revista Matéria

ISSN 1517-7076

Revista Matéria, v. 13, n. 3, pp. 542 - 552, 2008
http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10991

A influência da macrosegregação e da variação dos espaçamentos dendríticos na resistência à corrosão da liga Al-4,5%Cu

Osório, Wislei Riuper[I]; Garcia, Leonardo Richeli[I]; Peixoto, Leandro César[I]; Garcia, Amauri[I]

[I] Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP
CEP: 13083 – 970, C.P.: 6122 - Campinas – S.P., Brasil
e-mail: wislei@fem.unicamp.br, leonardorg@fem.unicamp.br, lclpeixoto@fem.unicamp.br, amauri@fem.unicamp.br

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar o comportamento eletroquímico da liga Al-4,5%Cu solidificada em condições de fluxo de calor transitório. Esta evolução foi realizada através de análises de curvas de polarização e testes de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), em solução de 0,5M de NaCl à 25°C. O perfil de segregação obtido no experimento de solidificação foi caracterizado por segregação positiva e negativa de cobre, respectivamente, na base e no topo da amostra. Igualmente, na prática de fundição convencional, em um mesmo lingote podem ocorrer regiões de segregação de cobre positiva e negativa. O lingote pode apresentar diferentes respostas à corrosão em diferentes partes, como função do arranjo microestrutural. As influências na resistência à corrosão da redistribuição do soluto durante a solidificação, a magnitude dos espaçamentos dendríticos e a distribuição das partículas da fase rica em Al e Al_2Cu ao longo do lingote, foram examinadas com coleta de amostras ao longo do lingote. A taxa de corrosão e parâmetros de impedância (obtidos de uma análise de circuito equivalente) são também discutidos.

Palavras-chaves: macrosegregação positiva e negativa, liga Al-4,5wt%Cu, Al_2Cu, resistência à corrosão e comportamento eletroquímico.

The influence of macrosegregation and dendritic arm spacings variation on corrosion resistance of the Al-4.5wt%Cu alloy

ABSTRACT

The purpose of this work was to evaluate the electrochemical behavior of an Al-4.5wt%Cu alloy solidified under unsteady-state heat flow conditions. This evaluation was carried out through the analysis of both potentiodynamic polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) tests in a 0.5 M NaCl solution at 25ºC. The experimental segregation profile obtained in the solidification experiment was characterized by positive and negative copper content regions at the bottom and the top of the casting, respectively. Likewise, in conventional foundry practice, in a same casting both positive and negative copper segregation regions may occur. Such casting can exhibit different corrosion responses at different locations. The influences of solute redistribution during solidification, the magnitude of dendritic spacing and hence of the Al-rich phase and of Al2Cu particles distribution along the casting on the corrosion resistance, were examined in samples collected along the casting length. The corrosion rate and impedance parameters (obtained from an equivalent circuit analysis) are also discussed.

Keywords: Positive and negative macrosegregation, Al-4.5wt% Cu Alloy, Al_2Cu, corrosion resistance and electrochemical behavior.

1 INTRODUÇÃO

As propriedades mecânicas das ligas Al-Cu dependem do conteúdo de cobre. O cobre é adicionado às ligas de alumínio para aumentar sua resistência mecânica, dureza, resistência à fadiga e usinabilidade. As primeiras e mais utilizadas ligas de alumínio são aquelas contendo entre 4 a 10% Cu, em peso. Entretanto, dentre as principais ligas de alumínio, as ligas Al-Cu apresentam o menor potencial negativo de corrosão. O cobre geralmente reduz a resistência à corrosão em composições e condições específicas [1].

Autor Responsável: OSÓRIO, W.R. Data de envio: 25/07/2007 Data de aceite: 28/04/2008

Isso é geralmente aceito em ligas de Al da série 2xxx que contêm intermetálicos de Al_2Cu, os quais apresentam um comportamento catódico com respeito à base da liga. A corrosão localizada que ocorre nas ligas Al-Cu tem sido intensivamente investigada nas últimas décadas [2-3]. Através dos anos, vários estudos têm sido realizados com intuito em avaliar o efeito das partículas intermetálicas e da adição de elementos de liga na corrosão em ligas de Al [4].

Keller e colaboradores [5, 21] mostraram que semelhantes partículas intermetálicas são dissolvidas mais rápido que a matriz rica em Al durante o processo de anodização e induz formação de camadas heterogêneas com baixa resistência à corrosão. Liu at al. [6] reportaram que devido à natureza catódica das partículas de Al_2Cu relativas à fase α rica em alumínio, a intensidade de corrosão por pite na solução sólida α (Al) é reduzida. Eles também concluíram que o refino da microestrutura e por conseqüência, com partículas intermetálicas mais finas, resultantes de uma solidificação rápida, não apresentam um importante papel na corrosão por pite. De acordo com Rao et al. [7], a liga de alumínio 2219 apresenta propriedades corrosivas superiores devido à dissolução das partículas de Al_2Cu e a uma distribuição de cobre na matriz. Wang et al. [8] declara que quando o cobre está em solução sólida, apresenta um menor efeito na resistência à corrosão, que quando presente como intermetálico Al_2Cu.

O fenômeno de macrosegregação de soluto está relacionado com diferenças na composição química em ordem macroscópica em um componente lingote, o qual pode apresentar diferenças significantes entre regiões internas e externas. Segregações positiva e negativa são desvios na média da composição, onde a segregação positiva significa mais alto conteúdo de soluto na liga e a negativa significa menor concentração, em relação à composição nominal. Em condições de crescimento dendrítico, os canais interdendríticos contêm líquido rico em soluto devido à difusão lateral de soluto. Associado à contração, o líquido rico em soluto é solidificado em direção à interface livre da base do braço dendrítico, produzindo alta concentração de soluto nas regiões mais externas do lingote. Ligas Al-Cu tipicamente apresentam esse comportamento, o qual é conhecido como segregação inversa [9].

A variação na composição química do lingote através das seções resulta em uma necessidade de ajuste na composição da liga com intuito em se conhecer as propriedades mecânicas nos produtos finais [10]. Além disso, como a superfície dos componentes metálicos é mais susceptível à ação corrosiva, o nível da macrosegregação nas regiões externas (superficiais) do lingote pode ter uma forte influência no comportamento corrosivo das ligas Al-Cu.

