

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

KATIELI TIVES MICENE

**CARACTERIZAÇÃO, ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO E
SIMULAÇÃO NUMÉRICA DA LIGA HIPEREUTÉTICA Al-2%Fe TRATADAS POR
REFUSÃO A LASER**

PONTA GROSSA

2014

KATIELI TIVES MICENE

**CARACTERIZAÇÃO, ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO E
SIMULAÇÃO NUMÉRICA DA LIGA HIPEREUTÉTICA Al-2%Fe TRATADS POR
REFUSÃO A LASER**

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

Orientador: Prof. Dr. Moisés Meza Pariona

PONTA GROSSA

2014

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

Micene, Katieli Tives

M619 Caracterização, estudo do comportamento eletroquímico e simulação numérica da liga hipereutética Al-2%Fe tratadas por refusão a laser/ Katieli Tives Micene. Ponta Grossa, 2014.
136f.;il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais - Área de Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Moisés Meza Pariona.

1.Ligas Al-Fe. 2.Refusão superficial a laser. 3.Corrosão. 4.Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. I.Pariona, Moisés Meza. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais. III. T.

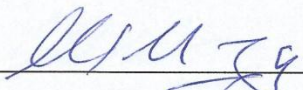
CDD: 620.112.1

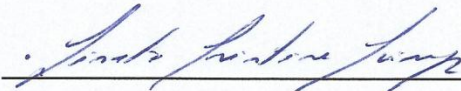
KATIELI TIVES MICENE

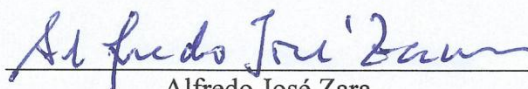
**CARACTERIZAÇÃO, ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO E
SIMULAÇÃO NUMÉRICA DA LIGA HIPEREUTÉTICA Al-2%Fe TRATADS POR
REFUSÃO A LASER**

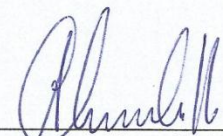
Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais na Universidade Estadual de Ponta Grossa, Setor de Ciências Agrárias e de Tecnologia, Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais, área de concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais.

Ponta Grossa, 29 de agosto de 2014


Moises Meza Pariona
Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa


Lisete Cristine Scienza
Doutora em Corrosão
Universidade Federal do Rio Grande do Sul


Alfredo José Zara
Doutor em Química
Universidade Estadual de Ponta Grossa


Adilson Luiz Chinelatto
Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa

*Dedico este trabalho a Deus, a quem devo a
minha vida, e também a toda minha família.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela sua infinita misericórdia e amor incondicional, pois sempre esteve ao meu lado. Mesmo nos momentos em que tudo parece escuro e sem sentido,

Deus nos surpreende com seu infinito amor.

Sou grata a minha mãe Marli Rodoninski e ao meu padrasto Marildo Rodoninski, aos meus irmãos Ketlin Tives Ribeiro e Claiton Tives Ribeiro, ao meu marido Fábio Micene e a toda a minha família por acreditarem em mim e me incentivarem a seguir com meus objetivos. E é claro não poderia deixar de mencionar os meus pequeninos felinos (Nino e Tika) que nas madrugadas onde passei acordada trabalhando, ficaram comigo e me deixaram mais feliz.

Agradeço a todos os professores que me auxiliaram nas etapas de construção desta dissertação, em especial o meu orientador professor Moisés Meza Pariona pela orientação, ao professor Alfredo José Zara pelas inúmeras contribuições dadas, pela atenção e paciência prestada às quais foram fundamentais para a realização deste trabalho, ao professor Selauco e ao professor Osvaldo pelas explicações, as quais foram preciosas.

Sou grata também aos meus amigos Rodrigo, Jean, Amanda, John, Pedro e Leonardo que me auxiliaram na realização de várias tarefas e caminharam comigo em diversos momentos.

Agradeço também aos meus amigos Kelly, Siliane, Angela e Everton pela amizade, aliás, mais que amizade, sempre falo que somos como uma família, que desde a época de graduação até hoje sempre demonstraram companheirismo verdadeiro.

Obrigada também a minha amiga e discipuladora Lis Oliveira pelas palavras sábias e pelo tempo para me ouvir e até mesmo chorar comigo.

A minha gratidão também se estende à UEPG, uma instituição que foi e continua sendo muito importante para o meu crescimento acadêmico, profissional e pessoal, uma vez que desde o primeiro dia em que cheguei à Ponta Grossa, esta instituição foi muito importante para que eu chegasse onde estou hoje. Agradeço aos técnicos e funcionários da universidade, aos laboratórios e secretarias que foram essências nessa trajetória.

Agradeço a cada pessoa que direta ou indiretamente auxiliaram na construção desta pesquisa. E finalmente, mas não menos importante agradeço a toda a população brasileira que contribui com seus impostos para que diversos alunos, assim como eu, possam estudar em uma universidade pública e de qualidade.

*"Nem olhos viram, nem ouvidos ouviram, nem
jamais penetrou em coração humano o que
Deus tem preparado para aqueles que o
amam." 1 Coríntios 2:9*

RESUMO

A técnica de Refusão Superficial a Laser (RSL) tem se configurado como uma ferramenta de crescente interesse nos últimos anos, por sua capacidade de melhorar o desempenho à corrosão das ligas de alumínio, tendo como resultado a formação de camadas fundidas finas com microestruturas refinadas que são praticamente isentas de precipitados intermetálicos e inclusões. As amostras tratadas com laser são muito mais homogêneas quimicamente do que o material base. Esta técnica é versátil e promissora e pode ser utilizado para modificar a região superficial por processos de fusão e solidificação rápida sem afetar a propriedade da amostra base. No presente trabalho utilizou-se a técnica de RSL sem proteção a gás com 2 kW Yb-fibra laser (IPG YLR-2000S) que foi aplicado na liga hipereutética Al-2%Fe a fim de analisar as modificações causadas pelo tratamento, para tanto foram avaliadas a microestrutura resultante, qualidade superficial (rugosidade), dureza e a resistência à corrosão em meio aerado à 25°C em solução de H₂SO₄ 0,1 mol/L. O estudo da corrosão foi analisado por diferentes técnicas tal como o monitoramento do potencial de corrosão, voltametria cíclica e ensaios de polarização potenciodinâmicas (micro e macropolarização), além da técnica de espectroscopia da impedância eletroquímica (EIE). Através da EIE, pôde-se caracterizar o comportamento eletroquímico da camada tratada e estipular os valores do circuito equivalente formado por resistores e capacitores e indutores. Para tanto foram gerados circuitos elétricos equivalentes aos dados apresentados pela EIE utilizando ferramentas matemáticas computacionais, sendo o software Matlab com ferramentas (toolbox) escolhido para realização desta etapa. Os resultados desta pesquisa indicaram que o tratamento superficial a laser efetuado na liga Al-2%Fe conduziu à formação de uma estrutura com microestrutura mais compacta, homogênea e refinada, levando ao aumento de dureza superficial em torno de 60,7% em relação ao material base, redução de rugosidade e taxas de corrosão de aproximadamente 11 vezes menor quando comparada com a liga não tratada, evidenciando assim a eficiência do tratamento RSL para melhorar a qualidade superficial das peças em termos de resistência ao desgaste à corrosão.

Palavras-chaves: Ligas Al-Fe. Refusão superficial a laser. Corrosão. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

ABSTRACT

The technique of remelting superficial laser (RSL) has been set up as a tool of increasing interest in recent years because of its ability to improve the corrosion performance of aluminum alloys, as a result of the formation of thin melting layers, with refined microstructures and practically free of intermetallic precipitates and inclusions. The laser treated samples are much more chemically homogeneous than the base material. This technique is promising versatile and it can be used to modify the surface region by melting and rapid solidification processes without affecting the property of the base material. In this study we used the RSL technique in a media without gas protection and with 2 kW Yb-fiber laser (IPG YLR-2000S), it was applied to the hypereutectic alloy Al-2.0 wt%Fe in order to analyze the changes caused by the treatment, therefore the resultant microstructure was evaluated, as well as, the surface quality (roughness), hardness and corrosion resistance in the aerated media 25°C, solution of H₂SO₄ 0.1 mol/L. The study of corrosion was analyzed by different techniques such as corrosion potential measurement, cyclic voltammetry and potentiodynamic polarization tests (micro and macro polarization) and the technique of electrochemical impedance spectroscopy (EIS). By EIS technique, the characterization of the electrochemical behavior of the treated layer was performed and the values of the equivalent circuit, composed of resistors, capacitors and inductors. Therefore equivalent electrical circuits were generated according to the results presented by EIS using computational mathematical tools and Matlab software (tools toolbox) was used to perform this step. These results showed that the laser surface treatment performed on the alloy Al-2.0 wt%Fe resulted to the formation of a more compact structure, homogeneous and finer microstructure, producing an increase in microhardness at about 60.7% compared to the base material, reducing roughness, and corrosion rates was of approximately 11 lower smaller when compared to the untreated alloy, the laser treated layer has behaved passively in a wide range of potential, the polarization resistance of the treated layer was higher in relation to the untreated sample, by the EIS technique at high frequencies the samples had capacitive behavior, however, at low frequencies the samples had an inductive behavior. The treated layer thus evidence the effectiveness of treatment RSL to improve the surface quality of the samples and wear and corrosion resistance.

Keywords: Al-Fe alloy. Laser surface remelting. Corrosion, Electrochemical impedance spectroscopy.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 - Diagrama de equilíbrio para o sistema Al-Fe ampliado próximo ao ponto eutético.	24
Figura 2.2 - Esquematização do tratamento por refusão a laser sobre a superfície de uma amostra	26
Figura 2.3 - Amostra de Al-Si sendo tratada por RSL	28
Figura 2.4 - O ciclo dos metais.....	31
Figura 2.5 - Classificação do processo de corrosão segundo o tipo de ataque.....	33
Figura 2.6 - Diagrama de Pourbaix para o alumínio	34
Figura 2.7 - Forma de onda de corrente alternada para o potencial aplicado e a corrente resultante.....	39
Figura 2.8 - Vetor em termos de coordenadas real (I') e imaginário (I'').....	41
Figura 2.9 - Arranjo experimental típico para a realização das medidas de impedância em sistemas eletroquímicos.....	42
Figura 2.10 – Diagrama de Nyquist com a descrição da obtenção dos valores de R_s , R_p e C_{dl}	44
Figura 2.11 - Diagrama de Nyquist característico para o alumínio.....	45
Figura 2.12 - Diagrama de Bode para sistema eletroquímico simples	47
Figura 3.1 - Diagrama esquemático do processo de RSL	54
Figura 3.2 - Equipamento laser utilizado no tratamento do material, onde suas principais partes estão destacadas.	55
Figura 3.3 - Microscópio ótico utilizado para análise das amostras tratadas por RSL.....	56
Figura 3.4 - Equipamento de FEG utilizado para microestruturais das amostras.	57
Figura 3.5 - Equipamento utilizado para análise de difração de raios X.....	57
Figura 3.6 - Equipamento utilizado para análise da rugosidade das amostras.	58
Figura 3.7 - Microdurômetro utilizado para determinação de HV das amostras.	59
Figura 3.8 - Desenho esquemático dos pontos obtidos na seção transversal do material para obtenção de HV em função da profundidade do tratamento por RSL.....	59
Figura 3.9 - Desenho esquemático dos pontos obtidos na parte superior do material para obtenção de HV distinguindo a região da trilha e entre trilhas de refusão.	60

Figura 3.10 - Célula eletroquímica utilizada para análise do comportamento à corrosão das amostras.....	61
Figura 3.11 - Equipamento utilizado para os procedimentos de análise de corrosão.....	62
Figura 4.1- Micrografia de microscopia óptica do material tratado a laser indicando a região na trilha de refusão e a região entre as trilhas.....	64
Figura 4.2 - Imagem realizada através FEG-MEV: (a) várias trilhas de refusão, (b) ampliação das trilha e (c) maior ampliação entre as trilha de refusão.	65
Figura 4.3- Micrografia da superfície tratada por RSL indicando as regiões analisadas por EDS: (a) região na trilha de refusão, (b) entre as trilhas de refusão e (c) poro.	67
Figura 4.4 - Micrografia de microscopia ótica da parte transversal material tratado a laser....	68
Figura 4.5 - Micrografia de microscopia óptica da parte transversal material tratado a laser, com ampliação na região tratada por RSL.....	69
Figura 4.6 - Imagem da seção transversal obtida por MEV da liga Al-2,0%Fe tratada por RSL, apresentando ampliação em (a): interface entre poças de fusão geradas pelo tratamento, (b) a interface entre a região tratada e o substrato, (c): o substrato não afetado pelo tratamento, (d): ampliação da região fundida pelo tratamento, (e) ampliação da interface entre a região tratada e o substrato e em (f) ampliação do substrato não afetado pelo tratamento.	70
Figura 4.7 - Mapeamento de elementos químicos na região do substrato. Apresentando em (a) o Al presente nesta região e em (b) o intermetálico Fe.	71
Figura 4.8 - Micrografia do substrato da liga Al-2%Fe sem tratamento indicando as regiões analisadas e os digratogramas de EDS em (a): material base e (b): intermetálico.	72
Figura 4.9 – Difratoograma de raios X em peças de Al-2%Fe tratada por refusão a laser e substrato sem tratamento.	73
Figura 4.10 - Microscopia da liga Al-2%Fe (a) impressão realizada para avaliação da dureza e (b) maior ampliação na região deformada.	74
Figura 4.11 - Microscopia ótica da peça Al-2%Fe da seção transversal apresentando as profundidades selecionadas para análise de dureza.....	75
Figura 4.12 – Gráfico da análise da dureza Vickers (HV 0,1kg 15s), indicando os respectivos valores de HV da região tratada por RSL, bem como os valores de HV para o substrato sem tratamento.	76
Figura 4.13- Análise superficial do material base através de microscopia de força atômica mostrando (a) uma visão bidimensional e (b) uma visão tridimensional.	78
Figura 4.14 - Análise superficial do material tratado por RSL na região sobre a trilha de refusão através de microscopia de força atômica mostrando (a) uma visão bidimensional e (b) uma visão tridimensional.....	79

Figura 4.15 - Análise superficial do material tratado por RSL na região entre as trilhas de refusão através de microscopia de força atômica mostrando em (a) a imagem bidimensional e (b) a imagem tridimensional.....	79
Figura 4.16 - Potencial de corrosão versus eletrodo de calomelano saturado (ECS) para os eletrodos de amostra tratada e do substrato em meio aerado de 0,1 mol/L de H ₂ SO ₄ à 25°C .	81
Figura 4.17 - Polarização linear de ± 10 mV próximo ao E_{corr} para os eletrodos estudados versus ECS em meio aerado de 0,1 mol/L de H ₂ SO ₄ a 25°C.	82
Figura 4.18 - Curvas de polarização versus ECS dos eletrodos da liga Al-2,0%Fe tratada por RSL e não tratada em 0,1 mol/L de H ₂ SO ₄ a 25°C e meio aerado.	83
Figura 4.19 - Voltametria cíclica versus ECS para as amostras tratada a laser e para amostra não tratada com uma ampliação da curva para a amostra tratada em 0,1 mol/L de H ₂ SO ₄ a 25°C e meio aerado.....	85
Figura 4.20 - Diagrama de Nyquist para as amostras da liga Al-2,0%Fe tratada e substrato em 0,1 mol/L de H ₂ SO ₄ a 25°C e em solução aerada.	87
Figura 4.21 – Diagrama de Bode para as amostras tratadas e não tratadas por RSL, onde (■) representa o comportamento da amostra tratada e (◆) o comportamento da amostra sem tratamento (substrato).	89
Figura 4.22 - Circuito elétrico característico utilizado na simulação da curva de $-Z_i$ por Z_r para a liga Al-2,0%Fe em H ₂ SO ₄ 0,1 mol/L.....	90
Figura 4.23 – Diagrama de Nyquist variando os valores de L para a amostra não tratada.	91
Figura 4.24 - Sobreposição dos Diagramas de Nyquist obtidos experimentalmente e por simulação para amostras não tratadas.....	92
Figura 4.25 - Sobreposição dos Diagramas de Nyquist obtidos experimentalmente e por simulação para amostras tratadas. Fonte: A Autora.	92
Figura 4.26 - Voltametria Cíclica, indicando os potenciais selecionados versus ECS, para a amostra tratada, indicando os potenciais analisados.	94
Figura 4.27- Diagramas de Nyquist, , indicando os potenciais selecionados versus ECS, para a amostra tratada realizada em cada um dos potenciais da Figura 4.26.	94
Figura 4.28 - Diagramas de Bode, , indicando os potenciais selecionados versus ECS, para a amostra tratada realizada em cada um dos potenciais da Figura 4.26.	95
Figura 4.29- Voltametria Cíclica, , indicando os potenciais selecionados versus ECS, para a amostra não tratada, indicando os potenciais analisados.....	95
Figura 4.30- Diagramas de Nyquist, , indicando os potenciais selecionados versus ECS, para a amostra não tratada realizada em cada um dos potenciais da Figura 4.29.	96
Figura 4.31- Diagramas de Bode, , indicando os potenciais selecionados versus ECS, para a amostra não tratada realizada em cada um dos potenciais da Figura 4.29.	96

Figura 4.32 – Imagem obtida por microscopia ótica em (a) material sem tratamento a laser antes da análise de EIE, (b) material depois da análise EIE quando aplicado um potencial de +0,125V 98

Figura 4.33- Imagem obtida por FEG da amostra sem tratamento a laser apresentando depois da análise EIE quando aplicado um potencial de +0,125V em (a) região de dissolução do material em (b) uma ampliação da região (a), e em (c) o difratograma pelo EDS..... 98

Figura 4.34- Imagem obtida por FEG da amostra sem tratamento a laser apresentando depois da análise EIE quando aplicado um potencial de +0,125 V/ECS em (a) região da análise de EDS (b) o difratograma do EDS..... 99

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Porcentagem dos principais elementos químicos na crosta terrestre.	22
Tabela 2.2 - Elementos básicos de circuito equivalente de um sistema.	38
Tabela 3.1- Composição química das matérias-primas utilizadas para fabricação da liga Al-2%Fe.....	53
Tabela 3.2 - Parâmetros do laser.	54
Tabela 4.1 - Análise de EDS na superfície tratadas a laser.	67
Tabela 4.2- Análise de EDS do substrato e suas duas regiões: material base e intermetálico.	71
Tabela 4.3 - Análise da dureza Vickers na região transversal na amostra tratada, indicando a dureza na região tratada e substrato sem tratamento (VH 0,1kg 15s).	75
Tabela 4.4 - Análise da dureza Vickers na parte superior da amostra tratada, indicando a dureza na região da trilha e entre as trilhas de refusão (VH 0,1kg 15s).	77
Tabela 4.5 - Parâmetros de rugosidade superficial e suas fórmulas.....	78
Tabela 4.6 - Parâmetros e resultados da análise de rugosidade das amostras analisadas por AFM.	80
Tabela 4.7 - Parâmetros eletroquímicos obtidos para a liga Al-2,0%Fe tratada e não tratada por RSL em 0,1 mol/L H ₂ SO ₄ pelas técnicas de potencial de corrosão, polarização linear e curvas de polarização.....	84
Tabela 4.8 - Parâmetros eletroquímicos obtidos para a liga Al-2,0%Fe tratada e não tratada por RSL em 0,1 mol/L H ₂ SO ₄ pela técnica de EIE.	88
Tabela 4.9 – Tabela comparativa dos dados eletroquímicos para amostra tratada e sem tratamento nos potenciais indicados nas curvas de voltametria cíclica de cada amostra.	97
Tabela 4.10 - Análise de EDS das regiões indicadas na Figura 4.33(b) e Figura 4.34 (a).	100

LISTA DE SÍGLAS E ACRÔNIMOS

AFM	Microscopia de força atômica
AC	Corrente alternada
CC	Corrente contínua
CE	Circuito elétrico equivalente
DRX	Difração de raios X
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
FEG	Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo
HV	Microdureza vickers
LASER	<i>Light amplification by stimulated emission of radiation</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia óptica
RSL	Refusão superficial a laser
UEPG	Universidade Estadual de Ponta Grossa

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	17
1. INTRODUÇÃO	18
1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS	18
1.2 OBJETIVOS	20
1.2.1 Objetivo Geral.....	20
1.2.2 Objetivos Específicos.....	20
CAPÍTULO 2	21
2. REVISÃO DA LITERATURA	22
2.1 ALUMÍNIO	22
2.1.1 Refusão Superficial a Laser	23
2.2 LASER.....	25
2.2.1 Refusão Superficial a Laser	26
2.3 CORROSÃO.....	30
2.3.1 Aspectos Gerais	30
2.3.2 Corrosão em Ligas de Alumínio	33
2.4 TÉCNICAS PARA AVALIAÇÃO DA CORROSÃO	35
2.4.1 Espectroscopia de Impedância eletroquímica	36
2.4.1.1 Apresentação e Interpretação das Medidas de EIE	38
2.4.1.1.1 Diagrama de Nyquist	43
2.4.1.1.2 Diagrama de Bode	47
2.4.1.1.3 Circuitos Elétricos Equivalentes	48
2.4.2 Voltametria Cíclica	49
2.4.3 Potencial de Corrosão	50
2.4.4 Polarização Linear e Curvas de Polarização	50
CAPÍTULO 3	52
3. MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.1 PREPARAÇÃO DO MATERIAL.....	53
3.2 METODOLOGIA DO TRATAMENTO LASER	53
3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL	55
3.3.1 Microscopia Óptica	55

3.3.2 Microscópio Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão de Campo (FEG) acoplado ao Mapeamento por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	56
3.3.3 Difração de Raios X	57
3.3.4 Microscopia de Força Atômica	58
3.3.5 Dureza Vickers.....	58
3.4 ENSAIOS DE CORROSÃO	60
3.4.1 Circuito Elétrico Equivalente aos Dados de EIE	62
CAPÍTULO 4	63
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	64
4.1 CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL DAS AMOSTRAS TRATADAS POR LASER.....	64
4.2 CARACTERIZAÇÃO DA CAMADA REFUNDIDA NA SECÇÃO TRANSVERSAL	68
4.3 ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X	72
4.4 ESTUDO DA DUREZA VICKERS.....	73
4.5 ANÁLISE DA RUGOSIDADE PELA TÉCNICA DE MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA	77
4.6 ESTUDO DE COMPORTAMENTO DA CORROSÃO DAS AMOSTRAS.....	80
4.6.1 Potencial de Corrosão	81
4.6.2 Polarização Linear e Análise da Resistência de Polarização (R_p)	82
4.6.3 Curvas de Polarização e Determinação das Constantes de Tafel.....	83
4.6.4 Voltametria Cíclica	85
4.6.5 Caracterização por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	86
4.6.5.1 Diagrama de Nyquist.....	86
4.6.5.2 Diagrama de Bode	88
4.6.5.3 Modelagem do Circuito Elétrico Equivalente	90
4.6.5.4 Análise do comportamento eletroquímico em função de pontos da curva de voltametria cíclica.....	93
4.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	100
CAPÍTULO 5	103
5. CONCLUSÕES.....	104
CAPÍTULO 6	105
6. REFERÊNCIAS	106

APÊNDICES	105
APÊNDICE A	117
A - INTERPRETAÇÃO MATEMÁTICA DA IMPEDÂNCIA	118
A.1 - REPRESENTAÇÃO VETORIAL DOS ELEMENTOS EM SÉRIE	120
A.2 - REPRESENTAÇÃO VETORIAL DOS ELEMENTOS EM PARALELO ...	122
A.3 - REPRESENTAÇÃO POR VETOR NO PLANO COMPLEXO.....	123
A.4 - ESPECTROS DE IMPEDÂNCIA	125
APÊNDICE B.....	129
B – CONSTRUÇÃO DE CIRCUITOS ATRAVÉS DO SOFTWARE MATLAB	129
APÊNDICE C	134
C - EQUAÇÃO DO CIRCUITO PROPOSTO PARA AS LIGAS DE Al-2%Fe.....	135

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

CONSIDERAÇÕES INICIAS

OBJETIVOS

1. INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A busca por materiais e métodos para auxiliar nas tarefas cotidianas da sociedade teve origem desde as antigas civilizações. No entanto, há milhares de anos, muitas das técnicas e dos materiais que hoje são comuns sequer eram imaginados. Com o passar dos anos, os avanços tecnológicos e o desenvolvimento industrial vários estudos puderam ser realizados para melhorar e facilitar a qualidade da vida humana.

No início da era cristã o homem conhecia apenas sete metais: cobre, ouro, prata, chumbo, estanho, ferro e mercúrio. O alumínio por sua vez, embora sendo um dos elementos mais abundantes da crosta terrestre, só foi descoberto por volta do ano de 1809, sendo ele atualmente um dos metais mais utilizados no setor industrial (ABAL, 2007; PADILHA, 1997).

O alumínio e suas ligas são usados extensivamente na indústria, especialmente na indústria aeroespacial e automobilística, devido a seu baixo peso específico, boa condutividade elétrica e térmica, resistência à corrosão, entre outros (AL-RUBAIE, BARROSO, GODEFROID 2008; NA, PYUN, 2008). Apesar destas qualidades, as ligas de alumínio carecem de alta resistência mecânica e de algumas características superficiais, tal como resistência satisfatória ao desgaste, motivos esses que muitas vezes limitam sua aplicabilidade, pois muitas das ligas de alumínio podem ser suscetíveis à corrosão localizada e à esfoliação.

Nesse sentido a indústria do alumínio tem desenvolvido materiais, com maior tolerância a falhas, de modo a satisfazer as mais altas exigências do mercado. Grandes esforços são realizados para produzir camadas superficiais que são livres de precipitados intermetálicos a fim de eliminar, ou pelo menos reduzir, os seus efeitos nocivos.

Diante disso, novas técnicas emergiram para melhorar as propriedades de ligas de alumínio, um exemplo desse fato é a técnica por refusão superficial a laser (RSL). Esta técnica tem sido estudada extensivamente por vários pesquisadores, especialmente focando a melhoria da microdureza superficial e a resistência ao desgaste do material, pois se trata de uma ferramenta útil para melhorar a resistência à corrosão de ligas de alumínio como resultado da formação de camadas refundidas e finas, com microestruturas refinadas que são praticamente isentas de precipitados intermetálicos e inclusões (ORZA,1998; KOVALENKO, DAUW, 1998 ; MAILLET,1987; GRUM, 2007).

A presente investigação analisou as modificações produzidas pela RSL na liga Al-2% Fe, sendo que a microestrutura obtida foi analisada através de Microscopia Ótica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão de Campo (FEG) acoplado ao Mapeamento por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). As fases estáveis e metaestáveis formadas foram identificadas através da técnica de difração de raios X (DRX). Além disso, comparou-se a qualidade superficial das amostras tratadas por (RSL) e sem tratamento através de medições de microdureza Vickers (HV) e Microscopia de Força Atômica (AFM) a fim de estudar a topografia das amostras em escala nanométrica.

Esta pesquisa investigou também a efetividade do tratamento por RSL quanto à resistência à corrosão das amostras em meio aerado de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,1 mol/L em temperatura ambiente (25°C). Para tanto se utilizou técnicas de polarização linear, curvas de polarização, obtendo-se dados de referentes à corrente e taxa de corrosão. Pela técnica de voltametria cíclica pôde-se estudar o comportamento do crescimento de filme nas amostras. Analisaram-se também as características eletroquímicas das amostras tratadas e não tratadas através da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), indicando em determinados pontos do voltamograma seus respectivos comportamentos eletroquímicos. O circuito elétrico equivalente (CE) do sistema obtido pela técnica EIE, em situação de equilíbrio, foi simulado com a ferramenta Simulink do software Matlab.

Todos os tópicos relacionados a este estudo são apresentados nos capítulos a seguir, onde os mesmos foram subdivididos de modo a descrever as etapas realizadas. Em continuação ainda neste Capítulo 1 são apresentados os objetivos desta pesquisa. Em seguida o Capítulo 2 traz uma revisão bibliográfica sobre o tema abordado, bem como sobre as técnicas utilizadas nesta investigação. O Capítulo 3 apresenta a etapa experimental, detalhando os métodos realizados. O Capítulo 4 discute os resultados obtidos, e por fim, o Capítulo 5 indica as conclusões inerentes à pesquisa realizada. No Capítulo 6 são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas como suporte teórico para a presente dissertação, e na Seção de Apêndices podem ser visualizadas algumas informações complementares a este estudo.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 OBJETIVO GERAL

- Avaliar o efeito da técnica de RSL na microestrutura, composição e comportamento eletroquímico em amostras da liga hipereutética Al-2%Fe

1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Tendo como meta o objetivo geral, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Caracterizar amostras da liga hipereutética Al-2%Fe quando submetidas a técnica de RSL.
- Investigar o comportamento corrosivo e eletroquímico das amostras
- Comparar a microestrutura resultante das amostras tratadas com amostras da mesma liga sem tratamento.
- Determinar a taxa de corrosão das amostras e não tratadas em meio aerado de H₂SO₄ em temperatura ambiente e compara-las.
- Identificar um possível circuito elétrico equivalente do sistema obtido através da técnica EIE.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

LIGAS DE ALUMÍNIO

CORROSÃO

TÉCNICAS UTILIZADAS PARA ANÁLISE DA
CORROSÃO

2. REVISÃO DA LITERATURA

Neste item será apresentada uma revisão de literatura a respeito das ligas de alumínio, do tratamento superficial a laser das mesmas, bem como serão levantados aspectos referentes à corrosão deste material. Em seguida serão abordadas as técnicas utilizadas na presente investigação para análise de corrosão do material em estudo. Esta revisão da literatura será utilizada como aporte teórico para a discussão dos resultados e conclusões.

2.1 ALUMÍNIO

O alumínio é o metal mais abundante e o terceiro elemento mais encontrado em peso da crosta terrestre, (depois do oxigênio e do silício), como apresentado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1- Porcentagem dos principais elementos químicos na crosta terrestre.

Elemento	% em peso
Oxigênio	45,2
Silício	27,2
Alumínio	8,0
Ferro	5,8
Cálcio	5,06
Magnésio	2,77
Sódio	2,32
Potássio	1,68
Titânio	0,86
Hidrogênio	0,14
Magnésio	0,10
Fósforo	0,10
Total	99,23

Fonte: POLMEAR, 2005.

Esse material foi descoberto por Sir Humphrey Davy em 1809, e foi isolado pela primeira vez em 1825 por H. C. Oersted, porém foi apenas no ano de 1886 que simultaneamente, mas trabalhando individualmente, os dois cientistas Charles Martin Hall/EUA e Paul Louis Héroult/França desenvolveram um método economicamente viável

para o isolamento deste metal. Ele é obtido a partir da bauxita, a qual passa por processos de mineração, refinação para a obtenção da alumina e então redução desta em alumínio metálico (ABAL, 2007; POLMEAR, 2005; LEE, 2009).

O alumínio é um metal leve que apresenta uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), sua densidade é de $2,73\text{g/cm}^3$, o que é baixo se comparado a outros materiais metálicos, tem a segunda maior condutividade elétrica dos metais não preciosos, superado apenas pelo cobre, além de apresentar boa resistência à corrosão atmosférica, corrosão em meio aquoso, em meios de solventes e óleos, entre outros. Estas características aliadas à abundância do seu minério principal vêm tornando-o um dos metais economicamente mais importante no meio comercial (CHIAVERINI, 2003; RUSSEL, LEE, 2005).

2.1.1 Refusão Superficial a Laser

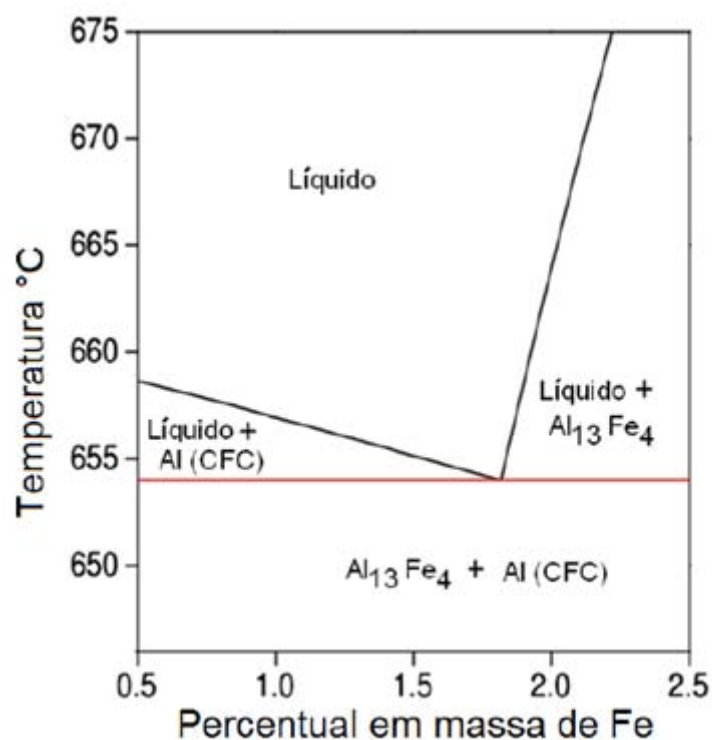
As ligas de alumínio são desenvolvidas visando à melhoria da resistência desse material, sem prejudicar suas principais propriedades. O metal alumínio é relativamente dúctil e mecanicamente pouco resistente quando puro, mas torna-se consideravelmente mais resistente quando forma ligas com outros metais (LEE, 2009). As propriedades das ligas de alumínio dependem dos elementos de liga adicionados na microestrutura durante a solidificação, tratamento térmico e/ou processos de conformação para o caso de ligas trabalháveis (TOTTEN; MACKENZIE, 2003).

Nas ligas de Al-Fe, o ferro é considerado como uma impureza, tendo solubilidade baixa, variando entre 0,03 e 0,05% em peso, na temperatura eutética (MONDOLFO, 1976). A forma com que o ferro está presente no material, seja ele em solução sólida ou formando fases estáveis ou metaestáveis, modificará a microestrutura e consequentemente as propriedades da liga (LAKNER, 1990). A resistência mecânica, tenacidade, resistência à corrosão e ao desgaste são algumas das características que são influenciadas pelo tipo, tamanho e distribuição dos intermetálicos formados, sejam eles primários ou secundários (WANG, MAKHLOUF, APELIAN 1995; ALLEN, et al. 1998; GOULART, 2010, TELEGINSKI, 2012).

Griger e colaboradores (1990) relatam que o teor de Fe em solução sólida cresce com o aumento da taxa de resfriamento e o aumento do conteúdo de ferro nas ligas de alumínio, porém ele não excede consideravelmente a solubilidade em equilíbrio. Ou seja, o Fe, em sua grande maioria, pode ser encontrado nas fases intermetálicas.

O sistema Al-Fe é muito importante no âmbito comercial, pois esses elementos fazem parte de muitas ligas comerciais, o que significa que pode haver a formação de sistemas de maior complexidade das fases estáveis e metaestáveis desse diagrama (SUNDMAN et al., 2009). A Figura 2.1 a seguir apresenta o diagrama de equilíbrio para o sistema Al-Fe ampliado próximo ao ponto eutético.

Figura 2.1 - Diagrama de equilíbrio para o sistema Al-Fe ampliado próximo ao ponto eutético.



Fonte: CALPHAD, 2012.

Quando a solidificação acontece fora do equilíbrio, pode ocorrer uma ampla faixa de fases Al-Fe termodinamicamente metaestáveis. Consequentemente, em peças fundidas/lingotadas de ligas Al-Fe a combinação de taxa de resfriamento e composição química pode levar à obtenção de regiões com diferentes arranjos microestruturais, constituídas por fases de equilíbrio e intermetálicos metaestáveis (KEONG et al. 1979; AHRAVCI, MIHRIBAN, 1998).

Quando o alumínio se resfria e se solidifica alguns dos constituintes da liga podem ser retidos em solução sólida e, como consequência, a estrutura do metal se torna mais rígida. Os átomos podem ser arranjados em uma rede cristalina regular, formando estruturas ou células de tamanhos diferentes daqueles do elemento principal da liga. Cada elemento tem sua

função na liga, a qual se altera de acordo com a quantidade e com a interação com outros elementos. Dentre estas funções destaca-se o aumento da resistência mecânica e a resistência à corrosão (HASENCLEVER, 2004; AMBAT et al. 2006; RODRIGUES, 2012).

Para ligas hipereutéticas contendo até 9% em peso de Fe, Gremaud e colaboradores (1990) relataram que o aumento na taxa de resfriamento suprime primeiramente a formação da fase estável Al_3Fe (40,7% Fe, densidade $3,896\text{g/cm}^3$), que é substituída pela Al_6Fe (25,6% Fe, densidade $3,45\text{g/cm}^3$). Esse fato torna as ligas hipereutéticas de Al-Fe importantes para sua utilização, uma vez que a conformação de ligas de Al-Fe é prejudicada quando temos partículas grosseiras de Al_3Fe , pois elas tendem a trincar, produzindo fissuras e reduzindo a formabilidade, enquanto que isso não ocorre em presença de Al_6Fe finamente dispersa (MONDOLFO, 1976; GREMAUD, CARRARD, KURZ, 1990).

2.2 LASER

LASER é uma palavra formada pelas iniciais do termo inglês *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*, que significa Amplificação da Luz por Emissão Estimulada de Radiação. A técnica para produzir o laser, consiste em aplicar um pequeno sinal de luz que passa por um processo de amplificação para produzir um grande sinal de saída de luz, porém ao contrário das fontes de luz comum que emitem ondas de diversos comprimentos, a luz emitida pelos lasers é uma forma de onda eletromagnética com frequência bem definida (MAILLET, 1987; YANG et al., 1994; ORZA, 1998).

Esse fenômeno foi proposto pela primeira vez por Albert Einstein no ano de 1917, porém apenas em 1968 que os lasers começaram a ser projetados para aplicações industriais. Já a utilização desta ferramenta para tratamentos superficiais tais como tratamento térmico, recobrimento, formação de ligas na camada superficial, refusão superficial e deposição de filmes finos foram explorados recentemente, a partir da década de 80 (MAILLET, 1987; DAHOTRE, 1998).

Atualmente, os lasers são aplicados em diversas áreas como medicina, comunicação e indústria, sendo possível a utilização em processos que envolvem corte, soldagem, tratamento de superfície, perfuração e gravações. Quanto à aplicabilidade dos lasers pode-se destacar o processamento de diversos materiais como metal, plástico, borracha, madeira, papel, tecido, cerâmica, materiais semicondutores e cristais (ORZA, 1998).

O tratamento de superfície de metais por laser tem sido aplicado em aços, ferro fundido, alumínio, magnésio, titânio e em muitas outras ligas metálicas. As características

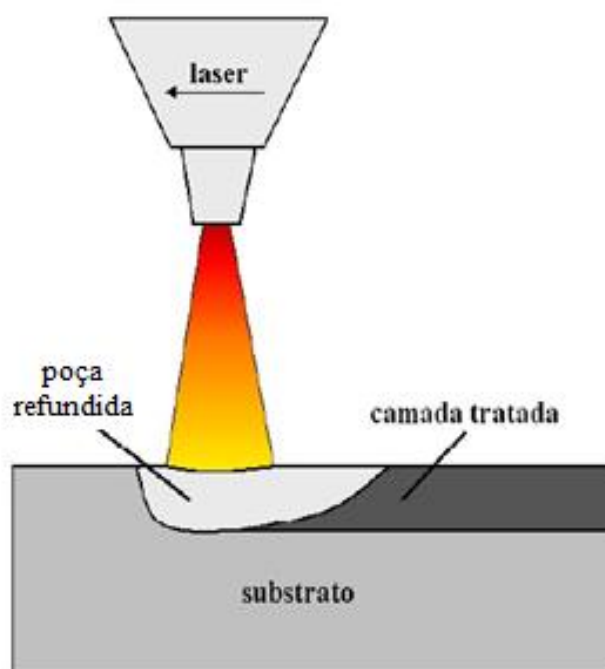
superficiais destes materiais, como tamanho de grão, defeitos, variações na composição e tensões residuais, determinam suas propriedades de corrosão, fadiga e desgaste. A otimização destas propriedades em todo o volume de um produto é difícil de ser obtida e eleva seu custo, logo os tratamentos superficiais por laser se caracterizam como uma técnica eficiente para melhoria das propriedades superficiais (AKGUN, URGUN E ÇAKIR, 1995; BASS, 1983; ALLAN, 1979).

