE e (D) gráficos em <i>Bode-Phase</i> para ambas ligas e ambas morfologias da TCE.	141
5.20	Representação esquemática da morfologia com transição colunar/equiaxial, apresentando os valores de espaçamentos dendríticos secundários (A); e macrografia para a liga Zn-25%Al (B).	142
5.21	Resultados experimentais de EIE para a liga Zn-25%Al (ZA25) na região de transição colunar/equiaxial: (A) representação <i>Bode</i> e (B) representação <i>Bode-Phase</i> .	143
5.22	Resultados experimentais da polarização da liga Zn-25%Al (ZA25) na região de transição colunar/equiaxial.	144
5.23	Representação esquemática da morfologia com transição colunar/equiaxial, apresentando os valores de espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) (A) e macrografia para a liga Zn-80%Al ou Al-20%Zn (AZ20) (B).	146
5.24	Resultados experimentais de EIE para a liga Al-20%Zn (Zn-80%Al) na região de transição colunar/equiaxial: (A) representação <i>Bode</i> e (B) representação <i>Bode-Phase</i> .	147
5.25	Resultados experimentais da polarização da liga Al-20%Zn (AZ20) ou Zn-80%Al (ZA80), na região de transição colunar/equiaxial.	148

5.26	<p>Comparação entre os resultados experimentais de EIE e polarização para as ligas Zn-25%Al e Zn-80%Al: (A) curvas de polarização para ambas ligas da morfologia colunar da TCE; (B) curvas de polarização para ambas ligas da morfologia equiaxial da TCE; (C) gráficos em <i>Bode</i> para ambas as ligas e ambas as morfologias da TCE e (D) gráficos em <i>Bode-Phase</i> para ambas ligas e ambas morfologias da TCE.</p>	149
5.27	<p>Micrografias da liga ZA80 obtidas por MEV e técnica de elétrons retro-espalhados, evidenciando os grãos colunares e rejeito de Zn (regiões brancas) aos contornos com aumento de 15 vezes (A) ; 150 vezes (B); e técnica de elétrons refletidos (C) na mesma posição e aumento da Figura (B).</p>	150
5.28	<p>Microestruturas para as ligas: ZA4 (Zn-4%Al) (A), ZA12 (Zn-12%Al) (B) e ZA25 (Zn-25%Al) (C).</p>	155
5.29	<p>Leis experimentais correlacionando os espaçamentos dendríticos secundários e posição da interface metal/molde para as ligas ZA4 (A), ZA12 (B) e ZA25 (C). Representação esquemática das posições e suas respectivas distâncias da interface metal/molde (D) e comparação entre as leis experimentais para as três ligas (E).</p>	156
5.30	<p>Resultados experimentais de EIE: <i>Bode</i> (A) e <i>Bode-Phase</i> (B). Resultados dos ensaios de polarização (C) e tendência da taxa de corrosão para liga ZA4 como função dos espaçamentos dendríticos secundários (D).</p>	158
5.31	<p>Resultados experimentais de EIE: <i>Bode</i> (A) e <i>Bode-Phase</i> (B). Resultados dos ensaios de polarização (C) e tendência da taxa de corrosão para liga ZA12 como função dos espaçamentos dendríticos secundários (D).</p>	160
5.32	<p>Resultados experimentais de EIE: <i>Bode</i> (A) e <i>Bode-Phase</i> (B). Resultados dos ensaios de polarização (C) e tendência da taxa de corrosão para liga ZA25 como função dos espaçamentos dendríticos secundários (D).</p>	161
5.33	<p>Curvas de polarização e respectivos gráficos de tendência da resistência � corrosão para as ligas: ZA5 (A e B), ZA6 (C e D), ZA55 (E e F) e ZA80 (G e H).</p>	163
5.34	<p>Representação esquemática de um grão isolado exibindo envoltório de Al (A); e o corte do mesmo grão exibindo a matriz e a rede dendrítica (B).</p>	164
5.35	<p>Curvas de polarização de duas amostras solidificadas em molde de areia com valores médios de espaçamentos dendríticos secundários em torno de 45 mm.</p>	166

Lista de Tabelas

Capítulo 3

- 3.1 Testes de Corrosão Normalizados [Meade, 2000, Conde/Damborenea, 1997]. 49
- 3.2 Influência do tamanho de grão e homogeneidade da fase β na resposta ao fenômeno de corrosão. 70
- 3.3 Composição química dos aços (material base ou substrato) destinados à galvanização [ASTM A366]. 78
- 3.4 Características das fases Fe-Zn presentes no diagrama das Figuras 3.14 e 3.15. 81
- 3.5 Valores de microdureza Vickers para várias fases do sistema Fe-Zn [Freire, 1990 ; Marder, 2000]. 85
- 3.6 Valores das constantes n e k para cada camada de liga [Freire, 1990]. 87

Capítulo 4

- 4.1 Composição média do Al e Zn comercialmente puros. 89

Capítulo 5

- 5.1 Valores dos parâmetros de corrosão para as estruturas nas secções longitudinais e transversais das amostras de Al e Zn. 125
- 5.2 Composição química média das amostras de Zn por HDG. 128
- 5.3 Valores experimentais dos parâmetros de corrosão dos ensaios de EIE e polarização para a liga Al-5%Cu na região de transição colunar/equiaxial. 136
- 5.4 Valores experimentais dos parâmetros de corrosão dos ensaios de EIE e polarização para a liga Al-8%Cu na região de transição colunar/equiaxial. 140

5.5	Valores experimentais dos parâmetros de corrosão dos ensaios de EIE e polarização para a liga ZA25 na região de transição colunar/equiaxial.	145
5.6	Valores experimentais dos parâmetros de corrosão dos ensaios de EIE e polarização para a liga AZ20 na região de transição colunar/equiaxial.	148
5.7	Síntese dos resultados de resistência à corrosão para cada material analisado, correlacionados com a microestrutura examinada.	152

Capítulo 6

6.1	Síntese dos resultados de resistência à corrosão para metais puros como função da morfologia estrutural, tamanho de grão e seção de análise.	171
6.2	Síntese dos resultados de resistência à corrosão para a região TCE das ligas, correlacionado com a microestrutura examinada.	172
6.3	Síntese das tendências de resistência à corrosão das ligas estudadas em função do parâmetro estrutural e do parâmetro de resistência à corrosão.	174

Nomenclatura

Letras latinas

A = área unitária [m^2];

a , b e c = valores que, segundo **Ohnaka** (Capítulo 2), dependem do tempo;

$A_T = \Delta y \cdot \Delta z$, área de passagem do fluxo de calor ou área de troca térmica [m^2];

c = calor específico [$J / kg K$];

C_∞ = composição equalizada do volume de líquido [% em peso];

C_L^* = composição constante dada pelo diagrama para a temperatura T [% em peso];

C_0 = concentração nominal da liga [% em peso];

C_{DC} = capacitância da dupla camada de troca elétrica (ver Cap. 3);

C_E = concentração eutética do sistema [% em peso];

C_L = percentagens de soluto nas fases líquida em equilíbrio [% em peso];

C_S = percentagens de soluto nas fases sólida em equilíbrio [% em peso];

D = difusividade de soluto [m^2 / s],

D_L = difusividade de soluto no líquido [m^2 / s];

D_S = difusividade no sólido [m^2 / s];

ds = espessura infinitesimal de sólido formada [m];

E = potencial de corrosão [V];

E_a = potencial de equilíbrio da reação anódica [V];

E_c = potencial de equilíbrio da reação catódica [V];

E_{Corr} = potencial de corrosão [V];

E_H = potencial de dissolução catódica do Hidrogênio [V];

EW = massa equivalente sendo igual à massa atômica do elemento primário da liga dividido pelo número de elétrons envolvidos no processo de oxidação;

f = frequência [Hz]

f_s = fração de sólido [%];

G = gradiente térmico [K / m];

G_L = gradiente térmico à frente da isoterma liquidus ou no líquido [K / m];

G_S = gradiente de temperatura no sólido [K / m];

h_i = coeficiente de transferência de calor na interface metal/molde [W / m² K];

i^* = taxa ou densidade de corrente de corrosão [A/cm²];

i_a = densidade de corrente anódica [A/cm²];

i_c = densidade de corrente catódica [A/cm²];

I_{Corr} = densidade de corrente de corrosão [μ A/cm²];

K = constante para cálculo da taxa de corrosão igual à $3,27 \cdot 10^{-3}$ [mm g/ μ A cm ano];

k = constante para o cálculo da espessura da camada de revestimento;

k_0 = coeficiente de partição de soluto [adimensional];

k_E = coeficiente partição efetivo de soluto [adimensional];

$m_L = (d T_L / d C_L)$, inclinação da linha liquidus;

n = constante para cálculo da espessura da camada de revestimento;

P = posição correspondente à distância da interface metal/molde [mm];

R_e = resistência do eletrólito (ver Cap.3) [ohms/cm²];

R_P = resistência da amostra ensaiada (ver Cap.3) [ohm/cm²];

S_L = posição da isoterma liquidus a partir da superfície metal/molde [m];

T = temperatura da fase líquida na frente da interface sólido/líquido [K];

t = tempo de imersão [s];

T_0 = temperatura ambiente ou inicial do molde [K];

TC = taxa de corrosão [mm/ano];

T_E = temperatura eutética do sistema [K];

T_F = temperatura de fusão do metal base do sistema [K];

T_L = temperatura liquidus da liga [K];

T_m = temperatura de fusão do material de revestimento [K];

T_R = temperatura real [K];

T_S = temperatura solidus da liga [K];

T_S = temperatura do substrato [K];

t_{SL} = tempo local de solidificação [s];

T_V = temperatura de vazamento [K];

V = velocidades de deslocamento de isothermas características [m / s];

V_L = velocidade de deslocamento da ponta da dendrita de Hunt [m / s];

x = distância ou posição [m];

$x = S$, interface sólido/líquido;

$x = S_L$, interface zona pastosa/líquido;

y = espessura da camada da liga de revestimento [μm] .

Z = módulo de Impedância Eletroquímica [ohms/cm²]

Letras Gregas

α = fase rica em átomos de Ferro para o sistema binário metálico Fe-Zn;

α = fase rica em átomos de Magnésio para o sistema binário metálico Mg-Al;

α = parâmetro que depende das propriedades termofísicas do metal, do molde e da temperatura de vazamento [s / m²];

α' = parâmetro de **Clyne/Kurz** (Capítulo 2) para o perfil exponencial de distribuição de soluto no sólido;

α'' = parâmetro de **Ohnaka** (Capítulo 2) para o perfil integral de distribuição de soluto no sólido;

β = fase rica em átomos de Alumínio para o sistema binário metálico Mg-Al;

β = parâmetro que depende do metal do molde e de h_i [s / m];

δ = tempo de surgimento da isoterma solidus [s];

δ = fase Delta, intermetálica do sistema binário metálico Fe-Zn ;

ξ = função complexa utilizada no modelo de **Kobayashi** (Capítulo 2) ;

ε = emissividade do material do molde;

ε = fator de tendência de corrosão;

θ = ângulo de fase da representação *Bode-Phase* do ensaio de impedância eletroquímica;

υ = depende do grau de superaquecimento utilizado;

η = fase rica em átomos de Zinco para o sistema binário metálico Fe-Zn ;

ρ = massa específica [kg / m³];

ζ^* = $G_L (k_L / k)$ = gradiente térmico generalizado no líquido [K / m];

ζ = fase Zeta, intermetálica do sistema binário metálico Fe-Zn ;

ζ = $G_s(k_s / k)$ = gradiente térmico generalizado no sólido [K / m];

λ_1 = espaçamento dendrítico primário (EDP) [μ m];

λ_2 = espaçamento dendrítico secundário (EDS) [μ m].

Γ = fase Gama, intermetálica do sistema binário metálico Fe-Zn ;

$\Gamma = (\sigma_{SL} T_F / L)$ = constante de capilaridade ou de Gibbs-Thomson [m K];

Γ_1 = fase Gama 1, intermetálica do sistema binário metálico Fe-Zn;

Ω = comprimento solidificado [m];

Ω_1 = parâmetro de solidificação parabólica;

Ω_2 = parâmetro de difusão de retorno;

ω = frequência [Hz] (ver Cap.3);

$\omega_{Máx}$ = frequência máxima [Hz] (ver Cap.3);

$\partial f_s / \partial t$ = variação da fração de sólido no tempo;

$\frac{\partial T}{\partial t}$ = taxas de resfriamento ou aquecimento [K / s].

Δt = intervalo de tempo [s] ;

$\Delta T = T_V - T_L$, superaquecimento [K]; e

Δx = elemento de volume considerado [m³].

Abreviações

ASTM = American Society for Testing and Materials;

AZXX = Al-Zn (liga do sistema Al-Zn, onde XX é o percentual de Zinco; por exemplo, a liga nomeada AZ20 apresenta 20 % de Zinco;

AZ91D = Liga de Mg-Al (sigla comercial, ver Cap.3, seção 3.5);

CCC = Cúbica de Corpo Centrado (estrutura atômica/célula unitária);

CE = Contra Eletrodo;

CG = Colunar Grosseira (formação morfológica);

CN = Cook-Norteman (Método industrial de Galvanização);

CR = Colunar Refinada (formação morfológica);

EG = Electro Galvanizing (Galvanização por Eletrodeposição);

EG = Equiaxial Grosseira (formação morfológica);

EIE = Espectroscopia por Impedância Eletroquímica;

EIS = Electrochemical Impedance Spectroscopy (mesmo que EIE);

ER = Eletrodo de referência;

ER = Equiaxial Refinada (formação morfológica);

EDP = Espaçamento Dendrítico Primário;

EDS = Espaçamento Dendrítico Secundário;

ET = Eletrodo de Trabalho (amostra);

ET = Extrapolação de Tafel (ensaio de corrosão);

HC = Hexagonal Compacta (estrutura atômica/célula unitária);

HDG = Hot Dip Galvanizing (Galvanização por Imersão a Quente);

HV = Hardness Vickers (dureza);

LSA = Laser Surface Alloying (Formação de liga Superficial por Feixe de Laser);

LSM = Laser Surface Melting (Fusão Superficial a Laser);

MEV = Microscópio Eletrônico de Varredura;

PVD = Physical Vapour Deposition (Deposição Física a Vapor);

SCE = Saturated Calomelano Electrode (Eletrodo Saturado de Calomelano, referência, Cap.3);

SZ = Sendzimir (Método industrial de Galvanização);

TCE = Transição Colunar-Equiaxial; e

ZAXX = Zn-Al (liga do sistema Zn-Al, onde XX é o percentual de Alumínio, por exemplo a liga nomeada ZA12 apresenta 12 % de Alumínio.

Capítulo 1

Introdução

1.1 – Considerações Iniciais

A competitividade no setor industrial, particularmente no setor metal/mecânico, traz grandes transformações forçando com que as empresas atendam ao mercado consumidor, oferecendo qualidade agregada à considerável redução nos custos de produção. Mudanças de âmbito tecnológico surgem com o intuito de obtenção de materiais em condições de aplicações críticas. Uma grande preocupação diz respeito à proteção contra a ação corrosiva, além da preocupação com as melhorias nas propriedades mecânicas. Na literatura apresentam-se trabalhos relacionando tamanho de grão cristalino com o limite de escoamento do material [**Petch, 1953; Lasalmonie/Strudel, 1986; Kurzydowski et alii, 1996; Torster et alii, 1997**], além de influência na oxidação [**Pérez, 2002**], propriedades magnéticas [**Muro et alii, 1995**] e segregação [**Ishida, 1996**] dentre outros. Relaciona-se também com o limite de resistência à tração e espaçamentos dendríticos secundários [**Dubé et alii, 1998; Donelan, 2000; Osório et alii, 2001/2003, Osório/Garcia, 2002**]. É fato conhecido na indústria de fundição que variadas morfologias estruturais se formem como função da amplitude de condições operacionais e formas de crescimento que podem ser aplicadas ao volume de metal líquido no processo de solidificação. Sabe-se também que parâmetros estruturais são influenciados fortemente pelo comportamento

térmico do sistema metal/molde, resultando em uma estreita correlação entre variáveis térmicas do processo e as estruturas resultantes de solidificação [Santos et alii, 2001]. Por outro lado, as morfologias estruturais também apresentam um importante papel no comportamento contra o processo corrosivo dos materiais. Diversos trabalhos, de âmbito experimental, apresentam destaque aos efeitos da estrutura sobre a resistência à corrosão. São relatadas variadas formas estruturais, em variados tipos de processos, tais como soldagem convencional, métodos de revestimentos [Park/Szpunar, 1998 e Seré et alii, 1999] e modificação superficial por laser [Damborenea, 1999; Watkins et alii, 1997].

Sabe-se também que diferenças entre componentes das fases microestruturais, heterogeneidades microestruturais tais como precipitados, segregação de impurezas em contornos de grãos, concentrações localizadas de soluto, podem influenciar no comportamento da resistência à corrosão, pela influência direta do arranjo da microestrutura ou da formação de uma camada de óxido [Song et al, 1999; Mathieu et alii, 2002]. Esses fatores são relatados de forma dispersa na literatura, porém exibem prováveis hipóteses, não explicitando uma relação mais concisa entre parâmetros do processo de produção da superfície modificada, estrutura e os resultados de resistência à corrosão. Para a formação de uma camada superficial modificada ou modificação por completo da estrutura, obrigatoriamente existe a necessidade da ocorrência do fenômeno de nucleação e por adição ou difusão atômica, sendo que os núcleos formados passam termodinamicamente por um processo de crescimento resultando em uma estrutura final disposta de maneira dependente da taxa de crescimento. Como exemplo, tem-se o caso do processo de galvanização por imersão a quente que após alguns segundos de imersão em metal líquido, a peça recoberta passa por um processo de resfriamento, permitindo completa solidificação da camada depositada. Vê-se assim, a existência de correlações imediatas entre os parâmetros de solidificação e a estrutura resultante. Uma melhor compreensão dessa dependência poder-se-á constituir em um avanço no sentido de um melhor planejamento das condições operacionais, objetivando-se otimizar e melhorar as características de resposta contra à corrosão do produto final. Do ponto de vista tecnológico, os princípios do processo de galvanização não apresentaram grandes mudanças desde o início do uso da técnica há 200 anos. No entanto, devido às novas aplicações e à projeção de um mercado promissor, vários aspectos do processo de galvanização e novas tecnologias em engenharia de superfícies têm surgido no intuito de minimizarem ou inibirem o fenômeno corrosivo que acarreta em elevados custos de manutenção preventiva e

corretiva. Por muitos anos, os revestimentos de zinco e suas ligas têm sido utilizados para melhorar a resistência a corrosão de aços. Convencionalmente, uma variedade de componentes em aço são revestidos pelos processos de eletrodeposição ou por imersão a quente. Existem processos de revestimento alternativos que não apresentam limitações quanto aos potenciais eletroquímicos e podem ser aplicados em outros tipos de substratos. Cita-se a técnica de deposição física à vapor (PVD) [Garcia & Damborenea, 1998; Baker et alii, 1998] que inclui técnica de evaporação e feixe de íons, criando uma camada de revestimento destinada à proteção, ou alternativamente: utilizando um feixe de laser para fusão de determinada espessura de camada a ser tratada (LSM) [Watkins et al, 1997; Wong & Liang, 1997; Conde, et alii, 2000]; ou adicionando um elemento de liga sobre a superfície do componente, formando uma liga que irá conferir melhor resistência à corrosão (LSA) [Watkins et al, 1997; Shin et alii, 1998]. De modo geral, as técnicas objetivam mudanças estruturais, no mínimo na superfície, que respondam contra o processo corrosivo.

De modo amplo, entende-se o fenômeno da corrosão como sendo uma deterioração do material, devido às reações químicas e/ou eletroquímicas com o meio que interage. De modo mais específico, a corrosão representa uma situação em que duas ou mais reações eletroquímicas diferentes ocorrem simultaneamente e de forma espontânea, sendo pelo menos uma de natureza anódica e outra catódica. A reação anódica de dissolução do metal fornece elétrons à reação catódica de redução do hidrogênio ou oxigênio, gerando uma carga elétrica transferida por unidade de tempo [Scully, 1975; Evans, 1981]. Os meios de corrosão podem ser inúmeros, no entanto, a incidência da corrosão em meio aquoso é maior. Como exemplo, cita-se a corrosão atmosférica, que tem a água como o principal solvente e ocorre por intermédio da condensação da umidade em uma superfície. Contudo, um metal que sofre corrosão em determinado meio aquoso, assume um potencial característico, designado como potencial de corrosão. Esse potencial é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental e seu conhecimento pode fornecer informações valiosas, tanto em aplicações práticas de técnicas de proteção contra corrosão, quanto nas investigações de processos corrosivos. Uma das mais antigas aplicações da medida do potencial de corrosão está na avaliação da eficiência da proteção catódica de estruturas enterradas, principalmente os oleodutos. Uma outra possível aplicação da medida do potencial de corrosão está na avaliação da eficiência de inibidores de corrosão que promovem proteção anódica.

Na cinética de corrosão de uma amostra qualquer imersa em um determinado meio, têm-se fatores ligados à amostra e fatores correlacionados ao meio de ataque. Correlacionados ao meio citam-se: o tempo de imersão [Osório et alii, 2002/2003], volume [El-Mahdy et alii, 2000], valores de pH [Short et alii, 1996; Moon/Pyun, 1997; Magaino et alii, 1999], temperatura [Murai et alii, 1996; Olmedo et al, 1996], características do eletrólito [Weng et alii, 1996], nível de aeração [Baril and Pébere, 2001], fluido-dinâmica, presença de cloreto, sulfetos ou íons agressivos, formação de filme de óxidos [Venugopal/Raja, 1997; Snogan, et alii, 2002; Osório et alii, 2002/2003]. No que diz respeito aos fatores relacionados à amostra, citam-se a condição de acabamento superficial, as morfologias da macroestrutura e da microestrutura, composição e distribuição química [Barbucci et alii, 2001; Sohn/Kang, 2002; Jeong et al, 2002]. Sabe-se que a influência da condição superficial na resistência à corrosão está relacionada à capacidade de adsorção de íons e a diferença de áreas de trocas de cargas que existe, por exemplo, entre amostras de superfície polida e lixada [Park/Szpunar, 1998]. A morfologia estrutural, por sua vez, pode apresentar influência na resistência à corrosão como função do tipo de formação macro-morfológica, colunar ou equiaxial [Osório et alii, 2002; Scully, 1990; Almeida et al, 1998]. Além disso, existe a influência da granulometria morfológica (grosseira ou refinada) sobre a resistência à corrosão [Osório et alii, 2002]. A formação microestrutural também pode apresentar sua influência na resistência à corrosão como função da formação dos espaçamentos dendríticos. Por fim, a distribuição química pode apresentar sua influência em decorrência do comportamento anódico ou catódico dos componentes do material e ainda, como função do fenômeno de rejeição de soluto aos contornos de grãos e regiões interdendríticas, diretamente relacionados ao processo de solidificação [Garcia, 2001; Xie et alii, 2003].

Tendo em vista a mencionada importância das estruturas brutas de solidificação sobre a resistência à corrosão de metais e ligas metálicas, planejou-se um estudo teórico/experimental que pudesse conduzir a uma melhor compreensão de como e de que forma a granulometria morfológica estrutural influenciaria a resistência à corrosão. Para uma compreensão mais ampla do papel do arranjo estrutural é importante que sejam analisados tanto aspectos da macroestrutura, quanto da microestrutura, e que os ensaios experimentais tenham como referência metais e ligas de interesse industrial. Resultados que contribuam com uma maior compreensão dos efeitos morfológicos; macroestruturais e microestruturais, distribuição de soluto e comportamento anódico ou catódico dos elementos químicos envolvidos sobre o fenômeno

corrosivo, possibilitariam um caminho de pré-programação do nível de resistência à corrosão que se pretenda alcançar para um determinado componente. Neste sentido, ensaios experimentais de solidificação unidirecional podem ser programados para a obtenção de múltiplas morfologias de solidificação. A resistência à corrosão de amostras parametrizadas quanto a aspectos estruturais podem ser avaliadas utilizando-se das técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e polarização por extrapolação de Tafel.

A escolha do estudo nas ligas do sistema Zn-Al está no fato do Zinco e Alumínio serem amplamente utilizados como proteção de materiais. O Alumínio apresenta boa resistência à corrosão, devida possibilidade de passivação ao ar ou em imersão em solução, enquanto o Zinco promove proteção galvânica para a maioria dos substratos [Wang et alii, 1998]. Além disso podem ser elementos importantes na elaboração das ligas de resistência de corrosão em fundição convencional e fundição sob pressão, que podem ser divididas em ligas ZAMAK e ligas (ZA) Zinco-Alumínio. As ligas ZAMAK [Zhu et alii, 2001] foram desenvolvidas para fundição sobre pressão, em torno de 1920/30 e as ligas ZA foram durante a década de 70. As ligas ZA foram inicialmente desenvolvidas para fundição convencional e suas propriedades mecânicas competem diretamente com o bronze, ferro fundido e algumas ligas de alumínio [Bailey/Samuels, 1971; Nevison, 1988; Birch, 1990 ; Savas, 1993; Li, 2001]. O interesse no estudo destas ligas está na boa resistência à abrasão, corrosão, boa fundibilidade e baixo ponto de fusão, agregando baixo custo no processo de fundição [Prasad et alii, 1996]. São inúmeras as ligas do sistema Zn-Al que podem ser encontradas em literatura, aplicadas em diversos campos do setor industrial. Merece destaque a liga comercialmente conhecida como Galvalume^R (liga Zn-55%Al) aplicada à indústria de galvanização, principalmente de chapas de aço [Seré, et alii, 1998; Marder, 2000, Li, 2001]. As ligas comerciais, também conhecidas como Galfan^R (liga Zn-5%Al) [Shih et al, 2002] e as ligas *galvanized* [Larcher et al, 2000] com percentuais de Al abaixo de 1% [Marder, 2000]. Também na indústria de galvanização encontram-se as ligas da série 7XXX, donde cita-se a liga 7050 (liga Al-6Zn-2Cu). Encontram-se também ligas com outros percentuais, como Zn-22Al-2Cu [Zhu and Lee, 2000] e Zn-18Al-2Cu, conhecida comercialmente como Zinalco^R [Torres et alii, 1996; Aguilar, et al, 1999; Guerrero et al, 2002] com aplicação em material biocompatível em uso de implantes de curto intervalo de tempo, desenvolvida em meados de 70 [Aguilar, et al, 1999]. Essa liga também se encontra no setor automotivo devido a sua resistência mecânica ser compatível ao aço [Flores, et alii, 1998]. Ligas Zn-28%Al [Prasad et al, 1996] e

Zn-37,5%Al [Prasad et al, 2000] também são reportadas. Uma liga desenvolvida recentemente em 1997 na China pela empresa Jinzhou Wire Plant, tem aplicação no revestimento de arames de aço. Trata-se da liga Zn-25%Al com traços de Si e Mg [Li, 2001/2001A; Li et alii, 2001/2001A].

1.2 – Objetivos do Trabalho

Tendo em vista a importância da correlação das propriedades de corrosão de uma peça com a morfologia estrutural, nos níveis macro e microestrutural e as condições de solidificação, define-se um plano de trabalho com os seguintes objetivos:

1) Realizar uma revisão crítica e atualizada da literatura no que diz respeito aos trabalhos existentes que relacionem influências da estrutura morfológica, processos de fabricação e métodos de revestimentos na resistência à corrosão.

2) Elaborar amostras dos metais comercialmente puros (Alumínio e Zinco) e ligas binárias do sistema Zn-Al e Al-Cu por meio de ensaios experimentais de solidificação em sistema que permita uma ampla diversidade de arranjos estruturais.

3) Analisar as macroestruturas resultantes do vazamento das ligas e metais puros em sistemas experimentais específicos, para medidas de tamanho de grão em regiões totalmente colunares ou totalmente equiaxiais, bem como em região de transição colunar/equiaxial.

4) Executar medidas dos espaçamentos dendríticos secundários, obtidos na região de transição colunar/equiaxial e em regiões puramente colunares, em diferentes posições a partir da interface metal/molde para a correlação deste parâmetro microestrutural com a resistência à corrosão.

5) Determinar, experimentalmente, parâmetros de corrosão, mais especificamente, potenciais, taxas de corrosão e impedância e ângulo de fase das amostras de ligas e metais puros escolhidos para estudo, por intermédio dos ensaios de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica, respectivamente.

6) Elucidar tendências experimentais, correlacionando morfologia, tamanhos de grão, espaçamentos dendríticos secundários, distribuição de soluto e comportamento anódico/catódico dos elementos envolvidos na composição com a resistência à corrosão de cada um dos metais e ligas analisados.

Capítulo 2

2 ESTRUTURAS DE SOLIDIFICAÇÃO [Garcia, 2001]

De modo geral, as substâncias podem assumir três estados físicos de agregação atômica: gasoso, líquido e sólido. Do estado sólido, por aquecimento, passa-se para o estado líquido, mudança conhecida como fusão, que ocorre em uma única temperatura para componentes puros e geralmente em um intervalo de temperaturas para uma mistura de componente. O caminho contrário ao da fusão por resfriamento é conhecido por solidificação e pode ser entendido como sendo a mudança do estado líquido para o estado sólido de uma substância. Essa mudança tem início com o aparecimento de pequenas partículas de nova fase sólida, que crescem até que a transformação se complete. O aparecimento e o crescimento posterior dessas partículas sólidas caracterizam o modo de formação da microestrutura em metais e ligas metálicas em momentos sucessivos de tal modo que aspectos cinéticos, térmicos, químicos e termodinâmicos estão fortemente relacionados.

Qualquer processo baseado na solidificação de um metal com o objetivo de produzir-se uma peça sólida, deve atender certas exigências, que dependem de sua aplicação futura, e que decorrem de aspectos estruturais e geométricos. Sabe-se que as propriedades finais do fundido dependerão da estrutura solidificada, por consequência dos diversos fatores de processo que a

controlam, como o fluxo de calor do metal líquido, propriedades químicas e termofísicas do metal em estudo, condições de vazamento e propriedades do sistema de solidificação.

2.1 Formação da Macroestrutura [Garcia, 2001]

Na temperatura em que o metal encontra-se no estado físico de agregação líquido, não existe uma ordenação atômica regular (estrutura amorfa), pois os átomos possuem um alto nível de energia, que pode ser representado pela cinética e potencial. A primeira energia está relacionada à movimentação atômica e a segunda à distância interatômica. No instante em que ocorrer extração forçada da carga térmica ou uma dissipação natural em função da geometria e constituinte do recipiente que acomoda o metal líquido, desencadeia-se o processo de solidificação que tenderá a arranjar os átomos com uma determinada simetria espacial e regular.

A evolução da solidificação só é possível devido à ocorrência do processo de nucleação e crescimento dos núcleos formados pelo mecanismo de adição de átomos, originando os grãos cristalinos. A nucleação só ocorre quando a energia cinética de vários átomos do metal líquido atinge um valor suficientemente baixo, permitindo que eles ocupem posições de equilíbrio na rede cristalina. Daí em diante o núcleo continua crescendo à medida que a extração de calor evolui, desde que a variação total de energia livre dê condições para a continuidade do crescimento, caso contrário o embrião sólido volta a se dissolver no líquido. Em termos da solidificação direcional, onde a extração da carga térmica ocorre em uma única direção, logo após a formação dos primeiros núcleos cria-se uma pequena casca sólida que define a interface sólido/líquido, que representa uma separação física entre os dois estados de agregação.

As estruturas de solidificação podem ser subdivididas em: **macroestruturas** e **microestruturas**, como podem ser observadas na ilustração esquemática da Figura 2.1. Torna-se importante salientar que denominam-se macroestruturas, as formações morfológicas estruturais que são observadas e avaliadas a olho nu, ou com auxílio do aumento óptico em até de 10 vezes.

As microestruturas, no entanto, só são efetivamente observadas por intermédio de aumentos ópticos no mínimo na ordem de 10 vezes e avançando na observação nanométrica com auxílio da microscopia eletrônica.

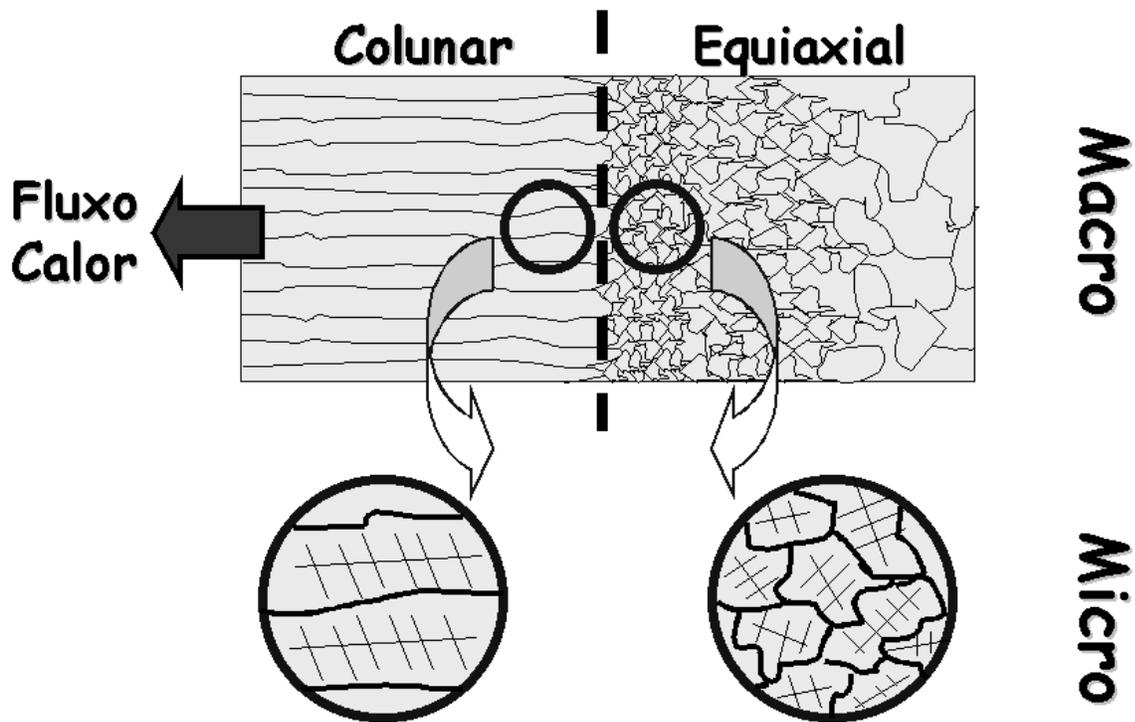


Figura 2.1 - Ilustração esquemática das estruturas macroscópicas de um lingote fundido com transição colunar/equiaxial

A formação da macroestrutura tanto nos metais puros, quanto nas ligas metálicas, são semelhantes do ponto de vista macroscópico e no que diz respeito à disposição das estruturas. Essa macroestrutura pode se apresentar em três diferentes morfologias: *coquilhada*, *colunar* e *equiaxial*.

As três formações morfológicas podem ocorrer em um fundido, sendo mais comum a ocorrência das estruturas colunar e equiaxial, com uma região de transição abrupta entre elas, [Siqueira et alli, 2003] conforme o esquema da Figura 2.1. Tanto a transição, quanto a formação das outras morfologias dependem das condições operacionais e condições impostas pelo sistema metal/molde. Podem ainda, interagirem em um mesmo fundido, ocupando proporções diferentes, influenciadas fortemente pelas condições de solidificação.

De modo geral, quando o metal líquido é vertido em um molde qualquer, a porção do metal líquido que primeiro entra em contato com as paredes frias da lingoteira é rapidamente superresfriada . Isso ocorrerá tão mais rapidamente quanto maior a difusividade de calor do molde. Nessa fina camada de líquido superresfriado ocorre uma alta frequência de nucleação dos grãos cristalinos com orientação aleatória. Essa camada de pequenos grãos finamente dispersos e localizada na superfície do lingote é denominada de zona coquilhada. O tamanho dessa zona depende de uma série de fatores dentre os quais podem-se citar as propriedades termofísicas do material do molde, o coeficiente de transferência de calor metal/molde, e a temperatura de vazamento do metal líquido. Analisando-se ainda o mesmo vazamento e após o surgimento de uma primeira casca sólida, os únicos grãos que se desenvolverão serão aqueles que estarão crescendo a partir das paredes do molde e em direção ao líquido. Desses grãos, aqueles que tiverem direções de crescimento mais coincidentes com a direção de extração de calor, ou seja, perpendicularmente à parede do molde, crescerão de forma seletiva porque a direção preferencial de crescimento dendrítico é próxima dessa direção [Garcia, 2001]. Os grãos que não tiverem direções favoráveis de crescimento serão bloqueados e impedidos de continuarem a crescer, originando uma região denominada de zona colunar, conforme exibido no esquema da Figura 2.2.

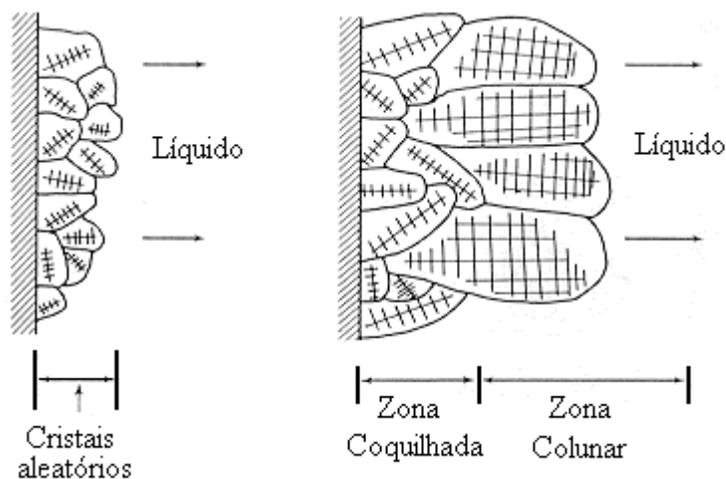


Figura 2.2 - Representação esquemática do crescimento de grãos na zona coquilhada e surgimento da zona colunar. [Garcia, 2001]

O crescimento dos cristais colunares em direção ao centro do lingote continua enquanto o calor é progressivamente retirado por condução através do sólido e conduzido ao molde. Por outro lado, o líquido na região central do lingote também pode tornar-se superresfriado, tanto por efeito térmico quanto constitucional. Isso ocorrendo qualquer embrião de sólido que surgir pode crescer aleatoriamente, na forma de cristais que crescem em direções aleatórias conhecidos como equiaxiais. Dessa forma, o crescimento da zona colunar pode ser bloqueado pela formação de uma *zona equiaxial central*. A Figura 2.3 mostra a representação esquemática das três zonas que podem constituir a macroestrutura de um lingote, e as zonas colunar e equiaxial em um lingote de alumínio.

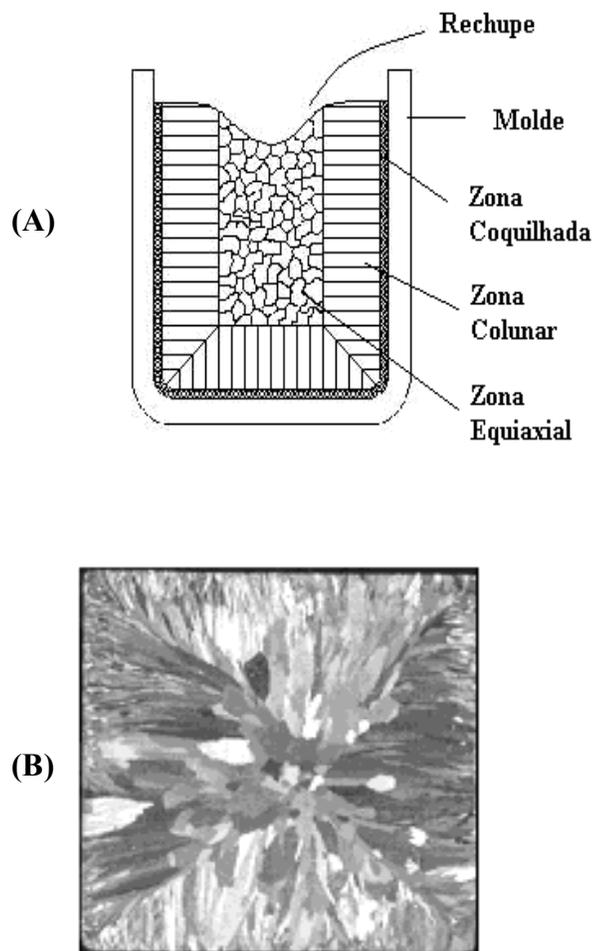


Figura 2.3 –Representação esquemática das diferentes zonas macroestruturais (A) e macroestrutura de um lingote de Alumínio de seção quadrada (B). [Garcia, 2001]

Obviamente que a escolha do tipo da macroestrutura desejada dependerá fortemente das condições de projeto, da análise e conhecimento dos esforços mecânicos atuantes e principalmente da análise custo/benefício para obtenção da estrutura. Na grande maioria das situações práticas é desejável que a estrutura bruta de solidificação se apresente na forma de grãos equiaxiais, já que esse tipo de estrutura caracteriza-se pela isotropia de suas propriedades mecânicas.

Para desenvolver estruturas completamente equiaxiais é preciso impedir o crescimento colunar, através de dois procedimentos principais:

- ❖ Controle da nucleação através das condições de solidificação ou adição de agentes inoculantes; e
- ❖ Utilização de métodos físicos para produzir movimento forçado no metal líquido, podendo ser uma agitação mecânica ou indução eletromagnética

No caso da adição de inoculantes, o refinamento dos grãos de Alumínio e suas ligas normalmente é alcançado pela inoculação do fundido no estado líquido com a dissolução de Ligas-Mãe (*master alloys*) [Li, et alii, 1997]. Para o refino, é necessário que ele seja uniformemente distribuído pelo metal líquido para que seu efeito possa ser abrangente, atingindo toda a peça fundida. O método mais utilizado para o refinamento é a adição na forma de barras ou pequenos pedaços das comerciais Ligas-Mãe aos fundidos em quantidades que variam de 1 a 3kg/tonelada [Boot et alii, 2002]. Esse método apresenta alguns benefícios sobre outros métodos, como exemplo a redução da emissão de gases tóxicos à atmosfera, ocasionada pelos tabletes de sais de Titânio. Os refinadores de grãos são amplamente utilizados na indústria de fundição e considerados responsáveis por alguns benefícios, como melhora nas propriedades mecânicas [Cook et alii, 1996], melhora na fluidez durante o processo de solidificação [Dahle et alii, 1996], redução e melhor distribuição de porosidades [Boot et alii, 2002] e redução da fragilidade a quente do fundido. Em contrapartida, o refino dos grãos tem sido associado à formação de defeitos no fundido. Por exemplo, a adição em excesso do refinador causa o aumento na porosidade [Easton/StJohn, 2000]. Assim, existe um nível ótimo de refinamento

requerido para a obtenção de um ótimo nível de qualidade do fundido. Na literatura encontram-se trabalhos que reportam a utilização da Liga-Mãe Al-5%Ti-1%B como um refinador de grãos de Alumínio e suas ligas. Existem outras ligas comerciais patenteadas também utilizadas na indústria de fundição, que apresentam a composição restrita em percentuais de Titânio e Boro [Boot et alii, 2002].

Na literatura reportam-se também, modelos que trazem explanação dos mecanismos do refinamento dos grãos por intermédio da Liga-Mãe de Al-Ti-B [Maxwell e Hellawell, 1975]

Para uma melhor efetividade do refinamento dos grãos deve-se atingir um tempo crítico ideal de contato da Liga-Mãe no banho para que seja alcançado um bom nível de qualidade do fundido. Se esse tempo for muito curto, um bom refinamento pode não ser alcançado. Por outro lado, se o tempo for muito longo, a efetividade no refinamento pode ser sensivelmente diminuída [Limmaneevichitr, Eihed, 2002]. A diminuição na efetividade no refinamento dos grãos é também conhecida como *fading*. Sabe-se também que além do tempo de contato do refinador no banho, existe a influência dos níveis de adição de Ti e B [Boot et alii, 2002], da temperatura e do nível de agitação mecânica do fundido [Li, et alii, 1997].

Na Figura 2.4 observa-se o efeito do uso de um refinador de grão na estrutura de lingotes de uma liga Al 7%Si.

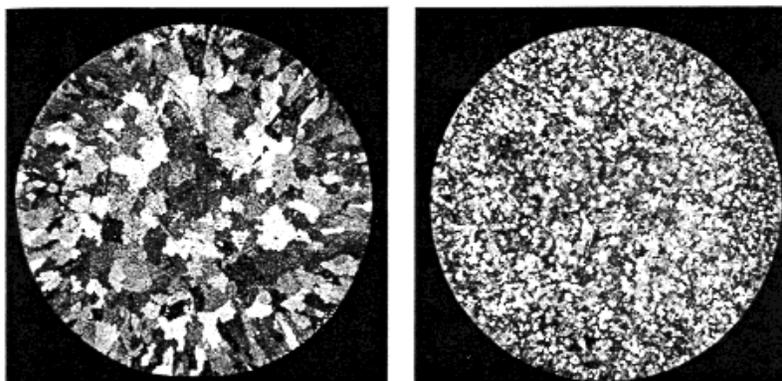


Figura 2.4 – Ação de refinador de grão na estrutura de um lingote de liga Al 7% Si [Garcia, 2001]

A influência do tamanho de grão nas características mecânicas está associado ao efeito da distribuição de porosidades, inclusões e produtos segregados, etc. Por exemplo, a maioria das fases mais frágeis precipitam mais tardiamente no processo de solidificação e acomodam-se preferencialmente nos contornos de grãos, e juntamente com a ação de outros parâmetros estruturais são responsáveis pela resposta mecânica inferior das estruturas constituídas de granulação mais grosseira.

Nas estruturas colunares, os contornos de grão estão alinhados (Figura 2.1). Sabe-se que o produto segregado ficará contido entre os contornos dos grãos. Assim é importante que seja dada maior atenção à composição química dos contornos dos grãos em estruturas direcionadas. Um exemplo típico de utilização de crescimento colunar é o da fabricação de lâminas de turbinas para motores a jato [Garcia, 2001]. Para essa aplicação é muito mais interessante a obtenção de lâminas monocristalinas, devido ao fenômeno de fluência, que é fortemente dependente do mecanismo de escorregamento dos contornos dos grãos.

2.2 Formação da Microestrutura

A formação da microestrutura depende das condições térmicas e constitucionais na interface sólido/líquido durante a solidificação.

Considerando-se um processo de solidificação, em que a retirada da energia térmica do metal líquido ocorre preferencialmente em uma única direção (Figura 2.1), por intermédio de molde refrigerado, maciço ou pela troca de calor natural com o ambiente, a interface sólido/líquido, difere para metais puros e ligas. No caso dos metais puros, essa interface é estável, desenvolvendo-se de forma plana. No caso de ligas, a interface pode ou não se apresentar estável dependendo das variáveis térmicas e constitucionais junto a esta interface.

O fenômeno de rejeição de soluto à frente da interface sólido/líquido depende do sistema metálico utilizado, bem como da composição da liga, velocidade de deslocamento da interface, gradiente térmico à frente da interface, dentre outros parâmetros [Quaresma, 1999; Osório, 2000]. O acúmulo de soluto ou solvente à frente da interface, pode provocar um fenômeno

conhecido como superesfriamento constitucional (SRC). Esse fenômeno decorre da existência de gradientes térmicos à frente da interface, menores que os correspondentes gradientes da linha liquidus [Kurz/Fisher, 1984]. Isso então provoca a instabilidade da interface que deixa de apresentar uma morfologia plana e passa a desenvolver instabilidades na forma de células ou dendritas. Na Figura 2.5 exibe-se representação do SRC e na Figura 2.6, a evolução esquemática de uma interface não estável com o tempo, provocando o surgimento de protuberâncias a velocidades maiores, que avançam para o interior do líquido originando inicialmente os ramos primários. Com a evolução da solidificação e também da rejeição de soluto, podem-se criar condições termodinâmicas para a formação de novas perturbações localizadas ao longo das protuberâncias já existentes.

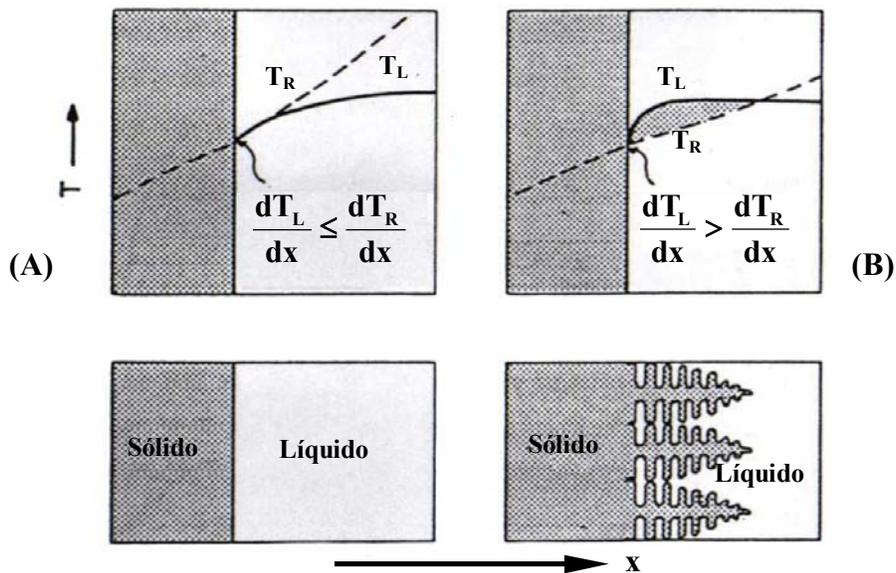


Figura 2.5 - Evolução esquemática da morfologia da interface sólido/líquido plana (A) e com interface sólido/líquido instável (dendrítica) (B) [Kurz/Fisher, 1984].

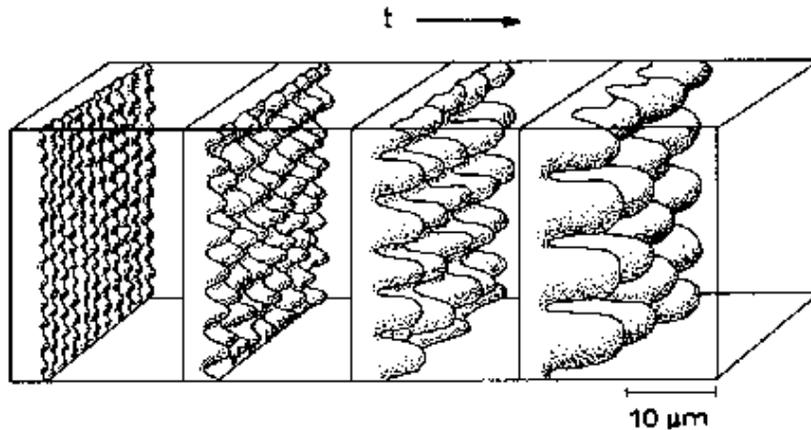


Figura 2.6- Ilustração esquemática da instabilidade da interface sólido/líquido, devido ao acúmulo de soluto ou solvente e condições térmicas favoráveis [Kurz & Fisher, 1984].

Dependendo do valor do SRC, a interface apresentará diferentes morfologias de instabilidade que a partir da planar são denominadas: [Viskanta, 1988; Kurz & Fisher, 1984; Garcia, 2001]:

- CELULAR, crescimento cooperativo com rejeição lateral de soluto podendo apresentar alguma orientação cristalográfica; e
- DENDRÍTICA, crescimento que obedece alguma textura cristalográfica.

Na Figura 2.7 exibem-se as representações esquemáticas das possíveis morfologias de interface sólido/líquido.

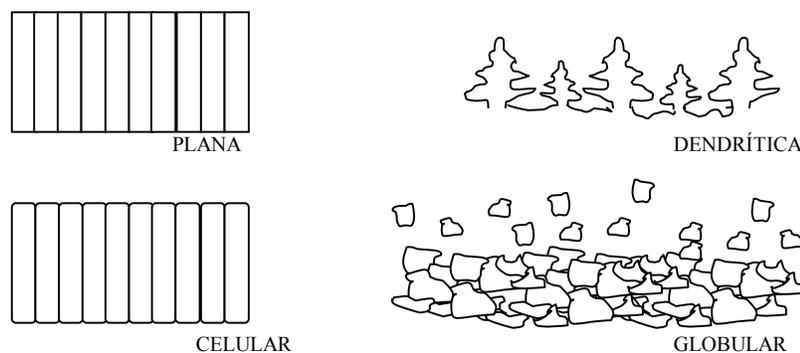


Figura 2.7- Esquema ilustrativo das frentes de solidificação para sistemas metálicos com dois ou mais componentes [Viskanta, 1988]

A estabilidade da interface sólido/líquido é resultado do balanço entre os superesfriamentos devido a:

	TENDÊNCIA
Campo de soluto	Desestabilizar
Forças de capilaridade	Estabilizar
Campo térmico	* Estabilizar se $G_{LS} > 0$ * Desestabilizar se $G_{LS} < 0$

Para metais puros com interface plana, o único fator que provoca a instabilidade é o campo térmico que para os critérios de estabilidade, são expressos pelo gradiente térmico médio na interface sólido/líquido (G_{LS}) [Laxmanan,1989/1997].

O critério de estabilidade do super-resfriamento constitucional foi introduzido inicialmente por Tiller [Tiller,1953], e posteriormente, por Winegard/Chalmers [Winegard/Chalmers,1954]. Segundo suas propostas a interface será desestabilizada, toda vez que o gradiente térmico no líquido, à frente da interface sólido/líquido, é menor que o gradiente da linha liquidus, em função do acréscimo de soluto à frente da interface sólido/líquido, devido à partição e ao acúmulo de soluto no líquido. Essa situação encontra-se esquematizada na Figura 2.8. O SRC ocorre na porção de líquido à frente da interface, que apresenta temperatura liquidus (T_L) acima da temperatura real (T_R), segundo o gradiente térmico vigente, isto é, do ponto **A** até o ponto **B**.

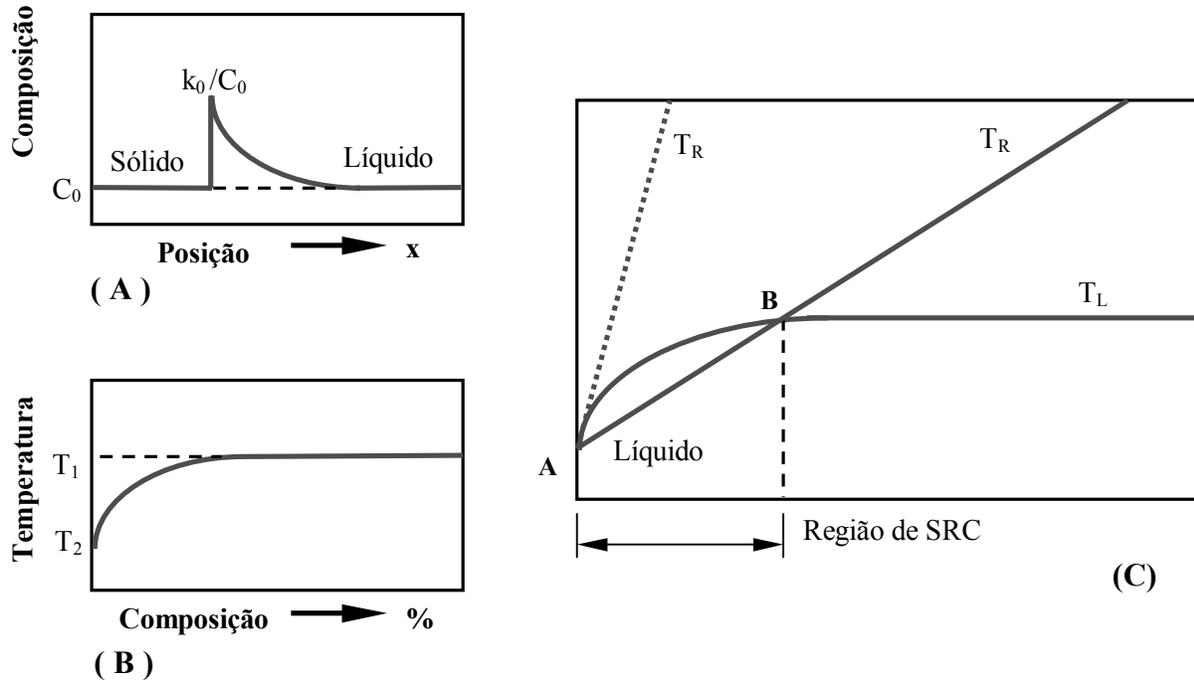


Figura 2.8 - Esquema ilustrativo do perfil de concentração à frente da interface sólido/líquido (A), perfil de temperaturas liquidus à frente da interface sólido/líquido (B) e região superesfriada constitucionalmente à frente da interface sólido/líquido(C).

No que se refere à solidificação de ligas, o superesfriamento constitucional apresenta-se como o maior responsável pela instabilidade da interface sólido/líquido, respondendo pela transição de interface estável para instável [Osório, 2000]. Esta proposta pode ser melhor avaliada com o apoio da Figura 2.9(B) e com o desenvolvimento matemático apresentado a seguir [Osório, 2000].

Sabendo-se que:

$$\left(\frac{dC_L}{dx}\right)_{x=0} = -\left(\frac{V}{D_L}\right)(C_L^* - C_S^*) \quad 2.1$$

e que da Equação ($C_S^* = k_0 C_L^*$), a Equação 2.1 pode ser escrita na seguinte forma:

$$\left(\frac{dC_L}{dx}\right)_{x=0} = -\frac{V}{D_L} C_L^* (1 - k_0) \quad 2.2$$

Por outro lado, o gradiente da linha liquidus (G_L) é dado pela expressão:

$$\frac{dT_L}{dx} = \frac{dT_L}{dC_L} \cdot \frac{dC_L}{dx}, \quad 2.3$$

em que: $m_L = (dT_L / dC_L)$, representa a inclinação da linha liquidus.

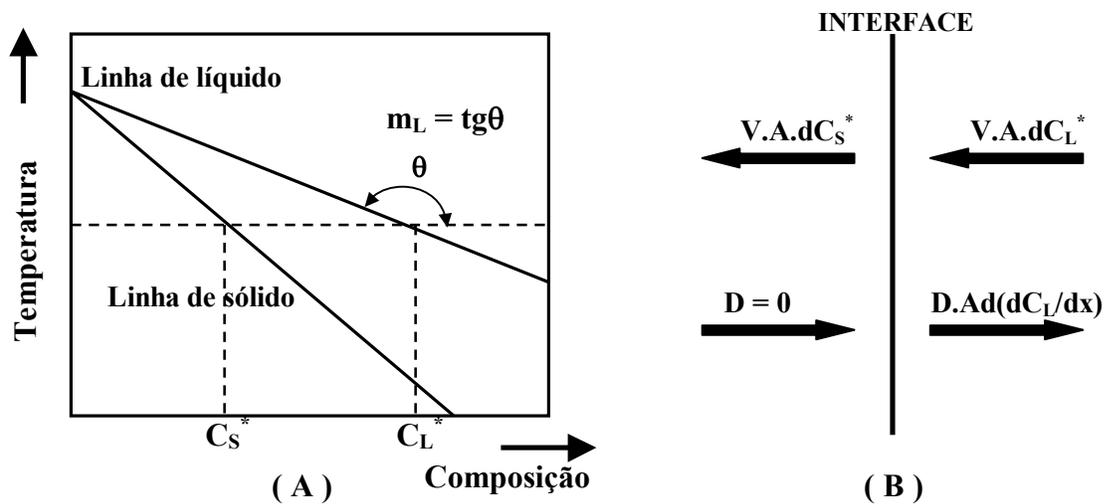


Figura 2.9 - Arranjo esquemático para análise do critério de estabilidade constitucional em parte de um diagrama de equilíbrio de fases (A); e em balanço de massa na interface sólido/líquido para regime estacionário e sem difusão de soluto no sólido (B).