Atualmente, lingotes com geometrias complexas são produzidos em larga escala e nesses casos o calor é extraído com orientação não preferencial. Nas regiões do lingote onde o crescimento dendrítico ocorre na direção a qual é similar a do vetor gravidade (crescimento para baixo) pode ocorrer uma inversão atenuada no perfil da macrosegregação, uma vez que, o fluxo do soluto rico provocado pela contração da solidificação é oposto àquele causado pela ação da gravidade. Por outro lado, nas regiões onde prevalece o crescimento direcional para cima, a superfície será rica em soluto. Esse fenômeno requer uma análise global na composição da superfície do lingote que permite homogeneização e/ou melhora no comportamento corrosivo da superfície dos produtos de fundição.

As morfologias macro e microestruturais apresentam forte influência na resistência à corrosão [11-14]. Recentemente, estudos mostraram os efeitos da macroestrutura de metais puros sobre as tendências de resistência à corrosão [15-16] e também de microestruturas de ligas de alumínio [16-21]. Verificou-se que a tendência de melhora da resistência à corrosão depende da taxa de resfriamento imposta durante a solidificação, que afeta no tamanho dos braços dendríticos, na redistribuição de soluto, e no comportamento eletroquímico do soluto e solvente dependendo de como são distribuídos. É reportado em literatura, que o papel das partículas intermetálicas de Al_2Cu é importante tanto para camadas de conversão, quanto para os filmes ou camadas anodizadas [5, 21]. Um melhor entendimento da influência dessas partículas de intermetálico no comportamento corrosivo de ligas fundidas Al-Cu pode ser usado para melhorar as condições de homogeneidade da camada anodizada. O presente estudo tem por objetivo contribuir para o entendimento dos efeitos da redistribuição de soluto através da matriz (variando a concentração de Cu na fase α), os espaçamentos dendríticos e a distribuição das partículas de Al_2Cu na região interdendrítica sobre a corrosão localizada de uma liga Al-4,5%Cu solidificada direcionalmente em um sistema de solidificação direcional para cima resfriado à água. Além disso, amostras de alumínio puro e da liga Al-53,5%Cu (composição do intermetálico Al_2Cu) foram preparadas para esclarecer e dar suporte às discussões.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Ligas de Al puro (100% fase α) e Al-53,5%Cu (100% Al_2Cu), Al-4,5%Cu foram usadas nos experimentos. As ligas foram preparadas utilizando-se de metais comercialmente puros: Al (99,8%) e Cu (99,9%).

Um forno de eletrodo não-consumível de tungstênio com resfriamento à água e de um cadinho de cobre sob uma atmosfera controlada de argônio foram utilizados para gerar pequenas amostras de alumínio

puro (fase α) e liga Al-53,5%Cu (Al_2Cu), as quais forma fundidas nas temperaturas em torno de 750 ^oC (±5). Para homogeneizar a composição das amostras, pelo menos oito passadas de refundição foram realizadas em cada operação. Este procedimento garante a minimização de defeitos indesejáveis, como microporosidade e proporciona uma melhor homogeneização da estrutura das ligas solidificadas.

O aparato de solidificação usado para obter uma solidificação direcional do lingote da liga Al 4,5%Cu é mostrado na Figura 1. Este foi projetado para que o calor seja extraído somente através da base refrigerada por água, promovendo solidificação vertical para cima. O molde em aço inoxidável tem diâmetro interno de 50 mm, altura de 110 mm e uma espessura de parede de 3 mm. A parede foi coberta com uma fina camada de alumina como material isolante para minimizar as perdas radiais de calor. A base (chapa-molde), item 7 na Figura 1, é constituída por uma fina lamina (3 mm) em aço-carbono, SAE 1020, que separa fisicamente o metal líquido da água.

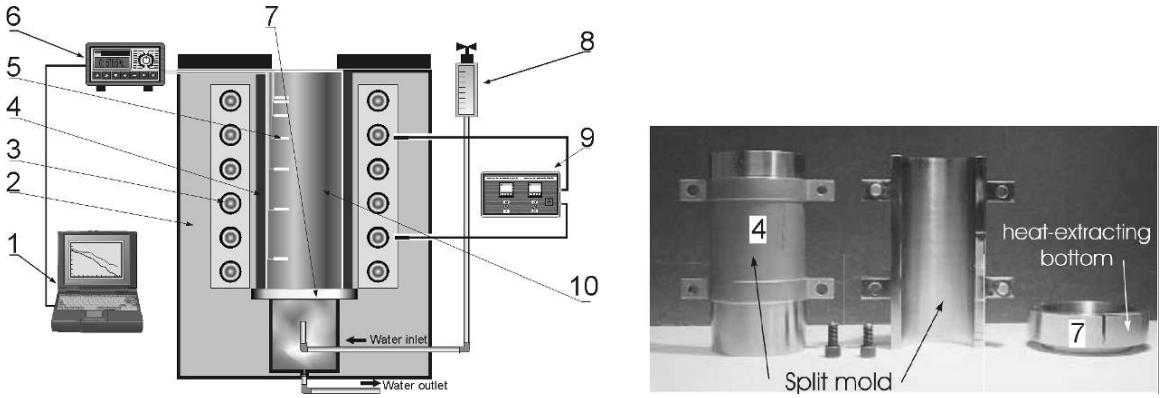


Figura 1: Representação esquemática do aparato experimental de solidificação: 1) computador e programa de aquisição de dados; 2) proteção cerâmica de isolamento; 3) aquecedores elétricos; 4) molde bi-partido; 5) termopares; 6) registrador de dados; 7) chapa-molde (base de extração de calor); 8) medidor de fluxo de água; 9) controlador de temperatura; 10) lingote.

A liga foi refundida dentro da lingoteira e os aquecedores elétricos laterais foram controlados para permitir o aquecimento desejado no metal (até 700 ^oC). Para iniciar a solidificação, as resistências foram desligadas e ao mesmo tempo os controladores de resfriamento por água foram ligados.

Amostras dos lingotes foram seccionadas longitudinalmente do centro do lingote, preparadas, polidas e atacadas quimicamente para revelar a macroestrutura. A caracterização microestrutural foi feita usando microscópio ótico e MEV (microscopia eletrônica de varredura) com analisador de energia dispersiva por raios-x. Um sistema de processamento de imagens foi usado para adquirir as imagens da secção transversal. Fatias transversais do lingote foram seccionadas para estimar as composições químicas médias em uma área de pesquisa de 100mm² por técnica de espectroscopia de fluorescência.

Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e testes de polarização foram realizados em triplicata utilizando-se das amostras coletadas ao longo do lingote Al 4,5% Cu em 3 diferentes posições do metal em relação à superfície de resfriamento (inferior – P_1 com 10mm da chapa-molde; centro – P_2 com 45mm e superior – P_3 com 70mm da chapa-molde). Os testes EIE foram realizados em solução de 0,5M de NaCl a 25°C em pH aproximadamente neutro (6,5). Um potenciostato (EG & G Princeton Applied Research, modelo 273A), conjugado a um analisador de freqüência (Solartron modelo 1250), uma célula de corrosão (em vidro Pirex) contendo contra-eletrodo de platina, eletrodo de calomelano como eletrodo de referência e as amostras como eletrodo de trabalho foram usados para realizar os ensaios. As amostras (eletrodo de trabalho) foram posicionadas na célula de corrosão de forma que uma área circular de 1cm² ficasse em contato com o eletrólito. A amplitude de potencial foi ajustada para 10mV em potencial de circuito aberto com amplitude de freqüência ajustada de 100mHz até 100kHz (6 pontos por década). As amostras antes das medições foram lixadas (até 600 granas), e em seguida lavadas com água destilada e secas em ar. Deram-se início às medições de EIE depois de 15 minutos com intuito de estabilização de potencial das amostras.

Os testes de polarização também foram realizados em solução 0,5M de NaCl a 25°C utilizando um potenciostato. Esses testes foram conduzidos com uma taxa de varredura de 0,2 mV/s em uma faixa de potencial de circuito aberto entre -250mV (ESC) e +250mV (ESC). Usando um sistema automático de aquisição de dados, as curvas de polarização foram plotadas e taxas e potenciais de corrosão foram estimados pelo método de extrapolação Tafel [22].

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 2 mostra as curvas de polarização das amostras solidificadas em altas taxas de resfriamento (10^1~10^2 K/s) propiciadas pelo forno de eletrodo não-consumível descrito anteriormente. Observa-se que a amostra Al_2Cu apresentou um potencial de corrosão mais alto (mais nobre) que a amostra de alumínio puro, observado também por Liu et al [6]. Os valores médios do potencial de corrosão para Al puro e Al_2Cu são similares para aquelas obtidas em um estudo recente realizado por Birbilis e Buchheit [4].

Apesar de apresentar um potencial de corrosão mais nobre, o Al_2Cu apresenta maior taxa de corrosão que o alumínio puro na solução 0,5M de NaCl. Isso indica que Al_2Cu é mais susceptível à ação corrosiva que o alumínio puro. A microestrutura das ligas hipoeutéticas Al-Cu é constituída por uma matriz dendrítica rica em alumínio (fase α) com uma mistura eutética nas regiões interdendríticas constituída por lamelas alternadas por fases α e β (Al_2Cu), como mostrado na Figura 3. Como o intermetálico Al_2Cu está presente na mistura eutética localizado nas regiões interdendríticas, sua degradação é esperada que seja mais rápida que a matriz rica em alumínio.

Devido às diferentes características eletroquímicas (potencial de corrosão) entre as fases da mistura eutética, isto é entre a fase α (α_E - rica em Al) e Al_2Cu (rica em Cu), a liga (Al-4,5%Cu) pode ser susceptível a uma forma de corrosão localizada ou por pite. Para a fase α_E, o comportamento corrosivo pode ser dependente da formação e estabilidade eletroquímica do filme passivo de Al. Por outro lado, o intermetálico (Al_2Cu) pode apresentar diferentes filmes característicos na superfície comparado com a fase α_E e pode apresentar tanto comportamentos anódicos ou catódicos em relação à fase α_E de acordo com estudos apresentados por Birbilis e Buchheit [4].

Sabe-se que na solidificação unidirecional do lingote da liga Al-4,5%Cu existe uma macrosegregação do Cobre. Esse perfil de macrosegregação após o lingote solidificado é mostrado na Figura 4b. Observa-se que nas posições iniciais existem maiores teores de cobre que a composição nominal da liga Al-4,5%Cu, caracterizando o fenômeno de segregação positiva, e por outro lado, nas posições finais ocorre a chamada segregação negativa (menores teores de Cu que a composição 4,5%Cu).

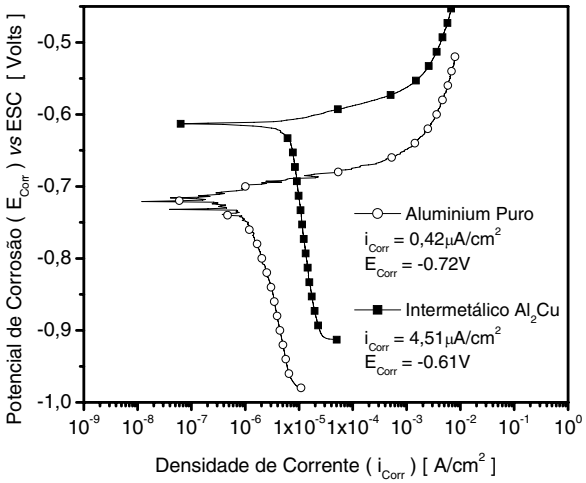


Figura 2: Curvas de polarização para amostras de alumínio puro e Al_2Cu em solução 0,5M de NaCl a 25°C.

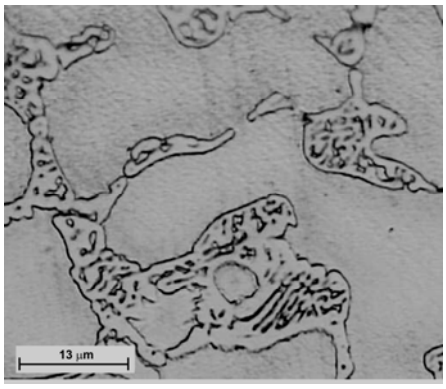


Figura 3: Exemplo típico da mistura eutética da liga Al-4,5 % Cu.

Microestruturas típicas da liga Al-4,5%Cu podem ser observadas em três diferentes posições: próxima à base de refrigeração (P_1), no meio (P_2) e no topo do lingote (P_3), conforme Figuras 4a e 4d. A macroestrutura de solidificação direcional é também mostrada na Figura 4c. Também podem ser observadas na Figura 4c, as diferentes posições (P_1, P_2 e P_3) ao longo do lingote onde os testes eletroquímicos foram realizados.