2.2.1 Refusão Superficial a Laser

A refusão superficial a laser (RSL) ou também chamada de endurecimento superficial a laser é uma técnica utilizada para modificação localizada das propriedades mecânicas ou químicas, sem haver a necessidade de reprocessamento do material como um todo, o que permite manter as características geométricas originais da amostra ou peça submetida ao tratamento (GARCIA, 2007; GRUM, 2007; BERTELLI, 2009).

O processo de RSL é caracterizado por um feixe de energia concentrada, o qual é utilizado para modificar superficialmente o material. Esse feixe aquece a superfície do material a uma temperatura superior à temperatura de fusão, e abaixo da temperatura de ebulição do mesmo, originando uma poça fundida nessa região, seguido de uma taxa de resfriamento muito rápido, como demonstrado a Figura 2.2 (PINTO, 2003; LAROSA, 2010).

Figura 2.2 - Esquematização do tratamento por refusão a laser sobre a superfície de uma amostra



Fonte: Adaptado de LAROSA, 2010.

O resfriamento rápido ocorre na superfície após a aplicação do laser, porque em uma pequena área de aplicação do laser é produzido um fluxo de calor muito intenso que flui a uma taxa bastante elevada através de condução para o interior mais frio do material, que constitui um dissipador de calor eficiente. O processo é extremamente rápido ocorrendo a taxas de resfriamento da ordem de 10^4 K/s. (VON ALLMEN, 1987; CRAFER, OAKLEY, 1993; TELEGINSKI, 2012).

A camada fundida pode atingir diferentes profundidades durante a solidificação, devido às características de transferência de calor do substrato e do ambiente que o circunda. A taxa de resfriamento está diretamente relacionada à taxa de dissipação do calor absorvido. No caso da RSL, o calor absorvido é dado em função da densidade de potência, da velocidade de varredura do laser e da capacidade de absorção do substrato ou da superfície tratada. O fato de o substrato ter dimensões muito maiores do que a poça fundida faz com que o calor proveniente dessa região seja escoado por condução através do próprio substrato (PHANIKUMAR et al., 2004; LAROSA, 2010; PARIONA M. M., et al, 2012 I).

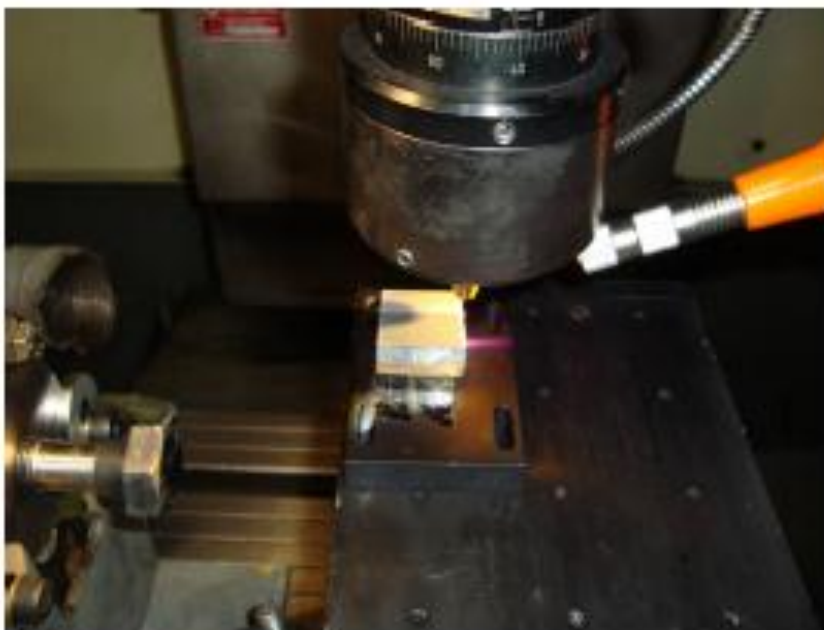
A velocidade de solidificação parte de zero no fundo da poça de material fundido e aumenta de forma extremamente rápida até um valor que se aproxima, na superfície, da velocidade do feixe incidente no material que está sendo tratado (PINTO, 2003; OLAINICK, RUGE, 1996; PAN et al., 1998; BURAKOWSKI, WIERZCHON, 1999; PARIONA M. M., et al, 2012 II).

Os tratamentos de superfície por laser apresentam algumas vantagens quando comparados a outros tratamentos superficiais. A alta densidade de potência do raio laser aquece a superfície do material muito mais rapidamente que uma fonte de calor convencional. Estes tratamentos são rápidos, sendo que os mesmos não requerem vácuo, oferecem desprezível distorção térmica do componente em tratamento e as áreas quase inacessíveis do componente podem ser tratadas pelo direcionamento do laser através de espelhos ou fibras (SOARES, PEREZ-AMOR, 1987; SANDVEN, 1992).

O processo a laser é quimicamente limpo, sem ruído e sem necessidade de tocar a peça, reduzindo os problemas de contaminação. É facilmente automatizado e possibilita a utilização do material de revestimento somente na região de interesse, evitando desperdício de materiais caros. Oferece uma vantagem única para os tratamentos de superfície que é a precisão, sendo possível tratar pequenas áreas superficiais sem afetar o restante do material. Entretanto, essa técnica apresenta algumas desvantagens, as quais incluem a necessidade de utilização de sistemas de lentes que podem ser bastante complexos, com altos custos de aquisição dos equipamentos (RAMOUS, 1996; WOLLENWEBER, 1996; STEEN, 2003;

SILVA, 2011). Através da Figura 2.3 é possível visualizar o processo de tratamento superficial a laser em uma liga de Al-Si.

Figura 2.3 - Amostra de Al-Si sendo tratada por RSL



Fonte: SILVA, 2011.

Atualmente vários pesquisadores da área vêm trabalhando com materiais tratados a laser, recentemente Saklakoglua et al. (2014) investigaram as modificações estruturais de liga de Al T6-6061 tratadas por refusão a laser e concluíram que a nova orientação cristalográfica obtida pela RSL reduz o potencial inicial de crescimento de pites na corrosão, detectaram também a presença de uma camada extremamente passiva que se formou após o tratamento.

Por outro lado, uma liga de alumínio A356 foi tratada superficialmente a laser inserindo nesse processo Ni-Ti-C, por D'Amato, Betts, Buhagiar, J. (2014), onde se estudou o comportamento corrosivo das amostras em uma solução de NaCl 0,1 mol/L em solução desarejada em uma temperatura de 25°C, neste caso uma microestrutura composto de intermetálicos de alumínio-níquel em uma matriz de silício de alumínio foi produzida, resultando em um intermetálico Al-Si-Ti adicional e partículas TiC. Testes de corrosão foram realizados para determinar os efeitos causados frente à resistência à corrosão devido ao processo realizado no material. O teste mostrou que as superfícies tratadas reduziram a resistência à corrosão em comparação com o material não tratado. A presença dos compostos intermetálicos enfraqueceu a camada de óxido protetora e resultou na corrosão interdendrítica.

Nesse sentido as superfícies com menor teor de níquel provaram resistir melhor à corrosão generalizada.

Pariona et al. (2012) estudaram os efeitos na superfície processada pela técnica RSL, onde levantou-se dados de forma quantitativa e qualitativa da morfologia do sistema de liga Al-1,5%Fe, nesse sentido foram realizadas análises em ambas as amostras tratadas com laser e não tratadas-lixadas, revelando diferenças significativas. Mediante a análise por difração de raios X de baixo ângulo, revelou-se a presença de alumina, metais simples e fases intermetálicas, sendo todas as fases de característica metaestável, o que melhorou consideravelmente a microdureza da superfície tratada a laser. A morfologia processada por RSL melhorou a microestrutura da liga Al-Fe reduzindo a sua rugosidade e aumentando a dureza. Estas características melhoraram devido à presença de estruturas lamelares na superfície tratada por laser, isto foi confirmado pela técnica MFA.

Teleginski (2012) realizou-se um trabalho onde a liga Al-1,5%Fe foi submetida ao tratamento de refusão superficial a laser, a autora realizou um amplo levantamento experimental quanto à microestrutura, composição das fases resultantes, característica da morfologia, microdureza e resistência à corrosão da camada tratada a laser e os resultados foram comparados com a amostra não tratada, sendo verificado que o tratamento proporcionou modificações da composição química e morfologia do material tratado, onde a zona tratada apresentou propriedades melhores que o resto da matriz, como por exemplo resistência mecânica, plasticidade, fadiga e corrosão sob tensão. Nesse sentido verificou-se a presença de óxido de alumina que causou a formação de uma estrutura de camadas lamelares com microestrutura mais compacta, homogênea e refinada, assim como forte ligação com o substrato. Além disso, as amostras em estudos apresentaram maior dureza, rugosidade mais uniforme na superfície tratada em relação a amostra não tratada.

Fribourg et al. (2011) buscaram compreender melhor os efeitos do tratamento a laser em microestruturas precipitadas em uma liga de alumínio. Através do mapeamento da microestrutura e modelagem matemáticas para os campos térmicos apontaram como efeito do tratamento a dissolução e modificações no tamanho dos precipitados em uma faixa de 500 µm abaixo da superfície, ou seja, na área afetada pelo tratamento.

Larosa (2010) fez um estudo em aço inoxidável austenítico ASTM F 138, empregado na fabricação de implantes ortopédicos temporários e permanentes, onde o material foi submetido a tratamento de superfície por laser, com o intuito de analisar as modificações microestruturais resultantes deste tratamento e seus efeitos na resistência à corrosão e ao desgaste microabrasivo. Após o tratamento por laser, o aço apresentou uma microestrutura

refinada constituída por dendritas de austenita, com um aumento de aproximadamente 23% na dureza e com melhoria frente à corrosão e ao desgaste.

No trabalho realizado por Silva (2011) sobre estudos dos mecanismos envolvidos em processos de endurecimento superficial a laser em ligas a base de alumínio, após tratamentos superficiais da liga Al-Si, a alta taxa de resfriamento resultante causou mudança na microestrutura resultando no refinamento das partículas de silício eutético primário presente na liga e, como consequência, o material apresentou aumento de dureza.

Perreira (2006) analisou o tratamento RSL em aços AISI H13 e AISI 420, e concluiu que a microestrutura resultante do tratamento de refusão a laser é formada de martensita e austenita residual. A estrutura refinada e a presença de martensita resultaram no aumento da dureza, apesar do grande volume de austenita residual. A dissolução de carbonetos e incorporação dos elementos de liga na matriz, como por exemplo, o cromo promoveu uma melhoria no comportamento da corrosão.

Pinto et al. (2003) submeteram amostras de liga Al-Cu ao tratamento de refusão superficial a laser, com o objetivo de analisar as possíveis variações na dureza e na microestrutura deste material. A análise das amostras revelou a existência de três regiões diferentes com microestruturas refinadas e um aumento de dureza de três vezes em relação à dureza do substrato.

Souza (2001) também realizou uma investigação tendo como foco de pesquisa a refusão superficial a laser, utilizando como material de estudo uma liga de AlNi, onde o autor detectou aumento de dureza em cerca 6,4 vezes para as amostras tratadas em relação as amostras não tratadas.

2.3 CORROSÃO

2.3.1 Aspectos Gerais

Vários estudos têm sido realizados visando à caracterização e o controle da corrosão, como exemplo destes estudos pode-se citar as obras de Gemelli (2001); Dutra (1999); Gentil (1994) e Ramanathan (1987), que tratam a corrosão como uma reação irreversível em que ocorrem reações de oxidação e de redução entre o metal e um agente oxidante, por meio de ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliada ou não a esforços mecânicos. Quando ocorre a reação entre o metal com os elementos do seu meio eletrolítico, o metal passa a um estado não metálico, perdendo suas principais propriedades tal como resistência

mecânica, elasticidade, ductilidade, de modo que a durabilidade e o desempenho dos materiais deixam de satisfazer os fins a que se destinam (GEMELLI, 2001; DUTRA, 1999; GENTIL, 1994; RAMANATHAN, 1987).

Geralmente, nos processos de corrosão os metais reagem com os elementos não metálicos presentes no meio, particularmente o oxigênio e o enxofre, produzindo compostos semelhantes aos encontrados na natureza, dos quais foram extraídos, na forma de minérios (que é termodinamicamente mais estável). A transformação do minério para um metal é realizada por processos que envolvem a introdução de energia, esta energia é armazenada no material e é liberada no processo de corrosão conforme apresentado na Figura 2.4. Por este motivo, a corrosão pode ser entendida como o processo inverso ao processo metalúrgico que tem como objetivo a extração do metal a partir de minérios ou de outros compostos. Já a corrosão tende a oxidar o metal, ou seja, quando o material é corroído, ele tende a retornar a sua condição de estabilidade (DUTRA, 1999; GENTIL, 1994; RAMANATHAN, 1987).

Figura 2.4 - O ciclo dos metais



Fonte: RAMANATHAN, 1987.

As reações de corrosão envolvem basicamente ânodos e cátodos (também conhecidos como eletrodos) e os eletrólitos (condutores iônicos). Durante o processo de corrosão estão envolvidos essencialmente dois tipos de reações: a reação anódica e a catódica. A reação anódica é uma reação de oxidação, na qual são liberados elétrons, os quais se deslocam para outros pontos do metal, esta reação tem como consequência a dissolução do metal, ou seja, a corrosão, já a reação catódica é uma reação de redução, que conduz à redução de espécies presentes no meio (DUTRA, 1999; RAMANATHAN, 1987).

Segundo Gemelli (2001) a classificação geral da corrosão pode ser dada como química ou eletroquímica. No primeiro caso, a transferência de elétrons pode ocorrer diretamente entre as duas espécies químicas envolvidas. O doador e o receptor de elétrons situam-se no mesmo ponto da superfície do metal. São exemplos deste tipo de corrosão:

- Corrosão por um gás na ausência de camada protetora;
- Corrosão em soluções não aquosas;
- Corrosão de materiais não metálicos;

Já na corrosão eletroquímica os elétrons são transferidos indiretamente, difundindo-se através da superfície do sólido (metal ou filme) até um ponto onde são recebidos pelo elemento do meio (oxidante). Esse processo faz com que haja a geração de corrente elétrica na interface sólido/meio corrosivo, onde a região que ocorre oxidação é chamada de ânodo e aquela em que os elétrons são consumidos denomina-se cátodo. Pode se afirmar que a maioria das reações de corrosão ocorre por um processo eletroquímico, são exemplos disso:

- Corrosão por solução aquosa;
- Corrosão por um gás em presença de uma camada de corrosão (filme);
- Corrosão no solo (em presença de umidade), (GEMELLI, 2001).

A corrosão ainda pode ser classificada em corrosão que é influenciada por outros processos como a presença de estresse ou erosão, e as que não são. Uma visão mais focada definirá a corrosão como uniforme ou localizada, aquosa ou gasosa, líquida ou seca, entre outros. Porém existe também a classificação por formas (ou tipos) de corrosão (ZIMER, 2009).

Além disso, alguns autores como Gentil (1994) e Zimer (2009) trazem que a corrosão pode ser também classificada em subclasses, envolvendo cinco formas:

- Morfologia (tamanho e forma);
- Causas ou mecanismos (galvânica entre metais distintos ou relacionada a diferença microestruturais - intergranular, eletrolítica – por correntes de fuga, por aeração diferencial, seletiva, em contorno de solda, por empolamento ou fragilização pelo hidrogênio, etc.);
- Fatores mecânicos (tensão, atrito, fadiga, erosão);
- Meio corrosivo (corrosão microbiológica, atmosférica, pela água do mar, entre outros) e;
- Localização do ataque (puntiforme, intergranular, entre outros) (GENTIL, 1994; ZIMER, 2009).

Uma classificação quanto ao tamanho e forma do ataque em alguns materiais metálicos é apresentada na Figura 2.5.

Figura 2.5 - Classificação do processo de corrosão segundo o tipo de ataque



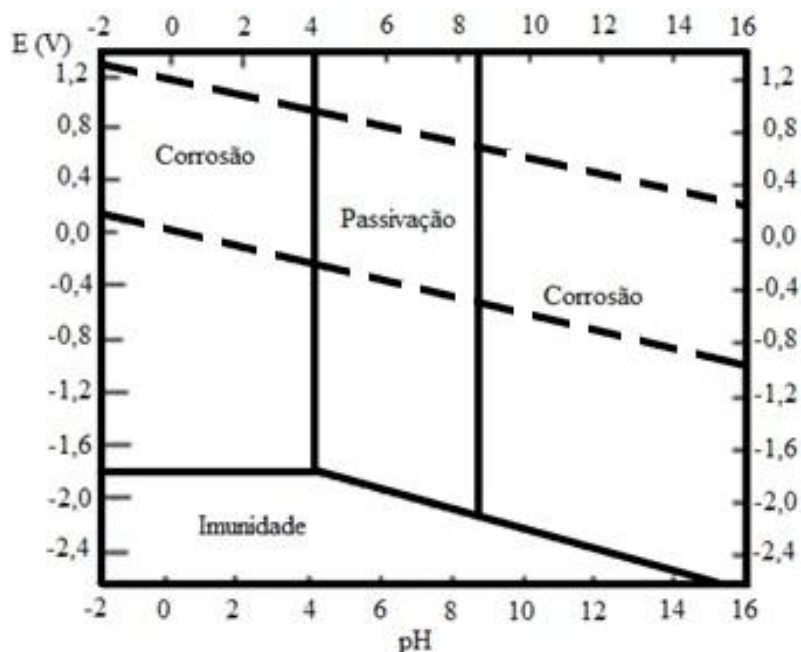
Fonte: GENTIL, 1994.

2.3.2 Corrosão em Ligas de Alumínio

O alumínio (Al) e suas ligas apresentam características de resistência ao processo de corrosão, pois estes materiais tendem a formar uma camada de óxido passivante (usualmente na forma de óxido Al_2O_3) que é produzida naturalmente na superfície do metal e tende a reduzir a taxa de corrosão. A espessura dessa camada pode variar de acordo com as condições de temperatura, ambiente e elementos de liga. Porém dependendo do meio, esta camada de óxido é vulnerável à ação externa que pode provocar danos localizados, resultando na dissolução acelerada do material (DAVIS, 1999; SHIMIZU, THOMPSON, WOOD, 1991; POURBAIX, MURPHY, 1966; UHLIG, 1967).

A condição de estabilidade termodinâmica do metal alumínio em soluções aquosas pode ser expressa pelo Diagrama Pourbaix apresentados na Figura 2.6. O diagrama mostra as condições teóricas de corrosão, imunidade e de passivação do alumínio na presença da água. O limite da faixa de estabilidade varia com a temperatura, composição do filme presente e com a presença de substâncias que podem formar sais solúveis ou insolúveis com o Al (POURBAIX, MURPHY, 1966).

Figura 2.6 - Diagrama de Pourbaix para o alumínio



Fonte: POURBAIX, MURPHY, 1966.

Em soluções ácidas, tem-se a dissolução do metal (Equação 1). Em soluções alcalinas ocorre a formação do íon aluminato, Equações 2 e 3 (HURLEN, 1984).



No diagrama de Pourbaix apresentado na Figura 2.6, duas linhas verticais separam o domínio de passivação da corrosão em meio ácido e em meio básico. Estes equilíbrios são independentes do potencial, representado equilíbrios químicos, mostrando desta forma, que em solução aquosa o Al pode corroer tanto quimicamente como eletroquimicamente (FERRARI, 2011).

A corrosão, em especial em ligas de alumínio, tem sido objeto de estudo de muitos pesquisadores, e várias tem sido as abordagens estudadas para combater os danos causados pela corrosão nessas ligas.

Busquim (2008) estudou a corrosão em ligas de alumínio focando em corrosão intergranular e por pite, o autor relatou que estas são as duas formas mais comuns de corrosão

localizada em ligas de alumínio. Regiões onde ocorre corrosão intergranular e pites são locais preferenciais para a nucleação de trincas, que podem resultar em falhas catastróficas por corrosão sob tensão, ou fadiga. A corrosão intergranular acontece nas ligas de alumínio devido à precipitação de partículas intermetálicas nos contornos de grãos, os quais são mais nobres do que a matriz. Já a corrosão por pites é a dissolução localizada e acelerada do metal que ocorre como resultado da quebra do filme passivo protetor na superfície do metal. É uma forma extrema de ataque localizado que pode resultar em furos no metal, além de ser o tipo de corrosão mais destrutiva e perigosa.

Chong (2004) e Conde (2000) estudaram o comportamento em corrosão por pites dos aços austeníticos 304L e 304, respectivamente. Em ambos os estudos foi observado uma melhoria quanto à corrosão nos materiais após os tratamentos por laser.

Teleginski (2012) fez um estudo sobre corrosão em ligas Al-Fe 1,5% tratadas por refusão a laser aplicando a técnica da voltametria cíclica em amostras tratadas e não tratadas, os quais indicaram a presença da zona passiva quando comparadas à amostras não tratadas, além disso, como resultado deste estudo, a liga tratada promoveu um aumento da resistência à corrosão deste material em torno de 14 vezes em relação a amostra não tratada, o meio eletrolítico considerado foi o ácido sulfúrico 0,1 mol/L em meio aerado. Por outro lado a autora verificou que as taxas de corrosão aumentam com a temperatura, mas para o material tratado esse aumento foi menos significativo do que para o substrato não tratado. Destacou também a existência de baixas taxas de corrosão para o material tratado em temperaturas abaixo de 10°C, sendo consideradas excelentes.

Uma pesquisa em amostras da liga de Al-1,5%Fe em meio ácido tratadas superficialmente pela refusão superficial a laser (RSL) também foi estudada por Pariona e colaboradores (2012, II). Como resultados deste estudo foram encontradas na região tratada diversas fases metaestáveis, com comportamento homogêneo semelhante a uma fase amorfa e alta dureza nessa região tratada pelo laser. Quanto à corrosão, foi mostrado que as ligas tratadas por refusão a laser possuem alta resistência à corrosão e formam uma camada altamente passiva no meio eletrolítico estudado.

2.4 TÉCNICAS PARA AVALIAÇÃO DA CORROSÃO

Diversas técnicas são utilizadas para avaliação da corrosão de materiais metálicos. Entre as técnicas existentes podemos citar a técnica de espectroscopia de impedância

eletroquímica, potencial de circuito aberto, ensaios de polarização potenciodinâmicas (micro e macropolarização) e voltametria cíclica, as quais serão apresentadas a seguir.

2.4.1 Espectroscopia de Impedância eletroquímica

A impedância eletroquímica, mais conhecida por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica experimental, com aceitação crescente pela comunidade científica. Esta técnica tem se tornado importante para a engenharia de corrosão como método auxiliar na predição do comportamento corrosivo. A técnica da impedância eletroquímica é bem desenvolvida no campo da teoria de corrente alternada, a qual descreve um circuito de uma corrente alternada ou um potencial em função da frequência (SILVERMAN, 1986).

A EIE é uma técnica bastante importante para o estudo dos processos corrosivos em materiais metálicos e tem sido aplicada ao estudo do Al e de suas ligas (CHENG et al., 2004; NAGIUB, MANSFELD, 2001; ORNEK et al., 2001).

Segundo Wolynech (2003), o método de impedância eletroquímica aplica um potencial com corrente alternada variando uma faixa de frequências, apresentando diversas vantagens deste método em relação às técnicas de corrente contínua, tais como:

- Utilização de sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo;
- Possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade;
- A resistência de polarização e a capacitância da dupla camada elétrica podem ser determinadas numa mesma medida.

No entanto, no estudo da velocidade de corrosão em corrente alternada, a desvantagem da EIE é que a taxa de corrosão não é determinada, obtendo-se apenas a resistência de polarização. Já as constantes de Tafel devem ser determinadas por outro método, para assim obter a taxa de corrosão do sistema eletroquímico (WOLYNECH, 2003).

Segundo Macdonald (1987), a espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica poderosa para a caracterização de uma grande variedade de sistemas eletroquímicos e para a determinação da contribuição de processos individuais de eletrodo ou eletrólito nestes sistemas. Qualquer propriedade intrínseca ou estímulo externo que influencie a condutividade de um sistema/material pode ser estudado por espectroscopia de impedância. Os parâmetros provenientes de um espectro de impedância resumem-se geralmente em duas categorias

- Aqueles pertinentes ao próprio material, tais como condutividade, constante dielétrica, mobilidade de cargas, concentrações de equilíbrio das espécies carregadas, velocidade de geração/recombinação das mesmas; e
- Aqueles pertinentes a uma interface eletrodo/material, tais como: constantes de velocidade de reação de adsorção, capacitância de região de interface, e coeficientes de difusão de espécies neutras no próprio eletrodo.

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma ferramenta que pode servir para prever a maneira como a camada tratada ou filme se comportará com o tempo, em relação ao processo corrosivo. Analisando a corrente alternada aplicada ao corpo de prova com a superfície tratada; esta técnica conduz a avaliação da impedância eletroquímica que poderá informar a qualidade protetora da camada tratada (BUTTREY, McALISTER e McMURRAY 1999).

Estudos realizados por Nam e colaboradores (2012), sobre corrosão em ligas de magnésio, afirmam que as zonas passivas e ativas podem ser determinadas pela espectroscopia de impedância eletroquímica. Shanaghi et al. (2012) reportaram que a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) promove informações importantes em torno do comportamento da corrosão da amostra em soluções agressivas.

Entretanto os autores Sancy et al. (2010) apontaram em sua pesquisa com eletrodos de ferro fundido que a espectroscopia de impedância eletroquímica mostrou ser uma ferramenta muito útil para estimar a taxa de corrosão e mecanismos de corrosão sobre o eletrodo em estudo, além disso, no estudo realizado, o diagrama de impedância foi descrito por uma característica de circuito elétrico de alta frequência. Esta característica foi associada a uma camada de proteção à corrosão e a impedância de baixas frequências foi associada à difusão de oxigênio.

Os autores Yue e colaboradores (2004) estudaram a resistência de corrosão em ligas de alumínio tratada com laser, eles mostraram através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica que a liga tratada a laser mostrou dois semicírculos no digrama de Nyquist, sendo que o primeiro estava relacionado ao filme passivo formado na superfície, entretanto o segundo foi atribuído à transferência de carga. Por outro lado, o resultado revela que a superfície tratada por laser tem favorecido a formação de um filme passivo, consequentemente causando uma velocidade de corrosão muito pequena. Já para a amostra não tratada, o digrama de Nyquist consiste de dois semicírculos indutivos, indicando algum tipo de reação superficial tenha ocorrido. Isto poderia ser devido à iniciação de corrosão por

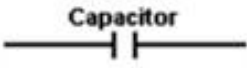
pites. Também, a presença de elementos indutivos indica a formação de filme não passivo como resultado da alta velocidade de dissolução anódica.

2.4.1.1 Apresentação e Interpretação das Medidas de EIE

A impedância de um circuito elétrico representa o nível de dificuldade pelo qual um sinal elétrico (potencial ou corrente) enviado a esse circuito encontra ao percorrê-lo. É uma combinação de elementos passivos de um circuito elétrico: resistência, capacitância e indutância. Quando uma corrente alternada é aplicada a estes elementos, a corrente resultante é obtida usando a lei de Ohm (MACDONALD, 1987).

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica tem como base a aplicação de um potencial alternado ou corrente alternada (AC) de pequena amplitude que atua como um perturbador. As medidas são realizadas em uma faixa de frequência, de forma que diferentes processos físicos e químicos possam ser apresentados em função do tempo. Aplicada em sistemas eletroquímicos, a resposta são circuitos elétricos equivalentes que fornecem respostas iguais às fornecidas pelos processos físico-químicos do sistema em análise. Os elementos elétricos básicos utilizados na representação dos circuitos equivalentes estão mostrados na Tabela 2.2, com as suas respectivas equações de impedância. Pode-se afirmar que ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica podem ser realizados para avaliar a eficiência de sistemas substratos/revestimentos em diversos meios corrosivos (BESSEYRIAS, 1997; GABE, 1999; SILVA, 2001; CHENG, 2004; PARANHOS, 2010).

Tabela 2.2 - Elementos básicos de circuito equivalente de um sistema.

Resistor	Capacitor	Indutor
$Z = R$	$Z = -\frac{1}{j\omega C}$	$Z = j\omega L$
		

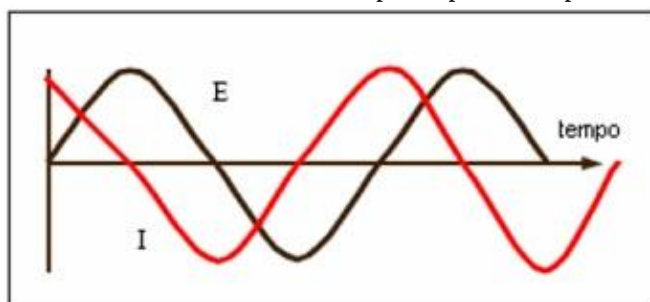
Fonte: SILVA, 2001

De uma maneira geral, a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica consiste em colocar a amostra do material sob investigação entre dois eletrodos (eletrodo de referência e um contraeletrodo), aplicar um estímulo elétrico, um sinal alternado de pequena

amplitude (5 a 20 mV) inseridos num eletrólito e medir a resposta resultante. Vários tipos de estímulos podem ser considerados, no entanto o mais comum ou o procedimento padrão é utilizar uma tensão alternada do tipo senoidal e medir as partes reais e imaginárias da impedância complexa em função da frequência. Os gráficos da parte real e da parte imaginária da impedância em função da frequência compõem o espectro de impedância para aquele dispositivo composto pela amostra do material e os eletrodos. A impedância eletroquímica interpreta as perturbações a pequenos sinais e, que por definição, é a relação entre uma perturbação em potencial ΔE , e sua resposta em corrente ΔI , sendo ambas senoidais (BESSEYRIAS, 1997, GABE, 1999, PARANHOS, 2010; FREIRE, 2005; SILVA, 2006, SILVA, 2007).

A Figura 2.7 mostra um gráfico típico de uma onda de potencial aplicado e a corrente elétrica de um circuito de corrente alternada. Nota-se que as duas curvas são diferentes não só em amplitude mais também estão variando com o tempo, ou seja, estão defasadas (SILVA, 2007).

Figura 2.7 - Forma de onda de corrente alternada para o potencial aplicado e a corrente resultante



Fonte: SILVA, 2007.

A corrente contínua pode ser vista como uma corrente alternada com frequências zero e sob estas condições, a lei de Ohm é escrita da seguinte maneira:

$$E = I.R \quad (4)$$

Neste caso, a resistência é composta de somente um ou mais resistores. Quando a frequência não é zero, como ocorre com a imposição de uma corrente alternada, a lei de Ohm se torna:

$$E = I.Z \quad (5)$$

Sob essas condições, a resistência é causada por todos os elementos do circuito, como resistores, capacitores e indutores, e esta é conhecida como impedância.

Os resistores não apresentam dependência da frequência (frequências zero), mas as resistências criadas pelos capacitores e indutores dependem das frequências do sinal alternado aplicado.

Diante disso, a impedância eletroquímica (Z), definida no modo mais clássico é dada pela razão entre a variação do potencial (ΔE) e a variação da corrente (ΔI), onde se pressupõe que na curva de polarização (I, E) seja aplicado um sinal senoidal de pequena amplitude. Desta forma ΔE pode ser dado pela Equação (6).

$$\Delta E = |\Delta E| e^{j\omega t} \quad (6)$$

Onde:

$$j = \sqrt{-1}$$

$$\omega = 2\pi f \text{ (frequência angular)}$$

$$f = \text{frequência}$$

$$t = \text{tempo}$$

Logo a resposta em corrente também será senoidal, conforme a equação (7).

$$\Delta I = |\Delta I| e(j\omega t + \phi) \quad (7)$$

Onde:

ϕ = diferença entre as fases

A impedância pode ser representada pelo seu módulo $|Z| = |\Delta E|/|\Delta I|$ e a diferença de fase ϕ , ou pela representação mais utilizada mostrada na equação (8).

$$Z = R - jG \quad (8)$$

Onde:

Z – impedância

R – $|Z|. \cos \phi$

G – $|Z|. \sin \phi$

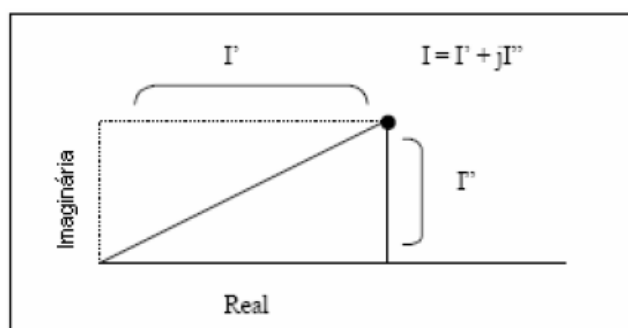
Variando-se a frequência $f = \omega / 2\pi$ do sinal de perturbação, tem-se para cada valor de frequência o seu respectivo valor de impedância:

$$Z(\omega) = R(\omega) - jG(\omega) \quad (9)$$

O conjunto desses valores constitui o chamado diagrama de impedância, que contém informações cinéticas dos processos eletroquímicos que estão ocorrendo no ponto em estudo. O conjunto de valores deve ser obtido em diferentes pontos da curva de polarização em um grande espectro de frequência, pois não se sabe inicialmente em qual escala de tempo se encontram as variações dos diversos processos associados ao sistema (PARANHOS, 2010).

Além disso, segundo Silva (2007), uma análise vetorial possibilita um método conveniente de análise de uma onda de corrente alternada em um determinado potencial. A Figura 2.8, apresenta um gráfico onde os eixos são definidos como real (I') e imaginário (I'').

Figura 2.8 - Vetor em termos de coordenadas real (I') e imaginário (I'')



Fonte: SILVA, 2007

Ainda Silva (2007) relata que utilizando a convenção dos números complexos, um vetor de corrente alternada pode ser definido como a soma destas componentes real e imaginária, segundo a Equação 10:

$$I_{\text{total}} = I' + I'' j \quad (10)$$

$$\text{Onde } j = \sqrt{-1}$$

As componentes reais e imaginárias de uma corrente ou potencial geram a forma de onda de referência. Por exemplo, a componente real está em fase com a forma de onda de referência e a componente imaginária está exatamente 90° desfasada. A forma de onda de referência nos permite expressar a corrente e o potencial como vetores. Isto nos permite empregar a lei de Ohm para calcular o vetor impedância com o quociente entre os vetores corrente e potencial:

$$Z_{\text{total}} = (E' + E''j) / (I' + I'' j) \quad (11)$$

Onde o vetor potencial de corrente alternada, E , pode ser escrito com um número complexo:

$$E_{\text{total}} = E' + E'' j. \quad (12)$$

A expressão do vetor resultante para impedância pode ser, portanto, escrita como:

$$Z_{\text{total}} = Z' + Z'' j. \quad (13)$$

Então, a magnitude absoluta da impedância pode ser escrita como:

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (14)$$

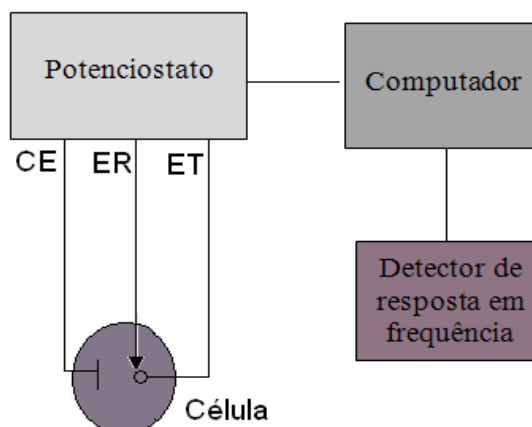
E o ângulo de fase como:

$$\tan(\theta) = Z''/Z'. \quad (15)$$

A descrição matemática mais detalhada e algumas situações específicas de impedância podem ser visualizadas no Apêndice A.

As medidas de impedância em sistemas eletroquímicos podem ser realizadas conforme arranjo experimental mostrado na Figura 2.9, onde a aplicação de corrente alternada à célula eletroquímica é feita através de um potenciostato com interface de impedancímetro. A corrente alternada, em uma faixa de frequência, é programada pelo computador e aplicada no eletrodo de trabalho através do potenciostato. A resposta do eletrodo é recebida pelo detector de resposta em frequência que encaminha os dados ao computador para processamento. A aplicação da corrente alternada pode ser feita tanto no modo potenciostático como no galvanostático. No modo potenciostático o computador fornece à célula um potencial alternado, e a resposta recebida pelo detector é a corrente, enquanto no caso galvanostático acontece ao contrário (WOLYNEC, 2003).

Figura 2.9 - Arranjo experimental típico para a realização das medidas de impedância em sistemas eletroquímicos.



Fonte: Adaptado de WOLYNEC, 2003.

As principais vantagens da técnica de EIE são que a mesma fornece informações sobre a cinética do processo, pela velocidade de corrosão; técnica precisa e reprodutiva; fornece dados a respeito do mecanismo de controle eletroquímico, técnica não-destrutiva e não-perturbativa, uma vez que sinais aplicados são de pequena amplitude, de forma que o potencial de corrosão não é alterado; permite o acompanhamento da evolução do estado passivo ou ativo ao longo do tempo. Além disso, o método de espectroscopia de impedância apresenta utilização de sinais de muito pequenos que não perturbam as propriedades do material em estudo; existe a possibilidade de estudar reações de corrosão e analisar taxas de corrosão em meios de baixa condutividade, outro ponto forte da impedância é que a resistência de polarização e a capacitância da dupla camada podem ser determinadas numa mesma medida (MACDONALD, 1987, MACDONALD, 2005, WOLYNEC, 2003).

As interpretações das medidas de EIE geralmente são feitas pela correlação dos dados de impedância sob o circuito elétrico equivalente, que representa os processos físicos que estão ocorrendo no sistema em investigação ou por meio de respostas em forma de gráficos. Como a impedância contém parte real e imaginária, uma melhor visualização e análise dos resultados podem ser realizadas através de representações gráficas, preferida por grande parte dos pesquisadores da área, sendo os mais usuais na forma de diagramas de Nyquist e Bode. O gráfico $Z = Z' + jZ''$, da parte real e a parte imaginária, respectivamente, medido em diferentes frequências é chamado de “Diagrama de Nyquist”. Neste diagrama tem-se nas abcissas a parte real (termos resistivos) e nas ordenadas, a parte imaginária (termos capacitivos ou indutivos). Já no “Diagrama de Bode”, tem-se o logaritmo do módulo da impedância ($\log |Z|$) e o deslocamento de fase como função do logaritmo da frequência (GENTIL, 1994; WOLYNEC, 2003; MENNUCCI, 2005; FREIRE, 2005).

Aspectos inerentes à representação dos Diagramas de Nyquist e Diagrama de Bode serão discutidos a seguir.

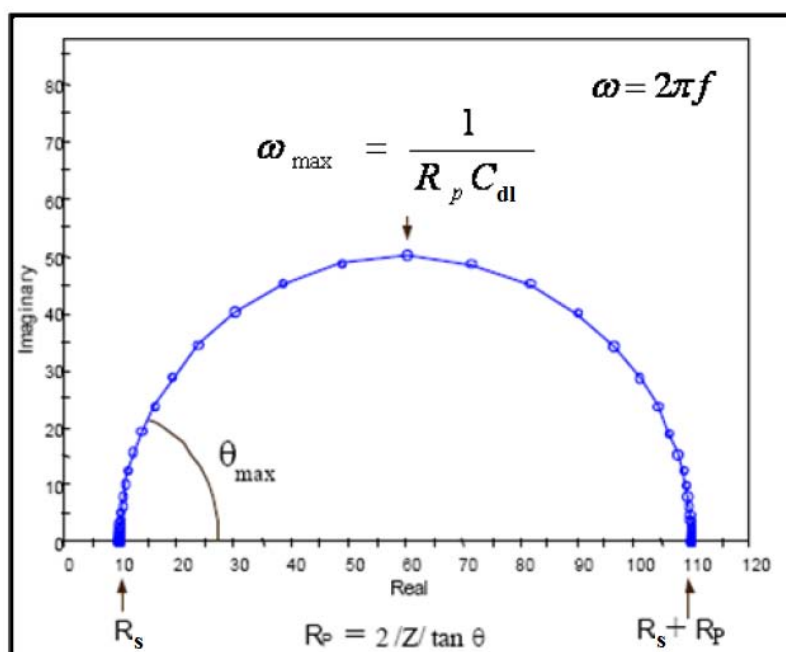
2.4.1.1.1 Diagrama de Nyquist

O diagrama de Nyquist consiste de uma série de pontos, cada um representando a grandeza e a direção do vetor de impedância para uma frequência particular. O diagrama é um plano complexo (real-imaginário) de coordenadas cartesianas, onde se tem nas abcissas a parte real (termos resistivos) e nas ordenadas representa a parte imaginária (termos capacitivos ou indutivos). Os dados de impedância representados no plano cartesiano, sob uma larga variação de frequências (100 kHz a 10 mHz; em geral 10 kHz a 10^{-4} Hz), gera

configurações típicas, de acordo com o mecanismo eletroquímico predominante (HOLZE, 2005).