Quando $x = 0$, a Equação 2.3 pode ser reescrita, com o auxílio da Equação 2.2, como:

$$\left(\frac{dT_L}{dx}\right)_{x=0} = -m_L \frac{VC_L^*(1-k_0)}{D_L}. \quad 2.4$$

Para que não ocorra superesfriamento constitucional, por ser fator de instabilidade, é necessário que o gradiente de temperatura da fase líquida à frente da interface sólido/líquido apresente um valor maior ou igual ao do gradiente da linha liquidus, isto é :

$$G_L = \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{x=0} \geq \left(\frac{dT_L}{dx}\right)_{x=0}. \quad 2.5$$

A Equação 2.5 pode ser reformulada com a contribuição da Equação 2.4, utilizando-se da condição que $C_S^* = k_0 C_L^*$, onde se tem o valor de C_L^* , na forma :

$$G_L \geq -\frac{m_L C_S^* (1 - K_0) V}{K_0 D_L}. \quad 2.6$$

A Equação 2.6 [Kurz/Fisher,1992; Laxmanan,1997/1998] é aplicável independentemente da convecção no líquido, por considerações paralelas que podem ser feitas com a concentração da fase sólida na interface sólido/líquido, tais como:

- **No caso de ocorrer convecção no líquido**

A concentração na fase sólida será dada por :

$$C_S^* = \frac{k_0 C_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp\left(-\frac{V\delta}{D}\right)}. \quad 2.7$$

- **No caso de regime estacionário e ausência de convecção no líquido**

A concentração na fase sólida será dada por :

$$C_S^* = C_0. \quad 2.8$$

- **No caso de mistura completa no líquido**

Esta situação caracteriza-se pela presença de forte convecção no líquido. Ainda assim, é insuficiente para inibir um pequeno perfil de acumulação de soluto com gradiente de concentração finito, que pode ser expresso por :

$$G_L \geq -\frac{mC_\infty(1-k_0)V}{D_L}, \quad 2.9$$

em que C_∞ sendo a composição equalizada do volume de líquido [Osório, 2000].

A principal crítica ao critério de estabilidade da interface sólido/líquido a partir do conceito de superesfriamento constitucional, está no fato deste não levar em conta o efeito da tensão superficial, que pode ser significativo em virtude do aumento da área da interface causado pela formação de uma perturbação [Kurz/Fisher,1984; Lesoult,1988].

2.3 – Estrutura Celular

A primeira característica morfológica de uma interface sólido/líquido não planar é o desenvolvimento de células, vista na Figura 2.10. O crescimento celular é muito similar ao planar em que a direção de crescimento das células é controlado pelas condições de fluxo de calor [David/Vitek, 1989]. As perturbações aumentam progressivamente à medida que as condições de crescimento afastam-se do valor crítico que determina a instabilidade da interface, através de alterações na velocidade da interface (V), no gradiente térmico no líquido (G_L) . Além disto, há a ocorrência de acúmulo de soluto nas regiões adjacentes às perturbações, devido à rejeição lateral de soluto à medida que essas perturbações crescem, acentuando a diferença de velocidade de solidificação entre ambas. As células formadas têm aproximadamente o mesmo tamanho e seis vizinhos próximos com contornos no formato de hexágonos regulares conforme mostra a Figura 2.10 (c) para uma liga Pb-Sn [Garcia, 2001]

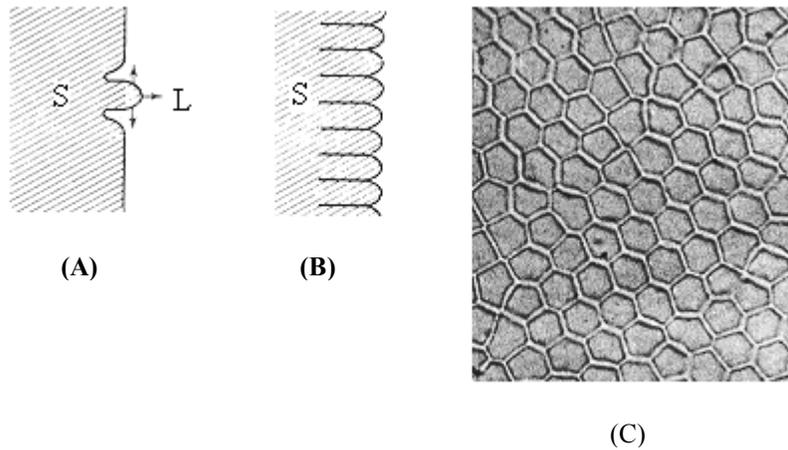


Figura 2.10 - Desenvolvimento esquemático de uma interface celular (A) e (B) e secção transversal de uma interface celular de uma liga Pb-Sn (C). [Garcia, 2001]

A formação da célula pode ser suprimida caso a velocidade deslocamento da interface seja subitamente diminuída, ou o conteúdo de soluto reduzido ou mesmo pelo aumento do gradiente térmico, conforme preconizado pelo critério de instabilidade da interface S/L.

Na Figura 2.11 apresentam-se resultados experimentais relativos à transição de interface plana a celular para uma liga Pb- 0,01 Sn (% em peso) indicando que o valor crítico de G/V é proporcional à concentração nominal de soluto C_0 . É importante também observar que como o superesfriamento constitucional só pode ocorrer a partir da formação de uma camada limite de soluto segregado junto à interface, como decorrência não pode haver a formação de estrutura celular imediatamente após o início da solidificação mesmo que os valores de G e V atuantes apontem nessa direção. As condições críticas para o início da não estabilização da interface só serão alcançadas após um transiente inicial, ou seja, há uma distância de incubação, observada experimentalmente como sendo da ordem de 1 mm.

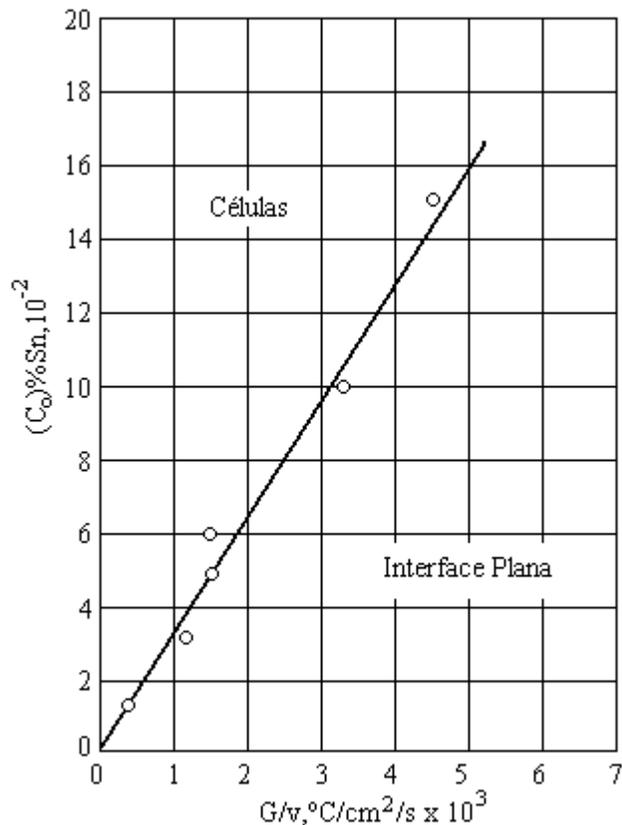


Figura 2.11- Condições para ocorrência de solidificação celular: liga Pb 0,01% Sn.
[Chalmers, 1964 ; Garcia, 2001]

O espaçamento entre as regiões ricas em soluto, denominado **Espaçamento Celular**, é um parâmetro estrutural importante, e tem sido alvo de estudos de vários pesquisadores, sendo observada a sua diminuição com o aumento da velocidade de solidificação até o momento em que ocorre a transição morfológica de celular para dendrítica.

2.4 – Estrutura Dendrítica

Alguns autores [Flemings, 1974; Kurz/Fisher, 1984] propõem que a transição morfológica celular para dendrítica tenda a ocorrer, quando as condições de solidificação são tais que a direção cristalográfica passa a exercer maior influência sobre a direção de crescimento, conforme pode ser visto na Figura 2.12.

Esse crescimento morfológico é controlado significativamente pelas considerações do crescimento cristalográfico. A estrutura dendrítica formada pode caracterizar-se também pelo desenvolvimento de perturbações ao longo de seu eixo principal, denominadas ramificações dendríticas secundárias, provocadas desta vez pela instabilidade da interface entre o eixo principal da dendrita primária e o líquido adjacente. Se a distância entre os eixos principais é significativa, a mesma instabilidade pode ocorrer com os braços secundários ou ramificações secundárias e haver formação de braços ou ramos terciários.

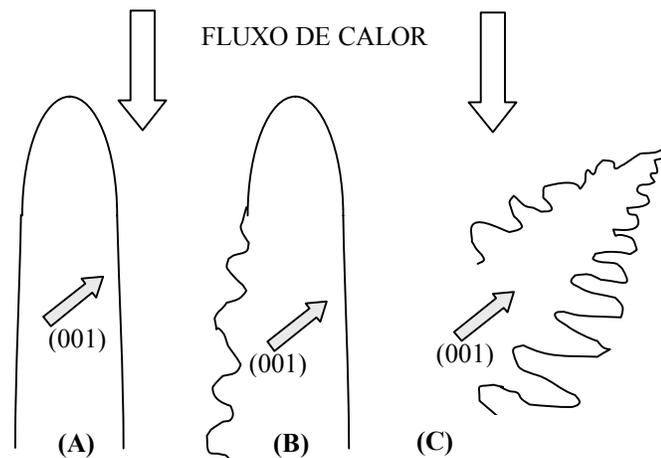


Figura 2.12 - Direções de crescimento esquemáticas : morfologia celular **(A)** , morfologia de transição celular a dendrítica **(B)** e morfologia dendrítica **(C)**, onde a direção de crescimento é definida por fatores cristalográficos.

A Figura 2.13 **(A)** ilustra condições esquemáticas de um crescimento unidirecional que permitem observar os espaçamentos interdendríticos primário (λ_1), secundário (λ_2) e maior ordem. Na figura 2.13 **(B)** mostra-se uma condição onde não existe uma direção preferencial de fluxo de calor, assim a dendrita cresce de forma polidirecional. A estrutura dendrítica recebe esse nome devido à semelhança existente com uma árvore, derivando-se do grego da palavra “*dendrus*” que tem esse significado.

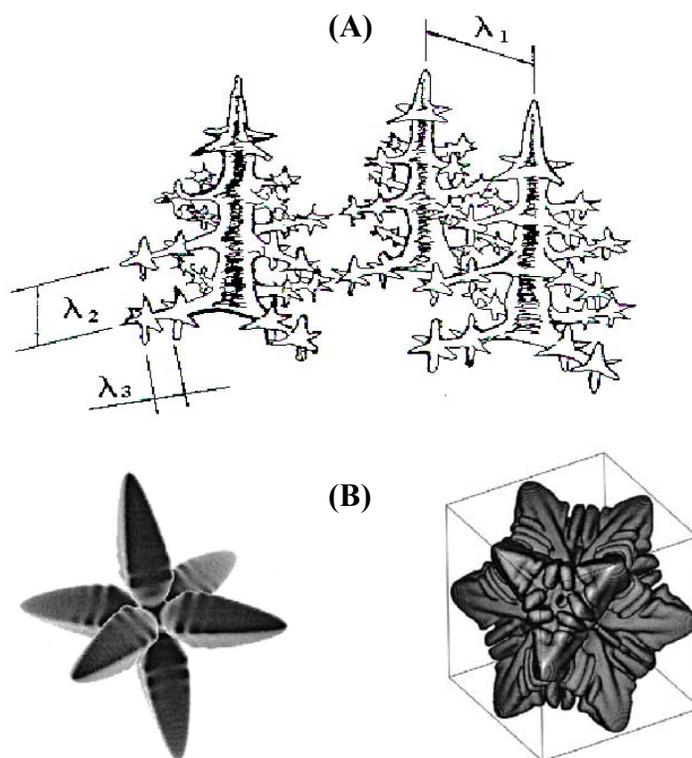


Figura 2.13 - Ilustração do aspecto morfológico de crescimento dendrítico unidirecional **(A)** e uma condição onde o crescimento dendrítico é polidirecional **(B)**, em que (λ_1) , (λ_2) e (λ_3) são, respectivamente, os espaçamentos primários, secundários e terciários.

[Osório, 2000 ; Boettinger et alii, 2000]

Sob o ponto de vista científico e tecnológico, os espaçamentos interdendríticos têm grande importância, já que eles exercem influência sobre as propriedades mecânicas tanto de componentes fundidos quanto daqueles trabalhados mecanicamente. Existem vários trabalhos que propõem modelos analíticos e experimentais, correlacionando o crescimento dendrítico primário e secundário, ora com parâmetros térmicos, tais como gradiente térmico, velocidade de crescimento e tempo local de solidificação e ora relacionado com a resposta mecânica da estrutura bruta de solidificação [Flemings, 1974; Kurz & Fisher, 1984; Quaresma, 1999, Osório e Garcia, 2002, Siqueira, 2002; Rocha, Siqueira, Garcia, 2003A/B].

De modo geral, o processo de solidificação pode ser avaliado em duas condições distintas: a solidificação sob condições de equilíbrio termodinâmico com aplicação muito específica; e a segunda em condições fora de equilíbrio, uma situação que retrata ou se aproxima das variações fenomenológicas da prática industrial.

2.2.1- Solidificação sob condições de equilíbrio

Esse tratamento encontra pequena aplicação prática, pois só existe sob condições de resfriamento muito lento. Nessas condições, há uma completa homogeneidade das fases sólida e líquida, considerando-se total difusão de soluto, tanto na fase líquida quanto na fase sólida. Isso explica a necessidade de velocidades de resfriamento muito baixas ou de difusividades atômicas muito elevadas.

A incorporação de um soluto a um solvente leva à formação de uma solução binária que pode ser caracterizada por de um coeficiente de distribuição (ou redistribuição de soluto). No caso de soluções que apresentem fases com estados de agregação sólido e líquido em equilíbrio em uma determinada temperatura, pode-se definir o coeficiente de distribuição no equilíbrio (k), como a relação entre a concentração de soluto no sólido (C_S) e a correspondente concentração de soluto no líquido (C_L), ou seja:

$$k = \frac{C_S}{C_L} \quad 2.10$$

Na Figura 2.14 ilustram-se as variações de composição química que ocorrem durante a solidificação sob condições de equilíbrio. A parte **(A)** apresenta um setor de um diagrama de fases de equilíbrio para uma liga de composição C_0 . A parte **(B)** contém as variações progressivas nas proporções e composições do sólido e do líquido, com o decréscimo da temperatura.

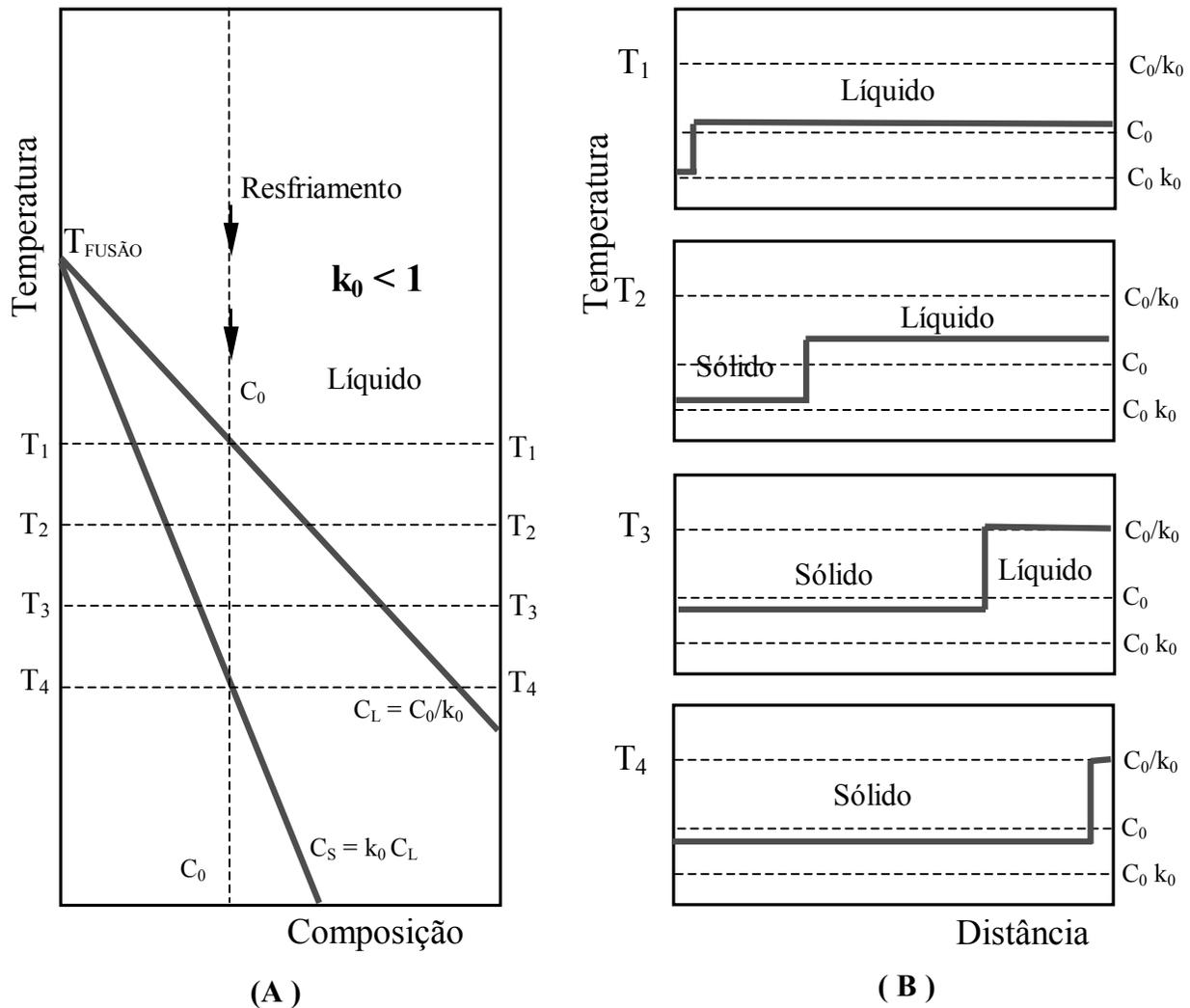


Figura 2.14 - Ilustração esquemática da variação do teor de soluto durante solidificação em equilíbrio para liga de composição C_0 com $k_0 < 1$ (A) e proporções e composições do sólido e do líquido (B) [Osório, 2000].

Neste caso, a solidificação se processa obedecendo à **regra da alavanca** e a fração de sólido (f_s) pode ser calculada pela Equação 2.11 [Osório, 2000] que, em termos das concentrações envolvidas, apresenta a seguinte forma:

$$f_s = \left(\frac{C_s - k_0 C_0}{C_s} \right) \left(\frac{1}{1 - k_0} \right), \quad 2.11$$

ou na forma da Equação 2.12, em termos das temperaturas envolvidas [Osório, 2000; Garcia, 2001]:

$$f_s = \left(\frac{T_L - T}{T_F - T} \right) \left(\frac{1}{1 - k_0} \right), \quad 2.12$$

sendo:

T_F = temperatura de fusão do metal base do sistema [K];

T_L = temperatura da linha liquidus da liga [K];

T = temperatura do intervalo de solidificação [K]; e

C_0 = concentração nominal da liga [%].

2.2.2- Solidificação fora de equilíbrio

Na solidificação fora de equilíbrio, a redistribuição do soluto para um melhor entendimento, pode ser abordada das seguintes maneiras:

A) Redistribuição de soluto no líquido apenas por difusão;

B) Redistribuição de soluto por mistura completa no líquido;

B₁) sem difusão de retorno no sólido;

B₂) com difusão de retorno no sólido;

B₂₁) considerando a velocidade da interface sólido/líquido constante,

B₂₂) considerando a velocidade da interface sólido/líquido parabólica,

C) Redistribuição de soluto no líquido por mistura parcial.

A) Redistribuição de soluto no líquido apenas por difusão

Considerando-se a solidificação de uma liga de composição C_0 ($k_0 < 1$) [Osório, 2000; Garcia, 2001], visto na Figura 2.14, com as condições de regime permanente de concentração de soluto (velocidade de rejeição é igual a velocidade de difusão) e as condições de contorno, a equação do perfil de concentração de soluto do elemento Δx considerado, pode ser escrita na forma da equação do balanço de massa, como mostrado a seguir:

$$\{D_L A \rho \left[\left(\frac{\partial C_L}{\partial x} \right)_{x+\Delta x} - \left(\frac{\partial C_L}{\partial x} \right)_x \right] \Delta t\}_{(1)} + \{V A \rho [(C_L)_{x+\Delta x} - (C_L)_x] \Delta t\}_{(2)} = \{A \rho \Delta C_L \Delta x\}_{(3)}, \quad 2.13$$

em que:

ρ = massa específica do líquido [kg/m^3];

D_L = difusividade de soluto no líquido [m^2/s];

A = área unitária;

Δt = infinitesimal de tempo [s];

V = velocidade da interface [m/s]; e

Δx = elemento de volume considerado [m^3].

Feitas as simplificações matemáticas, obtém-se a seguinte equação diferencial :

$$\left[\frac{\partial C_L}{\partial t} \right]_{(3)} = [D_L \left(\frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} \right)]_{(1)} + [V \left(\frac{\partial C_L}{\partial x} \right)]_{(2)}. \quad 2.14$$

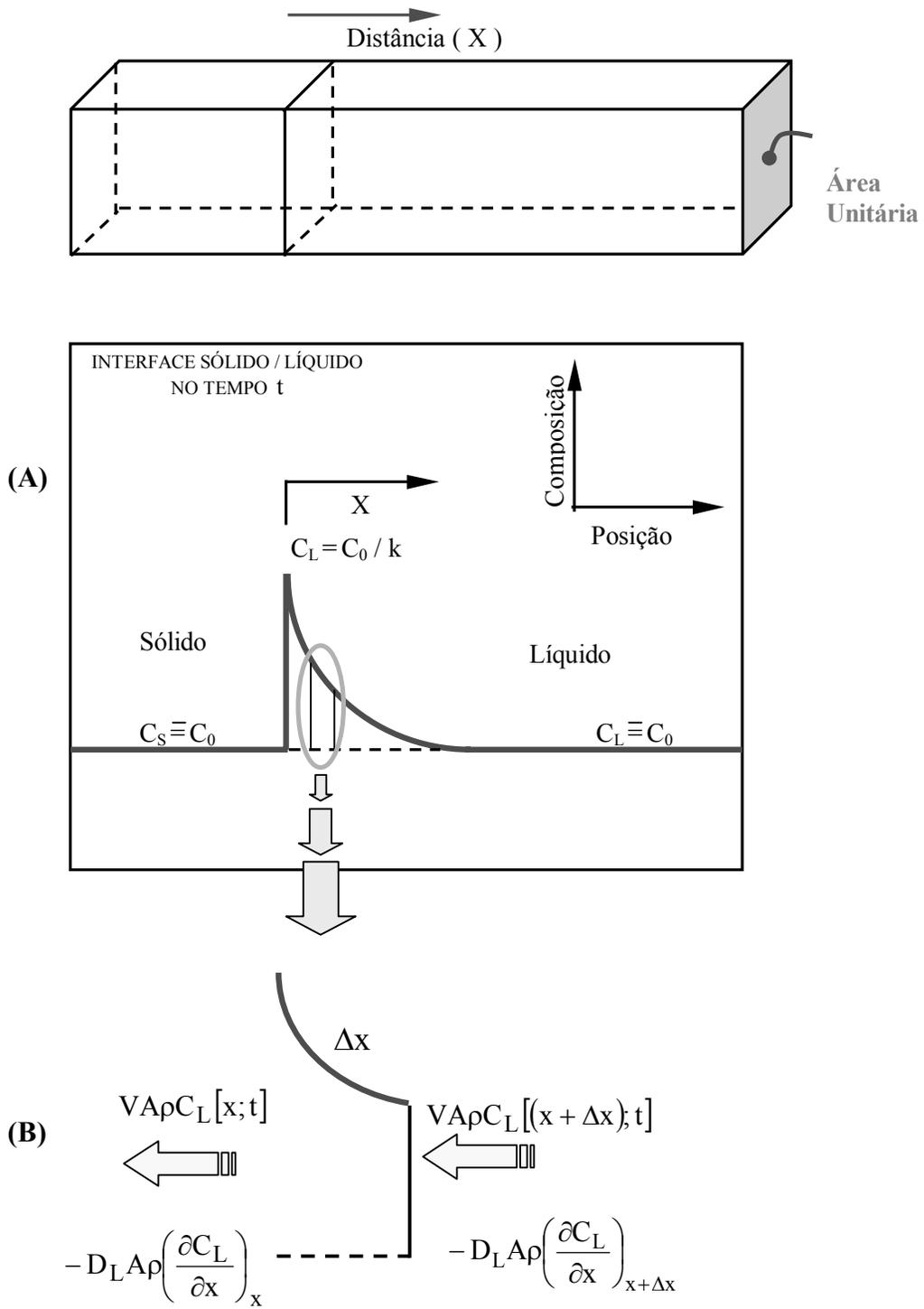


Figura 2.15 - Perfil de redistribuição ou partição de soluto no líquido à frente da interface sólido/líquido, apenas por difusão em regime permanente (A) e balanço de massa no elemento ΔX (B) .

Nas Equações 2.13 e 2.14, as numerações entre parênteses equivalem a :

- (1) diferença entre a quantidade de soluto por unidade de tempo que entra e a quantidade de soluto que sai do elemento de volume devido ao fluxo por difusão;
- (2) variação da quantidade de soluto no elemento de volume por unidade de tempo devido ao movimento da interface sólido/líquido; e
- (3) variação da quantidade de soluto no elemento de volume por unidade de tempo.

A Equação 2.13 pode ser reescrita, fazendo-se o limite de $\Delta x \Rightarrow 0$:

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = D_L \left(\frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} \right) + V \left(\frac{\partial C_L}{\partial x} \right) \quad 2.15$$

que, após um transiente inicial, atinge-se o regime permanente $0 = \frac{\partial C_L}{\partial t}$. Então :

$$0 = D_L \left(\frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} \right) + V \left(\frac{\partial C_L}{\partial x} \right) \quad 2.16$$

cuja solução é do tipo :

$$C_L = A \exp(m_1 x) + B \exp(m_2 x) \quad 2.17$$

e m_1 e m_2 são raízes de

$$D_L m^2 + V m = 0 \quad (a) ; \quad m_1 = 0 \quad \# \quad m_2 = - (V / D_L) \quad (b) \quad 2.18$$

permitindo-se obter a equação da solução geral na forma:

$$C_L = b + B \exp\left(-\frac{V}{D_L} x\right) \quad 2.19$$

na qual

C_L = concentração de soluto no líquido a uma distância x da interface sólido/líquido;

b e B , constantes de integração obtidas com o auxílio das condições de contorno

$$x = 0, \quad C_L = C_0 / k_0, \quad (a)$$

2.20

$$x = \infty, \quad C_L = C_0. \quad (b)$$

com esses resultados reescreve-se a equação da solução geral na forma da Equação 2.21 :

$$C_L = C_0 \left[1 + \left(\frac{1 - k_0}{k_0} \right) \exp\left(-\frac{V}{D_L} x\right) \right] \quad 2.21$$

No final da solidificação haverá outro transiente correspondendo ao encontro da camada limite com a extremidade do cadinho. Geralmente, as soluções dos transientes são bastante complexas. Entretanto, para pequenos valores de k_0 , já se tem uma equação simplificada para o transiente inicial:

$$C_s = C_0 \left[1 - (1 - k_0) \exp\left(\frac{V}{D_L} x\right) \right] \quad 2.22$$

Na Figura 2.16 ilustra-se o perfil de concentração de soluto correspondente ao movimento somente por difusão: **(A)** para o caso de liga com $k_0 < 1$ e **(B)** para o caso de uma liga com $k_0 > 1$.

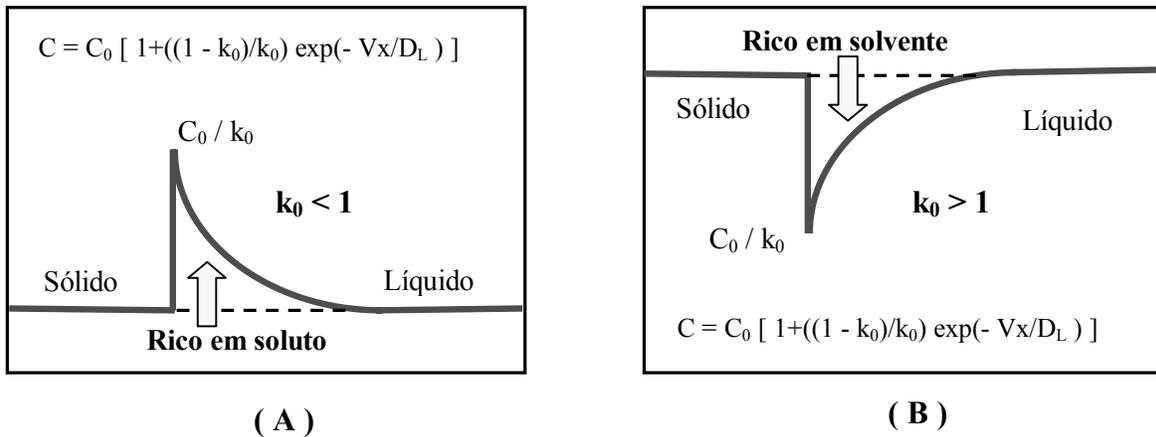


Figura 2.16 - Perfil de soluto para regime permanente e redistribuição e rejeição de soluto por difusão **(A)** e rejeição de solvente **(B)**.

B) Redistribuição de soluto por mistura completa no líquido

B₁) sem difusão de retorno no sólido [Osório, 2000]

Esta abordagem encontra-se ilustrada na Figura 2.17, onde podem ser observados gráficos que esquematizam os perfis de composição química das fases sólida e líquida, durante a solidificação unidirecional de uma barra de uma liga cujo diagrama de equilíbrio hipotético está representado na parte **(D)**. Observa-se que, enquanto a fase líquida apresenta composição C_L^* (dada pelo diagrama para a temperatura T) [Osório, 2000; Garcia, 2001], a fase sólida é enriquecida em soluto à medida que a interface avança e permanece heterogênea dada a impossibilidade de transporte de soluto. Essas circunstâncias exigem a existência ou da convecção forçada ou da agitação mecânica no líquido para que sua concentração permaneça constante.

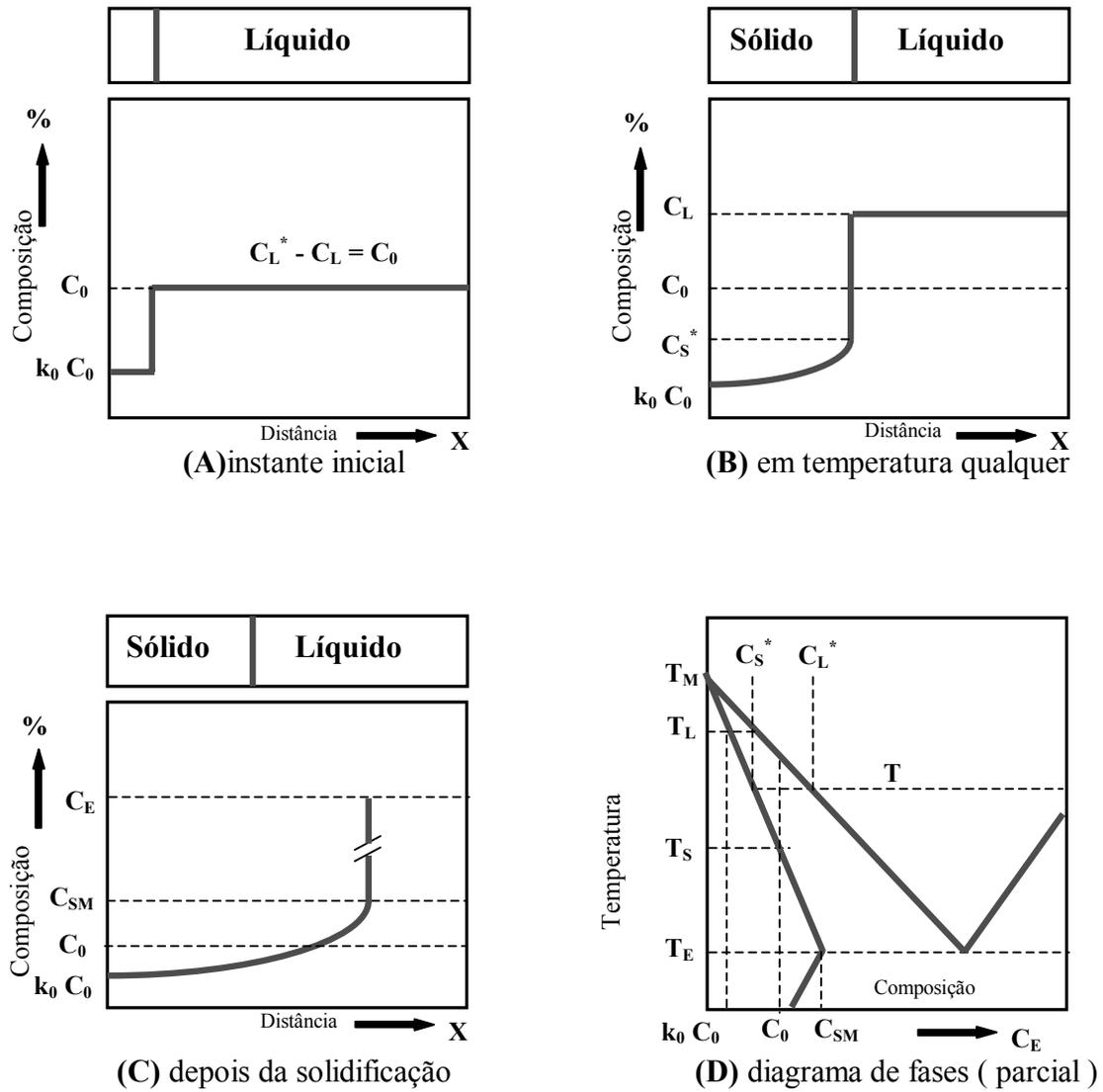


Figura 2.17 - Esquema ilustrativo da redistribuição de soluto na solidificação com difusão completa no líquido sem difusão de retorno no sólido.

O tratamento matemático pode ser feito partindo do balanço de massa, permitindo se obter a Equação 2.23 :

$${}_{(1)}[C_L df_S] - {}_{(2)}[C_S df_S] = {}_{(3)}[(1 - f_S) dC_L] \quad 2.23$$

onde os números entre parênteses correspondem a :

1. Quantidade de soluto em df_S antes da solidificação;
2. Quantidade de soluto em df_S depois da solidificação; e
3. Variação da quantidade de soluto no líquido ;

Assim, chega-se a:

$$\frac{df_S}{(1 - f_S)} = \frac{dC_L}{(C_L - C_S)}. \quad 2.24$$

A fração de sólido (f_S) em termos das concentrações envolvidas pode ser representada pela Equação 2.18 [Osório, 2000; Garcia, 2001].

$$f_S = 1 - \left(\frac{C_S}{k_0 C_0} \right)^{\left(\frac{1}{k_0 - 1} \right)}, \quad 2.25$$

ou na forma da Equação 2.26 , expressa em termos das temperaturas envolvidas :

$$f_S = 1 - \left(\frac{T_F - T}{T_F - T_L} \right)^{\left(\frac{1}{k_0 - 1} \right)}. \quad 2.26$$

As Equações 2.25 e 2.26 são conhecidas como Equação de Scheil [Garcia, 2001], por ter sido um dos primeiros pesquisadores a apresentar uma formulação analítica para o estudo da microsegregação tendo por base uma condição extrema: a da máxima segregação. Essas equações

não levam em conta a contração no sólido e podem ser usadas com bons resultados em sistemas substitucionais onde a difusão no sólido passa ser ignorada.

B₂) com difusão de retorno no sólido

Partindo da hipótese de que nas condições práticas podia se esperar resultados intermediários que poderiam estar entre os obtidos pela Equação de Equilíbrio e a Equação de Scheil. Brody e Flemings [**Brody/Flemings, 1966 ; Bower,1966; Wanqi, 1994**] expandiram a abordagem a teoria de Scheil a fim de incluir os efeitos da difusão de retorno de soluto no sólido. Essa abordagem encontra-se ilustrada na Figura 2.18 e é muito importante quando se está considerando um sistema com apreciável movimentação de soluto no estado sólido.

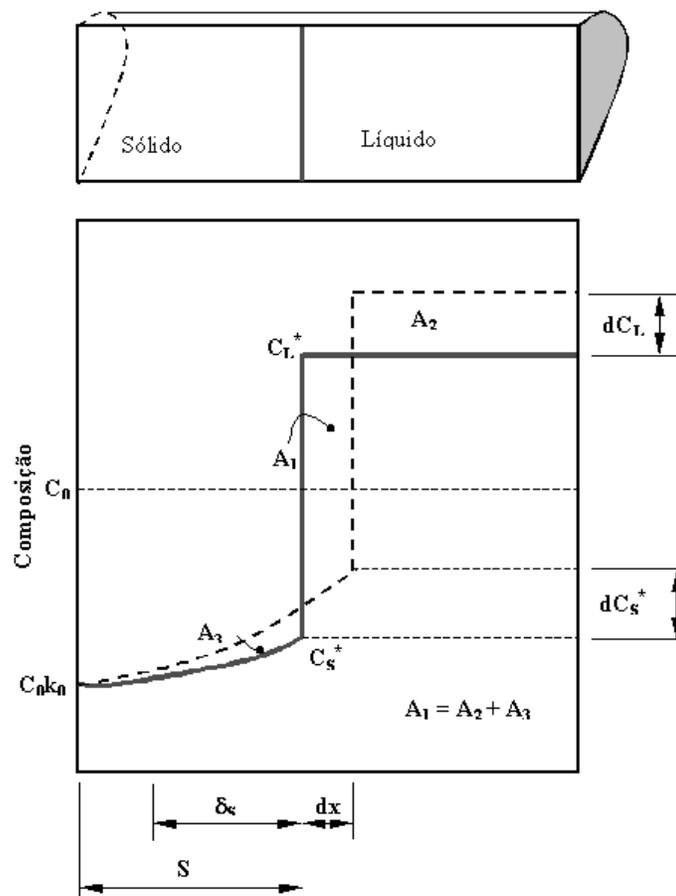


Figura 2.18 - Esquema ilustrativo da evolução da interface sólido/líquido para distribuição de soluto por mistura completa no líquido com difusão de retorno no sólido (região A_3).

Nessas circunstâncias, o balanço de massa junto à interface sólido/líquido pode ser representado pela Equação 2.20 (A_1 , A_2 e A_3 representam as áreas da Figura 2.18):

$$[(C_L - C_S)df_S]_{(A_1)} = [(1 - f_S)dC_L]_{(A_2)} + \left[\frac{\delta_S}{2\Omega} dC_S\right]_{(A_3)} \quad 2.27$$

B2.1) quando se considera a velocidade da interface sólido/líquido constante [Brody-Flemings, 1966]

O parâmetro de difusão de retorno Ω_2 é dado pela equação 2.28 e permite a obtenção da Equação 2.29 :

$$\Omega_2 = (D_S / \Omega^2) \cdot t_{SL} \quad , \quad e \quad 2.28$$

$$\frac{dC_S}{C_S} = \frac{(1 - k_0)}{(1 - f_S) + \Omega_2 k_0} df_S \quad . \quad 2.29$$

integrando-se nos limites propostos chega-se à Equação 2.30 :

$$\int_{k_0 C_0}^{C_S} \frac{dC_S}{C_S} = (1 - k_0) \int_0^{f_S} \frac{df_S}{(1 - f_S) + \Omega_2 k_0} \quad 2.30$$

que apresenta como solução a Equação 2.31 :

$$\ln\left(\frac{C_S}{k_0 C_0}\right) = -(1 - k_0) \ln\left[\frac{(1 - f_S) + \Omega_2 k_0}{1 + \Omega_2 k_0}\right] \quad (a)$$

ou 2.31

$$\frac{C_S}{k_0 C_0} = \left[\frac{(1 - f_S) + \Omega_2 k_0}{1 + \Omega_2 k_0}\right]^{(k_0 - 1)} \quad (b)$$

Rearranjando a Equação 2.31b, permite que se escreva:

$$f_s = (1 + \Omega_2 k_0) \left\{ 1 - \left[\frac{C_s}{k_0 C_0} \right]^{\frac{1}{k_0 - 1}} \right\} \quad 2.32$$

que, em termos das temperaturas envolvidas, toma a forma da Equação 2.32 :

$$f_s = (1 + \Omega_2 k_0) \left\{ 1 - \left[\frac{T_F - T}{T_F - T_L} \right]^{\frac{1}{k_0 - 1}} \right\} \quad 2.33$$

B2.2) quando se considera a velocidade da interface sólido/líquido parabólica [Brody-Flemings, 1966]

Para o crescimento parabólico de uma barra tem-se :

$$S_0 = \Omega_1 (t)^{1/2} \quad 2.34$$

onde : Ω_1 , é o parâmetro de solidificação parabólica.

Considerando uma espessura solidificada qualquer da barra a velocidade da interface é dada por:

$$V = \frac{dS_0}{dt} = \frac{\Omega_1}{2\sqrt{t}} \quad 2.35$$

$$\Omega = \Omega_1 (t_{SL})^{1/2} \quad 2.36$$

Com a barra totalmente solidificada define-se o valor de Ω_1 , que deverá ser levado à equação da velocidade, Equação 2.35, para se obter a nova equação para a mesma, descrevendo o perfil parabólico, ou seja :

$$V = \frac{\Omega}{2\sqrt{t}\sqrt{t_{SL}}} \quad 2.37$$

Sabendo-se que $U = (D_S / \Omega V)$, verifica-se que ela passe a descrever um movimento parabólico para a frente de solidificação, na forma:

$$U = \frac{2D_S\sqrt{t}\sqrt{t_{SL}}}{\Omega_2} \Rightarrow U = \frac{2D_S\sqrt{t}\sqrt{t_{SL}}}{\Omega_2} \frac{\sqrt{t_{SL}}}{\sqrt{t_{SL}}} \Rightarrow U = \frac{2D_S t_{SL}}{\Omega_2} \frac{\sqrt{t}}{\sqrt{t_{SL}}} \quad 2.38$$

Assim, chega-se a :

$$U = 2\Omega_2 \frac{\sqrt{t}}{\sqrt{t_{SL}}} \Rightarrow \Rightarrow \text{com } f_S = (t / t_{SL})^{1/2} \Rightarrow \Rightarrow U = 2\Omega_2 f_S \quad 2.39$$

Aplicando-se este resultado à Equação 2.30 obtém-se a Equação 2.40:

$$\int_{k_0 C_0}^{C_S} \frac{dC_S}{C_S} = (1 - k_0) \int_0^{f_S} \frac{df_S}{(1 - f_S) + 2\Omega_2 k_0 f_S} = (1 - k_0) \int_0^{f_S} \frac{df_S}{1 - (1 - 2\Omega_2 k_0) f_S} \quad 2.40$$

que, resolvida, leva a:

$$C_S = k_0 C_0 [1 - (1 - 2\Omega_2 k_0) f_S]^{\left(\frac{k_0 - 1}{1 - 2\Omega_2 k_0}\right)} \quad 2.41$$

Rearranjando-se a Equação 2.32, obtém-se a Equação 2.42:

$$f_S = \left[\frac{1 - \left(\frac{C_S}{k_0 C_0}\right)^{\left(\frac{1 - 2\Omega_2 k_0}{k_0 - 1}\right)}}{1 - 2\Omega_2 k_0} \right], \quad 2.42$$

que reflete o perfil parabólico para o crescimento da interface sólido/líquido em função das concentrações de soluto envolvidas, ou na forma da Equação 2.43 :

$$f_S = \left[\frac{1 - \left(\frac{T_F - T}{T_F - T_L} \right)^{\left(\frac{1 - 2\Omega_2 k_0}{k_0 - 1} \right)}}{1 - 2\Omega_2 k_0} \right] \quad 2.43$$

Esta equação apresenta um perfil parabólico, em função das temperaturas envolvidas, segundo a proposta de **Brody-Flemings** [1966].

Essa equação aproxima-se da Equação de Scheil quando $\Omega_2 = 0$. Por outro lado, quando $\Omega_2 = 1/2$, o perfil de composição de soluto no sólido aproxima-se ao descrito pela Equação de Equilíbrio, o que só poderia acontecer para $\Omega_2 = \infty$. Esse erro deve-se à aproximação na consideração da área triangular (A_3) da Figura 2.18. Assim seus resultados apresentam boa confiabilidade para valores até $\Omega_2 = 0,1$. Por esta razão, pesquisas posteriores [Clyne/Kurz,1981;Ohnaka,1986] propõem novas equações que eliminam a inconsistência física da Equação de **Brody/Flemings**. Para melhorar a solução de **Brody/Flemings**, **Clyne/Kurz** propõem a substituição do parâmetro Ω_2 por outro que eliminasse o erro introduzido na consideração triangular da área (A_3).

Dessa forma, descrevem o perfil de distribuição de soluto no sólido por meio de uma função exponencial para satisfazer às duas condições limites, chegando à seguinte equação:

$$\alpha' = \Omega_2 \left[1 - \exp\left(-\frac{1}{\Omega_2}\right) \right] - \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{1}{2\Omega_2}\right), \quad 2.44$$

valor que deve substituir Ω_2 na Equação de **Brody/Flemings** para que ela passe a representar a proposta de **Clyne/Kurz**.

A proposta de **Ohnaka** tem por base a hipótese de que a distribuição de soluto no sólido pode ser representada por uma curva quadrática do tipo :

$$C_S = a + bx + cx^2 \quad 2.45$$

Em que **a**, **b** e **c**, são valores dependentes do tempo e **x** é a distância a partir do centro da dendrita. A geometria da dendrita é colunar e a solução da Equação de Difusão pode ser feita pelo método do Perfil Integral da seguinte forma :

$$\int_0^x \left(\frac{dC_S}{dt} \right) dx = D \int_{C_0}^{C_S} \left(\frac{d^2 C_S}{dx^2} \right) dx \quad , \quad 2.46$$

chegando à Equação 2.47, cujo valor deve substituir Ω_2 na Equação de Brody/Flemings.

$$\alpha'' = [\Omega_2 / (1 + 2\Omega_2)] \quad . \quad 2.47$$

Tanto a Equação de **Clyne/Kurz** como a de **Ohnaka** aproximam-se da Equação de **Scheil** ou da Equação de Equilíbrio nos limites $\Omega_2 = 0$ e $\Omega_2 = \infty$, permitindo o uso de qualquer uma delas.

Posteriormente, Kobayashi [**Kobayashi, 1988**] desenvolveu soluções que partem das equações representativas da difusão no sólido e da conservação de massas sem simplificações, dadas, respectivamente, por :

$$\frac{\partial C_S}{\partial t} = D_S \frac{\delta^2 C_S}{\delta x^2} \quad , \quad e \quad 2.48$$

$$\frac{k_0}{L} \int_0^S C_S dx + (1 - f_S) C_{S_i} = k_0 C_0 \quad . \quad 2.49$$

Combinando as Equações 2.48 e 2.49, permite-se um arranjo na forma :

$$f_s \frac{\partial C_s}{\partial f_s} = (1 + 2z) \frac{\partial C_s}{\partial z} + 2z \frac{\partial^2 C_s}{\partial z^2} \quad 2.50$$

em que : z representa uma posição adimensional :

$$z = \frac{\left(\frac{x}{S}\right)^2}{4\alpha} \quad 2.51$$

A solução exata da Equação 2.50, para concentrações do sólido junto à interface sólido/líquido, é dada por:

$$C_s = k_0 C_0 \sum_{n=0}^{\infty} \xi_n f_s^n \quad 2.52$$

onde ξ_n é uma função complexa de α . A aplicação dessa solução exata não é imediata e implica na expansão de uma série para quantificar o fenômeno, sem que ocorram reflexos negativos nos resultados obtidos.

Além da solução exata, Kobayashi também desenvolve soluções aproximadas. Em uma delas considera, como aproximação de primeira ordem, o termo relativo à derivada segunda de C_s , desprezível em relação à variável z na Equação 2.50, reduzindo-se a :

$$f_s \frac{\partial C_s}{\partial f_s} = (1 + 2z) \frac{\partial C_s}{\partial z}, \quad 2.53$$

e chegando à seguinte solução aproximada:

$$C_s = k_0 C_0 \left[1 - (1 - 2\alpha k_0) \cdot f_s \sqrt{\frac{1+2z}{1+2z_0}} \right] \frac{k-1}{1-2\alpha k_0}, \quad 2.54$$

em que $z_0 = 1/4\alpha$. Para $z = z_0$, essa equação é idêntica à solução de Ohnaka.

C) Redistribuição de soluto no líquido por mistura parcial

Como ilustração de uma condição normal de solidificação, as temperaturas e as composições químicas obedecem a um diagrama do tipo apresentado na Figura 2.19(A). Na ausência de outros efeitos, uma liga de composição C_0 solidificará formando o primeiro sólido com composição C_s . À medida que a interface avança, uma quantidade de soluto, dada em cada instante pela diferença ($C_0 - C_s$), será rejeitada para o líquido.

Dependendo da taxa de difusão e movimentos convectivos, a distribuição de soluto ao longo do metal segue um perfil muito próximo daquele mostrado na Figura 2.19(B). A distância característica (δ_s) delimita uma camada, onde o transporte é controlado unicamente por difusão. A partir daí, a composição varia conforme os movimentos convectivos, podendo até ser uniforme ao longo do líquido. Devido a esses efeitos, define-se um coeficiente de partição efetivo de soluto (k_E) [Osório,2000; Garcia,2001]:

$$k_E = C_s^* / C_0 . \quad 2.55$$

Portanto, junto à interface sólido/líquido haverá ação de movimento por **difusão** e por **convecção**, isto é :

- formação de uma camada limite onde o movimento ocorre somente por difusão; e
- fora da camada limite a composição do líquido é mantida constante por convecção (no caso de meio líquido extenso $\approx C_0$).

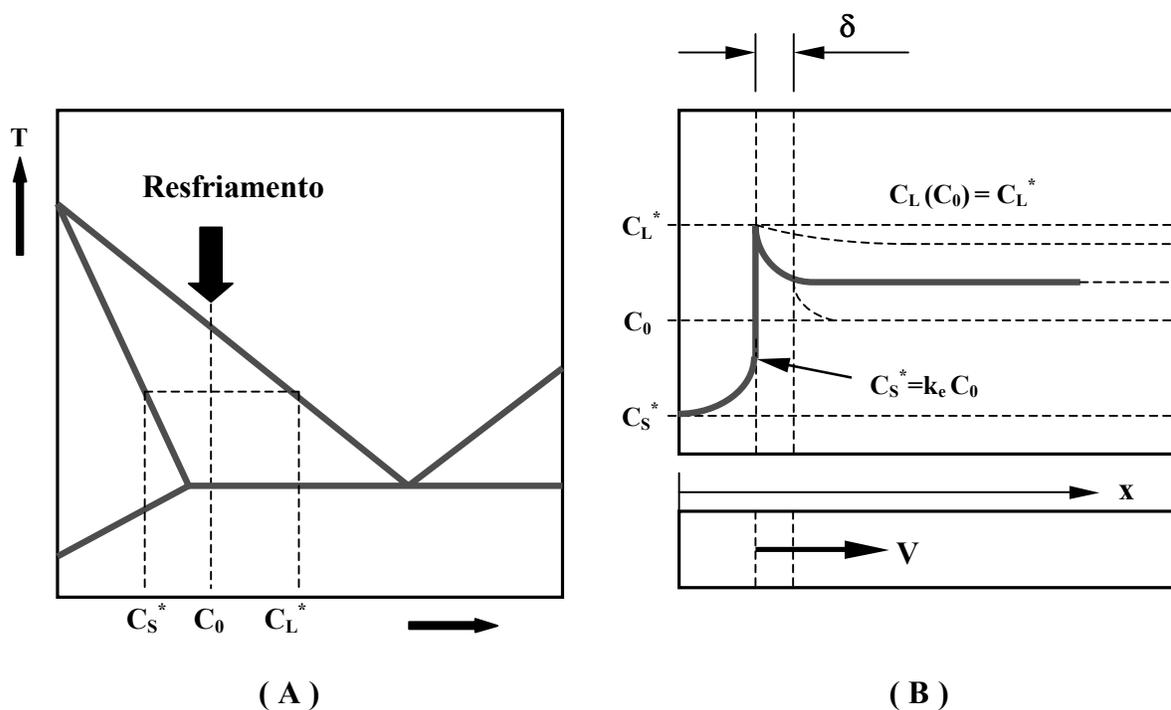


Figura 2.19 - Ilustração da distribuição de soluto na solidificação de ligas binárias com frente de solidificação plana em representação do diagrama de equilíbrio (A) e em representação da distribuição de soluto no líquido(B).

O balanço de massas, feito com o auxílio da Figura 2.18 [Osório, 2000; Garcia, 2001], possibilita escrever uma equação, levando em conta condições simplificadoras, tais como: solidificação unidirecional e estado estacionário e sem distribuição de soluto no sólido. Nessas circunstâncias, a Equação 2.56 é a que governa a distribuição de soluto no líquido :

$$D_L \left(\frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} \right) + V \left(\frac{\partial C_L}{\partial x} \right) = 0 \quad . \quad 2.56$$

Com as condições de contorno, tem-se como solução a Equação 2.58:

$$C_L = C_L^* \quad , \quad \text{para } x = 0 \quad (a) \quad 2.57$$

$$C_L = C_0 \quad , \quad \text{para } x = \delta \quad (b).$$

$$\text{ou seja: } (C_L^* - C_S^*) = (C_0 - C_S^*) \exp\left(\frac{V\delta}{D_L}\right) \quad 2.58$$

Entretanto, para $x = \delta$ tem-se que:

$$C_S^* = k_E C_0 \quad , \quad e \quad (a) \quad 2.59$$

$$C_S^* = k_0 C_L^* \quad . \quad (b)$$

O arranjo matemático das equações 2.58 e 2.59 permite escrever as Equações 2.60 e 2.61

$$k_E = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp\left(-\frac{V\delta}{D_L}\right)} \quad , \quad e \quad 2.60$$

$$C_S^* = k_E C_0 [1 - f_s]^{(k_E - 1)} \quad . \quad 2.61$$

O coeficiente de partição efetivo de soluto (k_E) deverá substituir o coeficiente (k_0) na equação de Scheil [Osório, 2000; Garcia, 2001], sendo em suas condições limites dadas por :

$$\frac{V\delta}{D_L} \Rightarrow 0 ; \quad k_E = k_0 \quad [\text{mistura completa no líquido (Equação de Scheil) }]; \text{ e}$$

$$\frac{V\delta}{D_L} \Rightarrow \infty ; \quad k_E = 1 \quad [\text{mistura somente por difusão }],$$

indicando que: $k_0 \leq k_E \leq 1$. [Osório, 2000; Garcia, 2001]

Capítulo 3

3 O FENÔMENO DA CORROSÃO

O termo corrosão tem derivação do latim “corrodere” [Mannheimer & Cabral, 1979] que significa destruir gradativamente. De modo amplo, o fenômeno da corrosão pode ser entendido como uma deterioração do material, devido às reações químicas e/ou eletroquímicas com meio em que interage. Os meios de corrosão podem ser inúmeros, mas a incidência da corrosão em meio aquoso é maior. Como exemplo, cita-se a *corrosão aquosa*, que tem a água como o principal solvente e ocorre por intermédio da condensação da umidade em uma superfície. De modo mais específico, o fenômeno corrosivo representa uma situação em que duas ou mais reações eletroquímicas diferentes ocorrem simultaneamente e de forma espontânea, sendo pelo menos uma de natureza **anódica** e outra **catódica**. A reação anódica de **dissolução do metal** fornece elétrons à reação catódica de redução, gerando uma carga elétrica transferida por unidade de tempo [Scully, 1975; Evans, 1981]. Para que a reação de dissolução do metal tenha prosseguimento é necessário que os elétrons produzidos sejam removidos, caso contrário ocorre equilíbrio eletroquímico. A reação de redução de hidrogênio que ocorre simultaneamente só tem prosseguimento se receber elétrons. Assim, os elétrons produzidos pela reação de dissolução do metal são utilizados pela reação de redução do hidrogênio e simultaneamente as reações têm prosseguimento.

3.1 Os testes de corrosão [ASTM G 15]

Sabe-se que o fenômeno corrosivo traz consigo danos que em muitas ocasiões são irreparáveis, sem mencionar os gastos que empresas de todo mundo têm despendido para reparar os danos causados. Vários estudos têm sido desenvolvidos no intuito de obter condições de retardo ou minimização dos efeitos prejudiciais do fenômeno. Paralelamente aos estudos concretizados e àqueles em desenvolvimento, surgem vários tipos de ensaios, simulando condições variadas em que peças são aplicáveis. Os ensaios de corrosão podem ser realizados de diferentes formas, envolvendo variados intervalos de tempo e agregam considerável confiabilidade nos resultados obtidos. No entanto, a escolha do tipo de ensaio depende do objeto de aplicação, tipo do material aplicado, tipo do meio ou atmosfera de ensaio e os parâmetros desejados. Na literatura especializada apresentam-se vários ensaios que fazem parte de sistemas de normalização como SAE, ASTM dentre outras [Meade, 2000]. Em âmbito geral, esses testes simulam condições artificiais em laboratórios com aproximações da composição química do meio de ataque ou ainda são realizados em condições de exposição natural no campo de trabalho, onde efetivamente o material será aplicado. Nesse caso, os tempos para a obtenção dos resultados é relativamente longo, o que representa de modo indireto, maiores custos de estudo e pesquisa.

No setor industrial, os testes de corrosão acelerada em diversos meios de ataque são utilizados no intuito de redução dos tempos de respostas dos ensaios. Apesar de serem utilizados em ampla escala desde meados de 1900 [Meade, 2000], os testes de corrosão acelerada para algumas situações particulares exibem uma agressividade excessiva devido às soluções usadas nos ensaios, podendo conduzir a um entendimento equivocado do real comportamento do material avaliado em condição inicial do fenômeno corrosivo [Damborenea, 1997]. Em sentido oposto, a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e métodos de extrapolação de Tafel (ET), podem avaliar avarias do fenômeno corrosivo em intervalos de tempo bastante curtos, sem elevada agressividade na amostra [Bonora et alii, 1996, Damborenea, 1997, Silva, 2000, Beserra, 2001]. Por esse motivo, os testes de EIE e ET são escolhidos para auxiliarem na investigação do comportamento frente ao fenômeno corrosivo das ligas e metais puros do presente trabalho.