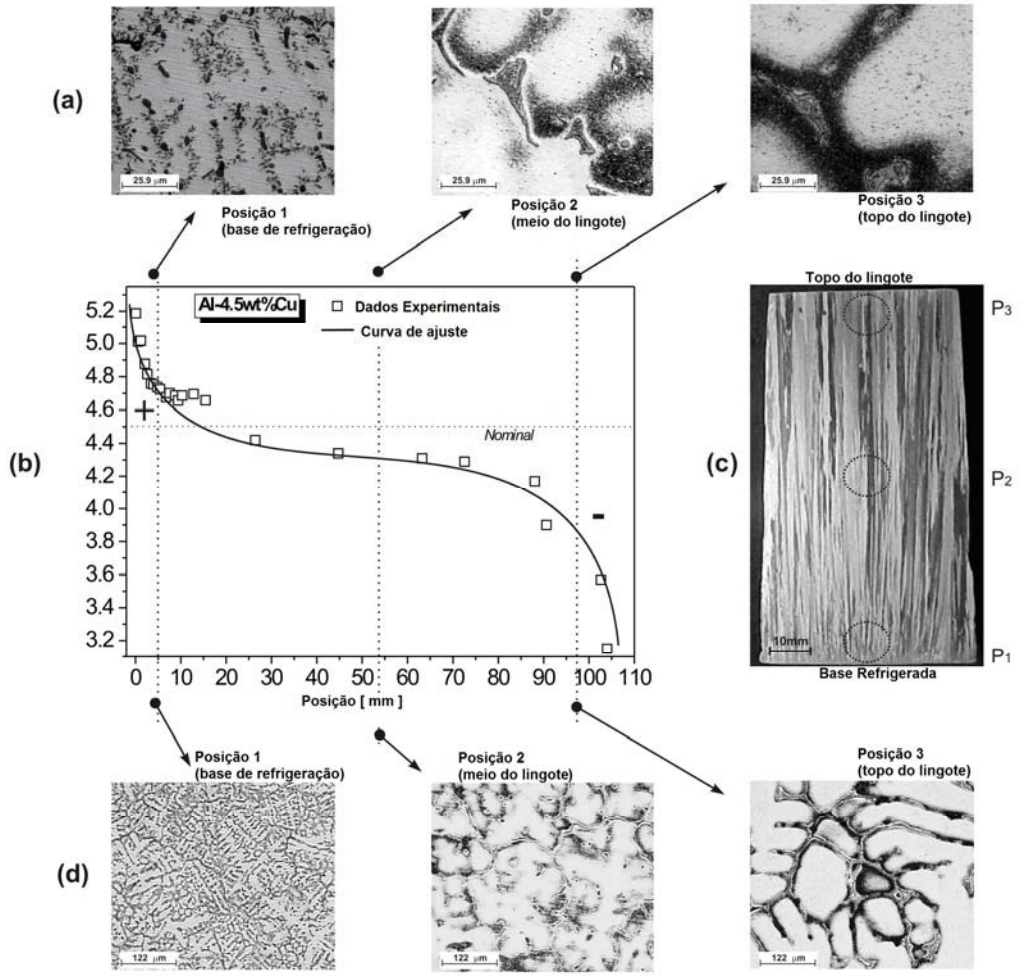


Figura 4: (a e d) Microestruturas típicas observadas nas seções transversais (Posições P1, P2 e P3); (b) perfil da macrosegregação para a liga fundida Al-4,5%Cu; e (c) macroestrutura de solidificação direcional para cima e posições selecionadas para os testes de corrosão.

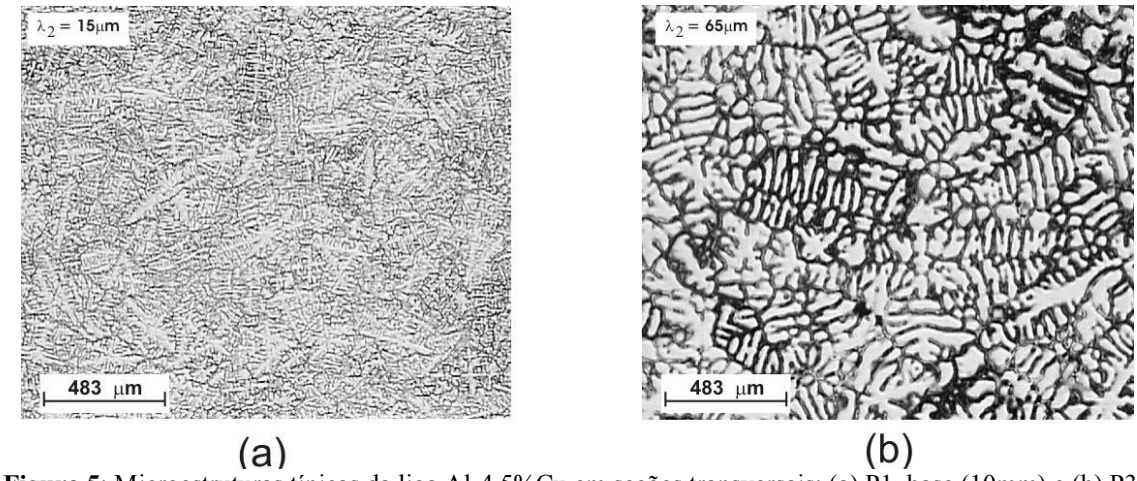


Figura 5: Microestruturas típicas da liga Al-4,5%Cu em seções transversais: (a) P1–base (10mm) e (b) P3–topo (70mm).

Como reportado em literatura [20-24], o molde refrigerado à água impõe mais altos valores de taxas de resfriamento próximo à superfície em contato com a água e um decréscimo no perfil térmico ao longo do lingote devido ao aumento da resistência térmica da casca solidificada com o aumento da distância no lingote. Esta influência traduz o crescimento dendrítico, com menor espaçamento dendrítico na base e mais grosseiro próximo ao topo do lingote, como mostrado na Figura 5. Nesta Figura, a matriz dendrítica rica em alumínio (fase α) é representada pelas regiões clara e a mistura eutética (α_E + Al_2Cu) na região interdendrítica pelas regiões escuras. A mistura eutética nucleia de modo cooperativo e alternativo durante o crescimento e ficam localizados entre os braços dendríticos.