Através do Diagrama de Nyquist é possível obter informações como resistência de solução (R_s) resistência de polarização (R_p) e a capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}). A Figura 2.10 apresenta o Diagrama de Nyquist com a descrição da obtenção dos valores de R_s , R_p e C_{dl} para um sistema simples.

Figura 2.10 – Diagrama de Nyquist com a descrição da obtenção dos valores de R_s , R_p e C_{dl}



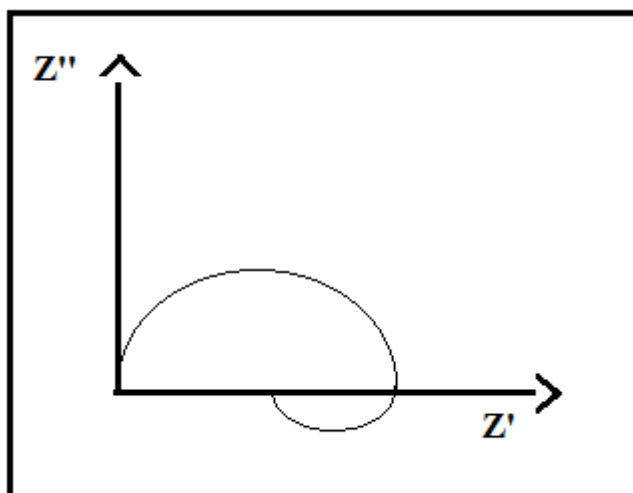
Fonte: ZIMER, 2009.

Uma vez construído o diagrama, faz-se a extrapolação da parte direita do semicírculo até encontrar o eixo horizontal. O diâmetro do semicírculo é equivalente à resistência de polarização, que é definida como a resistência do material à oxidação, submetido a um potencial externo, conforme pode ser observado através da Figura 2.10. A taxa de corrosão está diretamente relacionada à R_p , assim quanto maior o diâmetro deste semicírculo, maior a R_p , e consequentemente menor a taxa de corrosão (MACDONALD, 1987; MACDONALD, 2005, WOLYNEC, 2003). A resistência de solução é definida como resistência do eletrólito, podendo ser interpretada como sendo a resistência à capacidade de condução iônica através da solução e, como apresentado na Figura 2.10, é obtida pelos primeiros pontos plotados no gráfico em altas frequências (SILVERMAN, 1986; SILVERMAN, 1988; SILVA 2001). Em relação à capacitância da dupla camada elétrica, esse fenômeno ocorre num processo de corrosão quando a reação de transferência de carga resulta em uma interface eletricamente

carregada entre o metal e o meio eletrolítico. O metal, que fica negativamente carregado, atrai íons da solução de cargas opostas, dando origem à dupla camada elétrica. A dupla camada elétrica responde ao sinal alternado de voltagem de uma forma análoga a um capacitor elétrico e pode ser obtida no ponto mais alto da curva do diagrama de Nyquist, onde nesse ponto se tem ω_{max} que corresponde à frequência angular máxima, como já apresentado no item 2.4.1.1 anteriormente (LORENZ e MANSFELD, 1981; MA et al., 2000; MACDONALD, 2005; WOLYNEC, 2003; ZIMER, 2009).

No plano complexo, o alumínio passivo em solução de, por exemplo, ácido sulfúrico, sulfato de sódio ou soluções de fosfato; tem como resultado de medidas de EIE, o diagrama apresentado na Figura 2.11 a seguir (SHIMIZU, 1981; HOLZLE, 2005).

Figura 2.11 - Diagrama de Nyquist característico para o alumínio



Fonte: Adaptado de HOLZE, 2005.

Brett e colaboradores (1994) relacionaram as altas frequências com um arco capacitivo, indicando estar relacionado às reações interfaciais, em particular à reação de oxidação do metal na interface metal/óxido, sugerindo que o alumínio é oxidado em íons Al^+ que após são oxidados a íons Al^{3+} . Por outro lado Bessone et al. (1983) e Hukovic e Omanovi (1998) atribuíram as altas frequências à camada de óxido de alumínio, estando relacionada com a espessura e com as propriedades dielétricas do filme protetor. A razão para tal acontecimento é que há uma relação linear entre o inverso da capacitância e o potencial, resultado confirmado por Wijember et al. (1979).

Diversas atribuições têm sido dadas ao arco indutivo, apresentando um semicírculo que fica abaixo do eixo real, observado em baixas frequências. Não há um consenso entre os

autores em relação às causas desse fenômeno, no entanto Burnstein e Liu (1992) realizaram medidas de impedância em uma única frequência durante a repassivação de uma camada passiva danificada. Para isso, uma guilhotina foi especialmente desenhada para destruir a camada passiva *in situ*. Neste processo, nenhum arco indutivo foi observado indicando que ele pode estar relacionado com a existência de um filme passivo prévio (formado ao ar) sobre o alumínio. Wijenberg e colaboradores (1979) sugeriram que em baixas frequências o comportamento indutivo é resultado de um rearranjo na carga superficial metal/óxido. Por outro lado, Frers (1990) relatou que nenhum arco indutivo é obtido em alguns eletrólitos, como por exemplo, sulfato de potássio, nitrato de sódio e ácido nítrico. Silva (2001) associa esse fenômeno como sendo uma pseudo-indutância, uma vez que os processos que dão origem ao comportamento indutivo não equivalem a um indutor real. Um fenômeno eletroquímico normalmente associado à ocorrência de indutância é a adsorção. Em seu estudo Silva (2001) realizou-se uma investigação com ímãs NdFeB onde nos resultados de EIE em função do tempo de imersão em H_2SO_4 observou-se a presença de uma característica indutiva, atribuído à adsorção de gases na superfície do ímã, devido provavelmente, aos altos teores de H_2 , causados pela alta acidez do meio. Zimer (2009) relata que o arco indutivo pode ser atribuído à relaxação do hidrogênio adsorvido sobre a superfície do metal. Outra hipótese é a distorção de espécies adsorvidas, tais como H_2S , HS^- e S^2 . Já para Yue et al. (2004) o comportamento indutivo indica algum tipo de reação superficial ocorrido no material, como por exemplo, a iniciação de corrosão por pits.

É possível também obter-se uma espécie de laço abaixo do eixo real, no diagrama de Nyquist, conhecida como impedância de Warburg em potenciais anódicos mais positivos. Segundo autores como Bessone (1983), Stefenel (2001), Frers (1990), Diard (1994), este comportamento foi reportado para algumas medidas de EIE em solução de cloreto, isso devido à difusão iônica através da camada barreira de óxido.

Uma das vantagens do Diagrama de Nyquist é que o formato da curva possibilita visualizar os efeitos da resistência ôhmica, onde em altas frequências pode-se extrapolar o semicírculo para a esquerda até interceptar o eixo real e encontrar o valor da resistência ôhmica. Porém, o diagrama de Nyquist apresenta algumas desvantagens, como por exemplo a frequências não aparece de forma explícita, e ainda, apesar da resistência ôhmica e da resistência de polarização poderem ser obtidas facilmente, o valor da capacitância só pode ser calculado após obter as informações da frequência (SILVA, 2007).

Uma das dificuldades da impedância nitidamente evidenciada no diagrama de Nyquist apontada por (MCKENZIE, 1987 citado por FREIRE, 2005), diz respeito à

caracterização de uma camada essencialmente passiva. Neste estado, a transferência de carga ao longo da camada, que denota um processo de corrosão, é muito pequena, sendo assim, os semicírculos ou arcos capacitivos de transferência de carga na dupla camada elétrica são pouco desenvolvidos, prejudicando a interpretação de dados.

2.4.1.1.2 Diagrama de Bode

O diagrama de Bode consiste de um plano de eixos ortogonais, nos quais se têm no eixo das ordenadas, duas grandezas: o logaritmo da impedância ($\log|Z|$) em ohms (Ω) e o ângulo de fase (ϕ) em graus; e no eixo das abscissas, tem-se o logaritmo da frequência angular ($\log\omega$), com ω em radianos por segundo (rad/s). Pode-se também representar as abscissas pelo logaritmo da frequência ($\log f$), com f em Hertz. Com a configuração $\log \omega$ versus $|Z|$ pode-se determinar a resistência ôhmica (R_Ω) e a resistência de polarização (R_p), conforme mostra a Figura 2.12. Além disso, por meio de $\log \omega$ versus ângulo da fase, é possível a determinação da capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}) (FREIRE, 2005; SILVA, 2007). Sabendo-se que:

$$R_p = 2 \cdot |Z| \cdot \tan \phi_{\max} \quad (16)$$

$$\omega_{\phi_{\max}} = 1 / C_{dl} \cdot R_p \cdot \sqrt{1 + R_p / R_\Omega} \quad (17)$$

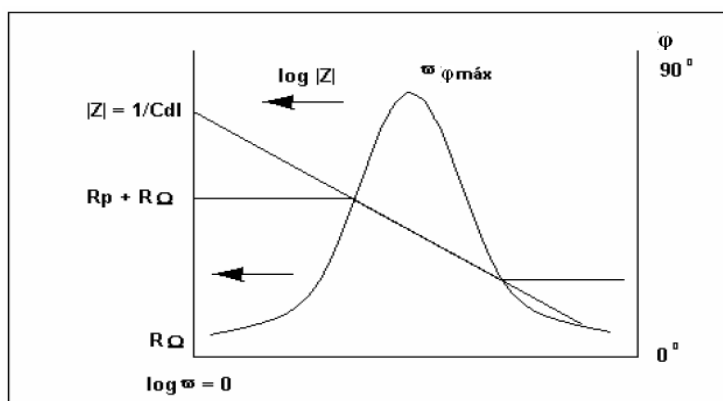
Onde:

$\phi_{\max}$ é o ângulo de fase máximo da impedância do sistema;

$\omega_{\phi_{\max}}$ é a frequências angular correspondente ao ϕ máximo; e

$|Z|$ é o módulo de impedância correspondente ao ϕ máximo.

Figura 2.12 - Diagrama de Bode para sistema eletroquímico simples.



Como já citado anteriormente os valores de R_s , R_p e C_{dl} podem também ser obtidos a partir do diagrama de Bode onde R_s é o valor limite de $|Z|$ nas altas frequências. R_p é a diferença entre o limite nas baixas frequências e nas altas frequências. A capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}) pode ser avaliada a partir do pico do ângulo de fase, de acordo com a equação 17 apresentada anteriormente. O diagrama de Bode ainda mostra o ângulo de fase, ϕ , sendo que o mesmo em altas e baixas frequências chega perto de zero, e em frequências intermediárias, o ϕ aumenta com o aumento da componente imaginária (MANSFELD, 1981).

2.4.1.1.3 Circuitos Elétricos Equivalentes

Além da apresentação dos dados da EIE em forma gráfica é possível representar os fenômenos decorrentes a esta técnica através de circuitos equivalentes (CE). Sendo necessárias as compreensões físicas desses elementos, importantes tanto no momento de propor o circuito equivalente quanto para analisar os resultados apresentados graficamente. De uma forma geral, os resistores modelam a resistência do material em estudo em meio a um eletrólito, os capacitores simulam os efeitos da dupla camada elétrica e quanto aos indutores, não existe um consenso entre os autores, como apresentado no item 2.4.1.1.1, porém podemos entender que estes não possuem sentidos físicos ou elétricos, mas, sim representam fenômenos eletroquímicos (WOLYNEC 2003, MENNUCCI, 2006, SILVA 2006, NÓBREGA, 2008, SILVA, 2001).

Embora teoricamente pareça simples, a interpretação dos resultados da técnica EIE, podemos dizer que esta etapa não é tão fácil, uma vez que os diagramas obtidos são complexos, exigindo grande cautela nesta etapa (SILVA, 2006).

Wolynec (2003) lembra que tanto os elementos constituintes do circuito equivalente, quanto à forma como estão interconectados pode variar ao longo do tempo de imersão no meio agressivo em um único sistema, uma vez que podem vir a se formar produtos de degradação, diferentes formas de polarização ao longo do tempo, entre outras mudanças significativas.

Os procedimentos indicados para o ajuste dos resultados experimentais com circuitos equivalentes incluem a seguinte sequência: examinar os diagramas de Nyquist e Bode para identificar os dispositivos envolvidos no sistema, propor um circuito equivalente que descreva a interface eletroquímica mais adequada aos fenômenos que estão ocorrendo no material estudado, atribuir valores iniciais para cada parâmetro, ajustar os dados de impedância com

um software apropriado; avaliar a qualidade do ajuste (erros) e repetir todos os procedimentos anteriores até que um ajuste satisfatório seja obtido (MENNUCCI, 2005).

2.4.2 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica eletroquímica eficiente e versátil, empregada no estudo de sistemas que envolvem reações de oxi-redução em soluções eletrolíticas. A partir da análise do comportamento das correntes anódicas e/ou catódicas em função do potencial aplicado, esta técnica permite obter informações a respeito dos processos de eletrodo, tais como, a reversibilidade das reações eletroquímicas e a determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos. O método de voltametria cíclica consiste em partir de um potencial inicial, variar o potencial do eletrodo com velocidade de varredura constante até um potencial final e então retornar, à mesma velocidade, ao valor inicial de potencial (WOLYNEC, 2003).

Antes de aplicar a voltametria cíclica, define-se previamente a faixa de potencial, onde vai ocorrer a varredura, inicia-se a aplicação geralmente em um potencial que corresponde ao estado neutro, no qual nenhuma redução ocorre. Quando a varredura atingir a faixa superior do intervalo de potencial estabelecida o potencial é varrido no sentido inverso, até o valor inicial, e no caso de uma reação reversível, os produtos (que se localizam ainda próximos à superfície do eletrodo) que tiverem sido gerados no sentido inverso do varrido serão oxidados gerando um pico simétrico ao pico da redução. O tipo de voltamograma gerado depende da característica do eletrodo ou do tipo de mecanismo que o composto em questão sofre no eletrodo, o que faz da voltametria cíclica uma ferramenta valiosa para estudos eletroquímicos. Neste diagrama podem-se observar as diferentes características do processo, tais como, o estado passivo, ativo e a área de estresse do material (PARIONA et al., 2012 II).

O potencial é varrido linearmente em função do tempo no eletrodo de trabalho estacionário, em uma solução sem agitação. Dependendo da informação desejada, simples ou múltiplos ciclos podem ser utilizados. Durante a varredura do potencial, o potenciostato mede a corrente resultante versus o potencial aplicado. O potencial é aplicado na forma de escada (*staircase*), com degraus de potenciais pequenos (da ordem de 10 mV) e com tempo de duração pequena (50 ms), onde a corrente é lida apenas no final deste intervalo.

Um exemplo da técnica de voltametria cíclica é apresentado por Teleginski (2012). A autora fez um estudo sobre o comportamento corrosivo de amostras de Al-1,5%Fe em meio

ao ácido sulfúrico, usando a voltametria cíclica para compreensão de oxidação da liga polida e tratada por refusão a laser no meio corrosivo estudado. Os ciclos de voltametria realizados na amostra tratada indicaram a presença de passividade quando comparada à amostra não tratada.

2.4.3 Potencial de Corrosão

O E_{corr} é um parâmetro eletroquímico de fácil determinação experimental, pois se trata de um potencial assumido pelo metal que é obtido através de medição direta em relação a um eletrodo de referência, é suficiente obter a medida direta desse potencial com relação a um eletrodo de referência. Essa medida também é conhecida como medida de potencial de circuito aberto (WOLYNEC, 2003). A norma ASTM G59-97 (2009) determina que o E_{corr} é o potencial assumido pelo metal após 3300 segundos de imersão na solução.

Um metal que sofre corrosão numa solução de baixa resistividade elétrica assume um potencial característico, designado como potencial de corrosão E_{corr} . Esse potencial é dado pela intersecção da curva de polarização anódica com a de polarização catódica (WOLYNEC, 2003). Esta técnica permite registrar mudanças no processo eletroquímico de corrosão em função do tempo, o que pode ser muito interessante para o monitoramento de estruturas, tendo-se em mente que as medidas devem ser feitas sempre nos mesmos locais (FREIRE, 2005).

2.4.4 Polarização Linear e Curvas de Polarização

Segundo Wolynech (2003) o princípio da técnica polarização é a aplicação de sobrepotenciais em relação ao E_{corr} , tanto no sentido anódico como no sentido catódico, exercendo assim uma polarização no metal. O método de polarização consiste em partir de um potencial inicial e variar o potencial do eletrodo com velocidade de varredura constante até um potencial final estabelecido. Este potencial é aplicado por uma fonte externa (potenciostato) e a variação da corrente de polarização em relação ao eletrodo de referência é registrado graficamente.

A polarização linear, também conhecida por micropolarização produz uma pequena variação de potencial em torno do E_{corr} . A norma ASTM recomenda a utilização entre ± 10 e ± 20 mV em torno do E_{corr} (ASTM G59-97, 2009). A resistência a polarização (R_p), medida em ohms (Ω), é o inverso do coeficiente angular da reta formada pela medição da micropolarização, para um dado potencial aplicado, uma vez que pelas leis de Ohm sabe-se

que a tensão é diretamente proporcional a corrente e inversamente proporcional à resistência (WOLYNEC, 2003).

As curvas de polarização ou ainda macropolarização permitem, pela observação da magnitude dos valores numéricos medidos e das formas que descrevem após plotadas, que se façam análises preliminares confiáveis sobre o tipo de processo corrosivo em andamento. (FREIRE, 2005)

Assim como a micropolarização, a macropolarização é aplicada com uma variação de potenciais em torno do E_{corr} , mas esta varia-se entre ± 100 e ± 150 mV (ASTM G59-97, 2009). O gráfico log da corrente elétrica versus o potencial aplicado obtido na macropolarização fornece informações quanto às reações catódicas e anódicas na superfície das amostras através das inclinações de Tafel catódica (β_c) e anódica (β_a), medidas em V/década, calculadas a partir dos coeficientes angulares das retas catódica e anódica, respectivamente (WOLYNEC, 2003; TELEGINSKI, 2012). Com esses dados pode-se calcular a corrente de corrosão (i_{corr}), conforme equação 18 (STERN; GEARY, 1957):

$$i_{\text{corr}} = \frac{|\beta_c| \cdot \beta_a}{2,303 \cdot R_p (\beta_a + |\beta_c|)} \quad (18)$$

Onde R_p é a resistência à polarização (Ω) medida pelo inverso do coeficiente angular da reta formada na micropolarização (ASTM G59-97, 2009). Além disso, pode-se calcular a taxa de corrosão, conforme a equação 19 (STERN; GEARY, 1957):

$$\text{taxa de corrosão} = \frac{PA \cdot i_{\text{corr}} \cdot t}{n \cdot \rho \cdot S \cdot F} \quad (19)$$

Onde PA é o peso atômico do material (no caso do alumínio é 27 g/mol), e t é tempo de um ano em segundos (31536000 segundos), n é o número de elétrons envolvidos na reação (Al^{+3} , ou seja três elétrons), ρ é a densidade do material ($2,73 \text{ g/cm}^3$ para o alumínio), S é a área do eletrodo (cm^2), e F é a constante de Faraday (96485,3399 Coulomb/mol).

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

PREPARAÇÃO DO MATERIAL

METODOLOGIA DO TRATAMENTO LASER

TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

TÉCNICAS PARA ANÁLISE DA CORROSÃO

3. MATERIAIS E MÉTODOS

No presente capítulo serão apresentadas as metodologias utilizadas para a obtenção da liga Al-2%Fe, assim como os parâmetros e equipamentos utilizados para o tratamento por RSL. Logo em seguida as técnicas utilizadas para caracterização do material tal como microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FEG), mapeamento por espectroscopia por dispersão de energia (EDS), difração de raios X, microscopia de força atômica (MFA) e dureza Vickers serão detalhadas. Da mesma forma serão expostos os procedimentos adotados para avaliação do desempenho da liga quanto à corrosão em ácido sulfúrico 0,1 mol/L, apresentando os parâmetros empregados e especificações dos equipamentos, bem como as metodologias utilizadas para construção do circuito equivalente dos dados obtidos pela técnica de espectroscopia de impedância.

3.1 PREPARAÇÃO DO MATERIAL

Neste trabalho utilizou-se uma liga hipereutética Al-2%Fe. As amostras foram produzidas no laboratório de Engenharia de Materiais da Unicamp, utilizando matérias-primas comercialmente puras, em forno mufla de resistência. O metal líquido foi vazado em lingoteira de formato cilíndrico e resfriado de forma ascendente. Depois, o lingote resultante foi seccionado com disco de diamante em peças com as dimensões 65x55x8mm. Cada amostra foi submetida a acabamento por jateamento em areia para reduzir a refletividade das peças. A Tabela 3.3 apresenta a composição química dos materiais utilizados para a fabricação da liga.

Tabela 3.3- Composição química das matérias-primas utilizadas para fabricação da liga Al-2%Fe

Material	Impurezas			
	Fe	Si	Cu	Ni
Al 99,76%	0,09%	0,06%	0,06%	0,03%
Fe 99,97%	-	0,01%	0,01%	0,01%

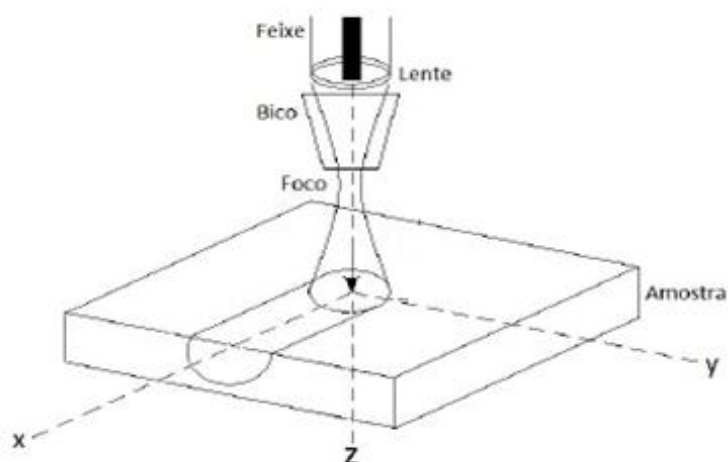
Fonte: BERTELLI, 2009.

3.2 METODOLOGIA DO TRATAMENTO LASER

Na presente investigação o tratamento por RFL sem proteção a gás com 2 kW Yb-fibra laser (IPG YLR-2000S) foi aplicado na liga Al-Fe a fim de investigar as áreas da

camada tratada e não tratada. A Figura 3.13 mostra uma figura esquemática do processo de RSL utilizado nas amostras.

Figura 3.13 - Diagrama esquemático do processo de RSL



Fonte: SILVA, 2011.

O tratamento de refusão superficial a laser foi realizado no laboratório do Instituto de Estudos Avançados do Centro Tecnológico da Aeronáutica CTA-ITA, em São José dos Campos – SP, utilizando um laser de fibra Yb: YAG de alta potência IPG Model YLR2000S. A Figura 3.14 apresenta o equipamento de laser utilizado nesta investigação, onde estão indicadas algumas das principais partes que o compõem.

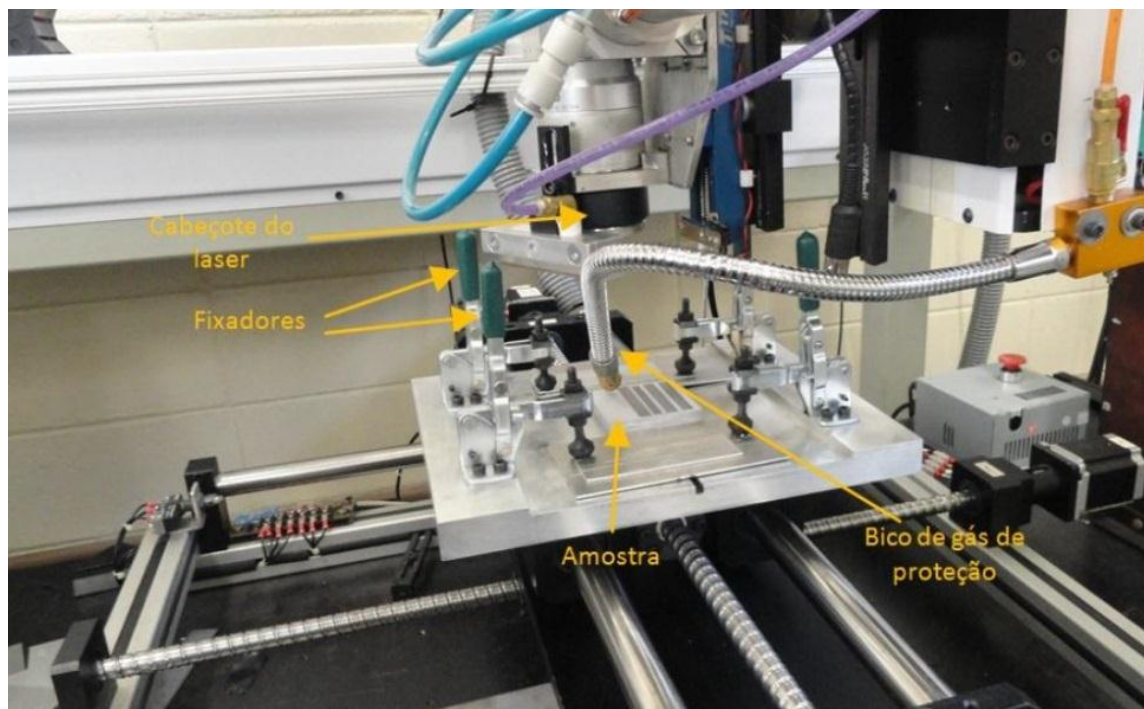
Os parâmetros de configuração do laser, utilizados para preparação das amostras podem ser vistos na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Parâmetros do laser.

Distância focal da lente	159 mm
Distância da superfície da mesa a lente	160,5 mm
Inclinação da lente em relação à normal da superfície da base	6°
Posição da amostra	3 mm acima do foco (desfocada),
Comprimento de onda do laser	$\lambda=1,06 \mu\text{m}$
Intensidade do laser no instante inicial	$I(0) = 1,81 \times 10^9 \text{ W}/(\text{m}^2)$;
Refletividade	63%
Absortividade	37%;
Diâmetro do feixe do laser com comportamento gaussiano	entre 0,1 mm e 0,18 mm.

Fonte: TELEGINSKI, 2012

Figura 3.14 - Equipamento laser utilizado no tratamento do material, onde suas principais partes estão destacadas.



Fonte: TELEGINSKI, 2012.

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

Para melhor compreensão dos efeitos microestruturais produzidos pelo tratamento de RSL, na liga em estudo foram utilizadas as técnicas para caracterização microestrutural, tais como: microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FEG) acoplado ao mapeamento por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), difração de raios X, microscopia de força atômica (MFA) e dureza Vickers, as quais serão detalhadas a seguir.

3.3.1 Microscopia Óptica

Amostras tratadas pela técnica de RSL foram analisadas por um microscópio óptico da marca Olympus BX-51 com câmera digital QColor 3 para a captura de imagens. A Figura 3.15 apresenta o equipamento utilizado para análises das imagens.

Para obter imagens da camada tratada por RSL (a qual é na ordem μm) com a técnica de microscopia óptica, as amostras foram cortadas com disco diamantado, preparadas na secção transversal através de lixamento (320, 400, 600, 1200 e 1500#), posteriormente foi

realizado polimento com pasta de diamante (1 μm) e sílica coloidal. Após este processo se realizou ataque químico com ácido fluorídrico 0,5% v/v com tempos entre 30 e 45 segundos. Com esta técnica pôde-se observar a região afetada pelo tratamento a laser, que foi analisada na parte transversal da amostra.

Figura 3.15 - Microscópio ótico utilizado para análise das amostras tratadas por RSL.



Fonte: A Autora.

3.3.2 Microscópio Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão de Campo (FEG) acoplado ao Mapeamento por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

O material tratado e o substrato foram analisados através de microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FEG) acoplado ao mapeamento por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). O equipamento utilizado foi um FEG marca Tescan, modelo Mira 3, sendo as medidas realizadas no complexo de Laboratório Multiusuários da UEPG, objetivando verificar as modificações microestruturais causadas pelo tratamento laser. A Figura 3.16 mostra o equipamento utilizado.

Para as análises de FEG o substrato foi preparado como descrito na seção anterior, seguindo a sequência de lixamento, polimento e ataque químico com ácido fluorídrico 0,5% v/v. Já as amostras com superfície tratada foram polidas com pano para polimento metalográfico, utilizando apenas água, para que o tratamento não fosse comprometido.

Figura 3.16 - Equipamento de FEG utilizado para microestruturais das amostras.



Fonte: A Autora.

3.3.3 Difração de Raios X

Para identificação de fases presentes no material foi utilizada a técnica de difração de raios X de ângulo contínuo, realizada com velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$ e ângulo de inclinação $1,5^\circ$, utilizando-se um equipamento RIGAKU ULTIMA IV. Tal técnica foi realizada no Laboratório Multiusuários da UEPG e o equipamento utilizado é apresentado na Figura 3.17.

Figura 3.17 - Equipamento utilizado para análise de difração de raios X.



Fonte: A Autora.

3.3.4 Microscopia de Força Atômica

A análise de rugosidade da superfície foi realizada através de microscopia de força atômica (MFA) no Laboratório Multiusuários da UEPG utilizando o equipamento de marca Shimadzu, modelo SPM 9600 com scanner (máximas dimensões 30 x 30 x 3 μm) em modo não contato, conforme apresentado na Figura 3.18 a seguir.

Figura 3.18 - Equipamento utilizado para análise da rugosidade das amostras.



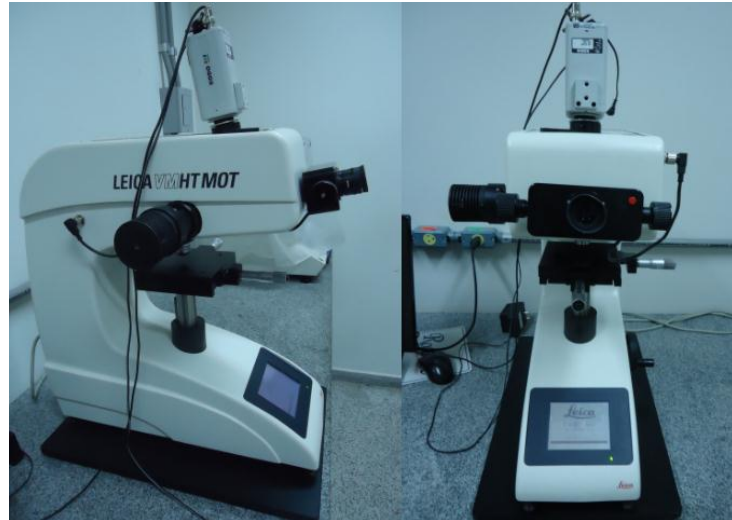
Fonte: A Autora.

Como esta técnica é muito sensível ao lixamento das amostras, as análises de AFM tanto nas amostras tratadas laser como as sem tratamento foram realizadas conforme recebidas, sendo apenas realizada levemente a limpeza das mesmas em pano metalográfico, utilizando somente água para tal procedimento.

3.3.5 Dureza Vickers

A dureza Vickers (HV) foi medida na seção transversal do material tratado, utilizando um microdurômetro Leica VMHT MOT operando com carregamento de 0,1 kg durante 15 segundos (HV 0,1kg 15). O equipamento utilizado é apresentado na imagem a seguir:

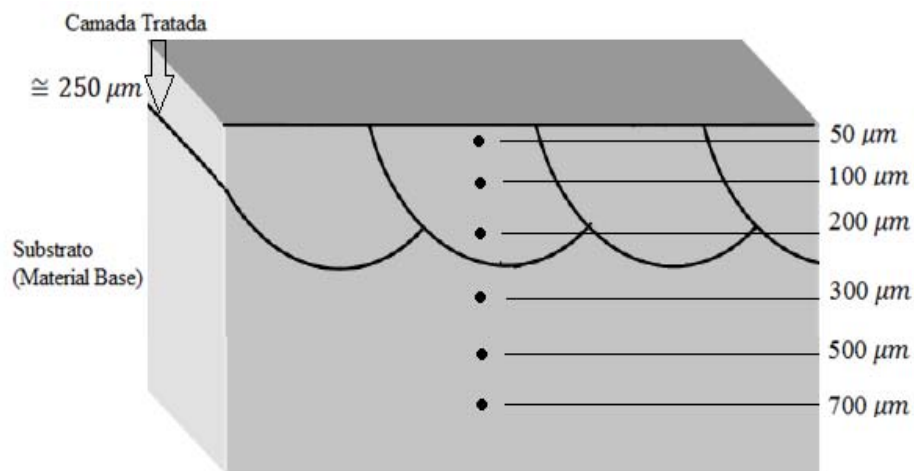
Figura 3.19 - Microdurômetro utilizado para determinação de HV das amostras.



Fonte: A Autora.

Realizaram-se testes de dureza na seção transversal da peça em função da profundidade do tratamento, sendo que os pontos para análise foram obtidos a partir da região afetada pelo tratamento, com distâncias de aproximadamente 50 μm , 100 μm e 200 μm da superfície, até o material base inalterado à 300 μm , 500 μm e 700 μm da superfície, conforme esquema apresentado na Figura 3.20. Em cada uma dessas profundidades foram obtidos 15 microendentações realizadas em linhas paralelas à superfície, e então se calculou a média da dureza em cada uma das profundidades selecionadas, bem como o desvio padrão apresentada pelos dados obtidos.

Figura 3.20 - Desenho esquemático dos pontos obtidos na seção transversal do material para obtenção de HV em função da profundidade do tratamento por RSL

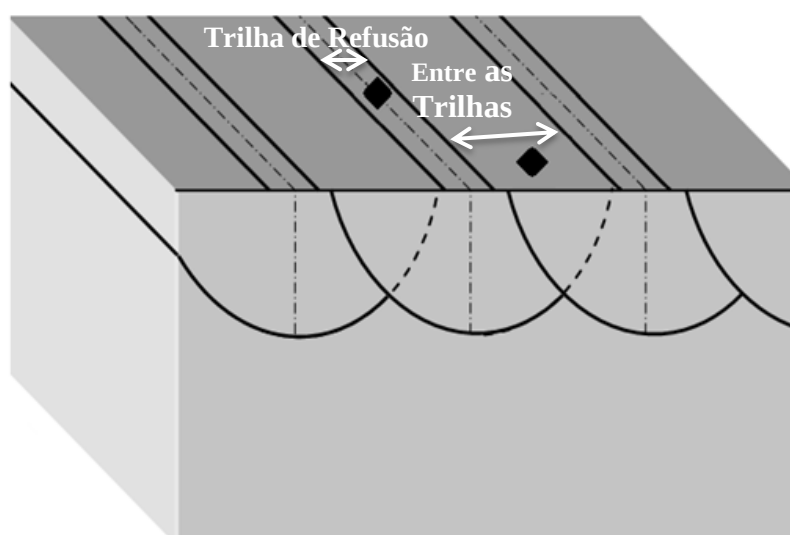


Fonte: Adaptado de TELEGINSKI, 2012.

Para a realização das medidas de HV, uma amostra tratada foi preparada na seção transversal, lixando-se a mesma em lixa 600 e 1200# e posteriormente polida em sílica coloidal a fim de reduzir a rugosidade, para que este fator não interferisse nos resultados obtidos.

Também se analisou a dureza do material na parte superior, distinguindo a dureza na região das trilhas bem como na região entre as trilhas, e de mesma forma que na parte transversal, obteve-se 15 microendentações em cada região analisada e então se calculou a média da dureza, bem como o desvio padrão apresentado pelos dados obtidos. Um desenho esquemático da análise de dureza na parte superior da amostra é apresentado pela Figura 3.21 a seguir.

Figura 3.21 - Desenho esquemático dos pontos obtidos na parte superior do material para obtenção de HV distinguindo a região da trilha e entre trilhas de refusão.



Fonte: Adaptado de TELEGINSKI, 2012.

Para obtenção da microdureza na parte superior da peça, a amostra foi apenas limpa com água para que o tratamento não fosse modificado.

3.4 ENSAIOS DE CORROSÃO

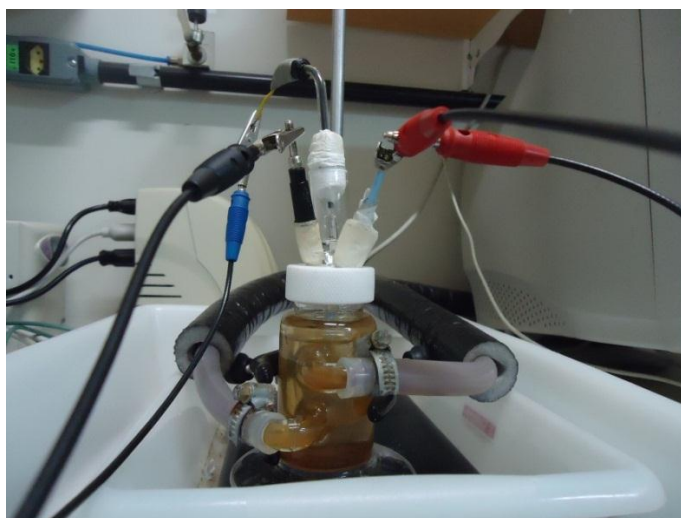
As técnicas para análise de corrosão da liga Al-2%Fe foram realizadas no laboratório de caracterização térmica e elétrica da Universidade Estadual de Ponta Grossa. As amostras tratadas e não tratadas por RSL foram analisadas para obtenção dos resultados e posteriormente foi realizada comparação dos mesmos, a fim de determinar a efetividade do tratamento quanto à corrosão em meio ácido. Medidas de potencial de corrosão, polarização

linear (micropolarização), curvas de polarização (macropolarização), voltametria cíclica e espectroscopia de impedância foram realizadas em célula eletroquímica com três eletrodos (eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e contraeletrodo), sendo que o eletrodo de referência foi o eletrodo de calomelano saturado (ECS) e o contraeletrodo foi um fio de 200 mm comprimento e 1 mm de diâmetro de platina.

Os eletrodos de trabalho foram confeccionados com amostras tratadas por laser e amostras do material base sem tratamento e embutidas em resina poliéster. Sendo que para os eletrodos não tratados, a cada medida realizada foram lixados com lixa 600#.

A célula eletroquímica utilizada para obtenção das medidas para análise de corrosão deste estudo é apresentada Figura 3.22, a seguir:

Figura 3.22 - Célula eletroquímica utilizada para análise do comportamento à corrosão das amostras



Fonte: A Autora.

O meio eletrolítico utilizado nesta investigação foi uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) com concentração 0,1 mol/L, sendo que a temperatura foi mantida a 25°C por meio de um termostato Brookfield TC 501. Os ensaios foram realizados com um potenciostato Autolab modelo PGSTAT 30, o qual pode ser visualizado na Figura 3.23.

Os ensaios de voltametria cíclica e curvas potencioestáticas foram realizadas utilizando o software GPES, e para as medidas de EIE foi utilizado o software FRA, versão 4.9 da Autolab.

Figura 3.23 - Equipamento utilizado para os procedimentos de análise de corrosão



Fonte: A Autora.

3.4.1 Circuito Elétrico Equivalente aos Dados de EIE

Através da técnica de espectroscopia de impedância pôde-se caracterizar o comportamento elétrico da camada tratada e estipular os valores do circuito equivalente formado por resistores e capacitores e indutores. Além disso, esta técnica foi utilizada como uma ferramenta para prever a maneira como a camada tratada por refusão a laser se comportou com o tempo, em relação ao processo corrosivo. Para tanto foram projetados circuitos elétricos equivalentes aos resultados apresentados pela técnica EIE utilizando ferramentas matemáticas computacionais, sendo o software Matlab com ferramentas (*toolbox*) escolhido para realização desta etapa.

O software Matlab realiza operações matemáticas e pode simular muitos processos, físicos, elétricos, mecânicos e outros. O software possui uma biblioteca e comandos próprios, e possui uma ampla caixa de ferramentas dentro do *toolboxes*, chamadas: M-Files. Este software foi escolhido por possuir todas as ferramentas necessárias para a simulação numérica de circuitos elétricos, como: diagrama de blocos, gráficos, dispositivo matemático Laplace, e outros. O passo a passo para construção de um circuito elétrico no software é apresentado no Apêndice B.