Com o processo de globalização e normalizações de métodos e técnicas, no setor industrial os testes de resistência à corrosão são executados segundo normas apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Testes de Corrosão Normalizados [Meade, 2000, Conde/Damborenea, 1997].

<i>Norma</i>	<i>Título</i>	<i>Aplicação Comum</i>
ASTM B 117	Prática para operações em câmara salina	Alumínio, exposição marinha,
ASTM B 368	Teste acelerado para Cobre em ácido acético	Liga Cu-Ni-Cr para decoração
ASTM D 2247	Teste de revestimentos em 100% de umidade	Resistência a água
ASTM G 85 Anexo 1	Ácido acético	Teste de exfoliação para ligas de Alumínio
ASTM G 85 Anexo 2	Teste em Ciclos em Câmara salina com atmosfera acidificada	Teste de exfoliação para ligas de Alumínio
ASTM G 85 Anexo 3	Teste em câmara salina utilizando água do mar sintética	Alumínio
ASTM G 85 Anexo 4	Teste em câmara salina utilizando NaCl e SO ₂	Componentes de aeronaves
ASTM G 85 Anexo 5	Teste em câmara salina utilizando Ciclo úmido/seco	Manutenção revestimentos
ASTM G 87/DIN 50018	Orvalho de SO ₂	Contatos elétricos e telhado
CCT IV	Novo teste de corrosão acelerada	
GM9540P/B	Novo teste de corrosão acelerada	
MIL H 6088G	Corrosão intergranular	Indústria aeronáutica
SAE J 2334	Novo teste cíclico de corrosão	

Um teste acelerado de corrosão é usualmente definido como qualquer método no qual os resultados são obtidos em um intervalo de tempo menor que a exposição natural da amostra. Mais especificamente, submete-se a amostra em uma cabine de teste, onde é exposta a determinadas condições ambientais em um determinado intervalo de tempo [Meade, 2000]. Depois da exposição a amostra é examinada em todos os aspectos possíveis quanto à ação corrosiva. Os teste de corrosão, em particular o definido pela ASTM B 117, teste de câmara salina (*salt spray*),

tem sido alvo de polêmica entre grupos industriais, devido as mudanças significativas ocorridas nos últimos 10 ou 15 anos na indústria de revestimentos. Como exemplo disso, devido as crescentes e punitivas regulamentações ambientais, exigindo a redução do nível de conteúdo orgânico volátil, metais pesados e ação tóxica de elementos (Cromo VI), tem-se desenvolvido revestimentos que apresentam razoável resistência corrosiva em serviço, mas um desempenho insatisfatório quanto submetido ao teste de câmara salina [Meade, 2000]. É certo de que a exposição atmosférica é o melhor método de estudo da resistência corrosiva sob condições reais de trabalho de um material, mas a principal e maior desvantagem é o longo período para obtenção dos resultados e devido à cinética do mercado e economia, isso pode resultar em vultosas perdas.

3.2 – Ensaio Eletroquímicos

O desenvolvimento relativamente crescente de novos métodos de produção de componentes resistentes à corrosão requer testes que avaliem o desempenho dos materiais em um intervalo curto de tempo. Além disso, os testes acelerados de corrosão podem mascarar ou equivocar o real desempenho e resposta do material, devido à agressividade excessiva da solução. Citam-se, como exemplo, as ligas de alumínio, mais particularmente as ligas 2024 (Al-Cu-Mg), utilizadas na indústria aeronáutica, nas quais devido à agressividade excessiva de íons de cloreto, pode-se mascarar o real desempenho da liga [Conde/Damborenea, 1997]. Embora os testes de *salt spray* apresentem boa correlação com os resultados reais, alguns pesquisadores consideram importante o uso das técnicas eletroquímicas devido à obtenção mais rápida das informações do comportamento contra corrosão do material em estudo [Almeida et alii, 1998]. Ultimamente, têm sido mais utilizadas técnicas eletroquímicas para avaliação do desempenho dos materiais frente ao fenômeno corrosivo [Murai et alii, 1996, Conde/Damborenea, 1997, Almeida et al, 1998, Magaino et alii, 1999, Silva, 2000, Beserra, 2001].

Dentre as técnicas eletroquímicas mais conhecidas e utilizadas estão as curvas de **polarização de Tafel** [ASTM G59] e quando esta técnica não traz informações suficientes ou explícitas, referente à natureza e tipo do ataque, faz-se necessário o uso de outra técnica conhecida como **Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)** ou (EIS – *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) [ASTM G106] que tem demonstrado aplicabilidade em uma ampla gama de trabalhos com soluções aquosas [Conde/Damborenea, 1997, Silva,

2000, Beserra, 2001, Antoño-Lopez et alii, 2002]. Nesse método derivado de outros, aplica-se um potencial de corrente alternada ao invés de um potencial de eletrodo de corrente contínua. É também conhecido como *método de impedância AC* [Wolyneec, 1992]. Essas duas técnicas têm uma aceitação considerável nas investigações acadêmicas e em algumas aplicações industriais onde são utilizadas para avaliação da resistência à corrosão de recobrimentos de diversas naturezas.

3.2.1 – Ensaio de Polarização

Os fenômenos de polarização promovem a aproximação dos potenciais das áreas anódicas e catódicas e produzem aumento na resistência ôhmica do circuito, limitando a velocidade do processo corrosivo. Graças à existência destes fenômenos as taxas de corrosão observadas na prática são substancialmente inferiores àquelas que ocorreriam caso as pilhas de corrosão funcionassem ativamente em todas as condições dos processos corrosivos. Quando as reações de corrosão são controladas predominantemente por polarização nas áreas anódicas diz-se que a reação de corrosão é controlada anodicamente e que o eletrodo está sob o efeito de uma **polarização anódica**. Quando as reações de corrosão são controladas predominantemente por polarização nas áreas catódicas diz-se que a reação é controlada catodicamente e que o eletrodo está sob o efeito de uma **polarização catódica**. Quando é controlada pelo aumento de resistência de contato das áreas anódicas e catódicas diz-se que a reação é controlada ohmicamente. De modo geral tem-se um controle misto das reações de corrosão.

Pode-se dizer que a carga elétrica transferida na unidade de tempo da **reação anódica** é igual a carga elétrica absorvida na unidade de tempo pela **reação catódica** e isso só é possível se a densidade de corrente anódica (i_c) da redução do hidrogênio for igual a densidade de corrente anódica (i_a) de dissolução do metal. Para tanto, o sistema assumirá um potencial de eletrodo intermediário entre os dois potenciais de equilíbrio, designado potencial misto e no caso do fenômeno corrosivo é chamado de *potencial de corrosão* (E^*). Graficamente isso corresponde à intersecção da curva anódica do metal e catódica do hidrogênio ou oxigênio, que corresponderá a

uma **densidade de corrente de corrosão** (taxa de corrosão ou velocidade de corrosão), em que $i^* = i_a = i_c$, como pode ser observado na Figura 3.1.

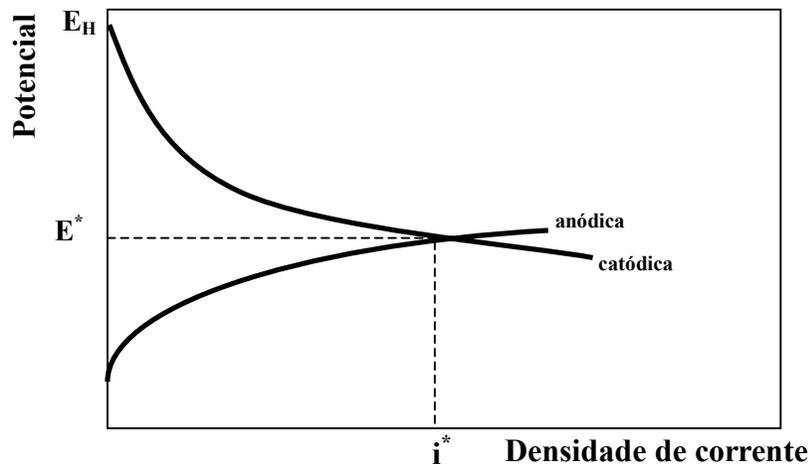


Figura 3.1 – Representação esquemática das curvas de polarização anódica e catódica, evidenciando o potencial de corrosão (E^*) e a densidade de corrente de corrosão (i^*)

Esta representação esquemática corresponde a uma reação de corrosão em solução des aerada, porém poderão existir casos em que a reação catódica é a reação de redução do oxigênio. Nesse caso, a solução é aerada e a taxa de corrosão dependerá da velocidade com que o oxigênio é transportado até a superfície do metal.

A velocidade com que se processa a corrosão é dada pela massa de material desgastado, em uma certa área, durante um certo tempo, ou seja, pela **taxa de corrosão**. Representa-se a taxa de corrosão como função da massa desgastada por unidade de área na unidade de tempo. A massa deteriorada pode ser calculada pela equação de Faraday. A conversão da taxa de corrosão obtida pelas técnicas eletroquímicas em unidades de densidade de corrente, normalmente em A/cm^2 ou suas sub-unidades, mA/cm^2 e $\mu A/cm^2$. Para unidades de profundidade de penetração por unidade de tempo, **mm/ano** ou **mg/dm² por dia (mdd)**, é empregada a norma **ASTM G 102**. Como exemplo, para a conversão da taxa de corrosão medida na unidade de $\mu A/cm^2$ em mm/ano, pode utilizar-se da relação dada pela Equação 3.1:

$$TC = \frac{K I_{Corr} EW}{\rho}, \quad 3.1$$

em que:

TC = taxa de corrosão em mm/ano;

I_{Corr} = densidade de corrente de corrosão em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$;

$K = 3,27 \cdot 10^{-3}$ mm g/ μA cm ano;

EW = massa equivalente (massa atômica do elemento primário da liga dividido pelo número de elétrons envolvidos no processo de oxidação); e

ρ = massa específica do material em g/cm^3 .

Um metal que sofre corrosão em uma determinada solução (meio aquoso), admitindo-se uma solução desaerada com elevada condutividade de modo que possam ser desprezados os efeitos de uma eventual queda ôhmica, apresenta para cada uma das reações um potencial de equilíbrio característico, designado como **potencial de corrosão**. Esse potencial é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental e seu conhecimento pode fornecer informações valiosas, tanto em aplicações práticas de técnicas de proteção contra corrosão, quanto nas investigações de processos corrosivos. Como se trata de um potencial assumido pelo metal, é suficiente proceder à medida direta desse potencial com relação a um eletrodo de referência (calomelano, prata-cloreto de prata e cobre-sulfato de cobre).

Para que ocorra corrosão é necessário que o potencial de equilíbrio da reação catódica seja maior que o da anódica. Assim o valor da *tendência à corrosão* (ϵ) é a diferença entre o potencial de equilíbrio da reação catódica (E_c) e anódica (E_a) [Wolynec, 1992]. O valor de tendência à corrosão é utilizado na previsão da possibilidade termodinâmica de ocorrência de corrosão. Assim:

- se $\epsilon \leq 0$, não ocorre corrosão; e
- se $\epsilon > 0$, existe a possibilidade da ocorrência do fenômeno corrosivo.

Salienta-se que a última condição não assegura a ocorrência da corrosão, mas apenas a possibilidade, uma vez que metais que se encontram passivados, praticamente não sofrem corrosão.

3.2.2 – Curvas de Polarização Experimentais

Conhecendo-se as curvas de polarização das reações envolvidas no processo corrosivo, pode-se calcular o valor do potencial e da taxa de corrosão. Entretanto, o método mais conveniente de fazê-lo, consiste em utilizar inicialmente a solução gráfica a partir do diagrama mono logarítmico $E = f(\log i)$. Para o levantamento das curvas de polarização, no intuito da determinação do potencial e taxa de corrosão de um determinado material, normalmente as amostras são preparadas para um ensaio que determina o comportamento eletroquímico dessas amostras. Nesse caso, não se consegue manter um controle desse potencial. Um controle adequado do potencial de eletrodo é conseguido com um *potenciostato* [Rooyen, 1979]. Com o auxílio desse equipamento eletrônico mede-se a corrente de polarização como função do potencial, obtendo-se as curvas de polarização experimentais, que representam a relação entre o potencial de eletrodo aplicado e a correspondente corrente medida no potenciostato. A polarização de um eletrodo por meio de um potenciostato conduz ao levantamento de uma curva de polarização, que não é mais representativa da polarização de uma única reação, mas sim do efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente sobre o eletrodo.

Se o potencial aplicado for igual ao potencial de corrosão E^* , nenhuma corrente será detectada pelo potenciostato, pois nesse potencial a corrente anódica é totalmente neutralizada pela corrente catódica. Contudo, num potencial anódico (E_a) maior que E^* , a densidade de corrente anódica (i_a) supera em magnitude o valor da corrente catódica (i_c) e nesse caso, o potenciostato supre e registra a diferença:

$$\Delta i_a = i_a - |i_c| > 0$$

3.2

De forma análoga, num potencial catódico (E_c) menor que E^* , a densidade de corrente catódica (i_c) supera em magnitude o valor da corrente anódica (i_a) e nesse caso o potenciostato supre e registra a diferença:

$$\Delta i_c = i_a - |i_c| < 0 \quad 3.3$$

Estendendo esse procedimento a uma faixa de potenciais, pode-se traçar um gráfico de E em função de Δi . As curvas de polarização podem ser levantadas a partir da técnica de Tafel, que consiste em uma análise de voltametria de dissolução anódica, utilizando-se um eletrólito, mais usualmente uma solução de cloreto de sódio, por exemplo, solução 3%NaCl e um potenciostato que registra os sinais elétricos gerados no ensaio devido à transferência de cargas. Na Figura 3.2, observa-se uma ilustração esquemática do arranjo experimental para o levantamento dessas curvas. No arranjo utiliza-se de um eletrodo de referência de calomelano (ER), localizado dentro de um capilar de Luggin, um eletrodo de trabalho (ET), sendo a amostra e um contra-eletrodo (CE), constituído de placa fina de Platina.

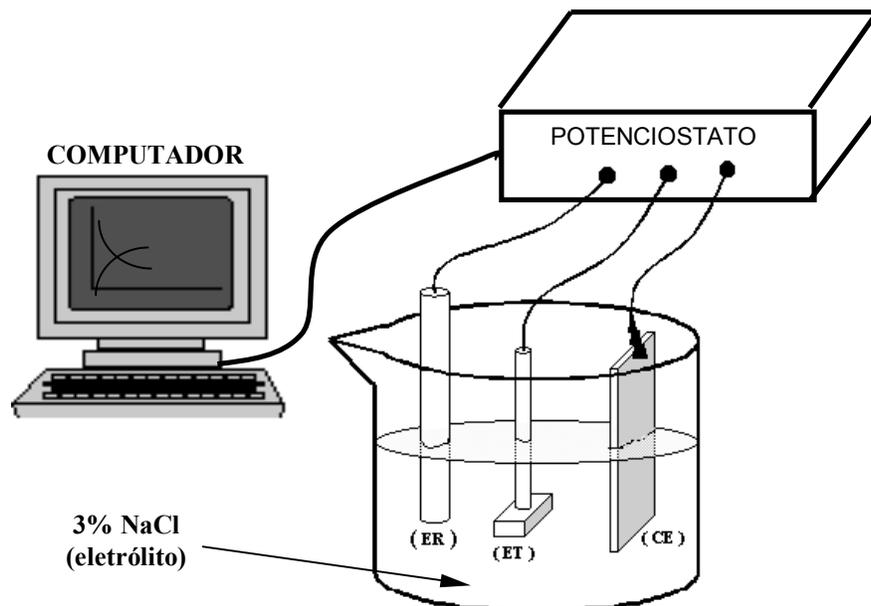


Figura 3.2 – Arranjo esquemático para levantamento de curvas de polarização, onde ER é o eletrodo de referência, ET é o eletrodo de trabalho (amostra) e CE é o contra-eletrodo (Platina), mergulhados em solução de 3% NaCl.

Esse ensaio traz informações que, a partir de uma análise qualitativa e comparativa entre duas ou mais distintas curvas de matérias em condições diferentes, permite averiguar aquele que possui um comportamento mais nobre ou ativo, apresentando uma melhor ou pior resposta ao fenômeno de corrosão. Pode-se ainda determinar quantitativamente os valores do potencial e densidade de corrente de corrosão (taxa de corrosão). Como exemplo, observa-se na Figura 3.3 que o material correspondente à curva C apresenta um comportamento mais nobre em relação às curvas A e B e também exibe uma **menor taxa de corrosão**, além de um **potencial mais nobre**. Quanto às curvas A e B, observa-se que apesar da curva A apresentar um potencial mais ativo em relação à curva B, ela exibe uma menor taxa de corrosão. Seguramente pode-se afirmar que os elementos correspondentes às curvas A e B podem funcionar como uma proteção catódica ao elemento da curva A.

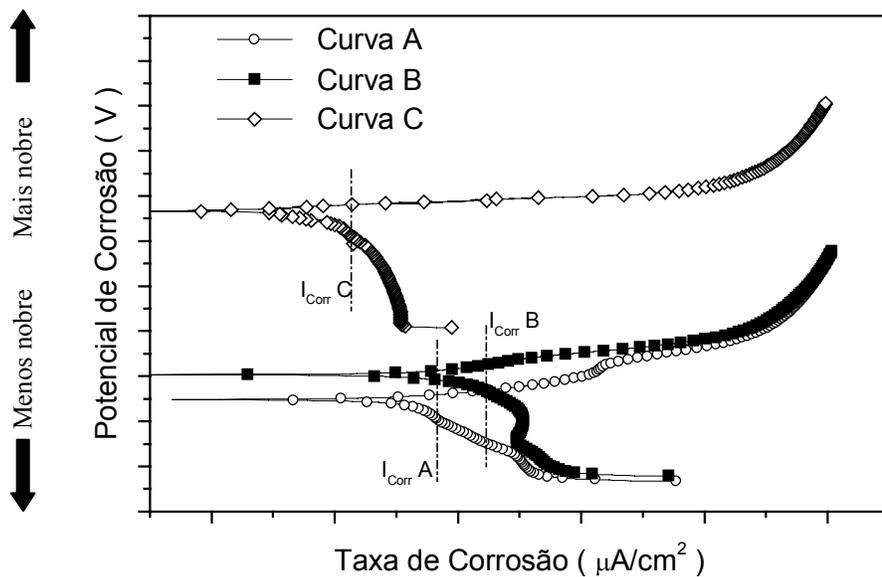


Figura 3.3 – Curvas de polarização esquemáticas de três elementos, exibindo o comportamento mais nobre (curva C) e o mais ativo (curva B).

3.2.3 – Técnica de Impedância Eletroquímica

As medidas de impedância eletroquímica AC (corrente alternada) em sistemas eletroquímicos podem ser realizadas de acordo com o arranjo experimental representado na Figura 3.4.

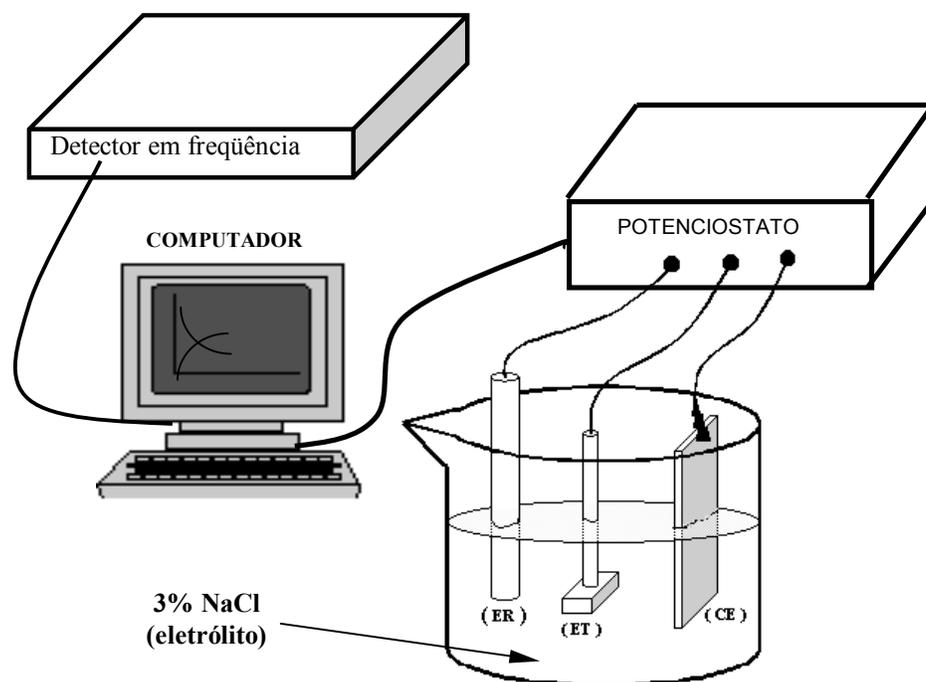


Figura 3.4 – Arranjo esquemático para medidas de impedância AC.

Na Figura 3.4 observa-se que a aplicação da corrente alternada à célula eletroquímica é feita através de um potenciostato. Uma dada frequência é programada pelo microcomputador e aplicada no eletrodo de trabalho (ET) por intermédio do potenciostato. A resposta do eletrodo é recebida pelo detector de resposta em frequência que encaminha os dados ao microcomputador para processamento. No primeiro caso o micro envia à célula um potencial alternado e a resposta recebida pelo detector é a corrente, enquanto no segundo caso é o inverso [Wolynec, 1992].

3.2.4 – Representação Gráfica da Impedância Eletroquímica

Uma visualização gráfica e análise dos resultados experimentais da técnica EIE podem ser conseguidas por intermédio das representações *Nyquist*, *Linear*, *Monologarítmica* e *Bode*. Contudo nesse trabalho opta-se na avaliação da representação gráfica na forma *Bode* e *Bode-Phase*, tornando-se necessário consulta em literatura especializada [Wolynec, 1992] para entendimento e conhecimento das outras representações. A representação *Bode* e *Nyquist* são as mais utilizadas. Figuras 3.5 e 3.6 têm-se representação *Bode* para um sistema específico, como exemplo, que consiste em um diagrama de $\log Z$ (impedância) versus $\log \omega$ (frequência) e ângulo versus $\log \omega$ (frequência) como representação *Bode-Phase*, respectivamente.

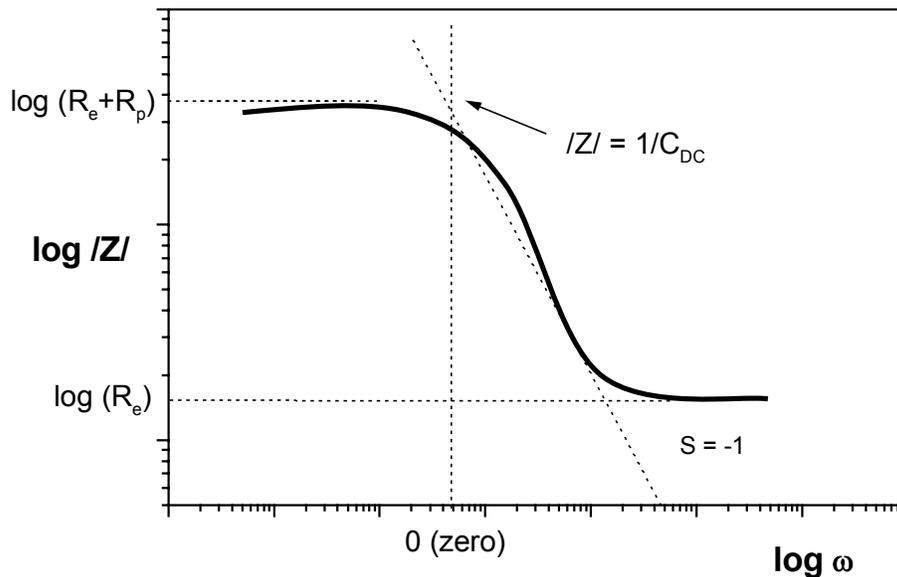


Figura 3.5 – Representação gráfica *Bode* para medidas de impedância AC (impedância versus frequência) - escalas logarítmicas.

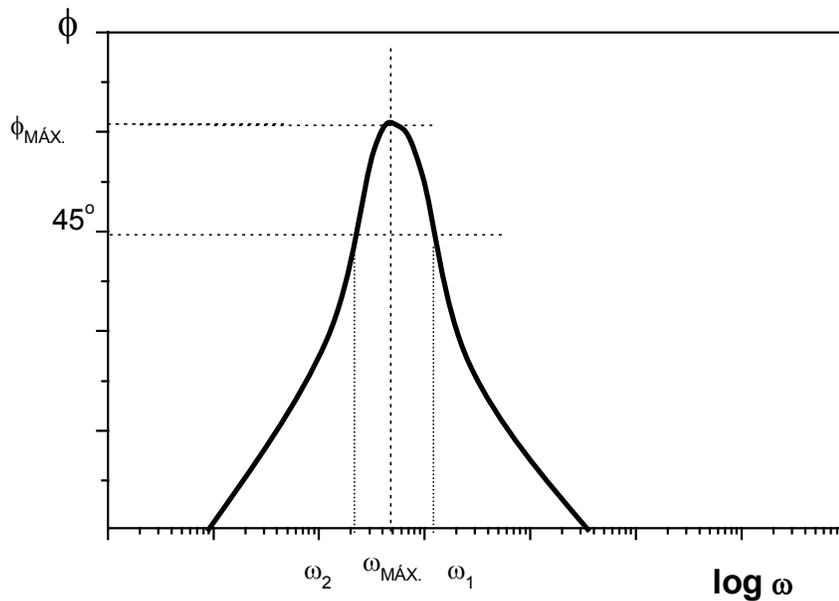


Figura 3.6 – Representação gráfica *Bode* para medidas de impedância AC (ângulo versus frequência) - escalas logarítmicas.

Os valores de R_p e R_e representam as resistências da amostra, para esse exemplo em caso específico de determinada amostra ensaiada e do eletrólito, respectivamente. Esses valores podem ser determinados a partir dos patamares horizontais observados na Figura 3.5. Isso significa que em altas frequências pode ser determinada a resistência do eletrólito, a partir do diagrama. Para frequências intermediárias a impedância (Z) é inversamente proporcional à frequência (ω), obtendo-se na região de transição entre os patamares horizontais observados na Figura 3.5, uma reta com inclinação $s = -1$. A extrapolação dessa reta para frequência unitária ou $\log \omega = 0$, possibilita determinar o valor da capacitância da dupla camada (C_{DC}) de troca elétrica [Wolyniec, 1992, Beserra, 2001] que é o inverso da impedância.

A representação da Figura 3.5 é a base do sistema de monitoramento de corrosão sugerido por Haruyama e Tsuru [Wolyneç, 1992] que propõem a determinação da impedância a uma dada frequência em cada uma das partes horizontais do diagrama *Bode*.

Na Figura 3.6, o máximo ângulo de fase ($\phi_{\text{máx.}}$) correlaciona-se a máxima frequência para um suposto caso específico utilizado como exemplo.

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

Assim com as curvas experimentais de polarização em conjunto com diagramas de impedância eletroquímica pode-se obter alguns os parâmetros necessários ao estudo e conhecimento do fenômeno corrosivo, constituindo em uma importante ferramenta de investigação.

3.3 – Tipos de Corrosão

Os processos corrosivos de natureza eletroquímica apresentam mecanismos idênticos uns aos outros, porque sempre constituirão áreas anódicas e catódicas, entre as quais circulará uma corrente de elétron e uma corrente de íons. Entretanto, a perda de massa e modo de ataque sobre o material dar-se-á por formas diferentes [Slunder, 1971].

3.3.1– Corrosão uniforme

A corrosão uniforme consiste no ataque de toda a superfície metálica em contato com o meio corrosivo com a conseqüente diminuição da espessura. Este tipo de corrosão ocorre em geral devido à micro-pilhas de ação local e é provavelmente o mais comum dos tipos de corrosão principalmente nos processos corrosivos de estruturas expostas à atmosfera e outros meios que ensejam uma ação uniforme sobre a superfície metálica. A corrosão uniforme é uma forma de desgaste de mais fácil acompanhamento, em especial quando se trata de corrosão interna em equipamentos ou instalações, tendo em vista que a perda de espessura é aproximadamente a mesma em toda a superfície metálica [Slunder, 1971; Gentil, 1996].

3.3.2– Corrosão por pites

A corrosão por pites é uma forma de corrosão localizada que consiste na formação de cavidades de pequena extensão e razoável profundidade. Ocorre em determinados pontos da superfície enquanto que o restante pode permanecer praticamente sem ataque. É um tipo característico de corrosão de materiais metálicos formadores de películas de proteção e resulta, de modo geral, da atuação de sítios ativo-passivo nos pontos nos quais a camada passiva é rompida. O mecanismo de formação dos pites [Shao et alii, 2002] inicia-se em pontos de fragilidade ou defeitos da película do filme de óxido passivante e o pH no interior do pite altera-se substancialmente no sentido ácido o que dificulta a restituição da passivação inicial. Resulta daí que a pequena área ativa formada diante de uma grande área catódica provoca corrosão intensa e localizada [Gentil, 1996].

3.3.3– Corrosão galvânica

Denomina-se corrosão galvânica o processo corrosivo resultante do contato elétrico de materiais diferentes. Esse mecanismo de corrosão é mais intenso, quanto mais distantes são os materiais na tabela de potenciais eletroquímicos, ou seja, em termos de nobreza no meio considerado. Apresenta também grande influência a relação entre as áreas catódica e anódica. Na Figura 3.7 exibe-se uma tabela de série galvânica

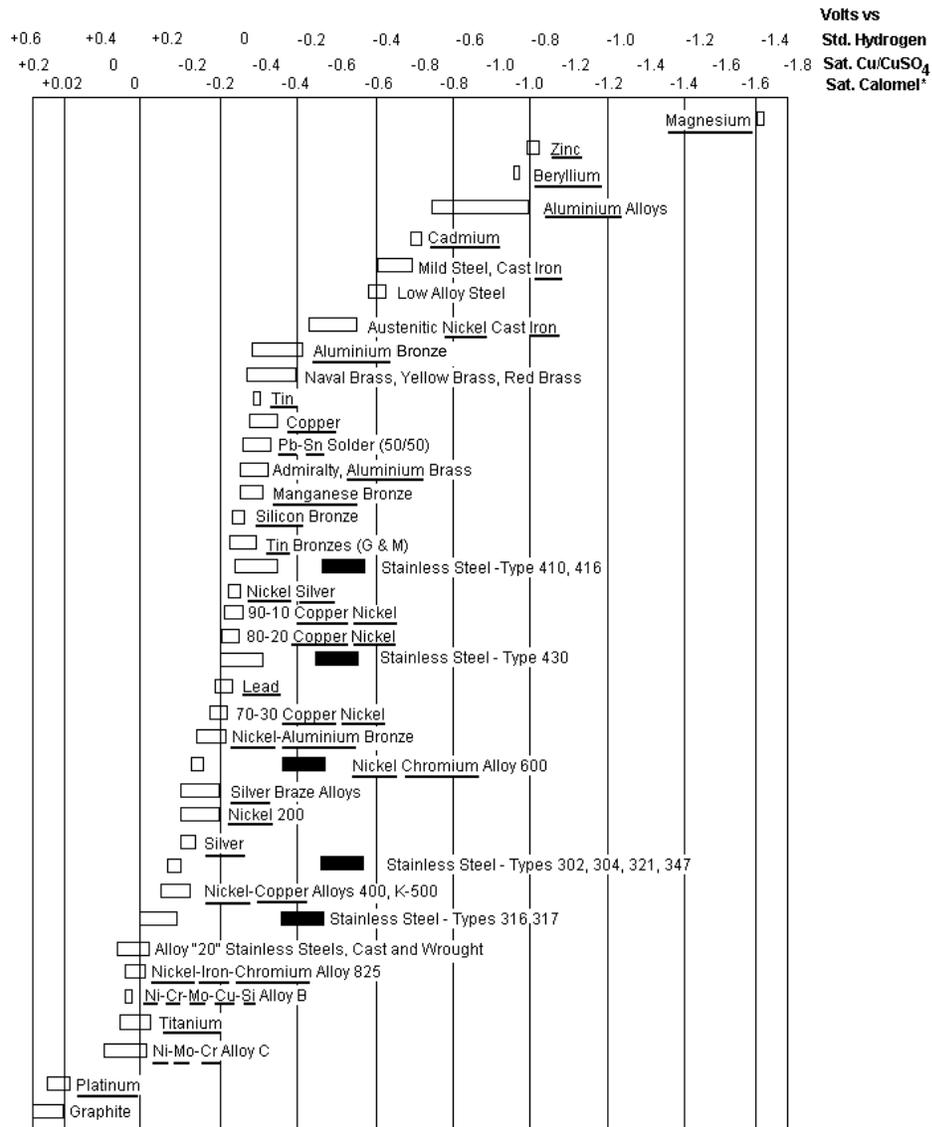


Figura 3.7 – Tabela de série galvânica [ASTM G82]

Dentro da corrosão galvânica pode-se localizar as corrosões denominadas **grafítica** e a **dezincificação**. A primeira está relacionada ao processo corrosivo que ocorre nos ferros fundidos cinzentos e nos nodulares. A grafita é um material muito mais catódico que o ferro, assim os veios ou nódulos de grafita do ferro fundido funcionam como área catódica enquanto o ferro tem o papel de área anódica, transformando-se em produto de corrosão. A corrosão por dezincificação está relacionada ao processo corrosivo que se observa nas ligas de zinco, especialmente nos latões, onde da corrosão resulta a destruição do zinco (material mais anódico), restando o cobre e produtos de corrosão.

3.3.4– Corrosão intergranular

Esse tipo de corrosão ocorre quando existe um caminho preferencial para a corrosão na região dos contornos de grão. Observa-se que os grãos vão sendo destacados à medida que a corrosão se propaga. O principal fator responsável pela diferença na resistência à corrosão da matriz (material no interior do grão) e do material vizinho ao contorno é a diferença que apresentam na composição química nestes locais. Esse tipo de corrosão ocorre com maior frequência em aços inoxidáveis e ligas de alumínio. No caso das ligas alumínio-cobre os precipitados de Al_2Cu são mais nobres que a matriz, aparentemente agindo como catodos e acelerando a corrosão da região vizinha ao contorno de grão, empobrecida em cobre. Eliminando-se os precipitados, elimina-se a causa da corrosão intergranular. Entretanto, no caso das ligas de alumínio mencionadas, os precipitados são imprescindíveis para a elevação da resistência mecânica.

Os principais tipos de corrosão foram mencionados acima. Contudo existem mecanismos de corrosão associados ao escoamento de fluidos podendo citar-se a corrosão-erosão [**Wang, et aliii, 1997**], a corrosão com cavitação [**Al-Hashem et alii, 2001**] e a corrosão por turbulência e tribo-corrosão [**Bayer, 2002; Landolt/Mischler, 2002; Ponthiaux, 2002**]. Além disso, existe a corrosão associada a uma tensão. A corrosão sob tensão acontece quando um material é submetido a tensões de tração em um meio corrosivo específico. As condições metalúrgicas do material, como dureza, encruamento, fases presentes, são fatores decisivos. Nesse tipo de corrosão formam-se trincas no material, que podem assumir comportamento intergranular ou

transgranular. A corrosão sob tensão intergranular ocorre preferencialmente nos contornos de grãos, geralmente em decorrência da precipitação de segundas fases nos contornos ou devido a fenômenos de segregação.

3.4 – Técnicas de melhorias da resistência à corrosão

Existem materiais que possuem melhores comportamentos eletroquímicos frente à corrosão que outros. No entanto aqueles que não possuem um razoável desempenho frente à corrosão, podem apresentar melhores resultados de resistência à corrosão pela utilização de métodos ou técnicas de proteção anticorrosiva que minimizam a ação e os efeitos corrosivos. A tecnologia hoje existente permite a utilização dos materiais em praticamente todos os meios corrosivos com uma durabilidade dentro de certos períodos desejados. Alguns materiais de elevado uso industrial possuem baixa resistência à corrosão na maioria dos meios. A resistência à corrosão desses materiais pode ser melhorada, utilizando-se de técnicas ou métodos de proteção anticorrosiva que promovem a **passivação** ou a **polarização** do material. Controlar a corrosão consiste em um razoável controle das **velocidades de corrosão** por intermédio da aplicação de inibidores, proteção catódica ou anódica, aplicação e desenvolvimento de revestimentos, modificação estrutural da superfície, modificações e controle do meio corrosivo como, por exemplo, o controle de pH.

Além da preocupação com as melhorias das propriedades mecânicas, existe também uma preocupação ainda maior no que diz respeito à proteção ou inibição da ação corrosiva. Uma variedade de peças de aços aplicada nos mais diversos setores industrial é revestida para conferir melhor resistência à corrosão. De modo geral, os processos mais utilizados são: *galvanização por imersão a quente (HDG – Hot Dip Galvanizing)* ou por *eletrodeposição (ED)*. Existem ainda aqueles que utilizam-se do *laser* para atingir melhorias. Dentre as técnicas com aplicação do laser, podem-se citar as técnicas de *LSM – Laser Surface Melting*, *LSA - Laser Surface Alloying* e a *Deposição Física à Vapor (PVD)* [Watkins et al, 1997; Wong and Liang, 1997; Park and Szpunar, 1998; Shih et alii, 1998; Seré et alii, 1999; Song et al, 1999; Conde et alii, 2000]

3.5 Influência da morfologia e das fases da microestrutura na resistência à corrosão

Em ordem cronológica, são discutidos nessa seção trabalhos reportados na literatura mostrando a influência de diferentes técnicas de proteção superficial, condições da superfície, morfologias e estruturas, além de distribuição homogênea de fases, descontinuidades e porosidades na resposta ao fenômeno de corrosão para diversas ligas metálicas.

- Moore et al (1977) [Watkins et alii, 1997]

Nesse trabalho, emprega-se a técnica de *LSM* usando laser de CO₂ para análise dos efeitos da modificação da superfície tratada no comportamento da resposta à corrosão por pite da liga de Alumínio 2024. Salienta-se que a corrosão por pite é caracterizada por um ataque altamente localizado de metais que se apresentam passivados, tais como os aços inoxidáveis, ligas de alumínio e ligas de níquel. Ocorre em um dado meio em potenciais de eletrodo iguais ou superiores a um determinado potencial conhecido como *potencial de pite*. Assim, esse potencial constitui em um parâmetro básico na avaliação da resistência de um metal a esse tipo de ataque, bem como a dependência desse potencial com as diversas variáveis do metal e do meio.

Dos resultados obtidos no trabalho desenvolvido por *Moore et al (1977)*, conclui-se que **não houve melhorias na resistência à corrosão** por pite após o tratamento *LSM*, atribuindo-se esse resultado às **trincas e porosidades presentes na superfície**. Sabe-se que um material fundido eventualmente pode apresentar porosidade tanto na superfície, quanto na parte interior. A quantidade e forma dos poros dependem fortemente da composição da liga, método de fundição aplicado, geometria da peça a ser fundida, condição de vazamento (turbulência) e ainda da afinidade de reação do metal líquido com gases presentes na atmosfera [Song et al, 1999; Garcia, 2001]. Obviamente que a porosidade tem um efeito prejudicial aos ensaios de corrosão, já que uma alta densidade de poros na amostra resulta em uma área da superfície de ensaio muito

maior. Segundo, o processo eletroquímico dentro de um poro é facilmente obstruído pelo produto de corrosão e então é formada uma célula de corrosão autocatalítica [Song et al, 1999].

- *Bonora et alii (1980)*

Esses autores desenvolveram o primeiro estudo analisando o efeito da técnica da *LSM* no comportamento da corrosão do **Alumínio puro** usando laser de Nd:YAG. Teve-se como resultados, **baixas taxas de corrosão** devido a obtenção de uma superfície quimicamente inerte após o tratamento por *LSM* [Watkins et alii, 1997].

- *McCafferty et alii (1982)*

Estudaram o efeito do *LSM* no comportamento eletroquímico da liga de Alumínio 3003. Utilizando pulsos de laser de CO₂ observaram por intermédio de testes de polarização anódica que a taxa de dissolução da liga foi menor para as amostras tratadas. Entretanto, o potencial de corrosão por pite em solução deareada 0,1 M NaCl não foi melhorada. Os ensaios foram realizados em soluções de citrato de sódio, ácido hidrocloreto e cloreto de sódio (0,1 M NaCl) [Watkins et alii, 1997].

- *Opera et al (1985)* [Watkins et alii, 1997]

Reportou-se nesse trabalho a influência da energia específica fornecida à amostra tratada por *LSM*. Trabalhando com liga Al-Si ensaiadas em solução de 5% NaCl, obtiveram como resultados que a resistência à corrosão é diminuída com o aumento da energia específica.

Vários outros trabalhos reportados na literatura, utilizando tanto *LSM* como *LSA*, constaram melhorias da resistência à corrosão. No caso do *LSA* a melhor resposta é em decorrência da camada de liga formada contendo maior teor do elemento de liga, normalmente o Cromo e o Molibdênio que funcionam como elementos de liga que elevam a resistência à corrosão [Almeida et al, 1995].

- **Shih et alii (1998)**

Nesse trabalho os autores estudaram uma liga a base de Níquel (Ni-16Cr-9Fe), utilizada na indústria nuclear. Utilizando laser de CO₂ modificaram a superfície estrutural, utilizando-se das técnicas de LSM e LSA. De acordo com os resultados dos ensaios de polarização anódica, as amostras tratadas por LSM exibiram melhoras significativas quanto às respostas à corrosão. Atribuíram isso à eliminação das heterogeneidades microestruturais, tais como: precipitados como os carbeto de Cromo, inclusões e impurezas segregadas em contornos de grãos. As amostras submetidas ao tratamento LSA, também apresentaram melhorias. Esse último resultado é atribuído ao alto teor de Cromo contido na camada formada (28 a 30% em peso de Cr), o que induziu a formação de um filme passivo denso e eletroquimicamente mais estável. Na Figura 3.8(a) é exibida a microestrutura modificada por LSM com potência do feixe de laser de 2 kW com velocidade de varredura de 1m/min. A espessura tratada foi de 200-250 μm. A camada tratada consiste de uma microestrutura do tipo células com 3-4 μm de diâmetro, como pode ser observada na Figura 3.8(b). A Figura 3.8(c) exibe a microestrutura da camada onde depositou-se Cromo com espessura controlada de 50-80 μm. As curvas de polarização foram obtidas para amostras tratadas por LSM, LSA e amostra não modificada (material bruto) por intermédio do método de potenciostático em solução de 0,01 M H₂SO₄+0,0001 M KSCN, em temperatura ambiente. Como resultados verifica-se que as amostras LSA e LSM apresentam aumento no potencial de corrosão.

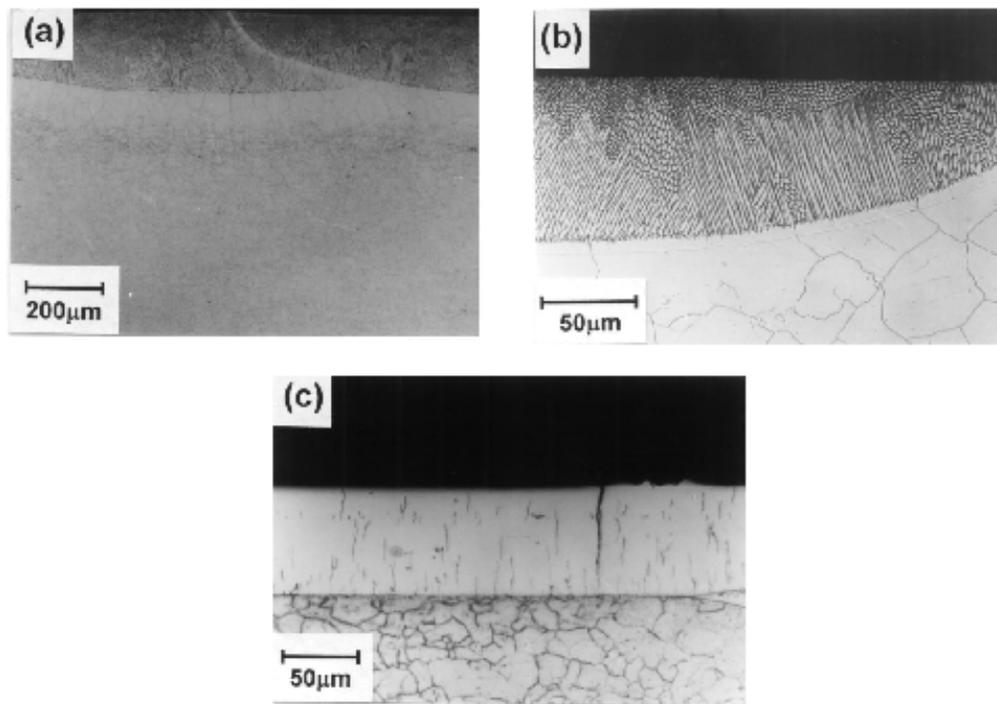


Figura 3.8 – Microestruturas : *(a)* camada tratada por LSM, *(b)* fronteira entre a região fundida por LSM e *(c)* a matriz não modificada estruturalmente e camada depositada por Cromo. A potência do laser em todos tratamentos foi de 2 kW com velocidade de varredura de 1m/min e 50% de sobreposição do feixe. [Shih et alii, 1998]

Outro trabalho também expressivo no que diz respeito aos estudos que correlacionam o fenômeno de corrosão e microestrutura é o desenvolvido por:

- *Song et al (1998/1999)*

Song et al (1999) em seus estudos desenvolvidos, examinam a influência das mudanças microestruturais em ligas AZ91D, uma das mais populares ligas de magnésio, basicamente Mg-Al [Song et al 1998/1999; Ambat et al, 2000]. Estudam também ligas do mesmo sistema metálico com composições 2% Al, 9%Al (em peso) e Magnésio com dois diferentes níveis de pureza. A fundição convencional é um dos métodos mais comuns de obtenção dos componentes

produzidos de ligas de magnésio, assim fabricando amostras fundidas convencionalmente e fundidas por pressão.

Por intermédio de espectroscopia de difração de raio-X e microscopia óptica, identificaram a microestrutura contendo duas fases $\alpha+\beta$, consistindo de grãos de α formando a matriz com fase β na forma de intermetálico $Mg_{17}Al_{12}$ nos contornos dos grãos. Essa formação microestrutural pode ser observada na Figura 3.9.

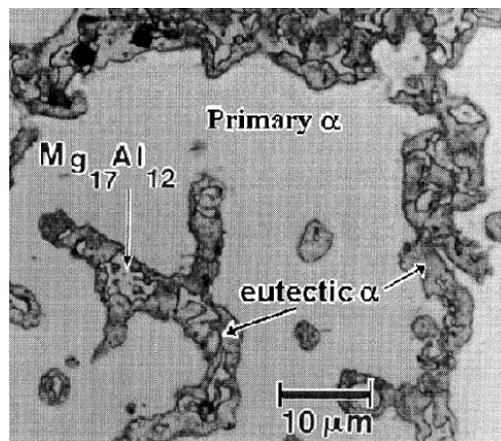


Figura 3.9 – Micrografia óptica da liga AZ91D, como fundido, evidenciando a matriz α e o intermetálico ($Mg_{17}Al_{12}$). [Song et al, 1999]

As respostas ao fenômeno de corrosão foram analisadas em duas diferentes superfícies, conforme mostradas na Figura 3.10. Amostras da região transversal foram obtidas e nomeadas em AZ91DS e aquelas retiradas da superfície plana, nomeadas de AZ91DL. As ligas AZ91D fundidas, normalmente apresentam considerável microporosidade. No entanto, observa-se que há uma maior densidade de micro-poros nas amostras centrais (AZ91S) que naquelas retiradas da superfície (AZ91L). Amostras da camada superficial apresentam grãos de α , relativamente menores que AZ91S e por conseqüência uma distribuição mais homogênea das fases β que são formadas nos contornos de grãos, devido à cinética de solidificação. Observa-se que a média do

tamanho de grão é aumentada com o aumento da distância da posição de retirada de amostras na secção transversal.

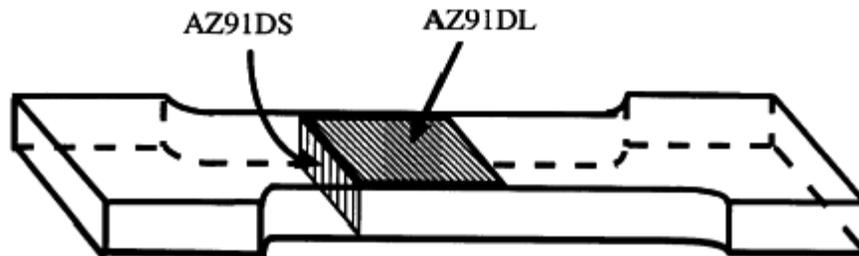


Figura 3.10 – Representação esquemática da localização das superfícies onde foram retiradas as amostras para estudos. [Song et al, 1999]

De forma resumida, na Tabela 3.2 é apresentada a influência do tamanho de grão e homogeneidade da fase β na resposta ao fenômenos de corrosão. As setas indicam o aumento do parâmetro analisado. Assim, vê-se que a amostra AZ91L, responde melhor aos ensaios de corrosão em relação às outras. Isso mostra dependência de vários fatores, como a menor granulometria de α resultando em uma distribuição mais contínua da fase β . Além disso, essa amostra também apresentou um menor nível de porosidade, isso tudo em decorrência de uma melhor ou maior taxa de resfriamento imposta na região de onde foi retirada a amostra o que contribui fortemente para a granulometria mais refinada.

Tabela 3.2 – Influência do tamanho de grão e homogeneidade da fase β na resposta ao fenômeno de corrosão.

Tamanho de Grão	Homogeneidade de β	Taxa de Corrosão
↑	↓	↑
HPAZ91		HPAZ91
AZ91S		AZ91S
AZ91L		AZ91L

Por outro lado a amostra HP AZ91 que representa uma amostra purificada da liga AZ91, obtida por resfriamento à temperatura ambiente em cadinho, foi resfriada com uma menor taxa de resfriamento, resultando em uma granulometria mais grosseira e por conseqüência uma maior aglomeração e distância das fases β [Song et al, 1999 ; Ambat et al, 2000]. A amostra AZ91S, apesar de apresentar a mesma composição química, foi retirada da porção interior da peça, na qual a taxa de resfriamento foi menor que na parte superficial, assim, apresenta uma granulometria mais grosseira em relação à amostra AZ91L, porém mais refinada em relação HP AZ91. Os autores concluem que a fração de volume da fase β e sua distribuição homogênea apresenta forte influência na resposta à corrosão. Nesse caso, a fase β age com dois propósitos nos processos de corrosão, pode agir como **barreira anódica** ou como um **catodo galvânico**. A fase β apresenta-se inerte ao ataque corrosivo. Entretanto, a evolução catódica do hidrogênio na superfície dessa fase é muito mais forte que na superfície da fase α . Logo, a fase β apresenta-se mais como um efeito catódico. Para que a fase β assuma um papel de proteção anódica ou catodo galvânico, dependerá da fração de volume presente na matriz de grãos α . Se a fração de fase β contida na matriz for pequena, ela age principalmente como catodo galvânico e acelera a corrosão da matriz α . No entanto, se a fração de β for elevada, então ela pode agir principalmente como uma barreira anódica contra o fenômeno corrosivo. Essa fase deverá agir principalmente como catodo galvânico durante o período inicial do processo corrosivo [Ambat et al, 1999; Song et al, 2000].

Na Figura 3.11, exibe-se uma representação esquemática da mudança da composição da superfície em processo de corrosão para uma situação em que a liga apresenta uma certa continuidade e homogeneização da fase β na camada superficial. Observa-se em um estágio inicial de corrosão que os grãos de α são preferencialmente corroídos, onde então a fase β age como um catodo galvânico. Com a evolução da corrosão, tem-se um aumento da fração de β por decorrência da corrosão dos grãos de α . A partir desse instante a fase β passa a agir como uma barreira anódica. Vê-se assim que a fase α também tem grande importância para o comportamento contra corrosão da liga. Analisando as ligas Mg-2%Al e Mg-9%Al, liga homogênea com fase α e eutético, respectivamente, conclui-se que a liga Mg-2% Al apresenta maiores taxas de dissolução anódica e evolução do hidrogênio que a liga Mg-9%Al, quando

aplicadas a uma densidade de corrente de $I=0mA/cm^2$. Quando esse valor é de $I=5mA/cm^2$, há uma inversão das respostas [Song et al, 1999]. Esses resultados indicam que o comportamento da dissolução anódica das ligas de magnésio com diferente teores de soluto (Alumínio) não podem ser avaliadas apenas em um potencial ou aplicadas em uma única densidade de corrente. Elas apresentam diferentes comportamentos de polarização eletroquímica em diferentes densidades de corrente. Nesse estudo, tem-se que ao aplicar densidade de corrente baixa, a liga que possui o menor conteúdo de Alumínio possui a maior atividade anódica, enquanto ao aplicar-se altas densidades de corrente, maior atividade anódica será da liga com maior teor de Alumínio. Em outras palavras, pode-se dizer que o eutético é corroído mais rapidamente que a matriz α , se a polarização anódica for alta. Por outro lado, o eutético é mais lentamente corroído que a fase α , caso não seja suficientemente polarizado [Song et al, 1999].

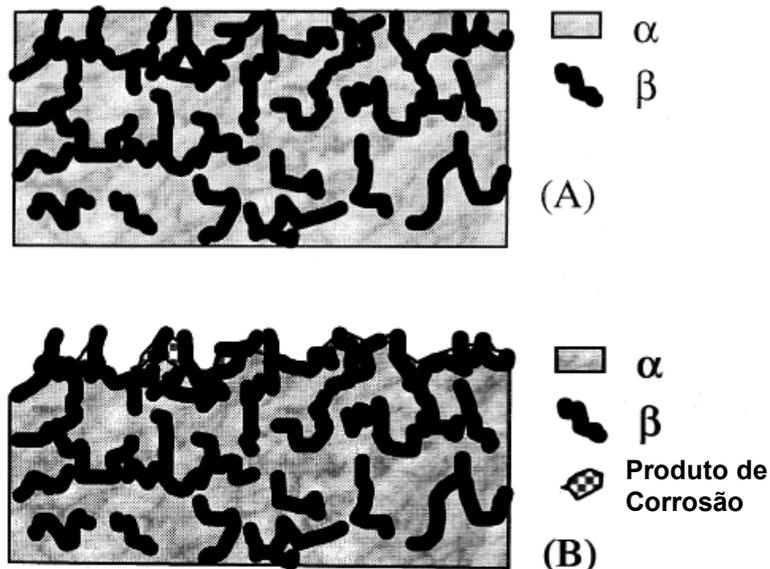


Figura 3.11 – Representação esquemática da mudança da composição da superfície durante a corrosão para uma liga com distribuição homogênea da fase β na camada superficial.

(A) superfície inicial e (B) superfície final

[Song et al, 1999]

- **Baker et alii (2000)**

É fato que o zinco e suas ligas têm sido usados amplamente para melhorar a resistência à corrosão de chapas de aço, utilizando-se o processo de galvanização por imersão à quente ou eletrodeposição. No entanto, processos alternativos podem ser utilizados, como no caso do trabalho desenvolvido por **Baker et alii (2000)**, que analisam as propriedades de corrosão do revestimento da liga Zn-5%Al como função das morfologias obtidas pelo método de *PVD*, que consiste de técnicas de evaporação e feixe de íons. Segundo os autores esse processo exibe algumas vantagens adicionais em relação aos convencionais. As vantagens apontadas são as seguintes:

1. o processo permite a deposição de qualquer tipo de liga sem restrições relativas às diferenças de potenciais eletroquímicos dos materiais de liga;
2. não existe possibilidade de fragilização do aço como consequência da evolução do hidrogênio durante o processo eletroquímico; e
3. o processo pode produzir microestruturas compactas, melhorando a resistência à corrosão e pode influenciar benéficamente nas propriedades de processamento das fitas de aço.

As desvantagens apresentadas pelos autores ficam restritas à baixa taxa de deposição do processo, comparada aos métodos de deposição eletroquímica e imersão a quente. Como resultados os autores obtiveram dois revestimentos com morfologias microestruturais diferentes. O revestimento de liga Zn-5%Al foi depositada sobre substrato de Silício. Na Figura 3.12(A) mostra-se a microestrutura tipo celular e na Figura 3.12(B), uma microestrutura chamada pelos autores de microestrutura aberta na forma de um “emaranhado de lã”. Embora ambos revestimento tenham sido depositados em um mesmo tipo de experimento, apresentando uma mesma quantidade de átomos da liga Zn-Al por unidade de área (taxa de deposição de 1017 átomos/cm²s), suas espessuras foram de 3 e 30 μm, respectivamente. As diferenças observadas nas microestruturas foram atribuídas às diferentes temperaturas de crescimento. O modo de

crescimento é usualmente como função da razão entre a temperatura do substrato onde será depositado o revestimento (T_s) e a temperatura de fusão do material de revestimento (T_m). No geral, se $T_s / T_m < 0,5$, o crescimento é de forma celular, caso contrário a microestrutura é do tipo emaranhado de lã. Como exemplo, sendo o ponto de fusão do Zinco de 693K, a temperatura do substrato de 281 K (8°C), tem-se que $T_s / T_m = 0,405$ que é um valor abaixo do crítico. O filme depositado apresenta-se com uma estrutura celular.

As diferenças observadas nas microestruturas da Figura 3.12 são em decorrência da diferença de temperatura de crescimento dos filmes. Em consequência disso, existem diferenças significativas nas condições de transferência de calor nos substratos. Assume-se que se a razão $T_s/T_m < 0,5$, então existe um bom contato térmico e resulta em estrutura celular, como mencionado anteriormente.

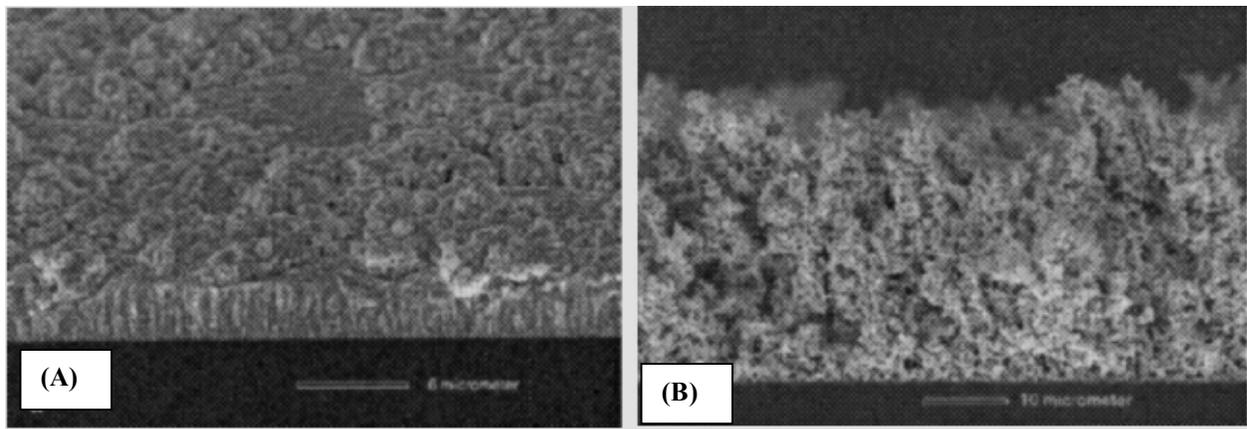


Figura 3.12 – Observação transversal utilizando-se da microscopia eletrônica para análise da microestrutura do tipo (A) celular e (B) emaranhado de lã.