Ensaios de EIE e polarização foram realizados no intuito de analisar os efeitos do refino dendrítico (pela taxa de resfriamento), da redistribuição de soluto da fase α e da distribuição das partículas de Al_2Cu na região interdendrítica sobre a resistência à corrosão das amostras da liga Al-4,5%Cu. A Figura 6 mostra os resultados experimentais EIE em representação *Bode* e *Bode-phase*, respectivamente. Observa-se que tanto o módulo de impedância, quanto o ângulo de fase diminuem com o aumento da distância em relação à superfície refrigerada do lingote. Sabe-se que maior módulo de impedância e maior ângulo de fase são indicativos de um comportamento eletroquímico mais nobre. A parte inferior do lingote é uma região relativamente mais enriquecida com cobre, devido à macrosegregação, e, portanto, com um maior conteúdo de Al_2Cu (fase rica em Cu). Um comportamento eletroquímico mais nobre pode ser explicado pela distribuição homogênea do intermetálico Al_2Cu ao longo da microestrutura devido ao refino no arranjo interdendrítico. Isto pode ser claramente observado na Figura. 4a onde partículas de Al_2Cu são distribuídas mais homogeneamente pela microestrutura para uma posição mais próxima a base do lingote. Isto está de acordo com as observações experimentais reportadas por Rao e seus colaboradores para amostras da liga 2219 (liga de Al-Cu) [7]. Na Figura 4b, exibem-se os perfis de macrosegragação positiva e negativa em relação à composição nominal da liga Al-4,5%Cu. Porém, essa macrosegragação parece não ser suficiente para causar um efeito significante no comportamento corrosivo.

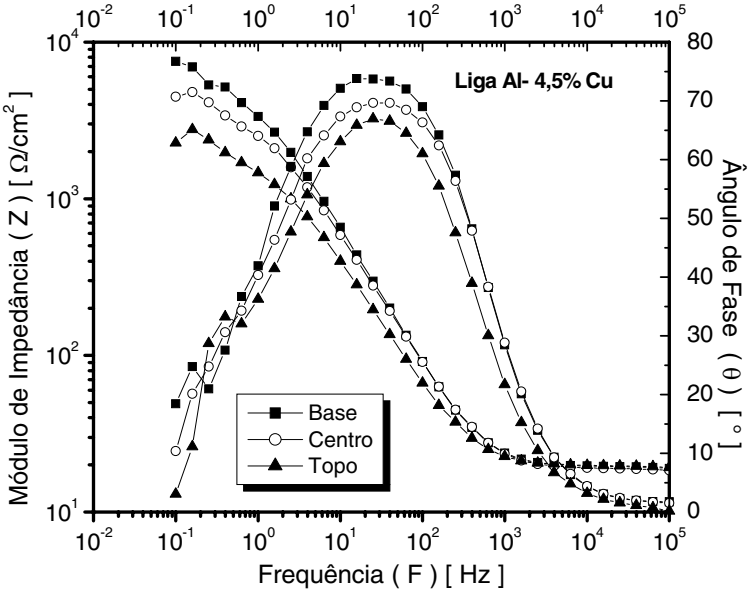


Figura 6: Representação dos resultados dos testes EIE em *Bode* e *Bode-Phase* para a Liga Al-4,5%Cu em 0.5M de NaCl.

Para fornecer apoio quantitativo às discussões dos resultados experimentais de EIE, um modelo apropriado (ZView® versão 2.1b) para quantificação de circuito equivalente também foi usado. Na Figura 7 mostram-se as curvas experimentais, simuladas e o circuito equivalente escolhido para adequar os dados experimentais e aqueles obtidos pelo programa Zview®. A concordância e acuracidade entre os resultados experimentais e simulados para a posição P_2 (centro do lingote) é representada pelo parâmetro chi-quadrado (χ^2) que indica que os resultados experimentais são bem adequados com a utilização do circuito equivalente proposto. Para isso, o parâmetro chi-quadrado (χ^2) foi aproximadamente 10^{-3} nas análises e são mostrados na Tabela 2. Embora, alguns estudos tenham mostrado um circuito equivalente mais complexo [25-26], o proposto mostrou-se bastante confiável com base na superposição de valores experimentais e simulados. Em

todos os diagramas observa-se apenas um processo ocorrendo em altas freqüências, enquanto em baixas freqüências parece notar-se outro processo.

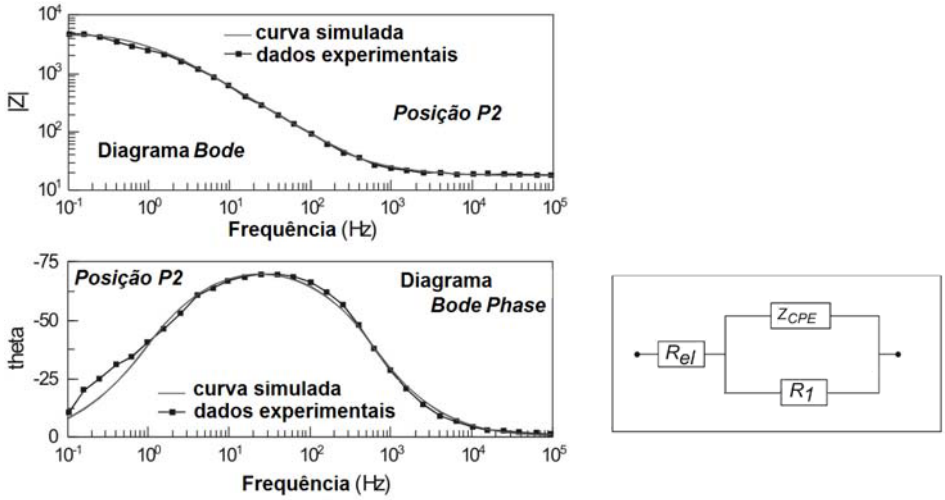


Figura 7: Curvas experimentais e simuladas obtidas com o programa Zview® para a posição do centro do lingote (P_2) da Al-4,5%Cu em 0,5M de NaCl nas representações *Bode* e *Bode-Phase* e o circuito equivalente proposto.

Os parâmetros de impedância do circuito equivalente R_{el}, R_1, n e Z_{CPE} foram avaliados usando o programa Zview® e estão mostrados na Tabela 2. O parâmetro R_{el} corresponde à resistência eletrolítica e aparece em altas freqüências (F > 1kHz). Em baixos valores de freqüências (F < 1kHz) representa-se a soma de R_{el} e a resistência R_1, que representam respectivamente a resistência do eletrólito e a resistência à polarização da superfície do material [25-26]. O parâmetro n está correlacionado com o ângulo de fase, variando entre -1 e 1. O parâmetro Z_{CPE} geralmente denota a impedância do elemento fase como $Z_{CPE} = [C(j\omega)^n]^{-1}$ [25-26] e corresponde a capacitância em faixas de freqüências entre 1Hz < F < 1kHz. Estes parâmetros de impedância (Tabela 2) confirmaram as análises qualitativas dos resultados EIE mostrados na Figura 6. Observa-se que na posição P_1, a capacitância foi aproximadamente 37 $10^6/\Omega^{-1}s^n cm^{-2}$ (ou 37 $\mu F/cm^2$) e a resistência de polarização em torno de 7 $k\Omega/cm^2$. Em contraste, na posição P_3 teve-se uma maior capacitância e uma menor resistência à polarização que na posição P_1, como mostrado na Tabela 2. Isto indica que a microestrutura na P_3 é mais susceptível à ação corrosiva que àquela correspondente à posição P_1, no que diz respeito ao decréscimo em R_1 associado ao aumento da capacitância (Z_{CPE}) [25-26].