Os resultados aferidos pela simulação dos circuitos elétricos equivalentes foram comparados com os dados experimentais obtidos para que se pudesse obter um ajuste satisfatório.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

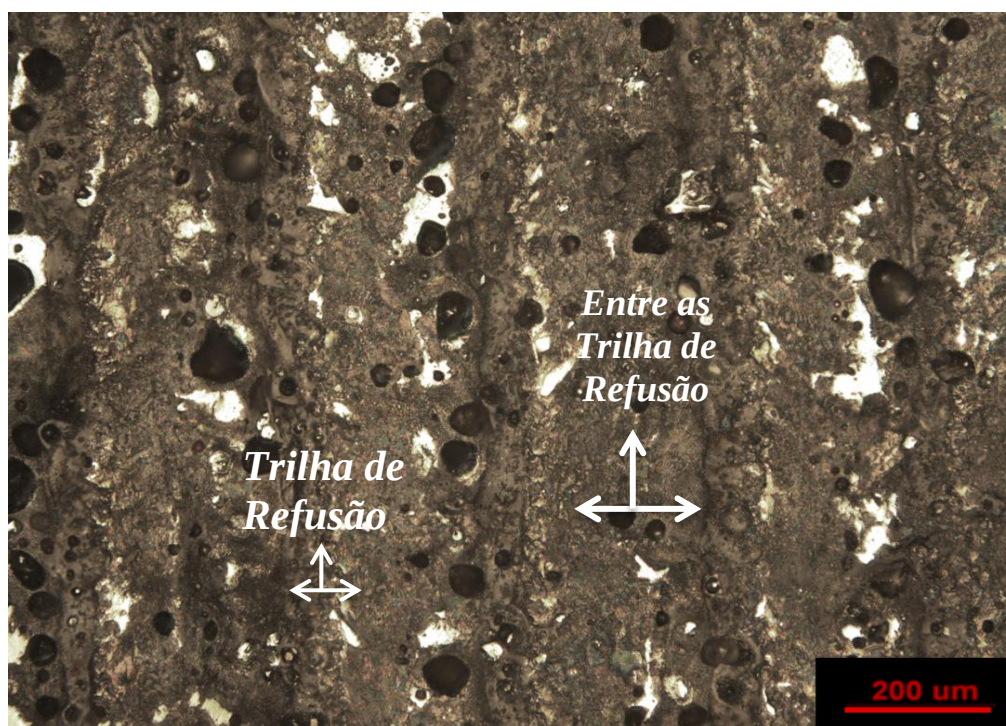
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nesta investigação, utilizando as técnicas e metodologias descritas no capítulo anterior. Caracterizações da liga Al-2%Fe tratadas por RSL foram realizadas para analisar suas modificações microestruturais, além de serem investigados aspectos referentes à morfologia, fases presentes, microdureza e comportamento de corrosão em meio eletrolítico de ácido sulfúrico 0,1 mol/L. Para efeitos de comparação, o substrato sem tratamento da mesma liga foi analisado utilizando as mesmas técnicas. Também foi realizada a simulação dos circuitos elétricos equivalentes aos dados obtidos nos ensaios de EIE.

4.1 CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL DAS AMOSTRAS TRATADAS POR LASER

A superfície da liga hipereutética Al-2%Fe foi visualizada através de microscopia ótica, onde pôde-se identificar as trilhas de refusão formadas durante o tratamento a laser, a imagem obtida é apresentada na Figura 4.24.

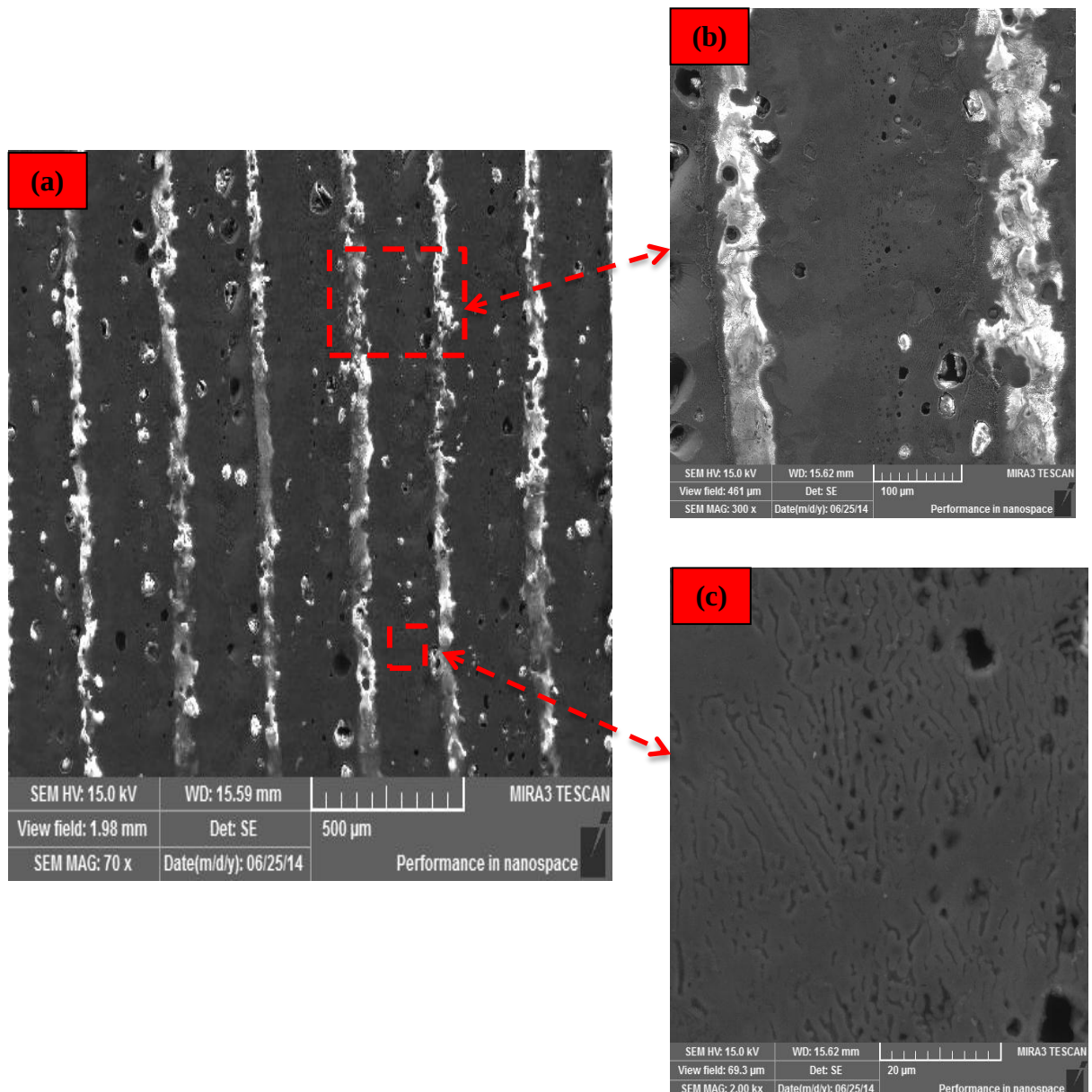
Figura 4.24- Micrografia de microscopia óptica do material tratado a laser indicando a região na trilha de refusão e a região entre as trilhas.



Fonte: A Autora.

A superfície tratada por refusão a laser também foi visualizada e analisada no FEG objetivando verificar as modificações microestruturais causadas pelo tratamento. A Figura 4.25 a seguir, mostra a imagem realizada por FEG, onde tem-se em: (a) várias trilhas de refusão, (b) ampliação de uma trilha e (c) maior ampliação na trilha de refusão.

Figura 4.25 - Imagem realizada através FEG-MEV: (a) várias trilhas de refusão, (b) ampliação das trilha e (c) maior ampliação entre as trilha de refusão.



Fonte: A Autora.

A distância entre as trilhas é de aproximadamente 300 µm de largura, onde nestas podem ser observadas a presença de vários micro-poros. Esse fato pode ser atribuído à volatilização de inclusões ou a própria vaporização do substrato, pois o hidrogênio presente

no ar atmosférico e na umidade acaba sendo absorvido pela superfície do material e pela poça de fusão, favorecendo o surgimento de poros (YILBAS et al., 2009; OLIVEIRA, 2011, TELEGINSKI, 2012).

Pode-se perceber que a Figura 4.25 (c), apresenta uma microestrutura refinada e homogênea o que segundo a literatura tem como consequência a melhora das propriedades como dureza, resistência à corrosão e ao desgaste, devido à dissolução de precipitados, refino de grãos e precipitação de fases fora do equilíbrio (DAMBORENEA, 1998; PINTO, 2003; YUE, 2004; MAJUMDAR et al., 2005; BERTELLI, 2009; PARIONA, 2012, I).

Teleginski (2012) analisou peças da liga Al-1,5%Fe hipoeutéticas, tratadas por refusão a laser, onde na superfície do material estudado foi observada a presença de trincas entre as trilhas de refusão. Porém esse fenômeno não foi observado para as ligas hipereutéticas Al-2%Fe, foco de estudo desta pesquisa, como pode ser analisado na Figura 4.25. Estes resultados já eram esperados, pois segundo Mondolfo (1976), a conformação de ligas de Al-Fe é prejudicada quando temos partículas grosseiras de Al_3Fe , pois elas tendem a trincar, produzindo fissuras e reduzindo a formabilidade, enquanto que isso não ocorre em presença de Al_6Fe finamente disperso. Por outro lado, Gremaud (1990) verificou que para ligas hipereutéticas contendo até 9% em peso de Fe, o aumento na taxa de resfriamento suprime primeiramente a formação da fase estável Al_3Fe (40,7% Fe, densidade 3,896g/cm³), que é substituída pela Al_6Fe (25,6% Fe, densidade 3,45g/cm³), conforme já relatado na revisão de literatura. Neste trabalho pôde ser verificado a presença desta fase pela análise de difração raios X a qual será apresentada na Figura 4.32 na Seção 4.3 a seguir .

A superfície tratada também foi analisada mediante EDS, onde os dados quantitativos são apresentados na Tabela 4.5, e seus difratogramas podem ser visualizados na Figura 4.26, onde (a) indica a região da trilha de refusão, (b) entre as trilhas e (c) em um poro.

O EDS realizado revelou maior concentração de oxigênio na região das trilhas e na região entre as trilhas uma maior concentração de alumínio, indicando que estas regiões apresentam uma maior concentração de óxidos na região das trilhas possivelmente na forma de Al_2O_3 , como relatam Yue (2004), Yilbas (2009), Teleginski (2012), Pariona et al. (2012, I). Pode-se notar também que na região da trilha e entre as trilhas a concentração de ferro foi bastante homogênea. A presença de nitrogênio numa concentração pequena também foi observada, uma vez que o processo de RSL foi realizado em meio aerado, tal elemento pode ser absorvido ao ser realizado o tratamento, esses elementos também foram detectados pela técnica de difração de raios X, a qual será discutida na Seção 4.3 deste capítulo. Já na região dos poros as análises de EDS indicam que há uma maior concentração de ferro, por volta de

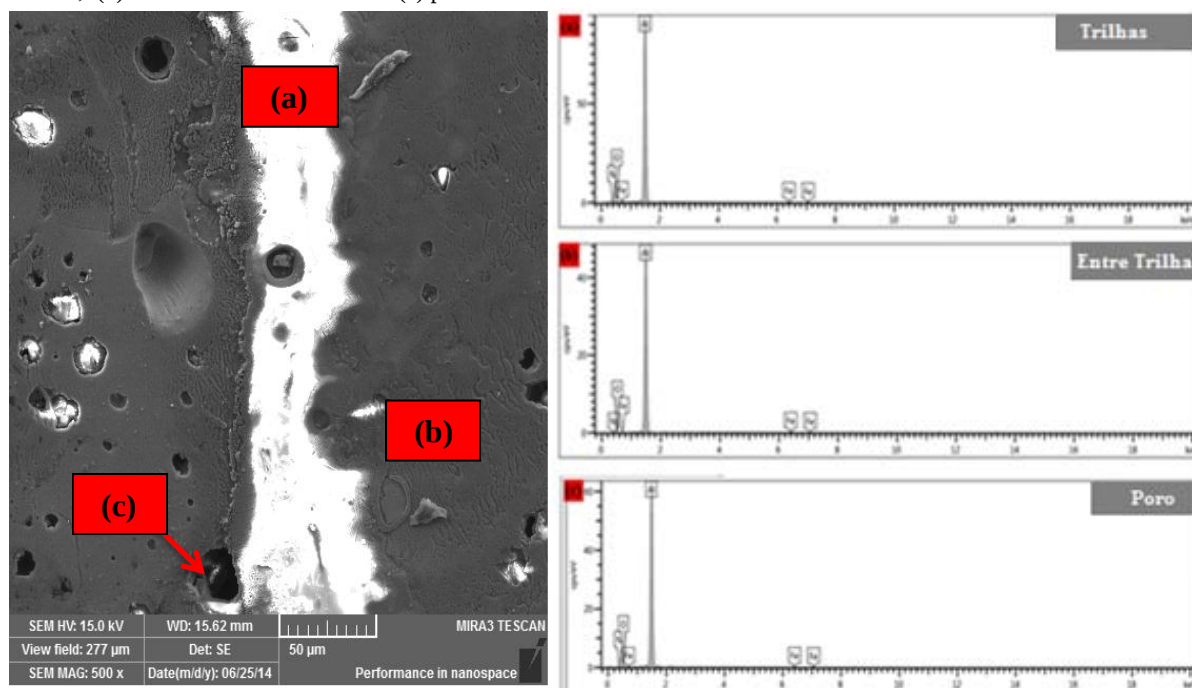
3,7% de Fe foi detectado dentro do poro, que é significativamente maior do que na região externa ao poro, de mesma forma a presença de oxigênio nessa região é bem superior às outras regiões chegando a 5,7% em peso, resultados semelhantes também foram encontrados por Teleginski (2012).

Tabela 4.5 - Análise de EDS na superfície tratadas a laser.

Região	Elemento de liga	Peso (%)	Atômico (%)
Trilha de refusão	Al	94,9	93,9
	Fe	2,0	1,0
	O	2,8	4,6
	N	0,3	0,1
Entre as trilhas de refusão	Al	95,7	96,2
	Fe	2,4	1,2
	O	1,4	2,4
	N	0,5	0,2
Poro	Al	90,3	89,5
	Fe	3,7	1,1
	O	5,7	9,3
	N	0,3	0,1

Fonte: A Autora

Figura 4.26- Micrografia da superfície tratada por RSL indicando as regiões analisadas por EDS: (a) região na trilha de refusão, (b) entre as trilhas de refusão e (c) poro.

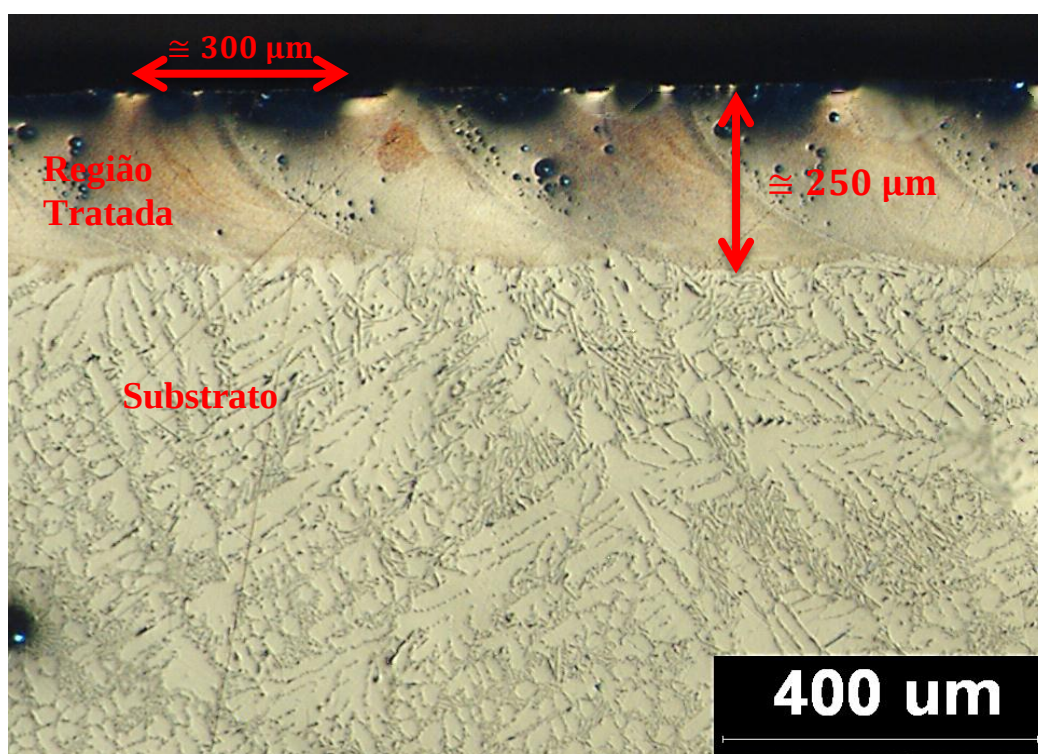


Fonte: A Autora.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA CAMADA REFUNDIDA NA SECÇÃO TRANSVERSAL

A parte transversal da amostra foi analisada por microscopia ótica, a qual é apresentada na Figura 4.27. Através desta região pode ser observada a profundidade de penetração do tratamento que foi em torno de 250 μm , e a distância entre as trilhas foi de aproximadamente 300 μm (como também verificado na Figura 4.25, quando a peça foi visualizada na parte superior). Além disso, a diferença microestrutural entre região tratada e o substrato é claramente percebida.

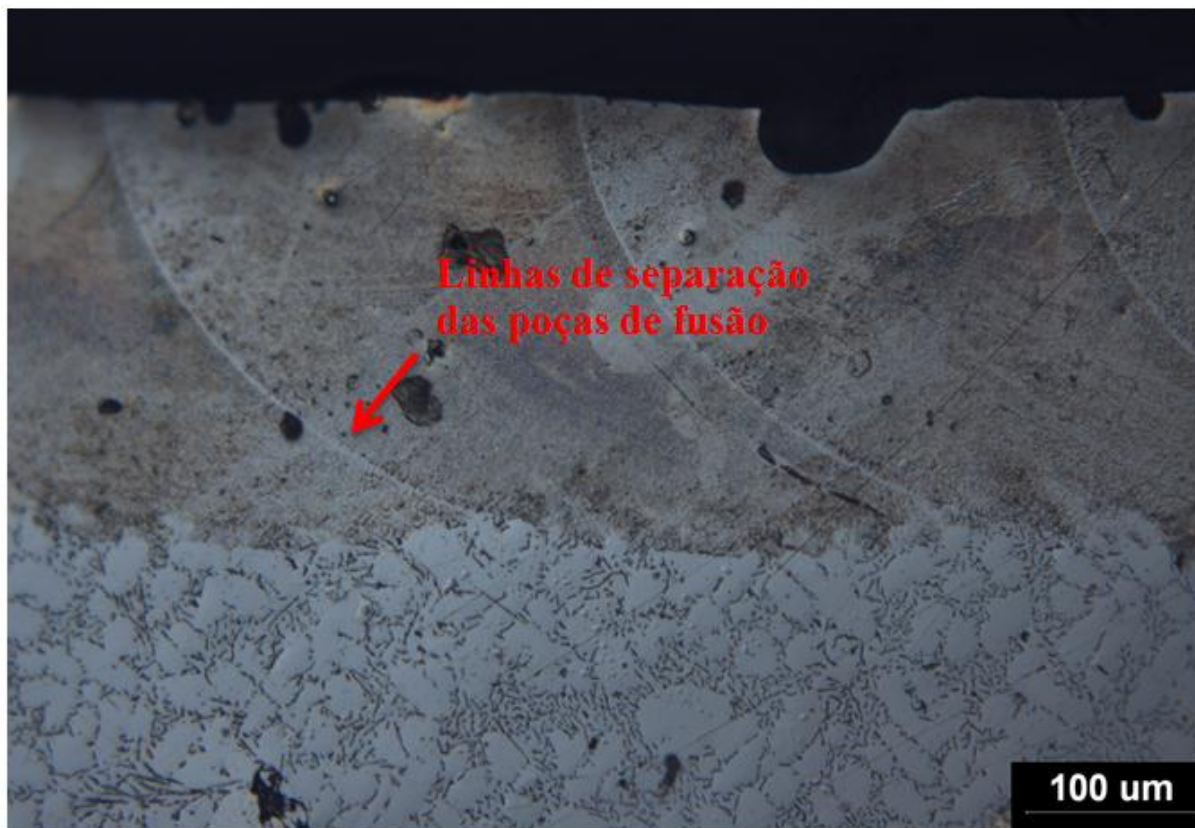
Figura 4.27 - Micrografia de microscopia ótica da parte transversal material tratado a laser



Fonte: A Autora.

A região fundida foi analisada no microscópio ótico com um maior aumento, e é apresentada na Figura 4.28. Nesta imagem observa-se a interface entre as poças de fusão geradas pelo tratamento, delimitando assim a região entre as trilhas, sendo perceptível a presença de um ligeiro abaulamento sobre as trilha nas Figura 4.27 e Figura 4.28 que segundo Pariona et al. (2012, II), Bertelli et al. (2011) e Silva (2011) isso ocorre devido à baixa velocidade de varredura do feixe laser que conduz ao aumento do tempo de interação do calor com o substrato.

Figura 4.28 - Micrografia de microscopia óptica da parte transversal material tratado a laser, com ampliação na região tratada por RSL.



Fonte: A Autora.

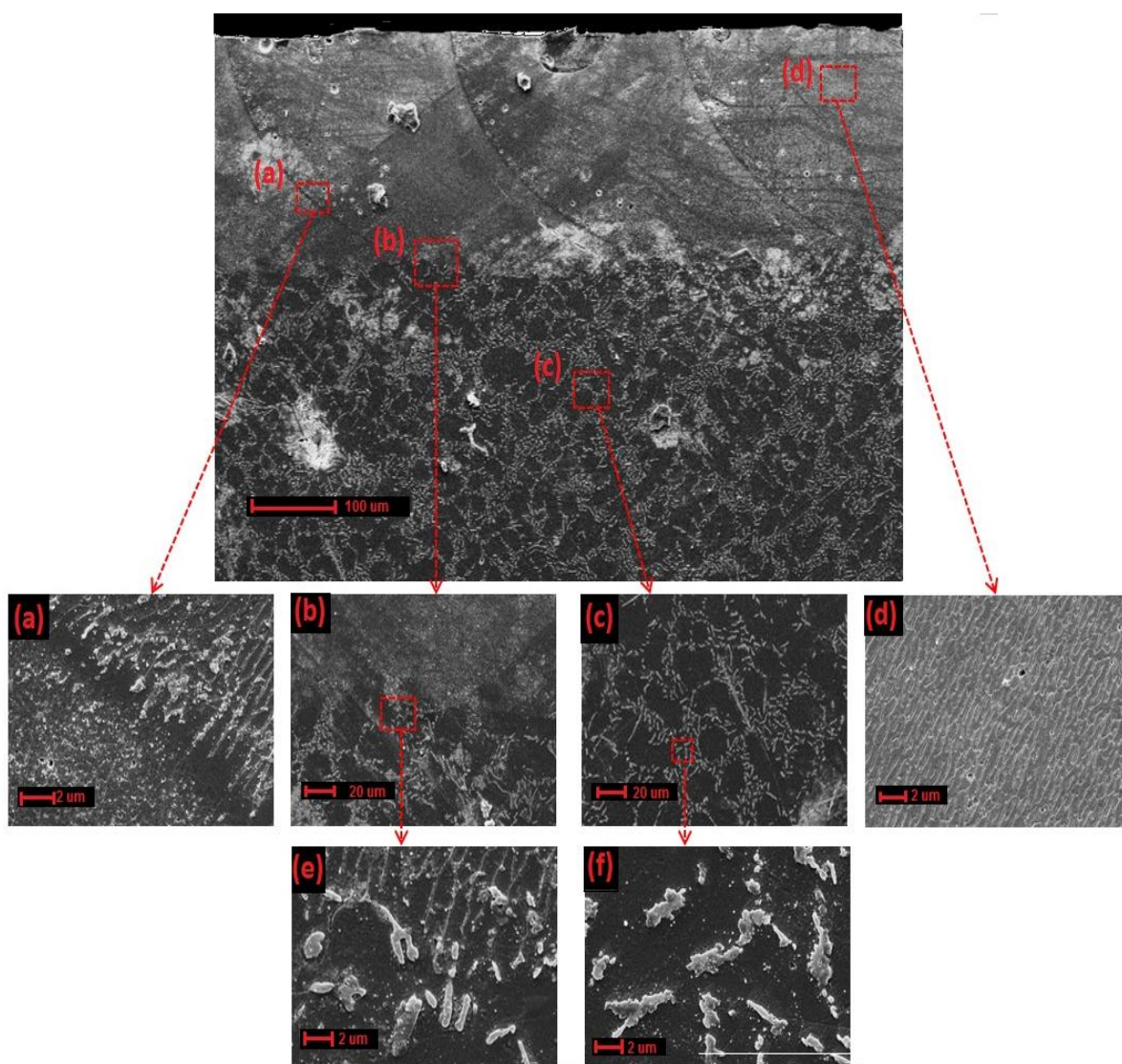
Também foi analisada a seção transversal da amostra tratada por RSL utilizando a técnica de MEV, a qual é apresentada na Figura 4.29, onde estão indicadas algumas regiões do substrato e da região afetada pelo tratamento a laser.

Através da região apresentada na Figura 4.29, nota-se a presença de um ligeiro abaulamento sobre as trilhas, como visualizadas nas figuras anteriores (Figura 4.27 e Figura 4.28). A Figura 4.29(a) indica a região das linhas de separação das poças de fusão com maior clareza.

A região entre o substrato e a área tratada por laser é ampliada na Figura 4.29(b) e Figura 4.29(e), onde é facilmente perceptível a diferença microestrutural entre elas. Essa diferença microestrutural observada entre o substrato sem tratamento e a região tratada por RSL, é atribuída ao aquecimento da superfície do material a uma temperatura superior à temperatura de fusão, e abaixo da temperatura de ebulição do mesmo, originando uma poça fundida nessa região, seguido de resfriamento rápido ocorrido no processo de tratamento por laser, obtendo-se como resultado a formação de uma fina camada refundida, com microestrutura refinada, praticamente isentas de precipitados intermetálicos e inclusões, estas

características são melhores visualizadas na ampliação da Figura 4.29(d) (ORZA,1998; KOVALENKO, DAUW, 1998 ; MAILLET,1987; GRUM, 2007).

Figura 4.29 - Imagem da seção transversal obtida por MEV da liga Al-2,0%Fe tratada por RSL, apresentando ampliação em (a): interface entre poças de fusão geradas pelo tratamento, (b) a interface entre a região tratada e o substrato, (c): o substrato não afetado pelo tratamento, (d): ampliação da região fundida pelo tratamento, (e) ampliação da interface entre a região tratada e o substrato e em (f) ampliação do substrato não afetado pelo tratamento.



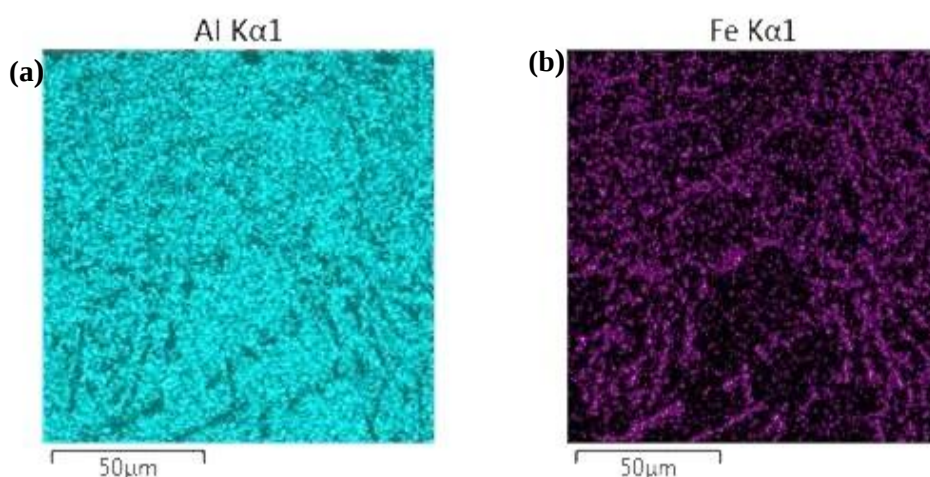
Fonte: A Autora.

A Figura 4.29(c) apresenta o substrato não afetado pelo tratamento superficial a laser, com uma ampliação dessa região apresentada pela Figura 4.29(f). Nesta região percebe-se a presença de uma fase intermetálica dispersa em uma matriz. A Figura 4.29(d) mostra com mais detalhes a microestrutura da região tratada pelo processo de refusão superficial a laser, observa-se que nessa região foi quase imperceptível indícios de transições

celulares/dendríticas. Ao se comparar a Figura 4.29(d) e a Figura 4.29(f), percebe-se que a região com tratamento exibe maior homogeneidade a qual se estende por toda a zona refundida. Segundo Pariona et al. (2012) e Teleginski (2012) a região tratada pelo laser apresenta comportamento homogêneo semelhante a uma fase amorfa, e consequentemente, nessa área ocorre aumento da dureza, redução da rugosidade superficial e aumento da resistência à corrosão.

A região do substrato sem tratamento foi analisada através de mapeamento de elementos químicos, os quais são mostrados na Figura 4.30, onde a fase intermetálica observada apresenta maior concentração de ferro, enquanto que o alumínio é homogêneo no decorrer da amostra. Essa região também foi analisada através de EDS, e os dados quantitativos são apresentados na Tabela 4.6.

Figura 4.30 - Mapeamento de elementos químicos na região do substrato. Apresentando em (a) o Al presente nesta região e em (b) o intermetálico Fe.



Fonte: A Autora.

Tabela 4.6- Análise de EDS do substrato e suas duas regiões: material base e intermetálico.

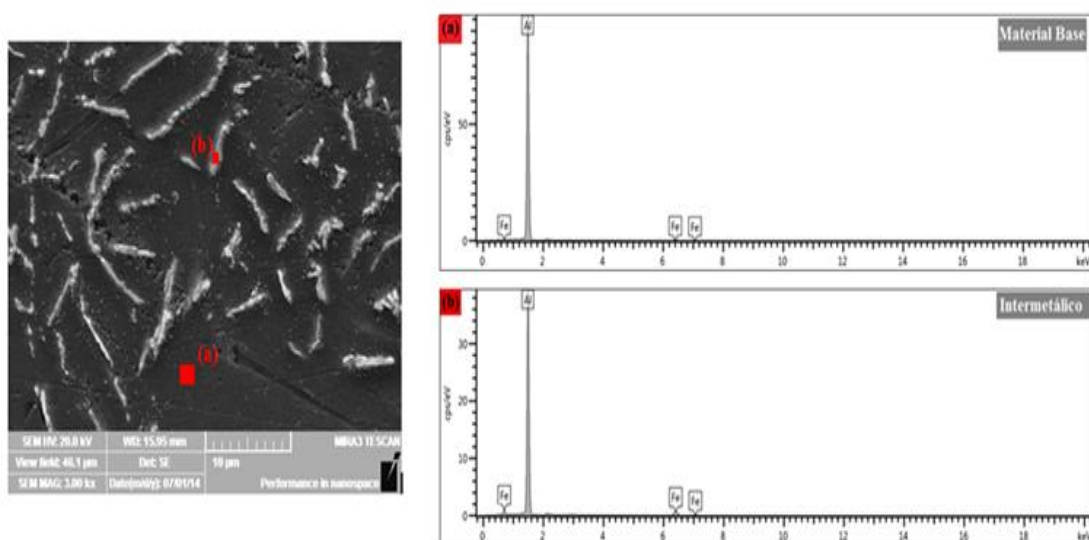
Região	Elemento de liga	Peso (%)	Atômico (%)
Material Base	Al	98,0	99,0
	Fe	2,0	1,0
Intermetálico	Al	86,9	93,2
	Fe	13,1	6,8

Fonte: A Autora.

Pela análise da Tabela 4.6 observa-se que a quantidade do elemento ferro na fase matriz está por volta de 2% e na fase intermetálica 13% em massa. A quantidade de ferro

presente na fase matriz assemelha-se à composição nominal da liga. As regiões analisadas pela EDS e seus respectivos difratogramas podem ser visualizadas na Figura 4.31.

Figura 4.31 - Micrografia do substrato da liga Al-2%Fe sem tratamento indicando as regiões analisadas e os difratogramas de EDS em (a): material base e (b): intermetálico.



Fonte: A Autora.

4.3 ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A técnica de difração de raios X (DRX) foi empregada para identificar as fases formadas na superfície tratada pela refusão superficial a laser, conforme especificado no capítulo de materiais e métodos.

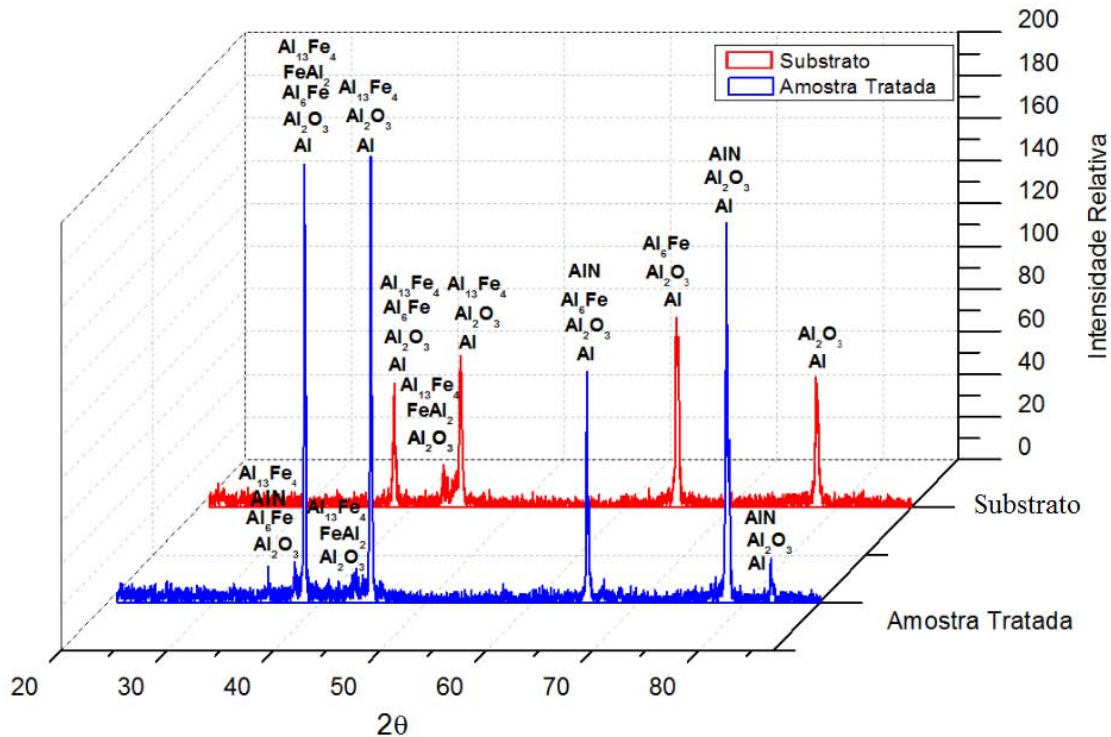
A análise de DRX mostra as fase Al_2O_3 e AlN em vários dos picos da amostra tratada, conforme Figura 4.32. Nesta imagem apresenta-se a análise de raios X para as amostras com tratamento e sem tratamento e pode-se perceber que para a amostra onde realizou-se o tratamento os picos possuem maior intensidade, o que é um resultado similar àqueles encontrados pelos autores Bian et al. (2012) e Teleginski (2012).

A grande energia gerada pelo laser e o fato de que o tratamento foi realizado em um ambiente aberto são condições que favorecem formação de óxidos e nitretos, os quais possuem as características de alta dureza, resistência ao desgaste e à corrosão em meios ácidos ou alcalinos (PATNAIK, 2002).

Além das fases apontadas na Figura 4.32 metais simples e fases intermetálicas metaestáveis também foram identificadas, tais como Fe, AlFe , AlFe_3 e $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$. A formação e presença dessas fases são importantes, uma vez que determinam a rugosidade, dureza e

comportamento à corrosão da camada tratada, a Figura 4.32 a seguir mostra a análise de raios X realizada (BETELLI, 2009; GOULART, 2010; TELEGINSKI, 2012; GREMAUD, 1990) .

Figura 4.32 – Difratoograma de raios X em peças de Al-2%Fe tratada por refusão a laser e substrato sem tratamento.



Fonte: A Autora.

4.4 ESTUDO DA DUREZA VICKERS

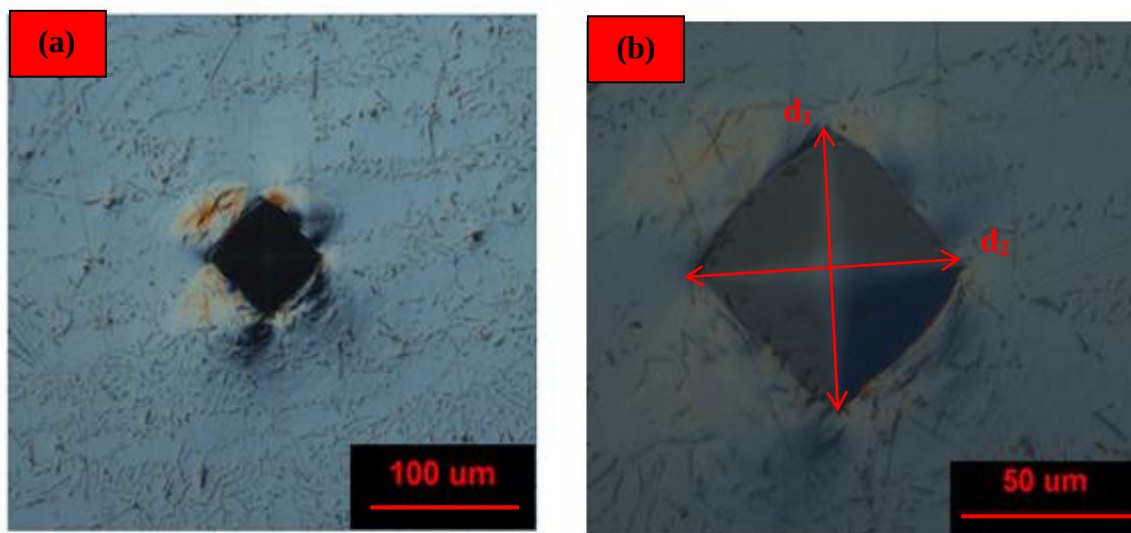
A dureza Vickers (HV) se baseia na resistência que o material oferece à penetração de uma pirâmide de diamante de base quadrada e ângulo entre faces de 136°, sob uma determinada carga. O valor de dureza Vickers (HV) é o quociente da carga aplicada “F” pela área de impressão “A” deixada quando é aplicado no corpo de prova (SOUZA, 1974).

O equipamento de ensaio Vickers (ver Figura 3.19) não fornece o valor da área de impressão da pirâmide, mas permite obter, por meio de um microscópio acoplado, as medidas das diagonais “d₁” e “d₂” formadas pelos vértices opostos da base da pirâmide que são necessárias para o cálculo da dureza. Conhecendo as medidas das diagonais e a sua média “d”, é possível calcular a dureza Vickers através da Equação 20 (SOUZA, 1974).

$$HV = \frac{1,8544 \cdot F}{d^2} \quad (20)$$

Impressões realizadas pelo procedimento para avaliação da dureza nas amostras de Al-2%Fe são apresentadas na Figura 4.33.