[Baker et alii, 2000]

Em uma primeira hipótese, os autores sugerem que qualquer diferença na resposta ao fenômeno de corrosão é atribuída às diferenças microestruturais, onde a microestrutura chamada por eles de compacta (celular) apresenta a melhor resposta ao fenômeno da corrosão. No entanto, na observação dos resultados de um ensaio de potencial como função do tempo de ensaio, os autores concluem que o tempo de vida útil do revestimento é similar em ambos os tipos de

microestruturas, conforme mostradas na Figura 3.13. Os próprios autores alegam que isso é um resultado inesperado, pois geralmente, uma estrutura aberta (tipo emaranhado de lã) deveria exibir uma pior resposta à corrosão em decorrência de uma maior formação de poros. Por fim, direcionam que os resultados obtidos podem estar relacionados ao número total de átomos de Zinco por unidade de área depositada e não diretamente dependente da microestrutura formada.

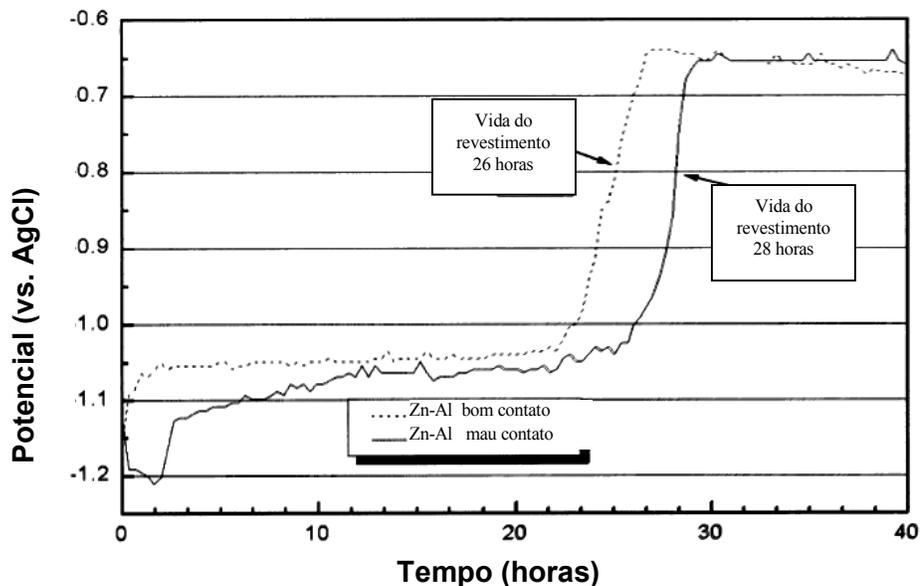


Figura 3.13 – Resultado do ensaio de Potencial x Tempo para avaliar a vida útil de cada revestimento [Baker et alii, 2000].

- Hemanth, 2000

Nesse trabalho o autor [Hemanth, 2000] estuda tanto a influência de elemento de liga, quanto da **taxa de resfriamento** na formação e **distribuição de microconstituintes** em aços. Conclui que a variação do Níquel de 1 a 2,5% em peso, em quatro diferentes amostras, altera a resposta ao fenômeno de corrosão, melhorando essa resposta com a adição de Níquel. Conclui também que a taxa de resfriamento e processo de austêmpera, favorecem a uma maior fração de volume do microconstituente *bainita*, que responde melhor à corrosão.

3.6 Técnicas de Galvanização

De maneira simplificada, a galvanização consiste na deposição de uma camada de Zn em chapas de aço, no intuito de conferir maior resistência à corrosão. Existem dois processos principais de revestimento das chapas que utilizam o Zinco ou ligas à base de Zinco:

Galvanização Eletrolítica (EG – Electrogalvanizing); e

Galvanização por imersão a quente (HDG – Hot Dip Galvanizing)

No processo de galvanização eletrolítica deposita-se uma camada de Zinco ou liga de Zinco na superfície do aço pelo processo de eletrólise (eletrodeposição) do metal. Basicamente consiste em um fluxo de corrente elétrica entre a chapa ou peça a ser revestida e o eletrodo (Zinco ou liga). Esse eletrodo é reduzido à medida que é depositado na superfície da peça de aço. O processo pode ser aplicado utilizando-se corrente contínua ou alternada, resultando em diferentes morfologias de microestrutura e por consequência em diferentes respostas ao fenômeno da corrosão [Freire, 1990; Pagotto et alii, 1999].

O processo de imersão à quente (HDG), também conhecido como Zincagem ou Galvanização [Slunder, 1971; Filho Bresciani, 1974 e Mannheimer/Cabral, 1979] e, consiste na imersão de peças (chapas, perfis, tubos e fios) de aço em banho de Zinco ou liga de Zinco fundido. Do ponto de vista tecnológico, os princípios da galvanização não apresentaram mudanças desde que teve aplicação industrial há mais de 200 anos. No entanto, devido às novas aplicações e previsões promissoras na indústria de construção civil e automobilística, existe um aumento no interesse acadêmico e industrial em vários aspectos do processo de galvanização e novos tipos ligas de revestimentos [Fernandes et al, 2002].

Antes da imersão das peças no banho do fundido, existem etapas de limpeza para eliminar óxidos, graxas, óleos ou qualquer de impureza que eventualmente possa reagir com o banho, alterando a sua composição e influenciando na morfologia das camadas de revestimento das próximas

peças tratadas [Freire, 1990; Marder, 2000]. A morfologia do revestimento é basicamente separada em três regiões:

- 1- revestido;
- 2- camada interfacial entre o revestido e substrato de aço. Essa contém uma série de compostos intermetálicos; e
- 3- substrato de aço.

Cada uma dessas regiões pode ser afetada morfologicamente pelas diferentes variáveis presentes no processo, tais como: temperatura do banho, taxa de resfriamento, composição química do banho e substrato [De Abreu et alii, 1999; Seré et alii, 1999 e Marder, 2000]. A faixa de temperatura dos processos está entre 445 °C e 465 °C, pois acima dela pode provocar dissolução do Ferro, prejudicando as propriedades do revestido. Abaixo dessa faixa de temperaturas o depósito torna-se irregular, tanto na espessura da camada, quanto nas propriedades. A faixa de tempo de imersão fica entre 3 a 6 minutos, dependendo da espessura da peça. A taxa de resfriamento é muito importante, pois dela pode-se controlar a reação entre Fe-Zn, diminuindo ou ausentando a camada de Zinco puro. Industrialmente existem dois diferentes processos de galvanização contínua [De Abreu et alii, 1999; Marder, 2000]:

- **Sendzimir (SZ)** e
- **Cook-Norteman (CN)**

A diferença básica entre os dois processos está na composição de Alumínio adicionado ao banho de galvanização e também na forma em que se encontra o aço a ser revestido (substrato). O *processo Sendzimir*, normalmente contém 0,1 a 0,3% em peso de Alumínio e o substrato de aço sofre um tratamento térmico na própria linha do processo. O *processo Cook-Norteman* apresenta percentuais de Alumínio inferiores a um décimo de porcentagem (0,1 %-Al) e o substrato de aço é previamente recozido. É reportado por vários autores [Freire, 1990; Adachi e Arai, 1998; Seré et alii, 1999] que a composição do banho de galvanização altera a morfologia das camadas dos intermetálicos existentes no revestimento e por conseqüência nas respostas aos

fenômenos de corrosão. Na Tabela 3.3 é apresentada a composição química sugerida pela norma **ASTM A366** dos aços destinados à galvanização.

Tabela 3.3 – Composição química sugerida por norma ASTM A366 para aços (material base ou substrato) destinados à galvanização (**ASTM A366**).

Elementos	C	Mn	P	S
% em peso	0,11	0,40	0,035	0,035

Obviamente que podem existir pequenas diferenças nos processos de indústria para indústria, como é o caso da galvanização contínua desenvolvida pela USIMINAS onde o processo é muito semelhante ao SZ, constituído por etapas de decapagem e limpeza (incluindo laminação a frio), seguido por um processo de recozimento contínuo em linha [Fernandes et al, 2002]. Após a imersão, a tira passa por navalhas de ar ou nitrogênio que utilizam esses gases em alta pressão para remoção do excesso de Zinco e controle da espessura da camada. Na seqüência, a fita já revestida entra em uma torre de resfriamento de ar e névoa de água, permitindo a solidificação completa do revestimento. Finalmente a tira é processada em um laminador de encruamento, seção de pós-tratamento (opcional) e oleada.

As espessuras dos produtos galvanizados por imersão a quente são maiores comparadas às espessuras produzidas por galvanização eletrolítica, além desse ultimo processo ser capaz de produzir revestimento em apenas uma das faces da peça ou tira. As espessuras dos revestimentos podem ser avaliadas segundo método sugerido pela Norma **ASTM A90**, que consiste do uso da gravimetria, ou seja, tomam-se medidas da massa inicial e final de um determinado revestido, antes e após o mergulho das amostras em solução de ácido nítrico (HNO_3) que tem como função remover o revestimento [De Abreu et alii, 1999].

3.6.1 Camadas de revestimento por galvanização a quente

Como mencionado anteriormente, o revestimento possui basicamente três regiões, onde uma delas é rica em Zinco, que é o próprio revestimento, outra rica em Ferro que é o substrato de aço e uma camada intermediária entre o revestimento e o substrato. Essa camada intermediária é composta por diferentes fases formadas quando da interação do Zinco (líquido) e o aço do substrato (sólido) e pode ser compreendida pela análise do diagrama de equilíbrio Fe-Zn na Figura 3.14, que exibe a fase, termodinamicamente mais estável, dependendo da temperatura e composição.

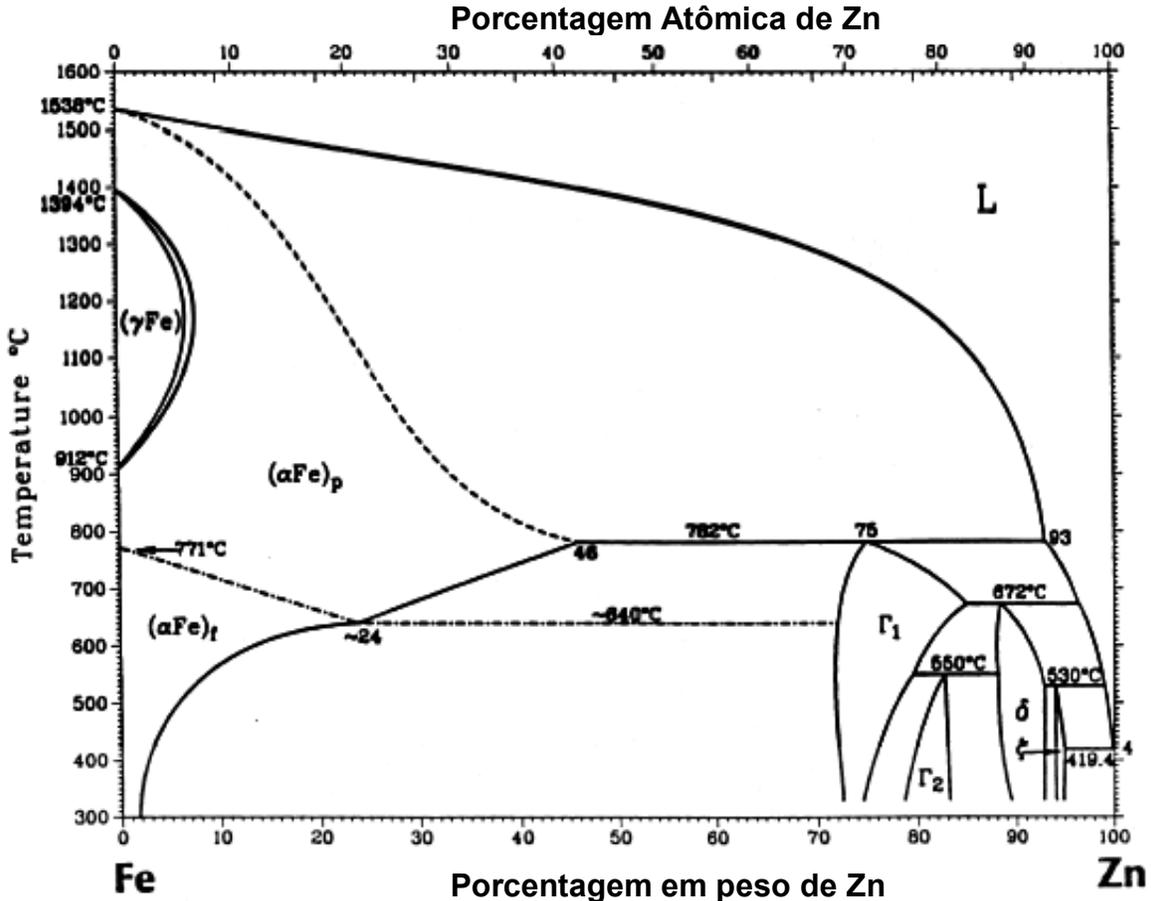


Figura 3.14 – Diagrama de fases do sistema Fe-Zn [adaptado do Marder, 2000].

Vários autores [Freire, 1990; De Abreu et alii, 1999 e Marder, 2000] reportam a formação dessas fases. Segundo Marder (2000), o diagrama de fases do sistema binário Fe-Zn desde quando foi apresentado em 1938, foi modificado várias vezes, especialmente a seção do diagrama rica em zinco. O diagrama de fases do sistema Fe-Zn mais aceito é o proposto por Kubachewski [Marder, 2000]. A seção rica em Zinco é apresentada na Figura 3.15. As fases encontradas no diagrama, bem como fórmula, tipo de estrutura cristalina, percentual de Ferro, tipos de reação e temperaturas de ocorrência da reação são apresentadas na Tabela 3.4 e comentadas adiante.

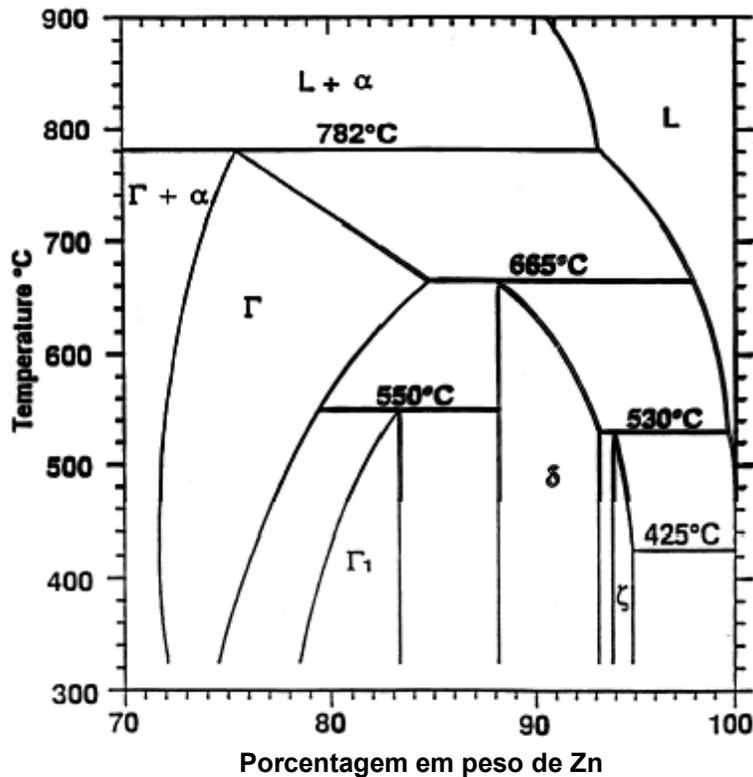


Figura 3.15 – Diagrama de fases parcial (seção rica em Zinco) do sistema Fe-Zn. [adaptado do Marder, 2000].

Tabela 3.4 – Características das fases Fe-Zn [Freire, 1990; Marder, 2000] presentes no diagrama das Figuras 3.14 e 3.15.

Fases	Fórmulas	Estrutura Cristalina	% Fe (peso)	Reação	Temperatura
α (alfa)	Fe (Zn)	CCC	100		
Γ (gama)	$\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$	CCC	23 ~ 28	Peritética ($\alpha + L$)	782 °C
Γ_1 (gama 1)	$\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$	CFC	17 ~ 20	Peritetóide ($\Gamma + \delta$)	550 °C
δ (delta)	Fe Zn_{10}	HC	7 ~ 12	Peritética ($\Gamma + L$)	665 °C
ζ (zeta)	Fe Zn_{13}	Monocíclica	5 ~ 6	Peritética ($\delta + L$)	530 °C
η (neta)	Zn (Fe)	HC	0		

Uma descrição resumida de cada fase encontrada no diagrama de fases e Tabela 3.4 será comentada na ordem crescente do teor de soluto (Ferro). As fases α (Alfa) e η (Neta) são fases ricas em Ferro (100%) e Zinco (100%) com estruturas CCC (cúbica de corpo centrado) e HC (hexagonal compacta), respectivamente. A fase Neta (η) apresenta um limite de solubilidade aproximadamente 0,03 % em peso de Ferro.

- **Fase Zeta (ζ):**

A reação termodinâmica que origina essa fase é a *reação peritética* que é a transformação de um sólido (fase delta) mais líquido em um sólido de única fase, na temperatura de $530 \pm 10^\circ\text{C}$, teor como 5 a 6 % de Fé (peso).

- **Fase Delta (δ):**

Originada de uma outra *reação peritética* (fase gama + líquido) à temperatura de 665 °C. O teor em peso de Ferro está em torno de 7 a 12 %.

- **Fase Gama 1 (Γ_1):**

Essa fase apresenta estrutura cúbica de face centrada, com 17 a 19,5% de Ferro a 450°C. É resultante de uma *reação peritética* entre as fases gama (Γ) e delta (δ) na temperatura de 550 \pm 10°C. Dentre as fases desse sistema, essa apresenta os maiores valores de microdureza, como observa-se na Tabela 3.5 (505 kgf/mm²) [Freire, 1990].

- **Fase Gama (Γ):**

Essa fase apresenta estrutura cúbica de corpo centrado, com 23,5 a 28% de Ferro a 450°C. É resultante de uma *reação peritética* entre as fases alfa (α) e líquido a 782°C.

3.6.2 Ordem cronológica de formação das fases intermetálicas do revestimento no processo de galvanização por imersão à quente

Quando o substrato de Ferro é mergulhado no banho de Zinco em temperaturas típicas do processo de galvanização (450 a 490°C), podem ser formadas as seguintes camadas: fase em Zinco supersturada de Ferro- α , fase Gama (Γ), fase Gama 1 (Γ_1), fase Delta (δ), fase Zeta (ζ) e fase Neta (η). Entretanto, a nucleação sequencial dessas fases ocorre na seguinte seqüência:

1. ocorre nucleação da fase Zeta (ζ) na disposição estrutural colunar;
2. seguido pela fase Delta (δ), também colunar; e
3. depois de algum tempo de incubação surge a fase Gama (Γ), bastante pequena que considera a presença da duas fases (Γ e Γ_1), conforme pode ser observado na Figura 3.16.

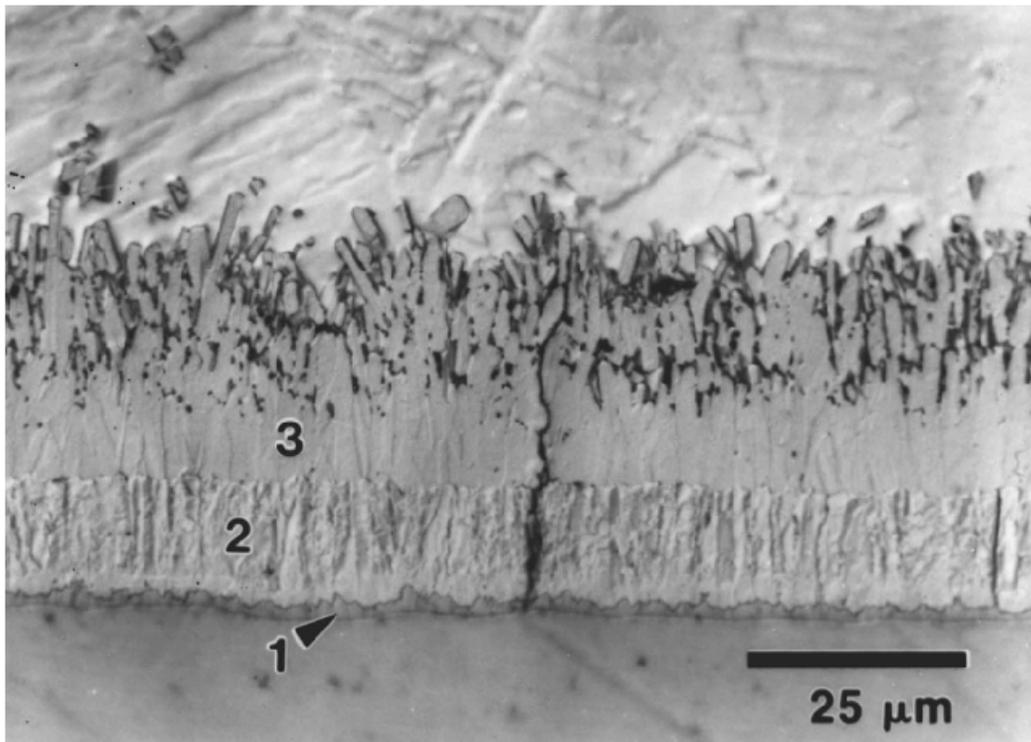


Figura 3.16 – Microestrutura de revestimento de Zn puro a 450 °C, tempo de imersão de 300 s. Regiões: (1) fase *Gama*, (2) *Delta* e (3) *Zeta* [Marder, 2000].

Na Figura 3.17 exibe-se a evolução esquemática e cronológica da formação das fases mostradas na micrografia da Figura 3.16. O tempo inicial (tempo zero) é representado por t_0 e os tempos subsequentes estão em ordem crescente de modo que $t_0 < t_1 < t_2 < t_3 < t_4$. Reporta-se [Marder, 2000] que não há evidências de retardamento ou atraso da formação das fases Zeta (ζ) e Delta (δ). Ambas formaram-se em camadas contínuas depois de 5 segundos de imersão. Por outro lado, a fase Gama (Γ) apresentou um tempo de incubação (retardamento de nucleação) de 30 segundos, correspondente ao tempo (t_3) na Figura 3.17.

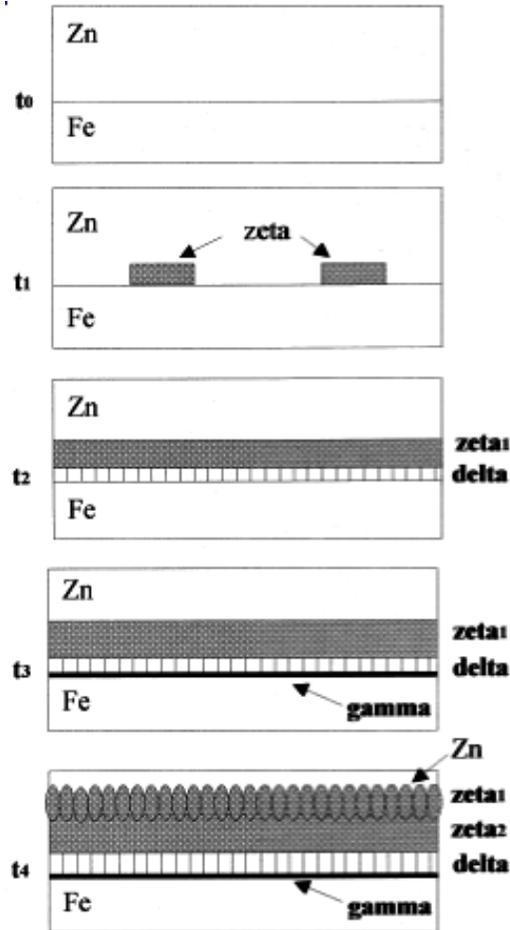


Figura 3.17 – Representação esquemática e cronológica da formação das fases Fe-Zn sem adição de Alumínio [Marder, 2000].

Na Tabela 3.5 apresentam-se valores das microdurezas obtidas com carga de 25 gramas para as fases do sistema metálico binário Fe-Zn [Freire, 1990], estando convergente com outros trabalhos [Marder, 2000] que também reportam altos valores de microdureza para a fase Gama1 (Γ_1), mostrando que esses intermetálicos apresentam propriedades bem diferentes dos metais puros.

Tabela 3.5 – Valores de microdureza Vickers para várias fases do sistema Fe-Zn.
[Freire, 1990 ; Marder, 2000]

Fases	Microdureza Vickers (HV)
α (Alfa)	104
Γ (Gama)	326
Γ_1 (Gama 1)	505
δ (Delta)	358
ζ (Zeta)	208
η (Neta)	52

3.6.3 Cinética de reação das fases do sistema Fe-Zn

Cada uma das fases do revestimento de Zinco apresenta diferentes velocidades de crescimento, dependendo da temperatura de imersão que afeta na velocidade da camada por um todo. Como exemplo, em tempos curtos de imersão, em torno de 300 segundos a 450 °C, a camada da fase Zeta (ζ) surge primeiro, enquanto a camada Delta (δ) cresce lentamente e depois de um determinado tempo é que ela apresenta uma maior velocidade de crescimento. As camadas Gama e Gama 1 (Γ e Γ_1) formam-se depois de longo intervalos de tempo e apresentam uma fina camada, em torno de 1 milímetro [Marder, 2000]. A fase Zeta (ζ) cresce em direção ao Zinco fundido, enquanto a fase Delta (δ) cresce em ambas direções, para o Zinco e para o substrato, mas preferencialmente para o banho de Zinco fundido. A fase ($\Gamma + \Gamma_1$) cresce em direção ao Ferro e também é consumida pelo crescimento da fase Delta (δ). Similarmente a fase Delta (δ) cresce em direção a fase Zeta (ζ) que está avançando para o banho de Zinco fundido. Essa cinética de crescimento é governada pela difusão atômica do Zinco para o substrato de Ferro, isso baseada em estudos de difusão em estados sólido e líquido [Onishi et alii, 1974]. Entretanto o Ferro pode eventualmente difundir para o Zinco através das camadas, mas isso a uma taxa de difusão muito pequena e lenta.

De modo geral, as velocidades de crescimento das camadas podem ficar em três faixas de temperaturas [Freire, 1990]:

- 450 °C < T < 490 °C: que ocasiona uma lei de crescimento, expressa em termos de espessura como função do tempo de imersão, com perfil aproximadamente parabólico;
- 490 °C < T < 530 °C: com lei de crescimento linear; e
- T > 530 °C: que também ocasiona em uma lei de crescimento parabólico.

Essas leis de crescimento são válidas para o revestimento total, isto é, para a camada de Zinco externa e as camadas de liga. A evolução do crescimento das camadas, geralmente é determinada por uma equação geral, expressa por:

$$y = k t^n \quad 3.4$$

em que:

y = espessura da camada de liga em questão;

t = tempo de imersão; e

n, k = constantes.

O valor da constante n é um indicativo do tipo de controle da cinética de crescimento da camada em questão. Um valor de n próximo a 0,5 é um indicativo de um crescimento controlado por difusão parabólica. Já um valor de 0,1 é representativo de que o crescimento é linear. Na Tabela 3.6 são exibidos alguns valores das constantes n e k [Freire, 1990] para cada camada de liga e corresponde a similaridades em dados reportados na literatura especializada [Marder, 2000].

Tabela 3.6 – Valores das constantes n e k para cada camada de liga.
[Freire, 1990]

Camada	Temperatura 450 °C		Temperatura 465 °C		Temperatura 482 °C	
	k	n	k	n	k	n
Γ (Gama)	$8,29 \cdot 10^{-5}$	$0,099$	$5,93 \cdot 10^{-5}$	$0,109$	$1,39 \cdot 10^{-5}$	$0,216$
δ (Delta)	$2,63 \cdot 10^{-4}$	$0,600$	$3,11 \cdot 10^{-4}$	$0,630$	$3,26 \cdot 10^{-6}$	$0,640$
ζ (Zeta)	$5,37 \cdot 10^{-6}$	$0,156$	$6,31 \cdot 10^{-6}$	$0,280$	-----	-----

A variável t é restrita a pequenos intervalos de tempo correspondentes ao tempo de imersão do processo de galvanização. Conclui-se que as fases que apresentam valores tendendo a 0,5, apresentam crescimento parabólico, esse é o caso da fase Delta (δ) e da camada total do revestimento [Marder, 2000]. Para pequenos intervalos de tempo de imersão, em torno de 300 segundos a camada da fase Zeta (ζ) domina a morfologia do revestimento. Por outro lado, em maiores tempo de imersão, maiores que 300 segundos, a camada da fase Delta (δ) influencia na estrutura morfológica do revestimento.

Sabe-se que a presença de determinados elementos químicos na composição, tanto do substrato de aço, quanto no banho de galvanização, contendo inicialmente Zinco puro, afetam e podem alterar eventualmente as reações de formação e crescimento das camadas das fases Fe-Zn [Freire, 1990 e Marder, 2000].

Capítulo 4

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A análise experimental desenvolvida nesse estudo divide-se em **duas partes**. A primeira delas com 3 etapas, restrita em experimentos de solidificação para **obtenção de diferentes morfologias de macro e micro estruturas para metais puros e ligas** e obtenção da morfologia de **chapas galvanizadas**. A segunda parte por sua vez, tem por objetivo a análise experimental das morfologias obtidas na primeira parte por intermédio dos **ensaios de corrosão eletroquímica**: EIE (Espectroscopia de Impedância Eletroquímica) e polarização por extrapolação de Tafel.

4.1 Obtenção de Morfologias de Solidificação para Metais Puros

Nessa etapa utilizaram-se metais Zinco e Alumínio, comercialmente puros, para obtenção de dois diferentes tipos morfológicos de solidificação: **equiaxial** e **colunar**.

4.1.1 Morfologia Equiaxial Grosseira e Refinada

Sabe-se que a morfologia equiaxial é caracterizada pelo crescimento de grãos em diferentes direções e os grãos vizinhos não são necessariamente paralelos uns aos outros, como é caso da morfologia com grãos colunares [Flemings, 1974 e Garcia, 2001]. Nesse estudo as morfologias equiaxiais, para ambos os metais puros foram obtidas utilizando-se de um sistema de molde permanente ou molde maciço, confeccionado em aço e condições variáveis da transferência de calor entre metal/molde. Estas variações podem ser obtidas com níveis diferentes de superaquecimento do metal líquido em relação à temperatura de fusão e nível de agitação. Ambos os metais puros foram fundidos em cadinhos de grafita, utilizando-se de forno de resistência tipo mufla. Na Figura 4.1 exibem-se o molde maciço, o cadinho de fundição e o forno. Na Tabela 4.1 mostram-se as composições químicas do Al e do Zn obtidas por técnica de energia dispersiva (EDS) realizada em microscópio eletrônico.

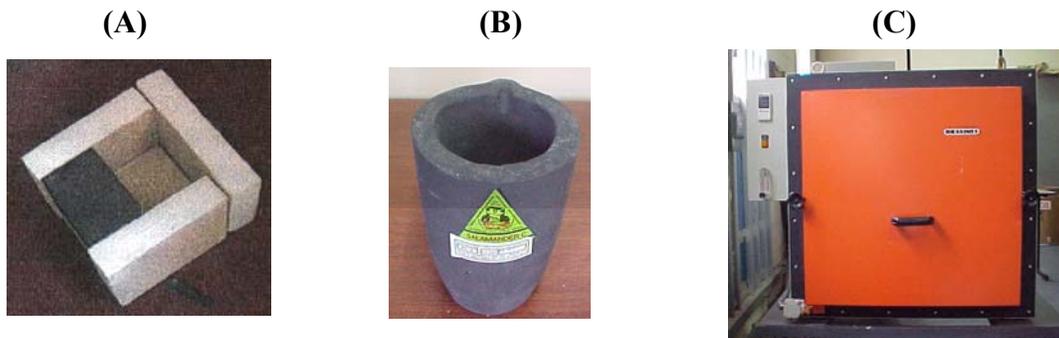


Figura 4.1 – Molde maciço (A); Cadinho de fundição(B); e Forno elétrico utilizado na fusão das ligas (C).

Tabela 4.1 - Composição média do Al e Zn comercialmente puros

Composição média do ZINCO					
Elemento	Zn	Fe	Pb	Si	Outros
(%)	99,97	0,015	0,012	0,003	-----
Composição média do ALUMÍNIO					
Elemento	Al	Fe	Pb	Si	Outros
(%)	99,93	0,038	<0,001	0,033	-----

Dos equipamentos exibidos na Figura 4.1 tem-se:

Cavidade de Vazamento: para sua montagem, utilizou-se um molde de geometria regular, onde uma das paredes é constituída por um bloco de aço carbono, que funciona como fonte de absorção da carga térmica liberada pelo metal líquido. As outras paredes são compostas de um material isolante, cerâmico à base de sílica, proporcionando assim um fluxo de calor unidirecional, ou uma solidificação unidirecional do metal vertido nessa cavidade.

Molde de aço SAE 1010: escolheu-se esse material para a construção da única parede do sistema que trabalha absorvendo a carga térmica dissipada pelo metal líquido. As outras paredes foram todas construídas com material isolante à base de placas de sílica para evitar perdas laterais de calor.

Cadinho de Grafita: modelo AS 6 da Carbosil, revestido internamente com camada consistente de cimento refratário à base de sílica-aluminosa da Carburundum, para evitar uma eventual contaminação do banho de metal líquido que pudesse afetar as composições das ligas e os resultados pretendidos, além de preservá-lo por mais tempo.

Forno de Indução Tipo Mufla, Brasimet com temperatura máxima 1300 °C, interior revestido de placas refratárias, controle processado de temperatura e controlador de ambiente da atmosfera interna.

Para controle da temperatura de vazamento de ambos metais puros, utilizou-se de termopares do tipo J e sistema de controle e aquisição de dados detalhados a seguir:

Termopares utilizados : termopares tipo J, com um diâmetro variando entre 1,0 e 1,5mm com comprimento da haste também variando entre 500 e 1000mm. Esse tipo de termopar possui uma melhor curva de dispersão dos valores medidos entre temperatura ambiente e 450°C. Essa é a razão de sua escolha.

Tipo J : Ferro (+) - Constantan (-) ou Fe-CuNi

Faixa de utilização: (-190 a 870)°C \equiv (-7,659 a 49,989) mV

Potência termoelétrica: (5,74 mV / 100 °C)

Equipamento de Aquisição de Dados: fabricado pela ALMEMO/AHLBORN, modelo 2290-8, armazena em cinco canais de medição a variação da temperatura em função do tempo de registro, com taxa de aquisição de 5 a 8 vezes por segundo. O equipamento apresenta no conjunto uma incerteza no máximo de 0,05%. Os dados armazenados são importados para um software (Data-Control 4.1), também fornecido pela ALMEMO/AHLBORN, onde se pode executar o lançamento dos dados em gráfico e interpretação dos gráficos apresentados ou utilizar outro software.

Conectores: também fabricados pela ALMEMO/AHLBORN, fazem a interface entre o equipamento de aquisição e o termopar para efetiva medição em campo. O modelo de conector **RS 232**, faz a interface entre equipamento de aquisição e um microcomputador, onde serão enviados os dados dos experimentos realizados para efetivo lançamento dos dados em gráficos $T = f (t)$ (temperatura x tempo). Salienta-se a possibilidade de trabalhar monitorando os dados (*on-line*).

Os equipamentos descritos são mostrados na Figura 4.2

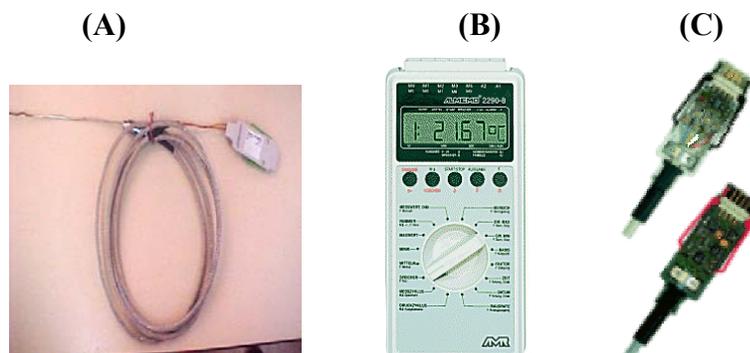


Figura 4.2 – Termopar tipo J com conector (A), Equipamento de registro e aquisição de dados de temperatura (B); e Conectores de interface do termopar e equipamento de aquisição de dados (C).

Descrevem-se maiores detalhes dos demais equipamentos utilizados nos experimentos:

Haste de aço inoxidável, revestida também com cimento refratário, para homogeneização do banho por agitação, procurando evitar que partículas do material da haste afetem a composição da liga, além de preservá-la.

Espátula de aço inoxidável, revestida com suspensão à base de alumina para retirada da camada de óxido formada na superfície livre do banho, quando na iminência ao vazamento do metal na cavidade.

Garra metálica, utilizada para transporte dos cadinhos para dentro e fora do forno, durante as operações de vazamento do banho de metal líquido no molde.

Massa Refratária QF-180 da Carborundum, utilizada para revestimento interno dos cadinhos com o objetivo de isolar o material líquido do contato direto com as paredes do cadinho e com isso evitar contaminação do banho.

Na Figura 4.3 exibem-se exemplos das morfologias equiaxiais grosseira e refinada obtidas para Zn e Al obtidas.

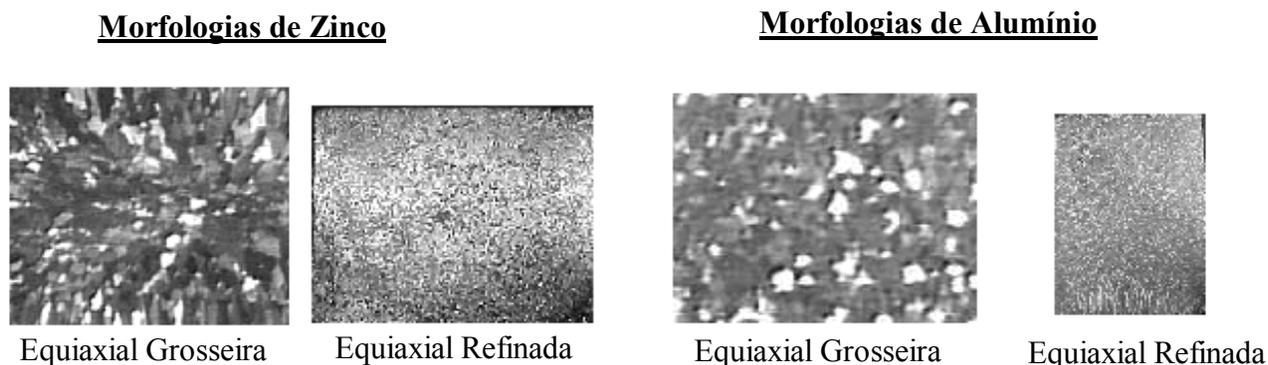


Figura 4.3 – Morfologias equiaxiais grosseiras e refinadas para as amostras de Zn e Al puros, respectivamente. (Ampliação: 1X; Reagentes: HCl concentrado e solução de HF, HNO₃ e HCl [Voort, 1989]).

4.1.2 Morfologia Colunar Grosseira e Refinada

A direção de crescimento dos grãos colunares é controlada pela condição de fluxo de calor durante a solidificação e direção preferencial de crescimento cristalográfica. É caracterizada pelo crescimento de grãos alongados, basicamente da mesma direção e paralelos entre si [Garcia, 2001]. Nesse estudo, as morfologias colunares foram obtidas para Alumínio e Zinco, utilizando-se de um sistema de solidificação refrigerado à água, promovendo uma solidificação vertical de baixo para cima. Nesse estudo as morfologias colunares grosseiras e refinadas foram obtidas por intermédio da variação das condições de solidificação. Cita-se a temperatura de vazamento do metal puro, com superaquecimento de 10% e o recobrimento da chapa/molde da lingoteira do sistema de solidificação com material refratário, como fatores influentes nas condições de solidificação. Ambos metais puros foram também fundidos em cadinho de grafita e utilizando-se de forno e demais utensílios descritos na partição 4.1.1. Na Figura 4.4 exibe-se uma vista em corte do dispositivo de solidificação unidirecional e representação em corte longitudinal do dispositivo mostrando a câmara de vazamento.

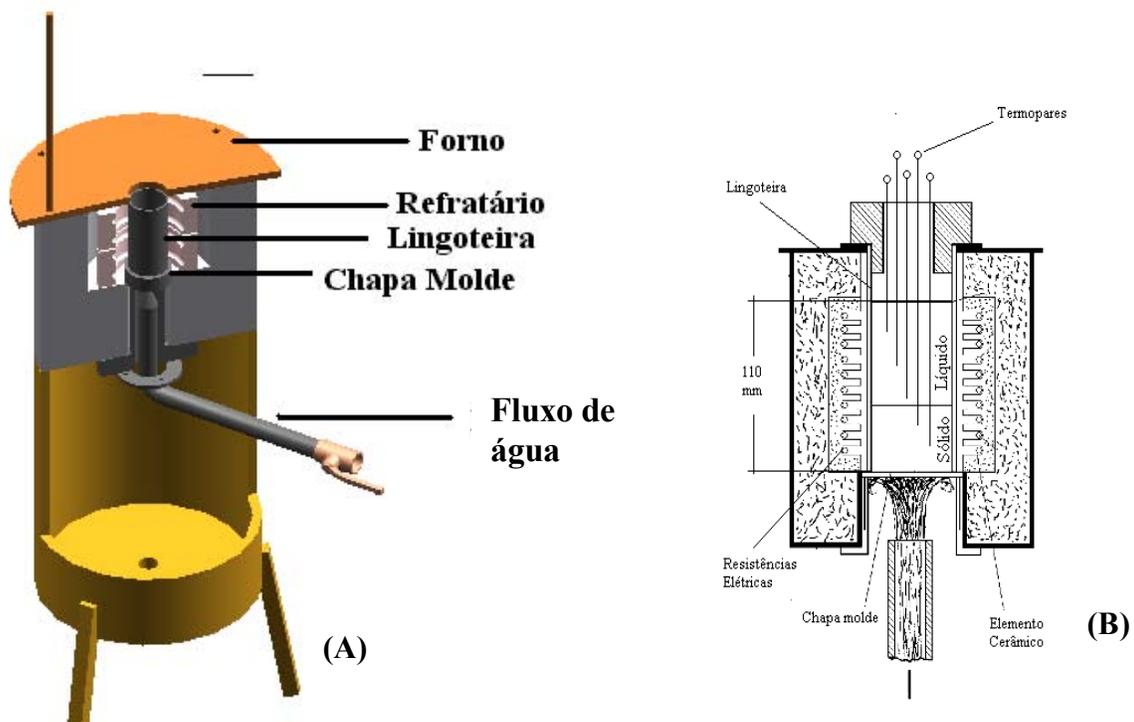


Figura 4.4 - Vista em corte (A) e corte longitudinal do dispositivo de solidificação vertical de baixo para cima (B) [Siqueira, 2003]

O monitoramento da temperatura foi realizado por intermédio dos equipamentos exibidos na Figura 4.2.

Os metais foram vertidos do cadinho de grafita para o sistema de solidificação, ficando acondicionado na lingoteira até em que a temperatura desejada para o experimento fosse atingida. O controle de temperatura do metal líquido dentro do sistema de solidificação foi feito utilizando-se de um sistema de resistências elétricas confeccionadas em Kantal controladas por microprocessador. A **lingoteira em Aço Inoxidável** foi feita de forma comparativa em relação a outros tipos de aços, com base em se garantir durabilidade com um melhor isolamento térmico e conseqüentemente evitar ao máximo perdas térmicas laterais durante a solidificação. A lingoteira possui 110 mm de altura, 50 mm de diâmetro interno e 5 mm de espessura de parede metálica. A **chapa/Molde em Aço Inoxidável** é a parte inferior da lingoteira que separa o metal do fluido de refrigeração, com 50 mm de diâmetro interno e 3 mm de espessura.

Na Figura 4.5 exibem-se a lingoteira (esquerda) e a chapa/molde em aço inox que funciona como a interface de separação entre o metal líquido e água do fluxo de refrigeração.



Figura 4.5 - Lingoteira em aço inox e chapa/molde partes integrantes do sistema de solidificação unidirecional.

Na Figura 4.6 mostram-se exemplos das morfologias colunares grosseira e refinada para Zn e Al. O ataque químico para observação da macrografia das morfologias colunares e equiaxiais, exibidas na Figura 4.3 foi realizado utilizando-se de HCl (ácido clorídrico) concentrado e solução de HF, HNO₃ e HCl, respectivamente para as amostras de Zn e Al puros [Voort, 1989].

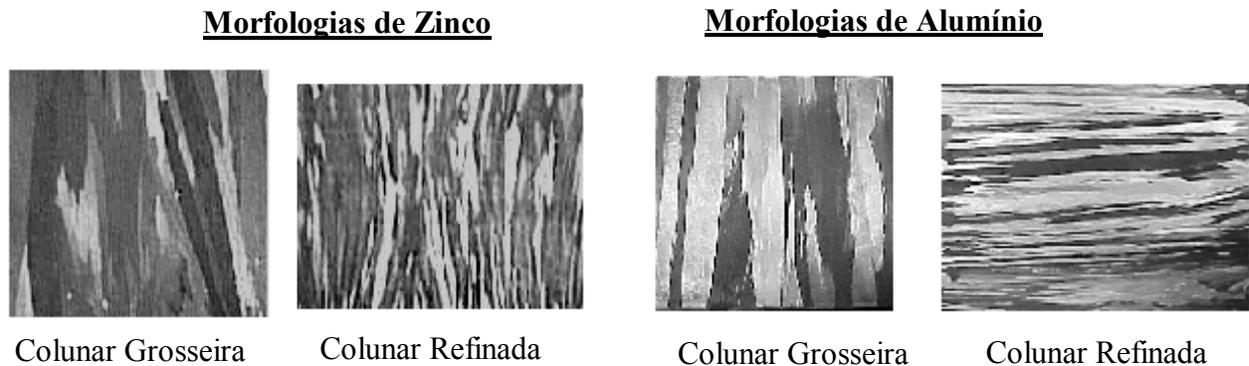


Figura 4.6 – Morfologias colunares grosseiras e refinadas para as amostras de Zn e Al puros, respectivamente. (Ampliação 1X, Reagentes: HCl concentrado e solução de HF, HNO₃ e HCl)

Os valores médios e a respectiva faixa de variação para os tamanhos de grãos das morfologias colunares e equiaxiais, grosseira e refinada são mostrados na Figura 4.7. Observa-se nessa figura, como esperado, que o aumento na taxa de crescimento ou velocidade de solidificação, resulta em uma estrutura de grãos mais refinados. Salienta-se que, dependendo das condições operacionais escolhidas e impostas no sistema refrigerado por água, é possível obter-se uma faixa de taxas de crescimento, permitindo a obtenção tanto de estrutura colunar grosseira, quanto mais refinada, além da possibilidade de grãos equiaxiais também, dependendo do caso. Sabe-se que o modo ao qual o fluxo de calor é retirado do metal líquido e transportado pela interface metal/molde, afeta diretamente a evolução do processo de solidificação e determina as condições de resfriamento dentro do metal [Santos et alii, 2001]

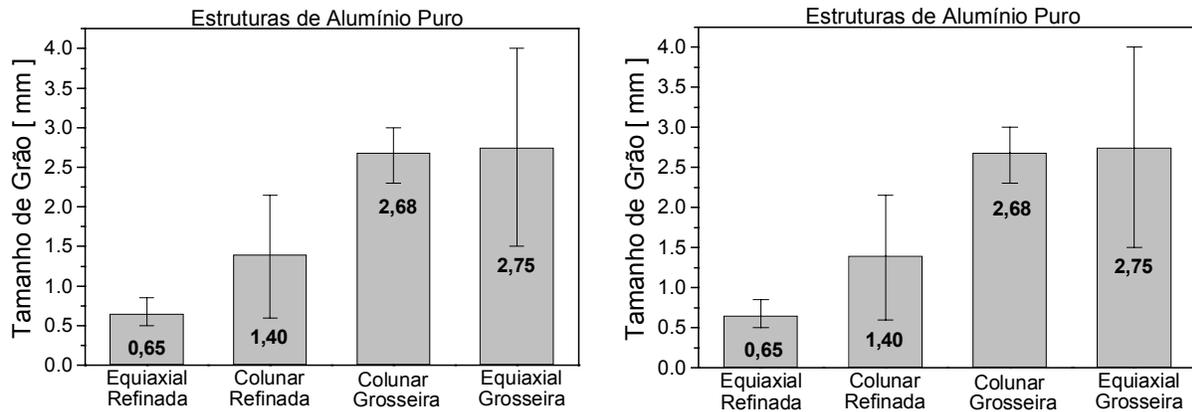


Figura 4.7 –Variação do tamanho de grão para diferentes morfologias para amostras de Zn e Al.

Os tamanhos dos grãos da morfologia equiaxial foram medidos de acordo com procedimentos descritos na Norma ASTM E 112/88. Em prática metalográfica, o termo “tamanho de grão”, geralmente refere-se aos parâmetros que descrevem a média do tamanho de grão [Ciupinski et al, 1997]. No intuito de obtenção da média desses valores, realizaram-se 20 medidas para cada grão selecionado. O tamanho de grão colunar, por sua vez, foi determinado, medindo-se a largura dos grãos selecionados, também com 20 medições para obtenção do valor médio.

Para comprovação da composição química do metal, utilizou-se da análise térmica das curvas de resfriamento de cada um dos metais. Após a homogeneização do metal fundido dentro dos cadinhos de grafita revestidos internamente com cimento refratário e contendo uma vedação no bocal, mergulhou-se um termopar, previamente aferido, para possibilitar a monitoração e registro dos fenômenos térmicos. Assim obteve-se o armazenamento dos dados pelo equipamento de aquisição, possibilitando uma posterior construção gráfica dos resultados obtidos que são exibidos na Figura 4.8.

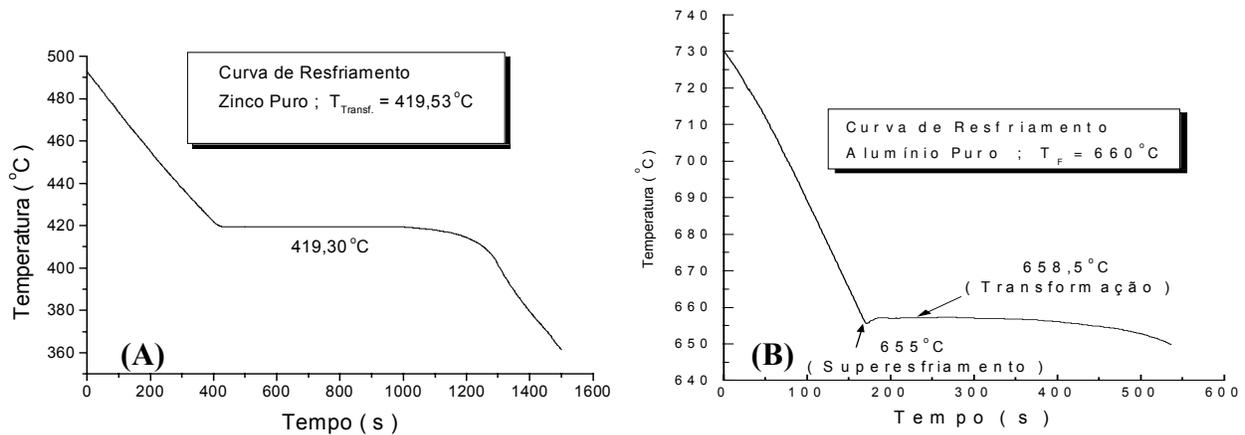


Figura 4.8 – Curvas de resfriamento para o Zinco Puro (A) e Alumínio Puro (B).

4.2 Obtenção de Morfologias Estruturais de Solidificação para Ligas

Nessa etapa utilizaram-se dos metais Zinco e Alumínio, comercialmente puros, conforme Tabela 4.1 de composição química para a montagem das ligas de interesse de estudo.

4.2.1 Morfologia de Transição Colunar-Equiaxial (TCE)

Para a obtenção da morfologia de transição, utilizou-se o sistema de refrigeração descrito na Figura 4.2 bem como os utensílios mencionados. As ligas utilizadas para obtenção da região TCE foram Al-5%Cu e Al-8%Cu do sistema Al-Cu e Zn-25%Al e Zn-80%Al do sistema Zn-Al. É importante lembrar que ambas ligas do sistema Al-Cu são hipoeutéticas. No caso das ligas do sistema Zn-Al, apesar da diferença entre os percentuais de Alumínio, ambas são ligas hipereutéticas. Assim têm-se as ligas apresentando os fenômenos de rejeição de soluto muito semelhantes. A transição TCE ocorre essencialmente ao longo de um plano transversal, não se notando grãos equiaxiais oclusos na região colunar próximo da transição, e não havendo evidência clara de uma transição gradual da estrutura colunar para equiaxial. Isso foi reportado por **Siqueira [2003]** que realizou experimentos com sistema Sn-Pb e Al-Cu. Nesse estudo

encontra-se maior detalhamento da região de TCE correlacionada com parâmetros térmicos de solidificação, tais como: velocidade de crescimento, taxa de resfriamento e gradiente térmico. Outros trabalhos de relevância na literatura também reportam a região TCE [Mahapatra e Weinberg, 1987; Siqueira et alii, 2002/2003].

Na Figura 4.9 exibem-se as macrografias para as morfologias de TCE para as ligas de Alumínio com 5 e 8% de Cobre, obtidas no sistema de solidificação vertical.

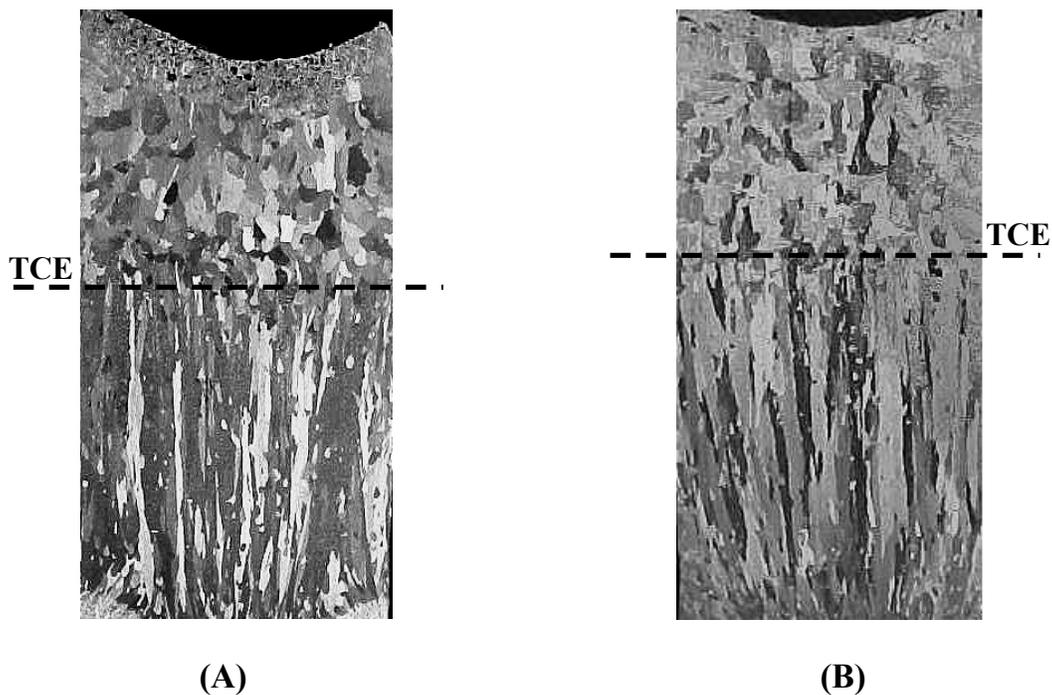


Figura 4.9 – Morfologia de Transição Colunar-Equiaxial (TCE) para a liga Al-5%Cu (A) e para a liga Al-8%-Cu (B).

Na Figura 4.10 exibem-se as macrografias para as morfologias de transição colunar/equiaxial (TCE) para as ligas de Zn com 25 e 80% de Al, obtidas no sistema de solidificação vertical.

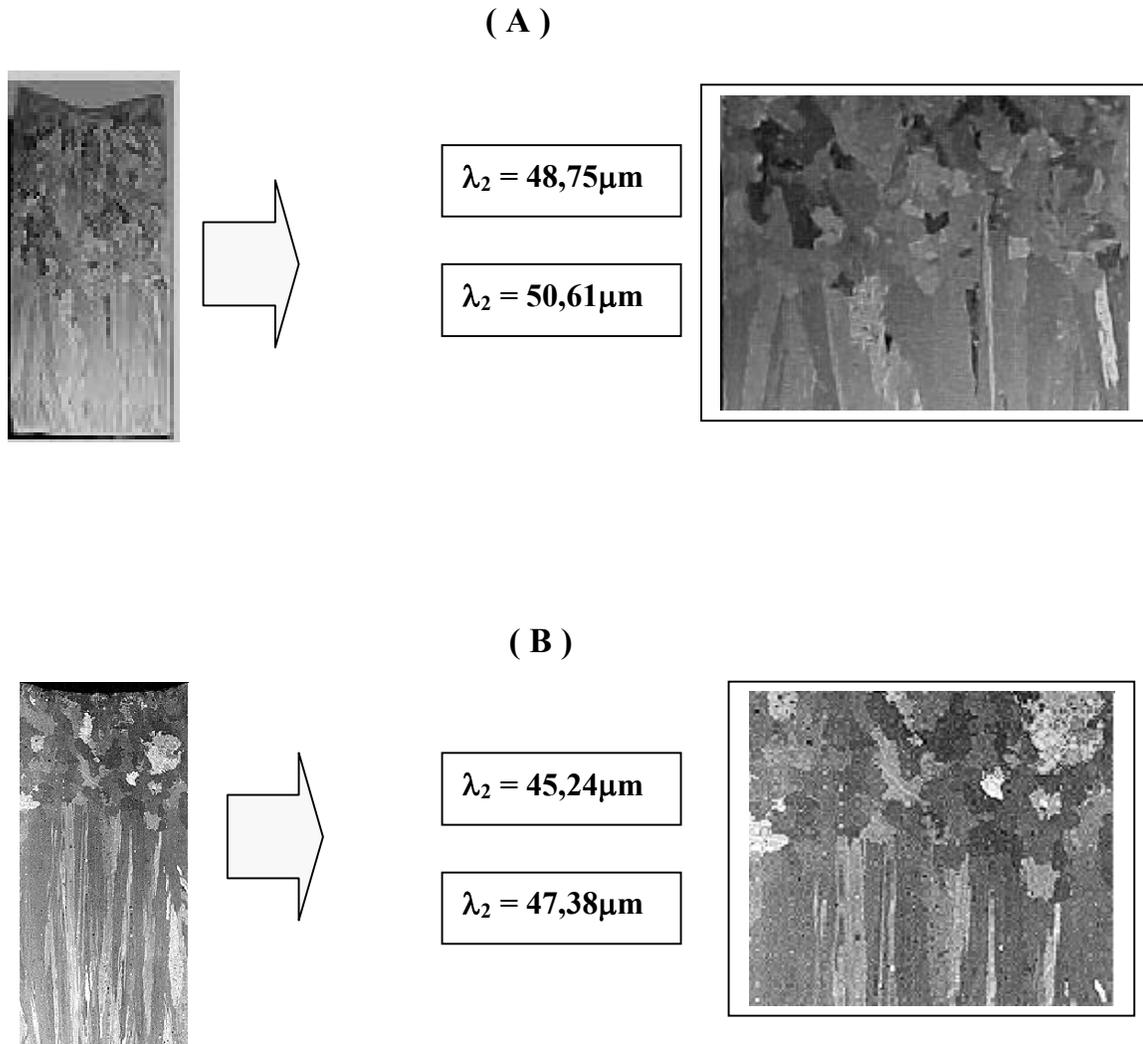


Figura 4.10 – Morfologia de transição Colunar-Equiaxial (TCE) para a liga Zn-25%Al (**A**) e para a liga Zn-80%Al (**B**).