Tabela 2. Parâmetros de impedância par uma liga Al-4,5%Cu em uma solução teste 0,5M NaCl em três diferentes posições da interface chapa-molde.

Parâmetros	Liga Al-4,5%Cu		
	Base (P_1)	Meio (P_2)	Topo (P_3)
R_{el} (Ω /cm^2)	18,84	18,21	19,05
Z_{CPE} (μF/cm^2)	36,73 (±3,1)	47,05 (±3,4)	68,27 (±4,6)
n	0,88	0,85	0,85
R_1 (Ω /cm^2)	7067	4752	2458
χ^2	20 10^{-3}	14 10^{-3}	25 10^{-3}

Na Figura 8 mostram-se as curvas experimentais de polarização correspondentes às três posições ao longo do comprimento do lingote. As densidades de corrente (i) foram obtidas a partir das mostradas na Figura 8 utilizando-se extrapolação Tafel. A densidade de corrente catódica e seus correspondentes potenciais são mostrados na Figura 8. Conforme reportado recentemente em literatura [20-26], análises dos

diagramas de EIE e os resultados do circuito equivalente permitem reforçar a tendência da resistência à corrosão. Os valores do potencial de corrosão experimentais obtidos para a liga Al-4,5%Cu na solução 0,5 M de NaCl são muito similares àqueles obtidos em uma solução 0,6 M NaCl para uma liga Al-4%Cu em estudos realizados por Birbilis e Buchheit [4].

A densidade de corrente catódica para P1 é menor que nas outras duas posições examinadas experimentalmente, como mostradas na Figura 8. Isto indica que a resistência à corrosão diminui com o aumento dos espaçamentos dendríticos. Observa-se que a distribuição uniforme de Al2Cu possui uma influência marcante na reação catódica e nenhuma influência sobre as reações anódicas. Este fato é marcante e induz a pensar que a uniformidade de distribuição do precipitado influencia a reação catódica. Isso corrobora com a maior taxa de corrosão observada, em relação às outras duas posições. A menor resistência à corrosão observada para estruturas dendríticas mais grosseiras da liga Al-4,5%Cu, parece estar associada à maior área de regiões interdendríticas. Com isso, têm-se maiores áreas do intermetálico Al2Cu que aumentam a susceptibilidade à ação corrosiva. A parte inferior do lingote é uma região relativamente rica em Cu (macrosegregação) quando comparada com concentrações de soluto nas regiões que estão mais próximas ao topo do lingote. Com maior taxa de resfriamento próximo à superfície de resfriamento do lingote, espaçamentos dendríticos mais finos e uma distribuição mais homogênea de Al2Cu são obtidos contribuindo para o aumento da resistência à corrosão.

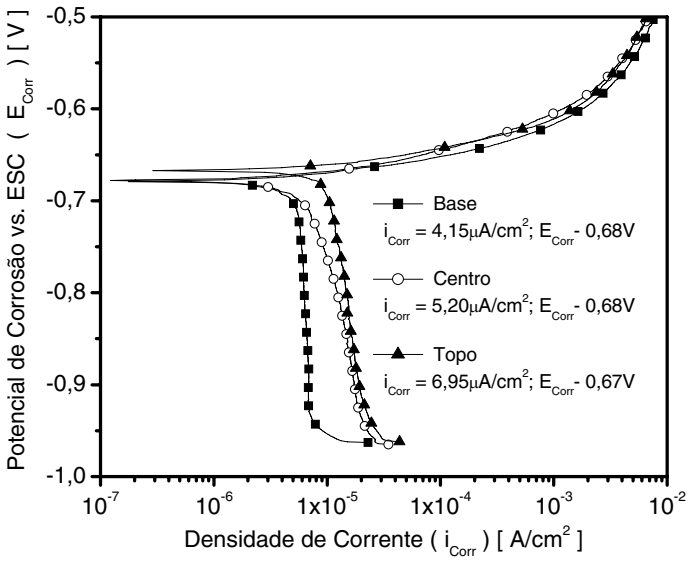


Figura 8: Curvas de polarização de três diferentes posições do lingote da liga Al-4,5%Cu em 0,5M de NaCl à 25oC.

Na Figura 9, mostram-se micrografias típicas obtidas por técnica MEV (microscopia eletrônica de varredura) das amostras da liga Al-4,5%Cu antes e depois da polarização em solução de 0,5M de NaCl. Pode ser observado que a corrosão ocorre na região interdendrítica, como mostrado na Figura 9(c). As partículas de Al_2Cu destas regiões interdendríticas são responsáveis pela degradação corrosiva. Os "furos" ou "pites" observado são decorrentes do desprendimento das partículas de Al_2Cu após ataque da fase rica em alumínio vizinhas ao intermetálico, a qual o sustentava na estrutura da liga. É mais claramente observado que as primeiras áreas da fase α (rica em Al) que são responsáveis pelos pontos n°2 e n°3 são mais preservadas ou menos atacadas eletroquimicamente, sendo que a corrosão ocorre principalmente nas áreas eutéticas (ponto nº1). Na Tabela da Figura 9 observa-se que a fase α_E da região eutética (ponto n°1) apresenta um maior conteúdo de Cu que a matriz dendrítica, rica em fase α (pontos n°2 e n°3). A fração eutética, calculada pela equação de Scheil (para um coeficiente de distribuição k = 0,17) é aproximadamente 10% para esta liga. Desta porcentagem, aproximadamente 60% representam o volume do intermetálico Al_2Cu.

Parece que dois diferentes fatores-chave influenciam a corrosão mais predominantemente localizada (no interdendrítico) nas amostras da liga hipoeutética Al-4,5%Cu: *i)* a diferença no potencial de corrosão entre a fase rica em alumínio (fase α) e as partículas intermetálicas que pode propiciar um micro par galvânico e corrosão por pites (produzida nos arredores do intermetálico Al_2Cu); *ii)* a taxa de corrosão entre a fase α_E (rica em Al) e das partículas de Al_2Cu (rica em Cu) que são influenciadas pela taxa de resfriamento durante a solidificação. Se maiores taxas de resfriamento são impostas, arranjos dendríticos refinados são produzidos. Com isso, a mistura eutética (que inclui partículas Al_2Cu) será distribuída mais extensivamente ao longo dos braços interdendríticos mais finos.