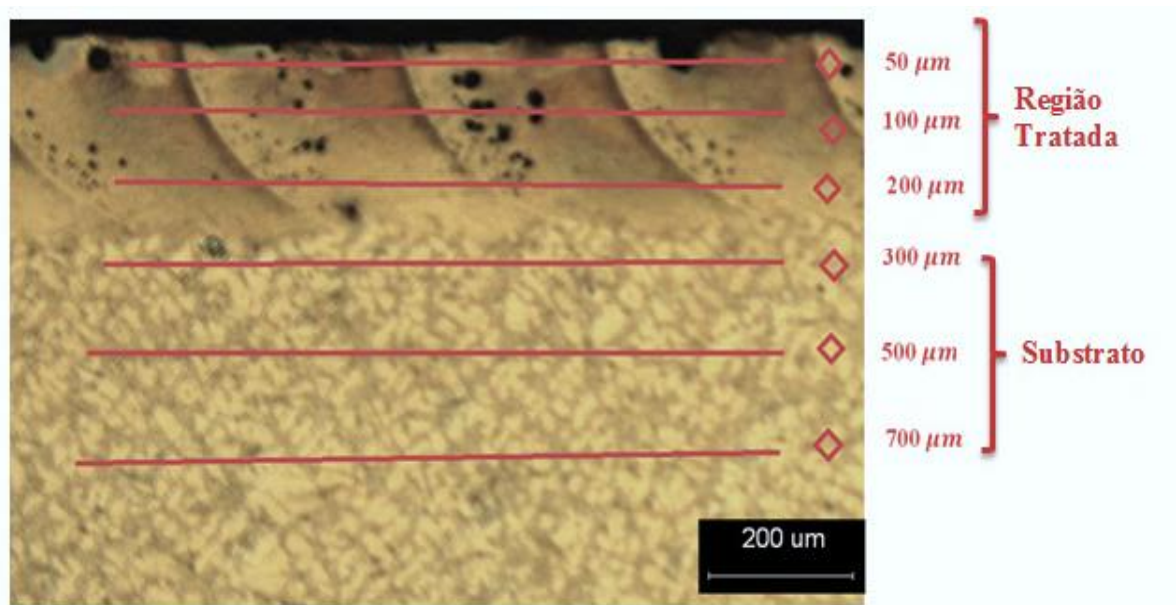
Figura 4.33 - Microscopia da liga Al-2%Fe (a) impressão realizada para avaliação da dureza e (b) maior ampliação na região deformada.



Fonte: A Autora.

Os ensaios tiveram por objetivo traçar o perfil de microdureza ao longo da região transversal da amostra, apresentando a variação de dureza na região fundida pelo tratamento a laser e na região do substrato sem tratamento. As medidas de microdureza foram realizadas ao longo de linhas paralelas à superfície com profundidades de 50, 100, 200, 300, 500 e 700 µm, aplicando-se uma carga de 0,1 Kg a 15s. Em cada uma dessas profundidades foram obtidos 15 microendentações na parte transversal da amostra (conforme imagem apresentada na Figura 4.34), e então se calculou a média da dureza em cada uma das distâncias selecionadas, bem como o desvio padrão apresentada pelos dados obtidos, que podem ser visualizados na Tabela 4.7 a seguir.

Figura 4.34 - Microscopia ótica da peça Al-2%Fe da seção transversal apresentando as profundidades selecionadas para análise de dureza.



Fonte: A Autora.

Analizando os dados da Tabela 4.7 percebe-se um aumento de HV da região tratada em relação à região não atingida pelo tratamento superficial a laser. Verifica-se que a dureza média da região tratada foi de 58,8, enquanto que a região não afetada pelo tratamento de RSL apresentou dureza média de 35,7, isso significa um aumento de 60,7% de aumento da dureza na região tratada em relação à região sem tratamento.

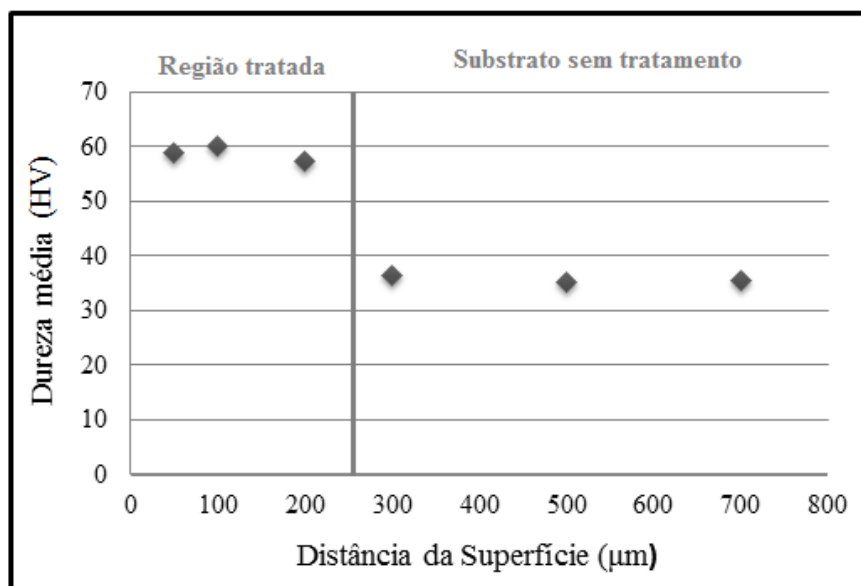
Tabela 4.7 - Análise da dureza Vickers na região transversal na amostra tratada, indicando a dureza na região tratada e substrato sem tratamento (VH 0,1kg 15s).

Região	Profundidade em relação à superfície	Média HV	Desvio Padrão de HV
Região tratada	50 μm	59,0	3,15
	100 μm	60,0	3,8
	200 μm	57,4	3,0
Substrato (sem tratamento)	300 μm	36,5	1,43
	500 μm	35,2	1,44
	700 μm	35,4	1,68

Fonte: A Autora.

Os dados da Tabela 4.7 também foram expressos em forma gráfica na Figura 4.35, sendo possível perceber com maior clareza o aumento da dureza da região com tratamento em relação ao substrato sem tratamento.

Figura 4.35 – Gráfico da análise da dureza Vickers (HV 0,1kg 15s), indicando os respectivos valores de HV da região tratada por RSL, bem como os valores de HV para o substrato sem tratamento.



Fonte: A Autora.

Tal diferença é atribuída à mudança microestrutural da região tratada a laser, esses resultados são semelhantes aos resultados obtidos em estudos realizados em materiais tratados pela técnica de RSL em função da profundidade pelos autores Yao (2014), Silva (2011), Larosa (2010), Pereira (2006), Souza (2001), entre outros, constando aumento significativo da dureza na região afetada pelo tratamento em relação à região não tratada, como o que foi observado no presente estudo.

Foi também analisada a dureza do material na parte superior, detectando os valores de HV para a região das trilhas e entre trilhas (essas regiões podem ser visualizadas através da Figura 4.24). De mesma forma que as médias de dureza obtidas na parte transversal da amostra, a média da Dureza Vickers da parte superior da amostra também foi obtida através de 15 pontos de microindentações tanto na região das trilhas como na região entre as trilhas de refusão, para então estabelecer a média de HV. A Tabela 4.8 apresenta as médias dessas regiões, bem como o desvio padrão dos 15 pontos analisados em cada região.

Tabela 4.8 - Análise da dureza Vickers na parte superior da amostra tratada, indicando a dureza na região da trilha e entre as trilhas de refusão (VH 0,1kg 15s).

Região	Média HV	Desvio Padrão de HV
Entre as Trilhas de Refusão	52,68	6,18
Trilha de Refusão	59,14	5,53

Fonte: A Autora.

Ao analisarmos a Tabela 4.8, podemos perceber que os valores de dureza obtidos na parte superior da amostra são coerentes com os obtidos na parte transversal sendo que a região na trilha de refusão apresenta dureza média maior que a região entre as trilhas. Porém é valido considerar que a região superior da amostra não foi polida a fim de evitar alteração do tratamento realizado, sendo assim as medidas obtidas obtiveram um maior desvio padrão em relação às regiões transversais da amostra. Resultados comparativos de HV da região das trilhas e entre trilhas foram realizadas no trabalho de Teleginski (2012), onde o estudo realizado também apontou maior dureza na região das trilhas do que na região entre as trilhas.

4.5 ANÁLISE DA RUGOSIDADE PELA TÉCNICA DE MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

A técnica de microscopia de força atômica (AFM) foi utilizada tendo como objetivo analisar as diferenças entre as rugosidades das amostras tratadas por RSL e não tratadas. Essa técnica permite estudar a topografia de superfícies, mostrando detalhes, em escala nanométrica, os picos e vales que caracterizam a rugosidade superfície dos materiais em estudo, possibilita também medir tamanho de grão, inclusões, defeitos ou trincas na superfície da amostra.

Para análise topográfica das amostras quanto à rugosidade utilizaram-se os parâmetros indicados na Tabela 4.9, a qual apresenta as respectivas fórmulas de cada parâmetro indicado.

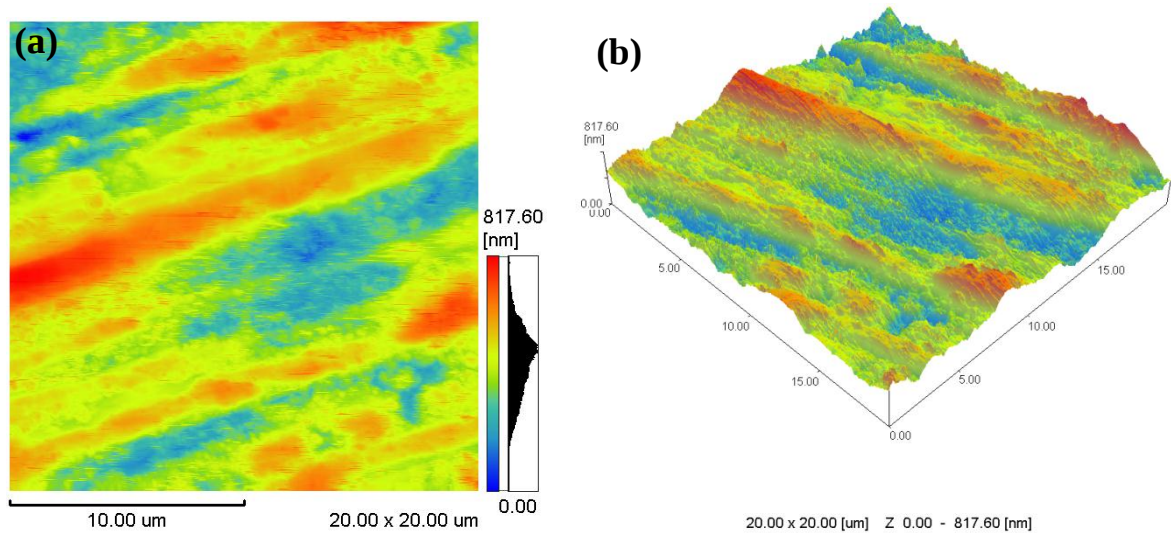
Tabela 4.9 - Parâmetros de rugosidade superficial e suas fórmulas

Parâmetro	Descrição	Fórmula
R_a	Média aritmética para valores absolutos	$R_a = \frac{1}{N_x N_y} \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_y} z(i, j) - z_{\text{médio}} $ onde $z_{\text{médio}} = \frac{1}{N_x N_y} \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_y} z_{ij}$
R_q, R_{RMS}	Raiz quadrada média	$R_q = \sqrt{\frac{1}{N_x N_y} \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_y} (z(i, j) - z_{\text{médio}})^2}$
R_v	Máxima profundidade de vale	$R_v = \max_i Z_i$
R_p	Máxima altura de pico	$R_p = \max_i Z_i$
R_z	Distância média entre o pico mais alto e o vale mais fundo em cada comprimento analisado	$R_z = R_p + R_v$
$R_{X_{jts}}$	Padrão industrial japonês para R_z baseado nos cinco picos mais altos e cinco vales mais fundos sobre todo o comprimento analisado	$R_{X_{jts}} = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 R_{pi} - R_{vi}$ onde R_{pi} e R_{vi} são, respectivamente, o i^{th} pico mais alto e vale mais fundo

Fonte: TELEGINSKI, 2012.

A rugosidade superficial ou topografia do material base foi analisada através de AFM, conforme especificado na Seção 3.3.4 do capítulo de materiais e métodos. A Figura 4.36(a) mostra a imagem bidimensional (2D) da AFM e a Figura 4.36(b) a imagem tridimensional (3D) desta amostra.

Figura 4.36- Análise superficial do material base através de microscopia de força atômica mostrando (a) uma visão bidimensional e (b) uma visão tridimensional.



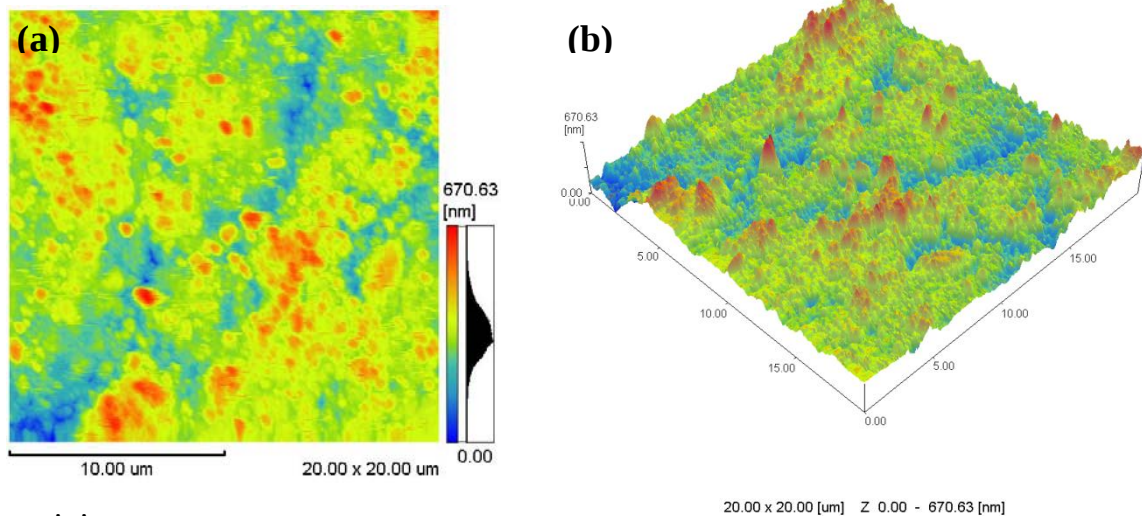
Fonte: A Autora.

A amostra tratada por RSL também foi analisada pela técnica de AFM, sendo realizadas análises tanto na região da trilha de refusão, quanto na região entre as trilhas de refusão, (essas regiões são diferenciadas na Figura 4.24). As figuras apresentadas a seguir (Figura 4.37 e Figura 4.38) mostram as imagens obtidas por esta técnica em uma amostra tratada por RSL, onde a Figura 4.37 apresenta a topografia na região da trilha de refusão, sendo que (a) mostra uma imagem bidimensional da análise e (b) uma visão tridimensional, já

a Figura 4.38 mostra a topografia da região entre as trilhas, onde novamente em (a) tem-se uma imagem bidimensional e (b) tridimensional da análise.

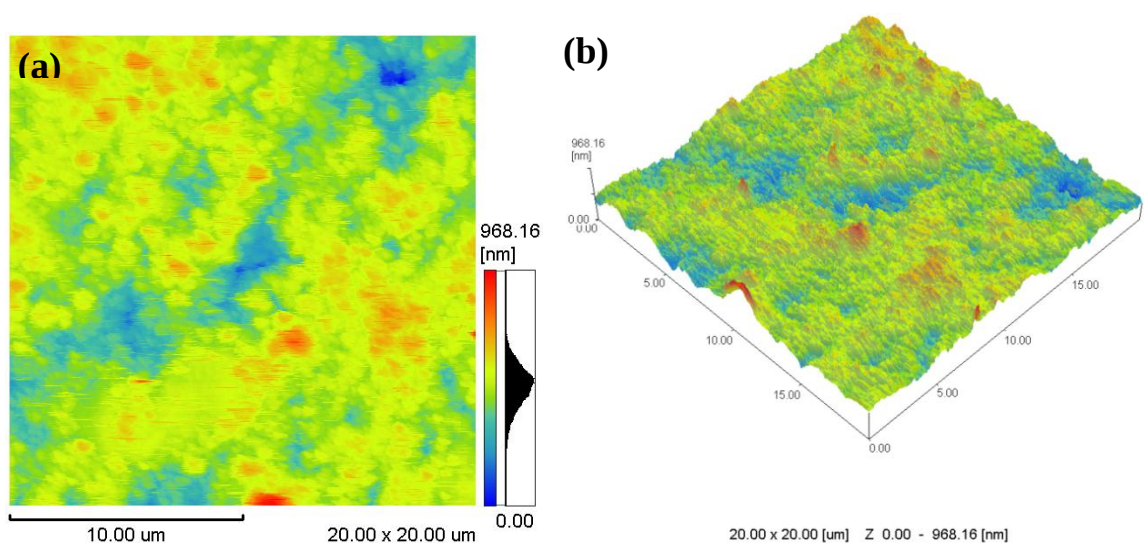
Nas imagens apresentadas, obtidas pela técnica de AFM (Figura 4.36, Figura 4.37 e Figura 4.38) as regiões mais avermelhadas representam regiões mais altas enquanto as regiões mais azuladas indicam regiões mais fundas. Os resultados quantitativos obtidos são mostrados na Tabela 4.10.

Figura 4.37 - Análise superficial do material tratado por RSL na região sobre a trilha de refusão através de microscopia de força atômica mostrando (a) uma visão bidimensional e (b) uma visão tridimensional.



Fonte: A Autora.

Figura 4.38 - Análise superficial do material tratado por RSL na região entre as trilha de refusão através de microscopia de força atômica mostrando em (a) a imagem bidimensional e (b) a imagem tridimensional.



Fonte: A Autora.

Tabela 4.10 - Parâmetros e resultados da análise de rugosidade das amostras analisadas por AFM.

Amostra	Região	Parâmetros da AFM					
		R_a (nm)	R_q (nm)	R_p (nm)	R_z (nm)	R_v (nm)	R_{zjis} (nm)
Tratada	Na trilha	71,0	91,8	477,1	967,7	490,6	462,8
	Entre Trilhas	61,4	79,0	325,5	670,8	345,3	327,6
Material Base	Substrato	96,8	120,0	366,6	818,1	451,5	402,4

Fonte: A Autora.

Através dos dados apresentados pela Tabela 4.10 e as imagens obtidas por AFM, percebe-se que a amostra tratada apresenta rugosidade média (R_a) menor do que o material base, sendo que na região entre as trilhas a rugosidade foi ainda menor com R_a em cerca de 61,4 nm, já para a região das trilhas obteve-se rugosidade média por volta de 71 nm. Segundo Bertelli (2011) esse fato ocorre porque foram geradas, nas regiões das trilhas de refusão, protuberâncias em função da baixa velocidade de varredura do laser e, por esse motivo, a região entre as trilhas possui menor rugosidade, já para região do substrato a R_a foi de cerca 96,8 nm o que é superior aos valores encontrados para as regiões tratadas por laser. Diante disso, e em função das imagens apresentadas, percebe-se que a região entre as trilhas de refusão tem-se uma região mais regular do que em relação às outras regiões, porém, na região das trilhas (Figura 4.24 e Figura 4.25) apresentam muitos defeitos, entre eles porosidades, o que confirma segundo o estudo feito pela técnica AFM (Tabela 4.10). Resultados semelhantes aos encontrados foram detectados por Teleginski (2012) amostras de Al-1,5%Fe tratadas a laser.

4.6 ESTUDO DE COMPORTAMENTO DA CORROSÃO DAS AMOSTRAS

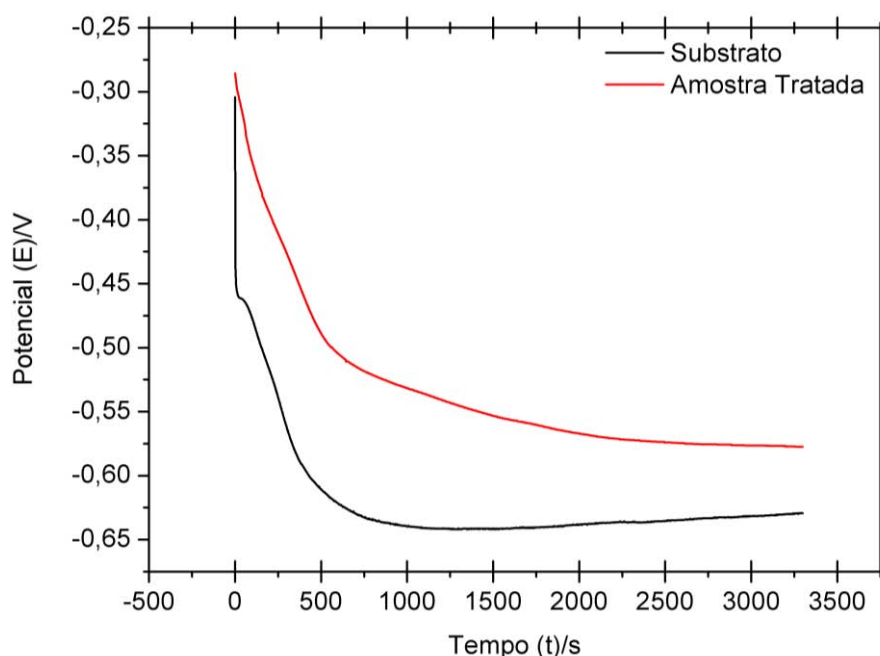
Amostras de Al-2%Fe tratadas por RSL e sem tratamento foram submetidas a ensaios de potencial de corrosão, polarização linear (micropolarização), curvas de polarização (macropolarização), voltametrias cíclicas e espectroscopia de impedância eletroquímica, com objetivo de analisar o comportamento corrosivo das amostras em solução de aerada de H_2SO_4 com concentração de 0,1 mol/L, comparou-se os resultados das amostras tratadas e não tratadas, a fim de determinar a efetividade do tratamento, seguindo os procedimentos mencionados na Seção 3.4 no capítulo de matérias e métodos. Os resultados obtidos pelas técnicas citadas serão discutidos a seguir.

4.6.1 Potencial de Corrosão

Conforme já mencionado na revisão de literatura, o potencial de corrosão (E_{corr}) ou potencial de circuito aberto, é uma medida de fácil determinação experimental, o qual é assumido pelo material após 3300s de imersão no eletrólito em estudo (WOLYNEC, 2003).

Os potenciais de corrosão medidos nas amostras são apresentados na Figura 4.39, onde a linha de cor vermelha representa o potencial de corrosão da amostra tratada enquanto a curva de cor escura representa o potencial de corrosão do substrato sem tratamento.

Figura 4.39 - Potencial de corrosão versus eletrodo de calomelano saturado (ECS) para os eletrodos de amostra tratada e do substrato em meio aerado de 0,1 mol/L de H_2SO_4 à 25°C



Fonte: A Autora

Nestas medidas a amostra tratada a laser apresentou E_{corr} inicial de -0,285, o qual caiu acentuadamente até aproximadamente -0,620 V e se estabilizou a -0,577 V até o final do ensaio. Para o substrato o potencial foi inicialmente de -0,302 V, decaindo até aproximadamente -0,650 V, permanecendo neste valor até 1000 segundos. Após isso, aumentou gradualmente até atingir -0,629 V. Embora a amostra tratada tenha se apresentado com um potencial mais anódico, este se mantém constante a partir de 2000s, já o substrato apresenta potenciais mais catódicos, isto mostra que o equilíbrio termodinâmico entre as reações anódicas e catódicas encontram-se deslocadas para valores mais positivos sobre a

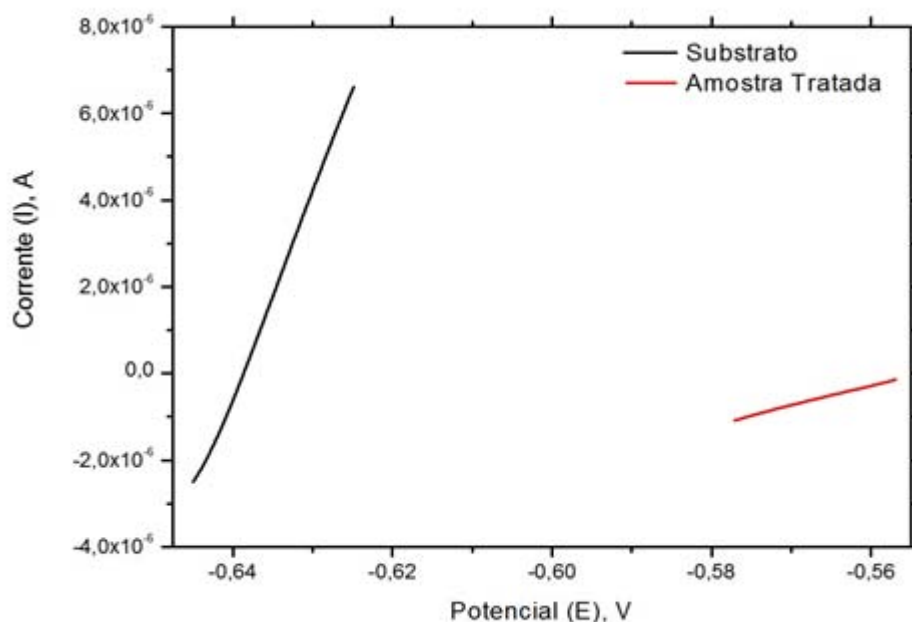
superfície tratada em relação ao potencial de equilíbrio do substrato não tratado, porém a partir de aproximadamente 1000s o potencial da amostra sem tratamento demonstra uma tendência de aumento do potencial.

4.6.2 Polarização Linear e Análise da Resistência de Polarização (R_p)

Dando continuidade ao estudo da corrosão das ligas Al-2% Fe, tratadas e não tratadas por refusão a laser, realizou-se ensaios de polarização linear (micropolarização), a fim de obter a resistência de polarização (R_p) que é dado pelo inverso do coeficiente angular do gráfico originado pela corrente versus o potencial aplicado. Para esta análise aplicou-se 10 mV para mais e 10 mV para menos ao E_{corr} , conforme estipulado pelas normas (ASTM G59-97, 2009).

A Figura 4.40 apresenta o comportamento da corrente após a uma polarização linear para as ligas Al-2,0% Fe tratadas e não tratadas por RSL, onde novamente a linha de cor vermelha representa o potencial de corrosão da amostra tratada, enquanto, a curva de cor escura representa o potencial de corrosão do substrato sem tratamento.

Figura 4.40 - Polarização linear de ± 10 mV próximo ao E_{corr} para os eletrodos estudados versus ECS em meio aerado de 0,1 mol/L de H_2SO_4 a 25°C.



Fonte: A Autora.

O inverso das inclinações da Figura 4.40 permitiu determinar a R_p para os dois eletrodos, pode-se perceber que a reta obtida pelo substrato possui uma inclinação maior que a

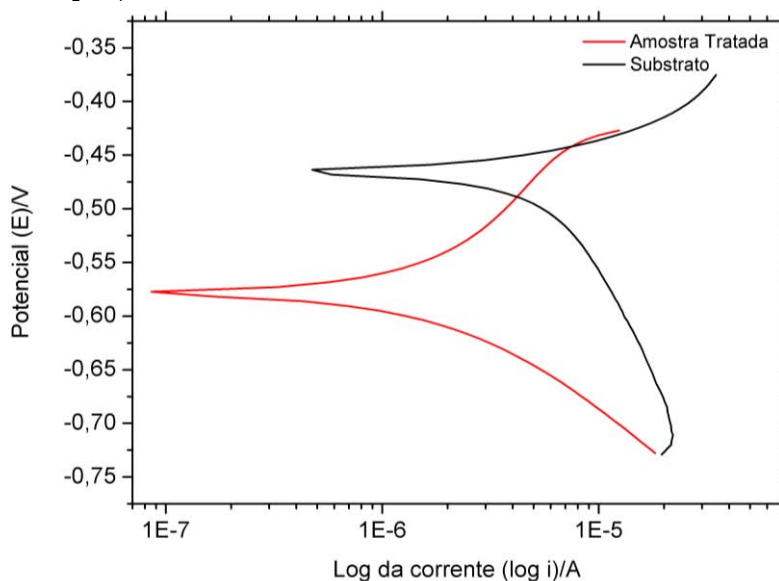
reta apresentada pela amostra tratada, ou seja, no substrato percebe-se que a corrente sofre uma maior variação, o que consequentemente gera uma R_p menor para o substrato. Os dados obtidos comprovam este fato, pois para a amostra tratada, a R_p foi determinada como sendo de 22,1 K Ω , já para o substrato determinou-se o valor de 2,08 K Ω o que significa um aumento de R_p em torno 11 vezes para a amostra tratada em relação à amostra não tratada. Segundo Li et al. (1996) a maior resistência à polarização da amostra tratada está relacionada à maior dificuldade de transferência de carga na interface entre o eletrodo e a solução eletrolítica, indicando possivelmente a formação de novas fases na superfície tratada, implicando diretamente na resistência à corrosão do material.

4.6.3 Curvas de Polarização e Determinação das Constantes de Tafel

Para a realização da presente pesquisa, utilizou-se a técnica de curvas de polarização (macropolarização), para obter-se as constantes de Tafel a fim de estimar a corrente de corrosão (i_{corr}) e a taxa de corrosão (que podem ser obtidas pelas equações (18) e (19) apresentadas na Seção 2.4.4.

A Figura 4.41 apresenta o resultado das macropolarizações de ± 150 mV em torno de E_{corr} para a liga tratada por RSL e sem tratamento.

Figura 4.41 - Curvas de polarização versus ECS dos eletrodos da liga Al-2,0%Fe tratada por RSL e não tratada em 0,1 mol/L de H_2SO_4 a 25°C e meio aerado.



Fonte: A Autora.

Para a realização desta experiência utilizou-se uma varredura de 1 mV, partindo-se de valores catódicos em direção aos anódicos. As constantes de Tafel catódicas (β_c) e

anódicas (β_a) foram obtidas a partir das curvas apresentadas na Figura 4.41, onde para o material tratado foi determinado $\beta_c = 0,117$ V/dec e $\beta_a = 0,086$ V/dec, e para o material não tratado (substrato) $\beta_c = 0,172$ V/dec e $\beta_a = 0,066$ V/dec. Através da Figura 4.41 é possível observar que a amostra tratada por laser ficou mais deslocada para correntes menores (comportamento mais catódico) quando comparado à amostra sem tratamento (substrato). Segundo Teleginski (2012) este fato possivelmente é devido às modificações microestruturais produzidas na superfície tratada, onde se formaram óxidos e outras fases metaestáveis, que dificultam a transferência de elétrons na superfície.

A Tabela 4.11 apresenta os parâmetros eletroquímicos obtidos para a liga Al-2,0%Fe tratada e não tratada por RSL em 0,1 mol/L H_2SO_4 .

Tabela 4.11 - Parâmetros eletroquímicos obtidos para a liga Al-2,0%Fe tratada e não tratada por RSL em 0,1 mol/L H_2SO_4 pelas técnicas de potencial de corrosão, polarização linear e curvas de polarização.

Material	E_{corr} (V)	R_p (K Ω)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	I_{corr} (A/cm ²)	Taxa de corrosão (mm/ano)
Tratado	-0,577	22,1	0,086	0,117	9,73 E-7	0,07
Substrato	-0,629	2,08	0,066	0,172	9,95 E-6	0,78

Fonte: A Autora.

Observa-se que a resistência de polarização da liga tratada é de 22,1 K Ω e do substrato é de aproximadamente 2,08 K Ω , ou seja, a liga tratada obteve R_p em torno de 11 vezes maior em relação à liga não tratada. Isso ocorre em função da camada espessa de óxido de alumínio e entre outros constituintes formados durante a RSL. Por outro lado, esta camada de óxido apresenta uma taxa de corrosão bem mais abaixo do que a camada fina de óxido de alumínio formada após o polimento da amostra não tratada.

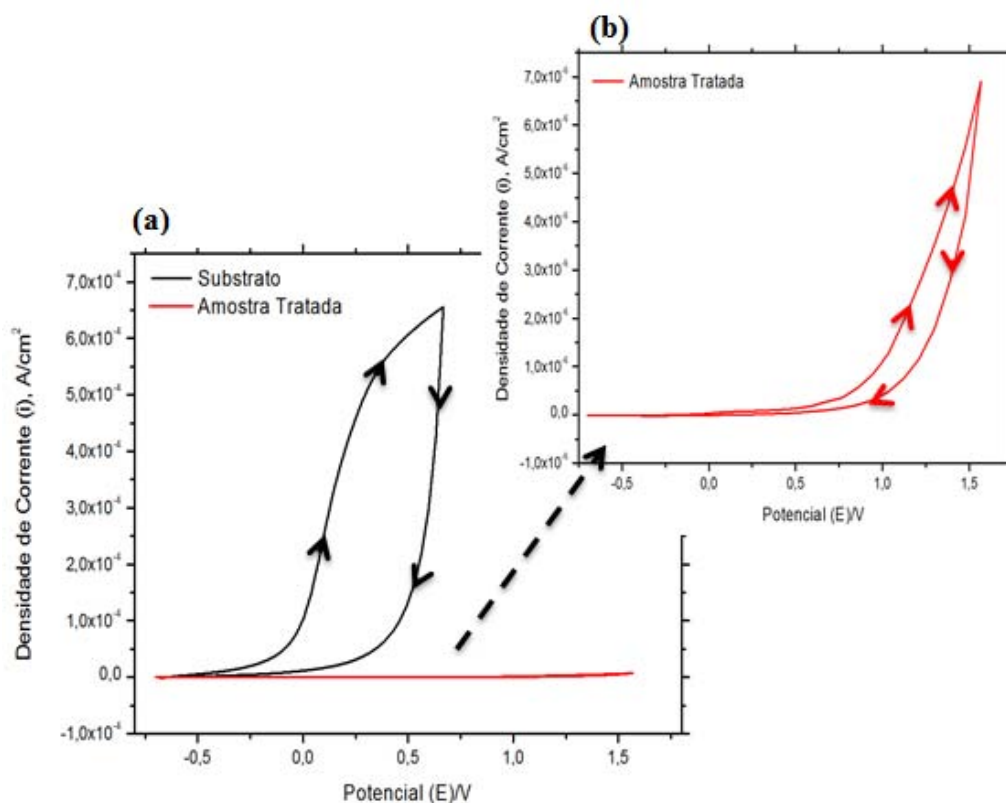
O material tratado apresentou uma taxa de corrosão de 0,07 mm/ano contra 0,78 mm/ano para a superfície da liga não tratada numa solução eletrolítica de 0,1 mol/L de H_2SO_4 . Ou seja, houve um aumento da taxa de corrosão de 11,14 vezes se comparando o material tratado para o material não tratado. Estes resultados confirmam a efetividade do tratamento de refusão superficial a laser quanto à resistência à corrosão das amostras Al-2%Fe tratadas por RSL.

4.6.4 Voltametria Cíclica

Além da utilização e análise de dados obtidos através do potencial de corrosão, polarização linear e curvas de polarização, realizou-se também análise de voltametria cíclica das amostras tratadas e não tratadas por RSL. A partir da análise do comportamento das correntes anódicas e/ou catódicas em função do potencial aplicado, a voltametria cíclica permite obter informações a respeito dos processos de eletrodo, tais como, a reversibilidade das reações eletroquímicas e a determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos (WOLYNEC, 2003).

A Figura 4.42 apresenta os voltamogramas cíclicos das amostras tratadas e não tratadas por RSL em meio de 0,1 mol/L de H_2SO_4 .

Figura 4.42 - Voltametria cíclica versus ECS para as amostras tratada a laser e para amostra não tratada com uma ampliação da curva para a amostra tratada em 0,1 mol/L de H_2SO_4 a 25°C e meio aerado.



Fonte: A Autora.

A Figura 4.42(a) apresenta o voltamograma cíclico partindo de -0,4 V versus ECS até aproximadamente +1,6 V/ECS a 5 0mV/s. Observa-se que para a amostra não tratada, que a partir de -0,10 V/ECS ocorre o surgimento de uma corrente anódica associada ao

crescimento do filme de Al_2O_3 sobre o substrato não tratado (COY et al., 2010). Por outro lado, na mesma varredura realizada sobre a liga Al-2,0%Fe tratada por RSL (Figura 4.42(b)) observa-se que até o potencial de +1,6V/ECS o crescimento da corrente anódica é muito inferior em comparação ao material sem o tratamento de RSL, sendo que a corrente apresentada no material não tratada é na ordem de 10^{-4} A/cm^2 , enquanto que a corrente anódica que surgiu para o material tratado foi na ordem de 10^{-6} A/cm^2 , implicando numa diminuição da corrente anódica do material tratado em relação à liga sem tratamento em torno de 100 vezes. Desta forma podemos considerar que as amostras tratadas são muito mais passivas que o material não tratado, uma vez que a variação da corrente em direção à região anódica é muito menor para a liga tratada.

4.6.5 Caracterização por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Neste trabalho através da espectroscopia de impedância caracterizou-se o comportamento eletroquímico de peças de Al-2,0%Fe tratadas por RSL, e como modo de comparação caracterizou-se o comportamento eletroquímico de peças da mesma liga sem tratamento RSL. Além disso, projetou-se os valores do circuito equivalente formado por resistores, capacitores e indutores das amostras tratada e não tratadas a laser através da simulação mediante a modelagem dos dados eletroquímicos. O resultado da impedância eletroquímica foi mostrando mediante os Diagramas de Nyquist e o Diagrama de Bode, os quais serão mostrados a seguir.

4.6.5.1 Diagrama de Nyquist

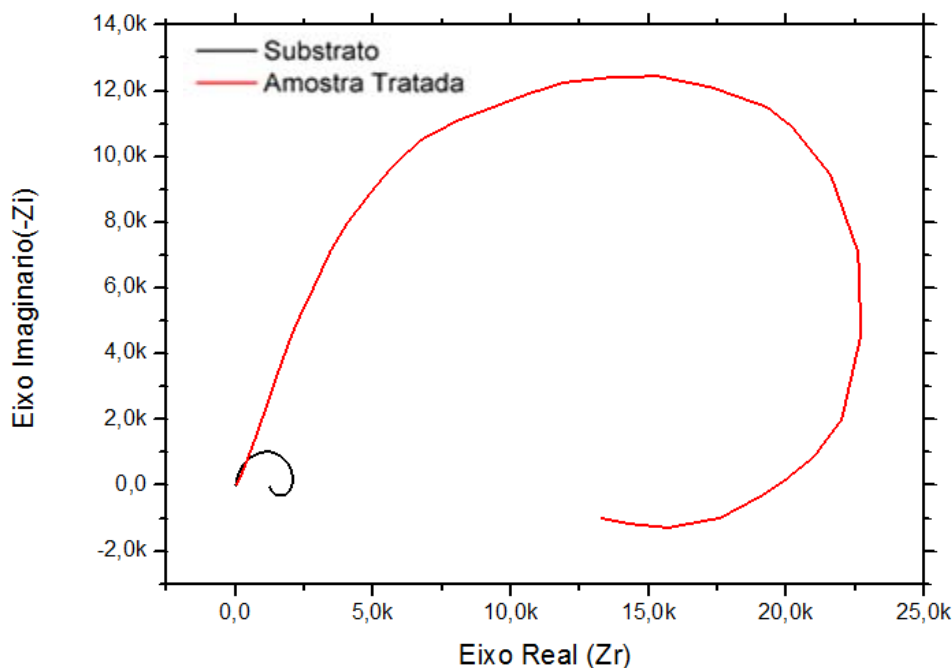
Uma vez construído o diagrama de Nyquist, faz-se a extrapolação da parte direita dos semicírculos até encontrar o eixo horizontal, onde o diâmetro do semicírculo é a equivalente à resistência de polarização (R_p).

A Figura 4.43 apresenta o diagrama de Nyquist para as amostras da liga Al-2,0%Fe tratada e não tratado (substrato) obtidas experimentalmente no E_{corr} .

Ao analisar os diagramas da Figura 4.43 percebe-se em altas frequências a presença de um arco capacitivo e em baixas frequências um arco indutivo conforme já apresentado por vários autores no estudo na corrosão do Al em meio ácido (BRETT et al., 1994; WIJWENBERG, 1979; TREACY, 1998; MUNOZ, 1999) que de uma maneira geral descrevem que o comportamento capacitivo do material está relacionado com as propriedades da camada

de óxido de alumínio, enquanto que o comportamento indutivo com o estado ativo da superfície do alumínio presente no eletrólito em estudo.

Figura 4.43 - Diagrama de Nyquist para as amostras da liga Al-2,0%Fe tratada e substrato em 0,1 mol/L de H_2SO_4 a 25°C e em solução aerada.



Fonte: A Autora.