É importante lembrar que as ligas foram solidificadas na forma de lingotes. Os lingotes solidificados foram seccionados em um plano médio, lixados com lixas de granulação 100 a 600 granas por polegadas quadradas e atacados com reagente químico composto de 15 ml HF; 4,5 ml HNO₃; 9 ml HCl e 271,5 ml H₂O, para ligas Al-Cu [Voort,1970] e HCl concentrado e reagente

de Palmerston (5g de CrO_3 , 1/2g de Na_2SO_4 e 100 ml H_2O) [Tunca, 1988] para revelação da macroestrutura das ligas de Zn-Al.

4.2.2 Morfologia Puramente Colunar

Esse tipo morfológico também foi obtido para ligas do sistema Zn-Al. Fez-se uma varredura no sistema Zn-Al, confeccionando-se ligas com composições de 4, 5, 6, 12, 25, 55 e 80% (peso) de Alumínio. Na condição de morfologia puramente colunar, escolheu-se somente esse sistema de ligas para análise. A morfologia puramente colunar foi obtida utilizando-se do sistema de solidificação unidirecional vertical ascendente, mostrado na Figura 4.4, no entanto utilizou-se a chapa/molde polida para melhorar a troca térmica entre a água e com a chapa/molde em aço inoxidável. Ressalta-se também que o superaquecimento nesse caso foi em torno de 60 a 80 °C acima da temperatura liquidus de cada liga para garantir a formação total da morfologia colunar. Na obtenção de morfologias com transição colunar-equiaxial, utilizou-se a chapa/molde recoberta com material refratário e um superaquecimento muito próximo à temperatura liquidus de cada liga, podendo ser então considerado desprezível. O objetivo na obtenção desse tipo morfológico é para avaliar a influência dos espaçamentos dendríticos secundários (EDS) ou (λ_2), parâmetros microestruturais, na resposta à corrosão das ligas.

As amostras para análise metalográfica foram obtidas a partir do lingote solidificado com as ligas anteriormente mencionadas em condição morfológica totalmente colunar. As amostras foram retiradas da secção longitudinal, lixadas em seqüência apropriada (lixas 220, 320, 400 e 600 granas por polegada quadrada). A análise metalográfica visa o mapeamento dos espaçamentos dendríticos secundários (λ_2 ou EDS) ao longo de toda morfologia colunar. Para revelar a microestrutura para possibilitar o mapeamento dos EDS, utiliza-se de solução aquosa de ácido fluorídrico e clorídrico com variação na concentração como função do percentual de soluto [Voort, 1970]. As medidas dos espaçamentos dendríticos secundários foram realizadas utilizando-se o software Q500 MC – Leica Cambridge, interconectado ao microscópio. Foram realizadas as medidas dos espaçamentos, medindo-se a extensão entre o centro de um braço determinado até outro centro alinhado com o primeiro, para cada estrutura dendrítica. O espaçamento expressa a razão entre essa dimensão total e o número de distâncias centro a centro

percorridas. Foram realizadas 20 medidas para cada posição selecionada, sendo que ao final foi realizada a média dos valores e o intervalo de dispersão.

Na Figura 4.11 apresenta uma ilustração que define os espaçamentos dendríticos característicos de uma frente de solidificação.

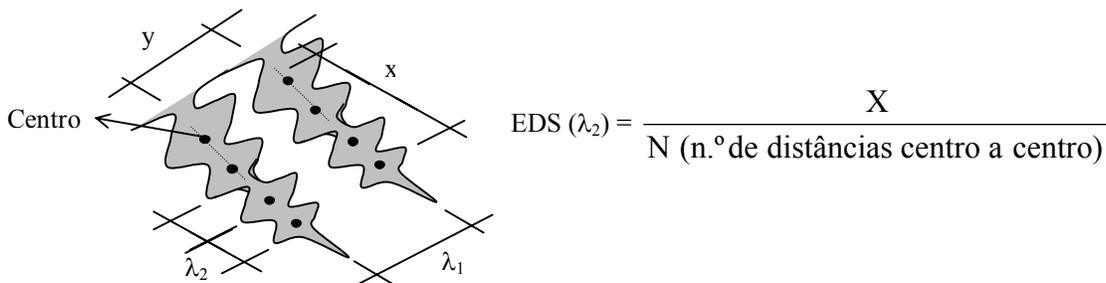


Figura 4.11 - Ilustração esquemática das medidas dos espaçamentos dendríticos primários (EDP) e secundários (EDS) [Siqueira, 2003].

4.3 Análise da solidificação das ligas em estudo

Nesse tópico discute-se a solidificação em equilíbrio e fora de equilíbrio para as ligas hipo e hipereutéticas do sistema Zn-Al. Uma revisão teórica generalizada foi feita no capítulo 2 para esses tipos de solidificação. Deve-se ressaltar que essa discussão é importante para a análise do aspecto da solidificação, sendo ela em equilíbrio ou não, na rejeição e distribuição de soluto na formação morfológica da liga e sua influência na resistência à corrosão, relacionada com o comportamento eletroquímico anódico ou catódico de soluto e solvente.

4.3.1 - Solidificação em Equilíbrio de Ligas Zn-Al Hipoeutéticas

Aplicando-se esse tipo de solidificação a uma das ligas em estudo, como por exemplo a liga ZA4 (Zn-4%Al), que é uma liga hipoeutética, conforme visualização no diagrama de fase na Figura 4.12, pode-se determinar os percentuais de **fase α** e **fase β** que compõem a liga.

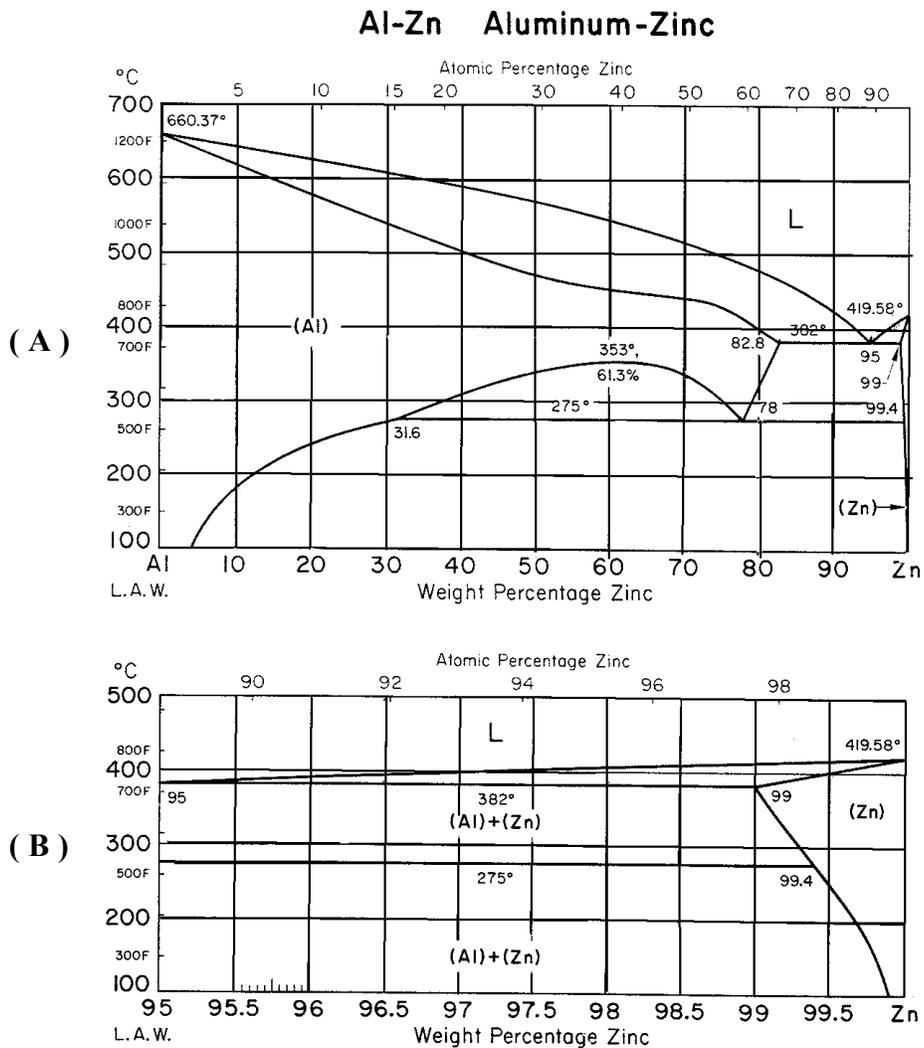


Figura 4.12 – Diagrama de fases completo (A) e destaque do mesmo diagrama, entre o metal puro (Zn) e eutético (Zn-5%Al) (B) do sistema Zn-Al [Hawkins, 1973]

A fase α representa, neste caso, uma solução sólida de Al no Zn e a fase β por sua vez, representa uma solução sólida de Zn em Al. Contudo na solidificação de ligas hipoeutéticas, como é o caso da liga ZA4, tem-se na evolução do processo de solidificação, o Alumínio como

solute rejeitado na interface sólido/líquido, que provocará a instabilidade dessa interface, promovendo o surgimento de protuberâncias, que formarão os braços dendríticos.

O coeficiente de distribuição de soluto para uma liga hipoeutética, como é o caso da liga ZA4 é menor que um e determinado a partir do patamar eutético, sendo expresso por:

$$k_0 = \frac{C_S}{C_L} = \frac{0,1}{0,5} = 0,2 \quad 4.1$$

A partir do diagrama de fases, a liga de composição Zn-4%Al ao se solidificar apresenta no **patamar eutético**:

- Na temperatura de 382°C, a formação de eutético com :
fase α : (1%Al) e
fase β : (17,2%Al).
- Na temperatura de 275°C a **fase α** : (1%Al) transforma-se em:
fase β (68,4%) e **α** (0,6%Al)

Resfriando-se a liga Zn-4%Al (ZA4), tem-se transformações entre as temperaturas *liquidus* e a temperatura *eutética* e a transformação *eutetóide* (um sólido transformando-se em outros dois sólidos distintos).

As transformações **entre T_{liquidus} e $T_{\text{eutética}}$** são:

- Na temperatura de 382°C o primeiro sólido formado será da **fase α** . Na evolução da solidificação, o sólido eutético formado apresentará **fase α** : (1%Al) e **fase β** : (17,2%Al), conforme representado na Figura 4.13.

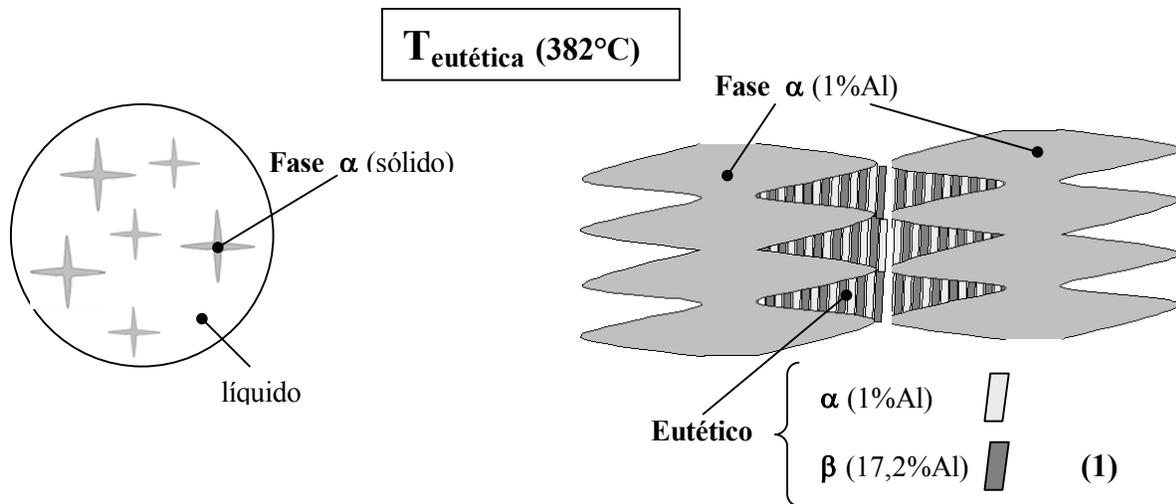


Figura 4.13 – Representação esquemática da formação e composição das fases α e β na temperatura eutética (382°C) para a liga ZA4.

Ressalta-se que na Figura 4.13 a proporção é só esquemática já que haverá mais sólido eutético que fase α , como é o caso da liga (ZA4). Na Figura 4.14, observa-se a diferença entre os patamares de transformação eutética para uma liga de Zn-1%Al e Zn-4%Al, que representam a quantidade final de eutético na composição final da liga. Torna-se importante também lembrar que a quantidade de sólido eutético pode ser calculada por intermédio da regra da alavanca.

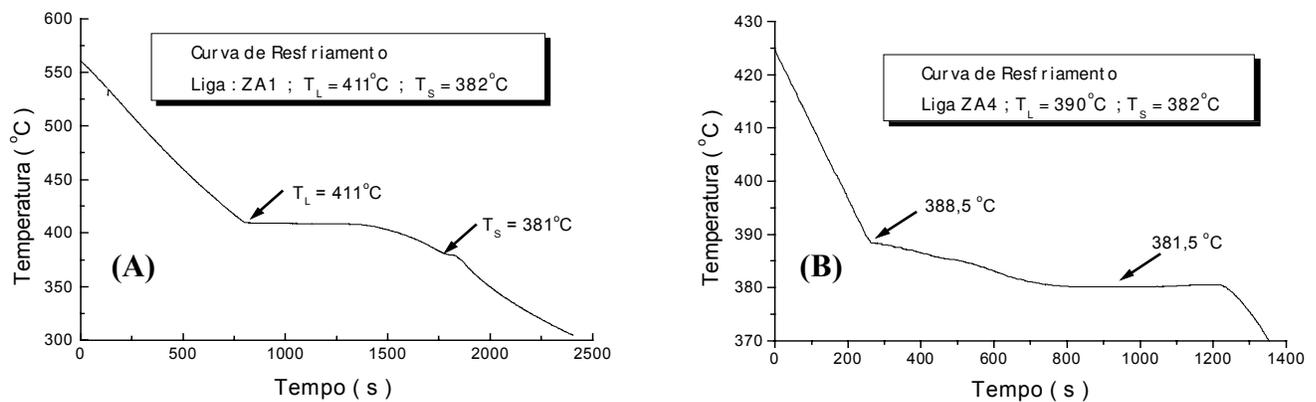


Figura 4.14 – Curvas de resfriamento da liga Zn-1%Al (A) e Zn-4%Al (B), em condições de resfriamento lento, exibindo os patamares de transformação eutética [Osório, 2000].

A transformação na **Temperatura do Eutetóide**:

- Na temperatura de 275°C ocorre transformação eutetóide, onde a **fase β** se decompõe em α (0,6%Al) e β (68,4%Al), conforme representa-se na Figura 4.15.

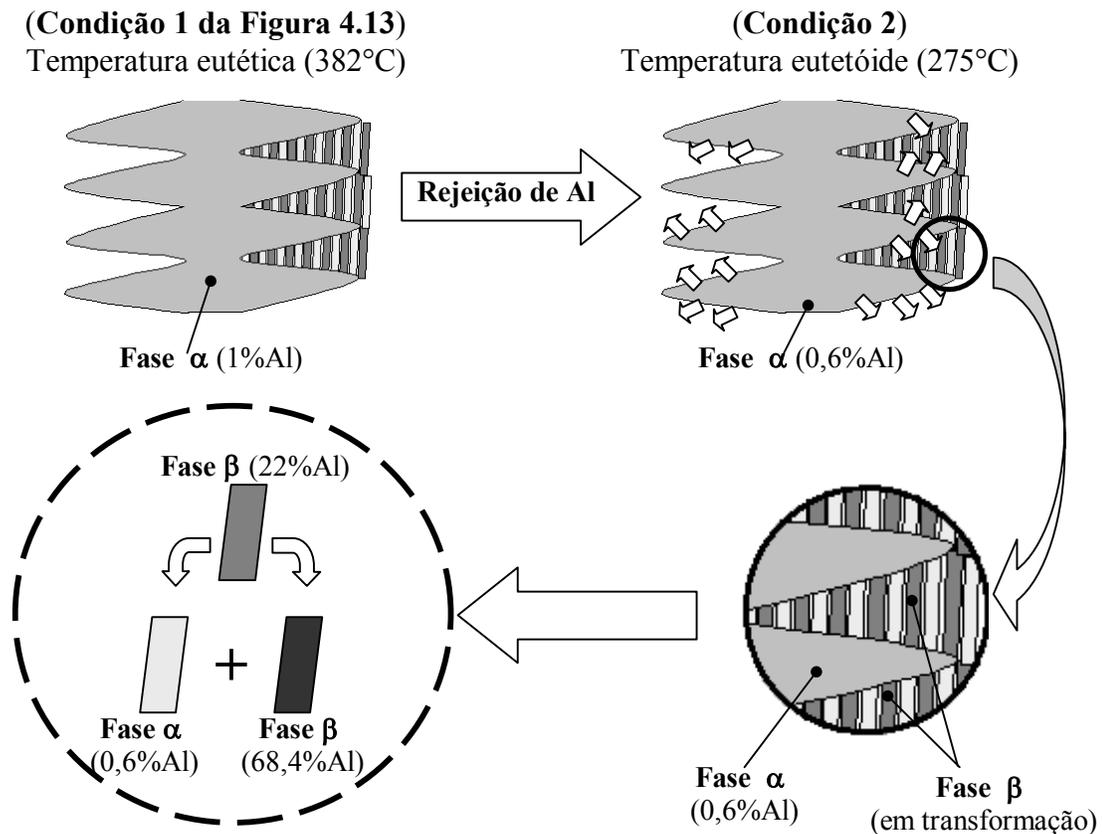


Figura 4.15 – Representação esquemática da transformação e composição das fases α e β na temperatura eutetóide (275°C) para a liga ZA4.

A partir da condição (1) representada na Figura 4.13, a fase α rejeita Al e passa a apresentar a composição 0,6%Al. A fase β por sua vez, decompõe-se em α (0,6%Al) e β (68,4%Al). Como resultado, a microestrutura apresenta-se com a alma da dendrita com fase α , rica em Zn e entre as ramificações o eutetóide com fase β rica em Alumínio, uma vez que possui composição de 68,4% Al. Não se deve esquecer, que esta análise refere à solidificação da liga ZA4 em condições de equilíbrio termodinâmico (resfriamento muito lento). Em seguida discute-se a solidificação da mesma liga em condições fora de equilíbrio.

4.3.2 - Solidificação fora de equilíbrio de Ligas Zn-Al Hipoeutéticas

Nesta análise admite-se a condição de *mistura completa de soluto no líquido sem difusão de retorno*. A difusão no sólido não é apreciável, não se levando em consideração na quantificação final do perfil de soluto.

Para análise nessa condição de solidificação aplica-se a equação de Scheil dada por:

$$C_S = k_0 C_0 (1 - f_S)^{k_0 - 1}. \quad 4.2$$

Na solidificação fora de equilíbrio, admitindo-se *mistura completa de soluto no líquido sem difusão de retorno*, o cálculo da fração eutética formada no caso da liga ZA4, utiliza-se da Equação 4.2, reescrevendo-a como função de f_S ou f_E , uma vez que se deseja determinar a fração solidificada do eutético, como sendo $(1 - f_S) = f_E$, na forma:

$$(1 - f_S)^{k_0 - 1} = \frac{C_S}{k_0 C_0} \quad 4.3$$

Substituindo-se os dados para a liga ZA4, onde $C_S = 1\%$, $C_0 = 4\%$ e $k_0 = 0,2$ e lembrando-se que o Al é o soluto rejeitado, tem-se:

$$(1 - f_S)^{0,2 - 1} = \frac{1}{0,2 \cdot 4} \Rightarrow (1 - f_S)^{-1} = 1,25^{0,8} \Rightarrow \boxed{f_S = 0,24}$$

Por definição a fração de eutético (f_E) é de 76%, compondo o maior percentual da liga, uma vez que a liga está muito próxima à composição eutética (Zn-5%Al). Pela Equação 4.3, determina-se o percentual de 24% de fase alfa sólida, quando na temperatura de 382°C. A proporção de eutético, a partir dessa mesma temperatura, sofrerá ainda a transformação eutetóide

à 275°C, ou seja, a fase β irá se transforma-se em β , mais rico em Alumínio (68,4%Al) e também em α rico em Zinco (0,6%Al).

Uma análise da Figura 4.16 mostra que no centro de um braço dendrítico, a composição apresenta uma variação entre 0,8%Al (99,2%Zn), sendo a composição do primeiro sólido formado, até 1% Al (99%Zn) na borda do braço dendrítico. No interstício dendrítico a composição é eutética (95%Zn e 5%Al), que na evolução do processo de solidificação é a última fração líquida a se solidificar.

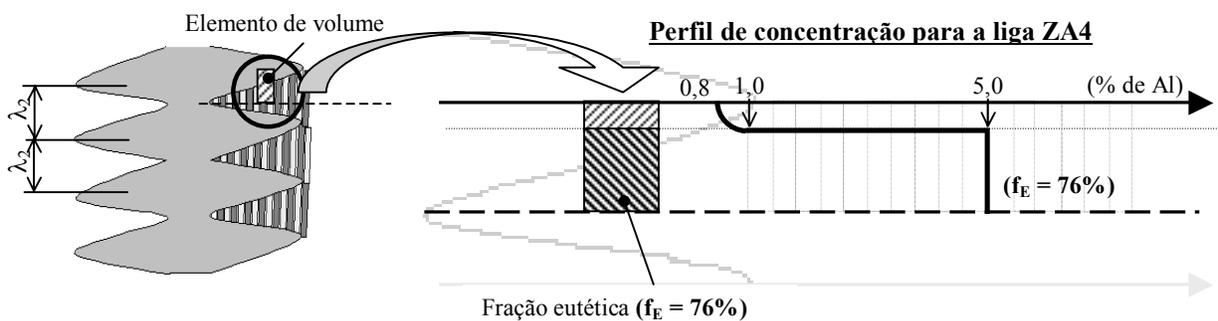


Figura 4.16 – Representação esquemática do perfil de concentração de soluto da liga ZA4, na temperatura eutética (382°C) com representação da fração de eutético formado.

4.3.3 - Solidificação fora de equilíbrio de Ligas Zn-Al Hipereutéticas

Nas ligas hipereutéticas do sistema Zn-Al é o Zinco o soluto rejeitado. Por analogia à seção 4.2.3(B), também se admite uma mistura completa no líquido sem difusão de retorno.

A partir do diagrama de fases do sistema Zn-Al (Figura 4.12), é possível a determinar o coeficiente de distribuição no equilíbrio, como função da concentração de soluto e da temperatura. No entanto, considera-se uma situação idealizada, onde as linhas *solidus* e *liquidus* são retas, conforme mostra a Figura 4.17, e também se considera que o coeficiente de distribuição de soluto é constante. Essa simplificação, em considerar o valor de k constante, facilita as abordagens teóricas sem afetar significativamente as conclusões.

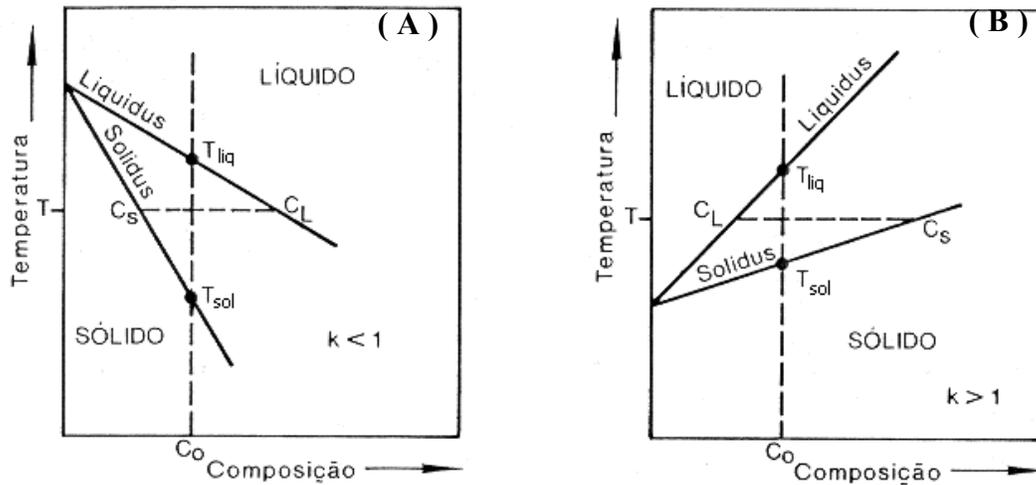


Figura 4.17 –Representação esquemática do diagrama de equilíbrio:
(A) $k_0 < 1$ e **(B)** $k_0 > 1$ [Garcia, 2001].

Para a análise do fenômeno de rejeição de soluto em ligas hipereutéticas do sistema Zn-Al, no patamar eutético do diagrama de fases, determina-se o coeficiente de distribuição de soluto. Nessa equação substituem-se os valores de $C_S = 17,2\%$ e $C_L = 5\%$, Assim:

$$k_0 = \frac{C_S}{C_L} = \frac{17,2}{5} = 3,44$$

Vê-se que as ligas hipereutéticas apresentam o valor de $k_0 > 1$, portanto o primeiro sólido formado apresentará uma composição rica em Al. O cálculo da fração eutética (f_E) também é feito, utilizando-se da Equação 4.3, equação de Scheil como função de $(1 - f_S) = f_E$. Nesse trabalho utilizaram-se duas ligas hipereutéticas: ZA12 (Zn-12%Al) e ZA25 (Zn-25%Al). No primeiro caso, substituindo-se os valores de $C_S = 17,2\%$, $C_0 = 10\%$ e $k_0 = 3,44$ e lembrando que o Zn é o soluto rejeitado, tem-se:

$$(1 - f_S)^{3,44-1} = \frac{17,2}{3,44 \cdot 12} \Rightarrow (1 - f_S) = 0,416 \left(\frac{1}{2,44} \right) \Rightarrow \boxed{f_S = 0,30}$$

Do resultado da equação acima, determina-se o percentual de 30%, referente à fração da fase alfa sólida e 70% da proporção eutética, quando na temperatura de 382°C. A fase eutética a 382°C apresenta β com 17,2% Al e α com 1% Al. O primeiro sólido formado tem composição dada pelo produto de k_0 e C_0 [Garcia, 2001], sendo nesse caso 34,4% de Al. A partir da análise do perfil de concentração de Alumínio feito no elemento de volume localizado na metade do espaçamento dendrítico ($\frac{1}{2} \lambda_2$) conforme Figura 4.18, observa-se o fenômeno de rejeição de Zn para o interstício dendrítico. A matriz por sua vez, passa a ficar enriquecida de Al. O centro de uma ramificação dendrítica poderá assumir a composição de 34,4% Al, valor este que decai até 17,2% na borda do braço dendrítico. Ocorre então uma brusca queda na composição de 17,2 % para 5%, devido à composição do líquido eutético que se solidifica no interstício dendrítico.

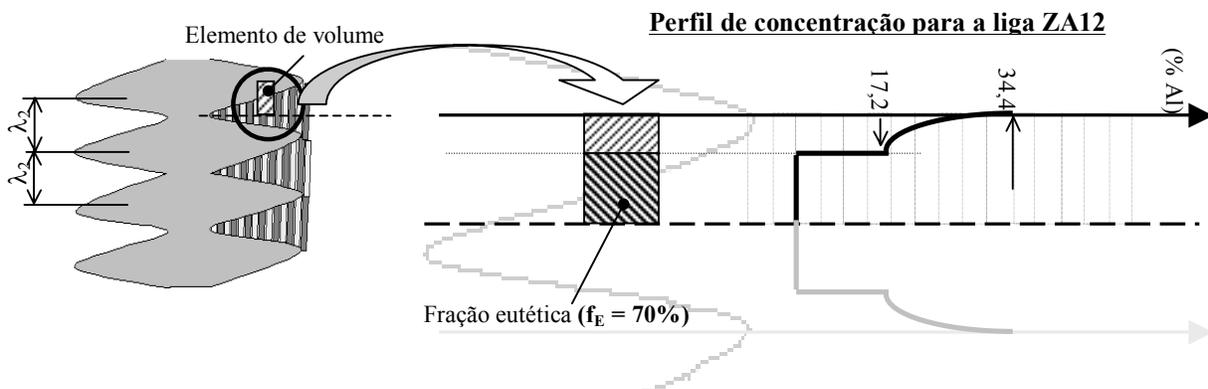


Figura 4.18– Representação esquemática do perfil de concentração de soluto da liga ZA12, na temperatura eutética (382°C) com representação da fração de eutético formado.

4.4 Morfologias das Amostras de Chapas Galvanizadas

As placas galvanizadas analisadas nesse estudo foram obtidas por doação da USIMINAS S/A que atua hoje nos mercados brasileiro e mundial com uma espécie de convênio com uma empresa japonesa, formando a USIGAL. Essa empresa atua no mercado com chapas galvanizadas com diferentes morfologias. Trata-se das chapas galvanizadas com morfologia comercialmente conhecida como flores de Zinco. Essa morfologia possui grãos mais grosseiros em relação à outra linha de galvanizado aplicado ao mercado com morfologia de grãos minimizados. Um outro segmento de galvanizados, aplicável também à indústria de

eletrodomésticos e automóveis, bem como na construção civil é a linha do Galvanneled, constituindo de liga Zn-Fe. Na Figura 4.19 exibe-se a morfologia das chapas galvanizadas na forma de flores de Zn e grãos minimizados. Na Figura 4.19 (A) observam-se as morfologias como recebidas para as duas amostras galvanizadas. Na Figura 4.19(B) as mesmas chapas foram atacadas com ácido clorídrico concentrado para revelar os contornos dos grãos solidificados.

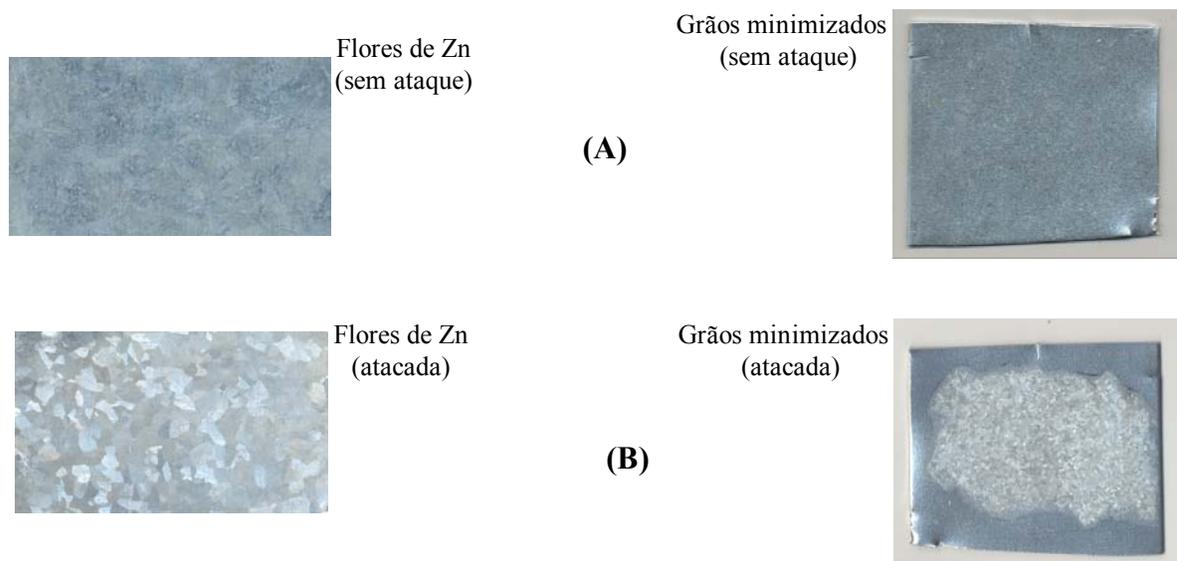


Figura 4.19 – Chapas galvanizadas como recebidas (A) e atacadas [Voort, 1970], revelando os grãos de Zn solidificados com morfologia conhecida como: flores de Zn e Grãos minimizados - tamanho natural.

A grande diferença entre as duas chapas galvanizadas está no tamanho dos grãos solidificados que apresenta diferença em torno de 3 vezes, com média de 2,5 e 7,5 para grãos minimizados e flores de Zn, respectivamente.

4.5 Realização dos Ensaios de Corrosão (EIE e Polarização Extrapolação Tafel)

Como mencionado anteriormente no capítulo 3, embora a aplicação dos testes de corrosão acelerada, como exemplo o *salt spray* (câmara de névoa salina) venham sendo utilizados em ampla escala desde meados de 1900 para algumas situações particulares, a agressividade excessiva da solução usada no ensaio, pode equivocar ou ludibriar o entendimento do real comportamento do material avaliado. Em sentido oposto, a técnica de espectroscopia de

impedância eletroquímica (EIE) e o método de polarização Tafel, são escolhidos para complementarem informações do comportamento eletroquímico das ligas estudadas. Nesse trabalho, todas as amostras (eletrodos de trabalho) foram lixadas (600 granas de SiC) e lavadas em água e secas por fluxo de ar natural, na iminência de cada ensaio. Todos os testes de corrosão (EIE e polarização) foram conduzidos em solução aquosa de 3% NaCl, em temperatura ambiente. A representação esquemática para realização dos ensaios foi exibida nas Figuras 3.3 e 3.4 do capítulo 3. É importante ressaltar que os ensaios de EIE foram sempre realizados antes do método de polarização. Isto se deve ao fato de que a polarização promove suave degradação da amostra o que exigiria uma nova preparação da amostra, descaracterizando-a, além da mudança da posição do ensaio. Os ensaios de EIE foram realizados utilizando-se de um potenciostato da EG & G Princeton Applied Research, conjugado a um analisador de frequência, Solartron 1250, célula eletroquímica de vidro contendo o eletrodo de trabalho, lâmina de platina como contra-eletrodo e eletrodo de referência padrão (SCE), conforme sugestões da ASTM G3/89. Todos os testes de polarização foram realizados utilizando-se todos os componentes anteriormente mencionados, exceto o analisador de frequência. Os testes de polarização foram realizados com taxa de varredura de 0,2mV/s de -250mV para +250mV em relação ao potencial em circuito-aberto. As curvas de polarização são expressas como função da densidade de corrente e potencial de eletrodo, determinando-se densidade ou taxa de corrosão (I_{Corr}) e potencial de corrosão (E_{Corr}). Os testes de EIE também conduzidos no eletrólito constituído por solução aquosa de 3% NaCl, com o campo de frequência entre 50kHz e 10mHz e amplitude de 10mV, também em relação ao potencial em circuito aberto. Os tempos médios de duração de cada foram de 40 e 15 minutos, respectivamente para Polarização e EIE. O volume do eletrólito foi mantido o mesmo para cada um dos ensaios (500 mL). O eletrólito foi trocado sempre no início de cada novo ensaio, com intuito de manutenção dos valores iniciais do pH da solução, ficando na faixa de 6,3 a 6,7, na faixa de temperaturas de 24 a 26°C.

Capítulo 5

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 – Macroestrutura de Metais Puros

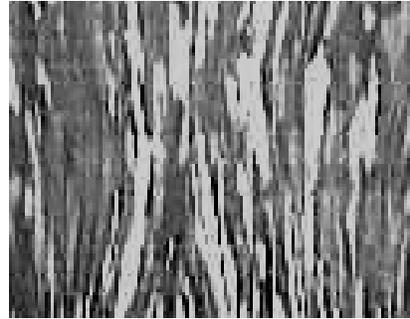
Para analisar a influência do tipo de macroestrutura e de tamanho de grão sobre a resistência à corrosão de metais puros foram planejados experimentos de solidificação com Zn e Al que conduziram às macroestruturas colunares e equiaxiais com diferentes tamanhos de grãos.

Nas Figuras 5.1 e 5.2, observam-se macroestruturas obtidas para os metais Zinco e Alumínio, com diferenciações nos tamanhos de grão, obtidas utilizando-se um conjunto de variáveis de processo, como temperatura de vazamento e superaquecimento, nível de agitação no metal líquido e tipo do molde. As estruturas representadas nas figuras são regiões de interesse, retiradas dos lingotes de cada metal puro.

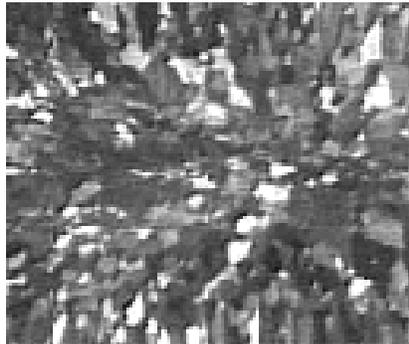
Estruturas de Zinco



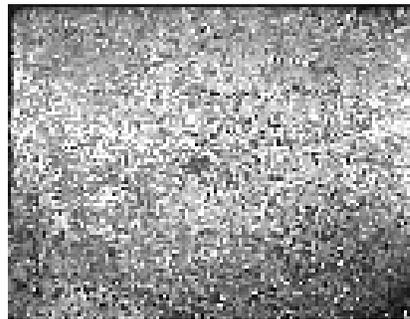
Colunar Grosseira (A)



Colunar Refinada (B)



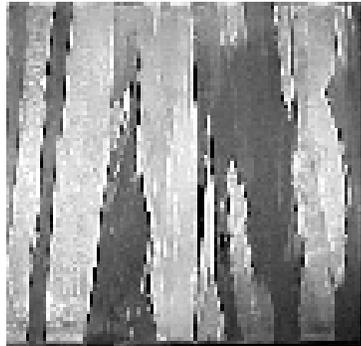
Equiaxial Grosseira (C)



Equiaxial Refinada (D)

Figura 5.1 – Estruturas Colunares e Equiaxiais obtidas para o Zinco: (A) Colunar Grosseira, (B) Colunar Refinada; (C) Equiaxial Grosseira, (D) Equiaxial Refinada. Ampliação: 1X, Ataque: HCl concentrado [Voort, 1989]

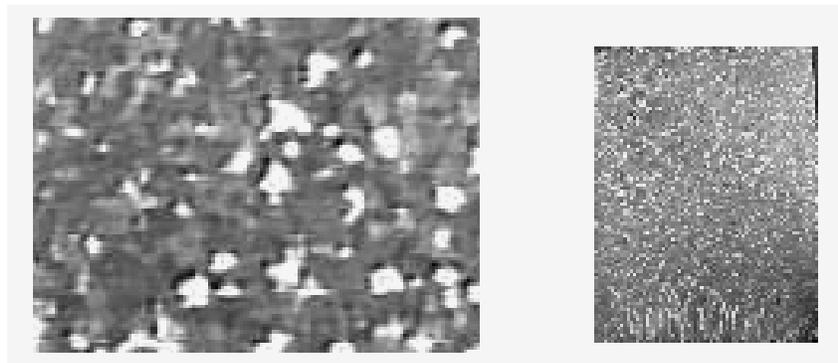
Estruturas de Alumínio



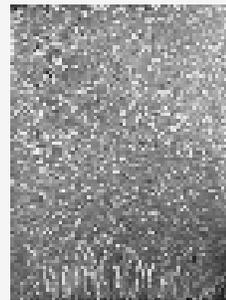
Colunar Grosseira (A)



Colunar Refinada (B)



Equiaxial Grosseira (C)



Equiaxial Refinada (D)

Figura 5.2 – Estruturas Colunares e Equiaxiais obtidas para o Alumínio: (A) Colunar Grosseira Zn, (B) Colunar Refinada; (C) Equiaxial Grosseira, (D) Equiaxial Refinada. Ampliação: 1X, Ataque: solução de HF, HNO₃ e HCl [Voort, 1989]

Obtiveram-se as **estruturas equiaxiais**, utilizando-se molde maciço, com a turbulência do vazamento induzindo correntes de convecção. O molde constituído de paredes em aço SAE 1045 esteve inicialmente à temperatura ambiente. As paredes do molde foram lixadas para padronização das condições do vazamento.

A temperatura de vazamento utilizada foi muito próxima à temperatura de fusão dos metais puros, Zn (420°C) e Al (660°C). Com isso provocou-se maior intensidade de nucleação, favorecendo a obtenção da estrutura equiaxial. A variação da granulação foi obtida com a temperatura de vazamento em torno de 100°C acima da temperatura de fusão do metal.

Para obtenção das estruturas colunares, utilizou-se do sistema de solidificação unidirecional refrigerado a água com solidificação vertical de baixo para cima, detalhado no capítulo anterior. O parâmetro operacional diferencial entre a estrutura colunar grosseira e refinada, utilizado nesse estudo, foi um recobrimento da chapa do molde refrigerado, com uma película refratária com 2 a 3 milímetros de espessura, dificultando a retirada do fluxo de calor. Assim, houve significativa diminuição nas taxas de resfriamento no caso na chapa do molde com o recobrimento.

No caso da estrutura colunar grosseira, para ambos metais, iniciou-se a refrigeração do sistema quando a temperatura do metal líquido contido na lingoteira do sistema estava em torno de 10% acima das respectivas temperaturas de fusão, com recobrimento na chapa-molde. Para a obtenção da estrutura colunar refinada, deu-se início à refrigeração do sistema quando a temperatura do metal também estava somente com 10% de superaquecimento, no entanto sem o recobrimento do molde.

Na Figura 5.3 exibem-se os gráficos de dispersões e valores médios dos tamanhos de grão obtidos para o Zinco e o Alumínio, relacionados com os tipos de formação morfológica.

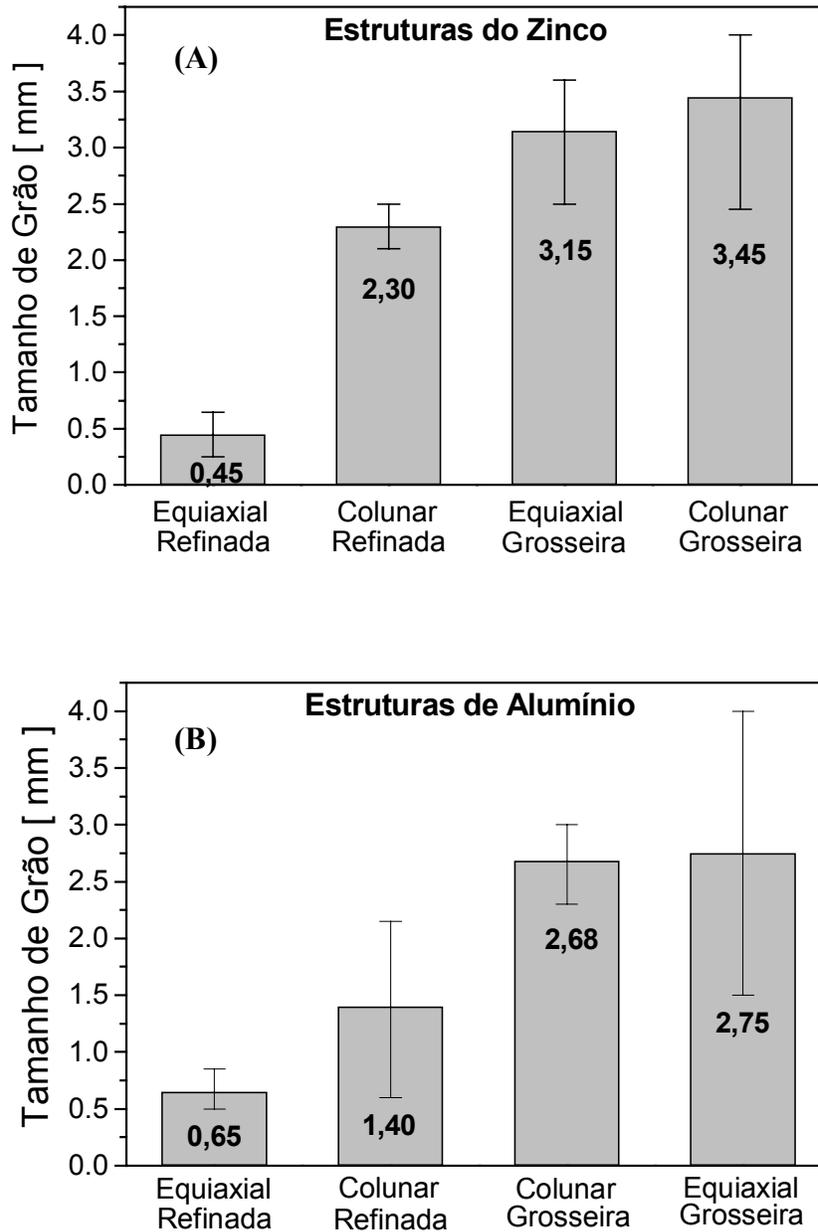


Figura 5.3 – Variação dos tamanhos de grão para cada tipo de formação morfológica para as amostras de Zinco **(A)** e Alumínio **(B)**.

5.2 – Resultados dos ensaios de corrosão

5.2.1 – Metais Puros

Na Figura 5.4 exibem-se os resultados dos ensaios de espectroscopia por impedância eletroquímica (EIE) para as amostras de Zinco e Alumínio puros para as estruturas colunares e equiaxiais, na condição de grãos grosseiros e refinados, exibidas nas Figuras 5.1 e 5.2.

Nas Figuras 5.4 de (A) a (D), as representações *Bode*, **módulo de impedância por frequência**, mostram-se com tendência semelhante aos resultados das representações *Bode-Phase*, **ângulo de fase por frequência**. A partir dos gráficos de EIE é possível a obtenção de valores experimentais para o valor de impedância e ângulo de fase que serve como um indicativo da resposta do material ao fenômeno corrosivo. Esses valores experimentais são exibidos dentro de cada um dos gráficos.

A partir da análise dos gráficos de EIE, permite-se afirmar que a **estrutura grosseira** de ambos metais puros (Al e Zn), tanto na morfologia **colunar**, quanto **equiaxial**, exibem melhores respostas frente à corrosão. Afirma-se isso, levando-se em conta os valores experimentais obtidos para o módulo de impedância como função da frequência de ensaio.

No que diz respeito aos dois tipos morfológicos, a **morfologia equiaxial** apresenta-se com maior tendência de melhoria na resposta contra o fenômeno corrosivo do que a morfologia colunar, tanto na estrutura com granulação mais grosseira, quanto naquela mais refinada. Essas considerações são confirmadas em ambos metais puros em estudo e também em dois tipos de representações para ensaio de EIE. Como visto em um capítulo anterior, maiores valores para o módulo de impedância (Z) e maiores valores para o ângulo de fase como função da frequência de trabalho, representam uma melhor condição contra o fenômeno corrosivo.

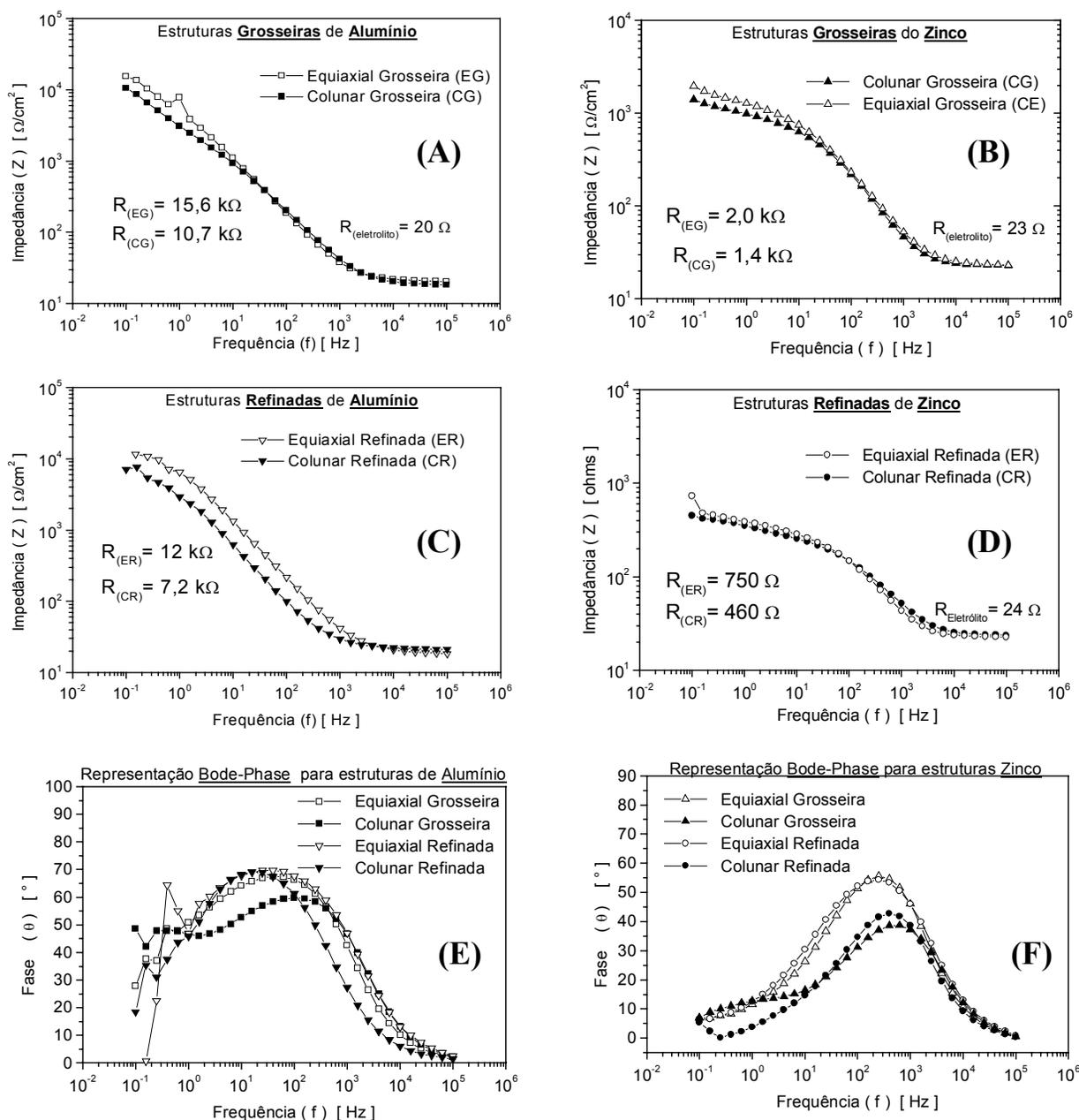


Figura 5.4 – Comparação entre os resultados experimentais de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para ambas morfologias: **(A)** estrutura grosseira de Al, **(B)** estrutura grosseira de Zn, **(C)** estrutura refinada de Al, **(D)** estrutura refinada de Zn e **(E)** e **(F)** comparação na representação *Bode-Phase* entre todas estruturas de Al e Zn, respectivamente.

Embora os resultados experimentais do ensaio de EIE sejam confiáveis, levantaram-se curvas de polarização para confirmação da tendência apresentada nos ensaios de EIE. A partir das curvas de polarização, utilizando-se do método de extrapolação das curvas de Tafel, obtêm-se dois parâmetros também importantes que retratam a resistência à corrosão dos materiais. Trata-se da taxa de corrosão ou **densidade de corrente de corrosão** (i_{corr}) e do **potencial de corrosão** (E_{Corr}).

Na Figura 5.5 e 5.6 exibem-se as curvas de polarização para o Zn e Al, com os comportamentos das morfologias equiaxial e colunar com grãos refinados e grosseiros. Na Figura 5.5 (A) apresenta-se uma comparação entre a **morfologia colunar para o Zn**. A estrutura grosseira apresenta valores de I_{Corr} em torno de $6,0\mu\text{A}/\text{cm}^2$ contra $15\mu\text{A}/\text{cm}^2$ da estrutura refinada. No que diz respeito ao E_{Corr} , a dispersão de valores não é significativa (10mV), porém a estrutura colunar grosseira apresenta-se com potencial mais nobre que a refinada. A partir do balanço e interação entre os valores de I_{Corr} e E_{Corr} , verifica-se que a tendência também apresentada nos ensaios de EIE, repete-se nos ensaios de polarização. Dessa forma, verifica-se que a estrutura colunar grosseira apresenta maior tendência de resistência à corrosão que a colunar refinada.

Na Figura 5.5 (B), onde se exhibe a comparação entre a **morfologia equiaxial para o Zn**, verifica-se que a estrutura com granulação mais grosseira apresenta I_{Corr} com $4,0\mu\text{A}/\text{cm}^2$ contra $11,5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ da estrutura com grãos refinados e valores de E_{Corr} muito próximos, com diferença de 5mV, porém a morfologia equiaxial mostra-se pouco mais nobre.

Na Figura 5.5 (C), a comparação restringe-se às estruturas grosseiras dos dois tipos morfológicos, mostrando que a morfologia equiaxial apresenta a melhor condição de resistência à corrosão. As análises permitem concluir que existe uma similaridade dos resultados obtidos por EIE e por polarização para as amostras de Zn, no que diz respeito à tendência da **estrutura mais grosseira** e da **morfologia equiaxial** apresentarem maior tendência à **melhoria na resistência à corrosão**.

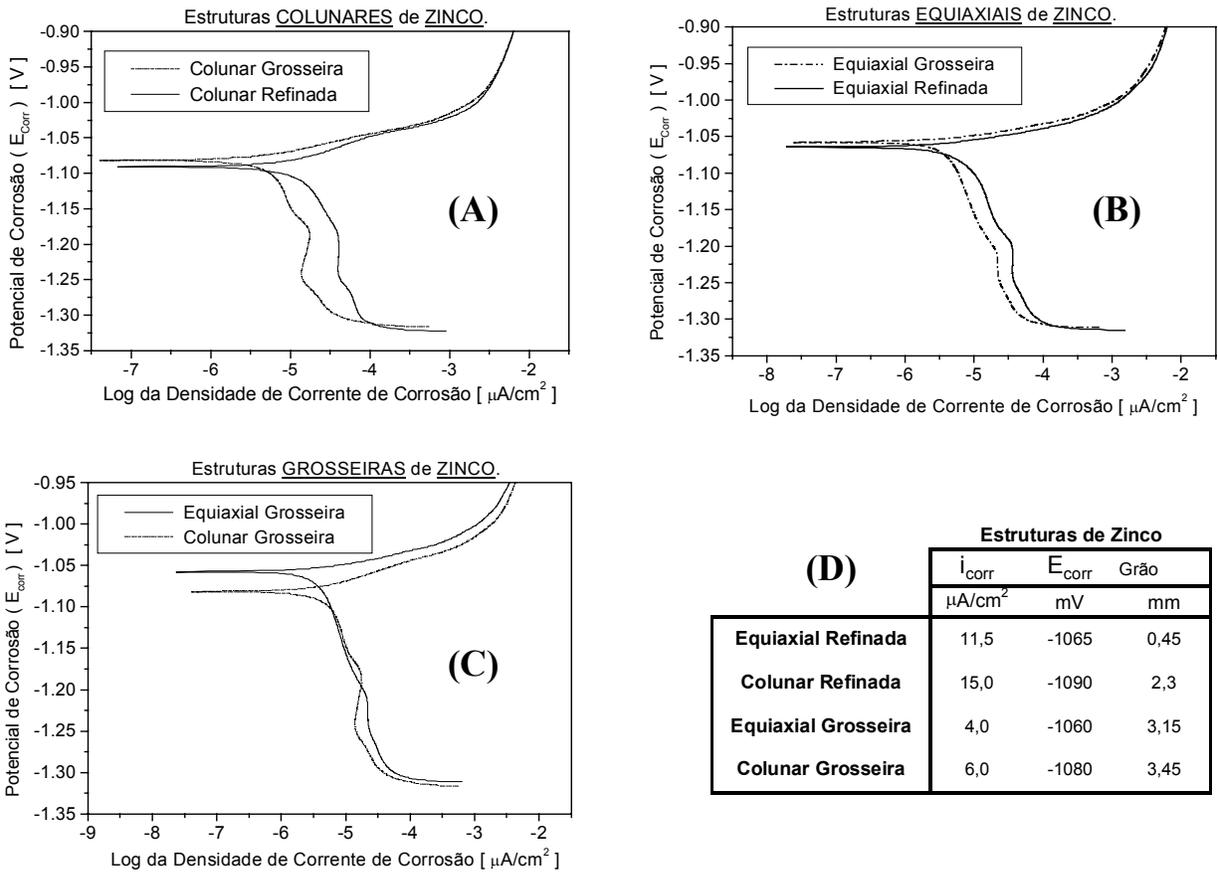


Figura 5.5 – Comparação entre curvas de polarização para amostras de Zn puro: **(A)** morfologia colunar grosseira e refinada; **(B)** morfologia equiaxial grosseira e refinada; **(C)** estrutura grosseira da colunar e equiaxial e **(D)** tabela com os valores de taxa e potencial de corrosão, e valores do tamanho de grão.

Na Figura 5.6 **(A)** exibe-se comparação entre a **morfologia colunar para o Al** com estrutura grosseira e refinada. A estrutura grosseira apresenta valores de i_{corr} em torno de $2,3\mu A/cm^2$ contra $2,0\mu A/cm^2$ da estrutura refinada. Esses valores são próximos, porém o diferencial está nos valores de E_{Corr} , que indica a estrutura grosseira com potencial mais nobre e, portanto, melhor que a refinada.