Embora as partículas Al_2Cu apresentam potencial de corrosão mais nobre que a fase α rica em alumínio em 0,5M de NaCl, sua taxa de corrosão é mais alta. Quando o intermetálico Al_2Cu é distribuído em um arranjo dendrítico refinado, envolvido pelas lamelas da fase α_E que atua como proteção contra corrosão, esses menores espaçamentos da interfase eutética favorecem maior distribuição extensiva da "barreira protetora".

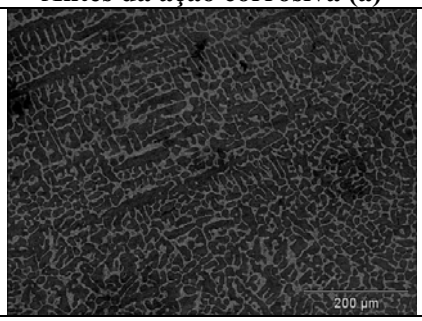
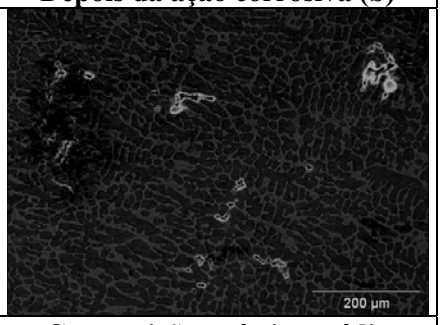
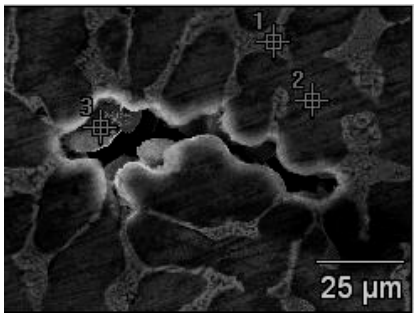
<table>
<tr><th>Antes da ação corrosiva (a)</th><th>Depois da ação corrosiva (b)</th></tr>
<tr><td> 
</td><td> 
</td></tr>
<tr><th>Aumento em região corroída (c)</th><th>Composição química média
(Figura 9c)</th></tr>
<tr><td> 
</td><td>Ponto 1 (interdendrítico)
75,42%Al 24,54%Cu
(0,24) (0,33)
Ponto 2 (matriz dendrítica)
95,55%Al 4,45%Cu
(0,26) (0,23)
Ponto 3 (matriz dendrítica)
94,08%Al 5,92%Cu
(0,39) (0,39)
* Possíveis erros dos valores entre parênteses.</td></tr>
</table>

Figura 9: Micrografias típicas por técnica MEV para amostras da liga Al-4,5%Cu antes (a) e depois (b) de polarização em solução 0,5M de NaCl a 25ºC. A tabela indica a composição química local de cada elemento em pontos diferentes da microestrutura obtidos por análise EDAX.

4 CONCLUSÕES

As seguintes conclusões podem ser tomadas para o presente trabalho:

1 - O intermetálico Al_2Cu solidificado em condições de resfriamento rápido apresenta uma taxa de corrosão aproximadamente 10 vezes maior que alumínio puro quando sujeitado ao teste de polarização em solução 0,5M de NaCl a 25°C e pH próximo a 6,5. Embora as partículas de Al_2Cu apresentem um maior potencial de corrosão (mais nobre) que a fase rica em alumínio, sua taxa de corrosão é maior. Isto indica que tais partículas de Al_2Cu são mais susceptíveis à ação corrosiva que alumínio puro, em condições mencionadas anteriormente.

2 - Os perfis de macrosegregação, positiva e negativa, obtidos ao longo do comprimento do lingote não tiveram efeito significativo na resistência à corrosão da liga Al-4,5%Cu, que apresenta maiores efeitos devido ao refino dendrítico. Assim, com arranjo dendríticos mais fino propiciam-se menores taxas de corrosão que estruturas grosseiras.

3 - Os resultados experimentais de corrosão parecem indicar que dois diferentes fatores-chave influenciam a corrosão localizada (interdentrítico) em amostras da liga Al-4,5%Cu, sendo as diferenças no potencial de corrosão e na taxa de corrosão entre a fase rica em alumínio e as partículas intermetálicas. O primeiro fator pode conduzir a uma corrosão localizada (ou corrosão por pite) e a taxa de corrosão está fortemente relacionada à taxa de resfriamento imposta durante a solidificação, e por conseqüência, com o

refino microestrutural. "Pites" observados na microestrutura são decorrentes do desprendimento das partículas de Al_2Cu após ataque da fase rica em alumínio vizinhas ao intermetálico, a qual o sustentava na estrutura da liga.

4 - Na microestrutura da liga, as partículas de Al_2Cu são envolvidas por uma fase rica em alumínio (α_E) que age como proteção contra corrosão, em relação às partículas Al_2Cu. Neste caso, espaçamentos dendríticos menores e, portanto, menores espaçamentos na mistura eutética (menores lamelas) proporcionam uma distribuição mais homogênea e extensiva das lamelas que agem como "barreiras protetoras", sendo função das lamelas rica em alumínio. A distribuição uniforme de Al_2Cu possui uma influência marcante na reação catódica e nenhuma influência sobre as reações anódicas. Este fato é marcante e induz a pensar que a uniformidade de distribuição do precipitado influencia a reação catódica. Isso corrobora com a maior taxa de corrosão observada, em relação às outras duas posições.

5 - O controle da microestrutura do lingote, em particular aqueles contendo intermetálico Al_2Cu, pela manipulação das variáveis do processo de solidificação, pode ser usado como um método alternativo para produzir componentes fundidos com melhores resultados nos processos de formação de camadas anodizadas.

5 AGRADECIMENTOS.

Os autores agradecem ao suporte financeiro fornecido pela FAPESP (Fundação de Pesquisa Científica do Estado de São Paulo, Brasil) FAEPEX-UNICAMP e CNPq (Conselho Brasileiro de Pesquisa).

6 REFERÊNCIAS

[1] ROOY, E.L., Metals Handbook, ASM International, *Materials Park*, Ohio, v. 15, pp. 743-770, 1988

[2] BUCHHEIT, R.G., "A compilation of corrosion potentials reported for intermetallic phases in aluminum-alloys", *Journal of the Electrochemical Society*, v. 142, n. 11, pp. 3994-3996, November, 1995.