Através dos dados obtidos pelas curvas apresentadas na figura acima foi determinada a resistência da solução (R_s) como sendo de aproximadamente 22Ω . Pelo arco capacitivo encontrado em altas frequências foi determinada uma resistência de polarização (R_p) de $22,6 K\Omega$ e capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}) de $1,94 \mu F$ para a amostra tratada, para o substrato obteve-se R_p de $2,08 K\Omega$ e a capacitância da dupla camada elétrica de $3,4 \mu F$ sendo estes valores apresentados diretamente pelo software FRA utilizado para a realização das análises, o qual utiliza os conceitos apresentados na Seção 2.4.1.1 para determinar tais valores. Brett et al. (1994), Bessone et. al. (1983) e Hukovic e Omanovi (1998) atribuíram o arco capacitivo encontrado em altas frequências à camada de óxido de alumínio, estando relacionado com a espessura e com as propriedades dielétricas do filme protetor.

Para baixas frequências detectou-se um caráter indutivo, onde são encontrados valores abaixo do eixo real para ambas as amostras. Segundo Silva (2001) esse fenômeno é associado a uma pseudo-indutância, uma vez que os processos que dão origem ao comportamento indutivo não equivalem a um indutor real. É relevante mencionar que não foi possível medir através dos ensaios experimentais os valores dos indutores, sendo esta etapa

realizada através de simulação do circuito elétrico equivalente aos dados obtidos pela parte experimental, a qual será discutida a seguir na Seção 4.6.5.3. Os parâmetros eletroquímicos obtidos para a liga Al-2,0%Fe tratada e não tratada por RSL são apresentados na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 - Parâmetros eletroquímicos obtidos para a liga Al-2,0%Fe tratada e não tratada por RSL em 0,1 mol/L H_2SO_4 pela técnica de EIE.

Material	R_s	R_p	C_{dl}
Tratado	22 Ω	22,6 K Ω	1,94 μF
Substrato	22 Ω	2,07 K Ω	3,4 μF

Fonte: A Autora.

Pode-se perceber que os resultados obtidos para a R_p dos materiais são muito próximos aos obtidos através das técnicas de curvas potenciodinâmicas apresentadas na Tabela 4.11 na Seção 4.6.3, indicando a confiabilidade dos resultados apresentados.

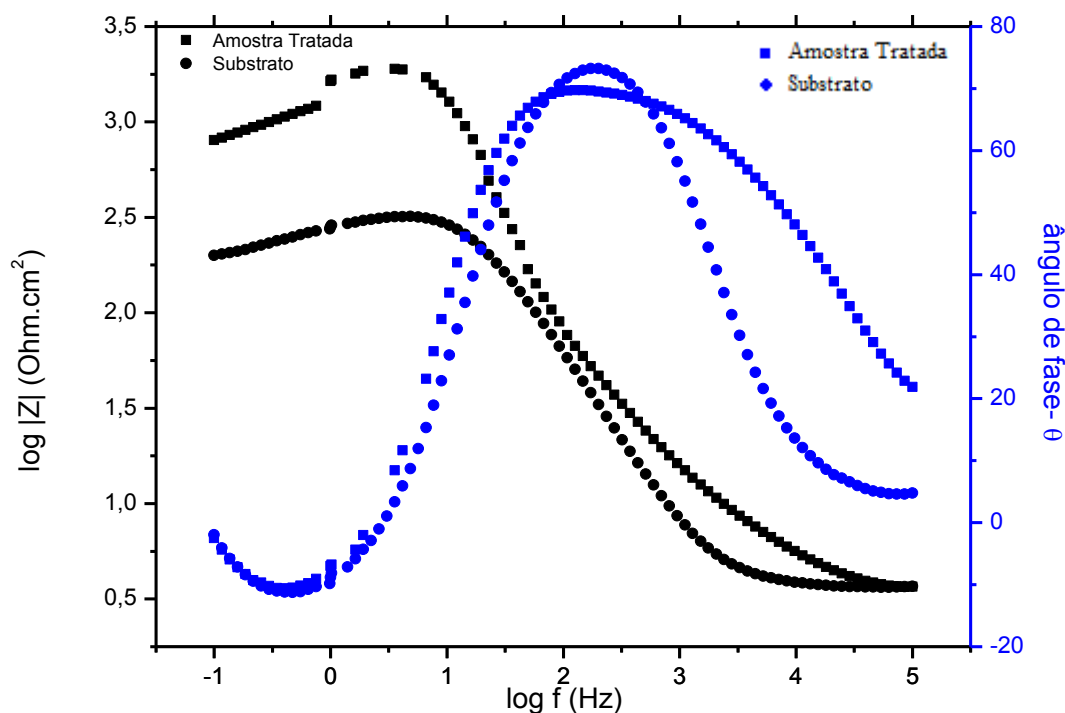
Observa-se também que o tratamento por RSL proporcionou a formação de óxido de alumínio mais espesso quando comparado com a amostra não tratada, tornando a resistência de polarização da interface óxido/solução bem superior a da amostra não tratada, cerca de 11 vezes maior. Porém a amostra tratada apresentou os valores da dupla camada elétrica menor do que o material sem tratamento. Segundo o resultado da Tabela 4.12, com base dos valores de R_p , a camada tratada apresenta maior resistência à transferência de carga na interface eletrodo/solução em relação à amostra não tratada. Então, pode-se ressaltar que a amostra tratada é mais resistiva que a amostra não tratada. Tais resultados mais uma vez reportam que o tratamento por RSL é uma técnica eficiente para a melhora do comportamento frente à corrosão em peças de Al-2%Fe em meio a ácido sulfúrico.

4.6.5.2 Diagrama de Bode

Para uma melhor visualização e comparação dos resultados apresentados pela técnica de impedância, o diagrama de Bode foi considerado para análise dos dados pela facilidade em se observar a mudança de ângulo de fase com a frequência. Os gráficos do ângulo de fase e do módulo da impedância são obtidos pelas equações (16) e (17) apresentadas na Seção 2.4.1.1.2 da revisão de literatura.

A Figura 4.44 mostra a Diagrama de Bode para as amostras tratadas e não tratadas por RSL, onde a escala do lado direito do gráfico indica com os valores do módulo da impedância em $\Omega.cm^2$, enquanto a escala do lado esquerdo indica o ângulo de fase.

Figura 4.44 – Diagrama de Bode para as amostras tratadas e não tratadas por RSL, onde (■) representa o comportamento da amostra tratada e (◆) o comportamento da amostra sem tratamento (substrato).



Fonte: A Autora.

Pelo diagrama de Bode da Figura 4.44, em relação ao módulo de impedância, percebe-se claramente na região de alta frequência que tanto o material com tratamento quanto o substrato partem do mesmo ponto, isso é devido à resistência da solução que é a mesma para as duas amostras, uma vez que foram analisados com o mesmo meio eletrolítico. As inclinações apresentadas em frequências intermediárias refletem a mudança de condutividade elétrica do revestimento durante exposição no meio eletrolítico analisado. Além disso, em baixas frequências este diagrama representa a resistência de polarização das amostras, sendo perceptível que a amostra tratada teve um aumento da R_p significativo em relação a amostra não tratada, conforme pode ser visualizado na Tabela 4.12. Nas curvas representadas pelo ângulo de fase, percebe-se uma pequena diferença no ângulo de fase das duas amostras, sendo que um capacitor ideal mostraria um ângulo máximo igual à 90°, ou seja, a amostra tratada se distânciava mais de um capacitor ideal do que as amostras sem

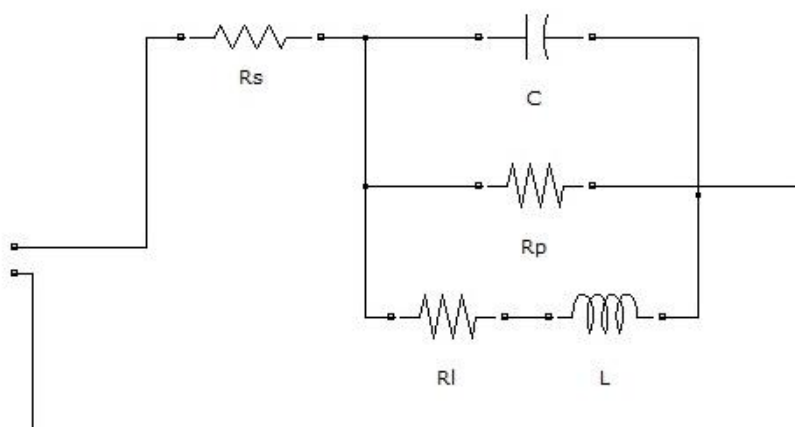
tratamento, sendo esse fenômeno a explicação para os maiores valores de C_{dl} para o material sem tratamento em relação ao material tratado. Pode-se observar ainda que em baixas frequências em torno de $-0,5 \log(f)$ houve uma ligeira elevação do ângulo de fase, este comportamento pode ser atribuído ao comportamento indutivo e que foi apresentado também no diagrama de Nyquist.

4.6.5.3 Modelagem do Circuito Elétrico Equivalente

Através da técnica de espectroscopia de impedância pôde-se caracterizar o comportamento elétrico da camada tratada e projetar os valores do circuito equivalente (CE) formado por resistores, capacitores e indutores. Para tanto foram gerados circuitos elétricos equivalentes aos dados apresentados pela técnica EIE utilizando ferramentas matemáticas computacionais, sendo o software Matlab com ferramentas (*toolbox*) escolhido para realização desta etapa, como apresentado anteriormente na Seção 3.4.1, com maiores detalhes no Apêndice B.

Os autores Macdonald (2005) e Holzle (2005) sugeriram um CE característico semelhante ao comportamento das amostras em estudo. A Figura 4.45, apresenta um CE projetado a partir do software Matlab, seguindo o modelo sugerido pelos autores Macdonald (2005) e Holzle (2005).

Figura 4.45 - Circuito elétrico característico utilizado na simulação da curva de $-Z_i$ por Z_r para a liga Al-2,0%Fe em H_2SO_4 0,1 mol/L.

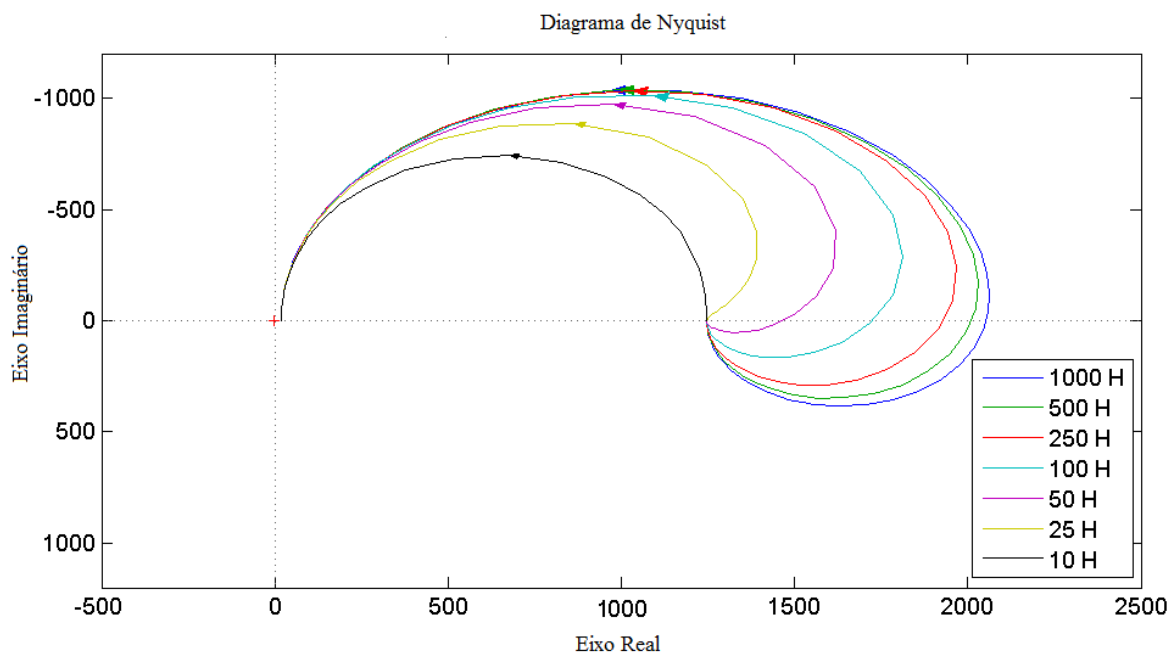


Fonte: Adaptado de MACDONALD (2005) e HOLZLE (2005).

O CE proposto para descrever este sistema é dado por R_s que representa a resistência da solução, C é a capacitância da dupla camada elétrica (também abordada como C_{dl}), R_p a resistência de polarização, R_i a resistência indutiva e L o elemento indutivo. Os dados de R_s ,

R_p e C_{dl} foram obtidos experimentalmente. Porém, como já mencionados os elementos indutivos não possuem sentido físico elétrico e não foi possível obtê-los através dos dados experimentais, portanto para R_l atribuiu-se um valor arbitrário e consequentemente variou-se L . Para as amostras não tratadas (substrato) o valor de L foi testado de 10 H até 1000 H, sendo que o valor de 1000 H apresentou o melhor ajuste para o resultado experimental, conforme apresentado na Figura 4.46. Já para a amostra tratada o valor do indutor foi variado entre 250 H até 5000 H, sendo este último o resultado com melhor ajuste. Cabe enfatizar que estes resultados não possuem sentido físico elétrico, uma vez que esses valores de indutores representariam uma bobina tamanho de uma casa, mas por outro lado possuem sentido eletroquímico.

Figura 4.46 – Diagrama de Nyquist variando os valores de L para a amostra não tratada.



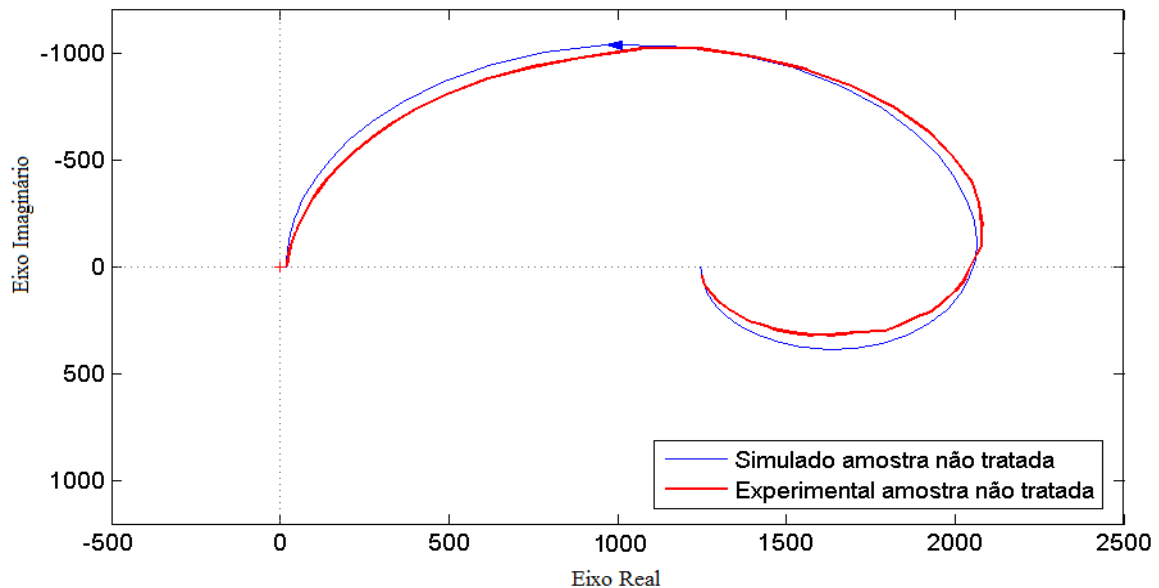
Fonte: A Autora.

Os resultados experimentais foram sobrepostos com os dados simulados e obtiveram-se as curvas da Figura 4.47 e Figura 4.48 que apresentam os dados das amostras não tratadas e amostras com tratamento, respectivamente.

Apesar da curva da Figura 4.48 apresentar uma variação, principalmente na região do arco capacitivo, vemos que o CE proposto pode caracterizar o sistema obtido pelos resultados experimentais pela técnica EIE das amostras quanto ao seu comportamento corrosivo em meio a H_2SO_4 com concentração de 0,1 mol/L. Uma vez que as curvas apresentaram um bom ajuste, e a diferença do capacitor ideal para o elemento capacitivo apresentado para amostra

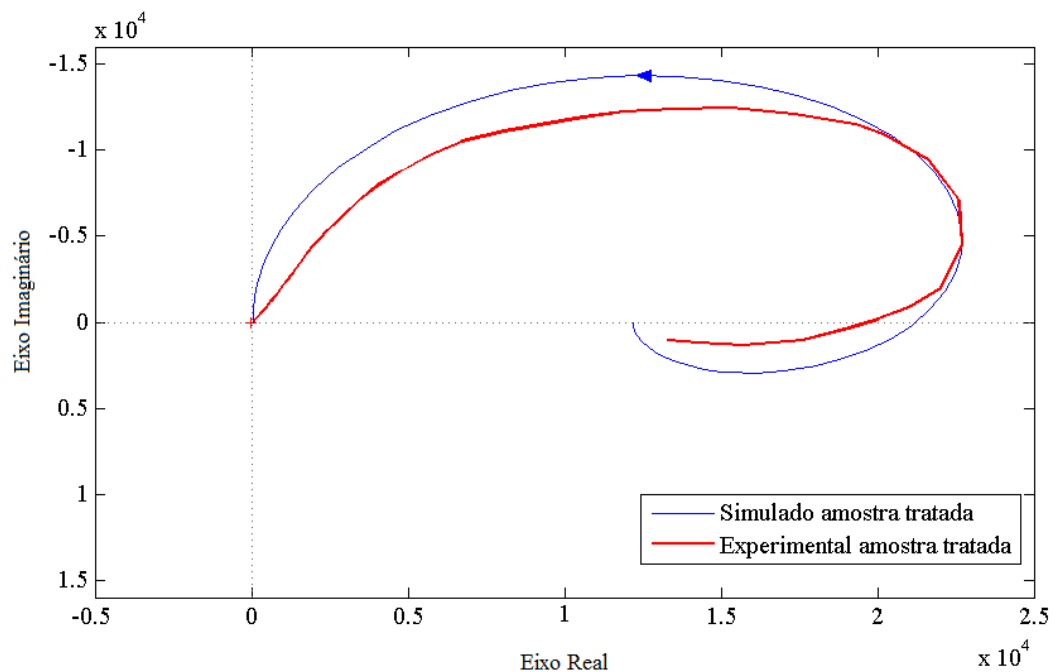
tratada foi previsto pelo diagrama de Bode (Figura 4.44), sendo consistente com os dados apresentados.

Figura 4.47 - Sobreposição dos Diagramas de Nyquist obtidos experimentalmente e por simulação para amostras não tratadas.



Fonte: A Autora.

Figura 4.48 - Sobreposição dos Diagramas de Nyquist obtidos experimentalmente e por simulação para amostras tratadas.



Fonte:

A Autora.

No Apêndice C é possível visualizar a equação do sistema proposto juntamente com o desenvolvimento para a obtenção da mesma.

4.6.5.4 Análise do comportamento eletroquímico em função de pontos da curva de voltametria cíclica

Analizou-se também o desempenho eletroquímico das amostras em determinados potenciais em funções do comportamento da curva de voltametria cíclica de cada uma das amostras (com tratamento a laser e sem tratamento).

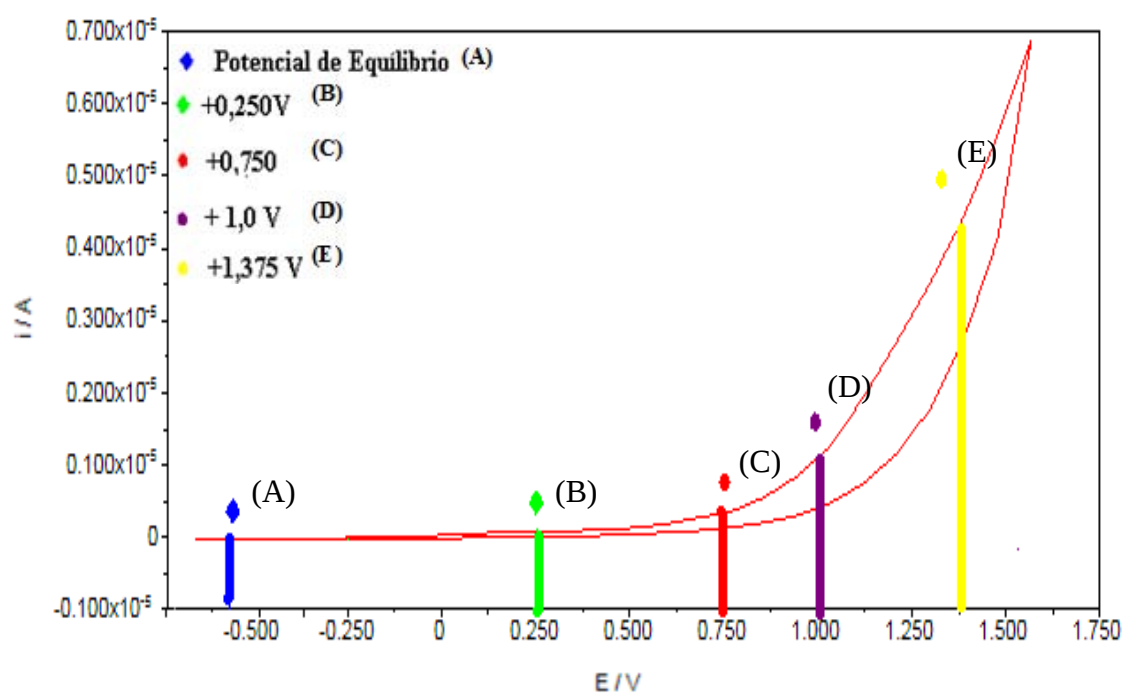
Para a realização desta etapa a amostra sem tratamento foi lixada com granulometria 600# em cada potencial selecionado, e para o material tratado utilizou-se um eletrodo diferente em cada potencial. Desta forma os eletrodos foram inseridos na solução (H_2SO_4 de 0,1 mol/L), esperou-se alguns minutos até que o potencial de corrosão tende-se ao equilíbrio e então realizou-se a medida de EIE, sendo inserido no programa FRA (software utilizado para realização das medidas de impedância, conforme já relatado na Seção 3.4) o valor do potencial a ser analisado, então a medida foi realizada em cada potencial selecionado e como respostas plotou-se os diagramas de Nyquist e Bode.

As voltametrias utilizadas como referência para os potenciais analisados foram as mesmas da Figura 4.42 da Seção 4.6.4 deste capítulo, Podendo ser melhor visualizadas através da Figura 4.49 e Figura 4.52 a seguir, representando as voltametrias das amostras tratadas e sem tratamento respectivamente. Nestas figuras são indicados os pontos que correspondem aos potenciais que foram aplicadas na experiência de EIE. Em cada uma das imagens da Figura 4.49 e Figura 4.52 o potencial indicado por (A) é o potencial de corrosão das amostras, (B) indica um potencial entre o potencial de corrosão e um potencial de início do crescimento da corrente anódica, (C) indica um potencial de início do crescimento da corrente anódica, (D) indica um potencial onde a corrente anódica é mais elevada e (E) indica um valor de potencial onde a corrente anódica tem um comportamento mais estável para amostra sem tratamento, e para amostra tratada este potencial é mais elevado que o potencial anterior.

Os resultados obtidos para a amostra tratada são apresentados na Figura 4.50 (diagramas de Nyquist) e Figura 4.51 (diagrama de Bode), na Figura 4.53 é apresentado o Diagrama de Nyquist para a amostra sem tratamento enquanto a Figura 4.54 apresenta o diagrama de Bode para o substrato sem tratamento.

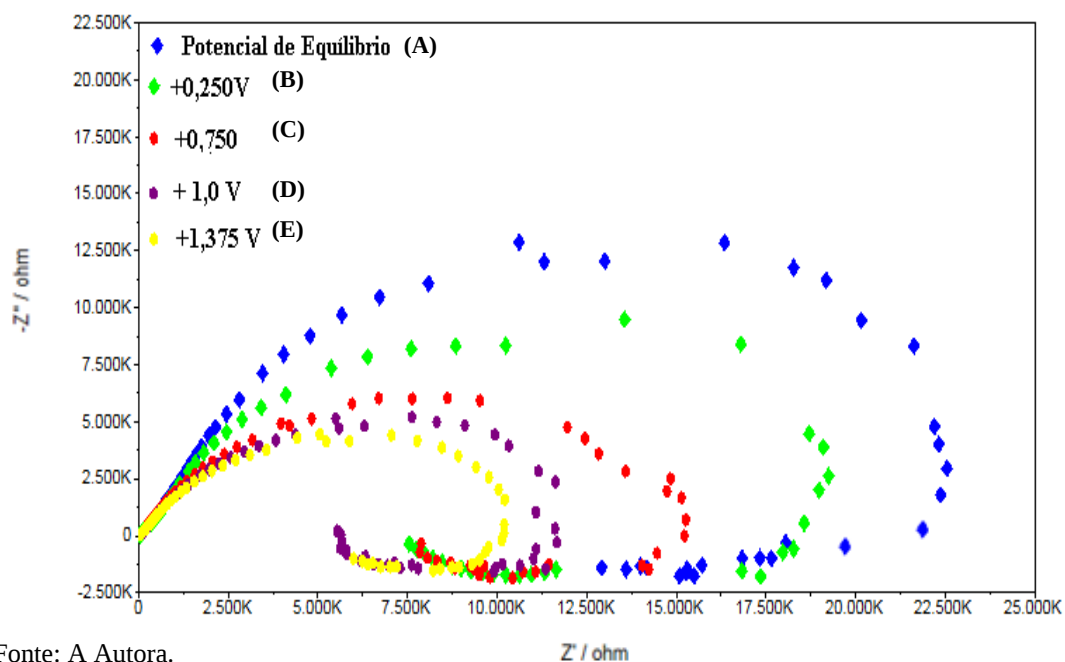
A Tabela 4.9 apresenta os resultados obtidos por esta análise indicando tanto para amostra tratada quanto para a amostra sem tratamento, a resistência de polarização (R_p) e a capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}) em cada em potencial selecionado.

Figura 4.49 - Voltametria Cíclica, indicando os potenciais selecionados versus ECS, para a amostra tratada, indicando os potenciais analisados.



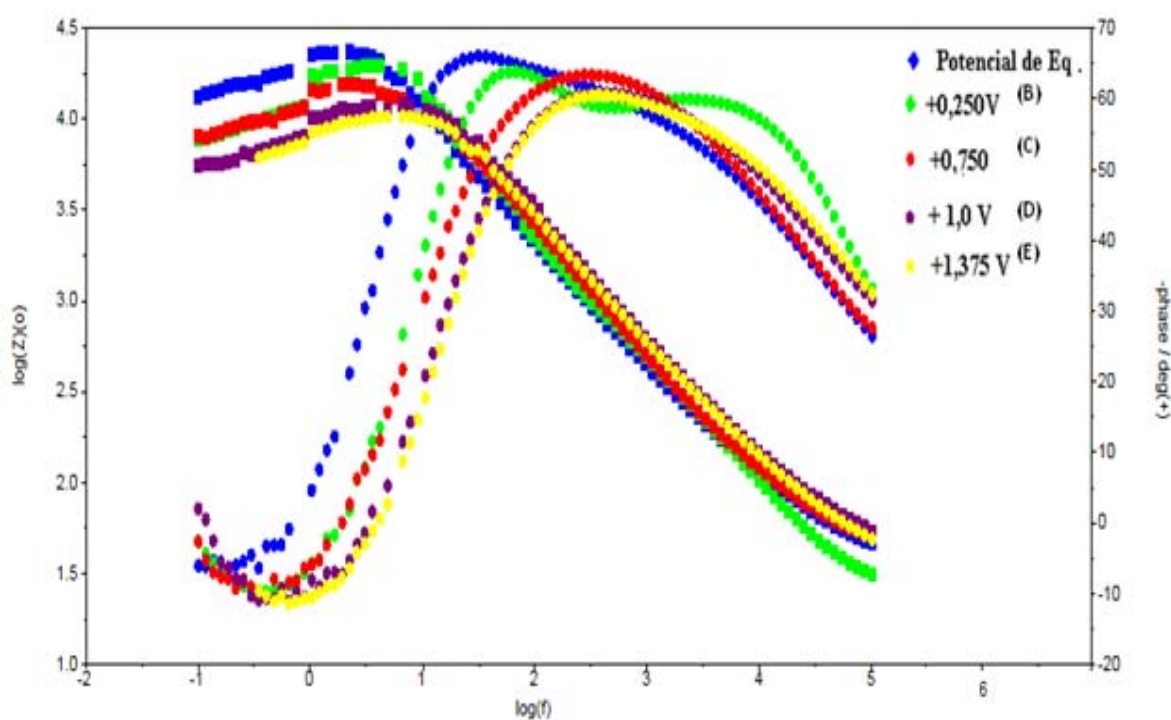
Fonte: A Autora.

Figura 4.50- Diagramas de Nyquist, indicando os potenciais selecionados versus ECS, para a amostra tratada realizada em cada um dos potenciais da Figura 4.49.



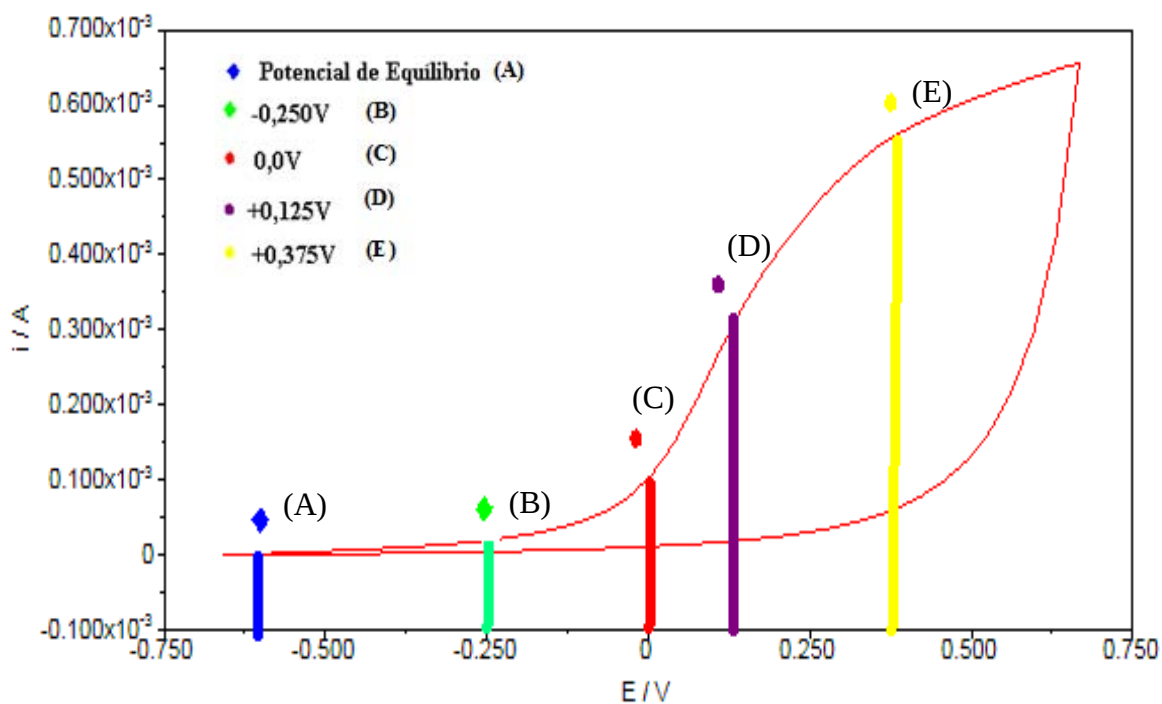
Fonte: A Autora.

Figura 4.51 - Diagramas de Bode, , indicando os potenciais selecionados versus ECS, para a amostra tratada realizada em cada um dos potenciais da Figura 4.49.



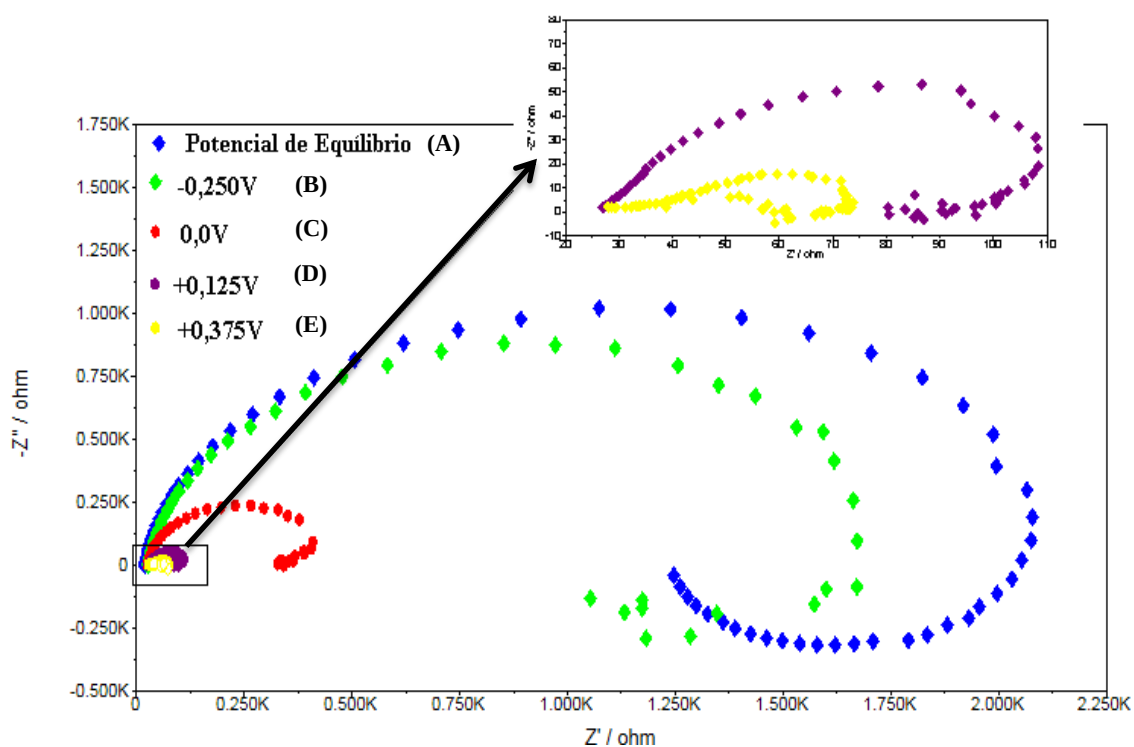
Fonte: A Autora.

Figura 4.52- Voltametria Cíclica, , indicando os potenciais selecionados versus ECS, para a amostra não tratada, indicando os potenciais analisados.



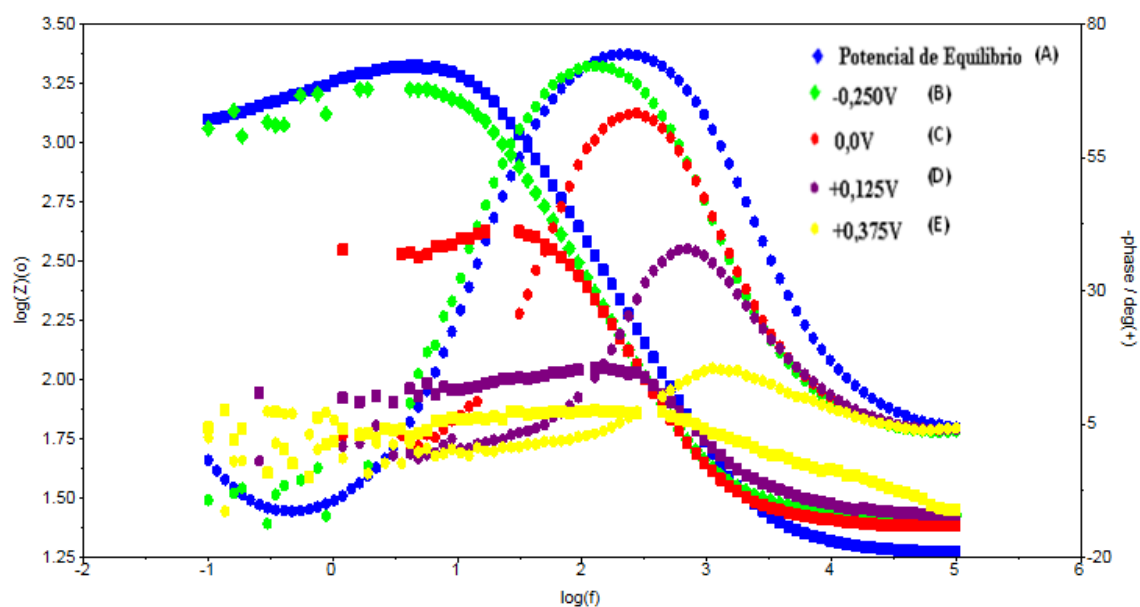
Fonte: A Autora.

Figura 4.53- Diagramas de Nyquist, indicando os potenciais selecionados versus ECS, para a amostra não tratada realizada em cada um dos potenciais da Figura 4.52.



Fonte: A Autora.

Figura 4.54- Diagramas de Bode, indicando os potenciais selecionados versus ECS, para a amostra não tratada realizada em cada um dos potenciais da Figura 4.52.



Fonte: A Autora.

Tabela 4.9 – Tabela comparativa dos dados eletroquímicos para amostra tratada e sem tratamento nos potenciais indicados nas curvas de voltametria cíclica de cada amostra.

Material	Potencial (versus ECS)	R_p (Ω)	C_{dl} (F)
Amostra Tratada	-0,577V (A)	2,26 E4	1,94 E-6
	+0,250V (B)	2,01 E4	1,95 E-7
	+0,750V (C)	1,51 E4	1,54 E-7
	+1,0V (D)	1,15 E4	1,38 E-7
	+1,375 (E)	1,08 E4	1,35 E-7
Amostra sem Tratamento	-0,629 (A)	2,07 E3	3,40 E-6
	-0,250V (B)	1,64 E3	1,93 E-6
	0,0V (C)	3,78 E2	1,28 E-5
	+0,125V (D)	6,78 E1	1,18 E-5
	+0,375V (E)	2,74 E1	2,30 E-6

Fonte: A Autora.

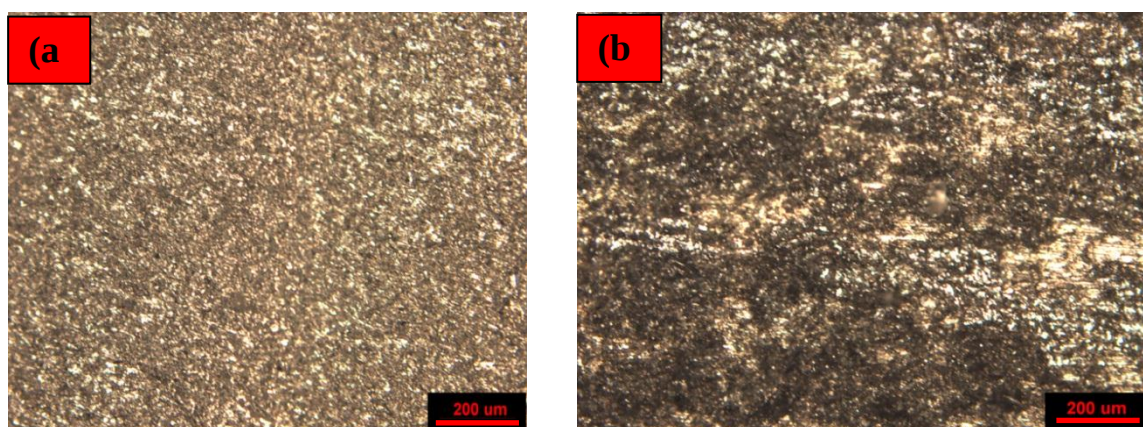
Pela análise dos gráficos anteriores (Figura 4.50, Figura 4.51, Figura 4.53 e Figura 4.54) e pela Tabela 4.9 percebe-se que para as duas amostras a R_p diminui em função do crescimento da corrente anódica associada à dissolução (formação de defeitos na camada de óxido formada no material), o que reduz a resistência de polarização, porém para o material sem tratamento o decréscimo da R_p foi muito mais expressivo. Com relação a C_{dl} pode-se perceber que para a amostra tratada há uma diminuição do valor à medida que o potencial cresce, porém esse comportamento é percebido para amostra sem tratamento apenas nos potenciais (A) e (B), e nos demais potenciais não há convergência de seus valores, esse fato pode ser atribuído ao comportamento apresentado pelas curvas de impedância desses potenciais, uma vez que, conforme apresentado na Figura 4.53, os semicírculos nestes pontos ficam mais achatados comprometendo a medição com precisão da C_{dl} , essa dificuldade foi apontada por McKenzie (1987) citado por Freire (2005) diz respeito à caracterização da camada essencialmente passiva, onde a transferência de carga ao longo da camada que denota um processo de corrosão é muito pequena, sendo assim, os semicírculos ou arcos capacitivos de transferência de carga na dupla camada elétrica são pouco desenvolvidos, prejudicando a interpretação de dados.