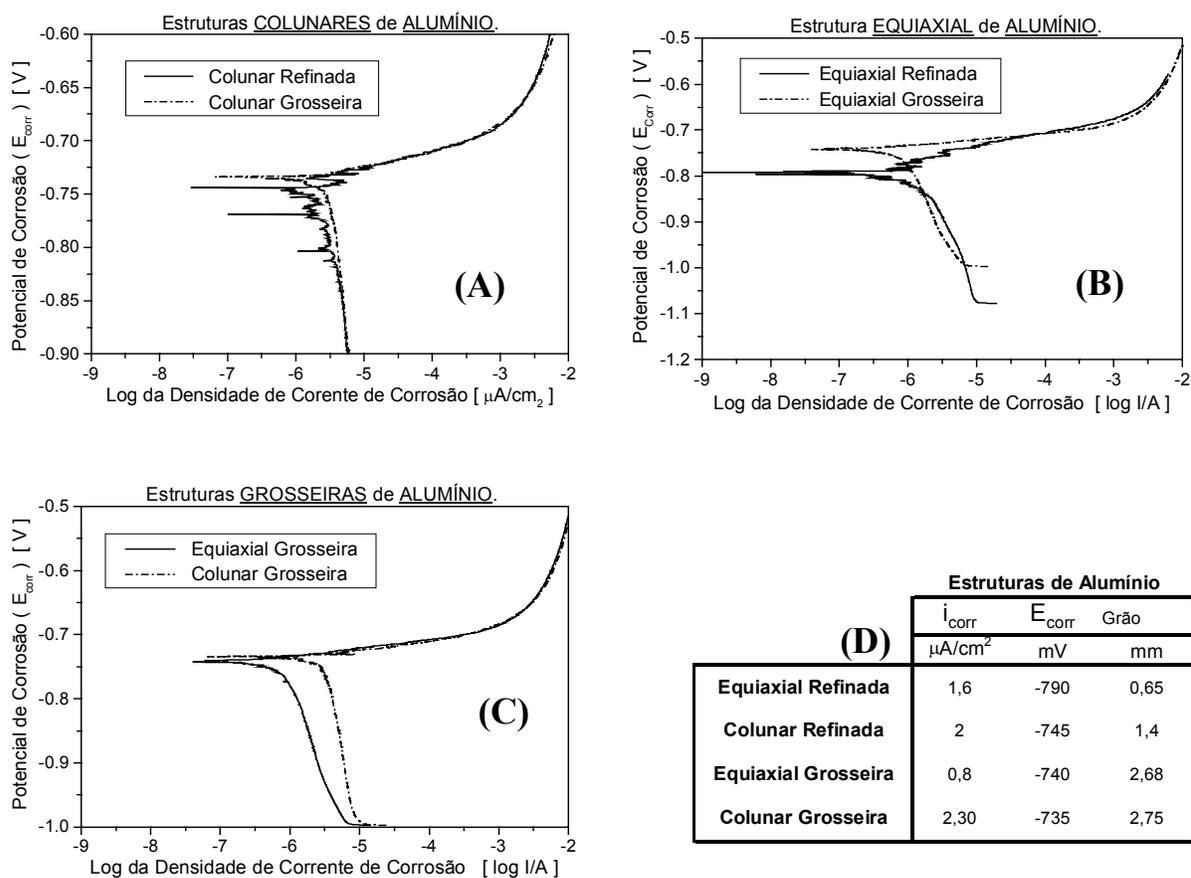


Figura 5.6 – Comparação entre curvas de polarização para amostras de Al puro: **(A)** morfologia colunar grosseira e refinada; **(B)** morfologia equiaxial grosseira e refinada; **(C)** estrutura grosseira da colunar e equiaxial e **(D)** tabela com os valores de taxa e potencial de corrosão, e valores do tamanho de grão.

Na Figura 5.6 **(B)**, onde se exhibe a comparação entre as amostras de Alumínio com **morfologia equiaxial**, verifica-se que a estrutura grosseira apresenta valores de I_{Corr} bem menores que a equiaxial refinada, sendo de $0,8\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $1,6\mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivamente.

Na Figura 5.6 (C), comparando-se as **estruturas grosseiras** dos **dois tipos morfológicos**, a **equiaxial grosseira** apresenta-se com tendência de **melhor resistência** à corrosão que a **colunar grosseira**. Embora o potencial da colunar grosseira seja numericamente pouco mais nobre, a taxa de corrosão menor da equiaxial, dá uma indicação de um melhor comportamento contra corrosão.

Análises nos resultados experimentais dos dois tipos de ensaios, EIE e ET, para avaliação da resistência à corrosão das amostras de Zn e Al puros, demonstram que uma **estrutura mais grosseira** representa uma **maior susceptibilidade** em termos de melhorias na resistência à corrosão [El-Moneim et alii, 2002], independentemente da formação morfológica. Por outro lado, dentre as formações morfológicas apresentando **similaridade nos tamanhos dos grãos**, apresentará uma melhor tendência de resistência à corrosão, aquela na condição **equiaxial** [Osório et alii, 2002]. Resultado similar foi reportado por Han e colaboradores em liga Ti6Al4V [Han et alii, 2000]

No intuito de completar a avaliação da influência da formação morfológica estrutural na resistência à corrosão para metais puros, os lingotes unidirecionalmente solidificados, apresentando morfologia completamente colunar foram analisados nas seções longitudinal e transversal. Na Figura 5.7 apresenta-se uma representação esquemática para a obtenção das seções transversal e longitudinal. Na **seção transversal**, a superfície apresenta-se com morfologia “**pseudo-equiaxial**” e na **seção longitudinal** a superfície apresenta-se com **morfologia colunar** [Osório et alii, 2002/2003].

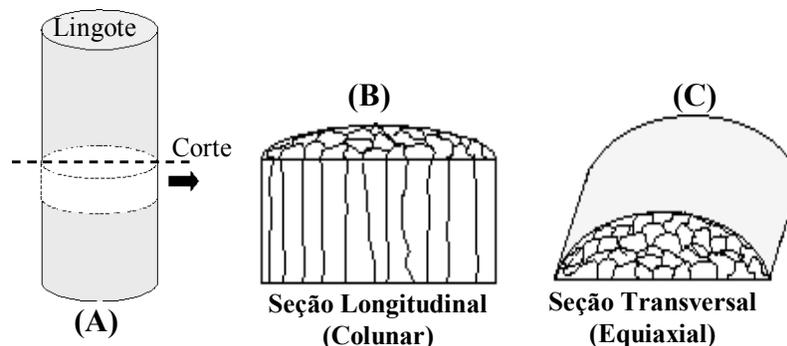


Figura 5.7 – Representação esquemática para obtenção das seções no lingote, longitudinal (morfologia colunar) e transversal (morfologia equiaxial): (A) lingote solidificado; (B) seção longitudinal e (C) seção transversal.

Como a estrutura colunar é tipicamente anisotrópica, o intuito na investigação é avaliar o comportamento quanto à corrosão de ambos metais puros nas seções longitudinal e transversal na mesma amostra. Na Figura 5.8 exibem-se os resultados experimentais de EIE para o Alumínio e Zinco, respectivamente nas representações *Bode* e *Bode-Phase*. A partir de análises nos gráficos de *Bode* e *Bode-Phase*, pode-se afirmar que tanto o Al quanto o Zn apresentam similaridade entre os comportamentos de ambas seções, nessas duas representações do ensaio de EIE. Essa similaridade, torna-se mais evidente na representação *Bode-Phase* (Figs.(C) e (D)), onde os ângulos de fase máximos como função da frequência, mostram-se muito próximos. Porém, as morfologias das seções transversais, tanto do Al quanto do Zn, exibem ângulos máximos em menores frequências.

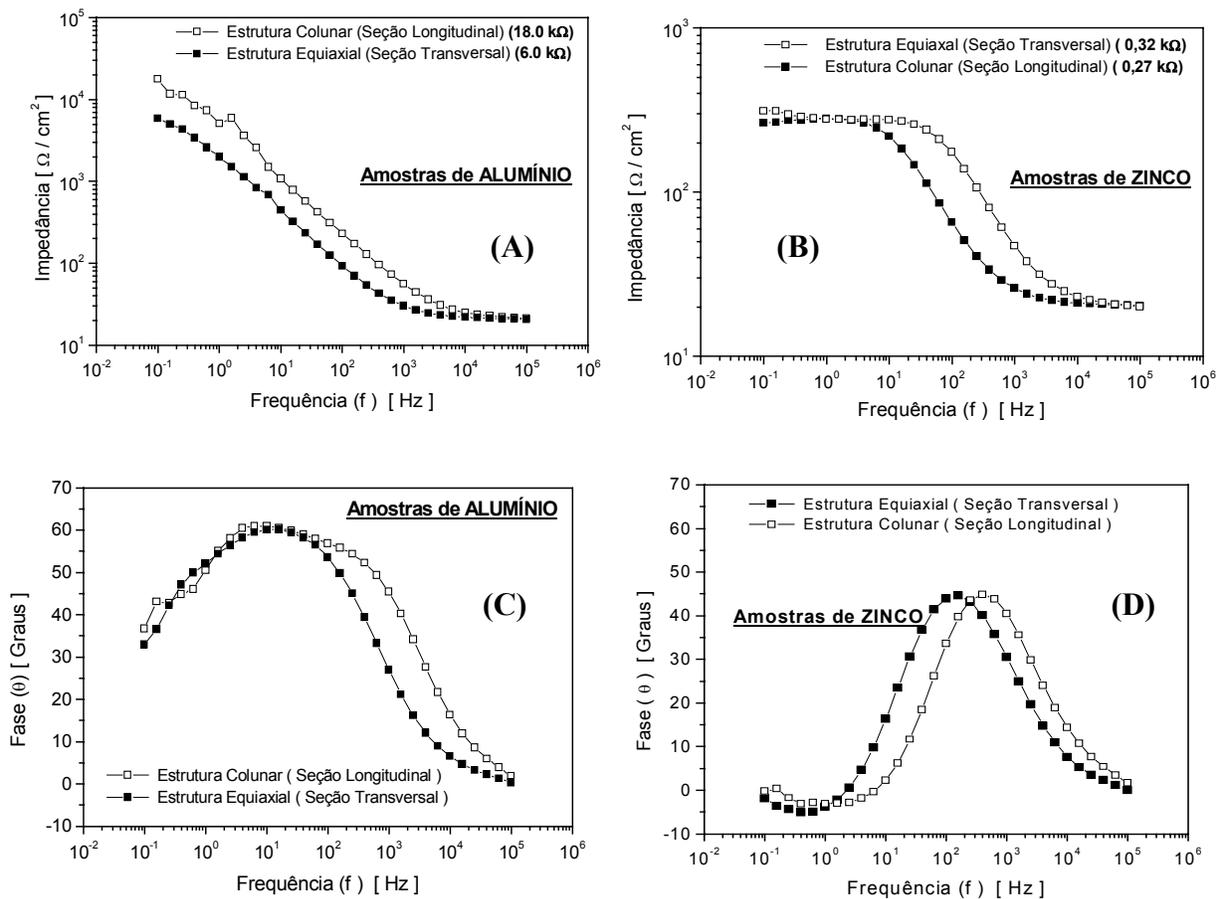


Figura 5.8 – Resultados do ensaio de EIE para as amostras de Al e Zn nas seções transversal e longitudinal: (A) e (B) representações *Bode* para o Alumínio e Zinco; (C) e (D) representações *Bode-Phase* para o Al e Zn, respectivamente [Osório et alii, 2003].

Conforme mencionado anteriormente, adotou-se como metodologia nas investigações de resistência à corrosão a realização dos dois tipos de ensaios para confirmação e melhor qualificação e quantificação dos resultados. Nesse sentido, os ensaios de polarização foram também realizados em ambas as seções dos dois metais puros.

Na Figura 5.9 são mostradas as curvas de polarização experimentais do Alumínio e Zinco. A densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e o potencial de corrosão (E_{corr}), bem como valores de impedância, ângulo de fase pela frequência do Al e Zn são apresentados na Tabela 5.1. A corrente e o potencial de corrosão são determinados das curvas de polarização, utilizando-se do método de extrapolação de Tafel.

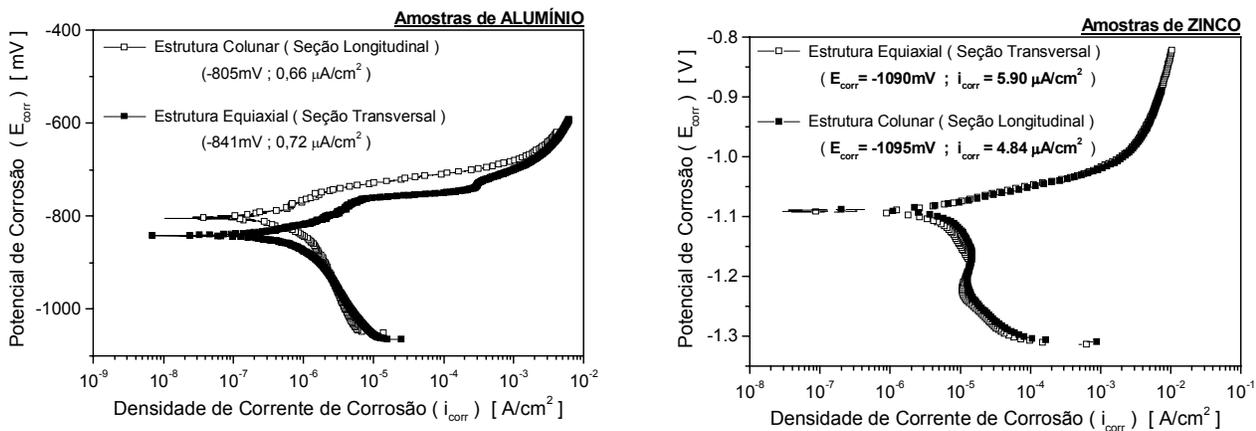


Figura 5.9 – Resultados do ensaio de polarização para as amostras de (A) Alumínio e (B) Zinco.

[Osório et alii, 2003].

A partir dos resultados apresentados e valores expressos na Tabela 5.1, observa-se que, dentre as amostras de Alumínio, existe uma similaridade nos comportamentos das seções longitudinais e transversais, no que diz respeito à resistência à corrosão. No caso dos ensaios de EIE, os valores dos módulos de impedância e os ângulos de fase, para a amostra de Al, apresentam-se na mesma ordem de grandeza para as seções longitudinais e transversais.

No que diz respeito às curvas de polarização, as amostras de Al, apresentam-se com uma diferença percentual de 9% na taxa de corrosão ou densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e 4,5% no potencial de corrosão (E_{corr}). Essa diferença é pequena, em relação às análises feitas nos gráficos das Figuras 5.4, 5.5 e 5.6. Nessas figuras, as morfologias estruturais apresentaram crescimento puramente colunar e puramente equiaxial e apresentaram diferenças de 3 vezes nas taxas de corrosão. É importante lembrar que, nessa condição de comparação entre as curvas de polarização, as taxas de corrosão são muito mais expressivas que o potencial de corrosão para a avaliação do desempenho do material frente ao fenômeno corrosivo.

Tabela 5.1 - Valores dos parâmetros de corrosão para as estruturas nas seções longitudinais e transversais das amostras de Al e Zn.

Metal	Parâmetro	TIPO DE ESTRUTURA	
		Longitudinal	Transversal
Alumínio	Tafel (Polarização)	i_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	0,66 0,72
		Δi_{corr}	9%
	E_{corr} [mV]	805 841	
		ΔE_{corr}	4,5%
Impedância (EIS)	$ Z $ [$\text{k}\Omega/\text{cm}^2$]	18 6	
	ΔE_{corr}	(3 vezes)	
	θ / f Graus / Hz	61,5° ; 6 61° ; 16	
	ΔE_{corr}	0,8% ; 1,7 vezes	
Metal	Parâmetro	TIPO DE ESTRUTURA	
		Longitudinal	Transversal
Zinco	Tafel (Polarização)	i_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	4,84 5,90
		Δi_{corr}	1,22 vezes (22%)
	E_{corr} [mV]	1095 1090	
		ΔE_{corr}	0,5%
Impedância (EIS)	$ Z $ [$\text{k}\Omega/\text{cm}^2$]	0,27 0,30	
	ΔE_{corr}	11% (1,11 vezes)	
	θ / f Graus / Hz	44,8° ; 403 45° ; 154	
	ΔE_{corr}	0,4% ; 1,6 vezes	

As amostras de Zinco por sua vez, também apresentam similaridade no comportamento, dentre as estruturas de ambas seções, tanto nos ensaios de impedância, quanto nos de polarização. As diferenças observadas entre as taxas de corrosão e potenciais de corrosão são de 1,22 vezes e 0,5%, respectivamente. Dos resultados obtidos nesse estudo, verifica-se que a estrutura pseudo-equiaxial a partir de uma seção transversal da estrutura colunar, apresenta resistência à corrosão muito similar à estrutura colunar.

Na condição de metal puro, os contornos dos grãos mostram-se bastante influentes na resistência à corrosão, pois representam no metal regiões de imperfeições e deformações plásticas, além de apresentarem segregação de impurezas que podem prejudicar a resistência à corrosão. Assim, a estrutura com menor quantidade de contornos deve responder melhor ao

fenômeno corrosivo. Esse fato pode ser confirmado nas análises dos gráficos de EIE e polarização do Al e Zn, tanto na região morfológica equiaxial, quanto na colunar, onde as morfologias grosseiras apresentam melhores resultados na resistência à corrosão.

Na Figura 5.10, observa-se uma macroestrutura de Alumínio, por exemplo, evidenciando o ataque químico mais forte nos contornos, além de indícios de deformação plástica ocorrida nos contornos. Impurezas contidas no metal ou micro resíduos provenientes do processo de produção, apresentam-se mais expressivamente segregados nos contornos dos grãos. Raros são os casos em que elas são encontradas no interior dos grãos, como é o caso de uma solidificação muito rápida. As impurezas por conta da segregação progressiva geralmente estão contidas em maior proporção nas últimas frações líquidas a se solidificarem. No caso de ainda se encontrarem no estado sólido, as partículas também são rejeitadas para os contornos. Em um processo de solidificação, onde a condição de extração de calor pode ser considerada polidirecional, sabe-se que após a nucleação e o crescimento de um determinado grão, este tem seu crescimento limitado no encontro com os outros grãos vizinhos que apresentavam crescimento simultâneo, porém com direção diferente. Assim, os contornos inevitavelmente apresentam certos níveis de deformações devido às diferentes direções de crescimento.

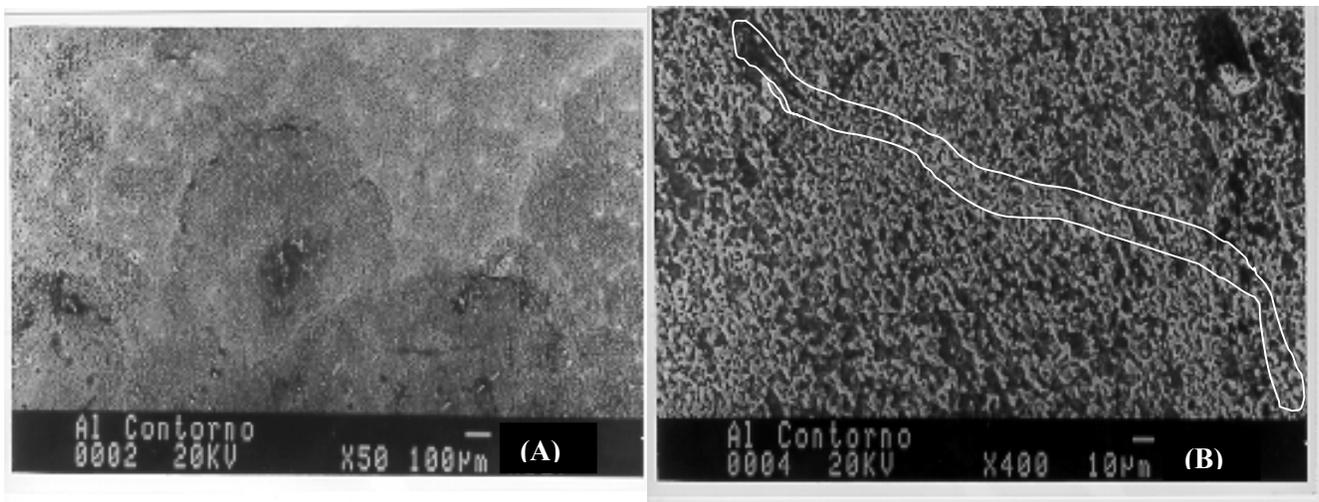


Figura 5.10 – Microestrutura de Alumínio, evidenciando ataque químico mais efetivo nos contornos (A) e também deformação plástica (B) [Osório et alii, 2003].

5.2.2 – Amostras de Galvanização

O intuito no direcionamento do estudo de resistência à corrosão também às chapas galvanizadas foi avaliar a influência do tipo morfológico na resistência à corrosão e verificação se a tendência observada nos metais puros fundidos por método convencional, também se aplica nos galvanizados. Sabe-se que a camada de Zinco depositada no substrato, normalmente de aço-carbono, solidifica-se relativamente rápido após a imersão no banho de Zinco líquido. No capítulo 3 discutiram-se as técnicas de galvanização mais utilizadas no atual mercado de chapas galvanizadas. Na Figura 5.11 exibem-se dois tipos diferentes de morfologia obtidas pelo processo de HDG (*Hot Dip Galvanizing*), galvanização por imersão a quente. As amostras foram fornecidas pela empresa USIMINAS S/A na forma de chapas prontas ao mercado consumidor. Na Figura 5.11 (A) observa-se a morfologia de uma amostra de chapa galvanizada com morfologia dos grãos conhecida como flor de zinco. Essa morfologia corresponde à maioria das chapas galvanizadas encontradas no mercado. Os grãos solidificados são revelados com o uso de ácido clorídrico concentrado e apresentam um tamanho médio de 7 mm. Na Figura 5.11 (B) observa-se um outro tipo morfológico de galvanizado, também na forma de chapa, no entanto com uma menor granulação (grãos minimizados) com valores médios de 2,5mm. Essa menor granulação é obtida em decorrência da aplicação de zonas de resfriamento auxiliares que promovem uma maior incidência de pontos de solidificação logo após a imersão da chapa.

A grande diferença entre as duas amostras HDG está no tamanho dos grãos solidificados que apresenta diferença em torno de 3 vezes. No que diz respeito à composição química das amostras se observa que existem pequenos percentuais de elementos que estão dentro de normas pré-estabelecidas. Dentre esse elementos o mais expressivo é o Alumínio que apresenta-se em mesmas proporções em ambos os tipos de galvanizados e o objetivo de sua adição foi discutido em seção do capítulo 3. Na Tabela 5.2 exibem-se as composições químicas médias das duas amostras galvanizadas. A partir da tabela, observa-se também que o Silício, o Chumbo e principalmente o Alumínio estão contidos mais expressivamente nos contornos dos grãos de Zinco. O Ferro, por sua vez, encontra-se mais disperso na matriz de Zn que nos contornos.

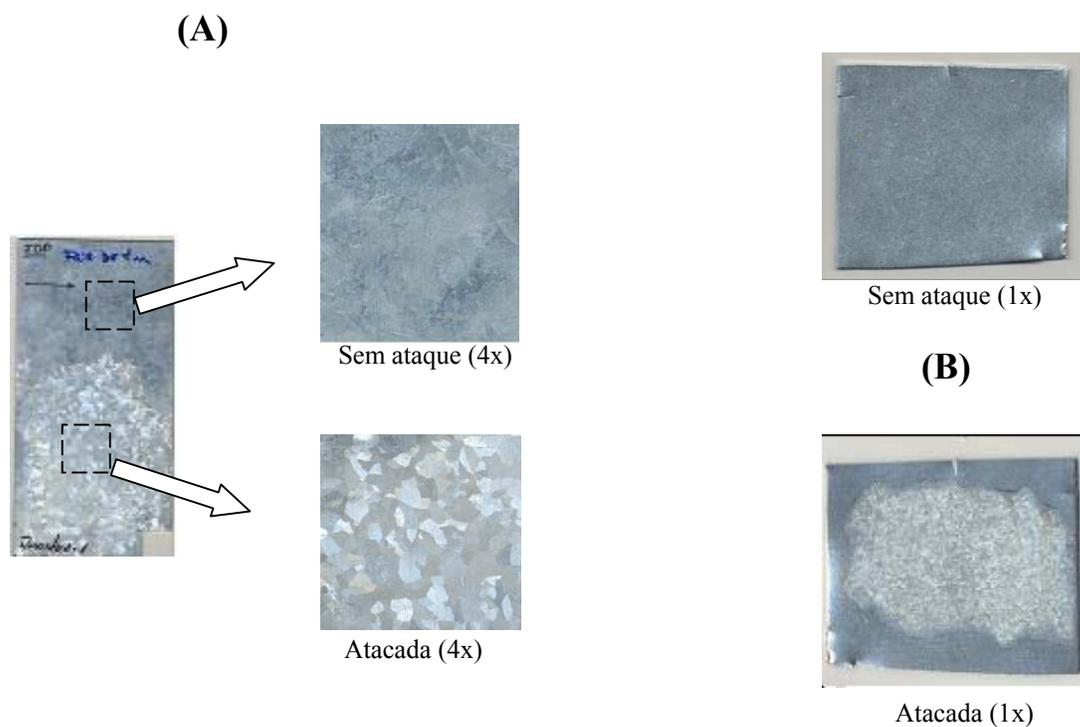


Figura 5.11 – Amostra galvanizada com granulação grosseira (flores de Zn) com tamanho médio de 7mm, sem e com ataque químico, evidenciando os grãos **(A)**; e amostra galvanizada com grãos minimizados com tamanho médio de 2,5mm, sem e com ataque químico **(B)**.

Tabela 5.2 – Composição química média das amostras de Zn por HDG realizadas por técnica EDS.

Amostras	Granulação	% Zn	% Al	% Fe	% Si	% Pb	outros
<i>HDG</i>	<i>Flor de Zn (7 mm)</i>	95,82	2,23	1,14	0,79	0,02	< 0,001
<i>HDG</i>	<i>Minimizada (2,5mm)</i>	95,02	2,81	1,06	0,98	0,13	< 0,001
<i>CONTORNO</i>	-----	90,30	7,51	0,66	1,30	0,24	< 0,001

Na Figura 5.12 (A) e (B) exibem-se os gráficos resultantes dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), nas representações de módulo de impedância por frequência (*Bode*) e a representação de ângulo de fase por frequência (*Bode-Phase*). Na representação *Bode*, em observação qualitativa, observa-se que as amostras têm comportamento semelhante da evolução da dupla camada, porém a amostra de maior granulação apresenta-se consideravelmente com maior resistência à corrosão que a amostra com grãos minimizados. A partir do gráfico *Bode-Phase*, observa-se que ambas amostras apresentam duplos picos ou arcos, sendo que o maior representa a reação eletroquímica do Zn e o menor do Al. Confirmando a representação *Bode*, dentre as duas amostras HDG, aquela com menor granulação apresenta-se com a menor resistência à corrosão. Isso é representado pelo menor ângulo de fase que chega em torno de 38° numa frequência de 617Hz. Contudo, o pico representativo da reação eletroquímica do Al apresenta-se ligeiramente maior, devido à pequena diferença de percentual de Al entre as amostras. O substrato, na representação *Bode-Phase*, exibe por sua vez um pico máximo do ângulo de fase em frequências bem menores.

Na Figura 5.12 (C) exibem-se as curvas de polarização que confirmam os resultados obtidos nos ensaios de EIE e ainda permite-se observar que as amostras com maior granulação apresentam melhores resultados contra o fenômeno corrosivo que aquelas obtidas pelo mesmo processo, no entanto com menor granulometria. As amostras apresentam taxas de corrosão na ordem de 8,46 a $9,58\mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivamente, para a amostra com granulação grosseira e refinada; uma diferença percentual em torno de 13%. Por outro lado, o potencial de corrosão mais nobre dentre as duas amostras é atingido pela amostra com a maior granulação, que reflete como consequência em uma melhor resistência à corrosão. A diferença entre os potenciais de corrosão para ambas amostras atinge 4,25 %, o que não é muito significativo.

É notória a influência da granulação na resistência à corrosão, que confirma os resultados obtidos anteriormente para amostras de Zinco e Alumínio comercialmente puras, obtidas em diferentes morfologias (colunar e equiaxial) e diferenciados tamanhos de grão (refinada e grosseira).

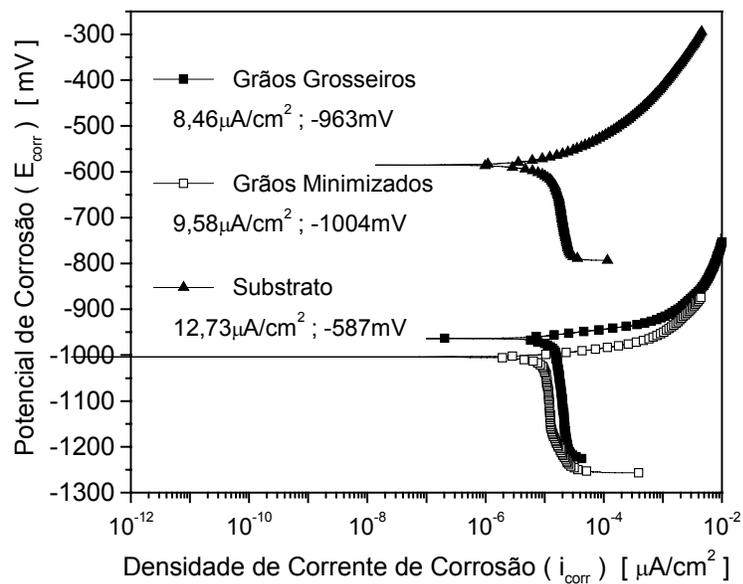
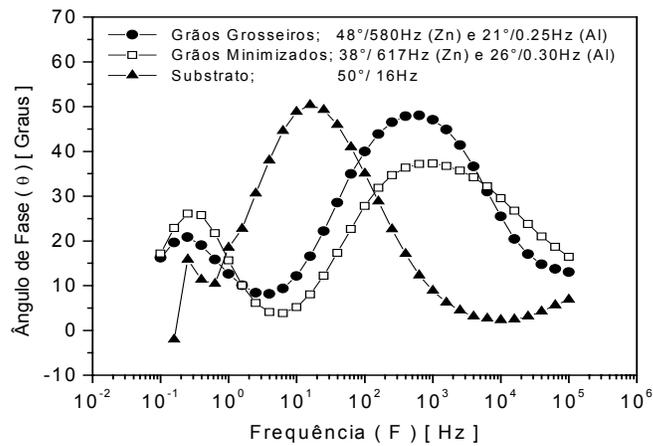
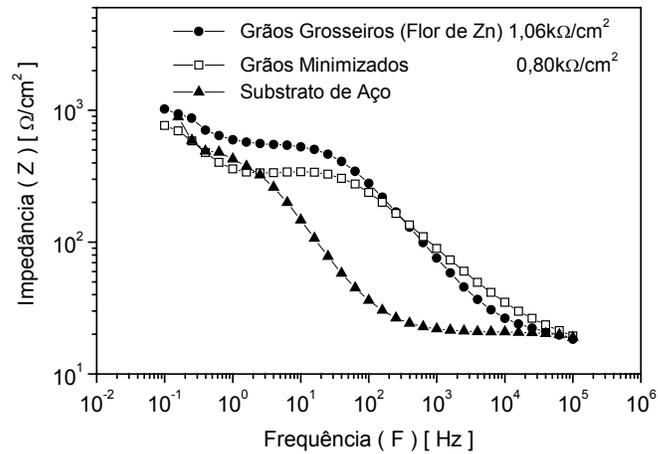


Figura 5.12 – Resultados da EIE nas representações *Bode* (A) e *Bode-Phase* (B) para as amostras galvanizadas com granulações grosseira (flores de Zn) e minimizadas e substrato de aço. Resultados dos ensaios de polarização para as mesmas amostras galvanizadas e substrato (C).

À primeira vista, pode-se dizer que dos resultados obtidos o tamanho dos grãos sobrepuja a composição química. Isso se deve ao fato da menor granulação apresentar um maior nível de energia nos contornos, devido ao fenômeno de deformação plástica entre grãos solidificados e maior número de imperfeições relacionadas à fronteiras dos grãos. Por outro lado, eventuais impurezas e partículas são rejeitadas aos contornos, podendo formar maior número de sítios de corrosão que na estrutura de granulação mais grosseira.

Na Figura 5.13 exibem-se comparações entre amostras obtidas por HDG e amostras de Zn comercialmente puro, obtidas por fundição convencional. Nessa comparação o objetivo é a verificação da influência do tipo do processo de fabricação na resistência à corrosão de amostras de Zn obtidas por imersão à quente e como fundida. Obviamente que à primeira vista, observa-se que existe um percentual, em torno de 2,5% de Al nas amostras HDG, que é prática comum nos processos industriais de produção de HDG. Esse percentual de Al é evidente pelo segundo arco que surge nos gráficos de EIE (*Bode-Phase*), nas duas amostras de HDG. A amostra como fundido, por sua vez, pode ser considerada comercialmente pura, apresentando pureza em média de 99,91% e não apresenta na representação *Bode-Phase* o arco relacionado à reação eletroquímica do Al. O restante da composição da amostra fundida se completa por Silício (0,05%) e Ferro (0,04%) que estão contidos mais expressivamente nos contornos dos grãos. A amostra fundida apresenta uma estrutura equiaxial com tamanho de grão em torno de 4 mm. Escolheu-se essa morfologia estrutural por apresentar melhor resistência à corrosão que outro tipo morfológico [Osório et alii, 2003]. Essa estrutura apresenta uma cinética de crescimento tridimensional diferentemente das estruturas equiaxiais das amostras HDG.

A partir dos gráficos exibidos nas Figuras 5.13 (A) e (B), observa-se que as amostras obtidas por HDG exibem comportamentos similares no patamar relacionado a mecanismos da dupla camada. Conforme resultado anteriormente exibido, a amostra com maior granulação apresenta tendência de melhor resistência à corrosão. A análise comparativa entre as amostras permite observar que na representação *Bode*, a amostra obtida pelo processo de fundição apresenta considerável diferença na evolução da dupla camada. Isso mostra a tendência de melhor resistência à corrosão por parte da amostra fundida, por conta da distribuição de cargas elétricas formada na interface metal/solução.

Dentre as amostras obtidas por HDG, aquela que apresenta a melhor resistência à corrosão é aquela com maior granulação, que comparada à amostra fundida apresenta ângulo de fase similar porém, a amostra fundida apresenta seu ângulo máximo em uma menor frequência, o que corresponde a diferença apresentada na dupla camada e, por conseqüência, mostra uma tendência de melhor resistência à corrosão. Verifica-se também a superioridade da amostra fundida de Zn em relação às amostras HDG, por intermédio das curvas de polarização exibidas na Figura 5.13 (C). A amostra fundida exibe uma taxa de corrosão $5,15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e um potencial de -1088mV contra uma taxa de $8,46\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e potencial de -963mV apresentado pela amostra HDG grosseira. Em caráter de proteção ao substrato de aço, a amostra fundida mostra-se mais efetiva como um protetor catódico que as duas amostras HDG, além de apresentar a menor taxa de corrosão.

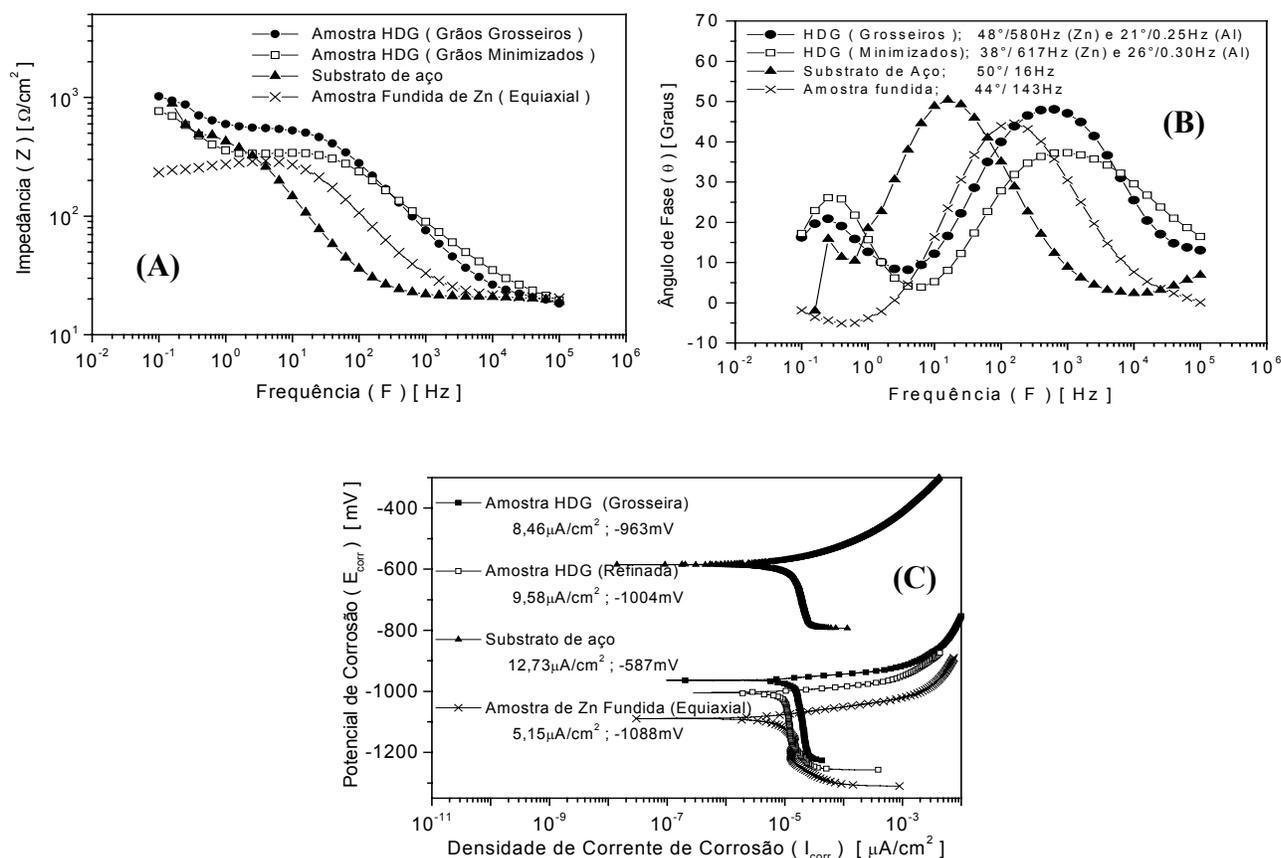


Figura 5.13 – Resultados da EIE nas representações *Bode* (A) e *Bode-Phase* (B) para as amostras HDG, substrato e fundida. Resultados dos ensaios de polarização para as mesmas amostras e substrato (C).

Embora apresentando pequenos percentuais de Al na composição, as amostras HDG não apresentam melhores comportamentos contra o fenômeno corrosivo que a amostra obtida pelo processo de fundição convencional. Além disso, nessa comparação o tamanho de grão não apresenta influência na resistência à corrosão, pois a amostra fundida possui uma média de tamanhos dos grãos menor que a média dos grãos grosseiros da amostra HDG. Os resultados desfavoráveis quanto à resistência à corrosão das amostras HDG em relação à amostra fundida devem-se, muito provavelmente, à maior concentração de energia relacionada à deformação plástica no encontro dos contornos dos grãos. Ressalte-se que o Al apresenta um comportamento mais nobre que o Zn, mostrando que a concentração de Al nas amostras HDG não pode ser considerada como um fator deletério da resistência à corrosão.

No processo HDG, após a imersão das chapas, aplicam-se navalhas de ar para homogeneização da camada do revestimento e ainda com possibilidade da utilização de zonas auxiliares de resfriamento, o que resulta em estruturas mais refinadas. O resfriamento após a imersão é relativamente rápido, o que pode estar relacionado a altas energias de deformação entre os grãos e à maior tendência de diminuição de resistência à corrosão para as amostras HDG.

5.2.3 – Ligas Metálicas

A solidificação de metais e ligas pode iniciar-se com formação de estrutura colunar, que evolui até que determinadas condições térmicas venham a impor a formação da estrutura equiaxial. Essa transição colunar/equiaxial (TCE) ocorre geralmente de forma abrupta e pode ter reflexos na resistência à corrosão. Para avaliar-se esta tendência é importante quantificar também os espaçamentos dendríticos secundários para ambos os tipos de macroestrutura, em ambos os lados da fronteira de transição estrutural.

5.2.4 – Transição Colunar-Equiaxial (TCE) para Ligas do Sistema Al-Cu

Para averiguação e obtenção de transição colunar/equiaxial, utilizou-se do sistema de solidificação unidirecional refrigerado a água descrito no capítulo anterior, com o

superaquecimento no líquido desprezível, pois o sistema de refrigeração foi ligado quando a temperatura no metal apresentava-se no máximo de 1 a 2°C acima da temperatura liquidus.

Na Figura 5.14 tem-se a representação esquemática da transição colunar/equiaxial para as ligas Al-5%Cu e Al-8%Cu, apresentando-se os valores para os espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) para ambas morfologias de transição. Existem resultados relatados na literatura indicando que na região de transição colunar/equiaxial (TCE) os valores dos espaçamentos dendríticos secundários são bastante próximos [Siqueira, 2002], indicando que a transição macroestrutural por si só não implicaria em modificações sensíveis neste parâmetro microestrutural.

A liga Al-5%Cu apresenta o valor médio para λ_2 na região colunar antes da linha de transição de 61 μm , contra 57 μm para a região equiaxial, logo acima da linha de transição. A liga Al-8%Cu, por sua vez, apresenta 40 μm e 43 μm , respectivamente para as regiões colunar e equiaxial da transição, o que demonstra que efetivamente os espaçamentos dendríticos são essencialmente os mesmos em ambos os lados da interface de transição.

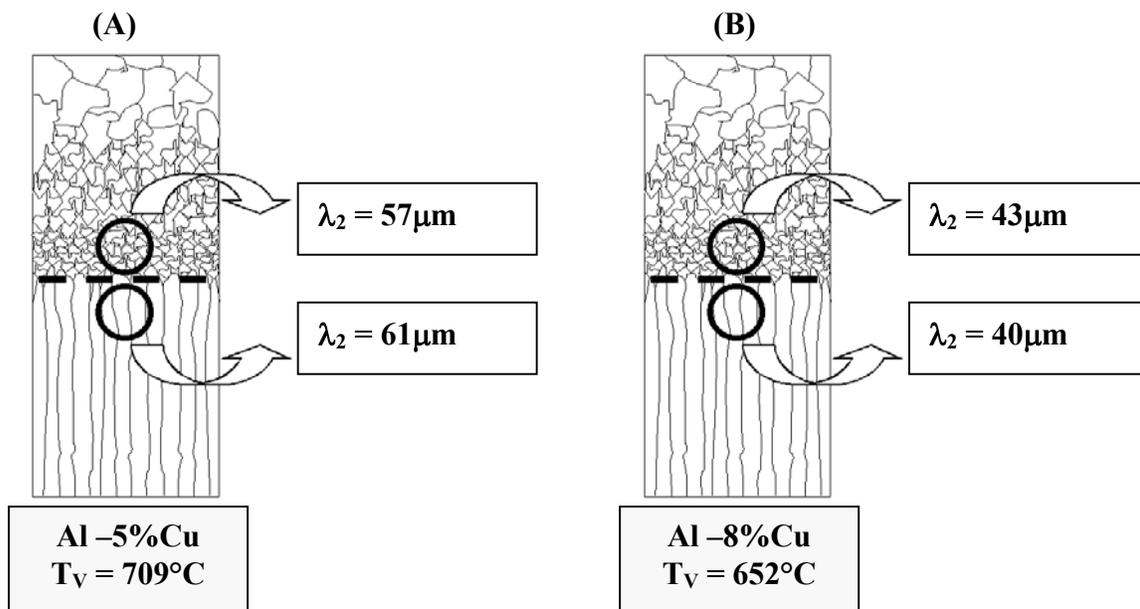


Figura 5.14 – Representação esquemática da morfologia com transição colunar/equiaxial, apresentando os valores de espaçamentos dendríticos secundários para a liga (A) Al-5%Cu e (B) Al-8%Cu.

Na Figura 5.15 exibe-se uma comparação entre os gráficos de *Bode* e *Bode-Phase* dos ensaios de EIE para a liga Al5%Cu. A comparação é feita entre as estruturas colunar e equiaxial em uma mesma amostra, em ambos os lados da transição. Análises nos gráficos de EIE possibilitam observar que existe uma similaridade entre os comportamentos das duas morfologias na transição, no que diz respeito à resistência à corrosão. Tanto na representação *Bode*, quanto na *Bode-Phase*, verifica-se que apesar da similaridade nos resultados, existe uma ligeira diferença a favor da morfologia equiaxial em relação à colunar. Considera-se essa diferença em termos do maior módulo de impedância e maior ângulo de fase com menor frequência.

A partir do ensaio de polarização realizado para a liga Al-5%Cu, observa-se que a **morfologia equiaxial** apresenta-se com valores de taxa de corrosão em torno de 13% *menores* que os valores apresentados pela morfologia colunar. No que diz respeito ao potencial de corrosão, observa-se uma diferença de 36mV entre as morfologias (6%), onde a estrutura equiaxial apresenta-se com potencial menos nobre.

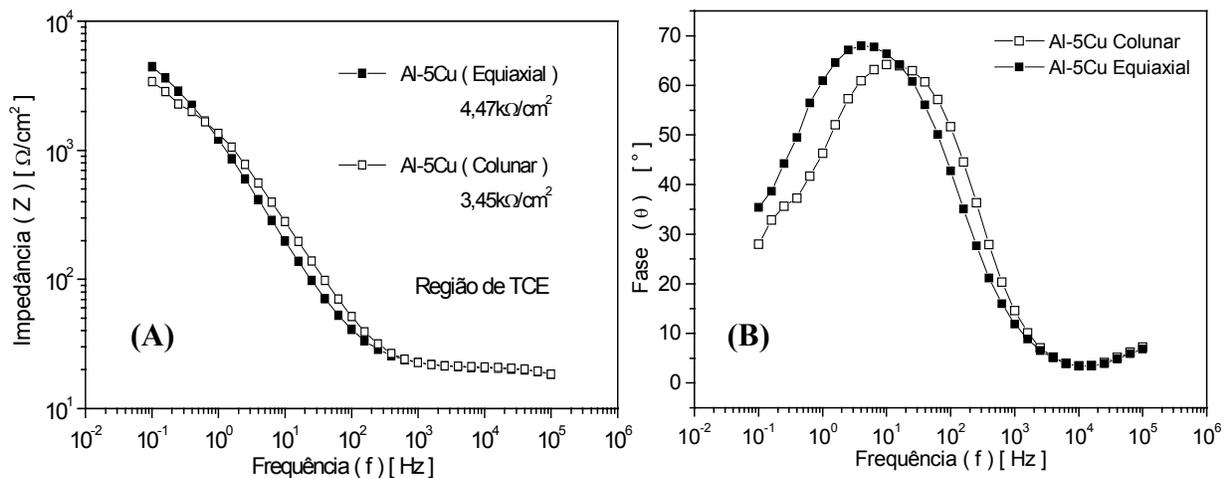


Figura 5.15 – Resultados experimentais de EIE para a liga Al-5%Cu na região de transição colunar/equiaxial: (A) Representação *Bode* e (B) representação *Bode-Phase*.

Contudo, essas diferenças são muito pequenas para que se possa considerar a existência de diferenças na resistência à corrosão.

Os valores e as diferenças dos ensaios de corrosão, EIE e polarização, são apresentados na Tabela 5.3.

Na Figura 5.16, exibem-se as curvas de polarização para a liga Al-5%Cu na TCE, que têm os valores dos parâmetros de corrosão expressos na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Valores experimentais dos parâmetros de corrosão dos ensaios de EIE e polarização para a liga Al-5%Cu na região de transição colunar/equiaxial.

Liga	Parâmetro	TIPO DE ESTRUTURA MORFOLÓGICA	
		Colunar	Equiaxial
Al-5%Cu	Tafel (Polarização)	i_{Corr} [$\mu A/cm^2$]	5,36 4,75
		ΔI_{Corr}	13% (1,13 vezes)
	E_{Corr} [mV]	584 620	
	ΔE_{Corr}	6,2% (1,06 vezes)	
Impedância (EIE)	$ Z $ [$k\Omega/cm^2$]	3,45 4,47	
	Δ	30% (1,3 vezes)	
	θ / f [Graus / Hz]	65° ; 12 Hz 68° ; 4 Hz	
	Δ_r	1,04 vezes ; 3 vezes	

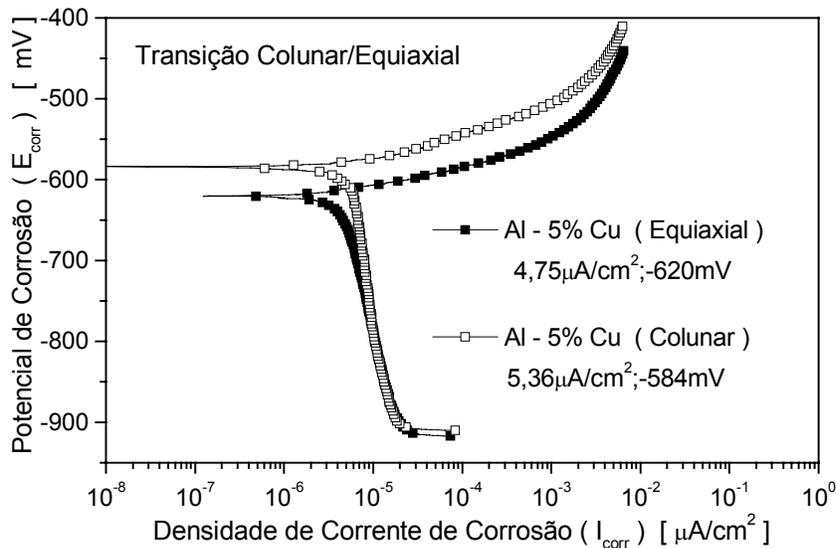


Figura 5.16 – Resultados experimentais da polarização da liga Al-5%Cu na região de transição colunar/equiaxial.

Dos resultados, verifica-se que na região de transição colunar/equiaxial para a liga Al-5%Cu, as morfologias apresentam comportamentos muito similares, no que diz respeito à resistência à corrosão, representados por intermédio dos parâmetros de corrosão expressos na Tabela 5.3. Isso mostra que, neste caso, os espaçamentos dendríticos parecem ser mais influentes na resistência à corrosão que a própria morfologia da macroestrutura, já que para essa região de transição os valores dos espaçamentos dendríticos secundários são muito próximos, apresentando variação de apenas 7%.

Na Figura 5.17 exibe-se uma comparação entre os gráficos de *Bode* e *Bode-Phase* dos ensaios de EIE para a liga Al-8%Cu. A comparação é feita entre as morfologias colunar e equiaxial na região de transição. Quando comparado com a liga Al-5%Cu, essa liga apresenta resultados dos ensaios de EIE ainda mais próximos para as duas morfologias, colunar e equiaxial,

na transição. Como se observa nos gráficos de EIE da Figura 5.17 as diferenças são bastante pequenas em termos do módulo de impedância e ângulo de fase como função da frequência.

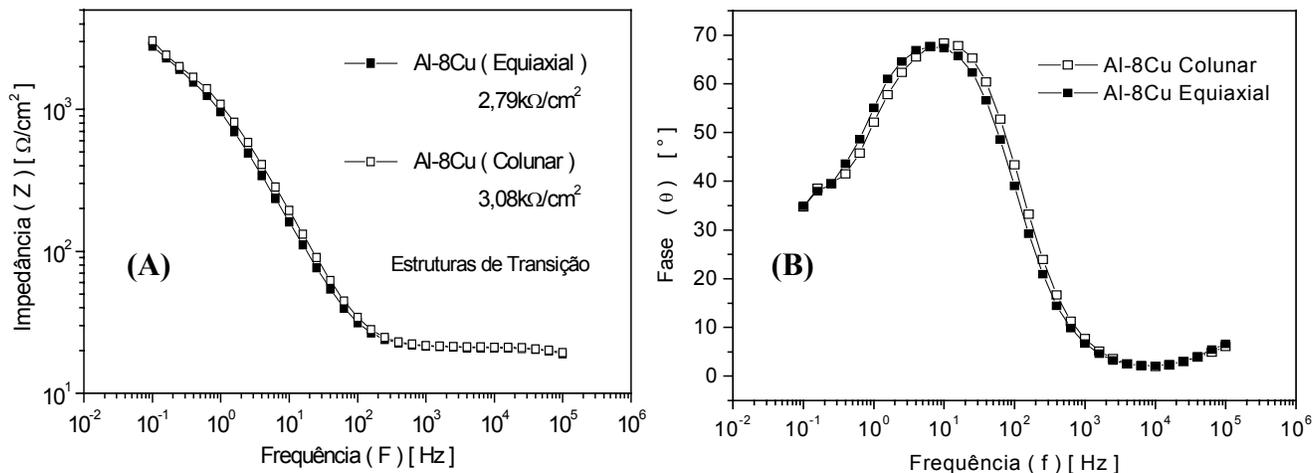


Figura 5.17 – Resultados experimentais de EIE para a liga Al-8%Cu na região de transição colunar/equiaxial: **(A)** representação *Bode* e **(B)** representação *Bode-Phase*.

A similaridade na resistência à corrosão apresentada entre as duas morfologias da transição nos resultados do ensaio de EIE repete-se para o ensaio de polarização. A morfologia equiaxial apresenta valor de taxa de corrosão em torno de 7% menor. No que diz respeito ao potencial de corrosão a diferença é de 2%, podendo considerar-se desprezível.

Na Figura 5.18 exibem-se as curvas de polarização experimentais para a liga Al-8%Cu, donde observa-se a similaridade nos resultados de ambas morfologias da transição. Na Tabela 5.4 exibem-se os valores dos parâmetros de corrosão dos ensaios de EIE e polarização para a liga Al-8%Cu.

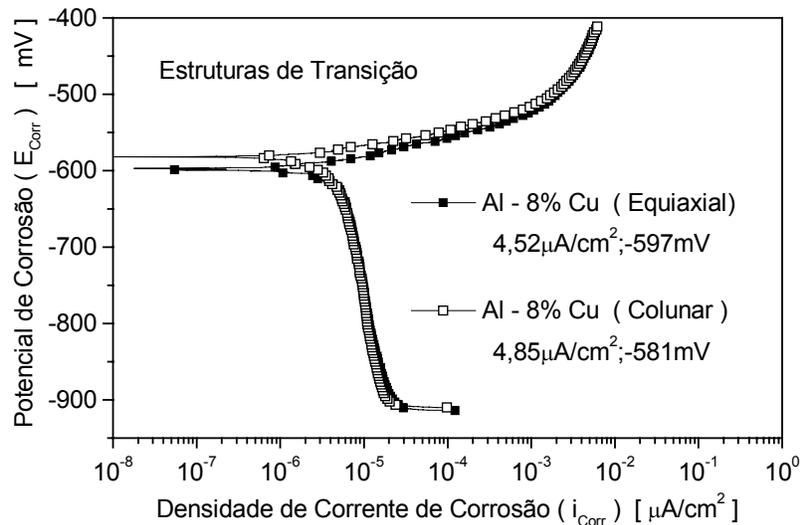


Figura 5.18 – Resultados experimentais da polarização da liga Al-8%Cu na região de transição colunar/equiaxial.

Torna-se importante ressaltar que apesar da similaridade nos resultados de resistência à corrosão apresentados por ambas morfologias de transição, a estrutura equiaxial apresenta uma ligeira tendência a um melhor comportamento que a colunar. Uma tendência semelhante é observada quando na análise de Al e Zn puros na condição de morfologias puramente equiaxiais e puramente colunares. Entretanto, para que se possa concluir com segurança se esta é efetivamente uma tendência geral, seria necessário um maior volume de trabalhos experimentais, ampliando-se inclusive o espectro de metais e ligas analisadas.

Tabela 5.4 – Valores experimentais dos parâmetros de corrosão dos ensaios de EIE e polarização para a liga Al-8%Cu na região de transição colunar/equiaxial.

Liga	Parâmetro	TIPO DE ESTRUTURA MORFOLÓGICA	
		Colunar	Equiaxial
Al-8%Cu	Tafel (Polarização)	I_{Corr} [$\mu A/cm^2$] ΔI_{Corr}	4,85 4,52 7% (1,07 vezes)
		E_{Corr} [mV] ΔE_{Corr}	584 597 2% (1,02 vezes)
	Impedância (EIS)	$ Z $ [$k\Omega/cm^2$] Δ	3,08 2,79 10% (1,10 vezes)
		θ / f [$^\circ / Hz$] Δ	68,5° ; 10 Hz 68° ; 7 Hz 0,7% ; 42%

A análise experimental confirma que os espaçamentos dendríticos secundários são bastante próximos em ambas morfologias da região de transição macroestrutural. Isso indica que os espaçamentos dendríticos secundários podem ser fatores de maior influência na resistência à corrosão que a própria morfologia macroestrutural. Comportamento análogo é verificado na resistência mecânica dos metais. Caso os espaçamentos dendríticos secundários sejam de mesma ordem de grandeza, embora contidos em macroestruturas diferentes (colunar e equiaxial), a resistência mecânica é similar para ambas as estruturas [Osório e Garcia, 2002/2003].

Na Figura 5.19 apresenta-se a comparação entre os resultados experimentais dos ensaios de EIE e polarização para as ligas de Al com 5 e 8%Cu, em ambas as morfologias discutidas anteriormente.

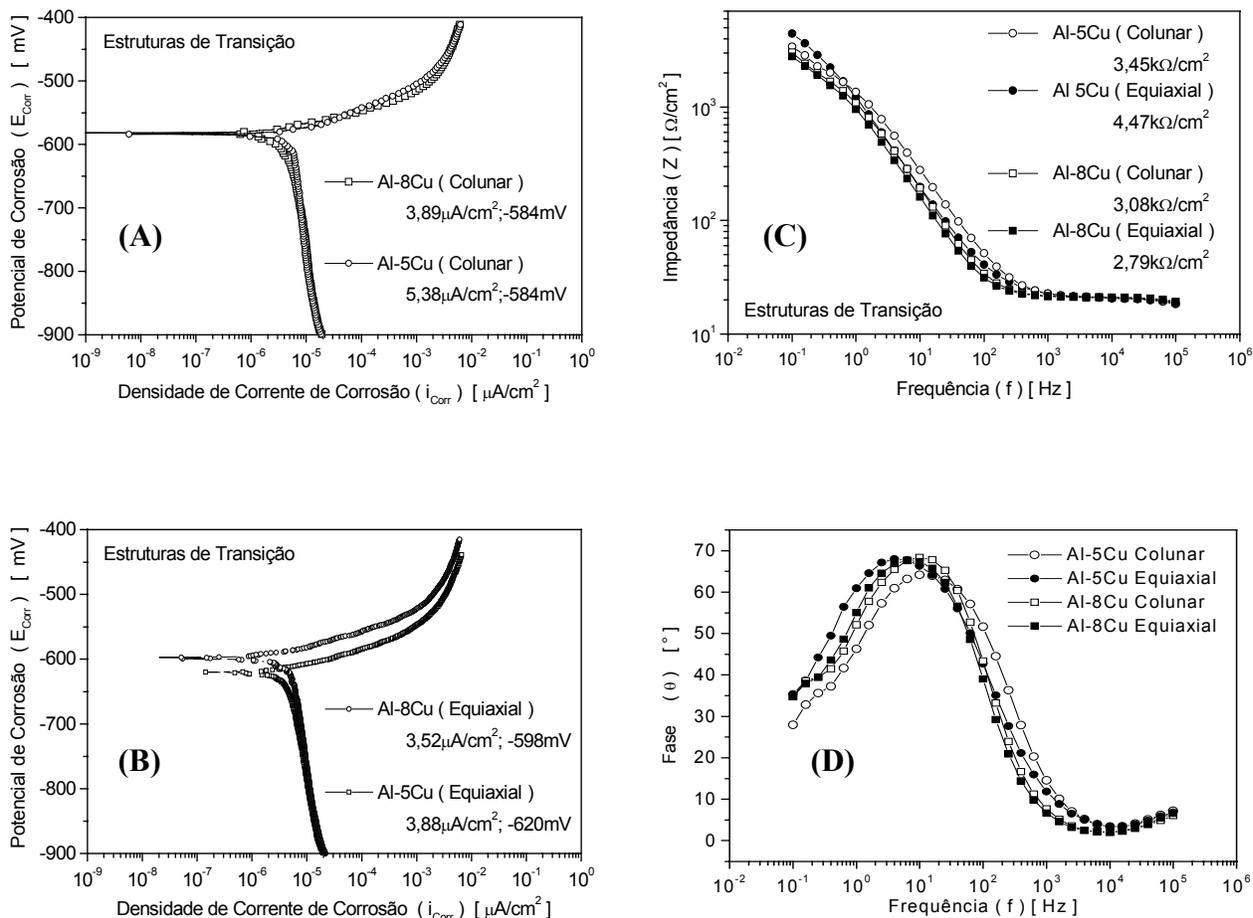


Figura 5.19 – Comparação entre os resultados experimentais de EIE e polarização para as ligas Al-5%Cu e Al-8%Cu: **(A)** curvas de polarização para ambas ligas da morfologia colunar da TCE; **(B)** curvas de polarização para ambas ligas da morfologia equiaxial da TCE; **(C)** gráficos em *Bode* para ambas ligas e ambas morfologias da TCE e **(D)** gráficos em *Bode-Phase* para ambas ligas e ambas morfologias da TCE.