[3] BIRBILIS, N., BUCHHEIT, R.G., HO, D.L., FORSYTH, M., "Inhibition of AA2024-T3 on a phase-by-phase basis using an environmentally benign inhibitor, cerium dibutyl phosphate", *Electrochemical and Solid State Letters*, v. 8, n. 11, pp. C180-C183, 2005.

[4] BIRBILIS, N., BUCHHEIT, R.G., "Electrochemical characteristics of intermetallic phases in aluminum alloys - An experimental survey and discussion", *Journal of the Electrochemical Society*, v. 152, n. 4, pp. B140-B151, 2005.

[5] KELLER F., HUNTER M.S., ROBINSON, D.L., "Structural features of oxide coatings on aluminum", *Journal of the Electrochemical Society*, v. 100, pp. 411-419, 1953.

[6] LIU, Z., CHONG, P.H., SKELDON, P., HILTON, P.A., SPENCER J.T., QUAYLE, B., "Fundamental understanding of the corrosion performance of laser-melted metallic alloys", *Surface & Coatings Technology*, v. 200, n. 18-19, pp. 5514-5525, May, 2006.

[7] RAO, S.R.K., REDDY, G.M., RAO, K.S., KAMARAJ, M.,RAO, K.P., "Reasons for superior mechanical and corrosion properties of 2219 aluminum alloy electron beam welds", *Materials Charactezation*, v. 55, n. 4-5, pp. 345-354, November, 2005.

[8] WANG, L., MAKHLOUF, M., APELIAN, D., "Aluminum die casting alloys: alloy composition, microstructure, and properties-performance relationships", *International Materials Reviews*, v. 40, n. 6, pp. 221-238, 1995.

[9] FERREIRA, I.L., SANTOS, C.A., VOLLER, V.R.,GARCIA, A., "Analytical, numerical, and experimental analysis of inverse macrosegregation during upward unidirectional solidification of Al-Cu alloys", *Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science*, v. 35, n. 2, pp. 285-297, April, 2004.

[10] REDDY, A.V., BECKERMANN, C., "Ingot", Metallurgical *and materials transactions B-Process metallurgy and materials processing science,* v. 28, n. 3, pp. 479-489, June, 1997.

[11] WATKINS, K.G., McMAHON, M.A., STEEN, W.M., "Microstructure and corrosion properties of laser surface processed aluminum alloys: a review", *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, v. 231, n. 1-2, pp. 55-61, July, 1997.

[12] GARCIA, I., DAMBORENEA, J.J., "Corrosion properties of TiN prepared by laser gas alloying of Ti and Ti6Al4V", *Corrosion Science*, v. 40, n. 8, pp. 1411-1419, Agosto, 1998.

[13] SONG, G., ATRENS A., DARGUSCH, M., "Influence of microstructure on the corrosion of diecast AZ91D", *Corrosion Science*, v. 41, n. 2, pp. 249-273, February, 1999.

[14] SONG, G., BOWLES, A.L., STJOHN, D.H., "Corrosion resistance of aged die cast magnesium alloy AZ91D", *Materials Science and Engineering A*, v. 366, n. 1, pp. 74-86, February, 2004.

[15] OSÓRIO, W.R., FREIRE, C.M.A., GARCIA, A., "The Role of macrostructural morphology and grain size on the corrosion resistance of Zn and all castings", *Materials Science and Engineering A,* v. 402, n. 1-2, pp. 22-32, August, 2005.

[16] OSÓRIO, W.R., SPINELLI, J.E., FREIRE, C.M.A., GARCIA, A. "Efeito da macro e micromorfologia estruturais na resistência à corrosão de amostras de Zn puro e da liga Zn-4%Al", *Revista Matéria,* v. 10, n. 3, pp. 428-436, 2005.

[17] OSÓRIO, W.R., SIQUEIRA, C.A., FREIRE, C.M.A., GARCIA, A., "Effects of the longitudinal and transversal structural grain morphologies upon the corrosion resistance of zinc and aluminum specimens", *Revista de Metalurgia Madrid*, v. Supl, pp. 176-180, 2005.

[18] OSÓRIO, W.R., FREIRE, C.M.A., GARCIA, A., "The Effect of the dendritic microstructure on the corrosion resistance of Zn-Al Alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 397, n. 1-2, pp. 179-191, Julho, 2005.

[19] OSÓRIO, W.R., FREIRE, C.M.A., GARCIA, A., "Dendritic solidification microstructure affecting mechanical and corrosion properties of a Zn4Al Alloy", *Journal of Materials Science*, v. 40, n. 17, pp. 4493-4499, September, 2005.

[20] OSÓRIO, W.R., SPINELLI, J.E., CHEUNG, N., GARCIA, A., "Secondary dendrite arm spacing and solute redistribution effects on the corrosion resistance of Al-10 wt% Sn and Al-20 wt% Zn Alloys", *Materials Science and Engineering A*, v. 420, n. 1-2, pp. 179-186, 2006.

[21] OSÓRIO, W.R., ROSA, D.M., GARCIA, A., "A Influência da microestrutura da liga Pb-0,85%Sb em seu comportamento eletroquímico", *Revista Matéria*, v. 13, n. 2, pp.246-257, 2008.

[22] SNOGAN, F., BLANC, C., MANKOWSKI, G., PÉBÈRE, N., "Characterization of sealed anodic films on 7050 T74 and 2214 T6 aluminum alloys", *Surface & Coatings Technology*, v. 154, n. 1, pp. 94-103, May, 2002.

[23] STERN, M., GEARY, A.L., "Electrochemical polarization .1. A theoretical analysis of the shape of polarization curves", *Journal of Electrochemical Society*, v. 4, pp. 56-63, 1957.

[24] ROCHA, O., SIQUEIRA, C.A., GARCIA, A., "Heat flow parameters affecting dendrite spacings during unsteady-state solidification of Sn-Pb and Al-Cu Alloys", *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 34A, n. 4, pp. 995-1006, April, 2003.

[25] KLISKIC, M., RADOSEVIC, J., GUDIC, S., SMITH, M., "Cathodic polarization of Al-Sn alloy in sodium chloride solution", *Electrochemical Acta*, v. 43, pp. 3241-3255, 1998.

[26] GUDIC, S., RADOSEVIC, J., KLISKIC, M., "Study of passivation of Al and Al-Sn alloys in borate buffer solutions using electrochemical impedance spectroscopy", *Electrochemical Acta*, v. 47, pp. 3009-3016, 2002.

[27] ASSIS, S.L., WOLYNEC, S., COSTA, I., "Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques", *Electrochemical Acta*, v. 51, pp. 1815-1819, 2006.