Um resultado interessante verificado nas amostras sem tratamento é que nos potenciais 0,0 V/ECS, +0,125 V/ECS e +0,375 V/ECS, onde a apresenta-se o crescimento da

corrente anódica, observou-se a presença do desgaste, ou seja, a dissolução do material não tratado, conforme mostra a Figura 4.55 e Figura 4.56.

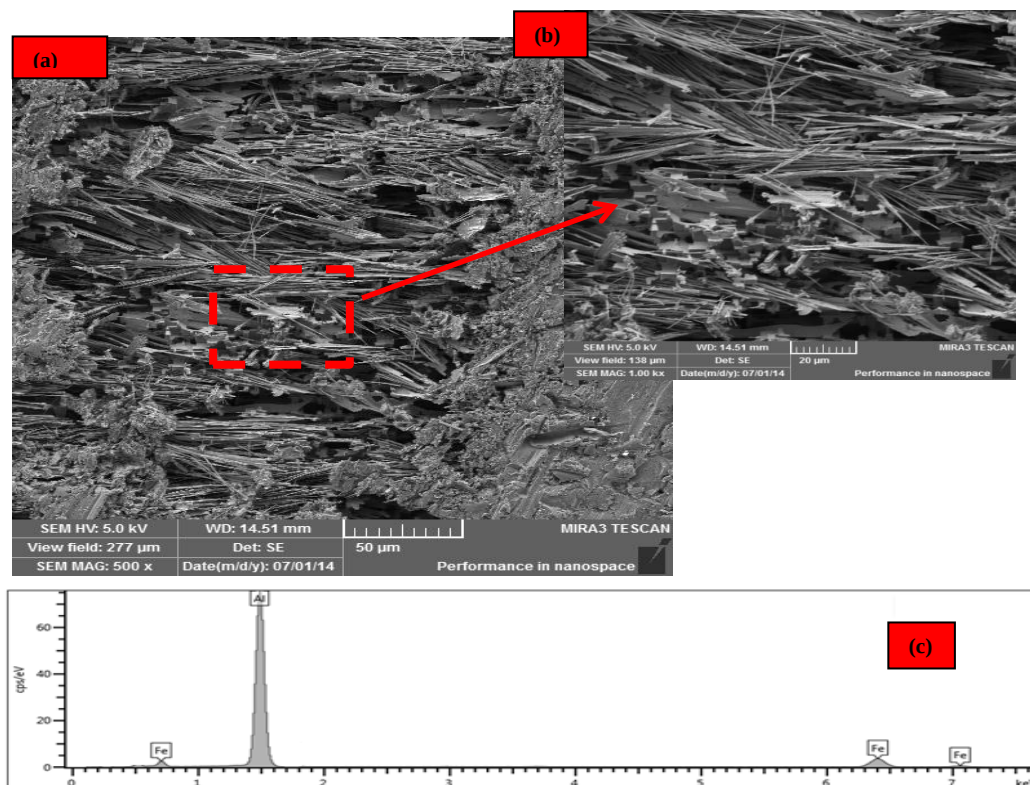
A morfologia da amostra não tratada, antes e depois de aplicar a análise por EIE no potencial de $+0,125 \text{ V/ECS}$ foram investigadas por MO e por FEG, com EDS, onde as imagens obtidas são apresentadas na Figura 4.55 e Figura 4.56.

Figura 4.55 – Imagem obtida por microscopia ótica em (a) material sem tratamento a laser antes da análise de EIE, (b) material depois da análise EIE quando aplicado um potencial de $+0,125 \text{ V}$



Fonte: A Autora.

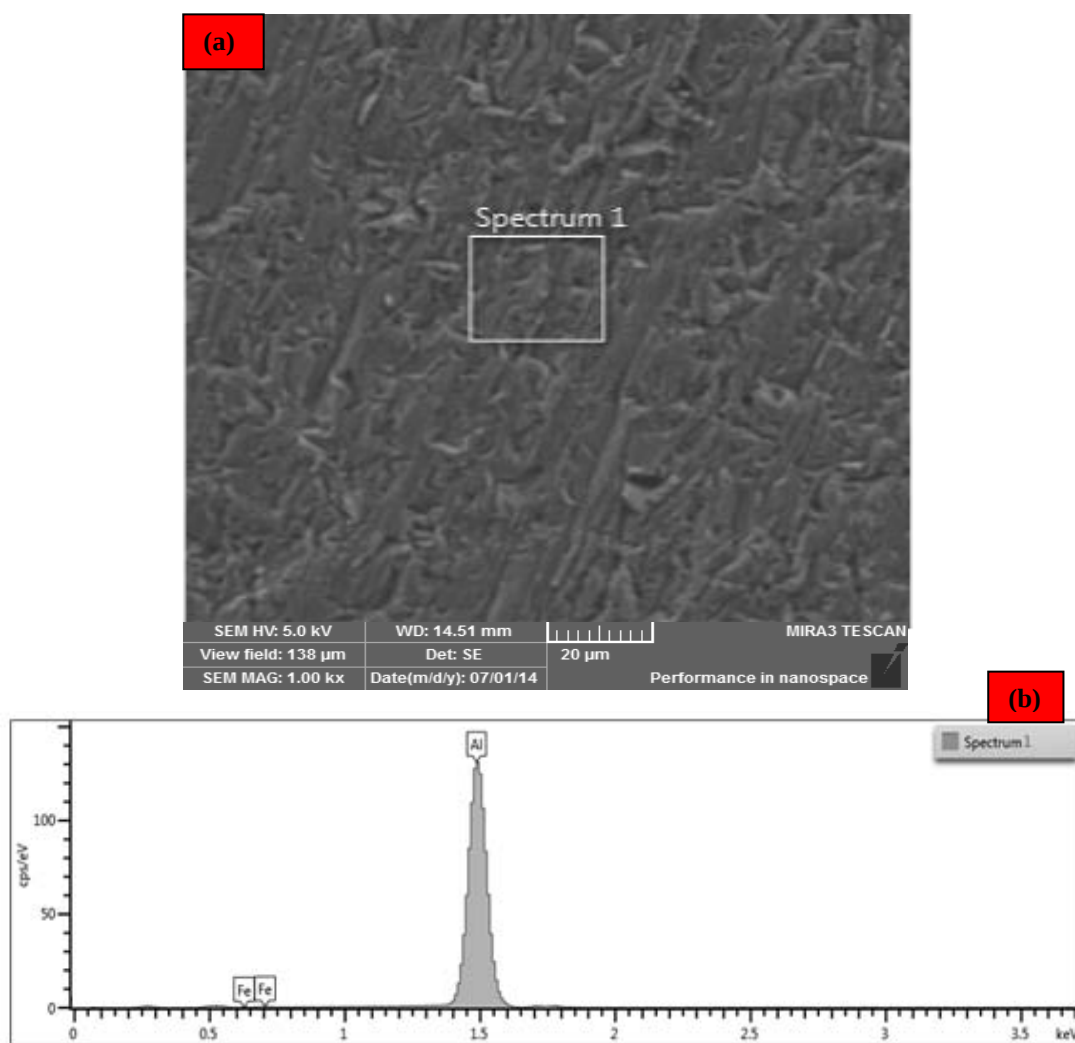
Figura 4.56- Imagem obtida por FEG da amostra sem tratamento a laser apresentando depois da análise EIE quando aplicado um potencial de $+0,125 \text{ V}$ em (a) região de dissolução do material em (b) uma ampliação da região (a), e em (c) o difratograma pelo EDS.



Fonte: A Autora.

Regiões não afetadas pela dissolução após a aplicação da técnica de EIE no potencial +0,125 V/ECS, também foram investigadas por FEG sendo de mesma forma realizada EDS nessa região a fim de compará-las com as regiões apresentadas na Figura 4.55(b) e Figura 4.56. A Tabela 4.10 apresenta os resultados quantitativos do EDS para a amostra sem tratamento a laser nas regiões que apresentaram dissolução do material, assim como para as regiões que não apresentaram.

Figura 4.57- Imagem obtida por FEG da amostra sem tratamento a laser apresentando depois da análise EIE quando aplicado um potencial de +0,125 V/ECS em (a) região da análise de EDS (b) o difratograma do EDS.



Fonte: A autora.

Tabela 4.10 - Análise de EDS das regiões indicadas na Figura 4.56(b) e Figura 4.58 (a).

Região	Elemento de liga	Peso (%)	Atômico (%)
Afetada pela dissolução do material	Al	87,7	94,5
	Fe	12,3	5,5
Não afetada	Al	97,6	98,6
	Fe	2,4	1,4

Fonte: A autora.

Comparando as análises realizadas entre regiões afetadas e não afetadas pela dissolução do material sem tratamento a laser observa-se houve perda de massa do alumínio e maior teor de ferro nas regiões afetadas pela corrosão, indicando assim uma possível maior deterioração do material.

No entanto este tipo de comportamento não foi observado para nenhum potencial aplicado aos eletrodos dos materiais com tratamento a laser, indicando mais uma vez a efetividade do tratamento a laser em ligas Al-2%Fe em meio a H_2SO_4 , em temperatura ambiente.

4.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho é uma sequência do trabalho de Telegiski (2012), pois a autora pertence ao mesmo grupo de pesquisa no qual foi realizado a presente investigação. Teleginski trabalhou com uma liga de Al-1,5%Fe que corresponde ao hipo-eutético da liga Al-Fe, entretanto este trabalho foi baseado na liga Al-2,0%Fe que corresponde ao hiper-eutético da liga Al-Fe (Figura 2.1). Na questão das micrografias para liga de Al-2,0% (apresentada Figura 4.24, Figura 4.25, Figura 4.26, Figura 4.27 e Figura 4.28) são completamente diferentes das ligas de Al-1,5%Fe, nestas figuras foram muito mais definidas a zona fundida e as marcas de separação entre as trilhas nas micrografias da seção transversal. Nos dois trabalhos mostraram a semelhança da homogeneidade da zona fundida e em ambos os trabalhos não foi apreciada claramente a zona afetada termicamente.

Pela análise de difração de raios X, neste trabalho foi identificado a fase Al_6Fe , além da fase AlN nas amostradas a laser, enquanto a fase Al_2O_3 foi identificada em ambos os trabalhos. Os resultados de microdureza, os resultados para ambos os trabalhos foram semelhantes na superfície da amostra, porém, neste trabalho foi feita a medida da microdureza

em função da profundidade até atingir o substrato (Figura 4.33 e Figura 4.34). Também foi feito o estudo da rugosidade pela técnica de AFM em ambos os trabalhos, os resultados foram bastante semelhantes, porém no trabalho de Teleginski (2012) foram encontradas morfologia lamelar entre as trilhas.

Em relação ao estudo de corrosão, em ambos os trabalhos o potencial de corrosão apresentaram algo semelhantes, no trabalho de Teleginski (2012) o potencial de corrosão da amostra tratada teve um comportamento oscilante no decréscimo do potencial em função do tempo, sendo que neste trabalho o potencial teve uma queda mais suave em função do tempo. Em ambos os trabalhos foram realizados estudos de micro e macropolarização para determinar a resistência de polarização, sendo que a liga Al-1,5%Fe teve um pouco mais alto valor da resistência de polarização em relação à liga Al-2,0%Fe, este fato pode ser atribuído a presença de estruturas lamelares encontradas entre as trilhas na liga Al-1,5%Fe. Foram feitos estudos da voltametria cíclica em ambos os trabalhos e as amostras tratadas apresentaram uma longa zona passiva para as amostras tratadas a laser, porém, na amostra Al-1,5%Fe a área de histerese foi maior em relação à amostra Al-2,0%Fe para amostra não tratada. O trabalho de Teleginski não fez o estudo por espectroscopia de impedância eletroquímica.

Neste trabalho foi feito o estudo pela espectroscopia de impedância para caracterizar o comportamento elétrico da liga Al-2,%Fe na solução de 0,1 mol/L de H_2SO_4 a 25°C em meio aerado. Para isto os resultados foram mostradas sob diagrama de Nyquist e de Bode, tanto para a amostra tratada a laser e não tratada no potencial de corrosão e outros potenciais anódicos, onde foram calculados a resistência de polarização, a capacitância da dupla camada e foi estipulado valores da indutância através da simulação numérica. Baseado neste resultado foram feitas as considerações finais para este estudo.

Durante a experiência pela técnica de EIE, onde o material de Al-2,0% tratado a laser e sem tratamento foi estudado, na interface metal/solução ocorreram fenômenos, como por exemplo, o efeito capacitivo em altas frequências. Este efeito segundo Brett et al. (1994) está relacionado à reações interfaciais, em particular à reação de oxidação do metal na interface metal/óxido, sugerindo que o alumínio é oxidado em íons Al^+ que após são oxidados a íons Al^{3+} . Por outro lado Bessone et al. (1983) e Hukovic (1998) atribuíram as altas frequências à camada de óxido de alumínio, estando relacionada com a espessura e com as propriedades dielétricas do filme protetor. Foi encontrado também que o efeito capacitivo para ambos os tipos de amostras onde diminui com o aumento do potencial anódico, levando a uma tendência de corrosão à medida que aumenta o potencial anódico.

Para a resistência de polarização que mede a transferência de carga na interface eletrodo/solução foram encontrados resultados similares tanto nas experiências realizadas pelas técnicas de curvas de polarização que envolve a determinação da constante de Tafel quanto pela técnica de EIE, sendo que o material tratado apresentou um alto valor em relação ao material não tratado. Também foi calculado pelos resultados experimentais que a resistência de polarização diminui com o aumento do potencial anódico, sugerindo a dissolução da camada passiva.

Nas experiências pela técnica de EIE para ambas as amostras tratadas a laser e não tratadas sempre aparece o efeito de indutância. Diversas atribuições têm sido dadas ao arco indutivo, apresentando um semicírculo que fica abaixo do eixo real, observado em baixas frequências. Não há um consenso em relação às causas desse fenômeno. Wijnenbert e colaboradores (1979) sugeriram que em baixas frequências o comportamento indutivo é resultado de um rearranjo na carga superficial metal/óxido. Silva (2001) associa esse fenômeno como sendo uma pseudo-indutância, uma vez que os processos que dão origem ao comportamento indutivo não equivalem a um indutor real. Zimer (2009) relata que o arco indutivo pode ser atribuído à relaxação do hidrogênio adsorvido sobre a superfície do metal, outra hipótese é a distorção de espécies adsorvidas, tais como H_2S , HS^- e S_2 . Já para Yue et al. (2004) o comportamento indutivo indica algum tipo de reação superficial ocorrido no material, como por exemplo, a iniciação de corrosão por pites.

As aplicações desta liga podem ser dadas na área automobilística, aeroespacial e eletrônica, devido a uma fase homogênea que apresenta na zona fundida; por apresentar alta dureza; pelo resultado da formação de camadas refundidas e finas, com microestruturas refinadas que são praticamente isentas de precipitados intermetálicos e inclusões na amostra tratada a laser em relação a amostra não tratada, aliados pela presença de fases metaestáveis, entre eles alumina e nitretos; a liga apresenta alta resistência à corrosão.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

5. CONCLUSÕES

Nesta pesquisa realizou-se um estudo a cerca da corrosão de ligas Al-2,0%Fe tratadas por refusão superficial a laser (RSL), comparando com amostras não tratadas (substrato). Para tanto se realizou ensaios de potencial de corrosão, micro e macropolarizações, voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Foram realizadas caracterizações morfológicas e químicas do material base (substrato) e do material tratado por RSL através de microscópio eletrônico de varredura (MEV) e microscópio óptico (MO).

Os resultados apresentaram que o tratamento superficial a laser efetuado em ligas de Al-2,0%Fe conduz a formação de uma estrutura com microestrutura mais compacta, homogênea e refinada. Além disso, com aumento de dureza superficial, redução de rugosidade, taxas de corrosão em aproximadamente 10 vezes menor quando comparada com a liga não tratada em meio à H_2SO_4 0,1 mol/L.

Neste trabalho também se realizou um estudo do comportamento eletroquímico de amostras de Al-2,0%Fe tratados e não tratados por refusão superficial a laser (RSL) através das técnica de impedância eletroquímica, além disso foi simulado o circuito equivalente da amostra não tratada.

Os resultados apresentaram que o tratamento por RSL proporcionou resistência de polarização da interface oxido/solução da amostra tratada bem superior do que a amostra não tratada, cerca de 11 vezes maior.

Pela técnica de impedância foi possível avaliar a camada de óxido formada na superfície da liga Al-2,0%Fe tratada por RSL, como sendo uma filme protetor contra a corrosão desta liga em meio à 0,1 mol/L de H_2SO_4 , quando comparada com a liga Al-2,0%Fe tratada e não tratada neste meio. Em condições de equilíbrio a amostrada tratada apresentou o efeito capacitivo alto em relação à amostra não tratada em altas frequências. Em ambas as amostras apresentou também o efeito indutivo em baixas frequências, sendo muito mais notório na amostra tratada que a amostra não tratada. As propriedades elétricas de resistência capacitiva da interface metal/solução diminuem quando potencial aplicado forem mais anódicos.

As aplicações desta liga podem ser dadas na área automobilística, aeroespacial e eletrônica.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS

6. REFERÊNCIAS

- ABAL. **Guia Técnico do Alumínio**: Características Físicas e Químicas, v. 11, São Paulo: Editora da Associação Brasileira do Alumínio, 2007.
- AHRAVCI, C. A.; MIHRIBAN O. P.; Calculation of Phase Diagrams for the Metastable Al-Fe Phases Forming in Direct-Chill(DC)-Cast Aluminum Alloy Ingots. **Calphad**, v.22, n. 2, p.147-155, 1998.
- AKGUN, O.V., URGUN, M., ÇAKIR, A.F. The effect of heat treatment on corrosion behavior of laser surface melted 304L stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v.203, p.324-331, 1995.
- ALLAN, R. Introduction to laser technology. **IEEE Spectrum**, v.16, n.5, p.42-49, 1979.
- ALLEN, C. M. et al. Intermetallic Phase selection in xxx Al alloys, **Progress in Materials Science**, v. 43, p. 89-170, 1998.
- AL-RUBAIE.A, BARROSO E.K.L, GODEFROID L.B. Statistical Modeling of Fatigue Crack Growth Rate in Pre-stained 7485-T7351 Aluminum Alloy. **Materials Science and Engineering**, v.496, n.1-2 p. 585-595, 2008.
- AMBAT, R. et al. Effect of iron-containing intermetallic particles on the corrosion behavior of aluminium, **Corrosion Science**, v.48, p. 3455-3471, 2006.
- ASTM G59-97. **Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements**, 2009.
- BASS, M. **Laser Materials Processing**. Amsterdam; New York: North-Holland, 1983, 480p.
- BERTELLI, F. **Simulação numérica e análise experimental do tratamento superficial por refusão a laser de uma liga Al-Fe**. 2009, 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.
- BERTELLI, F. et al. Laser remelting of Al-1.5wt.%Fe alloy surfaces: numerical and experimental analyses. **Optics and Lasers in Engineering**, v. 49, p. 490-497, 2011.
- BESSEYRIAS, A.; DALARD, F.; RAMEAU, J. J.; BAUDIN, H. – Electrochemical Behaviour of Zinc-Iron Intermetallic Compounds in an Aqueous Solution Containing NaCl and ZnSO₄. **Corrosion Science**, vol. 39, n. 10-11, p. 1883-1896, 1997.
- BESSONE, J. B. et al. AC-impedance measurements on aluminium barrier type oxide films. **Electrochimica Acta**, v.28, n.2, p 171-175, 1983.

BIAN, H. et al. Alumina-titania ceramics prepared by microwave sintering and conventional pressure-less sintering. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 525, p. 63-67, 2012.

BRETT, C. M. A; GOMES, I. A. R.; MARTINS, J. P. S. Inhibition of aluminium corrosion in chloride media: an impedance study. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.24, p.1158-1163, 1994.

BURAKOWSKI, T., WIERZCHON, T. **Surface engineering of metals: principles, equipment, technologies**. New York: CRC Press, 1999, 592p.

BURSTEIN, G. T; LIU, C. Time resolved electrochemical impedance of guilhotine aluminum electrode. **Eletrochimica Acta**, v.39, n.7, p.873-882, 1992.

BUSQUIM, T. P. **Avaliação da resistência à corrosão da liga 2024-T351 soldada por FSW – Friction Stir Welding**. 2008, 80 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de São Carlos, 2008.

BUTTREY, F.E.; McALISTER, J.A.; McMURRAY,H.N. **Advanced electrochemical methods for food can evaluation**. Ironmaking and Steelmaking, v.26, nº 4, p.291-294, 1999.

CALPHAD. Thermo-Calc software, 2012.

CHENG, Y.L, et.al. A study of the corrosion of alloy 2024-T3 under thin electrolyte layers. **Corrosion Science**, v.46 n. 7m p. 1649-1667, 2004.

CHIAVERINI, V. **Tratamento Térmicos das Ligas Metálicas**. S.I.: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, p 243, 2003.

CHINAGLIA, D. L. et. al. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 30, n. 4, 4504 (2008).

CHONG, P. H. et al. Pitting corrosion behaviour of large area laser surface treated 304L stainlesssteel. **Thin Solid Films**, v.453-454, p.388-393, 2004.

CONDE, A. et al. Corrosion behaviour of steels after laser surface melting. **Materials and Design**, v.21, p.441-445, 2000.

COY A.E. et al. Effect of excimer laser surface melting on the microstructure and corrosion performance of the die cast AZ91D magnesium alloy. **Corrosion Science**; v. 52 p. 387–397, 2010.

CRAFER, R. C., OAKLEY, P.J. **Laser processing in manufacturing**. London: Chapman & Hall, 1993, 292p.

DAHOTRE, N. B. **Lasers in surface engineering**. 1 ed. Ohio, O.H.: ASM Internacional, 1998.

D'AMATO, C. BETTS, J.C. BUHAGIAR, J. Laser surface alloying of an A356 aluminium alloy using nickel and Ni-Ti-C: A corrosion study. **Surface and Coatings Technology**, v. 179, p. 194-202, 2014.

DAMBORENEA, J. Surface modification of metals by high power lasers. **Surface and Coatings Technology**, v.100-101, p. 377-382, 1998.

DAVIS, J. R. Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys. ASM Internaciona Materials Park, OH, 313p. ISBN: 0871706296, 1999.

DIARD, J. P; LE GORREC, B; MONTELLA, C. Impedance measurement errors due to non-linearities-I. Low frequency impedancy measurements. **Electrochimica Acta**, v.39, n.4, p. 539-546, 1994.

DUTRA. A. C, NUNES. L.P. **Proteção Catódica: técnica de combate à corrosão**. 3 ed. Rio de Janeiro: Interciência, 1999. 246 p.

FERRARI, J.V. **Estudo de corrosão localizada da liga alumínio 7475-T761 por espectroscopia de impedância eletroquímica global e local em meio de sulfato de sódio**. 2011, 209 F. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

FREIRE, K. R. R. **Avaliação do desempenho de inibidores de corrosão em armaduras de concreto**, 2005. 192 f. Dissertação (Mestrado Engenharia e Ciências dos Materiais). Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2005.

FRERS, S. E, et. al. AC-Impedande measurements on aluminium in chloride containing solutions and below the pitting potencial. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.20, n.6, p.996-999, 1990.

FRIBOURG, G. et al. Microstructure modifications induced by a laser surface treatment in an AA7449 aluminium alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 528, p. 2736-2747, 2011.

GABE, D. R. Coulometric Techniques for Surface Coatings. **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, v. 77, n. 6, pp. 213-217, 1999.

GARCIA, A. **Solidificação: Fundamentos e Aplicações**. 2 ed. Campinas: UNICAMP, 2007. 400 p.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1994. 453p.

GEMELLI, E. **Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização**. Rio de Janeiro: LTC, 2001. 183 p.

GOULART, P. R. **Caracterização da microestrutura de solidificação de ligas Al-Fe e correlação com propriedades mecânicas**. 2010, 160 F. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

GREMAUD, M.; CARRARD, M.; KURZ, W. The microstructure of rapidly solidified Al-Fe alloys subjected to laser surface treatment, **Acta Metallurgica et Materialia**, v.38, n.12, p. 2587-2599, 1990.

GRIGER, A. et al. Formation and transformation of binary intermetallic phases in high purity Al-Fe alloys. **Key Engineering Materials**, v. 44-45, p.17-30, 1990.

GRUM, J. Comparison of different techniques of laser surface hardening. **Journal of Achievements of Materials and Manufacturing Engineering**, v. 24, n. 1, p. 17-25, 2007.

GRUM, J.; STURM, R. A new experimental technique for measuring strain and residual stresses during a laser remelting process. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 147, n. 3, p. 351-358, 2004.

HASENCLEVER, J. Microstructure and Properties of AlFe-Alloys (AA1050- AA8021) for Packaging. **Materials Forum**. V. 28, p. 867-872, 2004.

HOLZLE, L. R. B. **Comportamento eletroquímico em misturas etilenoglicol-água: Efeito da adição de agentes quelantes**. 2005, 136 F. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Instituto de Química, Porto Alegre, 2005.

HUKOVIC, M. M; OMANOVIC, S. Formação de óxido de índio fina película e Crescimento: Espectroscopia de impedância e voltametria cíclica Investigações, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 455 (1998) 181.

HURLEN, T.; HAUG, A. T. Corrosion and passive behavior of aluminum in weakly alkaline solution. **Electrochimica Acta**, v.29, n. 8, p.1133-1138, 1984.

KEONG, P. G. et al. Influence of Various Elements on Al-Al₆Fe Eutectic System, **International Conference on Solidification and Casting of Metals**, Londres, The Metals Society, p. 110-114, 1979.

KOVALENKO, V. S.; DAUW, D. F. Way to intensity laser hardening technology. **CIRP Annals – Manufacturing Technology**, v.47, n.1 p. 133-136, 1998.

LAKNER, J. Non-equilibrium Solubility of Iron in Aluminium. **Key Engineering Materials**, v. 44-45, p.135-146, 1990.

LAROSA, M. A. **Análise da Resistência à Corrosão e ao Desgaste do Aço Inoxidável Austenítico ASTM F 138 Tratado por Laser**. 2010, 118p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Faculdade de Engenharia Mecânica – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 8 ed.; tradução da 5 ed. Inglesa; Henrique E. Tomas, Koiti Araki, Reginaldo C. Rocha – São Paulo: Blucher, 2009.

LI, R. et al. Localized corrosion of laser surface melted 2024-T351 aluminum alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 81, p. 290-296, 1996.

LORENZ, W. J.; MANSFELD F. Determination of Corrosion Rates by Electrochemical DC an AC Methods. **Corrosion Science**, v.21, p. 647-672, 1981.

MA, H, et al. The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions. **Corrosion Science**, v. 42, p. 1669-1683, 2000.

MACDONALD, J. R. **Wiley Interscience**, 2ª Edição, 2005.

MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy: Emphasizing solid materials and systems**. New York, U.S.A: John Wiley e Sons, 1987.

MAILLET, H. **O laser: princípios e técnicas de aplicação**. São Paulo: Manole, 1987.

MAJUMDAR, J. D. et al. Microstructure characterization and process optimization of laser assisted rapid fabrication of 316L stainless steel. **Applied Surface Science**, v.247, p. 320-327, 2005.

MANSFELD, F.; Recording and analysis of AC impedance data for corrosion studies. I. Background and methods of analysis. **Corrosion**, Houston, 36(5), p.301-307, May, 1981.

MENNUCCI, M. M. COSTA, I. Investigation of Corrosion Inhibitors for Carbon Steel Used as Reinforcement of Concret in Artificial Pore Solution. In: **Eurocorr**, 2005, Lisboa, Portugal. Anais. Lisboa, Portugal: 2005. p

MONDOLFO, L. F. **Aluminum alloys: structure and properties**. 9. ed. London: Butterworths, 1976, 971 p.

MUNOZ, A; BESSONE, J. B. Pitting of aluminium in non-aqueous chloride media. **Corrosion Science**, v.41, p.1447-1463, 1999.

NA, K. H, PYUN, S. I. Comparison of susceptibility to pitting corrosion of AA2024-T4 AA7075-T651 and AA7475-T761aluminium alloys in neutral chloride solutions using electrochemical noise analysis. **Corrosion Science**, v. 50, n.1, p. 248-258, 2008.

NAGIUB A., MANSFELD. Evaluation of corrosion inhibition of brass in chloride media using EIS and ENA. **Corrosion Science**, v. 43, n. 11, p. 2147-2171, 2001.

NAM, N. D. et al. Effect of calcium oxide on the corrosion behaviour of AZ91 magnesium alloy. **Corrosion Science** 64. 2012, p. 263–271.

NÓBREGA, A. C. V. **Estudos de Durabilidade Frente ao Ataque Ácido de Compósitos Portland-Polímero para cimentação de poços de Petróleo**. 2008, 193 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

OLAINECK, C., RUGE, J. Laser surface refinement in mechanical engineering. **Metallurgia**, v.63, n.3, p.87-89, 1996.

OLIVEIRA, A. C. **Soldagem de alumínio estrutural aeronáutico utilizando laser a fibra de alta potência**. 2011, 152 f. Tese (Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica), Instituto Tecnológico da Aeronáutica, São José dos Campos, 2011.

ORNEK D. et al. Pitting corrosion control using regenerative biofilms on aluminum 2024 in artificial seawater. **Corrosion Science**, v. 43, n. 1, p. 2121-2133, 2001.

ORZA, J. M. Una introducción a las aplicaciones industriales de los láseres. Aspectos económicos y nuevos desarrollos. **Revista de Metalurgia (Madrid)**, v. 32, n .2, p. 188-193, 1998.

PADILHA, A. F. **Materiais de engenharia: microestrutura e propriedades**. São Paulo : Hemus, 1997. 349p.

PAN, Q. Y. et al. The improvement of localized corrosion resistance in sensitized stainless steel by laser surface remelting. **Surface and Coatings Technology**, v. 102, p. 245-255, 1998.

PARANHOS, R. M. V. **Caracterização de fases intermetálicas presentes em aço galvanizado por imersão a quente com tratamento térmico do revestimento metálico**. 2010, 112 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2010.

PARIONA M. M. et al. Yb-fiber laser beam effects on the surface modification of Al–Fe aerospace alloy obtaining weld filet structures, low fine porosity and corrosion resistance. **Surface & Coatings Technology**, v. 206, p. 2293–2301, 2012 I.

PARIONA, M. M. et al. AFM study of the effects of laser surface remelting on the morphology of Al Fe aerospace alloys. **Materials Characterization**, v. 74, p. 64-76, 2012 II.

PATNAIK, P. **Handbook of Inorganic Chemicals**, McGraw-Hill, 2002, 1086 p.

PEREIRA, E. C. **Tratamento Superficial por Refusão a Laser dos Aços AISI H13 e AISI 420**. 2006. 63p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Faculdade de Engenharia Mecânica - Universidade Estadual de Campinas. Campinas 2006.

PHANIKUMAR, G. et al. Microstructural evolution during remelting of laser surface alloyed hyper-monotectic Al–Bi alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 371, p. 91-102, 2004.

PINTO, M. A. et al. Microstructural and hardness investigation of an aluminum-cooper alloy processed by laser surface melting. **Materials Characterization**, v.50, p.249-253, 2003.

POLMEAR, I.; **Light Alloys: From Traditional Alloys to Nanocrystals** 4th ed. Butterworth-Heinemann, 2005.

POURBAIX, M; MURPHY, G. W. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. **Science**, v. 154, p 168-175. 1966.

RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e seu controle**. São Paulo : Hemus, 1987. 342 p.

RAMOUS, E. A note on rapid surface melting by laser. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 57, p. 1-3, 1996.

RODRIGUES, E. A. **Corrosão e Propriedades Mecânicas de Tração e Fadiga da Liga de Alumínio 7050-T73651 em Etanol Combustível**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

RUSSEL, A. M.; LEE, K. L.; **Structure–Property Relations In Nonferrous Metals**, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey, p 197; 359; 385, 2005.

SAKLAKOGLUA, N.et.al. Near surface modification of aluminum alloy induced by laser shock processing. **Optics e Laser Technology**, v. 64, p. 235-241, 2014.

SANCY, M. et al. Mechanism of corrosion of cast iron covered by aged corrosion products: Application of electrochemical impedance spectrometry. **Corrosion Science** v. 52 p. 1222–1227, 2010.

SANDVEN, O. A. Laser Surface Hardening. In: Metals Handbook. **Heat Treating**, 8. ed., Ohio, American Society of Metals, v. 4, 1992.

SHANAGHI, A. et al. Effects of duty cycle on microstructure and corrosion behavior of TiC coatings prepared by DC pulsed plasma CVD. **Applied Surface Science** v. 252, p. 3051–3057, 2012.

SHIMIZU, K.; THOMPSON, G.E.; WOOD, G.C. Electron-beam-induced crystallization of anodic barrier films on aluminum. **Thin Solid Films**, v. 77, n. 4, p. 313–318, 1981.

SILVA, A. M. S. **Desenvolvimento de um processo de fosfatação para proteção anticorrosiva em ímãs NdFeB**. 2001, p. 149. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais). IPEN – Autarquia Associada à Universidade de São Paulo. São Paulo, 2001.

SILVA, A. G. S. G. **Estudo do Comportamento eletroquímico do Níbio sob carregamento e descarregamento do Hidrogênio**. 2007, 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

SILVA, L.V. **Estudos dos mecanismos envolvidos em processos de endurecimento superficial a laser em ligas a base de alumínio**. 2011 88 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear – Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares: Autarquia associada à Universidade Estadual de São Paulo, São Paulo, 2011.

SILVA, M. C. S. **Correlação entre impedância eletroquímica e propriedade de revestimentos orgânicos**. 2006, 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

SILVERMAN, D. C. Primer on the AC impedance technique. **Electrochemical Techniques**. Houston, National Association of Corrosion Engineers, p73-79, 1986.

SILVERMAN, D. C.; CARRICO, J. E. Electrochemical Impedance Technique - A practical tool for corrosion prediction, **Corrosion - NACE**, v.44, n.5, p.280-287, 1988.

SOARES, O. D. D., PEREZ-AMOR, M. **Applied laser tooling**. Boston: Martinus Nijhoff, 1987, 284p.

SOUZA, S. A. **Ensaaios Mecânicos de Materiais Metálicos**. Edgard Blucher LTDA, 3ª ed, 1974.

SOUZA, U. M. **Produção de liga AlNi por refusão com laser**. 2001,109p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Faculdade de Engenharia Mecânica - Universidade Estadual de Campinas. Campinas 2001.

STEEN, W. M. **Laser material processing**. London: Springer-Verlag, 2003, 408p.

STEFENEL, M. M; VUANO, B. M.; MAYER, C. E. Corrosion Inhibition of Pure Aluminum by Morpholine-Methylene-Phosphonic Acid in Neutral Chloride Solution. **Corrosion Science**, v. 57, n. 10, p. 898-904, 2001.

STERN, M.; GEARY, A. L.; Electrochemical polarization: a theoretical analysis of the shape of polarization curves. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 104, p. 53-63, 1957

SUNDMAN, B. et al. An assessment of the entire Al-Fe system including D03 ordering. **Acta Materialia**, v. 57, p. 2896-2908, 2009.

TELEGINSKI,V. **Resistência à corrosão e simulação numérica da temperatura e tensões induzidas na refusão superficial a laser da liga aeroespacial Al-1,5% Fe**. 2012, 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais). Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2012.

TOTTEN, G. E, MACKENZIE, D.S., Handbook of aluminum – Physical Metallurgy and Processes, v.1, 2003.

TREACY, M. G; BRESLIN, C. M. electrochemical studies on single-cristal aluminium surfaces. **Electrochimica Acta**, v.43, p.1715-1720, 1998.

UHLIG, H.H.; **Corrosion and Corrosion Control**; New York; John Willey & Sons, 1967. 865p.

VON ALLMEN, M. **Laser-beam interactions with materials**. Berlin: Springer-Verlag, 1987, 232p.

WANG, L.; MAKHLOUF, M.; APELIAN, D.; Aluminium die casting alloys: alloy composition, microstructure, and properties-performance relationships. **International Materials Reviews**. v. 40, n. 6, p. 221-238 .1995.

WIJENBERG, C; et al. Impedance measurements during anodization of aluminium. **Journal of the Electrochemical Society** ; p. 126-779, 1979.

WOLLENWEBER, J. Laser surface heat treating. **Advanced Materials & Processes**, v. 150, n. 6, p. 225-226, 1996.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**, São Paulo, Edusp, 2003, p 173.

YANG, L. J et al. The effects of process variables on the case depth of laser transformation hardened AISI O1 tool steel specimens. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 9, n. 3, p. 475-492, 1994.

YAO, Y. et al. Microstructural evolution and mechanical properties of Ti–Zr beta titanium alloy after laser surface remelting. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 583 p. 43-47, 2014.

YILBAS, B. S. et al. Laser treatment of aluminum surface: analysis of thermal stress field in the irradiated region. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, p.77-88, 2009.

YUE, T. M., et al. Excimer laser surface treatment of aluminum alloy AA7075 to improve corrosion resistance, **Surface and Coatings Technology**. v. 179, p.158-164, 2004.

ZIMER, A. M. **Estudo da Corrosão do aço ao carbono em meio de sulfeto**. 2010, 241 f. Tese (Doutorado em Ciência área de concentração físico-química). Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2009.

APÊNDICES

INTERPRETAÇÃO MATEMÁTICA DA
IMPEDÂNCIA

CONSTRUÇÃO DE CIRCUITOS ATRAVÉS
DO SOFTWARE MATLAB

EQUAÇÃO DO CIRCUITO PROPOSTO PARA
AS LIGAS DE Al-2%Fe

APÊNDICE A

INTERPRETAÇÃO MATEMÁTICA DA
IMPEDÂNCIA

A - INTERPRETAÇÃO MATEMÁTICA DA IMPEDÂNCIA

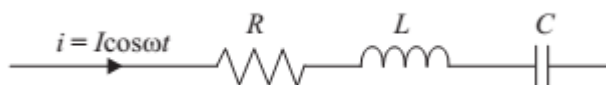
Nesta seção será apresentado a impedância eletroquímica envolvendo suas respectivas equações, conforme descrito por CHINAGLIA, 2008.

Quando passamos de um circuito de corrente continua (CC) para corrente alternada (AC) a noção de resistores precisa ser estendida, pois não só os resistores, mas os indutores e capacitores também oferecem uma resistência. Essas resistências são chamadas reatâncias (reatância indutiva= X_L e reatância capacitiva= X_C). A ação conjunta de resistências e reatâncias é definida como Impedância denotada pela letra Z .

$$Z = \sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2} \quad (\text{A-1})$$

Para calculá-la examinaremos a tensão dos 3 componentes em série, conforme mostrada na Figura A-1:

Figura A 1 - Corrente i fluindo através de R, L e C em série.



Fonte: CHINAGLIA, 2008.

Se a corrente que flui através deles for do tipo $i = I \cos \omega t$ as tensões no resistor, indutor e capacitor serão:

$$v_R = Ri = RI \cos \omega t \quad (\text{A-2})$$

$$v_L = L \frac{di}{dt} = -\omega LI \sin \omega t = \omega LI \cos(\omega t + \frac{\pi}{2}) \quad (\text{A-3})$$

$$v_C = \frac{1}{C} \int i dt = \frac{1}{C} \int I \cos(\omega t) dt = \left(\frac{1}{\omega C}\right) I \sin \omega t = \left(\frac{1}{\omega C}\right) I \cos(\omega t - \frac{\pi}{2}) \quad (\text{A-4})$$

Logo a tensão do resistor está em fase com a corrente, a do indutor adiantada em relação a corrente e do capacitor atrasada em relação a corrente.

Os coeficientes RI , ωLI , $\left(\frac{1}{\omega C}\right)I$ são as amplitudes das tensões no resistor, capacitor e indutor por isso podem ser substituídas por V_R , V_L e V_C . Logo:

$$V_R = RI \quad (\text{A-5})$$

$$V_L = \omega LI \quad (\text{A-6})$$

$$V_C = \left(\frac{1}{\omega C}\right) I \quad (\text{A-7})$$

Como existe uma relação de proporção entre tensão e corrente (se ω for constante), logo:

$$\omega L = X_L \quad (\text{A-8})$$

$$\frac{1}{\omega C} = X_C \quad (\text{A-9})$$

$$V_L = X_L I \text{ e} \quad (\text{A-10})$$

$$V_C = X_C I \quad (\text{A-11})$$

onde X_L será a reatância indutiva e X_C será chamada reatância capacitiva.

Existe também uma relação de proporção entre a tensão máxima dos componentes e a corrente que os atravessa, portanto podemos somar as três tensões. Essa soma será denotada por v e significa a tensão instantânea total:

$$v = v_R + v_L + v_C \quad (\text{A-12})$$

$$v = RI \cos \omega t + \left(\frac{1}{\omega C}\right) I \sin \omega t - \omega L I \sin \omega t \quad (\text{A-13})$$

$$v = RI \cos \omega t + \left(\frac{1}{\omega C} - \omega L\right) I \sin \omega t \quad (\text{A-14})$$

Uma relação trigonométrica do tipo $a \cos x + b \sin x$ pode ser expressa como $A \cos(x + \phi)$ onde:

$$A = \sqrt{a^2 + b^2} \text{ e } \tan \phi = \frac{-b}{a} \quad (\text{A-15})$$

Como v está representado em termos de seno e cosseno ela pode ser escrita como:

$$v = V \cos(\omega t + \phi) \quad (\text{A-16})$$

onde:

$$V = I \sqrt{R^2 + \left(\omega L - \frac{1}{\omega C}\right)^2} = I \sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2} \quad \text{e} \quad (\text{A-17})$$

$$\phi = \arctg\left(\frac{\omega L - \frac{1}{\omega C}}{R}\right) = \arctg\left(\frac{X_L - X_C}{R}\right) \quad (\text{A-18})$$

O radical $\sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2}$ representa a impedância para os 3 elementos em série, que será denotada por Z , logo a equação fica:

$$V = ZI \quad (\text{expressão análoga a Lei de Ohm}) \quad (\text{A-19})$$

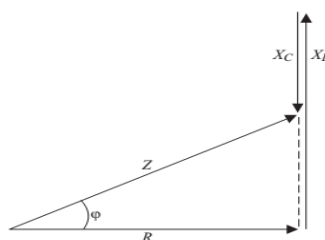
A impedância também pode ser expressa como a razão entre a tensão total e a corrente

$$Z = \frac{V}{I}$$

A.1 - REPRESENTAÇÃO VETORIAL DOS ELEMENTOS EM SÉRIE

A impedância Z pode ser representada como um triângulo retângulo como mostra a Figura A-2A-2:

Figura A-2 - Representação vetorial da impedância para R, L e C



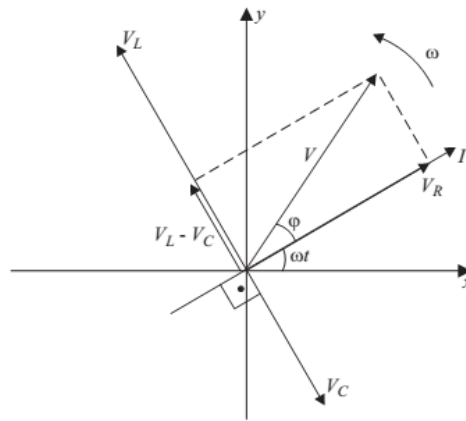
Fonte: CHINAGLIA, 2008.

Essa representação vetorial estende-se para as amplitudes das tensões, pois:

$$V = IZ = I\sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2} = \sqrt{(RI)^2 + (X_L I - X_C I)^2} = \sqrt{V_R^2 + (V_L - V_C)^2} \quad (\text{A-20})$$

O diagrama das tensões será semelhante as da impedância. Se ele for posto a girar com velocidade angular ω teremos o seguinte diagrama:

Figura A-3 - Diagrama de fasores para R, L e C em série no caso de $V_L > V_C$



Fonte: CHINAGLIA, 2008.

Percebe-se no diagrama que o vetor V_L está adiantado em $\frac{\pi}{2}$ em relação ao vetor I que representa a corrente. O vetor V_C está atrasado em $\frac{\pi}{2}$ em relação a corrente.

As projeções V_R, V_L, V_C e V sobre o eixo horizontal fornecem v_R, v_L, v_C e v respectivamente que são dados por:

$$v_R = RI \cos \omega t \quad (\text{A-21})$$

$$v_L = \omega L I \cos\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) \quad (\text{A-22})$$

$$v_C = \left(\frac{1}{\omega C}\right) I \cos\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right) \quad (\text{A-23})$$

$$v = V \cos(\omega t + \phi) \quad (\text{A-24})$$

Como os vetores tratados aqui não tem a mesma natureza das grandezas vetoriais que aparecem na mecânica ou no eletromagnetismo, eles recebem o nome de fasores.

A.2 - REPRESENTAÇÃO VETORIAL DOS ELEMENTOS EM PARALELO

A representação vetorial estende-se também para elementos em paralelo. Para ilustrar isso se deve considerar um circuito com elementos em paralelo, alimentados por uma tensão do tipo $v = V\cos\omega t$. As correntes instantâneas serão dadas por:

$$i_R = \frac{v}{R} = \frac{V}{R}\cos\omega t = I_R\cos\omega t \quad (\text{A-25})$$

$$i_C = \frac{dq}{dt} = \frac{Cdv}{dt} = -\omega CV\sin\omega t = -\frac{V}{X_C}\sin\omega t = I_C\cos(\omega t + \frac{\pi}{2}) \quad (\text{A-26})$$

Logo a corrente total instantânea será dada pela soma de i_R e i_C :

$$i = i_R + i_C = I_R\cos\omega t - I_C\sin\omega t \quad (\text{A-27})$$

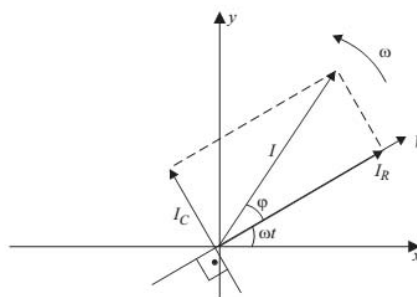
Da relação $a\cos x + b\sin x = A\cos(x + \phi)$ temos que:

$$I_R\cos\omega t - I_C\sin\omega t = I\cos(\omega t + \phi) \quad (\text{A-28})$$

$$\text{Onde: } I = \sqrt{I_R^2 + I_C^2} \quad \text{e} \quad \phi = \arctg\left(\frac{I_C}{I_R}\right)$$

O radical $\sqrt{I_R^2 + I_C^2}$ representa a corrente e pode ser imaginada como o vetor resultante dos vetores I_R e I_C . Se eles forem postos a girar com velocidade ω fornecerão o seguinte diagrama:

Figura A-4 - Diagrama de fasores para R e C em paralelo.



Fonte: CHINAGLIA, 2008.

As projeções de I_R , I_C e I sobre o eixo horizontal fornecem:

$$i_R = I_R\cos\omega t \quad (\text{A-29})$$

$$i_C = I_C \cos(\omega t + \frac{\pi}{2}) \quad (\text{A-30})$$

$$i = I \cos(\omega t + \phi) \quad (\text{A-31})$$

A.3 - REPRESENTAÇÃO POR VETOR NO PLANO COMPLEXO

Utilizando a relação de Euler, podemos substituir as funções seno e cosseno por funções exponenciais complexas. Dessa forma corrente e tensão podem ser reescritas:

$$e^{j\omega t} = \cos\omega t + j\sin\omega t \quad (\text{A-32})$$

onde $j^2 = -1$. A corrente $i = I \cos\omega t$ apresentada poderá ser substituída por $i^* = I e^{j\omega t}$. Logo as equações (A-21), (A-22) e (A-23), poderão ser substituídas por:

$$v_R^* = R i^* = R I e^{j\omega t} \quad (\text{A-33})$$

$$v_L^* = L \frac{di^*}{dt} = j\omega L I e^{j\omega t} \quad \text{e} \quad (\text{A-34})$$

$$v_C^* = \frac{1}{C} \int i^* dt = \left(\frac{1}{j\omega C} \right) I e^{j\omega t} \quad (\text{A-35})$$

Logo a tensão instantânea apresentada pela equação (A-22) pode ser escrita em total em termos do plano complexo, aplicada as elementos em serie pode ser escrita como:

$$v^* = \left(R + j\omega L + \frac{1}{j\omega C} \right) I e^{j\omega t} \quad (\text{A-36})$$

Ou ainda como:

$$v^* = \left(R + j\omega L + \frac{1}{j\omega C} \right) i^* \quad (\text{A-37})$$

Levando em conta que $i = I \cos\omega t$, e substituindo na equação (52) temos:

$$v^* = RI(\cos\omega t + j\sin\omega t) + j\omega LI(\cos\omega t + j\sin\omega t) + \frac{I}{j\omega C}(\cos\omega t + j\sin\omega t) \quad (\text{A-38})$$

Logo a parte real de v^* é igual a tensão instantânea total v , que pode ser encontrada da seguinte forma:

$$\text{Re}(v^*) = RI\cos\omega t + \left(\frac{1}{\omega C} - \omega L\right)I\sin\omega t \quad (\text{A-39})$$

Temos então que o operador j garante o adiantamento de $\frac{\pi}{2}$ no indutor e o atraso de $\frac{\pi}{2}$ no capacitor. Portanto:

$$v_L^* = j\omega Li^* = \omega LI(e^{j\frac{\pi}{2}}) \cdot (e^{j\omega t}) = \omega LIe^{j(\omega t + \frac{\pi}{2})} \quad (\text{A-40})$$

$$v_C^* = \frac{1}{j\omega C} i^* = \frac{-j}{\omega C} i^* = \frac{1}{\omega C} I \left[(e^{-j\frac{\pi}{2}}) \cdot (e^{j\omega t}) \right] = \left(\frac{1}{\omega C} \right) I e^{j(\omega t - \frac{\pi}{2})} \quad (\text{A-41})$$

Se quantidades reais forem representados pelo eixo horizontal e imaginárias pelo eixo vertical, a impedância será um vetor de módulo Z e seu argumento será o ângulo de fase ϕ .

$$Z^* = R + j\omega L + \frac{1}{j\omega C} = R + j\left(\omega L - \frac{1}{\omega C}\right) = R + j(X_L - X_C) = Ze^{j\phi} \quad (\text{A-42})$$

$$\text{Onde } Z = |Z^*| = \sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2} \text{ e } \tan\phi = \frac{X_L - X_C}{R}$$

Usando Z^* pode rescrever v^* como:

$$v^* = Z^* i^* = Ze^{j\phi} \cdot Ie^{j\omega t} = ZIe^{j(\phi + \omega t)} \quad (\text{A-43})$$

Logo:

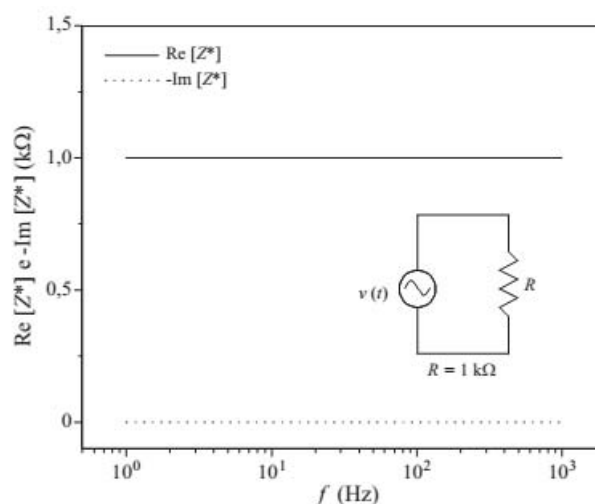
$$\text{Re}(v^*) = v = ZI\cos(\omega t + \phi) = V\cos(\omega t + \phi) \quad (\text{A-44})$$

A.4 - ESPECTROS DE IMPEDÂNCIA

Um espectro de impedância pode ser obtido construindo em um mesmo gráfico tanto a parte real como a imaginária em função da frequência. Examinaremos o que vai acontecer quando um resistor ou um capacitor, ou uma associação deles for alimentada por uma tensão do tipo $v = V\cos\omega t$.

Se um resistor for ligado diretamente à fonte de corrente alternada, a impedância complexa do circuito pode ser calculada a partir da equação (A-40), onde $Z^* = R$ de modo que $\text{Re}(Z^*) = R$ e $\text{Im}(Z^*) = 0$. E, portanto, teremos o espectro $\mathcal{Z}$ apresentado pela Figura A-5:

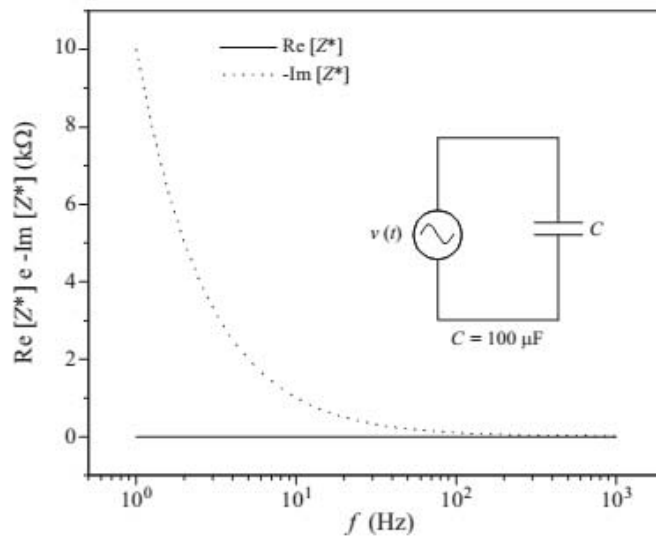
Figura A-5- Espectro de impedância para um resistor ideal.



Fonte: CHINAGLIA, 2008.

Se no lugar do resistor ligarmos um capacitor direto à fonte AC, a impedância do circuito será $Z^* = -\left(\frac{1}{\omega C}\right)j$ onde $\text{Re}(Z^*) = 0$ e $\text{Im}(Z^*) = -\left(\frac{1}{\omega C}\right)$. A Figura A-6 mostra o espectro para este caso.

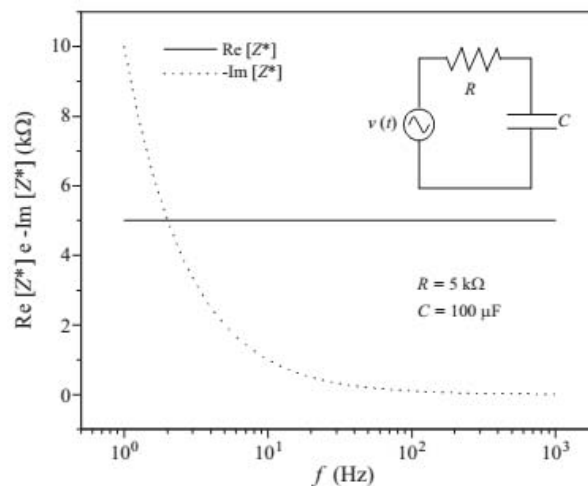
Figura A-6 - Espectro de impedância para um capacitor ideal.



Fonte: CHINAGLIA, 2008.

A impedância complexa contendo um resistor e capacitor em série ligados a uma fonte AC, será de acordo com a equação (A-40), onde $Z^* = R - \left(\frac{1}{\omega C}\right)j$, $\text{Re}(Z^*) = R$ e $\text{Im}(Z^*) = \frac{1}{\omega C}$. A Figura A-7 abaixo apresente o espectro de impedância nesta situação.

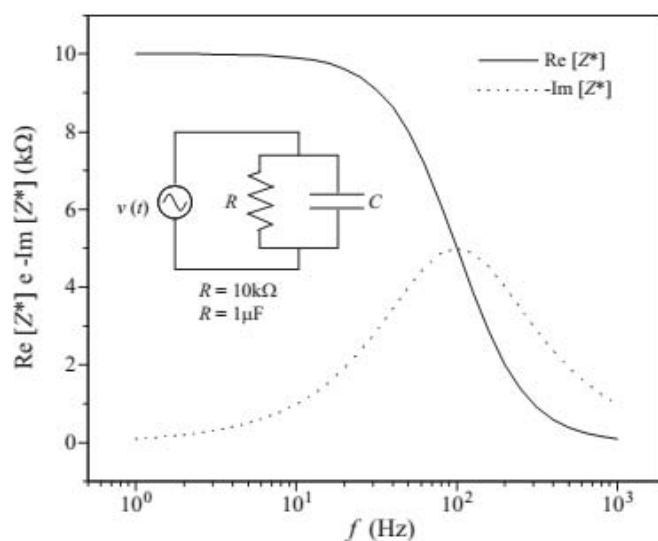
Figura A-7 - Espectro de impedância para um capacitor e um resistor em série.



Fonte: CHINAGLIA, 2008.

Se por ventura tivermos um resistor e capacitor em paralelo retemos $Z_1^* = R$ e $Z_2^* = \frac{1}{j\omega C}$, assim $\frac{1}{Z^*} = \left(\frac{1}{R}\right) + j\omega C$, logo $Z^* = \frac{R}{1+(\omega RC)^2} - \frac{\omega R^2 C}{1+(\omega RC)^2}j$. A Figura A-8 identifica esse modelo:

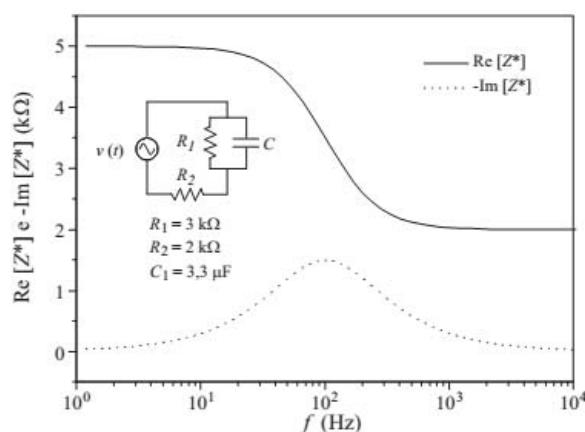
Figura A-8 - Espectro de impedância para um capacitor e um resistor em paralelo.



Fonte: CHINAGLIA, 2008.

Por fim se tivermos um resistor em série com uma associação de um resistor com capacitor em paralelo teremos que $Z^* = R_2 + \frac{R_1}{1+(\omega R_1 C)^2} - \frac{\omega R_1^2 C}{1+(\omega R_1 C)^2}j$, cujas componentes reais e imaginárias estão apresentadas na Figura A-9 a seguir:

Figura A-9 - Espectro de impedância para um resistor em série com uma associação de um resistor em paralelo com um capacitor.



Fonte: CHINAGLIA, 2008.

APÊNDICE B

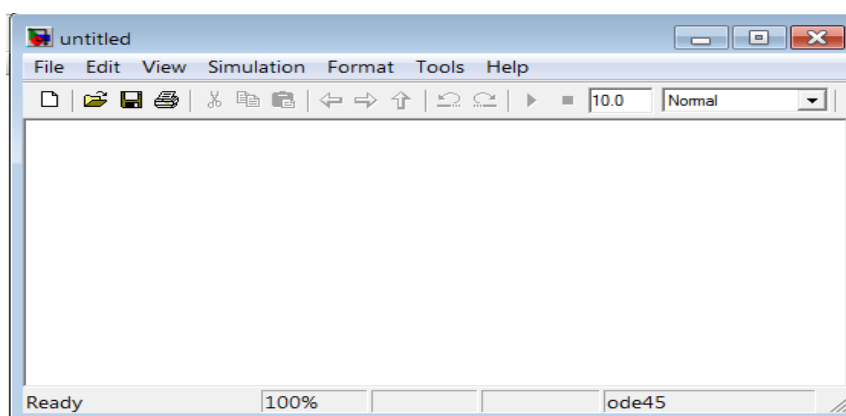
CONSTRUÇÃO DE CIRCUITOS ATRAVÉS
DO SOFTWARE MATLAB

B. – CONSTRUÇÃO DE CIRCUITOS ATRAVÉS DO SOFTWARE MATLAB

Matlab é um sistema baseado em matrizes para realizar operações matemáticas, onde todas as variáveis são tratadas como uma matriz. É basicamente dirigido a linhas de comandos e possui uma ampla caixa de ferramentas (toolboxes) chamadas: M-Files. Este software foi escolhido por possuir todas as ferramentas necessárias para a simulação numérica de circuitos elétricos, como: diagrama de blocos, gráficos, dispositivo matemático Laplace, entre outros. O passo a passo para construção de um circuito elétrico no software é apresentado seguir.

Após a abertura do software deve-se dirigir à janela de comando (command window) e digitar `powerlib`, que é a ferramenta para construção do circuito equivalente, assim aparecerá a tela mostrada na Figura B-1.

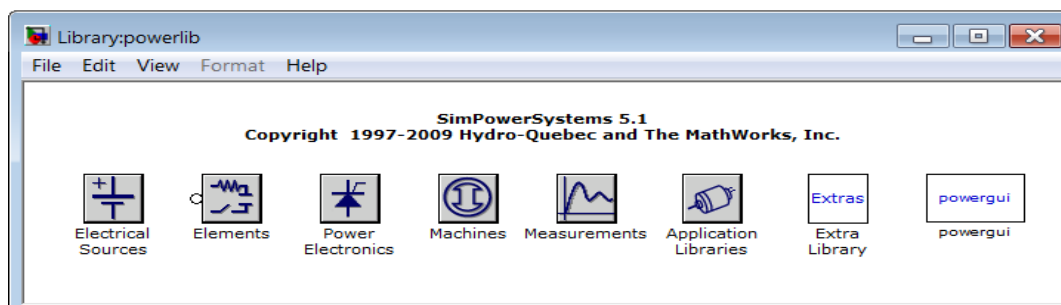
Figura B-1 - Software Matlab: janela de comando para construção de um circuito elétrico equivalente a um sistema eletroquímico



Fonte: A Autora.

Em seguida deverá ser aberto um novo arquivo onde será criado o circuito desejado, para isso a opção `file>>new>>model` deve ser ativada (ou `Ctrl+N`). Após isso uma janela se abrirá, e a partir desta janela o circuito será criado.

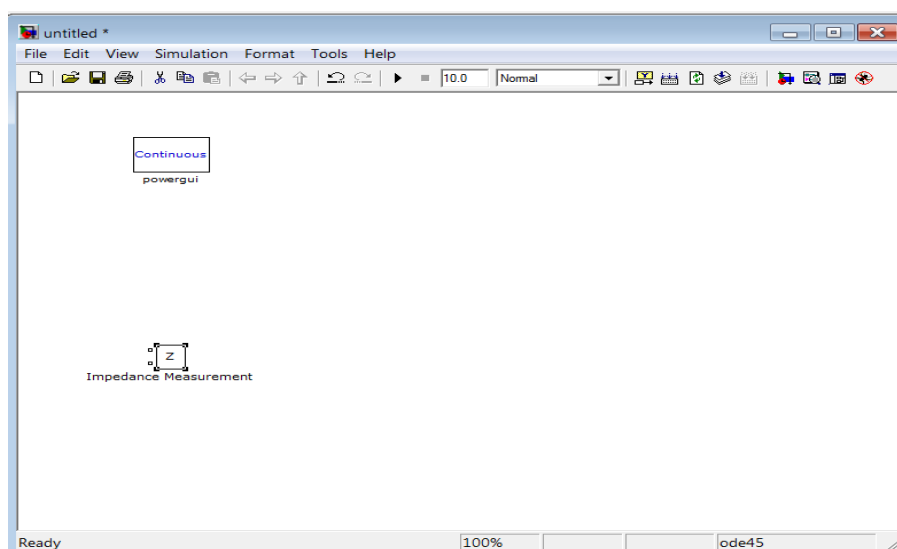
Figura B-2 - Software Matlab: janela de criação de um circuito desejado.



Fonte: A Autora

Posteriormente deve-se arrastar o bloco Powergui da Figura B-2, o qual fica localizado à direita da janela Library: powerlib para a janela da Figura A-1, então deve-se clicar na opção Measurements na Figura B-2 e em seguida o bloco impedance measurement também deve ser arrastado para a janela apresentada na Figura B-1, então teremos uma tela como a apresentada a seguir na Figura B-3. É importante salientar que ao arrastar o bloco Powergui, o mesmo aparecerá com nome Continuous powergui.

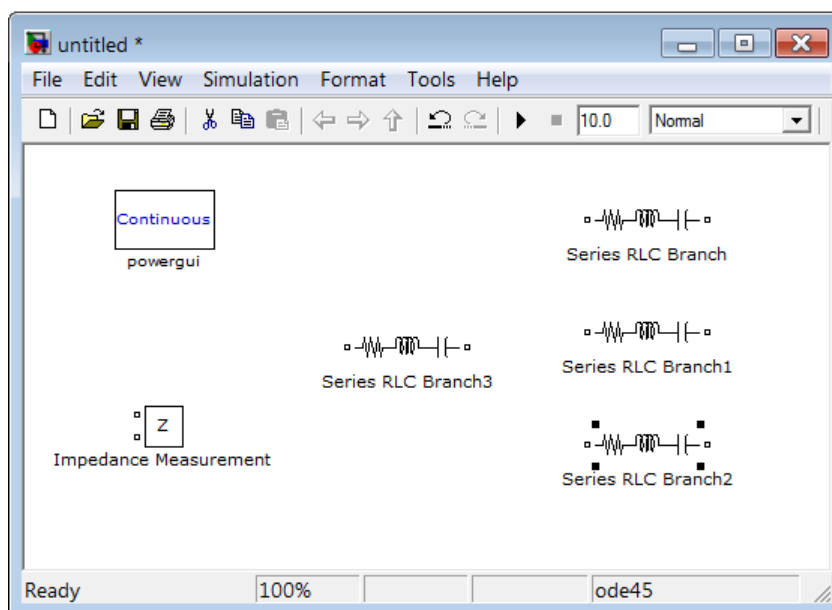
Figura B-3 - Software Matlab: janela de criação de um circuito desejado, contendo as opções paracriação de um novo circuito equivalente.



Fonte: A Autora.

Em seguida deverão ser inseridos os elementos para construção do circuito. Essa etapa é a mais peculiar do processo uma vez que tais elementos devem ser examinados cuidadosamente através dos dados experimentais, mesmo porque podemos ter inúmeras combinações de elementos. Alguns exemplos de elementos possíveis são apresentados na Figura B-4 a seguir, para tanto deve-se escolher a opção Elements.

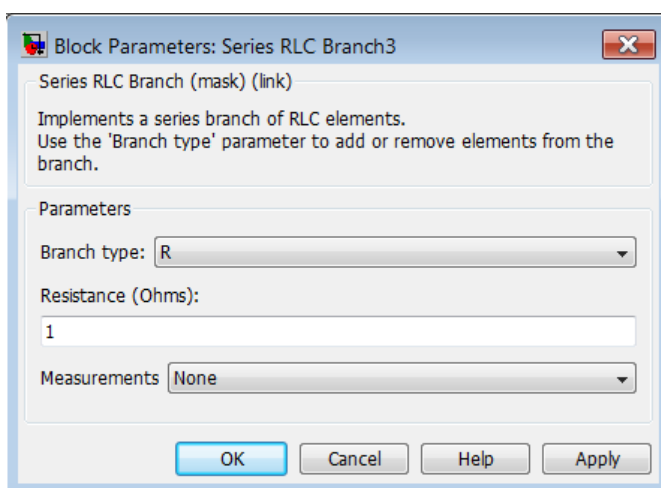
Figura B-4 - Software Matlab: janela de criação de um circuito desejado, contendo alguns elementos possíveis para criação de um novo circuito.



Fonte: A Autora.

Deve-se então dar um duplo clique nos elementos que irão compor a circuito desejado, e logo surgirá a janela apresentada n Figura B-5, na opção Branch Type é escolhido o elemento, que pode ser um resistor, capacitor indutor ou uma associação deles.

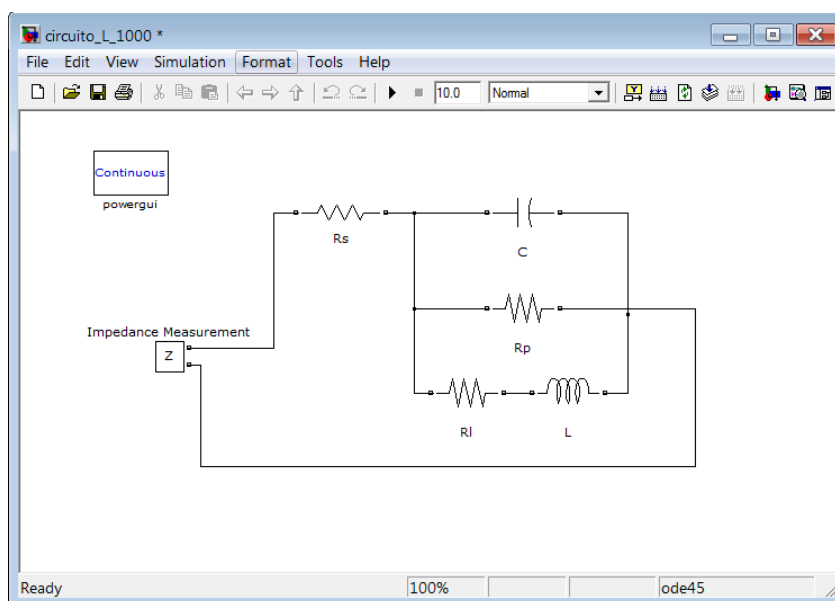
Figura B-5 - Software Matlab tela de confirmação dos elementos escolhidos para construção de um novo circuitos equivalente



Fonte: A Autora.

Em seguida será realizada a conexão dos elementos selecionados. A Figura B-6 apresenta um exemplo de circuito finalizado.

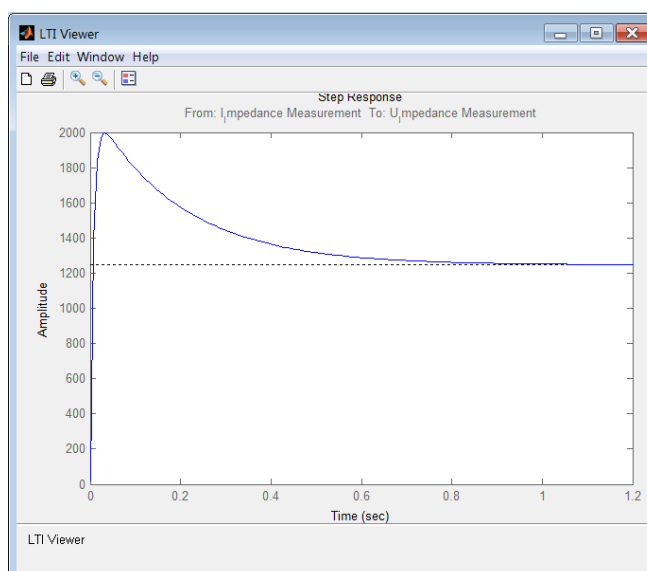
Figura B-6 - Software Matlab: janela contendo um exemplo de um circuito finalizado.



Fonte: A Autora.

Depois disso será atribuído valores para resistor, capacitor e indutor seguindo os resultados experimentais e posteriormente serão plotados os diagramas de impedância. Para isso deve-se clicar no bloco CONTINUOUS (visualizado na janela da Figura B-6) e em seguida deve clicar em USE LTI VIEWER e depois em OPEN NEW LTI VIEWER. Logo surgirá uma janela como a apresentada na figura a seguir.

Figura B-7 - Software Matlab apresentando a resposta do circuito estipulado, em forma gráfica.

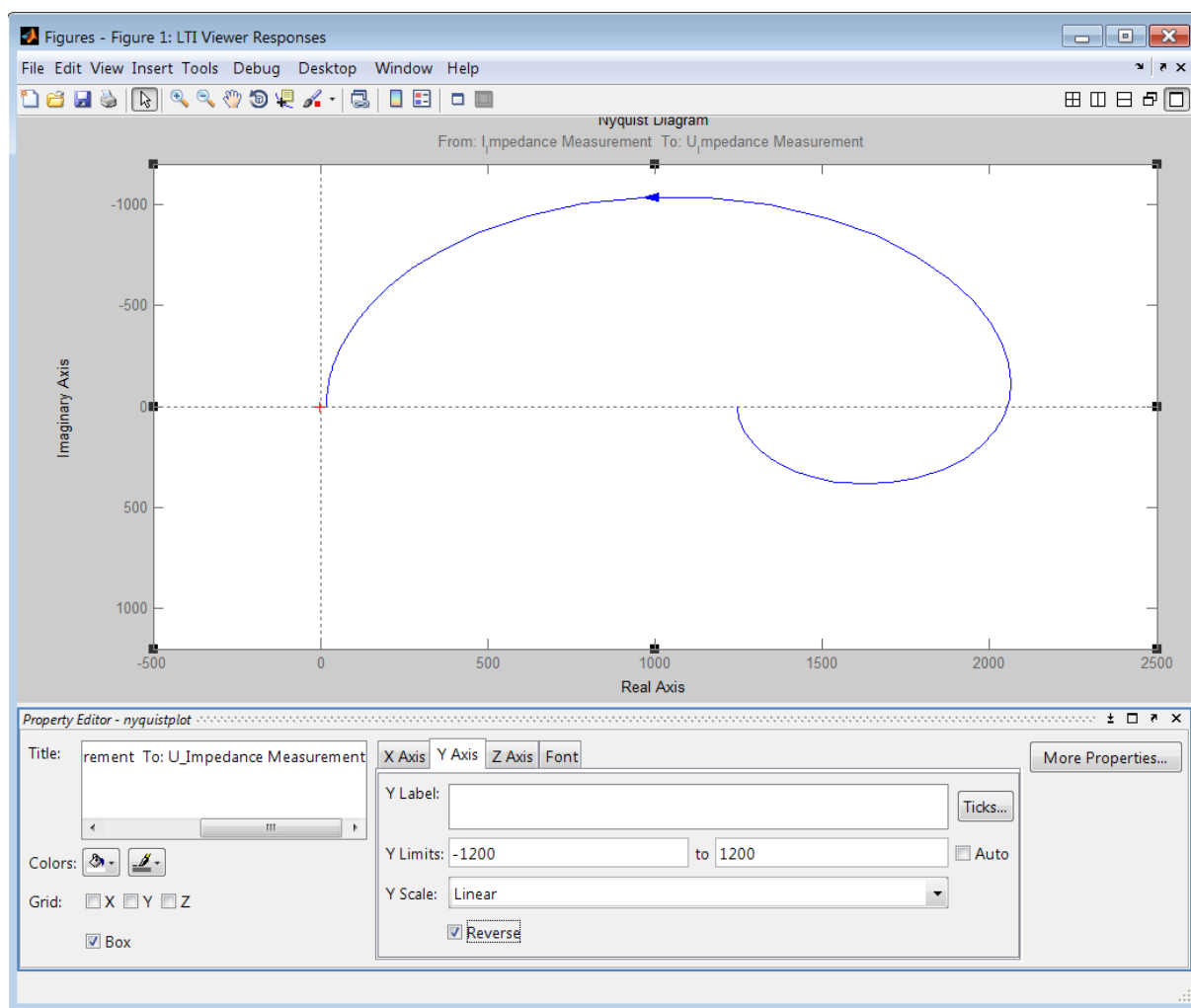


Fonte: A Autora.

Para obter-se o Diagrama de Nyquist devemos clicar com o botão direito do mouse

sobre o gráfico e selecionar PLOT TYPE e em seguida clicar em NYQUIST. Depois devemos desmarcar a frequência negativa então novamente clicamos com o botão direito selecionamos SHOW e clicamos em NEGATIVE FREQUENCIES. Assim teremos o diagrama de Nyquist representado pelos elementos do circuito elétrico selecionado, um exemplo dessa representação pode ser vista na Figura B-8 a seguir.

Figura B-8 - Software Matlab: Diagrama de Nyquist apresenetado através do circuito equivalente projetado.



Fonte: A Autora.

APÊNDICE C

EQUAÇÃO DO CIRCUITO PROPOSTO PARA
AS LIGAS DE Al-2%Fe

C. - EQUAÇÃO DO CIRCUITO PROPOSTO PARA AS LIGAS DE Al-2%Fe

Conforme já apresentado no capítulo 2 a impedância elétrica de um circuito é representado como número complexo, Θ é dada por: $Z^* = Z_1^* + Z_2^*$ onde $Z_1^* = R_1$ e Z_2^* . Ao aplicar este conceito para o circuito encontrado nas amostras de Al-2%Fe pôde-se determinar a impedância complexa total a qual foi determinada a partir do seguinte cálculo:

$$\frac{1}{Z_2^*} = \frac{1}{\frac{-1}{\omega C} j} + \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_3 + \omega L j} \quad (\text{pois temos um capacitor paralelo a um resistor, que por sua vez}$$

está paralelo com uma associação em série de resistor e indutor)

$$\frac{1}{Z_2^*} = \frac{R_2(R_3 + \omega L j) + \left(-\frac{1}{\omega C}\right)(R_3 + \omega L j)j + R_2}{-\left(\frac{1}{\omega C}\right)j(R_2)(R_3 + \omega L j)} \quad (\text{somando as frações e aplicando a}$$

propriedade distributiva nas multiplicações).

$$\frac{1}{Z_2^*} = \frac{R_2 R_3 + R_2 \omega L j - \frac{R_3 j}{\omega C} + \frac{L}{C} + R_2}{-\left(\frac{1}{\omega C}\right)j(R_2 R_3 + R_2 \omega L j)}$$

$$\frac{1}{Z_2^*} = \frac{\left(R_2 R_3 + \frac{L}{C} + R_2\right) + \left(R_2 \omega L - \frac{R_3}{\omega C}\right)j}{\frac{R_2 L}{C} - \frac{R_2 R_3}{\omega C} j}$$

$$Z_2^* = \frac{\frac{R_2 L}{C} - \frac{R_2 R_3}{\omega C} j}{\left(R_2 R_3 + \frac{L}{C} + R_2\right) + \left(R_2 \omega L - \frac{R_3}{\omega C}\right)j} \cdot \frac{\left(R_2 R_3 + \frac{L}{C} + R_2\right) - \left(R_2 \omega L - \frac{R_3}{\omega C}\right)j}{\left(R_2 R_3 + \frac{L}{C} + R_2\right) - \left(R_2 \omega L - \frac{R_3}{\omega C}\right)j} \quad (\text{isolando } Z_2^* \text{ e}$$

fazendo a divisão de números complexos)

$$Z_2^* = \frac{\frac{R_2 L}{C} \cdot \left(R_2 R_3 + \frac{L}{C} + R_2\right) - \frac{R_2 L}{C} \left(R_2 \omega L - \frac{R_3}{\omega C}\right)j - \frac{R_2 R_3}{\omega C} j \cdot \left(R_2 R_3 + \frac{L}{C} + R_2\right) - \frac{R_2 R_3}{\omega C} \cdot \left(R_2 \omega L - \frac{R_3}{\omega C}\right)}{\left(R_2 R_3 + \frac{L}{C} + R_2\right)^2 + \left(R_2 \omega L - \frac{R_3}{\omega C}\right)^2}$$

$$Z_2^* = \frac{\left[\frac{R_2 L}{C} \cdot \left(R_2 R_3 + \frac{L}{C} + R_2 \right) - \frac{R_2 R_3}{\omega C} \cdot \left(R_2 \omega L - \frac{R_3}{\omega C} \right) \right] - j \left[\frac{R_2 L}{C} \left(R_2 \omega L - \frac{R_3}{\omega C} \right) - \frac{R_2 R_3}{\omega C} \cdot \left(R_2 R_3 + \frac{L}{C} + R_2 \right) \right]}{\left(R_2 R_3 + \frac{L}{C} + R_2 \right)^2 + \left(R_2 \omega L - \frac{R_3}{\omega C} \right)^2}$$

(aplicando a propriedade distributiva e separando parte real e parte imaginária).

Logo como $Z^* = Z_1^* + Z_2^*$ então:

$$Z^* = R_1 + \frac{\left[\frac{R_2 L}{C} \cdot \left(R_2 R_3 + \frac{L}{C} + R_2 \right) - \frac{R_2 R_3}{\omega C} \cdot \left(R_2 \omega L - \frac{R_3}{\omega C} \right) \right] - j \left[\frac{R_2 L}{C} \left(R_2 \omega L - \frac{R_3}{\omega C} \right) - \frac{R_2 R_3}{\omega C} \cdot \left(R_2 R_3 + \frac{L}{C} + R_2 \right) \right]}{\left(R_2 R_3 + \frac{L}{C} + R_2 \right)^2 + \left(R_2 \omega L - \frac{R_3}{\omega C} \right)^2}$$

Que representa a equação do sistema obtido.