Das análises anteriores, é possível também observar que a liga Al-8%Cu apresenta-se com melhor tendência de resistência à corrosão que a liga Al-5%Cu, tanto na região colunar, quanto na região equiaxial. Na região colunar, a liga Al-8%Cu (com maior percentual de soluto), apresenta-se com uma taxa de corrosão em torno de 40% menor que a liga Al-5%Cu. Os valores dos potenciais de corrosão para ambas ligas são iguais nessa morfologia.

Na região equiaxial a diferença fica em torno de 5%, em termos de I_{Corr} , entretanto a liga Al-5%Cu apresenta um potencial menos nobre. Esses resultados parecem estar ligados ao fato da a liga Al-8%Cu apresentar menores valores de espaçamentos dendríticos secundários. Esse fato está em concordância com a literatura especializada [Osório, 2000; Siqueira, 2002] que afirma que a liga com maior percentual de soluto tende a apresentar espaçamentos dendríticos secundários menores.

5.2.5 – Transição Colunar-Equiaxial (TCE) para Ligas do Sistema Zn-Al

Com o objetivo de averiguação dos fenômenos observados nas ligas do sistema Al-Cu, no que diz respeito aos efeitos morfológicos e eletroquímicos nos resultados de resistência à corrosão, o estudo estende-se também ao sistema Zn-Al. Na Figura 5.20 tem-se a representação esquemática da transição colunar/equiaxial e a macrografia da região TCE para a liga Zn-25%Al, apresentando-se os valores para os espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) para ambas as morfologias da transição.

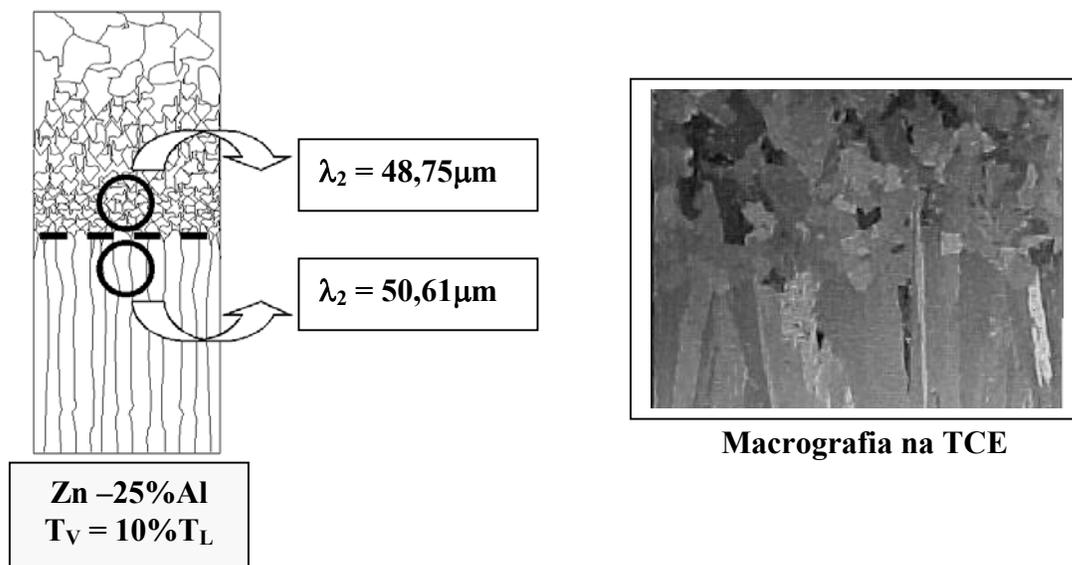


Figura 5.20 – Representação esquemática da morfologia com transição colunar/equiaxial, apresentando os valores de espaçamentos dendríticos secundários(A); e macrografia para a liga Zn-25%Al (B).

Na Figura 5.21 exibe-se uma comparação entre os gráficos de *Bode* e *Bode-Phase* dos ensaios de EIE para a liga Zn-25%Al. A comparação é feita entre as morfologias colunar e equiaxial na região de transição.

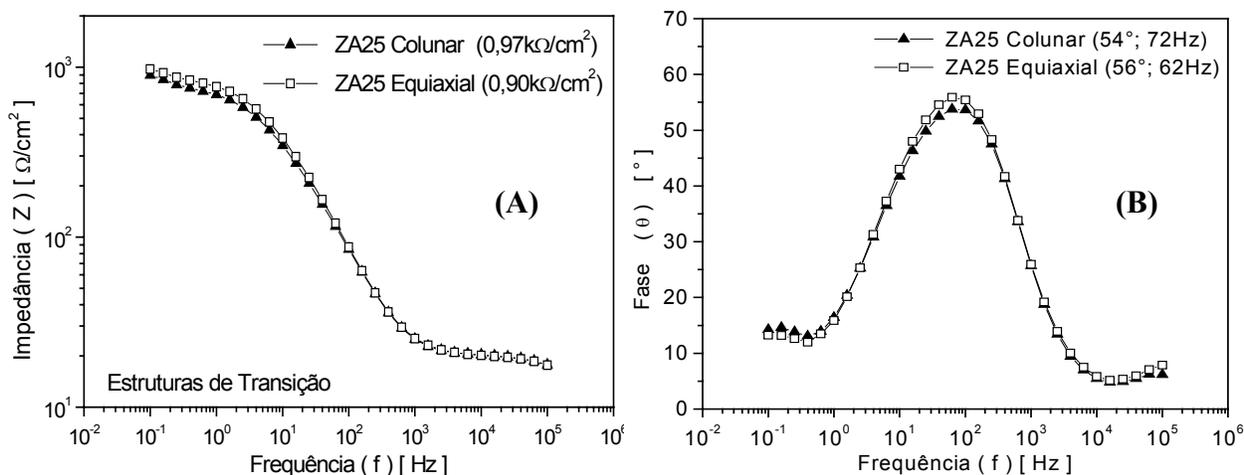


Figura 5.21 – Resultados experimentais de EIE para a liga Zn-25%Al (ZA25) na região de transição colunar/equiaxial: **(A)** representação *Bode* e **(B)** representação *Bode-Phase*.

Na Figura 5.22 exibe-se comparação entre as curvas experimentais de polarização para a liga Zn-25%Al (ZA25) na região de transição colunar/equiaxial. Os valores de taxa de corrosão, potencial de corrosão, bem como valores os outros parâmetros de corrosão obtidos a partir dos gráficos dos ensaios de EIE, são apresentados na Tabela 5.5.

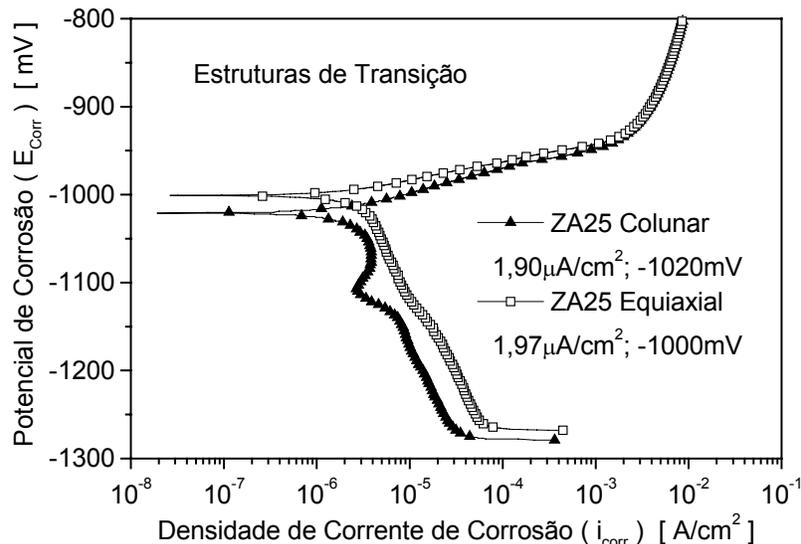


Figura 5.22 – Resultados experimentais da polarização da liga Zn-25%Al (ZA25) na região de transição colunar/equiaxial.

As análises feitas na região de transição colunar/equiaxial para a liga ZA25, por intermédio dos ensaios de EIE e polarização, mostram que as morfologias colunar e equiaxial da região de transição apresentam similaridade na resposta frente ao fenômeno de corrosão. Essa similaridade nos resultados é também encontrada para as ligas do sistema Al-Cu. Nos gráficos de EIE verifica-se que as morfologias apresentam diferenças desprezíveis para o módulo de impedância (Z) e ângulo de fase, em torno de 7% e 3%, respectivamente. No que diz respeito aos valores de densidade de corrente de corrosão apresentados pelas morfologias na região de transição, verifica-se também uma diferença desprezível de 4%. No entanto, a morfologia equiaxial mostra-se com tendência mais nobre que a colunar.

A mesma tendência da morfologia equiaxial em apresentar maior resistência à corrosão em relação à colunar, verificada nas ligas do sistema Al-Cu, também ocorre para a liga ZA25.

Na Tabela 5.5, exibem-se os valores e as diferenças encontradas para os ensaios de EIE e polarização para a liga ZA25.

Tabela 5.5 – Valores experimentais dos parâmetros de corrosão dos ensaios de EIE e polarização para a liga ZA25 na região de transição colunar/equiaxial.

Liga	Parâmetro	TIPO DE ESTRUTURA MORFOLÓGICA	
		Colunar	Equiaxial
Zn-25%Al	Tafel (Polarização)	i_{Corr} [$\mu A/cm^2$] Δi_{Corr}	1,90 1,97 4%
		E_{Corr} [mV] ΔE_{Corr}	-1020 -1000 2% (1,02 vezes)
	Impedância (EIS)	$ Z $ [$k\Omega/cm^2$] Δ	0,97 0,90 4%
		θ / f [Graus / Hz] Δ	54° ; 72 Hz 56° ; 62 Hz 4% ; 17%

Na Figura 5.23 exibe-se a representação esquemática da transição colunar/equiaxial com os valores médios dos espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) para a região de transição de uma outra liga do sistema Zn-Al, com composição Zn-80%Al (ZA80).

Em termos dos percentuais dos elementos bases da liga, as ligas ZA25 e ZA80 são bastante diferentes, sendo que uma delas apresenta o triplo de Zn da outra. No entanto, no que diz respeito ao efeito de distribuição de soluto, ambas consideradas hipereutéticas, rejeitam em maior proporção o Zinco para os interstícios e contornos dos grãos que se solidificam. Assim, pode-se analisar as ligas com o mesmo efeito em termos de rejeição de soluto.

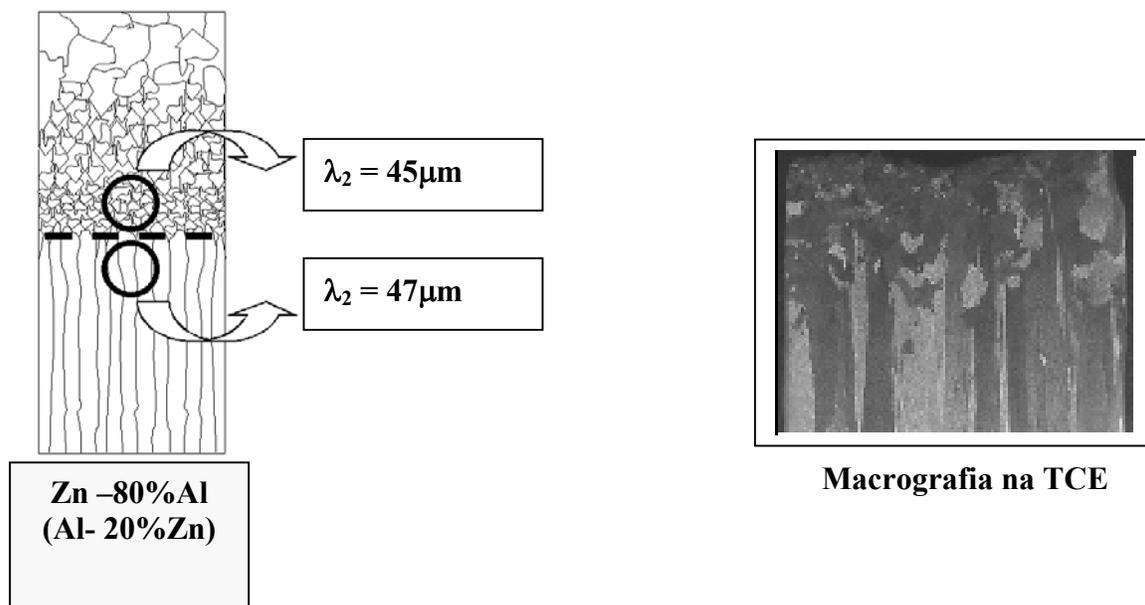


Figura 5.23 – Representação esquemática da morfologia com transição colunar/equiaxial, apresentando os valores de espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) (A) e macrografia para a liga Zn-80%Al ou Al-20%Zn (AZ20) (B).

Na Figura 5.24 exibem-se as comparações entre os gráficos de *Bode* e *Bode-Phase* dos ensaios de EIE para a liga AZ20. A comparação é feita entre as morfologias colunar e equiaxial na região de transição. A partir desses gráficos, retoma-se mais uma vez a afirmação feita para as duas ligas do sistema Al-Cu e também para a liga ZA25, anteriormente analisadas. Verifica-se mais uma vez que as morfologias na região de transição apresentam efeitos muito parecidos na resposta ao fenômeno corrosivo.

Na Figura 5.24 (A), observa-se que os valores para o módulo de impedância são próximos, porém com ligeiro favorecimento para a morfologia equiaxial. O mesmo efeito é observado nos gráficos dos ângulos de fase por frequência na Figura 5.24 (B), que são muito próximos e também com pequeno favorecimento da morfologia equiaxial. Esse fato é também observado nas ligas Al-Cu e para a liga ZA25.

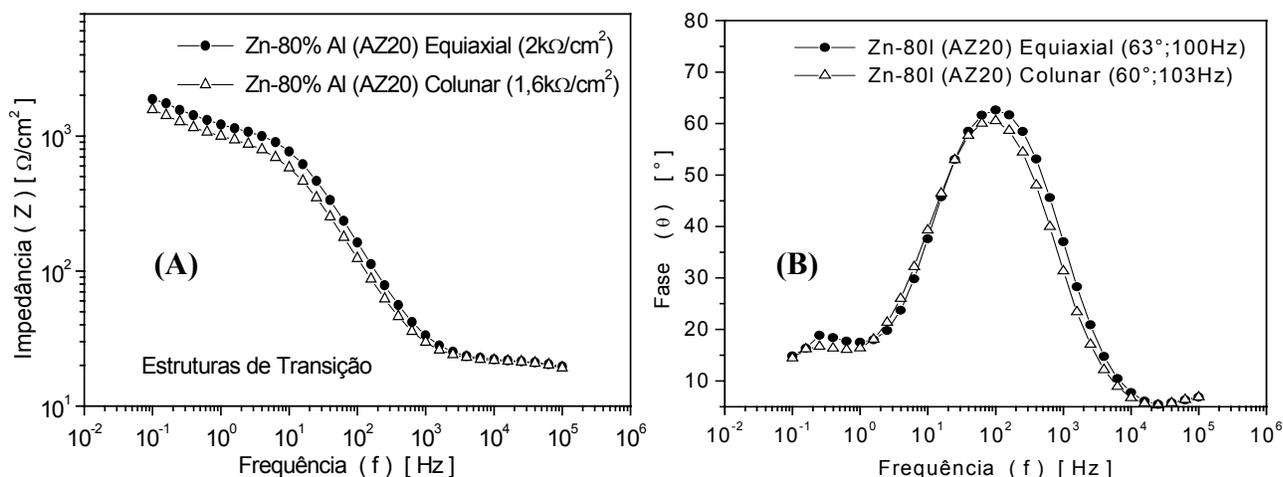


Figura 5.24 – Resultados experimentais de EIE para a liga Al-20%Zn (Zn-80%Al) na região de transição colunar/equiaxial: **(A)** representação *Bode* e **(B)** representação *Bode-Phase*.

Na Figura 5.25 exibe-se comparação entre as curvas experimentais de polarização para a liga Al-20%Zn na região de transição colunar/equiaxial. Também como no caso dos ensaios de EIE, as morfologias apresentam resultados muito semelhantes.

A taxa e potencial de corrosão apresentados pela morfologia colunar são de $6,79\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e -950mV , respectivamente. A morfologia equiaxial por sua vez, apresenta valores de $6,01\mu\text{A}/\text{cm}^2$ de taxa de corrosão e -950mV como potencial de corrosão. Observa-se de modo geral que os valores ficam próximos, contudo a morfologia equiaxial mostra-se ligeiramente mais nobre em termos de potencial de corrosão e com valor de densidade de corrente de corrosão (taxa de corrosão) em torno de 13% menor.

Na Tabela 5.6 estão expressos os parâmetros de corrosão obtidos para a liga AZ20, a partir dos gráficos dos ensaios de EIE e de polarização.

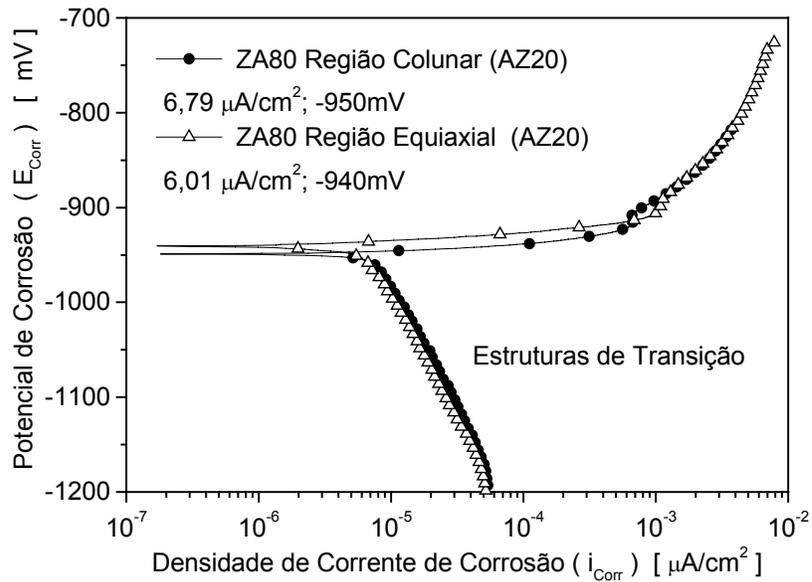


Figura 5.25 – Resultados experimentais da polarização da liga Al-20%Zn (AZ20) ou Zn-80%Al (ZA80), na região de transição colunar/equiaxial.

Tabela 5.6 – Valores experimentais dos parâmetros de corrosão dos ensaios de EIE e polarização para a liga AZ20 na região de transição colunar/equiaxial.

Liga	Parâmetro	TIPO DE ESTRUTURA MORFOLÓGICA		
		Colunar	Equiaxial	
Al-20%Zn	Tafel (Polarização)	i_{Corr} [$\mu A/cm^2$]	6,79	6,01
		Δi_{Corr}	13% (1,13 vezes)	
	E_{Corr} [mV]	-950	-940	
	ΔE_{Corr}	1%		
	Impedância (EIS)	$ Z $ [$k\Omega/cm^2$]	1,6	2,0
		Δ	25%	
	θ / f [graus/ Hz]	60° ; 103 Hz	63° ; 100 Hz	
	Δ	5% ; 3%		

Na Figura 5.26 apresenta-se a comparação entre os resultados experimentais dos ensaios de EIE e polarização para as ligas de Zn com 25 e 80%Al, em ambas as morfologias discutidas anteriormente.

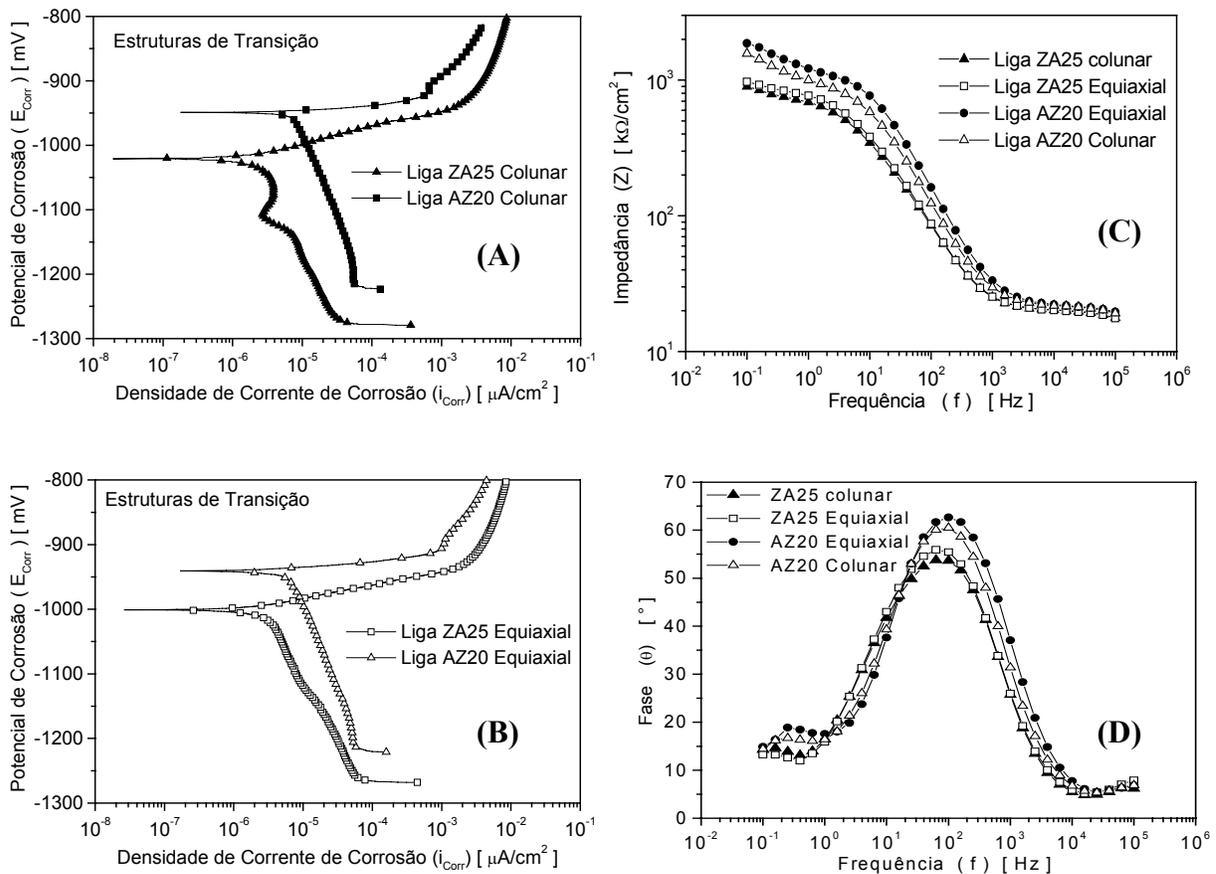


Figura 5.26 – Comparação entre os resultados experimentais de EIE e polarização para as ligas Zn-25%Al e Zn-80%Al: **(A)** curvas de polarização para ambas ligas da morfologia colunar da TCE; **(B)** curvas de polarização para ambas ligas da morfologia equiaxial da TCE; **(C)** gráficos em *Bode* para ambas ligas e ambas as morfologias da TCE e **(D)** gráficos em *Bode-Phase* para ambas as ligas e ambas as morfologias da TCE.

Ao contrário das observações feitas na seção 5.2.4 para as ligas Al-Cu, as ligas Zn-Al, ligas hipereutéticas, mostram que com o aumento no teor de Alumínio na liga, há aumento da taxa de corrosão, apesar do potencial apresentar-se mais nobre, devido ao Al que em termos eletrolíticos, é mais nobre que o Zn. No caso dessas ligas hipereutéticas, o Zn é o elemento rejeitado aos

interstícios dendríticos e aos contornos dos grãos. Assim, parte-se do princípio que o Zinco presente nos interstícios e contornos, apresenta a função de protetor catódico aos efeitos da corrosão. Conseqüentemente, o Alumínio, matriz do grão ou da dendrita, apresenta-se como sendo a parcela anódica da liga. Para as ligas hipereutéticas do sistema Zn-Al, pode-se afirmar que a utilização de processos de produção que objetivam uma estrutura mais grosseira induz à possibilidade de promover melhorias na resistência à corrosão. Na Figura 5.27 exibem-se micrografias da liga ZA80 (A20Z), evidenciando os grãos colunares e a distribuição de Zn e Al. Com auxílio da técnica utilizada em microscópio eletrônico, elétrons retro espalhados, observa-se em todas micrografias que as regiões em tons de cinza escuro correspondem à matriz composta por Al e as regiões brancas correspondem ao Zn (maior peso atômico). Evidencia-se nas micrografias a rejeição do Zn (região branca) aos contornos e interstícios.

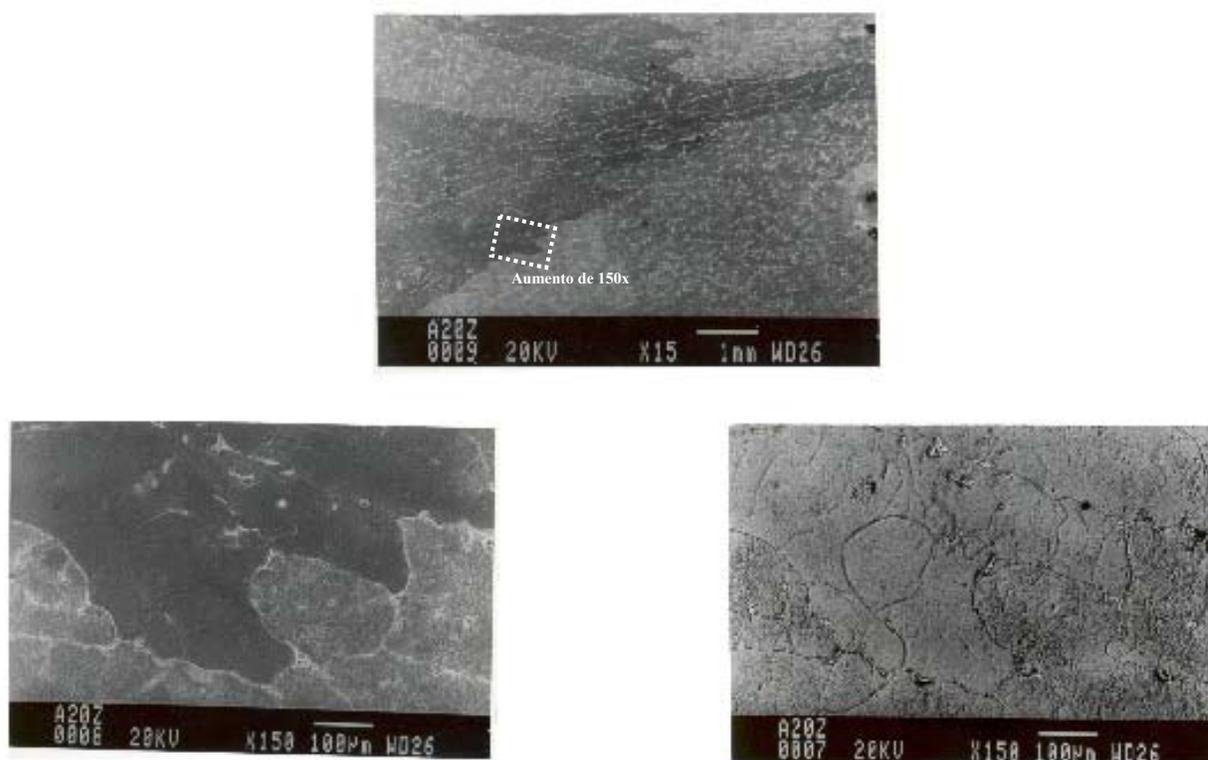


Figura 5.27 – Micrografias da liga ZA80 obtidas por MEV e técnica de elétrons retro-espalhados, evidenciando os grãos colunares e rejeito de Zn (regiões brancas) aos contornos com aumento de 15 vezes (A) ; 150 vezes (B) ; e técnica de elétrons refletidos (C) na mesma posição e mesmo aumento da Figura (B).

Do ponto de vista macroestrutural, pode-se considerar que a efetiva proteção de um grão da liga será em decorrência do Al, presente na matriz, funcionando como uma barreira de proteção, e do Zn rejeitado nos contornos e interstícios como protetor catódico.

De modo análogo às ligas Al-Cu, parece que os espaçamentos dendríticos secundários são fatores de maior grau de influência na resistência à corrosão que a própria morfologia estrutural. De um modo geral, os parâmetros de solidificação utilizados nesse estudo para produção dos lingotes das ligas do sistema Al-Cu e Zn-Al são muito semelhantes. Com isso observa-se que os valores dos espaçamentos dendríticos secundários na região de transição para os dois sistemas de ligas binárias são próximos. No entanto, isso não reflete valores dos parâmetros de corrosão semelhantes, pois deve-se levar em conta o comportamento eletroquímico dos dois metais que compõem a liga.

Além disso, deve-se levar em conta também qual dos elementos será o soluto rejeitado e qual será a condição estrutural do fundido, refinada ou grosseira. Sabe-se que a condição da estrutura resultante está diretamente relacionada às condições de fluxo de calor retirado do metal líquido. Assim, os parâmetros de solidificação poderão ser utilizados como ferramenta útil para que atinjam níveis pré-programados de resistência à corrosão como função da composição e do tipo da estrutura resultante do material.

Na tabela 5.7 exibe-se uma síntese dos **resultados de resistência à corrosão** para cada amostra correlacionadas com a **macroestrutura examinada**.

Tabela 5.7 – Síntese dos resultados de resistência à corrosão para cada material analisado, correlacionados com a macroestrutura examinada.

MATERIAL		ESTRUTURA				TENDÊNCIA DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO
		Equiaxial		Colunar		
Metais Puros	Zn	Refinada	Grosseira	Refinada	Grosseira	EG > CG > ER > CR (I)
		(0,45mm)	(3,15mm)	(2,30mm)	(3,45mm)	
		12 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	15 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	
		1065mV	1060mV	1090mV	1080mV	
		Crescimento Colunar				
		Seção Longitudinal	Seção Transversal		Long. \approx Transv. (II)	
		5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$			
		1090mV	1095mV			
	Al	Refinada	Grosseira	Refinada	Grosseira	EG > CG > ER > CR (III)
		(0,65mm)	(2,70mm)	(1,40mm)	(2,75mm)	
1,6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$		0,8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	2,3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$		
790mV		740mV	745mV	735mV		
Crescimento Colunar						
	Seção Longitudinal	Seção Transversal		Long. \approx Transv. (IV)		
	0,66 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	0,72 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$				
	805mV	841mV				
Galvanzinados	HDG*				HDG_(Gross.) > HDG_(Minim.) (V)	
	Grãos grosseiros		Grãos minimizados			
	(7 mm)		(2,5 mm)			
	8,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$		9,6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$			
	963mV		1004mV			
Ligas Al-Cu	Transição Colunar-Equiaxial (TCE)					
	Al-5%Cu	Equiaxial	Colunar			TCE_(Equiaxial) \approx TCE_(Colunar) (VI)
		$\lambda_2 = 57\mu\text{m}$	$\lambda_2 = 61\mu\text{m}$			
		4,8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	5,4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$			
		620mV	584mV			
	Al-8%Cu	Equiaxial	Colunar			TCE_(Equiaxial) \approx TCE_(Colunar) (VII)
		$\lambda_2 = 43\mu\text{m}$	$\lambda_2 = 40\mu\text{m}$			
4,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$		4,9 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$				
	597mV	584mV				
Ligas Zn-Al	Transição Colunar-Equiaxial (TCE)					
	Zn-25%Al	Equiaxial	Colunar			TCE_(Equiaxial) \approx TCE_(Colunar) (VIII)
		$\lambda_2 = 49\mu\text{m}$	$\lambda_2 = 51\mu\text{m}$			
		1,97 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	1,90 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$			
		1000mV	1020mV			
	Zn-80%Al	Equiaxial	Colunar			TCE_(Equiaxial) \approx TCE_(Colunar) (IX)
		$\lambda_2 = 45\mu\text{m}$	$\lambda_2 = 47\mu\text{m}$			
		6,0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	6,8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$			
		940mV	950mV			

* HDG – Amostras de chapas galvanizadas fornecias pela Usiminas.

De maneira resumida, na Tabela 5.7 observa-se que os dois metais puros utilizados nesse estudo têm suas morfologias respondendo similarmente no que diz respeito à tendência de resistência à corrosão. Tanto o Zn, quanto o Al apresentam as morfologias equiaxiais e colunares grosseira com melhores tendências de resistência à corrosão que as morfologias equiaxiais refinadas. Observa-se isso nas tendências (I) e (III) da Tabela. Ambos os metais puros também apresentam similaridade na resposta ao fenômeno corrosivo para as morfologias de regiões transversais e longitudinais. Observa-se isso numa comparação entre as tendências (II) e (IV) da tabela. Obviamente, os valores de taxa de corrosão e potencial de corrosão são diferentes para cada um metais.

Dentre os galvanizados, a tendência de resistência à corrosão mostra-se similar aos resultados dos metais puros, no que diz respeito às morfologias mais grosseiras apresentando melhores resultados de resistência à corrosão.

No que diz respeito às ligas na região de TCE, tanto para as ligas do sistema Al-Cu, quanto as ligas do sistema Zn-Al, as morfologias apresentam-se com resultados similares ao fenômeno corrosivo. Obviamente que cada tipo de sistema de liga apresentam diferentes parâmetros de corrosão, E_{Corr} e i_{Corr} .

5.3 – Microestruturas de Ligas Zn-Al

Para analisar a influência da microestrutura, mais especificamente dos espaçamentos dendríticos secundários sobre a resistência à corrosão de ligas Zn-Al foram planejados experimentos de solidificação unidirecional com ligas hipo e hipereutéticas do sistema Zn-Al com valores dos espaçamentos dendríticos secundários variados entre grosseiros e refinados de acordo com as posições ou distâncias da interface metal e chapa-molde e da taxa de resfriamento imposta ao sistema de solidificação.

Na Figura 5.28 observam-se microestruturas obtidas para as ligas Zn-4%Al (ZA4), Zn-12%Al (ZA12) e Zn-25%Al (ZA25). As diferenças existentes entre as ligas que no processo de solidificação apresentam diferentes fenômenos de rejeição de soluto. A liga hipoeutética, como é o caso da liga ZA4, rejeita Alumínio nos interstícios dendríticos. No caso da liga ZA12 e ZA25, ligas hipereutéticas, o Zinco é o elemento rejeitado para as regiões interdendríticas.

Na Figura 5.28 (A) tem-se a matriz dendrítica com coloração mais clara que representa um maior percentual de Zinco e as regiões mais escuras delineiam os espaçamentos dendríticos, sendo as regiões interdendríticas ricas em Alumínio. Ao contrário, nas Figuras 5.28 (A) e (B), as ligas ZA12 e ZA25 apresentam a matriz dendrítica rica em Alumínio e os interstícios ricos em Zinco.

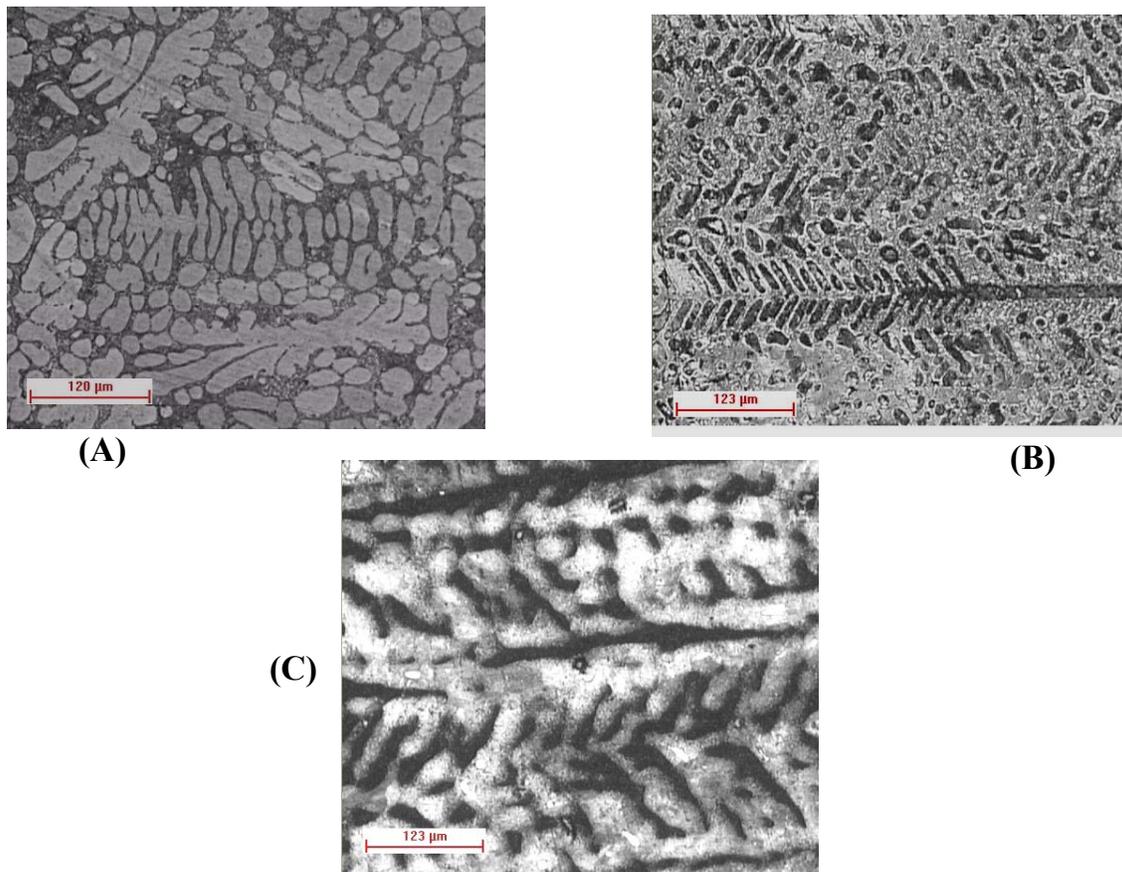


Figura 5.28 – Microestruturas para as ligas: ZA4 (Zn-4%Al) **(A)**, ZA12 (Zn-12%Al) **(B)** e ZA25 (Zn-25%Al) **(C)** – reagente: Palmerston [Tunca, 1988] e HCl [Voort, 1970]

Para estudo dos espaçamentos dendríticos, foram analisados lingotes solidificados unidirecionalmente em sistema refrigerado a água. Deu-se início ao processo de solidificação quando se atingiu um superaquecimento de 10% acima da temperatura liquidus de cada uma das ligas em estudo.

Nas Figuras 5.29 **(A)** até **(C)** exibem-se os gráficos de valores médios e dispersões dos espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) para as ligas ZA4, ZA12 e ZA25 como função da posição da interface Metal/Molde. Saliente-se que cada posição corresponde a uma determinada distância em relação à interface Metal/Molde como observado na representação esquemática da Figura 5.29 **(D)**.

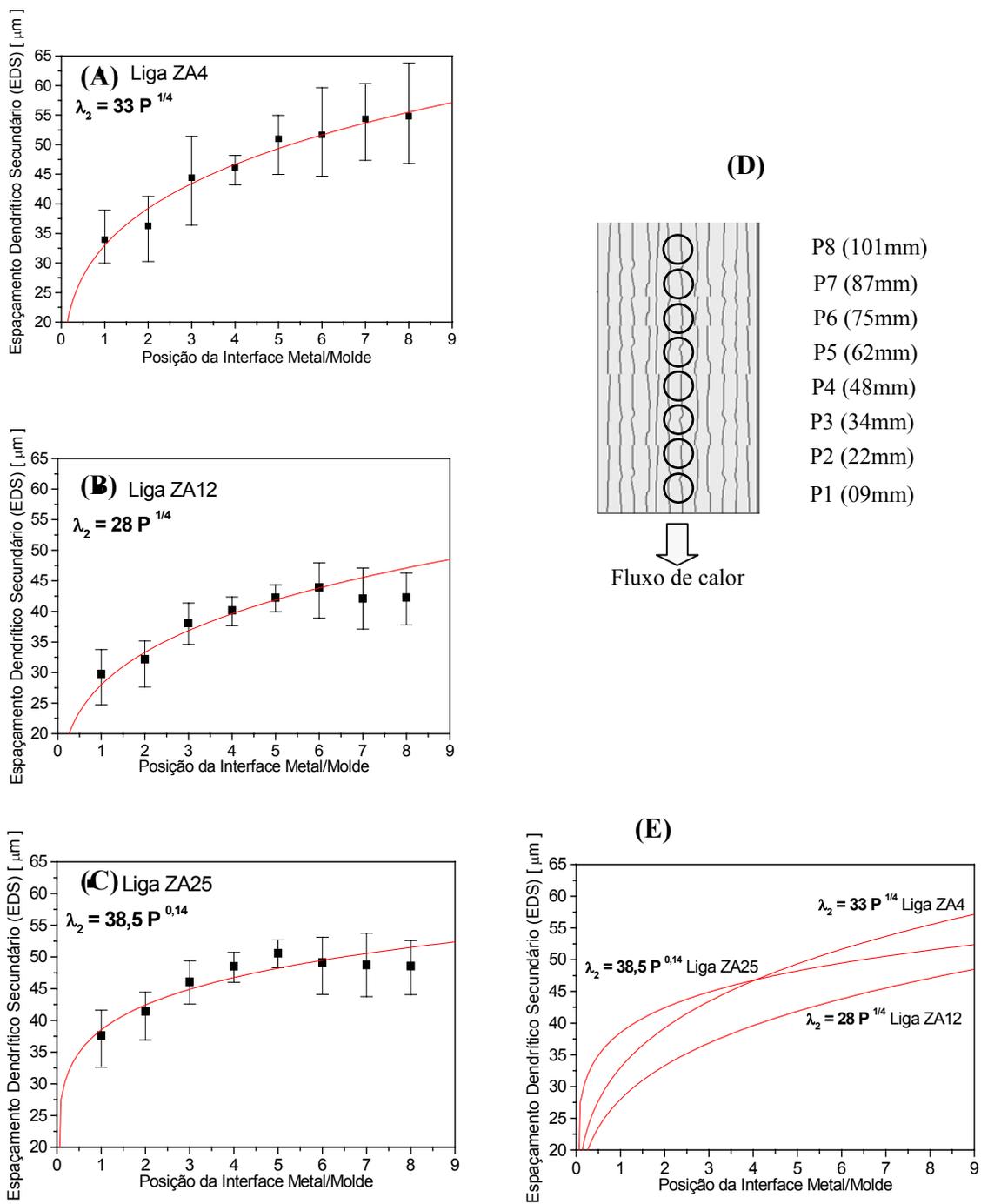


Figura 5.29 – Leis experimentais correlacionando os espaçamentos dendríticos secundários e posição da interface metal/molde para as ligas ZA4 (A), ZA12 (B) e ZA25 (C). Representação esquemática das posições e suas respectivas distâncias da interface metal/molde (D) e comparação entre as leis experimentais para as três ligas (E).

Os gráficos da Figura 5.29 mostram que em posições mais afastadas da interface metal/molde, os valores dos espaçamentos aumentam. Esse aumento nos espaçamentos para uma mesma liga está relacionado com a taxa de resfriamento e, por consequência, com a variação da eficiência na extração de calor.

5.4 – Resultados dos ensaios de corrosão para Ligas

5.4.1 – Liga ZA4

Nas Figuras 5.30(A) e (B) observam-se as representações *Bode* e *Bode-Phase*, respectivamente, para a liga ZA4 em sete posições diferentes a partir da interface metal/molde. Cada posição está relacionada a uma distância da interface, conforme representado na Figura 5.29(D). Em uma análise qualitativa, a partir da representação *Bode*, observa-se que o módulo de impedância como função da frequência decai para posições mais distantes da interface metal/molde, ou seja, quanto maior o valor de espaçamento dendrítico secundário, menor a impedância.

Na representação *Bode-Phase* ocorre algo análogo à representação *Bode* no entanto, com valores do ângulo de fase como função da frequência. Assim, quanto maiores os valores dos espaçamentos dendríticos secundários, menores os valores dos ângulos de fase. Esses resultados mostram para liga ZA4 uma tendência de melhoria no comportamento eletroquímico, à medida que se obtém um refino da microestrutura dendrítica. Por complementação, os ensaios de polarização exibidos na Figura 5.30(C) confirmam a tendência de melhoria na resposta à corrosão para a liga ZA4 com um refino microestrutural.

Nos gráficos de polarização as taxas de corrosão (i_{Corr}) apresentam uma tendência significativa de se tornarem mais elevadas à medida que se afasta da interface metal/molde, ou seja, à medida que os espaçamentos dendríticos secundários crescem (Figura 5.30(D)).

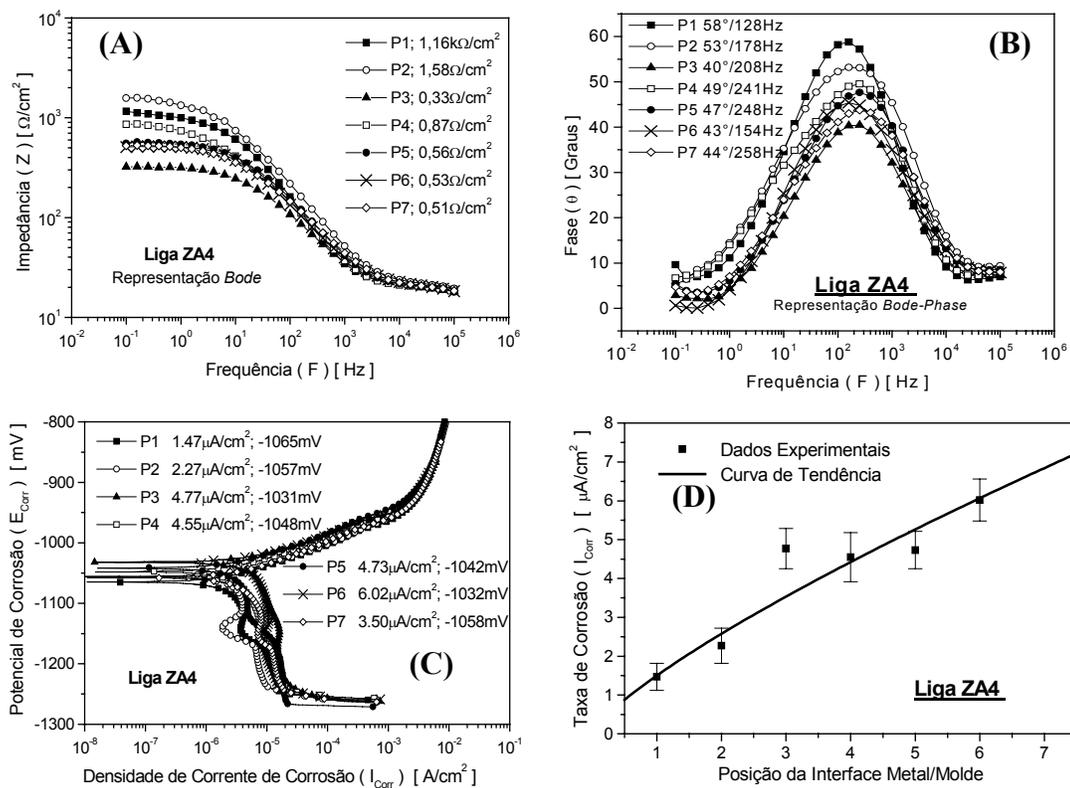


Figura 5.30 –Resultados experimentais de EIE: *Bode* (A) e *Bode-Phase* (B). Resultados dos ensaios de polarização (C) e tendência da taxa de corrosão para liga ZA4 como função dos espaçamentos dendríticos secundários (D).

A liga ZA4 é uma liga hipoeutética do sistema Zn-Al e dos resultados exibidos apresenta uma clara tendência em aumentar a taxa de corrosão à medida que aumentam os espaçamentos dendríticos secundários. Em outras palavras, uma estrutura dendrítica mais grosseira da liga ZA4 apresenta uma tendência de redução na resistência à corrosão. Isso pode ser entendido pelo fenômeno de rejeição de soluto no processo de solidificação e também pelo aspecto eletroquímico da liga. Quanto ao fenômeno de rejeição de soluto, considera-se que o Alumínio é o soluto rejeitado nos contornos dos grãos e nos interstícios dendríticos, enquanto o Zinco é a matriz, embora com certo percentual de Al dissolvido. Do ponto de vista eletroquímico, sabe-se que o elemento Al é mais nobre do que o Zn, em torno de 300mV(SCE), no que diz respeito ao potencial de corrosão. Com isso,

considerando-se um único grão da liga, imerso em um meio corrosivo qualquer, pode-se considerar que o Al é um invólucro que funciona como uma barreira de proteção anódica à matriz de Zn. Uma rede dendrítica com uma estrutura mais refinada apresenta uma distribuição mais homogênea da segunda fase, representada principalmente pelo Al nos interstícios. Essa estrutura refinada apresenta melhor resposta ao fenômeno corrosivo que uma estrutura mais grosseira, com um maior percentual de áreas contendo Zn (áreas mais ativas à corrosão).

5.4.2 – Liga ZA12

Nas Figuras 5.31(A), (B) e (C) exibem-se as representações *Bode* e *Bode-Phase*, dos ensaios de EIE e os gráficos dos ensaios de polarização, respectivamente, para a liga ZA12 em diferentes posições a partir da interface metal/molde. Cada posição está relacionada a uma distância da interface conforme representado na Figura 5.29(D). Analisando-se os resultados experimentais dos ensaios de EIE e polarização para liga ZA12, observa-se uma diferente tendência quando comparada à liga ZA4. A tendência de melhoria na resposta à corrosão para a liga ZA12 está relacionada com valores de espaçamentos dendríticos secundários mais grosseiros. Na Figura 5.31(D) exhibe-se a tendência apresentada pela liga ZA12, respondendo melhor ao fenômeno corrosivo quando em microestrutura mais grosseira. Ao contrário da liga ZA4, essa liga representa uma liga hipereutética do sistema Zn-Al, com rejeição de Zn. Assim têm-se os contornos e interstícios mais ricos em Zn e a matriz com maior conteúdo de Al.

Observa-se que a partir dos gráficos de taxa de corrosão por posição, a liga ZA12 em sua melhor condição de resistência à corrosão fica aquém da melhor condição da liga ZA4 que exhibe valor para a taxa de corrosão em torno de 5 vezes maior. Em função dos gráficos de λ_2 e taxa de corrosão (I_{Corr}) como função da posição, pode-se avaliar que a liga ZA12 mostrará melhores resultados de resistência à corrosão em condições de solidificação que resultem em uma estrutura mais grosseira.

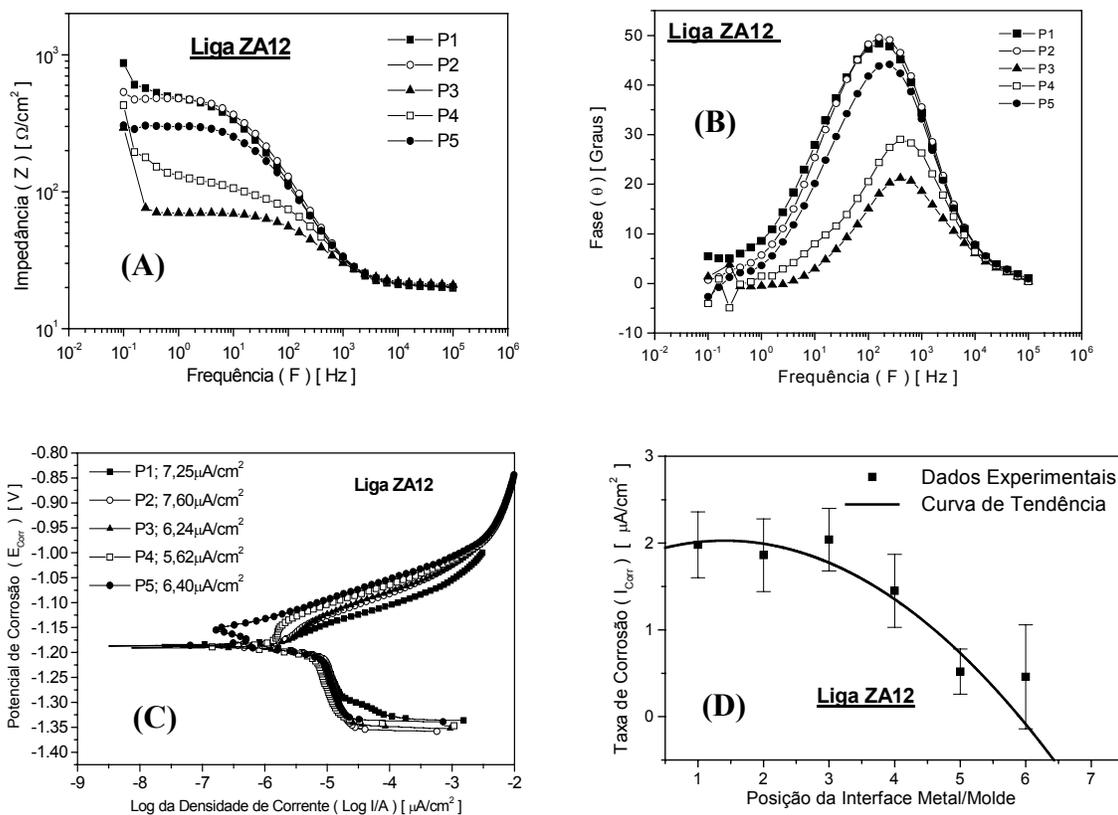


Figura 5.31 – Resultados experimentais de EIE: *Bode* (A) e *Bode-Phase* (B). Resultados dos ensaios de polarização (C) e tendência da taxa de corrosão para liga ZA12 como função dos espaçamentos dendríticos secundários (D).

5.4.3 – Liga ZA25

Para uma confirmação da tendência apresentada pela liga ZA12, aplicam-se as mesmas análises feitas às ligas ZA4 e ZA12 para outra liga do sistema Zn-Al. Trata-se da liga ZA25, também uma liga hipereutética, que apresenta também a matriz rica em Al, com rejeição de soluto (Zn) nos contornos e interstícios dendríticos. Como esperado, a liga ZA25, com maior percentual de Al apresentou uma maior eficiência em termos de resistência à corrosão, além de apresentar maiores valores de EDS. A partir dos gráficos apresentados na Figura 5.32 que exibem os resultados dos ensaios de EIE e polarização,

pode-se notar uma tendência semelhante àquela exibida pela liga ZA12, ou seja, uma estrutura com espaçamentos dendríticos maiores, apresentando menores taxas de corrosão. Essa tendência de diminuição na taxa de corrosão é mostrada na Figura 5.32 (D).

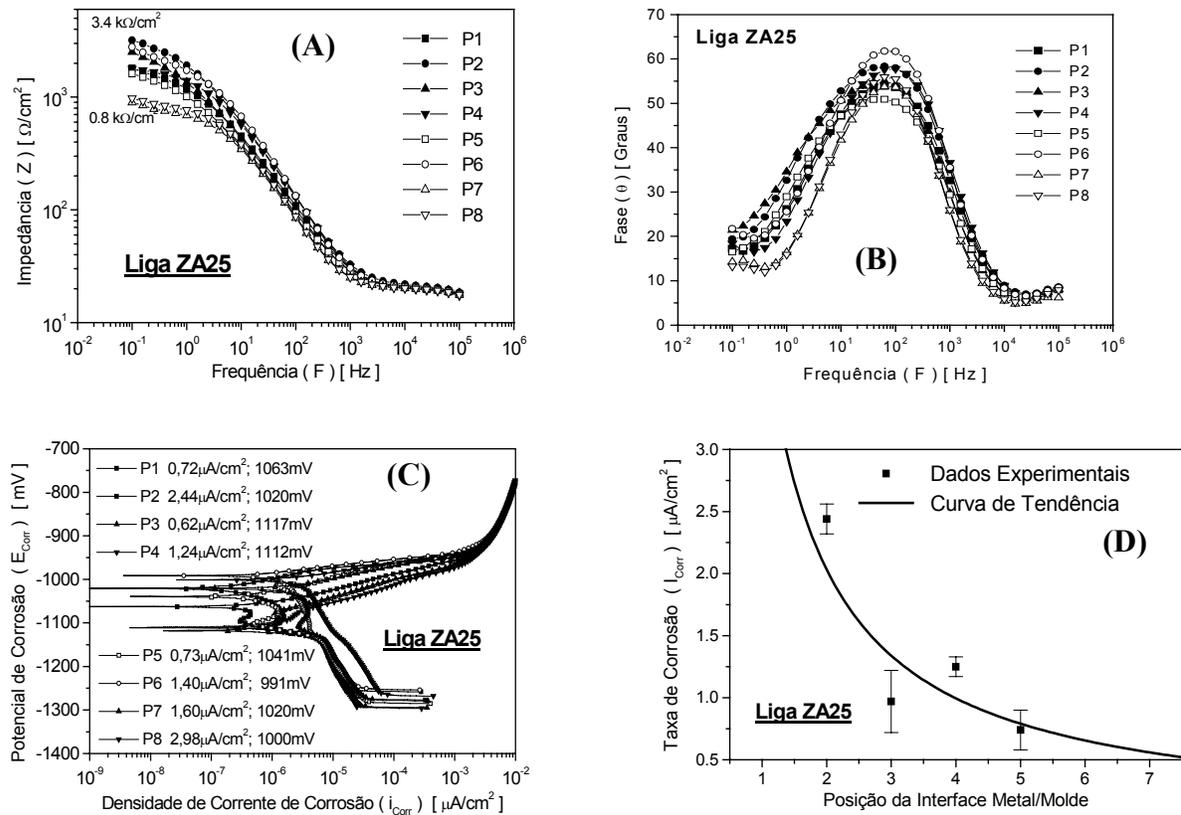


Figura 5.32 – Resultados experimentais de EIE: *Bode* (A) e *Bode-Phase* (B). Resultados dos ensaios de polarização (C) e tendência da taxa de corrosão para liga ZA25 como função dos espaçamentos dendríticos secundários (D).

A Figura 5.33 sintetiza as curvas de polarização e os respectivos gráficos de tendência de outras ligas do sistema Zn-Al. Trata-se das ligas: **ZA5** (Zn-5%Al), **ZA6** (Zn-6%Al), **ZA55** (Zn-55%Al ou Al-45%Zn) e **ZA80** (Zn-80%Al ou Al-20%Zn), como função da posição ou distância da interface metal/molde e obviamente com variações nos espaçamentos dendríticos secundários. A partir do diagrama de fases do sistema Zn-Al apresentado na Figura 2.7(A), observa-se que a liga **ZA5** é uma **liga eutética**, cuja composição aplicada à indústria recebe o nome de **Galfan^R**. Na Figura 5.33(B) observa-se

a tendência da liga eutética semelhante à liga ZA4, ou seja, a estrutura refinada apresenta melhor resistência à corrosão. Na Figura 5.33(D) a **liga ZA6 hipereutética** confirma a tendência apresentada pelas outras ligas hipereutéticas, com melhores respostas ao fenômeno corrosivo em estruturas mais grosseiras. A liga **ZA55 (Galvalume^R modificada)**, também uma liga hipereutética, muito utilizada na indústria de galvanizados e alvo de diversas investigações apresenta a mesma tendência das outras ligas hipereutéticas com maior resistência à corrosão em estruturas dendríticas mais grosseiras. Por último tem-se na Figura 5.33(H) a liga **ZA80**, confirmando a tendência das ligas hipereutéticas quanto à correlação entre resistência à corrosão e microestrutura, ou melhor com a formação da microestrutura no que diz respeito à natureza eletroquímica dos componentes segregados nos contornos, nas regiões interdendríticas e na matriz.

De modo geral, embasado nos resultados obtidos experimentalmente nesse estudo, permite-se dizer que para o sistema Zn-Al, até o ponto eutético onde as ligas são hipoeutéticas com os contornos de grão e interstícios dendríticos ricos em Al (mais nobre em relação ao Zn), uma estrutura dendrítica mais refinada apresenta maior tendência de resistência à corrosão que uma grosseira. Por outro lado, as ligas hipereutéticas, apresentam os contornos e interstícios mais ricos em Zn (menos nobre em relação ao Al). Nessa condição uma estrutura dendrítica mais grosseira representa melhores resultados de resistência à corrosão. Com base nos resultados experimentais obtidos, pode-se concluir que as ligas apresentam uma correlação entre resistência à corrosão e estrutura, completamente diferente da relação apresentada pelos metais puros. Nos metais puros, objeto de estudo no item 5.2.1, a resistência à corrosão mostra-se bastante influente do tipo de formação macroestrutural, além da granulometria dos grãos solidificados. No caso das ligas, a resistência à corrosão depende principalmente da taxa de resfriamento aplicada ao sistema, do fenômeno de rejeição de soluto e do comportamento eletroquímico dos componentes da liga. Para ligas, pode-se dizer que os espaçamentos dendríticos secundários, que são parâmetros microestruturais, são muito mais influentes que a morfologia e tamanho dos grãos, que são parâmetros macroestruturais. Contudo, não se pode generalizar a tendência apresentada pelas ligas hipo e hipereutéticas para outros sistemas, a partir dos resultados apresentados.

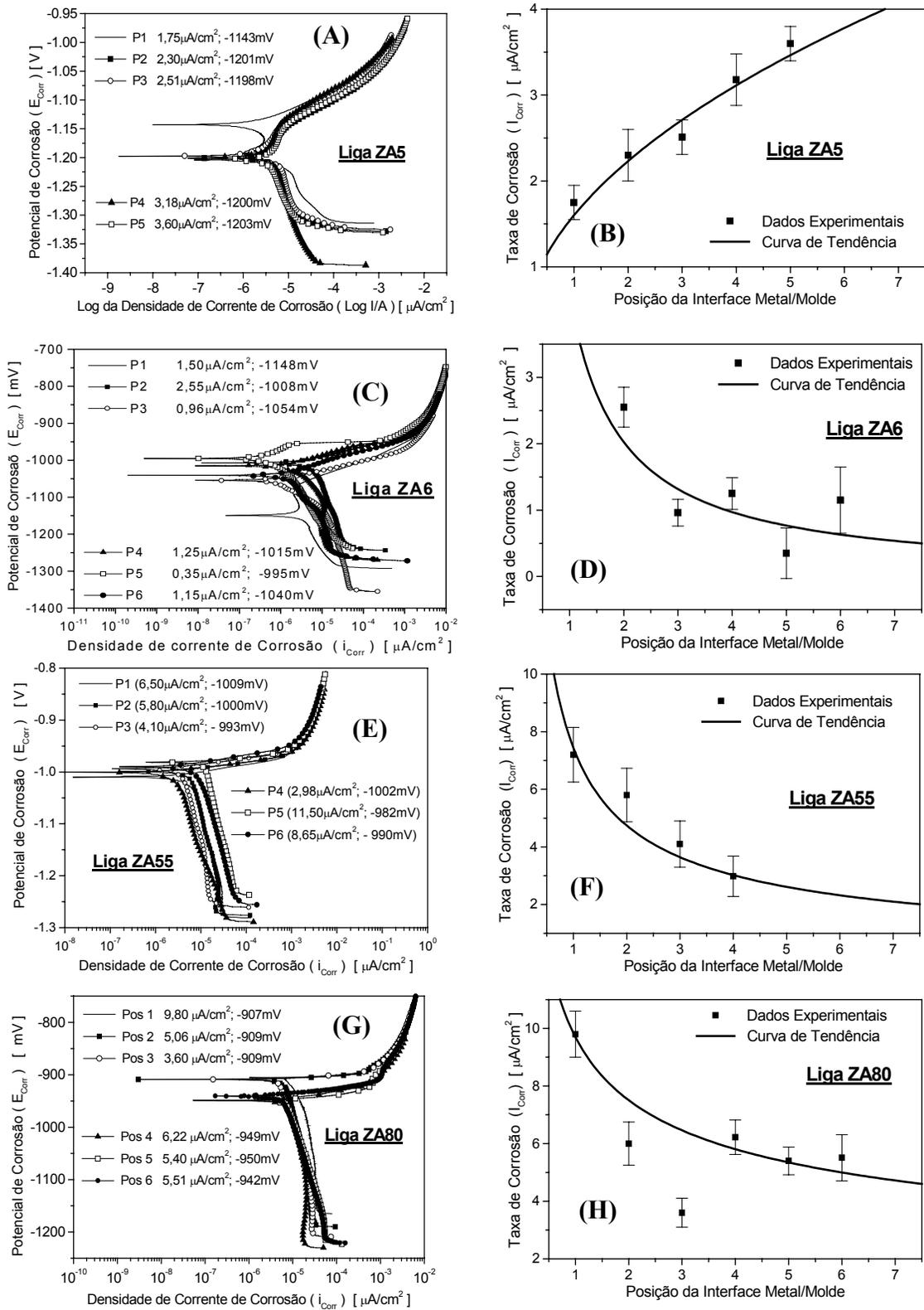


Figura 5.33 – Curvas de polarização e respectivos gráficos de tendência da resistência à corrosão para as ligas: ZA5 (A e B), ZA6 (C e D), ZA55 (E e F) e ZA80 (G e H).

Tomando-se para foco de análise, uma **liga hipoeutética** do sistema Zn-Al, pode-se dizer que na solidificação dessa liga, analisando-se isoladamente um grão da liga, esse grão estará encapsulado por uma **camada de Zinco** que estará funcionando como uma **proteção catódica** ao grão como um todo. Um corte nesse grão, mostrado na Figura 5.34, observa-se a rede dendrítica. Nessa situação a proteção do grão será realizada de duas formas. A primeira funciona como **proteção catódica** nos contornos e interstícios dendríticos que contêm o Zinco rejeitado na solidificação. Por outro lado, a matriz rica em átomos de Alumínio terá a função de uma barreira anódica. No caso das ligas hipoeutéticas as regiões de contornos e interstícios dendríticos apresentarão uma possibilidade de corrosão ainda maior, por ser uma região rica em defeitos relacionado à deformação plástica no encontro de grãos e fato o Zinco ser menos nobre que o Alumínio. Assim uma estrutura mais refinada apresentará uma maior homogeneidade da distribuição dos dois elementos de proteção e por consequência melhorias nos resultados que expressam a resistência à corrosão.

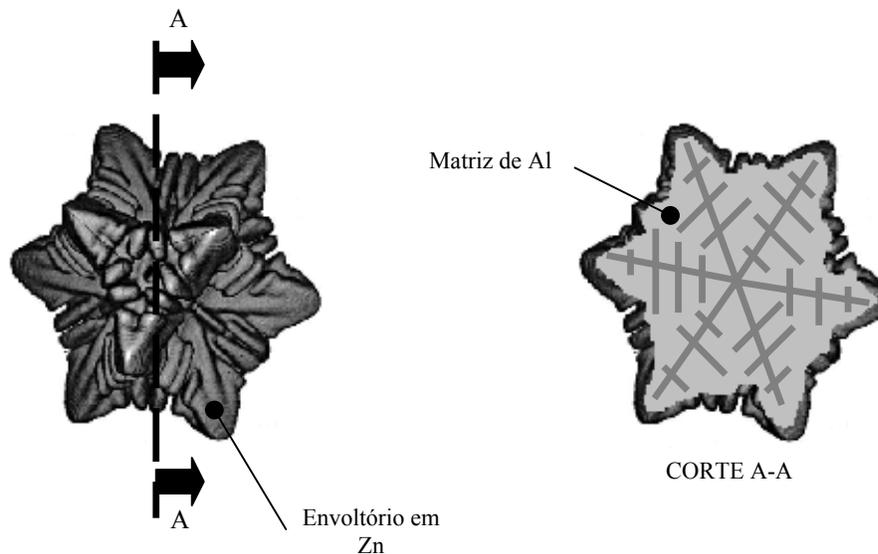


Figura 5.34 – Representação esquemática de um grão isolado de liga hipoeutética, exibindo envoltório de Al (A) e o corte do mesmo grão exibindo a matriz e a rede dendrítica (B).

Por outro lado, quando o foco de análise é voltado para uma **liga hipereutética** do sistema Zn-Al, um grão isoladamente apresenta seu envoltório composto mais expressivamente por **Alumínio**, funcionando como **barreira anódica**. A rede dendrítica, apresenta-se de modo inverso ao mostrado na Figura 5.34, onde a matriz seria Zn e os interdendríticos, bem como o envoltório, compostos por Al. Nessa configuração de distribuição de Al e Zn, seria interessante em termos de melhorias da resistência à corrosão que a microestrutura fosse levemente grosseira, porém com uma menor porção possível de porosidades e defeitos que acabam por prejudicarem a resistência à corrosão.

Pode-se fazer uma analogia às ligas do sistema Al-Cu, levando-se em conta os resultados obtidos para as ligas hipoeutéticas. Pode-se dizer que a utilização de processos de refino da estrutura promoverá melhorias na resistência à corrosão. Além disso, observa-se para esse sistema binário, além do refino dos espaçamentos dendríticos secundários, que o aumento do percentual de soluto também tem como consequência a melhoria na resposta ao fenômeno corrosivo. Esses resultados estão em concordância com a maioria dos resultados de trabalhos reportados em literatura desde a década de 70, os quais utilizaram o laser, mais especificamente do LSM (*Laser Surface Melting*) para refino da estrutura e obtenção de melhorias na resistência à corrosão de ligas [Watkins et al, 1997]. Contudo, não se deve esquecer que ambas as ligas estudadas do sistema Al-Cu são ligas hipoeutéticas e que se considera o Cobre como o principal soluto rejeitado tanto nos interstícios dendríticos, quanto nos contornos dos grãos. Estes locais são sítios de início do processo corrosivo. É importante também lembrar que do ponto de vista eletroquímico e dos comportamentos anódicos e catódicos, o elemento Cobre, em tabelas de séries galvânicas é considerado com comportamento mais nobre que o Alumínio. Assim, parte-se do princípio que o Cobre apresente uma função protetiva, funcionando como uma barreira anódica com tendência de minimizar os efeitos da corrosão. Assim, do ponto de vista macroestrutural, considera-se que a efetiva proteção de um grão da liga será em decorrência do Cobre rejeitado nos contornos, funcionando como uma barreira de proteção que envolve o grão cristalino. Do ponto de vista microestrutural, o efeito de proteção do Cobre nos interstícios dendríticos dá-se também como barreira anódica e a região da matriz dendrítica apresenta-se na função de protetor catódico. Assim, a utilização de parâmetros e condições de

solidificação, objetivando refino dendrítico na estrutura, implica em melhor comportamento contra ao fenômeno corrosivo. Além disso, observa-se para essas ligas que os espaçamentos dendríticos grosseiros e ligas com menor quantidade de soluto apresentam uma melhor resposta ao fenômeno corrosivo. Do ponto de vista microestrutural, o efeito de proteção do Zn nos interstícios dendríticos, dá-se também como barreira catódica e do Al também como barreira anódica no interior dos braços das dendritas.

A partir da Figura 5.35 reforça-se a tendência da influência dos espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) sobre a resistência à corrosão. Toma-se como exemplo a liga ZA80 (Al-20%Zn) fundida em molde de areia que apresentou valores médios de espaçamentos dendríticos secundários por todo lingote em torno de 45 μm . Estes valores são muito próximos dos EDS (λ_2) para a mesma liga na posição 3, correspondente à uma distância em torno de 35 mm da interface Metal/Molde, quando solidificada em molde refrigerado. As curvas de polarização para duas amostras solidificadas em molde de areia apresentam valores de taxa de corrosão próximos àqueles obtidos para a posição 3 no lingote solidificado com refrigeração vertical.

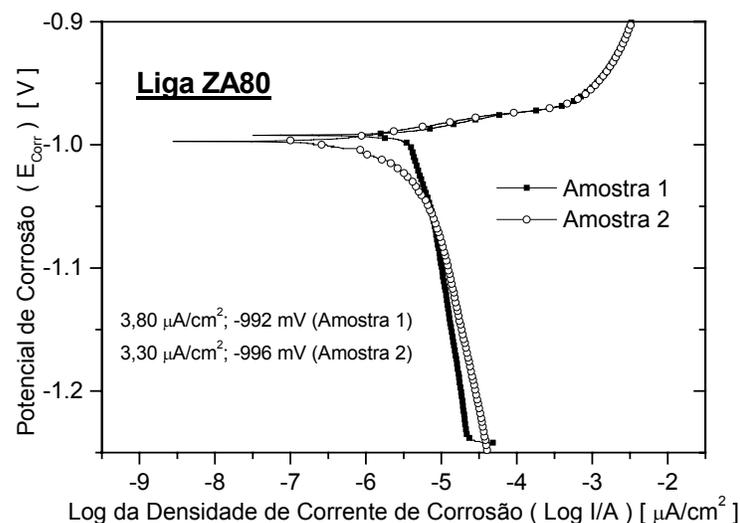


Figura 5.35 – Curvas de polarização de duas amostras solidificadas em molde de areia com valores médios de espaçamentos dendríticos secundários em torno de 45 μm .

Outros exemplos da maior influência dos espaçamentos dendríticos secundários que a morfologia e tamanho de grãos sobre a resistência à corrosão de ligas estão mostrados nos estudos realizados nos itens 5.2.4 e 5.2.5, onde avalia-se as morfologias de transição colunar/equiaxial (TCE) para as ligas Al-Cu e Zn-Al. Na região de transição os espaçamentos dendríticos secundários apresentam-se muito próximos tanto na morfologia colunar, quanto na equiaxial. As respostas do comportamento eletroquímico para as ligas nas duas morfologias de transição apresentam-se bastante semelhantes em ambos tipos de ensaios de corrosão (EIE e extrapolação Tafel). Isso demonstra que os EDS (λ_2) sobrepujam a formação morfológica e tamanho dos grãos. Contudo, não se deve esquecer que o EDS é um parâmetro microestrutural dependente da taxa de resfriamento, que determina uma microestrutura grosseira ou refinada.

Capítulo 6

Conclusões e Propostas para Trabalhos Futuros

6.1 – Conclusões

Os resultados experimentais obtidos e a correlação entre os aspectos morfológicos estruturais, tamanhos de grãos, distribuição de soluto e os parâmetros de resistência à corrosão dos metais puros e das ligas estudadas permitem que sejam extraídas as seguintes conclusões:

6.1.1 – Metais Puros

6.1.1.1 - Influência da Formação Morfológica Estrutural

As análises realizadas neste estudo permitem concluir que existe uma similaridade dos resultados obtidos pela técnica de espectroscopia por impedância eletroquímica (EIE) e pela técnica de polarização, tanto para as amostras de Zinco, quanto para as amostras de Alumínio puros, no que diz respeito à tendência da **morfologia equiaxial** apresentar maior tendência de **melhorias na resistência à corrosão**.

6.1.1.2 - Influência do Tamanho de Grão

Análises nos resultados experimentais dos dois tipos de ensaios, EIE e polarização Tafel, para avaliação da resistência à corrosão das amostras de Zn e Al puros, demonstram que uma **estrutura mais grosseira** apresenta uma **maior susceptibilidade** em termos de melhorias na resistência à corrosão, para ambos os tipos formação macroestrutural. Por outro lado, comparando-se as **estruturas grosseiras dos dois tipos de formação morfológica** (colunar e equiaxial), a **equiaxial com grãos grosseiros** apresenta-se com tendência de **melhor resistência** à corrosão que a **colunar grosseira**.

6.1.1.3 - Influência da Morfologia na Seção Transversal e Longitudinal

Para completar a avaliação da influência da formação morfológica estrutural na resistência à corrosão para metais puros, os lingotes unidirecionalmente solidificados apresentando morfologia completamente colunar foram analisados nas seções longitudinal (colunar) e transversal (pseudo-equiaxial). Dos resultados obtidos, conclui-se que as amostras de Zinco e Alumínio apresentaram similaridade no comportamento, em ambas as seções examinadas, tanto nos ensaios de impedância eletroquímica, quanto nos de polarização. Conclui-se que a **morfologia estrutural pseudo equiaxial** a partir de uma seção transversal da estrutura colunar, apresenta resultados de **resistência à corrosão muito similares aos apresentados pela estrutura colunar**.

Conclui-se como um todo que na condição de metal puro, os contornos dos grãos, mostram-se bastante influentes na resistência à corrosão, pois representam no metal regiões de imperfeições e deformações plásticas, além de apresentarem segregação de impurezas que podem prejudicar a resistência à corrosão. Assim, a estrutura com menor quantidade de contornos deverá respem quer melhor ao fenômeno corrosivo. Esse fato é confirmado nas análises dos gráficos de EIE e polarização do Alumínio e Zinco, tanto na região morfológica equiaxial, quanto na colunar, em que as morfologias grosseiras apresentam sempre tendência de uma melhor resistência à corrosão.

6.1.1.4 - Influência do Tamanho de Grão em Chapas Galvanizadas

Avaliou-se a morfologia de uma amostra de chapa galvanizada por imersão a quente (HDG) com morfologia dos grãos conhecida como **flor de zinco**, nas quais os grãos solidificados apresentam um tamanho médio de 7mm e um outro tipo morfológico de galvanizado, também na forma de chapa, no entanto com uma menor granulação (**grãos minimizados**) com valores médios de 2,5mm. Conclui-se que os resultados de impedância eletroquímica e polarização apontam para a mesma tendência, mostrando que as amostras com maior granulação apresentam melhores resultados contra o fenômeno corrosivo que aquelas obtidas pelo mesmo processo, no entanto com menor granulometria. Estes resultados confirmam aqueles obtidos para amostras de Zinco e Alumínio comercialmente puros, obtidas em diferentes morfologias (colunar e equiaxial) e diferenciados tamanhos de grão (refinado e grosseiro).

No intuito de averiguação da influência do tipo do processo de fabricação na resistência à corrosão de amostras de Zn obtidas por imersão à quente e como fundida, realizaram-se alguns ensaios experimentais de resistência à corrosão e concluiu-se que embora apresentando pequenos percentuais de Alumínio na composição, as amostras HDG não apresentaram melhores comportamentos contra o fenômeno corrosivo que a amostra obtida pelo processo de fundição convencional. Além disso, nessa comparação o tamanho de grão não apresenta influência na resistência à corrosão, pois a amostra fundida possui uma média de tamanhos dos grãos menor que a média dos grãos grosseiros da amostra HDG. Aparentemente a concentração de Alumínio nas amostras HDG parece ser compensada pelos menores tamanhos de grão da amostra fundida, de tal forma que apresentam resultados similares quanto à resistência à corrosão. Na Tabela 6.1 apresenta-se a síntese dos resultados obtidos de resistência à corrosão para metais puros como função da morfologia, tamanho de grão e seção de análise (longitudinal/transversal).

Tabela 6.1 – Síntese dos resultados de resistência à corrosão para metais puros como função da morfologia estrutural, tamanho de grão e seção de análise.

MATERIAL	ESTRUTURA				TENDÊNCIA DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO		
	Equiaxial		Colunar				
Metais Puros	Zn	Refinada (0,45mm)	Grosseira (3,15mm)	Refinada (2,30mm)	Grosseira (3,45mm)	EG > CG > ER > CR	
		12 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	15 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$		
		1065mV	1060mV	1090mV	1080mV		
		Crescimento Colunar					
		Seção Longitudinal 5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 1090mV	Seção Transversal 6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 1095mV				Long. \approx Transv.
	Al	Refinada (0,65mm)	Grosseira (2,70mm)	Refinada (1,40mm)	Grosseira (2,75mm)	EG > CG > ER > CR	
		1,6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	0,8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	2,3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$		
		790mV	740mV	745mV	735mV		
		Crescimento Colunar					
		Seção Longitudinal 0,66 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 805mV	Seção Transversal 0,72 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 841mV				Long. \approx Transv.
Galvanizados	HDG*						
	Grãos grosseiros (7 mm)		Grãos minimizados (2,5 mm)		HDG_(Gross.) > HDG_(Minim.)		
	8,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$		9,6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$				
	963mV		1004mV				

* HDG – amostras galvanizadas fornecidas pela Usiminas.

6.1.2 – Ligas

6.1.2.1 – Transição Colunar-Equiaxial (TCE) e Resistência à Corrosão

Os resultados obtidos neste trabalho para todas as ligas em estudo do sistema Al-Cu e Zn-Al confirmam com resultados existentes na literatura [Siqueira, 2002], que afirmam que na região de transição colunar/equiaxial (TCE) os valores dos espaçamentos dendríticos secundários são bastante próximos em ambos os lados da fronteira de transição. Análises nos resultados

experimentais de impedância eletroquímica e polarização possibilitam afirmar que existe uma similaridade entre os comportamentos das duas morfologias na transição, no que diz respeito à resistência à corrosão, além de ambos ensaios de corrosão apresentarem o mesmo indicativo para a tendência de resistência à corrosão. Conclui-se também que a liga com maior percentual de soluto tende a apresentar espaçamentos dendríticos secundários menores. Esse fato está em concordância com resultados reportados previamente na literatura especializada [Quaresma, 1999; Osório, 2000].

Na Tabela 6.2 mostra-se a síntese dos resultados obtidos para as ligas estudadas na região de TCE, mostrando influência do soluto rejeitado, do espaçamento dendrítico e da morfologia estrutural.

Tabela 6.2 – Síntese dos resultados de resistência à corrosão para a região TCE das ligas, correlacionado com a macroestrutura examinada.

<i>MATERIAL</i>		ESTRUTURA		TENDÊNCIA DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO	
Ligas Al-Cu	<i>Al-5%Cu</i>	Transição Colunar-Equiaxial (TCE)		$TCE_{(Equiaxial)} \approx TCE_{(Colunar)}$	
		Equiaxial	Colunar		
	<i>Al-8%Cu</i>	$\lambda_2 = 57\mu\text{m}$	$\lambda_2 = 61\mu\text{m}$	$TCE_{(Equiaxial)} \approx TCE_{(Colunar)}$	
		$4,8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	$5,4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$		
		620mV	584mV		
		Equiaxial	Colunar		
		$\lambda_2 = 43\mu\text{m}$	$\lambda_2 = 40\mu\text{m}$		
		$4,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	$4,9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$		
		597mV	584mV		
Ligas Zn-Al	<i>Zn-25%Al</i>	Transição Colunar-Equiaxial (TCE)		$TCE_{(Equiaxial)} \approx TCE_{(Colunar)}$	
		Equiaxial	Colunar		
	<i>Zn-80%Al</i>	$\lambda_2 = 49\mu\text{m}$	$\lambda_2 = 51\mu\text{m}$	$TCE_{(Equiaxial)} \approx TCE_{(Colunar)}$	
		$1,97 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	$1,90 \mu\text{A}/\text{cm}^2$		
		1000mV	1020mV		
		Equiaxial	Colunar		
		$\lambda_2 = 45\mu\text{m}$	$\lambda_2 = 47\mu\text{m}$		
		$6,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	$6,8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$		
		940mV	950mV		

6.1.2.2 – Influência Microestrutural na Resistência à Corrosão

Analisa-se a influência da microestrutura, mais especificamente dos espaçamentos dendríticos secundários e a distribuição de soluto sobre a resistência à corrosão de ligas do sistema Zn-Al, utilizando-se de sistema de solidificação unidirecional com ligas hipo e hipereutéticas. Obtêm-se valores dos espaçamentos dendríticos secundários variados entre grosseiros e refinados de acordo com as posições ou distâncias da interface metal/chapa-molde e, conseqüentemente, das taxas de resfriamento impostas localmente.

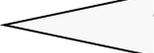
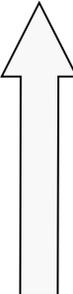
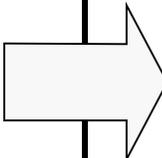
Os resultados de impedância eletroquímica e polarização mostraram-se como duas ferramentas potenciais para análise conjunta da resistência à corrosão dos materiais em todos estudos realizados nesse trabalho. Utilizando-se dessas ferramentas e fazendo-se análise comparativa entre as ligas do sistema Zn-Al, pode-se afirmar que:

Até o ponto eutético onde as **ligas são hipoeutéticas** com os contornos dos grãos e interstícios dendríticos ricos em Alumínio, uma estrutura dendrítica mais refinada apresenta maior tendência de resistência à corrosão que uma grosseira. Existe clara tendência em aumentar a taxa de corrosão à medida que se aumentam os espaçamentos dendríticos secundários. No geral, uma estrutura dendrítica mais grosseira da liga hipoeutética apresenta uma tendência de redução na resistência à corrosão. Isso pode ser entendido pelo fenômeno de rejeição de soluto no processo de solidificação e também pelo aspecto eletroquímico da liga. Por outro lado, as **ligas hipereutéticas**, apresentam seus contornos e interstícios mais ricos em Zinco (menos nobre em relação ao Alumínio). Nessa condição, uma estrutura dendrítica mais grosseira representa melhores resultados de resistência à corrosão. Com base nos resultados experimentais obtidos, pode-se concluir que as ligas apresentam uma correlação entre resistência à corrosão e estrutura, completamente diferente da relação apresentada pelos metais puros. Nos metais puros, a resistência à corrosão mostra-se bastante influente do tipo de formação macroestrutural, além da granulometria dos grãos solidificados. No caso das ligas, a resistência à corrosão depende principalmente da taxa de resfriamento aplicada ao sistema, do fenômeno de rejeição de soluto e do comportamento eletroquímico dos componentes da liga. Para ligas, pode-se dizer que os espaçamentos dendríticos secundários são muito mais influentes que a morfologia e tamanho dos

grãos. Contudo, não se pode generalizar a tendência apresentada pelas ligas hipo e hipereutéticas analisadas neste trabalho para outros sistemas.

Na Tabela 6.3 exibe-se a síntese das tendências de resistência à corrosão das ligas estudadas em função dos valores de espaçamentos dendríticos secundários (parâmetro estrutural) e de valores de taxa de corrosão (parâmetro de resistência à corrosão).

Tabela 6.3 - Síntese das tendências de resistência à corrosão das ligas estudadas em função do parâmetro estrutural e do parâmetro de resistência à corrosão.

LIGA	PARÂMETRO	ESTRUTURA	
HIPOEUTÉTICA			
Zn 4% Al	Espaçamento	$\lambda_2 = 35\mu\text{m}$	$\lambda_2 = 60\mu\text{m}$
	Taxa Corrosão	$1,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	$6,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$
		 Tendência de melhor resistência	
EUTÉTICA			
Zn 5% Al	Espaçamento	$\lambda_2 = \text{não estimado}$	$\lambda_2 = \text{não estimado}$
	Taxa Corrosão	$1,8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	$4,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$
		 Tendência de melhor resistência	
HIPEREUTÉTICA			
Zn 12% Al	Espaçamento	$\lambda_2 = 30\mu\text{m}$	$\lambda_2 = 45\mu\text{m}$
	Taxa Corrosão	$2,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	$0,8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$
Zn 25% Al	Espaçamento	$\lambda_2 = 38\mu\text{m}$	$\lambda_2 = 55\mu\text{m}$
	Taxa Corrosão	$2,8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	$1,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$
Zn 55% Al	Espaçamento	$\lambda_2 = 25\mu\text{m}$	$\lambda_2 = 55\mu\text{m}$
	Taxa Corrosão	$5,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	$2,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$
Zn 80% Al	Espaçamento	$\lambda_2 = \text{não estimado}$	$\lambda_2 = \text{não estimado}$
	Taxa Corrosão	$8,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	$5,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$
			

6.2 – Propostas para Trabalhos Futuros

- Estender as análises feitas nesse estudo focando a influência da formação morfológica estrutural, e do tamanho de grão para outros tipos de metais puros que apresentem comportamento mais nobre que o Zinco e Alumínio;
- Conduzir um estudo sistemático em ligas binárias que apresentem o par soluto/solvente com a maior distância possível no que diz respeito ao potencial de corrosão e/ou comportamento anódico/catódico para averiguação da influência morfológica, distribuição, tamanho dos espaçamentos dendríticos e distribuição de soluto, ora utilizando-se de liga com o soluto rejeitado aos interstícios e contornos constituído pelo elemento mais nobre e ora o soluto rejeitado sendo o menos nobre;
- Para ligas nas quais o refino da estrutura dendrítica conduz a uma tendência de melhor resistência à corrosão, analisar superfícies de amostras deste tipo de ligas após tratamentos de refusão superficial com laser, para avaliação da influência de estruturas dendríticas super-refinadas na resistência à corrosão.

Referências Bibliográficas

Artigos Técnicos

Aguilar, M.A, Espinosa, S., Rodriguez, L. and Pina, C. **Biocompatibility in Vitro Tests of Zinalco™**, Mutation Research, vol. 446, pp. 129-134, 1999

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

Al-Hashem, A., Abdullah, A., RIAD, W. **Cavitation Corrosion of Nodular Cast Iron in Seawater Microstructural Effects**, Materials Characterization, vol. 47, pp. 383-388, 2001

Ambat, R. et al **Evaluation of Microstructural Effects on Corrosion Behaviour of AZ91D Magnesium Alloy**, Corrosion Science, vol. 42, pp. 1433-1455, 2000

Antoño-Lopez, R., Keddam, M. and Takenouti, H. **Progress in EIS Investigations of Corroding Interfaces. New Data from the Frequency Response of Their Capacitance** IN: International Corrosion Congress, Granada, Spain, Sept. 2002.

Baker, M.A., Gissler, W. Klose, S. Trampert, M. and Weber, F. – **Morphologies and Corrosion Properties of PVD Zn-Al Coatings**, Surface & Coatings Technology, v.125, pp. 207-211, 2000.

Barbucci, A., Delucchi, M., Panizza, M. Sacco, M. and Cerisola, G.. **Electrochemical and Corrosion Behaviour of Cold Rolled AISI 301 in 1 M H₂SO₄**, Journal of Alloys and Compounds, vol. 317-318, pp. 607-611, 2001.

- Baril, G. and Pébere, N. – **The Corrosion of Pure Magnesium in Aerated and Deaerated Sodium Sulphate Solutions**, Corrosion Science, v.43, pp. 471-484, 2001.
- Birch, J. - **New Alloys for Zinc Castings**, Materials & Design, vol. 11, pp. 83-87, 1990.
- Boettinger, W. J., Coriell, S. R., Greer, A. L., Karma, A., Kurz, W., Rappaz M. and Trivedi, R. - **Solidification Microstructures: Recent Developments, Future Directions**, Acta Materialia, vol. 48, pp. 43-70, 2000.
- Bonora, P.L., Deflorian, F. Fedrizzi, L. **Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Tool for Investigating Underpaint Corrosion**, Electrochimica Acta, vol.41, pp.1073-1082, 1996.
- Bower, T.F.; Brody, H.D. and Flemings, M.C. - **Measurements of Solute Redistribution in Dendritic Solidification**, Transactions of the AIME, vol. 236, pp.624-634, 1966.
- Boot, D.; Cooper, P.; StJohn, S. and Dahle, A.K. - **A Comparison of Grain Refiner Master Alloys for the Foundry**, TSM 2002 131st Annual Meeting & Exhibition, Seattle, Washington, feb., 2002.
- Brody, H.D. & Flemings, M.C. - **Solute Redistribution in Dendritic Solidification**, Transactions of the AIME, vol. 236, pp.615-624, 1966.
- Ciupinski, L., Ralph, B. and Kurzydowski, K.J. – **Methods for Characterization of Grain Size**, Materials Characterization, v.38, pp. 177-185, 1997.
- Conde, A. and Damborenea, J. – **An Electrochemical Impedance Study of a Natural Aged Al-Cu-Mg Alloy in NaCl**, Corrosion Science, vol. 39, pp. 295-303, 1997.
- Conde, A., Colaço, R., Vilar, R. and Damborenea, J – **Corrosion Behaviour of Steels After Laser Surface Melting**, Materials & Design, vol. 21, pp. 441-445, 2000.

Clyne, T.W. and Kurz, W. - **Solute Redistribution During Solidification with Rapid Solid State Diffusion**, Metallurgical Transactions, vol. 12A, pp. 965-971, 1981.

Cook, R.; Cooper P. S. and Kearns M.A. **Benefits of Mater Alloy Melt Treatments in the Aluminium Foundry Industry**, In: 125th Annual Meeting, Anaheim, California, Feb. 1996.

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

David, A. and Vitek, J.M. – **Solidification and Weld Microstructure**, International Materials Reviews, vol. 34, n. 5, pp. 222-245, 1989.

Dahle, A.K.; Tondel,, P.A., Paradies, C.J. and Arnberg, L. **Effect of Grain Refinement on the Fluidity of Two Commercial Al-Si Foundry Alloys**, Metallurgical and Materials Transactions A, vol. A8, 2305-2313, 1996.

De Abreu, Y., Silva, A., Ruiz, A., Equiz, R. Ângulo, N. and Alanis, R. – **Study of Zinc Coatings on Steel Substrate Attained by Two Different Techniques**, Surface and Coatings Technology, vol. 120-121, pp. 682-686, 1999.

Donelan, P. – **Modelling Microstructural and Mechanical Properties of Ferritic Ductile Cast Iron**, Materials Science and Technology, vol .16, pp.261-269, 2000.

Dubé D., Couture A., Carbonneaut Y., Fiset M., Angers R. and Tremblay R. **Secondary Dendrite Arm Spacings in Magnesium Alloy AZ91D: from Plaster Moulding to Laser Remelting**, International Journal of Casting Metals Research, vol. 11, pp.139-144, 1998.

Easton, M.A. and StJohn, D.H. - **The Effects of Grain Refinement on the Formation of Casting Defects in Alloy 356 Castings**, Journal of Cast Metals Research, vol. 12, 393-408, 2000.

- El-Mahdy, G.A., Nishikata, A., Tsuru, T.. – **AC impedance study on corrosion of 55%Al-Zn alloy-coated steel under thin electrolyte layers**, Corrosion Science, vol. 42, 1509-1521, 2000.
- El-Moneim, A.A., Gebert, A., Schneider, F., Gutfleisch, O. and Schultz, L. - **Grain growth effects on the corrosion behavior of nanocrystalline NdFeB magnets**, Corrosion Science, vol. 44, pp 1097-1112, 2002.
- Fernandes J. N., Andrade S. L., Cançado R. L. L. **Aços Galvanizados: Tecnologia e Aplicações**, Metalurgia & Materiais, São Paulo, 178-180, Março, 2002.
- Flores, M., Blanco, O., Jul, S., Pinña, C. And Heiras, J. – **Corrosion of a Zn-Al-Cu alloy coated with TiN/Ti films**, Surface and Coatings Technology, vol. 108-109, pp. 449-453, 1998.
- Garcia, A and Clyne, T.W. - **A Versatile Technique for Characterization of Metal-Mold Heat Transfer and Correlation with Thermal and Structural Effects**. *In: Solidification Technology in the Foundry and Casthouse*; The Metals Society; pp 33-39, 1983.
- Garcia, A. - **Mathematical Heat Transfer Model for the Analysis of Solidification of Binary Alloys**, *In: Mult-Phase Flow and Heat Transfer III - Part B: Applications*, Elsevier Science Publishers, PP.541-603, Amsterdam, 1984.
- Guerrero, R., Farias, M.H., Cota-Araiza, L. – **Corrosion study of a Zn-22Al-2Cu alloy coated with Y₂O₃**, Surface and Coatings Technology, vol. 154, pp. 218-222, 2002.
- Hemanth, J. – **The solidification and corrosion behaviour of austempered chilled ductile iron**, Materials Processing Technology, vol. 101, pp. 159-166, 2000.
- Ishida, K. – **Effect of Grain Size on Grain Boundary Segregation**, Journal of Alloys and Compounds, vol. 235, pp. 244-249, 1996.

- Jeong, Y.H., Lee, K.O. and Kim, H.G. **Correlation Between Microstructure and Corrosion Behavior of Zr-Nb Binary Alloy**, Journal of Nuclear Materials, vol. 302, pp.9-19, 2002.
- Kobayashi, I. - **Mathematical Analysis of Solute Redistribution during Dendritic Solidification**, Transation ISIJ, vol. 28, pp.535-542, 1988.
- Kobayashi, I. - **Solute Redistribution During Solidification with Diffusion in Solid Phase: A Theoretical Analysis**, Journal of Crystal Growth, vol. 88, pp.87-96, 1988.
- Kurz, W. and Fisher, D.J. - **Dendrite Growth at the Limit of Stability: Tip Radius and Spacing**, Acta Metallurgica, vol. 29, n.1, pp.11-20, 1981.
- Kurzydowski, K.J., Ralph, B., Bucki, J.J. and Garbacz, A. – **The grain boundary character distribution effect on the flow stress of polycrystal: The influence of crystal lattice texture**, Materials Science and Engineering, v.205A, pp. 127-132, 1996.
- Landolt, D. and Mischler, S. – **Tribocorrosion and its Prevents: Chemical, Mechanical and Materials Aspect**. In: *International Corrosion Congress*, Granada, Spain, Sept. 2002.
- Lasalmonie A. and Strudel J. - **Influence of Grain-Size on the Mechanical Behavior of some high-strength Materials**, Journal of Materials Science, vol. 21, pp. 1837-1852, 1986.
- Larcher, N.V., Speer, J. G. and Assunção, F. C. R. – **Influência do Manganês contido no Substrato sobre a Cinética de Formação do Revestimento Galvannealed**, 55° Congresso da ABM, Rio de Janeiro, pp. 2153-2162, 2000.
- Laxmanan, V. - **Cellular and Primary Dendritic Spacing in Directionally Solidified Alloys**, Scripta Materialia, vol. 38, n.8, pp. 1289-1297, 1998.
- Laxmanan, V. - **The Gibbs-Thomson Effect During Cellular and Dendritic Solidification**, Scripta Materialia, vol. 37, n.7, pp. 955-962, 1997.

- Laxmanan, V. **Morphological Transitions in the Rapid Solidification Regime: A Reexamination of the Fundamental Validity of the Absolute Stability Concept of Mullins-Sekerka**, *Acta Metallurgica*, vol. 37, n.4, pp.1109-1119, 1989.
- Li, H., Sritharan, T., Lam, Y.M. and Leng N.Y. - **Effects of processing parameters on the performance of Al grain refinement master alloys Al-Ti and Al-B in small ingots**, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 66, 253-257, 1997.
- Li, Y. – **Formation of nano-crystalline corrosion products on Zn-Al alloy coatings exposed to seawater**, *Corrosion Science*, vol. 43, 1793-1800, 2001.
- Li, Y. – **Corrosion behaviour of hot dip zinc and zinc-aluminium coatings on steel in seawater**, *Bulletin of Materials Science*, vol. 24, 355-360, 2001A.
- Li, Y, Ma, Y., Hou, B.R., Feng, F.L. and Wei, X.J. – **Study on growth factors of intermetallic layer within hot-dipped 25% Al-Zn alloy coating on steel**, *Bulletin of Materials Science*, vol. 24, 355-360, 2001B.
- Li, Y, Wang, H., Hou, B., Feng, F. and Wei, X. – **Chromate passivation of hot dipped Zn₂₅Al alloy coatings**, *British Corrosion Journal*, vol. 36, n. 1, pp. 56-58, 2001.
- Limmaneevichitr, C. and Eidhed, W. – **Novel technique for grain refinement in aluminum casting by Al-Ti-B powder injection**, *Materials Science and Engineering A*, vol. 355, pp. 174-179, 2003.
- Magaino, S., Soga, M. Soube, K. Kawaguchi, A. , Ishida, N. and Imai, H. – **Zinc corrosion in simulated acid rain**, *Electrochimica Acta*, vol. 44, pp. 4307-4312, 1999.
- Mahapatra, R.B. and Weinberg, F.. – **The columnar to equiaxed transition in Tin-Lead alloys**, *Metallurgical Transactions B*, vol. 18B, pp. 425-432, 1987.

- Marder, A.R. – **The metallurgy of zinc-coated steel**, Progress in Materials Science, vol. 45, pp. 191-271, 2000.
- Mathieu, S., Rapin, C., Hazan, J. and Steinmetz. – **Corrosion behaviour of high pressure die-cast and semi-solid cast AZ91D alloys**, Corrosion Science, vol. 44, pp. 2737-2756, 2002.
- Maxwell, I. and Hellawell, A. - **Simple Molde for Grain Refinement During Solidification**, Acta Metallurgica Materiali, vol. 23, pp. 229-237, 1975
- Meade, C. L. – **Accelerated Corrosion Testing**, Metal Finishing, vol. 98, pp. 540-542, 2000.
- Moom, S.M. and Pyun, S.I.– **The Corrosion of Pure Aluminium during Cathodic Polarization in Aqueous Solutions**, Corrosion Science, vol. 39, pp. 399-408, 1997.
- Murai, T., Isobe, T. and Mae, Y. – **Polarization curves of precipitates in zirconium alloys**, Journal of Nuclear Materials, vol. 230, pp. 178-180, 1996.
- Muro, M. G., Zquiak, R., Battle, X., Parellada, J. – **The Effects of Grain Size and Phase Constitution on the Magnetic Properties of Fe-Cu-Nb-Si-B**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 140-144, pp. 475-476, 1995.
- Ohnaka, I. - **Mathematical Analysis of Solute Redistribution During Solidification with Diffusion in Solid Phase**, Transactions ISIJ, vol. 26, pp. 1045-1051, 1986.
- Onishi, M. et alii. **Formation and Growth Kinetics of Intermediate Phases in Fe-Zn Diffusion Couples**, Transaction of Japan Institute of Metals, vol. 15, pp. 331-337, 1974.
- Osório, W. R., Santos, C.A., Quaresma, J.M.V. and Garcia, A. – **Mechanical Properties as a Function of Thermal Parameters and Microstructure of Zn-Al Castings**, In: *Proceedings of the INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED MATERIALS PROCESSING TECHNOLOGIES/AMPT'01*, Leganés, Madrid, Spain, Sept. 2001.

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

Osório, W. R., Siqueira, C.A., Freire, C.M.A. and Garcia, A. – **Different Structural Morphologies and Grain Size Effects upon the Corrosion Resistance of Pure Al and Zn Specimens**, In: Proceedings of the *INTERNATIONAL CORROSION CONGRESS / ICC'02*, Granada, Spain, Sept. 2002.

Osório, W. R., Siqueira, C.A., Freire, C.M.A. and Garcia, A. – **Efeito das Diferentes Morfologias Estruturais e Tamanho de Grão na Resistência à Corrosão em Amostras de Alumínio e Zinco Puros**, In: Proceedings of *XXII CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROÇÃO - CONBRASCORR*, Salvador, Brasil, Agosto 2002B.

Osório, W. R., Siqueira, C.A., Freire, C.M.A. and Garcia, A. – **Effect of the Longitudinal and Transversal Structural Morphologies and Grain Size upon the Corrosion Resistance of Zn and Al Specimens**, In: Proceedings of *IX CONFERENCE ON MATERIALS SCIENCE and TECHNOLOGY*, Madrid, Spain, 2003.

Osório, W. R., Freire, C.M.A. and Garcia, A. – **Determinação da Resistência à Corrosão nas Superfícies Transversais e Longitudinais em Amostras de Alumínio e Zinco Puros, Solidificadas Unidirecionalmente**, In: Proceeding of *58° CONGRESSO ANUAL DA ABM - INTERNACIONAL*, Rio de Janeiro, Brasil, Julho 2003B

Osório, W. R., Santos, C.A., Quaresma, J.M.V. and Garcia, A. – **Mechanical Properties as a Function of Thermal Parameters and Microstructure of Zn-Al Castings**, Journal of Materials Science Technology, vol. 143-144, pp. 703-709, Dec. 2003.

Pagotto J.R., S. O. , Freire, C. M. A. and Ballester, M. – **Zn-Ni alloy deposits obtained by continuous and pulsed electrodeposition processes**, Surface and Coatings Technology, vol. 122, pp. 10-13, 1999.

- Park, H. and Szpunar, J.A. – **The role of texture and morphology in optimizing the corrosion resistance of zinc-based eletrogalvanized coatings**, Corrosion Science, vol. 40,n. 4/5, pp. 525-545, 1998.
- Pérez, P. – **Influence of the Alloy Grain Size on the Oxidation Behaviour of PM2000Alloy**, Corrosion Science, vol. 44, pp 1793-1808 , 2002.
- Petch, N. J. - **The Cleavage Strength of Polycrystals**, Journal of the Iron Steel Institute, vol. 174, pp 25-28 , 1953.
- Ponthiaux, P., Weger, F., Drees, D. and Celis, J.P. – **Electrochemical Techniques for Studing Tribocorrosion of AISI 316**. In: Proceedings of the *International Corrosion Congress, Granada*, Spain, Sept. 2002.
- Prasad, B. K., Patwardhan, A. K. ; Yegneswaran, A. H. – **Microstructure-Property Characterization of Some Zn-Al Alloys: Effects of Heat Treatment Parameters**, Zeitschrift für Metallkunde, vol. 12, pp. 967-971, 1996.
- Prasad, B. K.. – **Effects of Partially Substituting Cooper by Silicon on the Physical, Mechanical and Wear Properties of a Zn-37.5% Al-Based Alloy**, Materials Characterization, vol. 44, pp.301-308, 2000.
- Quaresma, J.M.V., Santos, C.A. and Garcia, A. **Correlation Between Unsteady-State Solidification Conditions, Dendrite Spacings and Mechanical Properties of Al-Cu Alloys**, Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 31A, pp. 3167-3178, 2000.
- Rocha, O.L. Siqueira, C.A., and Garcia, A. – **Cellular/dendritic Transition During Unsteady-State Unidirectional Solidification of Sn-Pb Alloys**, Materials Science and Engineering, vol. 347A, pp. 59-69, 2003.

- Rocha, O.L. Siqueira, C.A., and Garcia, A. – **Heat Flow Parameters Affecting Dendrite Spacings during Unsteady-State Solidification of Sn-Pb and Al-Cu Alloys**, Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 34A, pp. 995-1006, 2003B.
- Santos, C.A.; Quaresma, J.M.V., and Garcia, A. – **Determination of Transient Interfacial Heat Transfer Coefficients in Chill Mold Castings**, Journal of Alloys and Compounds, vol. 319, pp. 174-186, 2001
- Santos, R. G. and Garcia, A. – **Thermal Behaviour During the Inward Solidification of Cylinders and Spheres and the Correlation with Structural Effects**, International Journal of Cast Metals, vol. 11, pp. 187-195, 1998.
- Savas, M. A. and Altintas, S. – **The Microstructural Control of Cast and Mechanical Properties of Zinc-Aluminium Alloys**, Journal of Materials Science, vol. .28, pp. 1775-1780, 1993.
- Seré, P. R. , Culcasi, J. D. , Elsner, C. I. , Di Sarli, A. R. – **Relationship between texture and corrosion resistance in hot-dip galvanized steel sheets**, Surface and Coatings Technology, vol. 122, pp. 143-149, 1999.
- Shao, M., Fu, Y., Hu, R., Lin, C. – **A study on pitting corrosion of aluminium alloy 2024T3 by scanning microreference electrode technique**, Materials Science and Engineering, article in press, 2003.
- Shih, J.K., Suh, J.H., Kim, J.S. and Kang, S-J.L.. – **Effect of laser surface modification on the corrosion resistance of Alloy 600**, Surface and Coatings Technology, vol. 107, pp. 94-100, 1998.
- Shih, H.C., Hsu, J.W., Sun, C.N. and Chung, S.C. – **The lifetime assessment of hot-dip 5% Al-Zn coatings in chloride environments**, Surface and Coatings Technology, vol. 150, pp. 70-75, 2002.

- Short, N.R., Zhou, R. and Dennis, J.K. – **Electrochemical Studies on the Corrosion of a Range of Zinc Alloys Coated Steel in Alkaline Solutions**, Surface and Coatings Technology, vol. 79, pp. 218-224, 1996.
- Siqueira, C.A., Cheung, N. and Garcia, A. – **Solidification Thermal Parameters Affecting the Columnar-Equiaxed Transition**, Metallurgical and Materials Transaction A, vol. 33, pp. 2107-2118, 2002.
- Siqueira, C.A., Cheung, N. and Garcia, A. – **The Columnar to Equiaxed Transition during Solidification of Sn-Pb Alloys**, Journal of Alloys and Compounds, vol. 351, pp. 126-134, 2003.
- Sohn, S., kang, T. – **The effects of Tin and Nickel on the Corrosion Behavior of 60Cu-40Zn Alloys**, Journal of Alloys and Compounds, vol. 335, pp. 281-289, 2002.
- Snogan, F., Blanc, C., Mankowski, G. and Pébere, N. – **Characterisation of Sealed Anodic Films on 7050 T74 and 2214 T6 Aluminium Alloys**, Surface and Coatings Technology, vol. 154, pp. 94-103, 2002.
- Song, G., Atrens A., Wu. X. and Zhang, B. – **Corrosion Behaviour of AZ21, AZ501 and AZ91 in Sodium Chloride**, Corrosion Science, vol. 40, pp. 1769-1791, 1998.
- Song, G., Atrens A., Dargush, M. – **Influence of Microstructure on the Corrosion of Diecast AZ91D**, Corrosion Science, vol. 41, pp. 249-273, 1999.
- Tiller, W. A. - **The Redistribution of Solute During the Solidification of Metals**, Acta Metallurgica, vol. 6, pp.428-437, 1953.
- Torres, J.E., Zironi, E.P., Villasenor, G. T., Cota, L.S. and Banos, L. – **Corrosion of a Zinc-Aluminium-Copper Alloy by Fluoride Gas**, Materials Letters, vol. 26, pp.41-45, 1996.

- Torster, F., Baumeister, J., Albrecht, J., Lutjering, G., Helm, D. and Daeubler, M.A. – **Influence of Grain Size and Heat Treatment on the Microstructure and Mechanical Properties of the Nickel-Base Superalloy U720LI**, Materials Science and Engineering A, vol. 234-236, pp.189-192, 1997.
- Tunca, N. and Smith, R.W. – **Variation of Dendrite Arm Spacing in Al-Rich Zn-Al Off-Eutectoid Alloys**, Journal of Materials Science, vol. .23, pp. 111-120, 1988.
- Venugopal, A. and Raja, V. S. – **AC Impedance Study on the Activation Mechanism of Aluminium by Indium and Zinc in 3.5% NaCl Medium**, Corrosion Science, vol. 39, pp.2053-2065, 1997.
- Viskanta, R. - **Heat Transfer During Melting and Solidification of Metals**, Journal of Heat Transfer, ASME, vol .110, pp. 1205-1229, 1988.
- Wang, B., Lai, Z.W, Jiang, C-B.. – **Study of the Corrosion Protection Properties of Al-Zn Films Synthesized by IBAD**, Journal of Materials Processing Technology, vol. 74, pp.122-125, 1998.
- Wang, P-Z, Yang, Y-S, Ding, G., Qu, J-X, Shao, H.S. – **Laser Cladding Against Erosion-Corrosion Wear and its Application to Mining Machine Parts**, Wear, vol. 209, pp.96-100, 1997.
- Wanqi, J. - **Further Discussion on the Solute Redistribution during Dendritic Solidification of Binary Alloy**, Metallurgical and Materials Transactions, vol. .25b, pp.731-739, 1994.
- Watkins, K.G., McMahon, M.A. and Steen, W.M. – **Microstructure and Corrosion Properties of Laser Surface Processed Aluminum Alloys: A Review**, Materials Science and Engineering, vol. .231A, pp.55-61, 1997.

Weng, D., Jokiel, P., Uebleis, A., and Boehni, H. – **Corrosion and Protection Characteristics of Zinc and Manganese Phosphate Coatings**, Surface and Coatings Technology, vol. .88, pp.147-156, 1996.

Winegard, W. A. and Chalmers, B. - **Supercooling and Dendritic Freezing in: Alloys**, Transactions of the ASM, Metals Park, vol. 46, pp.1214-1224, 1954.

Wong, T.T. and Liang, G.Y. – **Effect of Laser Melting Treatment on the Structure and Corrosion Behaviour of Aluminium and Al-Si Alloys**, Journal of Materials Processing technology, vol. .63, pp.930-934, 1997.

Xie, F., Yan. X., Ding, L.,Zhang, F., Chen, S., Chu, M., Chang, A.. – **A Study of Microstructure and Microsegregation of Aluminium 7050 Alloy**, Materials Science and Engineering, vol. 355A, pp. 144-153, 2003.

Zhu, Y.H. and Lee, W.B. – **Tensile Deformation and Phase Transformation of Furnace-Cooled Zn-Al Based Alloy**, Materials Science and Engineering, vol. .293A, pp. 95-101, 2000.

Zhu, Y.H., Lee, W.B. , Yeung, C.F. and Yue, T.M. – **EBSD of Zn-Rich Phases in Zn-Al Based Alloys**, Materials Characterization, vol. 46, pp. 19-23, 2001.

Teses

Beserra, A. A. F. – **Análise da Resistência à Corrosão do Aço Carbono Revestido com Al55-Zn Após Deformação Mecânica e Tratamento Térmico**, *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas , UNICAMP-FEM-DEMA, Campinas (SP), 2001.

Freire, C. M. A. – **Estudo da Estrutura de Depósitos Galvanizados por Método Eletroquímico**, *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP-FEM-DEMA, Campinas (SP), 1990.

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

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

Santos, C. A. - **Influências das Taxas Direcionais de Resfriamento na Evolução da Solidificação em Sistemas Metal/Molde**, *Tese de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP-FEM-DEMA, Campinas (SP), 1997.

Silva, S. N. – **Estudo da Influência do Tratamento Térmico sobre a Resistência à Corrosão do Revestimento de Liga 55Al-Zn em Água do Mar Sintética**, *Tese de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP-FEM-DEMA, Campinas (SP), 2000.

Siqueira, C. A. – **Influência de Parâmetros Térmicos de Solidificação na Transição Colunar/Equiaxial**, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP-FEM-DEMA, Campinas (SP), 2002.

Livros

Bailey, A. R. and Samuels, L. E. – **Foundry Metallography**, Metallurgical Services Betchworth, England, pp. 26-29, 1971.

Bayer, G.R. – **Wear Analysis for Engineers**, HNB Publishing, New York, 360p, 2002.

Cabral, E.R., Mannheimer, W.A. – **Galvanização. Sua aplicação em equipamento elétrico**, Livros Técnicos e Científicos Editora S/A, CEPTEL - Centro de Pesquisas de Energia Elétrica, Rio de Janeiro, 1979.

Chalmers, B. - **Principles of Solidification**, *McGraw-Hill*, New York, 1964.

Evans, U. R. - **An Introduction to Metallic Corrosion**, *Edward Arnold*, 3rd edition, London, 1981.

Filho Bresciani, E. **Emprego do Chumbo e Zinco e suas Ligas**, *Associação Brasileira de Metais e Instituto Brasileiro de Informação do Chumbo e Zinco*, São Paulo, 51 p., 1974.

Flemings, M. C. - **Solidification Processing**, *McGraw-Hill*, New York, 1974.

Garcia, A. – **Solidificação: Fundamentos e Aplicações**, Ed. da -Universidade Estadual de Campinas - Unicamp, Campinas, 2001.

Gentil, V. – **Corrosão**, 3^a Edição, Ed. *Guanabara*, Rio de Janeiro, 1996

Hawkins, D. T. and Hultgren, A. – **Diagrams of Binary Alloys Systems**, *In: Metals Handbook, V. 8 : Metallography, Structure and Phase Diagrams*, American Society for Metals (ASM)/ ASM Handbook Committee, pp.265, 1973.

Kurz, W. and Fisher, D.J. - **Fundamentals of Solidification**, Trans Tech Publications, Switzerland, 1984/86/89/92.

Lesoult, G. - **Fundamentals of Crystal Growth: Basic Concepts in Crystal Growth and Solidification**, *In: Metals Handbook*, v.15:Casting, Metals Park / ASM, pp.109-119, 1988.

Nevison, D. C. H. – **Zinc and Zinc Alloys**, *In: Metals Handbook: Casting*, Vol. 15, American Society for Metals (ASM)/ ASM Handbook Committee, pp.786-797, 1988.

Rooyen, D. Van - **The potentiostat and its application to corrosion studies**, *In: SHREIR L.L.*, v. 2 : Corrosion Control, Newnes-Butterworths, London, pp. 123-143, 1979

Slunder, C. J. and Boyd, W. K. – **Zinc: Its corrosion resistance**, *Battelle Memorial Institute*, 1st edition, International Lead Zinc Research Organization, Inc., Ohio, p.194, 1971.

Scully, J. C. – **The Fundamentals of Corrosion**, *Pergamon Press*, 2nd edition, Oxford, p.57, 1975.

Voort, G. F.V. – **Metallography, Principles and Practice-Series in Materials Science and Engineering**, *McGraw-Hill*, pp. 292-298, 1970.

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

Wolyneć, S. – **Técnicas eletroquímicas em corrosão**, São Paulo: USP, 1992. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – Depto. Eng. Metalúrgica e de Materiais, 1992.

Normas

ASTM A 90 – Standard Methods for Weigth of Coating on Zinc-Coated (Galvanized) Iron or Steel Articles.

ASTM A 366 – Standard Recommended Practice for Chemical Composition for Substrate Steel for Hot Dip Galvanizing.

ASTM E 112/88 – Standard Methods for Estimating The Average Grain Size of Metals.

ASTM G 3/89 – Standard Recommended Practice for Conventions applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing.

ASTM G 15 – Standard Recommended Definitions of Terms Relating to Corrosion and Corrosion Testing.

ASTM G 59 – Standard Recommended Practice for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements.

ASTM G 82 – Standard Guide for Development and Use of a Galvanic Series for Predicting Galvanic Corrosion Performance.

ASTM G 102 – Standard Recommended Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements.

ASTM G 106 – Standard Recommended Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements.