



**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E
TECNOLOGIA DO PARÁ**
Campus Belém

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE MATERIAIS**



HELDER CALDAS RODRIGUES

**Estudo da Resistência à Corrosão em Ligas Al-3%Cu-xNb (x=0,5, 3 e 5%) Solidificadas
Horizontalmente sob Regime Transiente de Extração de Calor.**

BELÉM – PA
2023

HELDER CALDAS RODRIGUES

Estudo da Resistência à Corrosão em Ligas Al-3%Cu-xNb (x=0,5, 3 e 5%) Solidificadas Horizontalmente sob Regime Transiente de Extração de Calor.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais – PPGMAT/IFPA-Campus Belém, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.
Área de concentração: Materiais Metálicos.

Orientador: Prof. Dr. Otavio Fernandes Lima da Rocha.

Coorientador: Prof. Dr. José Carlos de Araújo Cardoso Filho.

BELÉM – PA
2023

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)

R696e Rodrigues, Helder Caldas.

Estudo da Resistência à corrosão em Ligas Al-3%Cu-xNb (x=0,5, 3 e 5%) solidificadas horizontalmente sob regime transiente de extração de calor. / Helder Caldas Rodrigues. – Belém, 2023.
103 f.

Orientador: Prof. Dr. Otavio Fernandes Lima da Rocha.

Dissertação (Mestrado: Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais – PPGMAT – Área de concentração: Materiais Metálicos) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará – IFPA, 2023.

1. Solidificação horizontal transiente. 2. Microestrutura. 3. Corrosão. 4. Ligas AlCuNb. I. Título.

CDD: 620.182

HELDER CALDAS RODRIGUES

Estudo da Resistência à Corrosão em Ligas Al-3%Cu-xNb (x=0,5, 3 e 5%) Solidificadas Horizontalmente sob Regime Transiente de Extração de Calor.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais – PPGMAT/IFPA-Campus Belém, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Materiais Metálicos.
Orientador: Prof. Dr. Otavio Fernandes Lima da Rocha.
Coorientador: Prof. Dr. José Carlos de Araújo Cardoso Filho.

Aprovado em: 31/08/2023

Documento assinado digitalmente
 OTAVIO FERNANDES LIMA DA ROCHA
Data: 04/09/2023 18:50:24-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Otavio Fernandes Lima da Rocha – Orientador
Instituto Federal do Pará/Campus Belém/PPGEMAT

Documento assinado digitalmente
 JOSE CARLOS DE ARAUJO CARDOSO FILHO
Data: 05/09/2023 11:35:35-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. José Carlos de Araújo Cardoso Filho – Coorientador
Universidade Federal do Pará/Campus Belém/PPGEQ
Patricia Teresa Souza Assinado de forma digital
da Luz:42599091268 por Patricia Teresa Souza
da Luz:42599091268

Prof^a. Dr^a. Patrícia Teresa Souza da Luz – Membro Interno
Instituto Federal do Pará/Campus Belém/PPGEMAT

Documento assinado digitalmente
 DANIEL MONTEIRO ROSA
Data: 04/09/2023 21:01:08-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Daniel Monteiro Rosa – Membro Externo
Universidade de Brasília/Campus Gama/PPG-Integridade

BELÉM – PA
2023

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por cuidar de mim nos momentos bons e ruins. A minha família, em especial a minha mãe Márcia que sempre fez tudo por mim, e me incentivou desde o início. A tia Cássia por me apoiar e acreditar em mim. Ao meu irmão Helber por sempre contar com ele. A minha Esposa Silvie por estar ao meu lado me motivando e me ajudando. A minha vó Benedita por ser tão bondosa e caridosa comigo.

Agradeço muito ao Professor Dr. Otavio Rocha, que me instruiu, motivou e ajudou durante o trabalho de dissertação, que me orientou sempre com muita paciência, e que foi fundamental na elaboração deste trabalho. Também agradeço ao Professor Dr. José Carlos que me acolheu e que contribui bastante para que este trabalho fosse realizado. Agradeço aos professores do PPGEMAT.

Agradeço a todos os meus colegas do IFPA, GPMET e aos alunos do LC com o qual tive a oportunidade de compartilhar conhecimentos e experiências de laboratório e pesquisa. Em especial grato ao Bruno, a Carolina, ao Evaldo, ao Fernando, ao Gabriel, ao Hugo e ao Thiago, por fazerem parte dessa caminhada.

Por fim, agradeço ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará (IFPA), a Universidade Federal do Pará (UFPA), ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais (PPGEMAT) e ao CNPq/BOLSA PQ2 (Processo: 304924/2020-2) concedida ao Prof. Dr. Otavio Fernandes Lima da Rocha, cujo projeto de pesquisa permitiu o desenvolvimento desta dissertação.

RESUMO

Ligas de fundição Al-Cu e Al-Si têm sido a melhor escolha como materiais para as indústrias automobilística e aeroespacial. No caso das ligas Al-Cu da classe duralumínios apresentam excelentes propriedades mecânicas, por outro lado, possuem resistência corrosiva inferior às outras ligas de alumínio. O nióbio mais recentemente tem sido usado como elemento de liga por desempenhar um papel importante na produção de ligas metálicas devido ao seu alto ponto de fusão, resistência ao ataque ácido e supercondutividade em temperaturas elevadas. Como caráter inovador, neste trabalho, pretende-se avaliar a resistência à corrosão eletroquímica de ligas Al-3Cu-xNb (x=0,5, 3 e 5%), solidificadas horizontalmente sob condições transientes de extração de calor. Para tanto, experimentos de solidificação horizontal usando um dispositivo refrigerado à água foi usado para obtenção dos lingotes resultantes. Curvas experimentais para até 8 termopares localizados no metal foram obtidos para cada liga, a fim de determinar e avaliar os efeitos dos parâmetros térmicos de solidificação e microestrutural, tais como velocidade de solidificação (V_L), taxa de resfriamento (T_R), e espaçamento dendrítico secundário (λ_2), respectivamente, sobre os parâmetros eletroquímicos de potencial de corrosão (E_{CORR}) e corrente de corrosão (I_{CORR}), e resistência à polarização (R_P), amostras de duas posições 10 e 70mm a partir da interface de transferência de calor dos lingotes das ligas investigadas foram submetidas aos ensaios eletroquímicos. Os parâmetros eletroquímicos E_{CORR} e I_{CORR} foram determinados por técnica eletroquímica de polarização, iniciada após 30 minutos de imersão no eletrólito de trabalho, e R_P foi obtida via ensaios de impedância eletroquímica na faixa de frequência de 10 kHz até 10^{-1} Hz, obedecendo a estabilidade dos arcos capacitivos após duas horas de imersão do eletrodo de trabalho em HCl 0,2 mol.L⁻¹. Verificou-se que os valores experimentais encontrados para E_{CORR} foram relativamente próximos para todas as ligas investigadas, e em ambas as posições analisadas, permitindo deduzir que podem assumir valores variando de -711 a -694 mV, e que os parâmetros de solidificação, V_L , T_R e λ_2 , assim como o teor de Nb tiveram pouca influência, mas o suficiente para levar a comportamentos diferentes no I_{CORR} e R_P . Diferentes efeitos de V_L , T_R e λ_2 sobre I_{CORR} e R_P também foram observados para as ligas investigadas, pois para a liga com 0,5% de Nb maiores valores de V_L e T_R , e menores λ_2 resultaram em menores valores de I_{CORR} . Por outro lado, para ligas com 3 e 5%Nb, microestruturas mais grosseiras (maiores λ_2) apresentam menores taxas de corrosão. Análises microestruturais mostraram que o Nb atua como elemento protetor contra ações corrosivas na matriz dendrítica. Também foi conduzida uma análise comparativa com a literatura.

Palavras-chave: *Solidificação horizontal transiente; Microestrutura; Corrosão; Ligas AlCuNb.*

ABSTRACT

Al-Cu and Al-Si casting alloys have been the best choice as materials for the automotive and aerospace industries. In the case of Al-Cu alloys of the duralumin class, they have excellent mechanical properties, however they have lower corrosive resistance than other Aluminum alloys. Niobium plays an important role in the production of metallic alloys due to its high melting point, resistance to acid attack and superconductivity at elevated temperatures. As an innovative feature, in this work, we intend to evaluate the resistance to electrochemical corrosion of Al-3Cu-xNb alloys (x=0,5, 3 and 5%), horizontally solidified under transient heat extraction conditions. To this end, horizontal solidification experiments using a water-cooled device were used to obtain the resulting ingots. Experimental curves for up to 8 metal-located thermocouples were obtained for each alloy in order to determine and evaluate effects of thermal solidification and microstructural parameters, such as solidification velocity (V_L), cooling rate (T_R), and secondary dendritic spacing (λ_2), respectively, on the electrochemical potential parameters (E_{CORR}) and corrosion current (I_{CORR}), and polarization resistance (R_P), samples from two positions 10 and 70mm from the heat transfer interface of the ingots of the investigated alloys were submitted to electrochemical tests. The electrochemical parameters E_{CORR} and I_{CORR} were determined by electrochemical polarization technique, initiated after 30 minutes of immersion in the working electrolyte, and R_P was obtained through electrochemical impedance tests in the frequency range from 10 kHz to 10^{-1} Hz, obeying the stability of the capacitive arcs after two hours of the immersion of the working electrode in HCl 0,2 mol.L⁻¹. It was verified that the experimental values found for E_{CORR} were relatively close for all the investigated alloys and in both analyzed positions, allowing to deduce that they can assume values ranging from -711 to -694 mV, and that the solidification parameters, V_L , T_R and λ_2 , as well as the Nb content had little influence, but enough to lead to different behavior in the I_{CORR} and R_P . Different effects of V_L , T_R and λ_2 on I_{CORR} and R_P were also observed for investigated alloys, since for the alloy with 0,5wt.%Nb higher V_L and T_R values, and smaller λ_2 resulted in lower I_{CORR} values. On the other hand, for alloys with 3 and 5wt.%Nb, coarser microstructures (greater λ_2) have lower corrosion rates. Microstructural analyzes showed that Nb acts as a protective element against corrosive actions in the dendritic matrix. A comparative analysis with the literature was also conducted.

Keywords: *Transient horizontal solidification; Microstructure; Corrosion; AlCuNb alloys.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Concentrado de pirocloro do complexo alcalino-carbonatítico.	21
Figura 2.2 – Fluxograma do encadeamento de fenômenos ao longo do processo de solidificação de um metal.	23
Figura 2.3 – Representação esquemática de um elemento de volume de um sistema meta/molde, mostrando dos modos de transferência de calor atuantes durante a solidificação a partir de uma das laterais do molde.	24
Figura 2.4 – Extração de calor em dispositivos de solidificação unidirecional: a) ascendente; b) descendente (c) horizontal.	25
Figura 2.5 – Dispositivo de solidificação vertical ascendente.	27
Figura 2.6 – Dispositivo de solidificação horizontal.	29
Figura 2.7 – Representação esquemática das estruturas típicas de solidificação em diferentes escalas: (a) macroestrutural, e (b) microestrutural.	30
Figura 2.8 – Parâmetros térmicos e composição do soluto influenciando na microestrutura de solidificação.	31
Figura 2.9 – Diagrama parcial de fases do sistema Al-Cu com destaque para composição de ligas contendo 3% em massa de cobre.	34
Figura 2.10 – Fenômenos de corrosão.	36
Figura 2.11 – Formas de corrosão nas áreas superficiais metálicas.	37
Figura 2.12 – Estrutura da dupla cama elétrica.	39
Figura 2.13 – Diagrama E (V) versus pH para um sistema Al/H ₂ O a 25°C.	41
Figura 2.14 – Esquematização da lei de Tafel.	42
Figura 2.15 – Ilustração do gráfico de Nyquist de impedância eletroquímica.	44
Figura 2.16 – Diagrama de fases binário da liga Al-Nb.	46
Figura 2.17 – Diagrama de fases ternário Al-Cu-Nb.	47
Figura 2.18 – Microestrutura típica de solidificação da liga Al-3%Cu-3%Nb, revelada por MEV/EDS.	48
Figura 2.19 – Pseudo diagrama binário de fases Al-3%Cu variando o teor de Nb, simulado pelo Thermo-Calc.	49
Figura 3.1 – Fluxograma das etapas do processo experimental.	51
Figura 3.2 – Obtenção da curva de resfriamento por meio de técnica experimental.	53
Figura 3.3 – Curvas experimentais de resfriamento, obtidas conforme a Figura 3.1.	53
Figura 3.4 – Conjunto completo do dispositivo de solidificação horizontal refrigerado à água.	55

Figura 3.5 – (a) Perfis térmicos de solidificação, e (b) lingote resultante, ambos para a liga Al-3Cu-0,5Nb.	56
Figura 3.6 – Etapas da metalografia realizadas nos corpos de provas.	57
Figura 3.7 – Ilustração do procedimento de corte das amostras solidificadas para análise microestrutural e ensaios eletroquímicos: (a) cortes longitudinais para revelação microestrutural e medição de λ_2 ; (b) cortes transversais para produção das amostras nas posições 10 e 70 mm para o ensaio eletroquímico; e (c) técnica de medição λ_2	59
Figura 3.8 – (a) Microscópio óptico modelo Motic BA310Met, e (b) Microscópio eletrônico de varredura usado para caracterização microestrutural.	59
Figura 3.9 – (a) ácido clorídrico 37%, e (b) eletrólito de HCl a 0,2 mol.L ⁻¹	62
Figura 3.10 – Eletrodos de trabalho produzido.	63
Figura 3.11 – Ilustração dos componentes do eletrodo de trabalho (ET).	64
Figura 3.12 – Cuba eletrolítica usada no experimento.	65
Figura 3.13 – Representação do conjunto que compõe o ensaio eletroquímico que será utilizado neste projeto.	66
Figura 3.14 – Demonstração do método de extrapolação de Tafel utilizado.	68
Figura 3.15 – Amostras imersas em 0,2M de HCl a 25°C por 24h.	69
Figura 4.1 – Análises térmicas resultados da solidificação horizontal: (a) perfis de temperatura, e (b) velocidade da isoterma <i>liquidus</i> (V_L) e taxa de resfriamento (T_R)	71
Figura 4.2 – Estruturas típicas de solidificação das Al-3%Cu-x%Nb em escalas macroestrutural e microestrutural: (a) x=0,5, (b) x=3 e (c) x=5.	72
Figura 4.3 – (a) Variação dos espaçamentos dendríticos secundários como uma função da posição no lingote a partir da interface de transferência de calor, (velocidade da isoterma <i>liquidus</i> , e taxa de resfriamento, e (b) microestruturas típicas de solidificação.	73
Figura 4.4 – Curvas de potencial de circuito aberto (E_{CA}) para as ligas investigadas, imersas em HCl 0,2 mol.L ⁻¹ por 1200 s.	75
Figura 4.5 – Potenciais de corrosão das posições 10 e 70 mm.	76
Figura 4.6 – (a) Curvas de polarização obtidas em meio HCl 0,2 mol.L ⁻¹ para a liga Al-3Cu-xNb (x=0,5, 3 e 5%), (b) e (c) resultados de E_{CORR} e I_{CORR} comparados com a literatura	77
Figura 4.7 – Diagramas experimentais de Nyquist para as ligas pesquisadas em HCl 0,2 M em duas posições, 10 e 70 mm a partir da superfície de transferência de calor, e (b) diagrama de circuito equivalente.	80
Figura 4.8 – Micrografias SEM/EDS para Al-3Cu-0,5Nb (%) na posição 70 mm no lingote solidificado, após imersão em HCl (0,2 mol.L ⁻¹) por 24 h.	82

Figura 4.9 – Micrografias SEM/EDS para Al-3Cu-3Nb (%) na posição 70 mm no lingote solidificado, após imersão em HCl (0,2 mol.L ⁻¹) por 24 h.....	83
Figura 4.10 – Micrografias SEM/EDS para Al-3Cu-5Nb (%) na posição 70 mm no lingote solidificado, após imersão em HCl (0,2 mol.L ⁻¹) por 24 h.....	84
Figura 4.11 – Resistência à polarização (Rp) em função do tempo para as ligas Al-3Cu-xNb (x=0,5, 3 e 5%) em duas posições, 10 e 70mm.	85
Figura 4.12 – Microestruturas de amostras da liga Al-3Cu-0,5Nb (% em peso) nas duas posições investigadas: (a) e (c) amostras solidificadas, e (b) e (d) após tempo de imersão por 24 horas em solução de HCl 0,2 M.	86
Figura 4.13 – Microestruturas de amostras da liga Al-3Cu-3Nb (% em peso) nas duas posições investigadas: (a) e (c) amostras solidificadas, e (b) e (d) após tempo de imersão por 24 horas em solução de HCl 0,2 M.	87
Figura 4.14 – Microestruturas de amostras da liga Al-3Cu-3Nb (% em peso) nas duas posições investigadas: (a) e (c) amostras solidificadas, e (b) e (d) após tempo de imersão por 24 horas em solução de HCl 0,2 M.	88

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS.

Letras latinas		
ba	Coeficiente anódico de Tafel	[mV]
bc	Coeficiente catódico de Tafel	[mV]
Cdl	Capacitância da dupla camada à transferência de massa	[mF.cm ⁻²]
C _o	Composição de soluto na liga	[%]
dP	Derivada da posição	-
dt	Derivada do tempo	-
dT	Derivada da temperatura	-
E _{CA}	Potencial de circuito aberto	[mV/ECS]
E _{CORR}	Polarização potenciodinâmica	[mV/ECS]
g	Gravidade	[m/s ²]
G _L	Gradiente de temperatura frente à isoterma <i>liquidus</i>	[°C/mm]
HV	Microdureza Vickers	-
I _{CORR}	Densidade de corrosão	[A.cm ⁻²]
L	Distância entre centros de braços dendríticos	[μm]
M	Molaridade	[mol.L ⁻¹]
P	Posição	[mm]
P10	Corpo de prova na posição 10 mm	[mm]
P70	Corpo de prova na posição 70 mm	[mm]
Rel	Resistência do eletrólito	[Ω.cm-2]
RP	Resistência à polarização	[Ω.cm-2]
T _L	Temperatura <i>liquidus</i> da liga	[°C]
T _R	Taxa de resfriamento	[°C/s]
t _s	Tempo de deslocamento da isoterma <i>solidus</i>	[s]
T _S	Temperatura <i>solidus</i> da liga	[°C]
T _V	Temperatura de vazamento	[°C]
V _L	Velocidade da isoterma <i>liquidus</i>	[mm/s]
Z _{imag}	Componente imaginário de impedância	[W.cm ²]
Z _{real}	Componente real de impedância	[W.cm ²]

Letras gregas		
λ ₁	Espaçamentos dendríticos primários	[μm]
λ ₂	Espaçamentos dendríticos secundários	[μm]
λ ₃	Espaçamentos dendríticos terciários	[μm]
ΔT	Diferença de temperatura	[°C]
η	Sobretensão	[V]

Abreviações e siglas

ASTM	American Standard for Testing and Methods
CE	Contra Eletrodo
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
EDS	Espectroscopia Dispersiva de Raios-X
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
ET	Eletrodo de Trabalho
GPMET	Grupo de Pesquisa em Metalurgia Física e de Transformação
GPSOL	Grupo de Pesquisa em Solidificação
IFPA	Instituto Federal do Pará
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
SRC	Super-resfriamento constitucional
TCE	Transição Colunar-Equiaxial
UFPA	Universidade Federal do Pará

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS GERAIS	19
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
2	REVISÃO BIBLIGRÁFICA	20
2.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS	20
2.2	NIÓBIO	20
2.3	SOLIDIFICAÇÃO	22
2.3.1	Parâmetros térmicos	22
2.3.2	Técnicas de solidificação direcional.....	25
2.4	ESTRUTURAS DE SOLIDIFICAÇÃO	29
2.4.1	Correlação entre microestrutura e parâmetros eletroquímicos.....	32
2.5	LIGAS Al-Cu e Al-Cu-Nb	33
2.6	CORROSÃO ELETROQUÍMICA	36
2.6.1	Formação de dupla camada	38
2.6.2	Parâmetros eletroquímicos	41
2.7	LIGAS DE ALUMÍNIO COM NIÓBIO.....	45
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	50
3.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS	50
3.2	MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.....	51
3.3	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	56
3.3.1	Obtenção dos parâmetros térmicos de solidificação, V_L e T_R	56
3.3.2	Caracterização estrutural	57
3.3.3	Ensaio eletroquímico.....	59
a)	Preparação da solução HCl 0,2 mol/L.....	61
b)	Preparação dos eletrodos	62

3.3.4	Aplicação dos ensaios eletroquímicos.....	64
3.3.5	Caracterização Microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	68
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	70
4.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	70
4.2	PARÂMETROS TÉRMICOS E ESTRUTURAS TÍPICAS DE SOLIDIFICAÇÃO.....	70
4.3	PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS	74
	CONCLUSÕES.....	89
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	90
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	Erro! Indicador não definido.

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

É muito bem conhecido que o alumínio representa importante parcela do mercado mundial de metais. Em comparação com o aço, suas ligas apresentam maior relação resistência/peso, boa condutividade elétrica e térmica e melhor resistência à corrosão (ASM HANDBOOK, 1988; BARBOSA *et al.*, 2019; MEDEIROS, 2021). Como principais desvantagens, destacam-se baixa resistência mecânica, especialmente em altas temperaturas, bem como uma baixa resistência à tração, o que o restringe em aplicações como material estrutural. Portanto, a melhoria dessas propriedades é fundamental para que essas ligas ampliem sua aplicabilidade e desempenho industrial.

A indústria de alumínio, em forma de ligas, tem conquistado seu espaço dentro da indústria de transporte, tais como o setor automotivo, naval e aeronáutico, principalmente por avanços nas propriedades mecânicas, em especial contendo elementos de ligas, tais como o Ni, e mais recentemente o Nb como um elemento promissor, que pode propiciar aumento do seu desempenho em temperaturas um pouco mais alta do que o comum, atrelada com a baixa densidade desse tipo de liga. Dentro dessa área a indústria automotiva tem crescido a sua aplicação, uma vez que o baixo peso dos carros influencia na eficiência combustiva e conseqüentemente na redução do impacto ambiental. (ASM HANDBOOK, 1988; BARBOSA *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2019; PERES *et al.*, 2004). Entre essas ligas estão as que contêm os elementos de liga mais comum tais como o Cu, Mg e Si, por exemplo, as ligas comerciais desse tipo são as das séries 2011, 2014, 2017, 2018, 2124, 2219, 2319, 201.0, 203.0, 206.0, 224.0 e 242.0 (BARROS, 2018). Nestas séries o Cu é o principal elemento de liga, que forma com o alumínio um importante composto estequiométrico, ou seja, formando a fase intermetálica Al_2Cu , responsável pela alta resistência na família das ligas de fundição 2xxx (BARROS, 2018; BARROS *et al.*, 2019; 2020).

Para a indústria de fundição que busca a fabricação em grande escala de produtos com propriedades mecânicas de alta qualidade, dominar o conhecimento da influência que os parâmetros térmicos exercem na formação das estruturas solidificadas, em escalas macroestrutural e microestrutural, é de fundamental importância para um melhor controle dos processos, visto que os mesmos determinam a qualidade dos produtos fundidos. Destacando nesse caso, a relevância científica e tecnológica do fenômeno da solidificação dos metais e suas

ligas como um importante viés de investigação do campo industrial (GARCIA, 2007; ROCHA, 2003, PALHETA, 2021).

Durante o processo de solidificação das ligas a morfologia dendrítica é mais observada, que pode ser caracterizada pelos espaçamentos dos braços dendríticos primários (λ_1), secundários (λ_2) e terciários (λ_3). Muitos estudos (POIRIER, 1987; RIOS *et al.*, 1997; ENGIN *et al.*, 2016; COSTA *et al.*, 2015 a; 2015b; GÜNDÜZ *et al.*, 2002; CARVALHO *et al.*, 2013; GOMES *et al.*, 2015; ROCHA *et al.*, 2003; PERES *et al.*, 2004; OSÓRIO *et al.*, 2007 a; 2011a; 2011 b; 2011 c; 2011 d; 2011 e; 2011 f; 2011 g; 2011h; 2012; SILVA *et al.*, 2009; SANTOS *et al.*, 2005; BARROS *et al.*, 2015; ÇADIRLI *et al.*, 2013; BOUCHARD *et al.*, 1997; ARES *et al.*, 2008; 2012; BRITO *et al.*, 2016; SOARES *et al.*, 2017) analisaram a influência dos parâmetros térmicos e microestruturais de ligas metálicas nas propriedades mecânicas e corrosão eletroquímica, mostrando o papel das matrizes dendríticas nas propriedades finais. Os principais parâmetros térmicos de solidificação estudados nessas ligas foram o gradiente de temperatura (G_L), taxa de solidificação (V_L), taxa de resfriamento (T_R), λ_1 , λ_2 e λ_3 . Alguns desses trabalhos investigaram os efeitos desses parâmetros na resistência à corrosão de ligas à base de alumínio (OSÓRIO *et al.*, 2007; 2011 c; 2011 b; 2011a; 2012; SANTOS *et al.*, 2005; COSTA *et al.*, 2015 b; BRITO *et al.*, 2016; SOARES *et al.*, 2017) e outros sistemas de ligas metálicas (ARES *et al.*, 2008; 2012; OSÓRIO *et al.*, 2011 d; 2011 e; 2011 f; 2011 g; 2011 h; SOARES *et al.*, 2017), todos eles, porém, desenvolvidos para solidificação unidirecional ascendente.

A corrosão, contudo, pode ser definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. Este processo comumente envolve reações químicas heterogêneas ou reações eletroquímicas na superfície de separação entre o metal e o meio corrosivo. Em outras palavras, é a tendência natural do metal de retornar à sua forma mais estável termodinamicamente. Para a maioria dos materiais metálicos, isto significa a formação de óxidos, sulfetos ou outros compostos metálicos (SOARES *et al.*, 2017; OSÓRIO *et al.*, 2007).

Metais puros têm uma baixa resistência mecânica e são raramente utilizados em aplicações de engenharia. Entretanto, verificou-se que os materiais metálicos com resistência mecânica superiores, que são combinações de vários metais elementares conhecidos como ligas, são mais frequentemente utilizados, uma vez que as ligas quase sempre têm uma boa combinação de qualidades mecânicas, físicas, de fabricação e de resistência a corrosão. As aplicações específicas determinam qual dessas qualidades é considerado mais importante para

a seleção da liga (ARES *et al.*, 2014; OSÓRIO *et al.*, 2005). Por outro lado, o alumínio puro apresenta alta estabilidade quando exposto a determinados ambientes oxidantes, o que pode ser atribuído à formação natural de uma camada de óxido (Al_2O_3) que funciona como uma barreira à corrosão (HATCH, 1984; DAVIS, 1999; VARGEL, 2004; BARROS *et al.*, 2019; 2020; BARBOSA *et al.*, 2022; SILVA *et al.*, 2022; SOARES *et al.*, 2017). O comportamento eletroquímico do alumínio e suas ligas também são influenciados por essa camada de óxido, formada espontaneamente e que rege sua resistência à corrosão. A taxa de formação e as propriedades do Al_2O_3 dependem da composição química das ligas e, portanto, a taxa de dissolução do filme mudará com a adição de elementos de liga à matriz metálica. Por exemplo, o magnésio aumenta as propriedades protetoras do filme de óxido de ligas de alumínio formando óxidos mistos, o que faz com que as ligas da série 5XXX exibam excelente resistência à corrosão (VARGEL, 2004).

Nesse sentido, estudos vêm sendo elaborados com ligas multicomponente binárias, ternárias e quaternárias, as quais apresentam em sua composição o cobre com adição de silício, magnésio, titânio, níquel e outros que proporcionam ao alumínio excelente resistência mecânica em altas temperaturas. E o nióbio, tem sido uma desses elementos que, em estudos recentes, tem sido investigado como elemento adicionado em ligas Al-Cu (DEHNAVI *et al.*, 2014; QUADRO *et al.*, 2016; SILVA, 2017; COUTINHO *et al.*, 2019; DILLON *et al.*, 2022; MENDES *et al.*, 2023). No entanto, as ligas Al-Cu são geralmente menos resistentes à corrosão do que outras ligas. Nessas ligas, os intermetálicos de Al_2Cu , Al_2CuMg e $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ são alguns dos responsáveis por iniciar a corrosão galvânica com a matriz (BARROS *et al.*, 2019; 2020; SILVA *et al.*, 2022; SOARES *et al.*, 2017; OSÓRIO *et al.*, 2007a).

O estudo do fenômeno de solidificação de ligas fundidas multicomponentes tem proporcionado o desenvolvimento de materiais metálicos com propriedades diferenciadas e cada vez mais específicas. Em aplicações reais, as condições transitórias em que ocorre esse fenômeno levam a diversas possibilidades de obtenção de estruturas finais para um mesmo produto fundido e, conseqüentemente, de seu desempenho (BARROS *et al.*, 2019; 2020; BARBOSA *et al.*, 2022; SILVA *et al.*, 2022; SOARES *et al.*, 2017; RODRIGUES *et al.*, 2018; OSÓRIO *et al.*, 2007b; BRITO *et al.*, 2016; MENDES *et al.*, 2023; DILLON *et al.*, 2022). Em pesquisas recentes (HATCH, 1984; DAVIS, 1999; VARGEL, 2004; BARROS *et al.*, 2019; 2020; SOARES *et al.*, 2017; RODRIGUES *et al.*, 2018; SANTOS *et al.*, 2005), os efeitos do elemento de liga e das condições de solidificação em estado instável, como as taxas de crescimento e resfriamento (V_L e T_R), e o comprimento de escalas microestruturais, foram

avaliados no processo eletroquímico das ligas de alumínio (BARROS *et al.*, 2019; 2020; BARBOSA *et al.*, 2022; SILVA *et al.*, 2022; SOARES *et al.*, 2017; RODRIGUES *et al.*, 2018; SANTOS *et al.*, 2005; KAUFMAN; *et al.*, 2004; OSÓRIO *et al.*, 2007a; BRITO *et al.*, 2016; YI-FA *et al.*, 2015; AL-OTAIBI *et al.*, 2014; EL-SAYED *et al.*, 2023; REDDY *et al.*, 2019; WINT *et al.*, 2019; UMOREN *et al.*, 2016). Experimentos de solidificação direcional foram realizados com Al-Cu (BARROS *et al.*, 2019; BARROS *et al.*, 2020; SOARES *et al.*, 2017; RODRIGUES *et al.*, 2018), Al-Cu-Si (SILVA *et al.*, 2022), Al-Cu-Mg (BARROS *et al.*, 2019; BARROS *et al.*, 2020), Al-Cu-Ni (RODRIGUES *et al.*, 2018) e Al-Si-Mg (BARBOSA *et al.*, 2022), e os resultados mostraram que a microestrutura desempenha um papel fundamental nas propriedades mecânicas e de corrosão. A adição de Mg a uma liga Al-Cu levou a um aumento considerável na Microdureza Vickers (HV), mas reduziu a resistência à corrosão da liga ternária Al-Cu-Mg em uma solução de 0,5 M de NaCl (BARROS *et al.*, 2019).

Com relação ao nióbio, é um elemento metálico macio, dúctil, de elevado ponto de fusão e é um material refratário. À temperatura ambiente, ele resiste bem à ação de ácidos clorídricos (até 35%), sulfúrico (até 95%), nítrico concentrado, fosfórico, crômico, acético, fórmico e cítrico. Possui resistência à corrosão devido à formação de uma película superficial de óxido responsável pela sua passivação (SOUSA *et al.*, 2013; SILVA, 2001; ANDRE, 2018; DILLON *et al.*, 2022; MENDES *et al.*, 2023). As aplicações de nióbio variam desde aços microligados, com aplicações na construção civil, na indústria mecânica, aeroespacial, naval, automobilística, tubulação de óleo e de gás natural, plataformas de petróleo, dentre outras. (ANM, 2017). Segundo Associação Nacional de Mineração (2017), cientistas russos desenvolveram ligas metálicas com elasticidade de ossos humanos, utilizando elementos como nióbio, titânio e zircônio, podendo prolongar o prazo de implantes médicos.

O Brasil detém cerca de 98% da reserva mundial de nióbio e 91% de sua produção. É responsável por cerca de 87% das importações americanas desse minério que é usado até mesmo em projetos espaciais e para fabricação de aços estruturais microligados ao nióbio (SILVA, 2016). No cenário mundial o Brasil assegura sua posição de destaque como o principal produtor de nióbio, com participação em 2016 de 93,7% no mercado desse metal, detendo as maiores reservas mundiais conhecidas de nióbio, seguido por Canadá (províncias de Quebec e Ontário) e Austrália (província da Austrália Ocidental) (ANM, 2017). No entanto, para expandir o mercado nacional e internacional de aplicações de materiais com adição de Nb, urge a necessidade de desenvolvimento de novas ligas de alumínio com a presença deste elemento, tal como proposto no presente trabalho desta dissertação.

Neste contexto, em trabalhos recentes elaborados por Azevedo (2022), Mendes *et al.* (2023) e Dillon *et al.*, (2022), desenvolveram experimentos de solidificação horizontal com as ligas Al-3%Cu-0,5%Nb (DILLON, 2021), Al-3%Cu-3%Nb (MENDES *et al.*, 2023), e Al-3%Cu-5%Nb (AZEVEDO, 2022), e propuseram à literatura estudos sobre a correlação entre parâmetros térmicos de solidificação, microestrutura, dureza e propriedades elétricas, porém ainda há necessidade de estudos que buscam entender a influência dos efeitos dos parâmetros térmicos e microestruturais na resistência à corrosão das ligas Al-Cu-xNb (x=0,5, 3 e 5%), o que é o principal foco de investigação do presente trabalho, visando agregar novos conhecimentos científicos na cadeia de desenvolvimento das respectivas ligas.

1.1 OBJETIVOS GERAIS

Este trabalho tem como objetivo principal investigar a influência dos parâmetros térmicos de solidificação na resistência à corrosão eletroquímica das ligas ternárias Al-3%Cu-x%Nb (x=0,5, 3, 5) em solução aquosa de ácido clorídrico, bem como os seguintes objetivos específicos.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Avaliar os efeitos de V_L , T_R e λ_2 nos parâmetros eletroquímicos, tais como potenciais de corrosão de circuito aberto (E_{CA}) e polarização potenciodinâmica (E_{CORR}), densidade de corrosão (I_{CORR}), e resistência de polarização (R_P);
2. Analisar a influência do Nb nos supracitados parâmetros eletroquímicos;
3. Conduzir estudo comparativo entre os resultados eletroquímicos e metalúrgicos obtidos neste estudo com trabalhos da literatura para ligas Al-3%Cu e Al-3%Cu-2%Si.

CAPÍTULO 2

2 REVISÃO BIBLIGRÁFICA

2.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Apresenta-se neste capítulo a revisão bibliográfica de suma importância na realização deste trabalho. Livros, teses, dissertações, e artigos científicos foram consultados como fontes de conhecimentos do tema deste trabalho. Como poderá ser visto a seguir, inicia-se o capítulo citando a importância do nióbio no Brasil mencionando o processo de solidificação apresentando os parâmetros térmicos encadeamento de fenômenos que ocorrem durante a solidificação. Em seguida, abordam-se as técnicas de solidificação vertical ascendente, vertical descendente e horizontal, esta última utilizada para a obtenção de amostras das ligas investigadas no presente estudo. Depois, apresentam-se as estruturas de solidificação que abrangem tanto as estruturas atômica e cristalina até a macroestrutura e microestrutura das ligas metálicas ao longo do processo de solidificação e a correlação entre microestrutura e parâmetros eletroquímicos. Em seguida, são apresentados os sistemas de ligas Al-Cu e Al-Cu-X (X=Si, Mg e Nb) apresentando suas propriedades, aplicações e características. Depois, é abordada a corrosão eletroquímica e parâmetros eletroquímicos, tratando conceitos de pilhas eletroquímicas e parâmetros eletroquímicos (curvas de circuito aberto, curvas potenciodinâmicas e impedância) mostrando resultados da literatura. Por último, são apresentadas ligas de alumínio com Nb encontradas na literatura.

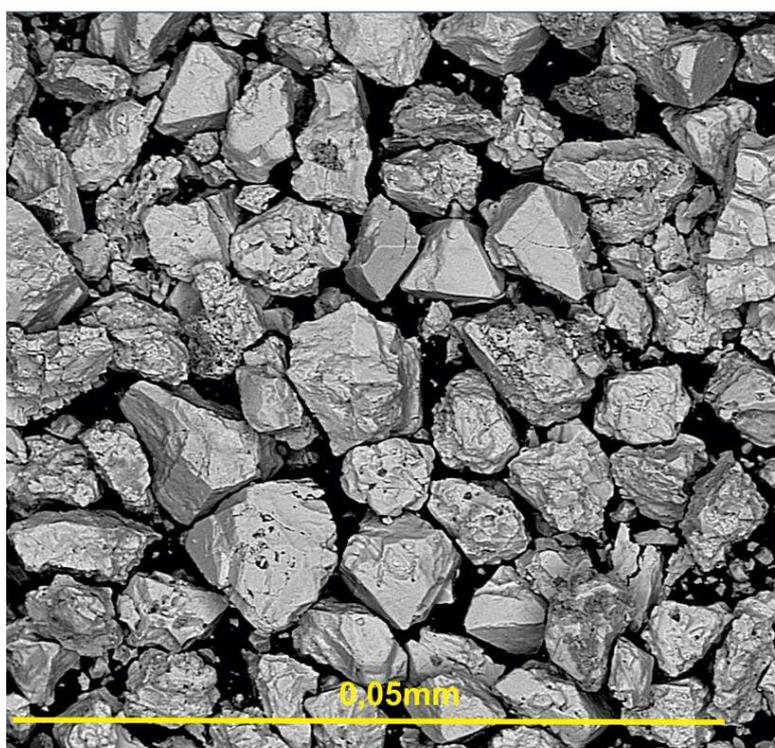
2.2 NIÓBIO

O nióbio (Nb) é um elemento de número atômico 41, relacionado à classe dos metais de transição do grupo 5 da tabela periódica. O Nb foi observado em 1801 por Charles Hatchett que o intitulou de colúmbio, entretanto, o Nb não foi isolado de sua matriz mineral (TARSELLI, 2015; GRIFFITH, 2003). Em 1844, o mineralogista e químico Heinrich Rose isolou e renomeou de nióbio o então colúmbio, em referência a personagem da mitologia grega Níobe (WISNIAK, 2015). Os dois nomes (nióbio e colúmbio) persistiu até 1950, ano em que a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) definiu oficialmente o nome nióbio (Nb) para o metal de transição (CANHAM, 2008).

A Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) lidera em produção de nióbio no mundo, fazendo-se responsável pela extração, beneficiamento do minério, como

também a produção e elaboração de produtos com valor agregado, dispondo de toda a produção nacional do Nb_2O_5 utilizado em aplicações tecnológicas além de produzir ligas ferro-nióbio (Fe-Nb) e nióbio metálico. No estado de Goiás as principais jazidas estão nos municípios de Catalão e Ouidor, com 82,3 Mt de minérios e no estado de Minas Gerais, em Araxá, encontra-se a maior jazida lavrável de pirocloro do mundo que são 742 Mt dispostas a céu aberto. O Brasil também produz nióbio a partir de columbita e tantalita nos estados do Amazonas e Rondônia (SEER *et al.*, 2018; ANM, 2017; CBMM, 2017). É mostrada na Figura 2.1, o concentrado de pirocloro do complexo Alcalino-Carbonatítico de Araxá, que é um mineral da classe dos óxidos, isométrico, de hábito octaédrico, que tem dureza relativa de 5 a 5,5 e densidade relativa de $4,5 \text{ g/cm}^3$, com cores que deferem de preto, castanho avermelhado a amarelado e verde (SEER *et al.*, 2018).

Figura 2.1 – Concentrado de pirocloro do complexo alcalino-carbonatítico.



Fonte: Adaptado de Seer, 2018.

Acima de 80% do Nb produzido é aplicado em ligas de aços estruturais e até mesmo superligas com finalidade de suportar elevadas temperaturas em ambientes extremamente corrosivos (SEER *et al.*, 2018; ANM, 2017, SGM, 2010). A indústria automobilística vem usando aços compostos por microligas de nióbio a partir da 1ª crise do petróleo em 1973, porque a alta resistência mecânica de ligas de aço possibilita maior segurança do motorista, sua

aplicação necessita de menor quantidade de aço na estrutura do automóvel, reduzindo o peso do automóvel e por consequência reduzindo o consumo de combustível (SEER *et al.*, 2018).

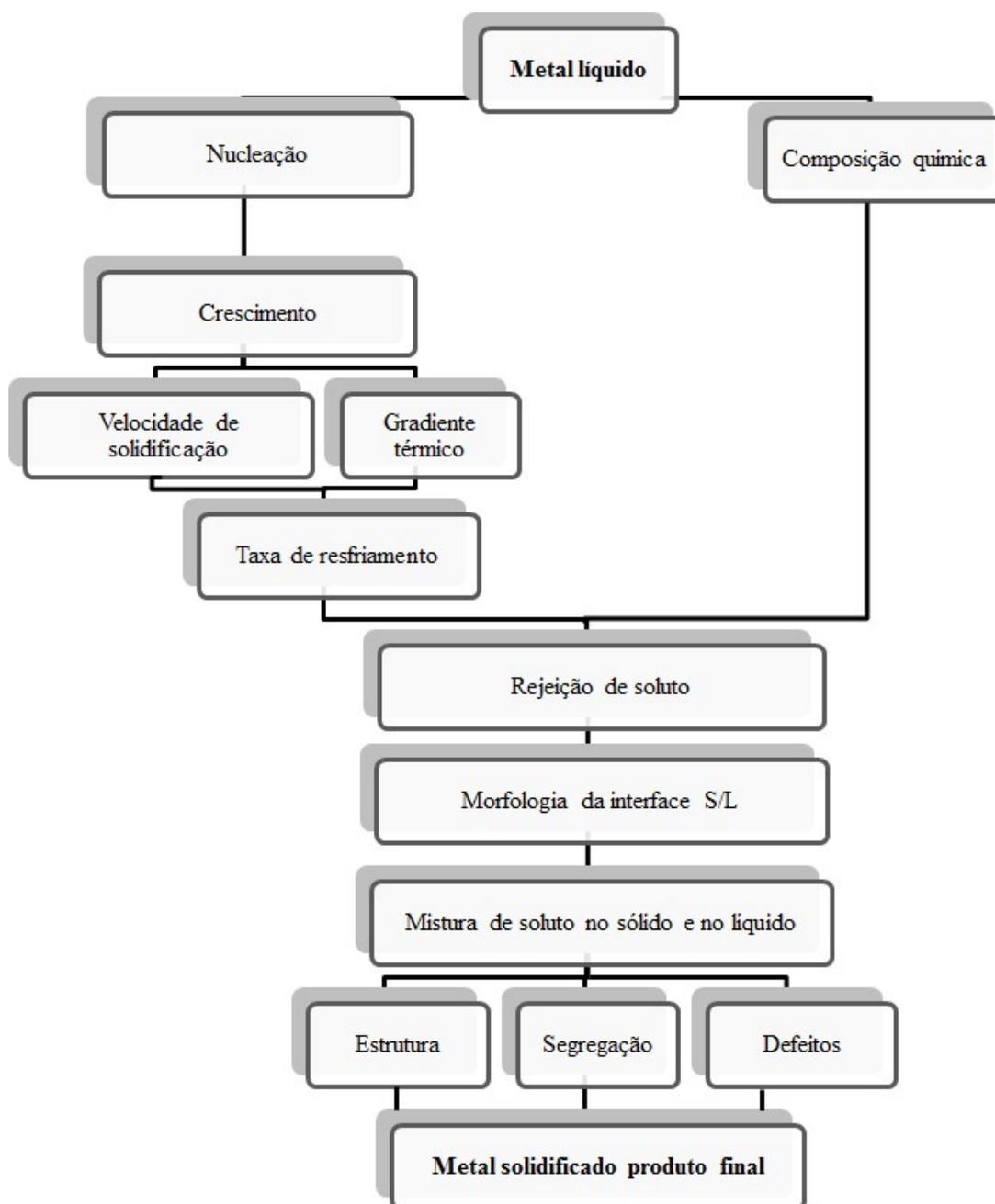
Bruziquesi *et al.* 2019, observaram que o Nb, nos últimos anos, vem despertando interesse por parte de pesquisadores e do governo brasileiro em razão das propriedades que o Nb promove quando aplicado em ligas metálicas, como por exemplo a elevada resistência mecânica e maleabilidade. O Nb também é utilizado na produção de vidros especiais e materiais anódicos em baterias de íons-lítio proporcionando alta capacidade volumétrica além de ser aplicado como supercapacitores híbridos. Surge grandes oportunidades, com possibilidade de geração de emprego e renda, possíveis investimentos em infraestrutura como malhas ferroviárias e manufatura de carros híbridos, elétricos, compostos de nióbio podem ser estratégicos para geração de riqueza no Brasil por possui a maior reserva mundial de nióbio em operação e ainda há muito do que se descobrir sobre esse estratégico elemento (BRUZIQUESI *et al.* 2019).

2.3 SOLIDIFICAÇÃO

2.3.1 Parâmetros térmicos

A composição química da liga e os parâmetros de processo (térmicos e a microestrutura do material produzido) têm forte interação com as propriedades de superfície, mecânicas e químicas, tendo como exemplo as resistências à corrosão e ao desgaste. A construção da morfologia de modo preponderante expressa pelas estruturas brutas de solidificação, no que se refere às escalas macroestruturais e microestruturais, são determinadas pelos parâmetros térmicos referentes com a cinética do processo de solidificação, que é o gradiente de temperatura (G_L), taxas de resfriamento (T_R) e velocidade de evolução da isoterma de transformação *liquidus* (V_L). Na Figura 2.2 é apresentado um fluxograma que representa esses fenômenos que ocorrem durante a solidificação de um metal, envolvendo a cinética na transformação de estado líquido para o sólido e o arranjo das temperaturas no sistema metal/molde (ROCHA, 2003; GARCIA, 2007; SILVA, 2007; SILVA *et al.*, 2009; CRUZ *et al.*, 2010; CARVALHO *et al.*, 2013; BARROS *et al.*, 2015; COSTA *et al.*, 2015 a; DIAS FILHO *et al.*, 2015; GOMES *et al.* 2015; BARBOSA *et al.* 2018; BARROS, 2018; LIMA, 2018; LIMA *et al.*, 2018; MAGNO, 2018; SOUZA, 2018; BARBOSA, 2020).

Figura 2.2 – Fluxograma do encadeamento de fenômenos ao longo do processo de solidificação de um metal.



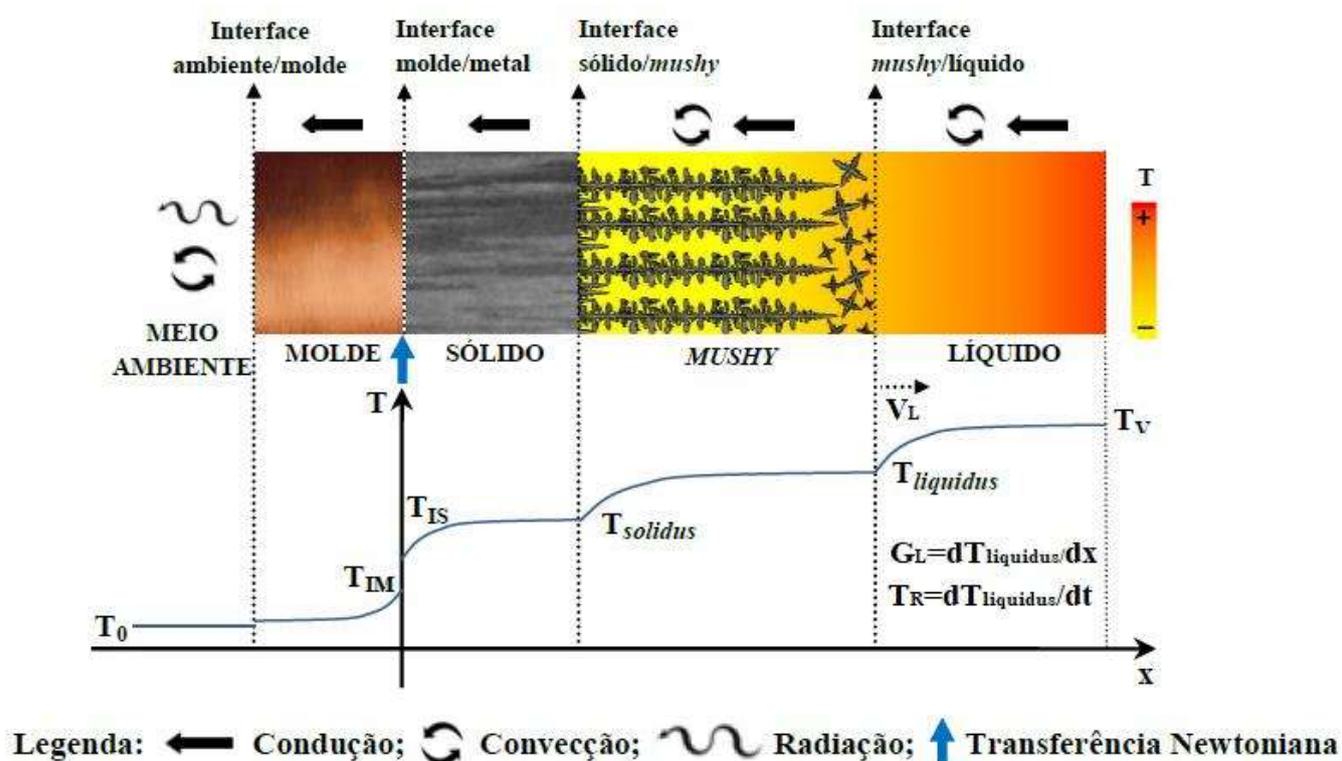
Fonte: Adaptado de Garcia, 2007.

2.3.1.1 Velocidade das isothermas *liquidus* e *solidus* V_L , gradiente de temperatura (G_L), e taxa de resfriamento (T_R).

É conhecido na literatura (COSTA 2013; FERREIRA *et al.*, 2004; ROCHA, 2003; SIQUEIRA, 2002; CHEUNG, 2003; BERTELLI *et al.*, 2016, BARROS, 2018) sobre a influência dos diversos parâmetros térmicos e operacionais envolvidos no processo de solidificação sobre o controle da estrutura resultante e suas consequências, buscando otimizar

propriedades mecânicas e, por conseguinte, o desempenho dos materiais solidificados. Segundo Garcia (2007), o encadeamento dos fenômenos que atuam no referido processo, como mostrado na Figura 2.3, a solidificação de metais e ligas inicia com um líquido, superaquecido, no qual a temperatura do metal de vazamento no molde (T_V) juntamente com as correntes convectivas induzidas por rejeição de soluto que estabelece diferenças de densidade são as primeiras variáveis que surgem durante o processo, as quais para serem eliminadas e a transformação de fase ocorra, isto é, para que a temperatura do líquido esfrie e alcance a temperatura de fusão do metal, dependem diretamente da capacidade de extração de calor do sistema metal/molde. A redistribuição de soluto depende diretamente da composição da liga investigada. Análises matemáticas de transferências de calor e massa determinam os supramencionados parâmetros térmicos envolvidos no processo, tais como a velocidade de crescimento da isoterma *liquidus* (V_L) e a taxa de resfriamento (T_R), as quais controlam as condições da morfologia de crescimento e, conseqüentemente, o arranjo microestrutural do material solidificado.

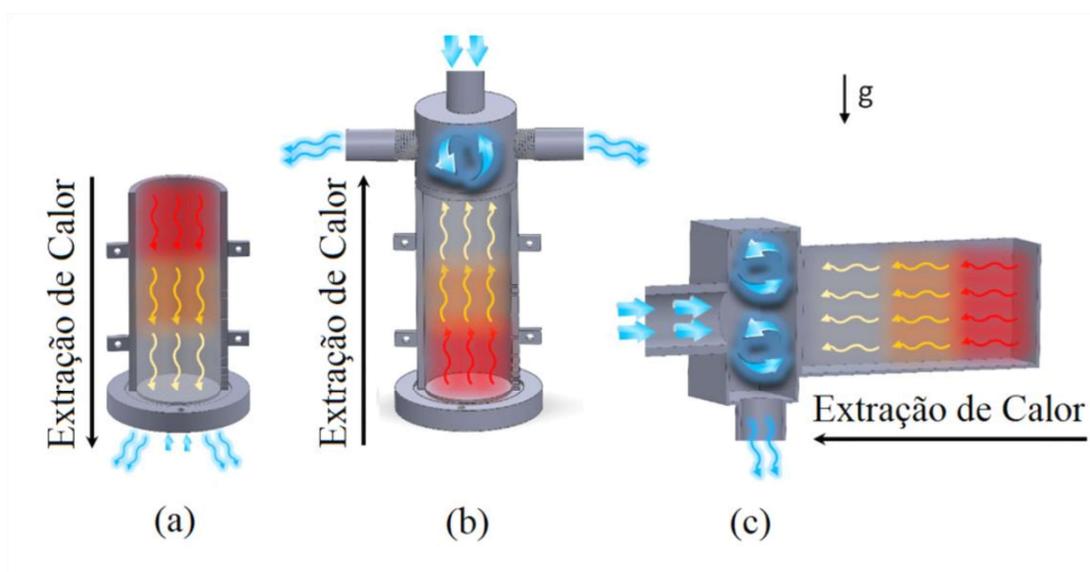
Figura 2.3 – Representação esquemática de um elemento de volume de um sistema meta/molde, mostrando dos modos de transferência de calor atuantes durante a solidificação a partir de uma das laterais do molde.



2.3.2 Técnicas de solidificação direcional

Os processos de solidificação direcional são realizados em dispositivos de configuração vertical ascendente, vertical descendente, horizontal, radial entre algumas outras configurações, que são aplicados na transformação líquido-sólido objetivando a caracterização de propriedades referentes à macroestrutura e microestrutura dos materiais metálicos (DESROSIN *et al.*, 2015; SOUZA *et al.*, 2018; BOTELHO *et al.*, 2020; YIN *et al.*, 2020). Na Figura 2.4 é representado como ocorre a extração de calor em três dispositivos de solidificação, sendo que, uma mesma liga solidificada nas diferentes situações operacionais de solidificação (vertical ascendente, vertical descendente ou horizontal) possivelmente terão resultados diferentes entre si, visto que, a escolha do sentido da solidificação é importante, pois, o vetor gravidade (g) influencia na direção de crescimento do sólido, isto é, influencia no sistema de crescimento de dendritas, células, espaçamentos dendríticos, assim como o processo do surgimento de dendritas equiaxiais. Desta forma, é possível definir leis experimentais que preveem o crescimento dendrítico primário, secundário e terciário, em função de T_R e V_L , em condições transitórias de extração calor. (GARCIA, 2007; BRITO, 2012; COSTA, 2016; COSTA, 2020; SILVA, 2021).

Figura 2.4 – Extração de calor em dispositivos de solidificação unidirecional: a) ascendente; b) descendente (c) horizontal.



Fonte: Adaptado de Costa, 2016.

2.3.2.1 Solidificação vertical ascendente e descendente

No modelo de solidificação unidirecional vertical, há a possibilidade de ser explorado conforme duas situações, ascendente e descendente ambas em condições transitórias de extração de calor.

No dispositivo de solidificação vertical ascendente, a solidificação é no sentido contrário ao da ação da gravidade, isto é, quando a liga metálica no estado líquido alcança uma temperatura estabelecida, nesse momento é acionado o fluido de resfriamento na parte inferior do molde, proporcionando a interação térmica na interface metal/molde (GARCIA, 2007; BARROS, 2018). Na Figura 2.5, apresenta-se uma ilustração do dispositivo de solidificação vertical ascendente, este que localizado no laboratório de fundição do IFPA Campus Belém, destacando-se alguns componentes como, (1) controlador de temperatura, (2) FieldLogger um registrador de dados, (3) paredes externas do dispositivo de solidificação direcional, (4) Entrada de água e (5) rotâmetro.

Neste dispositivo é possível que aconteça o desenvolvimento de um líquido interdendrítico com densidade mais elevada que o volume global de metal líquido, isto é, não tem a passagem de correntes convectivas nem por diferenças de temperatura nem por diferenças de concentração de soluto, pois a representação da temperatura no líquido é crescente em direção ao topo do lingote. Proporcionando uma investigação experimental mais simplificada, uma vez que a transferência de calor dentro do lingote é desempenhada por condução térmica unidimensional (FERREIRA *et al.*, 2004; ROCHA, 2003; SIQUEIRA, 2002; CHEUNG, 2003; BERTELLI *et al.*, 2016, BARROS, 2018).

Figura 2.5 – Dispositivo de solidificação vertical ascendente.



Fonte: Próprio autor (Dispositivo de solidificação do IFPA/Campus Belém).

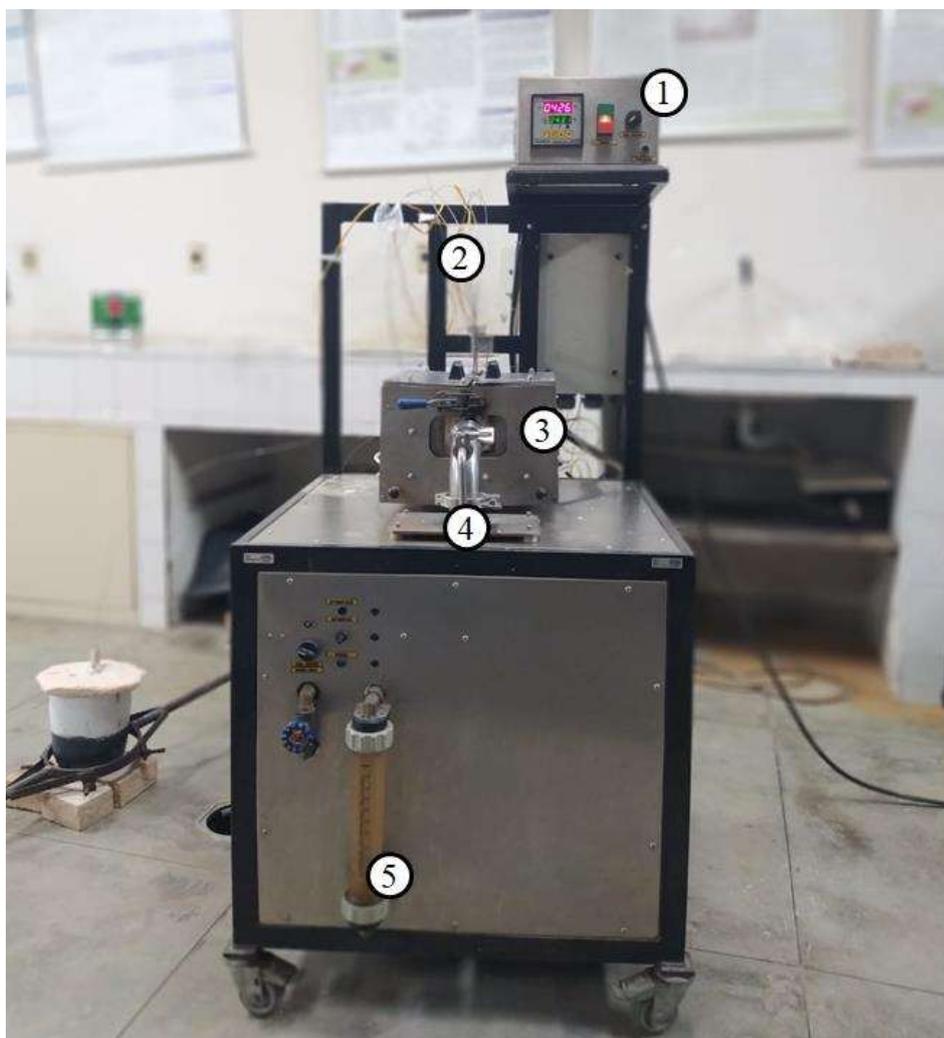
No dispositivo vertical descendente o sentido da solidificação é de cima para baixo, com a extração de calor iniciando a partir da região superior da lingoteira por meio de uma câmara refrigerada, nestas condições, a solidificação ocorre no mesmo sentido da ação do vetor gravidade. Esta configuração possibilita uma situação de maior resistência térmica à passagem de calor do lingote em direção ao fluido de arrefecimento. A presença constante de algum movimento convectivo uma vez que o perfil de temperatura do líquido é crescente em direção

à base do lingote o que significa que ocorrerá pelo menos convecção por diferenças de temperatura no líquido. Se o soluto rejeitado provocar um líquido interdendrítico de maior massa específica do que o líquido nominal, ocorrerá também movimento convectivo por diferenças de densidade (SPINELLI *et al.*, 2004; BARROS, 2018).

2.3.2.2 Solidificação horizontal

No dispositivo de solidificação horizontal, o procedimento de solidificação há a possibilidade de ser dirigida de duas formas diferentes, a primeira forma é vazando o metal líquido dentro de molde isolado termicamente nas laterais e com o calor sendo retirado por uma das extremidades por meio de uma câmara de refrigeração, a segunda forma é similar, contudo, essa forma tem que viabilizar que metal esteja líquido em seu interior até atingir uma determinada temperatura, assim dando início ao resfriamento. E durante o processo de solidificação, o dispositivo de solidificação horizontal tem a extração de calor desempenhada a partir de uma chapa molde, em uma das paredes da lingoteira, tendo-se as outras paredes isoladas termicamente, promovendo uma extração direcional horizontal por meio de uma câmara refrigerada, normalmente à água, e o metal líquido contido no dispositivo de solidificação possui composição e temperatura que causam variações na densidade viabilizando um movimento convectivo. A gravidade é outro componente de fluxo que exerce na direção vertical, visto que os solutos mais densos assim como os menos densos no líquido induzirão correntes convectivas por decantação ou flutuação do líquido rico em soluto rejeitado, e essa presença de fluxos convectivos ao longo da solidificação horizontal, podem atuar diretamente na formação da macroestrutura e microestrutura da liga (GARCIA, 2007; HACHANI *et al.*, 2012; BARROS, 2018). Na Figura 2.6, apresenta-se um dispositivo de solidificação horizontal, este que localizado no laboratório de fundição do IFPA Campus Belém, e destaca-se alguns componentes como, (1) controlador de temperatura, (2) termopares, (3) paredes externas do dispositivo de solidificação direcional, (4) Entrada de água e (5) rotâmetro.

Figura 2.6 – Dispositivo de solidificação horizontal.



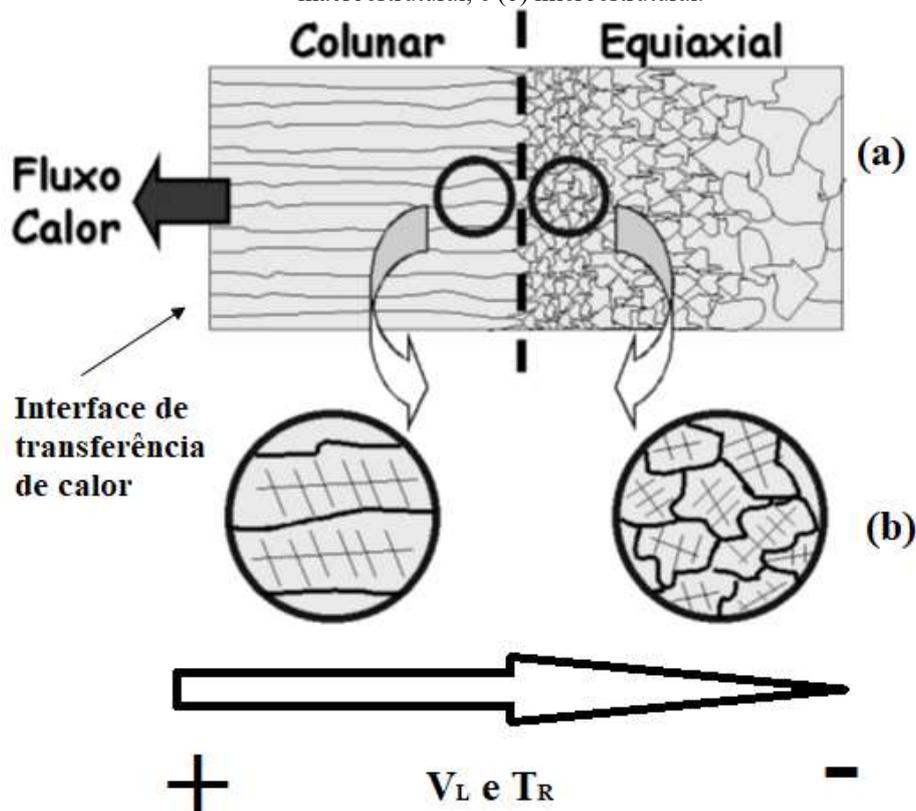
Fonte: Próprio autor. (Dispositivo de solidificação do IFPA/Campus Belém).

2.4 ESTRUTURAS DE SOLIDIFICAÇÃO

No que diz respeito ao processamento, estrutura, propriedades e desempenho de materiais, as estruturas de solidificação dos materiais são desenvolvidas em diversas medidas de investigação que abrangem tanto as estruturas cristalina e atômica até a macroestrutura e microestrutura. No caso de ligas metálicas, que são as mais manipuladas nas indústrias, são ligas investigadas em escala macroestrutural e microestrutural. (GARCIA, 2007; OSÓRIO, 2004; MOUTINHO, 2012; LIMA, 2018; COSTA, 2020; DILLON, 2021). No estudo de Osório (2004) as estruturas de solidificação foram subdivididas em escalas macroestruturais e microestruturais, conforme ilustração apresentada pelo autor, como mostrado na Figura 2.7, a qual apresenta uma transição macroestrutural de grãos colunares para equiaxiais (TCE), à medida que os valores de V_L e T_R diminuem ao longo do comprimento do lingote solidificado.

Como podem ser observados, os parâmetros térmicos de solidificação exercem forte influência na formação das estruturas.

Figura 2.7 – Representação esquemática das estruturas típicas de solidificação em diferentes escalas: (a) macroestrutural, e (b) microestrutural.



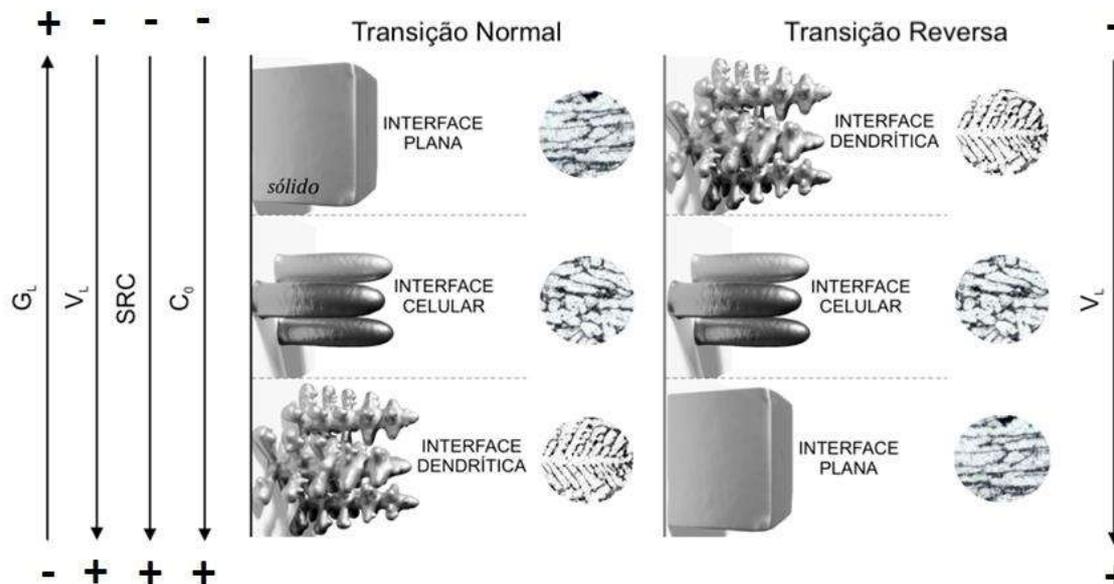
Fonte: Adaptado de Osório, 2004.

A macroestrutura de um metal após a finalização do processo de solidificação, principalmente nos materiais policristalinos, é formada por três zonas estruturais distintas, nomeadas de coquilhada, colunar e equiaxial. Segundo Garcia (2007), Osório (2004), Siqueira *et al.* (2002) e Siqueira *et al.* (2003), as três formações morfológicas podem estar presentes simultaneamente. Na Figura 2.7 proposto por Osório (2004) é apresentado uma região de transição entre a estruturas colunar e a estruturas equiaxiais, e tanto a transição, quanto a formação das outras morfologias dependem das condições operacionais e condições impostas pelo processo de solidificação (OSÓRIO, 2004), tanto no sistema metal/molde, bem como na configuração do processo em relação ao efeito da gravidade, tal como mostrado na Figura 2.3, podendo desta forma, as morfologias de grãos interagirem em um mesmo fundido, ocupando proporções diferentes, influenciadas fortemente pelas condições de solidificação (OSÓRIO, 2004).

No que se refere à microestrutura, a influência dos parâmetros térmicos, o soluto ou o solvente rejeitado provocam uma distribuição não uniforme da concentração do metal líquido segregado na interface à frente da fronteira sólido (ou mushy) /líquido, mostrada na Figura 2.3, originando um fenômeno que beneficia o crescimento da nucleação, descrito como super-resfriamento constitucional (SRC) (GARCIA, 2007). Dependendo do SRC, a instabilidade que se desenvolve na referida fronteira de solidificação induz em mudanças na morfologia microestrutural, conhecida como planar, celular e dendrítica. Todavia, o aumento do grau SRC influencia no desequilíbrio promovendo surgimento de braços secundários caracterizando as redes dendríticas. Na caracterização quantitativa da microestrutura formada, os espaçamentos intercelulares e interdendríticos são medidos utilizando os distanciamentos entre centros de células e de ramificações ou braços (GARCIA, 2007; MOUTINHO, 2012; LIMA, 2018; COSTA, 2020; DILLON, 2021).

Como reportado por Barbosa (2020), na transição normal, o SRC é diretamente proporcional a composição do soluto C_0 , e inversamente proporcional ao gradiente de temperatura, ou seja, quanto maior a composição do soluto mais negativo será o gradiente, ao ocorrer a diminuição do gradiente térmico G_L e um aumento da velocidade da interface V_L , uma transição morfológica acontece, reduzindo a razão G_L/V_L , pois ocorre o aumento da região do SRC, provocando transformações nas características da célula, na transformação da morfologia da estrutura de planar a dendrítica, o sentido cristalográfica começa a atuar como um seguimento predominante, tornando-se o crescimento desviado para esta direção preferencial, iniciando a criação de ramos cristalográficos primários em direções cristalográficas próximas ao fluxo de calor e com a rejeição de soluto, surgem os braços secundários em direções cristalográficas perpendiculares aos ramos primários, conhecida na literatura por transição normal ou regular. Em contrapartida, Dias *et al.* (2015) e Azevedo *et al.* (2018) observaram em suas pesquisas práticas um formato de transição reversa de morfologia nas microestruturas investigadas, onde as microestruturas encontradas foram de celular para altas taxas de crescimento e resfriamento e dendrítica para menores valores de V_L e T_R . Observa-se na Figura 2.8 ambas as transições podem ser observadas pelo esquema apresentado a formação das microestruturas e a influência dos fatores de concentração de soluto (C_0), velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L), e o gradiente térmico (G_L). (CHALMERS, 1968; FLEMINGS, 1974; KURZ; FISHER, 1992, HUNT e LU, 1996; TRIVEDI; LIU; SIMSEK, 2001; DING; TEWARI, 2002; GARCIA, 2007; DIAS *et al.*, 2015; AZEVEDO *et al.* 2018).

Figura 2.8 – Parâmetros térmicos e composição do soluto influenciando na microestrutura de solidificação.



Fonte: Adaptado de Barbosa, 2020.

Com relação à resistência à corrosão, as supramencionadas morfologias microestruturais, bem como segundas fases, heterogeneidades, segregação de impurezas interdendríticas, precipitados, concentrações de solutos mostraram que há interferência no desempenho da resistência à corrosão, (OSÓRIO, 2004; OSÓRIO *et al.*, 2002; 2003; 2005; 2007a; 2011 a; 2011 b; 2011c; ARES *et al.*, 2012; SOARES *et al.*, 2017; BARBOSA, 2020).

2.4.1 Correlação entre microestrutura e parâmetros eletroquímicos

A partir das curvas de Tafel é possível encontrar os valores das taxas de corrosão entre outros parâmetros eletroquímicos como, por exemplo, os coeficientes de Tafel e o potencial de corrosão. Na Tabela 2.1 são apresentados os resultados experimentais encontrados na literatura, podendo-se assim correlacionar as microestruturas com os parâmetros eletroquímicos.

Tabela 2.1 – Correlação dos resultados experimentais de microestruturais, E_{CORR} e I_{CORR} em ligas de alumínio.

Autores	Ligas	Eletrólito (Concentração)	Microestrutura (μm)	E_{CORR} (mV/ECS)	I_{CORR} ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)
Soares <i>et al.</i> (2017)	Al-3%Cu	HCl (0,2 M)	$\lambda_2 = 15,50$	-665,5	56,98
			$\lambda_2 = 40,19$	-692,8	140,74
	Al-6%Cu		$\lambda_2 = 65,05$	-663,9	66,99
			$\lambda_2 = 87,52$	-688,79	110,0
Barros <i>et al.</i> (2019)	Al-3%Cu	NaCl (0,5 M)	$\lambda_2 = 15,56$	- 726	0,34
			$\lambda_2 = 31,56$	- 697	0,10
	Al-3%Cu-0,5%Mg		$\lambda_2 = 17,33$	- 622	1,59
			$\lambda_2 = 33,18$	- 630	1,19
Silva (2021)	Al-3%Cu-2%Si	HCl (0,2 M)	$\lambda_2 = 22,62$	- 683	1,496
			$\lambda_2 = 40,56$	- 694	1,038
Andre (2018)	Al-1,2%Nb	NaCl (0,6 M)	$\lambda_2 = 17,07$	- 645	0,4
			$\lambda_2 = 23,22$	- 667	0,5
			$\lambda_2 = 33,33$	- 712	0,6
	Al-0,8%Nb		$\lambda_2 = 25,51$	- 684	0,31
			$\lambda_2 = 34,71$	- 692	0,37
		$\lambda_2 = 49,81$	- 721	0,46	

Fonte: Adaptado de Barbosa, 2020.

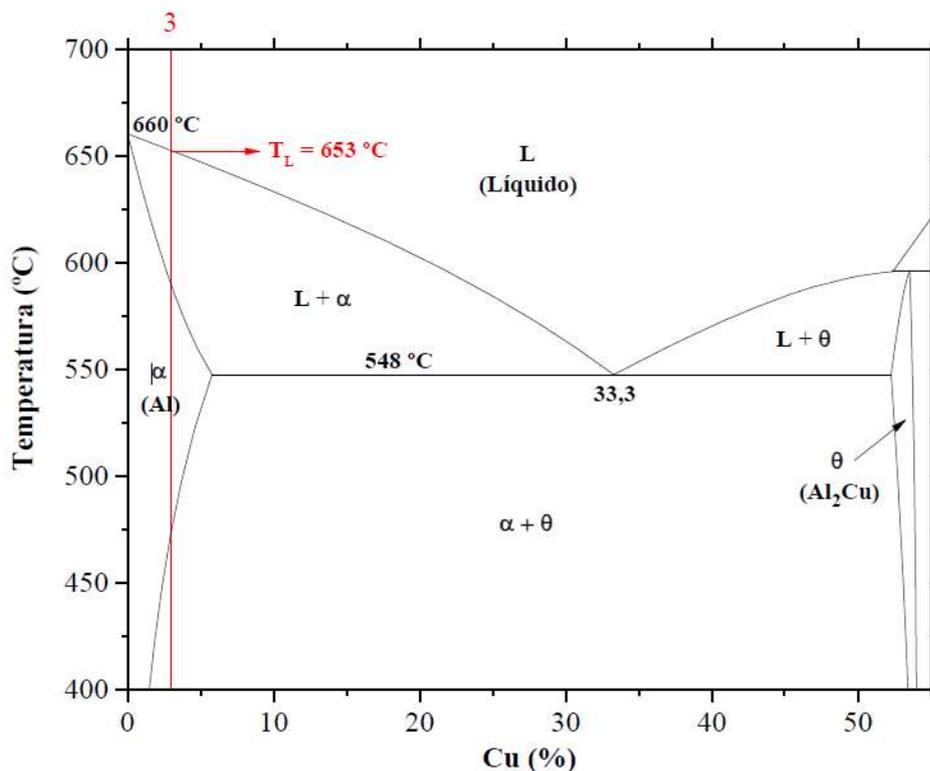
2.5 LIGAS Al-Cu e Al-Cu-Nb

Uma das ligas de ampla aplicação na forma fundida nas indústrias automotivas e aeronáuticas são as ligas de alumínio-cobre, da série 2XXX, pois possuem baixo peso específico, alta resistência mecânica, módulo de elasticidade e boa resistência ao desgaste; fazendo parte, tendo como exemplo, componentes de motores, onde é de fundamental importância que essas ligas tenham características que suportem carga e dureza. Percebe-se um maior interesse das indústrias em ligas com concentrações de 4-10%, porém, as ligas que apresentam melhor desenvolvimento em referência ao tratamento térmico são as ligas binárias com 2-5% de cobre. Essas ligas tratadas termicamente apresentam melhores aplicações no quesito resistência a várias referências comerciais de fundição. Além do mais, o acréscimo do cobre na matriz de alumínio representa muita relevância comercial, pois se tem o avanço das propriedades mecânicas, usinabilidade e resistência à fluência, porém, há a diminuição da resistência à corrosão (VARGEL, 2004; KAUFMAN, ROOY, 2004; FARIA *et al.*, 2015; BARROS, 2018; LI *et al.*, 2020).

Nas ligas Al-Cu em concentrações hipoeutética é encontrado em sua estrutura uma solução sólida de alumínio (Al- α) e fases de alumineto de cobre (θ -Al₂Cu). A fase θ , encontra-se na forma de grãos como precipitado ou nos contornos dos grãos, promovendo boa resistência mecânica a este sistema de ligas (ASM HANDBOOK, 1998; MATHERS, 2002). Na Figura

2.9, apresenta-se o diagrama de fases parcial do sistema Al-Cu, e é traçado uma linha vermelha destacando uma liga binária contendo 3% de cobre e com a $T_L = 653^\circ\text{C}$.

Figura 2.9 – Diagrama parcial de fases do sistema Al-Cu com destaque para composição de ligas contendo 3% em massa de cobre.



Fonte: Adaptado de Barros, 2018.

Elementos de ligas tais como o Si e Mg têm sido uma opção para melhoria das propriedades mecânicas dessas ligas. Oliveira (2019), por exemplo, reportou que ligas Al-Cu-Si, também são importantes, pois possui finalidade nas indústrias automotiva e aeronáutica, e são empregados na produção de peças como pistões, cilindros, blocos de motores, entre outras. As ligas Al-Cu e Al-Cu-Si apresentam características similares, entretanto, as ligas ternárias são usadas onde se faz necessário o uso de maiores resistências mecânicas. A Resistência à corrosão em ligas da série 2XXX são capazes de serem modificadas através de tratamentos térmicos, e baixas densidades de corrente são encontradas em matriz de alumínio contendo silício elementar, entretanto, mesmo o Si indicando comportamento catódico frente à matriz de alumínio, poucos são os efeitos do silício na resistência à corrosão, pois as partículas de Si são altamente polarizadas e a densidade resultante é menor. (KAUFMAN; ROOY, 2004; BARROS, 2018; BARBOSA, 2020; KAIRY *et al.*; 2019 VARGEL, 2004).

Soares *et al.* (2017), Silva (2021) e Silva *et al.* (2022) solidificaram liga Al-3Cu e Al-3Cu-3,2Si sob as mesmas condições de solidificação e ensaios eletroquímicos, e os resultados encontrados para as densidades de corrente de corrosão encontrados por Soares *et al.* (2017) para liga Al-3%Cu comparadas com as de Silva (2021) e Silva *et al.* (2022) para as liga Al-3%Cu-3,2%Si, indicaram a interferência do silício no aumento da velocidade de processo corrosivo em meio ácido de HCl 0,2 mol.L⁻¹. Os resultados de impedância eletroquímica da liga Al-3%Cu-2%Si (SILVA *et al.*, 2022) mostraram que o processo corrosivo para microestruturas dendríticas grosseiras foram superiores ao observado na microestrutura mais refinada, ou seja, a resistência à polarização diminui à medida que a distância da interface metal-molde aumenta.

BARBOSA, 2020; BARBOSA *et al.*, 2022 também solidificaram a liga Al-7%Si-0,3%Mg nas mesmas condições deste trabalho e estudaram a corrosão eletroquímica em (HCl, 0,2 mol.L⁻¹) a partir da interface de transferência de calor, cujos resultados propõe relações matemáticas entre os parâmetros térmicos e microestruturais de solidificação com a corrente de corrosão (I_{CORR}), dadas por $I_{CORR} = 8,06(V_L)^{-0,47}$, $I_{CORR} = 9,9(T_R)^{-0,21}$ e $I_{CORR} = 2,2(\lambda_2)^{-0,41}$, indicando maior resistência à corrosão para altas taxas de resfriamento, conseqüentemente, para menores espaçamentos de dendríticos secundários.

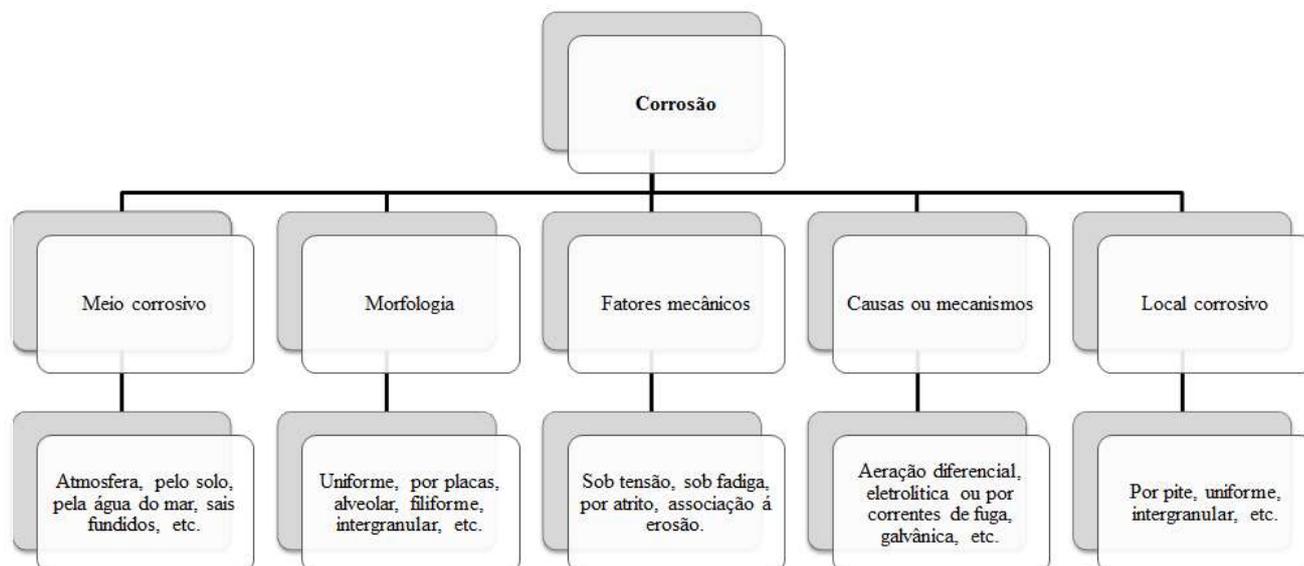
Em referência às ligas Al-Cu-Mg, a essas ligas tem alta resistência e dureza a temperaturas elevadas. Por outro lado, contendo excesso de ferro, o ferro junto com o cobre formou a fase ω constituinte Al₇Cu₂Fe, ocorrendo à diminuição da quantidade de cobre à disposição para o endurecimento. O avanço microestrutural é complexo em razão da composição de diferentes fases intermetálicas e de reações eutéticas nas ligas ternárias Al-Cu-Mg. A incorporação de magnésio às ligas Al-Cu exerce uma forte influência ao longo da solidificação, afetando a composição das fases resultantes, ou seja, além de compostos intermetálicos característicos de ligas Al-Cu (Al₂Cu, AlCu, Al₃Cu₄, Al₄Cu₉ etc.), outras fases contendo Mg podem ser formadas por exemplo Al₂CuMg, Al₆CuMg₄, AlCuMg e Al₅Cu₆Mg₂ (ZLATICANIN *et al.*, 2003; BARROS, 2018; BARROS *et al.*; 2019 e 2020). Estudos com ligas Al-3Cu (%) e Al-3Cu-0,5Mg (%) relataram que adição de Mg na liga binária reduziu a resistência à corrosão, porém houve melhoria após o tratamento térmico T6, uma vez que ocorreu um aumento da resistência à corrosão devido ao aumento da concentração de Cu na matriz de Al. Seus resultados apresentam maior resistência à corrosão eletroquímica em microestruturas dendrítica mais grosseiras, quando comparadas com microestruturas mais refinadas.

2.6 CORROSÃO ELETROQUÍMICA

A corrosão eletroquímica pode ser considerada como o processo de deterioração de um material metálico submetido a um meio causador de reações químicas e/ou eletroquímicas. Quando o metal se inclina a atingir formas mais estáveis, como óxidos e sulfetos, as reações eletroquímicas se processam de maneira espontânea (KELLY *et al.*, 2002; LANDOLT, 2007; KHANARI; FINSGAR, 2016; SILVA, 2021).

As formas de corrosão são observadas considerando-se a aparência ou tipo de ataque e os diferentes mecanismos de corrosão e suas causas. Deste modo, é possível classificar a corrosão conforme a morfologia, as causas ou mecanismos, os fatores mecânicos, o meio corrosivo e o local do ataque (GENTIL, 2011). Na Figura 2.10, apresentam-se fatores que influenciam o fenômeno de corrosão e nesta classificação são apontadas várias variáveis influenciadoras no desenvolvimento de corrosão.

Figura 2.10 – Fenômenos de corrosão.



Fonte: Adaptado de Gentil, 2011.

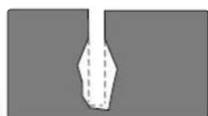
Entender como se comporta as formas ou tipos de reações eletroquímicas é muito importante, para assim, aplicar a intervenção apropriado nesses metais afetados pela corrosão e assim diminuir os danos causados pela corrosão. Na Figura 2.11, apresenta-se os comportamentos corrosivos mais comuns nas superfícies metálicas.

Figura 2.11 – Formas de corrosão nas áreas superficiais metálicas.



corrosão uniforme

corrosão uniforme - a perda do material acontece uniformemente ao longo da superfície metálica. A corrosão galvânica



corrosão intersticial

Corrosão intersticial - refere-se à corrosão que ocorre em espaços confinados aos quais o acesso do fluido de trabalho do ambiente é limitado.



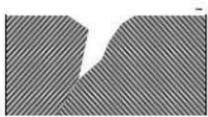
corrosão galvânica

Corrosão galvânica - é um processo eletroquímico que ocorre quando metais distintos entram em contato elétrico através de um mesmo eletrólito. Basicamente, um metal começa a corroer o outro.



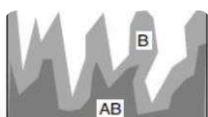
corrosão por pite

Corrosão por pite - refere-se a um desgaste pontual em uma pequena área superficial com formação de pites, cavidades com profundidade maior que o diâmetro e fundo em forma angular. Este tipo de corrosão ocorre geralmente em ligas que estão em estado passivo.



corrosão intergranular

Corrosão intergranular - é responsável por ataques nos contornos dos grãos causando perdas de propriedades mecânicas.



lixiviação seletiva

Lixiviação seletiva - ligas obtidas a partir de elementos diferentes em potencial eletroquímico tendem sofrer a lixiviação dos compostos menos nobres quando expostos a ambientes corrosivos.

Fonte: Adaptado de Landolt, 2007.

No processo de corrosão eletroquímica ocorre a transferência de elétrons no meio eletrólito, sendo que no processo anódico, há passagem dos íons para a solução, uma segunda etapa é o movimento dos elétrons e íons, onde acontece o deslocamento dos elétrons da região anódica em direção à região catódica pelo circuito metálico e uma difusão de ânions e cátions na solução e a terceira fase é a do processo catódico, ocorrendo a entrada dos elétrons pelos íons ou moléculas do eletrólito. Os elétrons contidos nas regiões catódicas e anódica dimensiona a taxa das reações de oxidação e redução. A corrosão do metal acontece quando os elétrons liberados na reação anódica sejam consumidos na reação de redução do hidrogênio. Sendo que,

a reação anódica acontece por razão da remoção de seus elétrons, em quantidade igual ao número de valência do material, e os elétrons produzidos através da reação anódica são direcionados na reação de redução na área catódica, a densidade de corrente correspondente ao potencial de corrosão se chama densidade de corrente de corrosão (I_{CORR}), e o potencial intermediário entre os potenciais de equilíbrio anódico e catódico, é chamado de potencial de corrosão (E_{CORR}) (LAWRENCE, 1992; PEREZ, 2004; SAKKA; KOZUKA; ALMEIDA, 2005; WOLYNEC, 2003; GENTIL, 2011; SOARES *et al.*, 2017; BARBOSA, 2020).

A densidade de corrente não se mede diretamente, visto que no equilíbrio a corrente anódica tem valor igual ao da corrente catódica, por esse motivo é indispensável a aplicação da seguinte Equação 2.1 abaixo, onde o sobrepotencial pode ser expresso em função da densidade de corrente. Na qual η corresponde à diferença entre o potencial aplicado (E) e o potencial de corrosão (E_{CORR}), β é a inclinação de Tafel, i é a densidade de corrente gerada e i_{CORR} é densidade de corrente de corrosão (ASTM G3-89).

$$\eta = \beta \log \frac{i}{i_{CORR}} \quad (2.1)$$

A velocidade de transferência de carga elétrica é igual à zero em uma reação eletroquímica em equilíbrio, uma vez que a velocidade das reações anódica (v_a) e catódica (v_c) são iguais, para realizar a medição da taxa de corrosão, são usados parâmetros referentes à densidade de corrente anódica (i_a) e a velocidade (v) do processo corrosivo, por meio da lei de Faraday, demonstrada na Equação 2.2 abaixo. Onde A é a massa atômica, n é o número de elétrons trocados na reação e F é a constante de Faraday (SAKKA; KOZUKA; ALMEIDA, 2005).

$$v = \frac{i_a \cdot A}{n \cdot F} \quad (2.2)$$

2.6.1 Formação de dupla camada

A relação dos desempenhos químicos e elétricos é aplicado no estudo das transformações no processo corrosivo, com esse fim, a compreensão da dupla camada elétrica é fundamental para entender os mecanismos do processo (BARD; FAULKNER, 2001). Na corrosão eletroquímica, há alteração no número de elétrons de valência (ne) de ao menos uma espécie, onde compreende-se reações simultâneas irreversíveis de oxirredução entre um metal (M) e um agente oxidante existente no ambiente, de mesma maneira que, em diferentes reações de oxirredução, a oxidação de um material metálico apenas transcorrerá na presença de um

regime redutivo (BARD; FAULKNER, 2001; KELLY *et al.*, 2002; WOLYNEC, 2013). Na equação 2.3, apresenta-se a reação que ocorre na região anódica, onde o átomo metálico (M) passa para a solução na forma iônica (M^{n+}), e provoca o deslocamento de elétrons de regiões anódicas para catódicas (GENTIL, 2011).

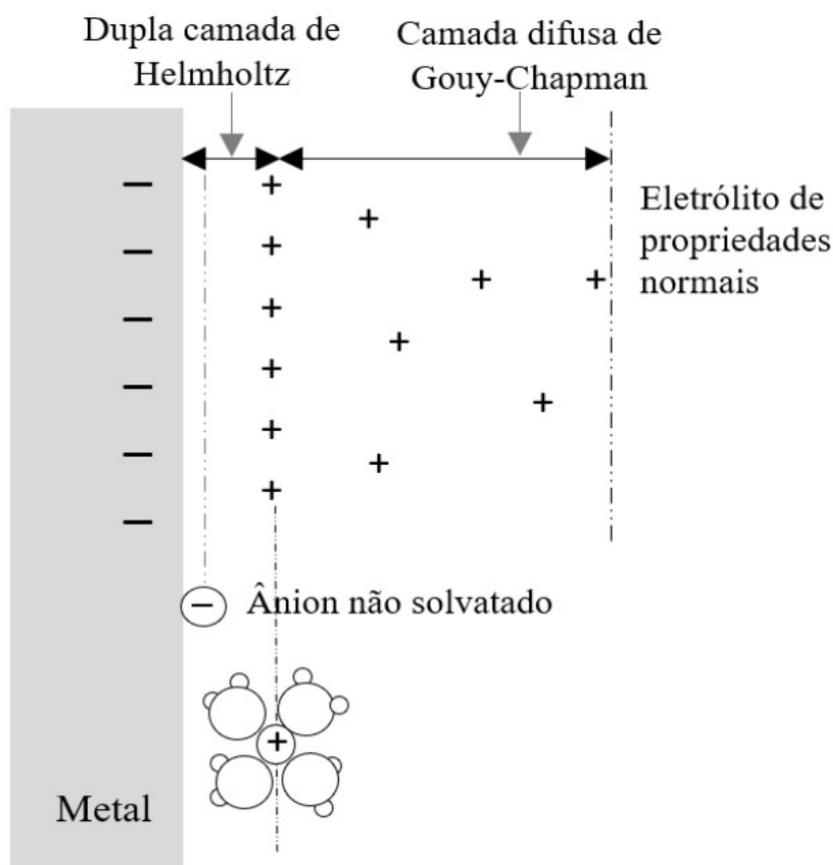


O deslocamento de elétrons é o causador pela redução dos prótons (nH^+) nas reações catódicas (equação 2.4) que comandam a corrosão metálica em meio ácido (GENTIL, 2011). Em meio alcalino e neutro a corrosão é referida às reações do metal com o oxigênio, neste sentido, a equação 2.4 precederia na redução de íons oxigenados (LANDOLT, 2007).



A zona de separação de carga, perto à interface observado na Figura 2.12, recebe o nome de dupla camada elétrica. A estabilização desta camada ocorre quando o equilíbrio das reações eletroquímicas é determinado, causando velocidades de reações de oxidação e redução equivalentes. Os elétrons carregam eletricamente o metal logo que o metal interage com o eletrólito havendo a dissolução de íons e formação de cargas elétricas, na Figura 2.12, é apresentado uma estrutura da dupla camada elétrica gerando um campo elétrico na solução da interface metal-eletrólito, e pela afinidade eletrostática, as presentes cargas catiônicas contidas na solução inclinam-se à redução nas imediações. (TICIANELLI; AVACA; GONZALEZ, 1989). Também é apresentado na Figura 2.12 outros modelos que representam a formação a dupla camada elétrica, como a formação do plano interno de Helmholtz, região nas quais os íons não solvatados ou parcialmente solvatados são capazes de serem adsorvidos, já no plano externo de Helmholtz, ocorre a saturação de íons metálicos, e também se observa a camada de Gouy-Chapman, com íons difusos. (WOLYNEC, 2013).

Figura 2.12 – Estrutura da dupla cama elétrica.

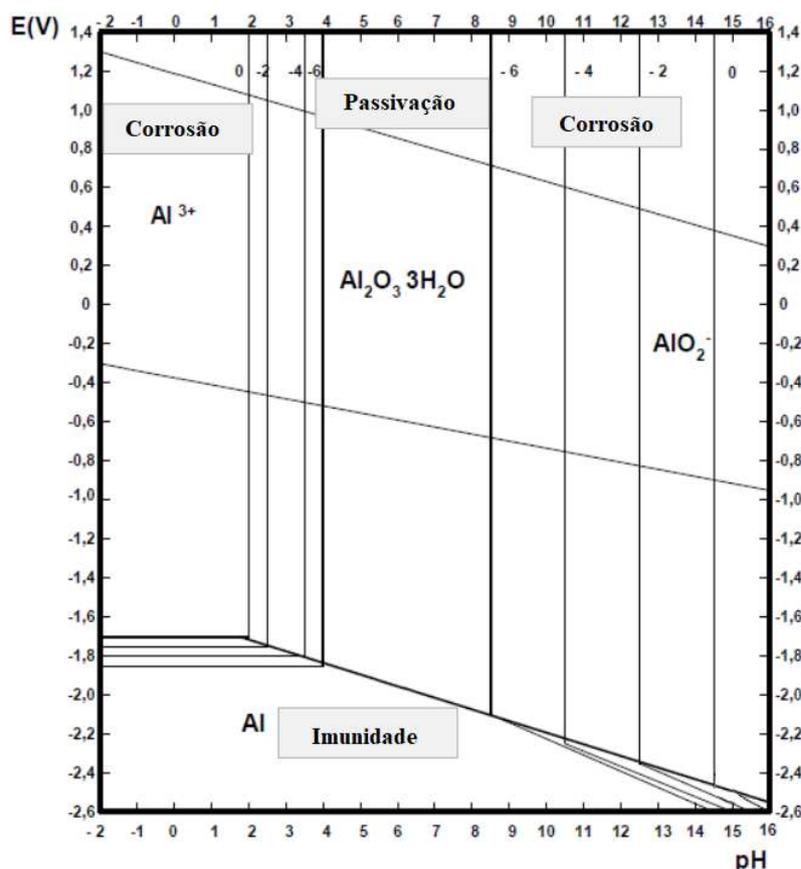


Fonte: Adaptado de Wolyneec, 2013.

Para a determinação do potencial padrão são utilizadas escalas com potenciais de diferentes metais que são tabeladas e podem ser encontrada na literatura, essas escalas admitem classificar metais sendo muito útil para a previsão de corrosão galvânica, entretanto, estes valores são de interesse teórico (VARGEL, 2004; GENTIL, 2011; WOLYNEC, 2013). Pourbaix (1966) formou equações que possibilitaram definições específicas levando em consideração variáveis termodinâmicas, na Figura 2.13, é mostrado o diagrama de potencial versus pH para o sistema Al / H₂O a 25°C calculado pela equação de Nerst, considerando equações de equilíbrio de oxirredução e ácido-base, listando reações químicas e eletroquímicas que possivelmente ocorrem entre um metal e a água, na qual estão definidas regiões em que o alumínio se conservará estável em sua forma sólida e regiões onde será dissolvido no formato de íons, desta maneira, conforme das coordenadas do diagrama, haverá corrosão, imunidade ou passivação. A passivação acontece quando um óxido ou hidróxido insolúvel é formado na superfície do metal formando um filme passivo nessa região em que é formado o filme passivo, devido às propriedades protetoras desse filme passivo o metal praticamente não é corroído, entretanto, o filme passivo não impede a passagem dos elétrons fundamentais para a ocorrência da reação visto que se refere a um óxido semiconductor (WOLYNEC, 2013). E esta camada de

passivação é responsável pela resistência que o metal e suas ligas mostram mesmo quando submetidos a meios considerados relativamente agressivos (GHALI, 2010).

Figura 2.13 – Diagrama E (V) versus pH para um sistema Al/H₂O a 25°C.



Fonte: Adaptado de Pourbaix, 1966.

2.6.2 Parâmetros eletroquímicos

2.6.2.1 Potencial de circuito aberto

A tendência de acontecer uma reação corrosiva, relaciona-se com a capacidade que um metal liberar elétrons em diferentes meios corrosivos caracterizando o potencial de corrosão. Afim de que ocorra a realização das medições de potencial de um eletrodo de trabalho, faz-se necessário a aplicação de um eletrodo padrão ou de referência, com um potencial de eletrodo de -0,587 V(ECS) ou -0,587 V_{ECS} indica que seja o eletrodo de calomelano saturado e na hipótese de um eletrodo padrão de hidrogênio o potencial será conhecido como -0,345 V(H) ou -0,345 V_H. O registro constante concede informações para investigação de processos corrosivos que são necessários inicialmente nos ensaios eletroquímicos, pois metais com alto potencial

eletronegativo mostra uma tendência à oxidação, e esta tendência eleva conforme o aumento da eletronegatividade do potencial. Assim, o potencial de circuito aberto, é configurado espontaneamente por um eletrodo de trabalho na ausência de corrente externa. O potencial durante o tempo de corrosão proporciona informações relevantes para a investigação dos fenômenos corrosivos. (VARGEL, 2004; GENTIL, 2011; WOLYNEC, 2013; SILVA, 2021).

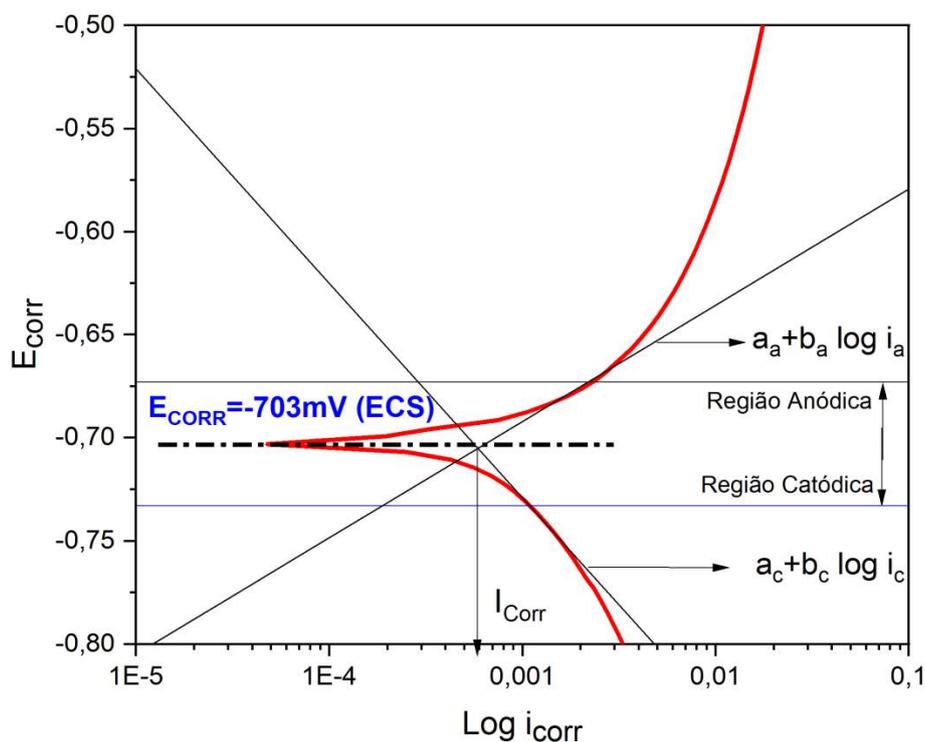
2.6.2.2 Polarização potenciodinâmica

Para a aquisição das curvas de polarização se aplica a técnica de polarização potenciodinâmica, que varre continuamente do potencial, iniciando-se no potencial de circuito aberto ou em potenciais onde sobrepõem reações catódicas. A velocidade de varredura, o tempo de imersão, a composição da solução e a temperatura de ensaio podem influenciar a forma das curvas de polarização. Então, assim que o equilíbrio é definido em um eletrodo metálico, as reações eletroquímicas, indicam mesma velocidade determinando o potencial de equilíbrio (E_e), além do mais, modificações deste potencial, por imposição de força externa, pode alterar sua polarização. São geradas situações favoráveis de liberação de elétrons quando a polarização anódica do eletrodo é alterada para valores mais nobres, em função disso a reação ocorre no sentido de dissolução anódica e na reação catódica a polarização os valores são menos nobres o que acarreta o suprimento dos elétrons na direção da deposição catódica (WOLYNEC, 2013; BARBOSA, 2020; SILVA, 2021). Na Equação 2.5, apresenta-se a diferença dos valores dos potenciais.

$$\eta = E' - E \quad (2.5)$$

A relação entre potencial de eletrodo e densidade de corrente correspondente representam as curvas de polarização, e a equação de Tafel parte da teoria de que a velocidade do processo do eletrodo é definida por uma barreira energética de ativação situada dentro da dupla camada elétrica. Assim as retas de Tafel são definidas pelas tangentes das porções mais lineares das curvas nas imediações do potencial de corrosão, e a interseção das retas extrapoladas define a corrente de corrosão. E com a finalidade de encontrar experimentalmente os valores dos parâmetros da cinética de corrosão a Equação 2.1 é linearizada, e são definidas as duas retas de Tafel anódica e catódica (WOLYNEC, 2013; SILVA, 2021). Na Figura 2.14, encontra-se esquematizado o método de extrapolação da reta de Tafel.

Figura 2.14 – Esquematização da lei de Tafel.



Fonte: Próprio autor.

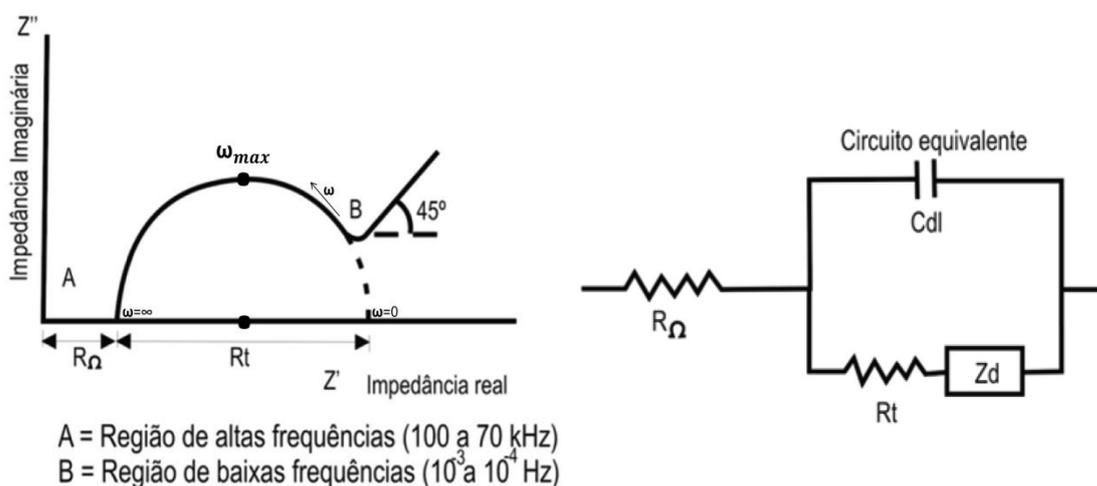
2.6.2.3 Impedância eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica aplicada para a caracterização de uma grande diversidade de sistemas eletroquímicos e para a definição da contribuição de processos individuais de eletrodo ou eletrólito nestes sistemas eletroquímicos, em que a impedância, Z , é calculada como sendo a função da frequência, variável muito importante na determinação dos mecanismos eletroquímicos. A EIE é uma técnica que trabalha no domínio de frequência, que para a medição dessa frequência é utilizado uma pequena tensão de corrente alternada ou corrente com diferentes valores de frequência no sistema, para assim registrar os dados da corrente resultante (OSÓRIO *et al.*, 2011a; WOLYNEC, 2013; AL-OTAIBI *et al.*, 2014; HUSSIN *et al.*, 2016; KUMARI; NAYAK; SHETTY, 2016; DEEPA; PADMALATHA, 2017; ZAVALA-GUTIERREZ *et al.*, 2018; ARTHANARI; JANG; SHIN, 2018; LINS *et al.*, 2018; ABREU *et al.*, 2019; COSTAMAGNA *et al.*, 2019; CIUCCI, 2019; CHAUHAN *et al.*, 2020; CHI; YI; LIU, 2020; DEEPA; PADMALATHA, 2017; ATHANASIOU *et al.*, 2020; SILVA, 2021)

A leitura dos valores de EIE normalmente é realizada relacionando os dados de impedância com um circuito elétrico equivalente que corresponde aos processos físicos que

estão acontecendo no sistema em análise ou por meio de gráficos. Geralmente esses sistemas que representam a impedância como função da frequência, apresentam-se na forma de gráficos de Nyquist e Bode, e os valores obtidos experimentalmente sobre a impedância eletroquímica são colocados na equação ($Z=Z_{real}+Z_{imag}$), parte real (Z_{real}) e imaginária (Z_{imag}) (WOLYNEC, 2013; SILVA, 2021). Na Figura 2.15, apresenta-se um gráfico de Nyquist de um sistema em que os espectros de impedância mostram um formato de semicírculo. Neste gráfico de Nyquist o formato de circuito inclui a resistência elétrica do eletrólito (R_{el}), resistência à polarização (R_p), e capacitância da dupla camada à transferência de massa (C_{dc}).

Figura 2.15 – Ilustração do gráfico de Nyquist de impedância eletroquímica.



Fonte: Adaptado de Silverman, 1986.

O gráfico mostra que em elevadas frequências a impedância imaginária é zero e a resistência é igual à resistência elétrica do eletrólito (R_{el}). E em baixas frequências, a resistência é a soma de R_{el} e R_p . Mediante os resultados experimentais de impedância eletroquímica são definidos os parâmetros de resistências e capacitância da dupla camada, e os valores de C_{dc} são calculados a partir da frequência que apresenta o valor máximo da parte imaginária da impedância, isso é apresentado na Equação 2.6 (WOLYNEC, 2013).

$$\omega_{m\acute{a}x} = \frac{1}{2\pi C_{dc} R_p} \quad (2.6)$$

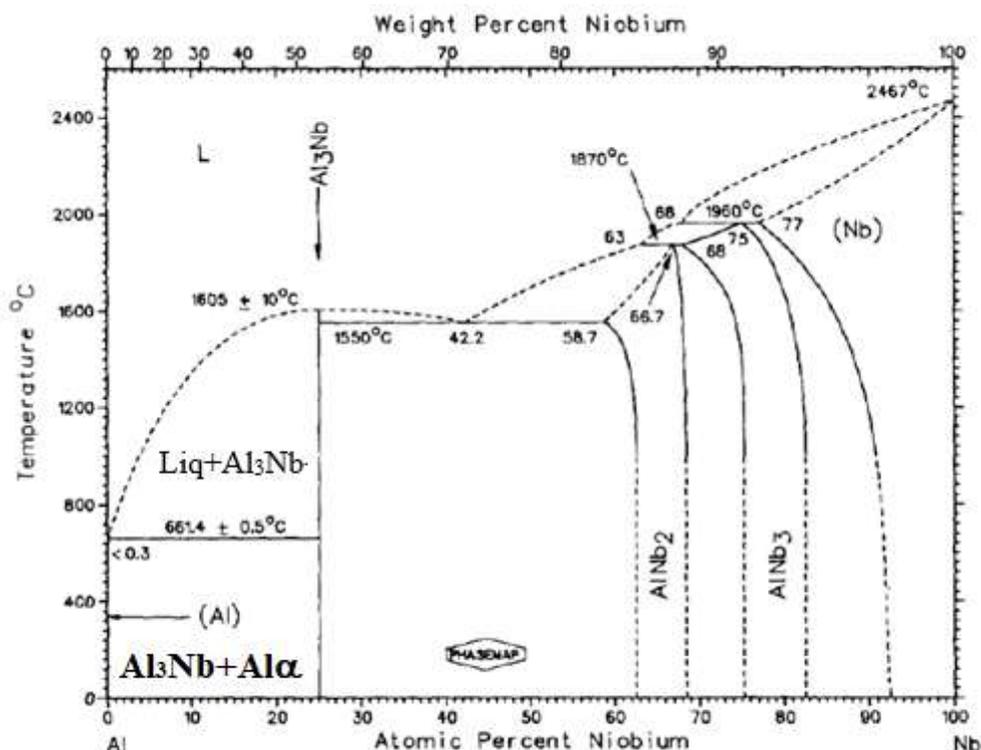
As reações eletroquímicas relacionam processos de resistência a eletrólitos, adsorção e transferência de carga na superfície do eletrodo como também a transferência de massa da solução para a superfície do metal. O circuito elétrico equivalente gera equivalente resposta a interface eletroquímica quando o equivalente sinal de excitação é exigido, e esse circuito elétrico necessita ser o mais simples possível, para representar o sistema visado. E em frente

aos vários processos que são capazes de ocorrer na interface de um eletrodo de uma célula eletroquímica, o circuito simples pode não representar o sistema estudado. Sendo assim, para que a EIE seja significativa, as circunstâncias de estabilidade, linearidade e causalidade necessitam ser alcançadas, isto é, o sistema eletroquímico precisa se estabilizar, pois se variar com o tempo o mesmo acontecerá com os valores de Z . Então, para que sejam alcançados as circunstâncias de estabilidade, linearidade e causalidade, as técnicas de EIE se aplicam para várias vertentes de investigação, por exemplo, desempenho de semicondutores, investigação de fenômenos de corrosão, fenômenos eletrolíticos, qualificação de revestimentos e investigação das condutas anódica de materiais metálicos entre outros fenômenos eletroquímicos (YUAN *et al.*, 2010; GHALI, 2010; POTOTSKAYA; GICHAN, 2017; CHOWDHURY; KANT, 2018; CIUCCI, 2019; SILVA, 2021).

2.7 LIGAS DE ALUMÍNIO COM NIÓBIO.

O nióbio tem elevado ponto de fusão de aproximadamente (2.468°C), além de ser um metal refratário e leve, tem propriedades que o permite ser resistente à corrosão, é um material com boa ductilidade à temperatura ambiente. Por causa do alto ponto de fusão do nióbio, as ligas de Nb são referências como soluções estruturais para utilização em elevadas temperaturas. Essas propriedades tornam o nióbio altamente valioso na produção de uma classe de aço especial de alta qualidade, intituladas de ligas de alta resistência. Diferentemente do alumínio, o Nb é bastante aceito como elemento minoritário de liga, melhorando a matriz, proporcionando baixas temperaturas de fusão em ligas Al-Nb. Aplicando-se poucas quantidades do elemento nióbio em ligas de aço, possibilita elevação da resistência, porém com a vantagem de não prejudicar a ductilidade das ligas, fator importante para a aceitação da indústria automotiva, o nióbio também compõe as superligas que aplicadas na fabricação de motores de aeronaves e turbinas terrestres de geração de energia elétrica (ALVES, 2015; CBMM, 2017; JESUS, 2018; COUTINHO, 2018; ROCHA, 2018; DNPM, 2017; SILVA, 2017; SOUSA, 2019). Na Figura 2.16, apresentam-se as transformações que acontecem para as ligas Al-Nb, especialmente no que se refere a possível transformação peritética com a formação da fase primária Al_3Nb . As ligas binárias Al-Nb apresentam fases intermetálicas (Al_3Nb , AlNb_2 , AlNb_3) mediante de transformações congruentes no seu diagrama de equilíbrio e fases

Figura 2.16 – Diagrama de fases binário da liga Al-Nb.



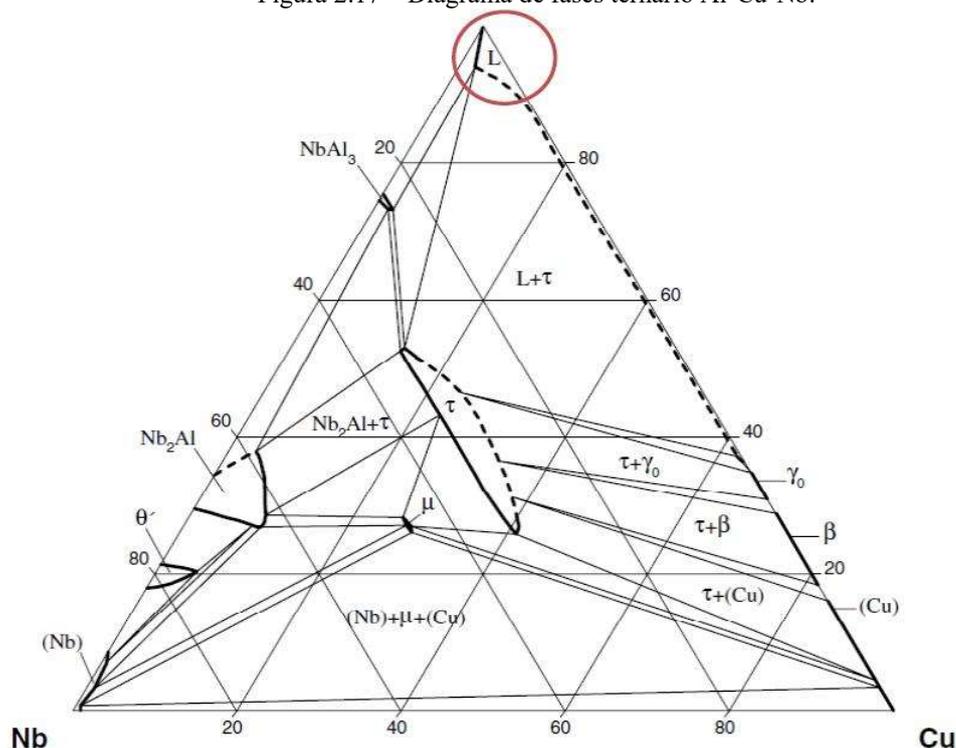
Fonte: Adaptado de Rios, 2000.

O intermetálico Al_3Nb , que corresponde à fase primária que de acordo com o diagrama de fases se forma durante a solidificação, para ligas Al-Nb ricas em Al, apresentam boa resistência mecânica e resistência à oxidação, por possuírem uma estrutura tetragonal e mostrar uma faixa de homogeneidade menor que 1,0. Em ligas ternárias de Al-Nb-B acontece um fenômeno reputado como segregação inversa, em que o líquido rico em soluto é solidificado em direção à interface livre da base do braço dendrítico. O nióbio apresenta uma função de refinador de alumínio por meio de nucleação heterogênea, pois é um dos componentes com a restrição de maior fator de crescimento (RIOS, 2000; NOWAK, 2015).

Dillon (2021) investigou a liga ternária Al-3%Cu-0,5%Nb solidificada horizontalmente, e obtiveram-se resultados da temperatura *liquidus* (T_L), em que foi encontrado o valor de 653°C , obtiveram-se expressões de potência que descreve a velocidade de solidificação $V_L=2,17(P)^{-0,3}$ e a expressão $T_R=82,8(P)^{-0,7}$ para taxa de resfriamento, notou-se que o nióbio está totalmente dissolvido na matriz de alumínio, não formando a reação peritética prevista no diagrama de equilíbrio de fases do sistema Al-Nb. A microestrutura típica de solidificação consistiu em uma rede dendrítica como uma fase primária rica em Al ($\text{Al}\alpha$) mais fases secundárias composta de Fe e $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$ dentro das regiões interdendríticas, também foi observado maiores valores de HV

sobre as fases interdendríticas em comparação com as medidas sobre a fase $Al\alpha$ (matriz). Na Figura 2.17, observa-se um diagrama de equilíbrio de fases ternário para a liga Al-Cu-Nb para uma isoterma em $1000^\circ C$, destacando uma região em círculo (vermelho) para a liga Al-3%Cu-0,5%Nb (DILLON, 2021), mostrando que a liga nesta temperatura ainda se encontra totalmente líquida, viabilizando o experimento de solidificação de Dillon.

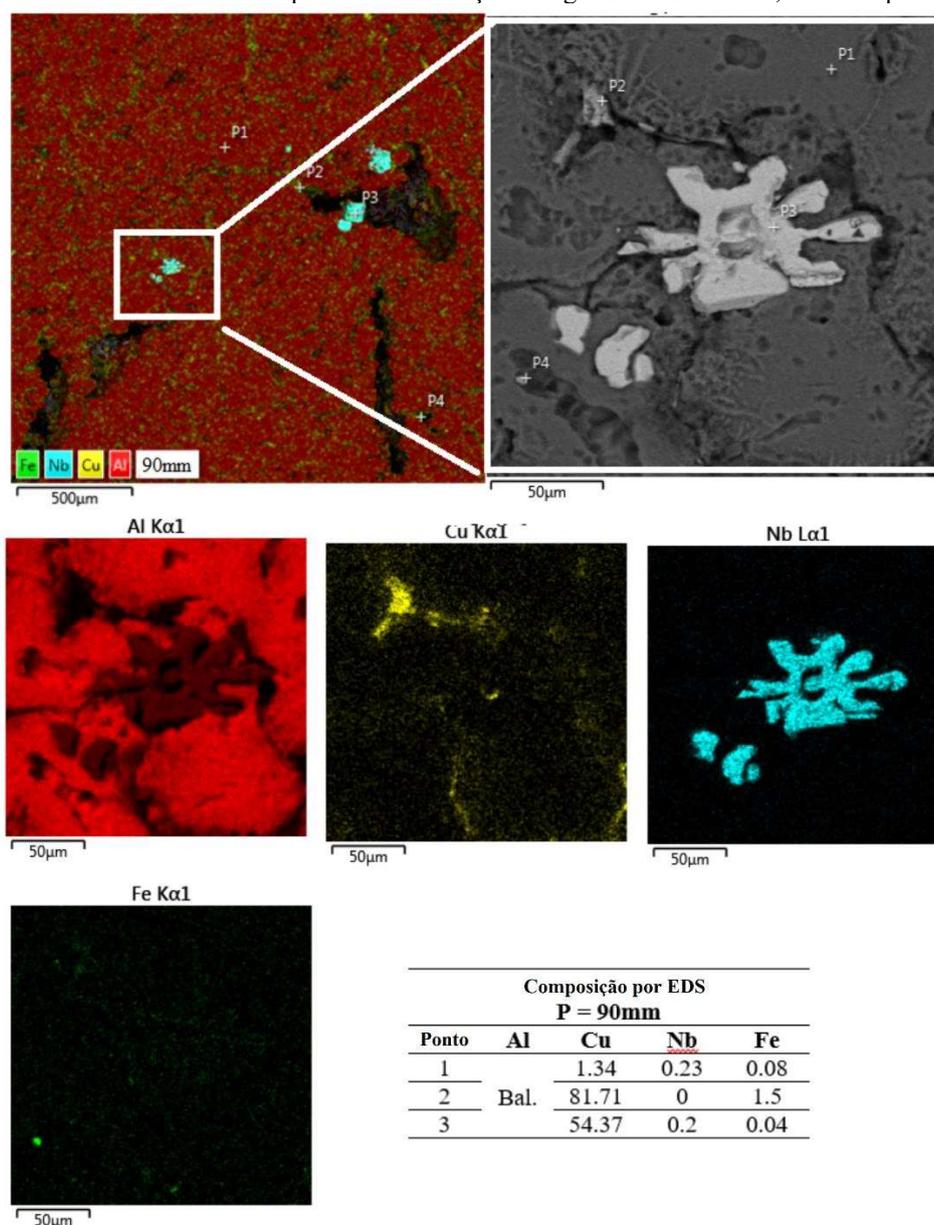
Figura 2.17 – Diagrama de fases ternário Al-Cu-Nb.



Fonte: Adaptado de Fetzler, 2005.

Por outro lado, Mendes *et al.* (2023) solidificaram ligas Al-3Cu-xNb com $x=0, 3$ e $5\%Nb$, nas mesmas condições de Dillon (2021), e os resultados das análises térmicas bem como microestruturais confirmaram a presença da reação peritética dada por $Liq+Al_3Nb \rightarrow Al\alpha$, indicando que durante a solidificação a microestrutura resultante da solidificação foi constituída por uma fase primária composta pelo intermetálico Al_3Nb , o qual foi circundado por uma rede dendrítica rica em alumínio como fase secundária ($Al\alpha$), como mostrado na Figura 2.18, a qual representa o resultado da revelação por microscopia MEV/EDS para a liga Al-3%Cu-3%Nb.

Figura 2.18 – Microestrutura típica de solidificação da liga Al-3%Cu-3%Nb, revelada por MEV/EDS.



Fonte: Mendes *et al.*, 2023.

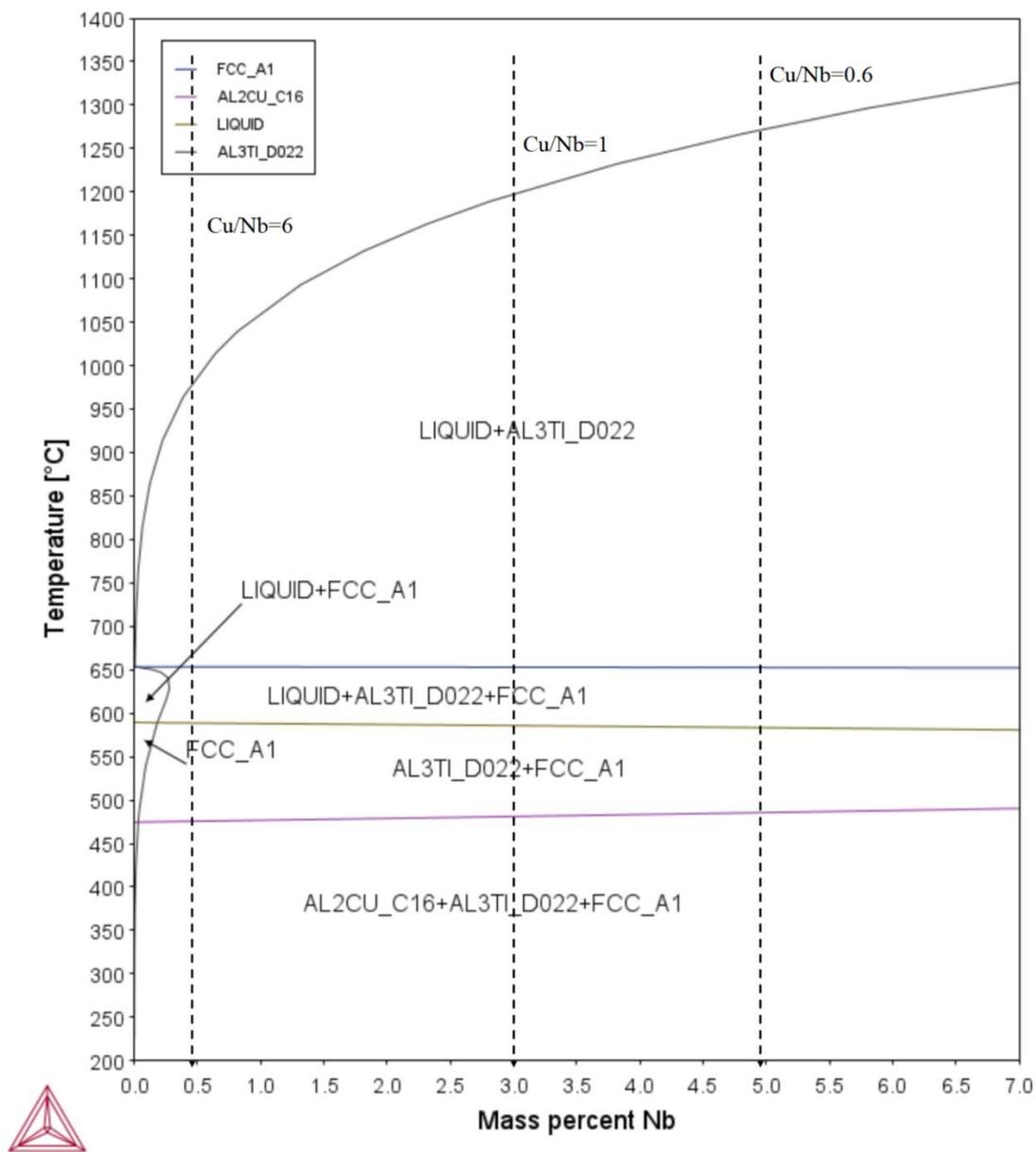
Os autores (MENDES *et al.*, 2023) também apresentaram o pseudo diagrama binário de fases das ligas investigadas no presente trabalho (Al-3%Cu com variação de Nb), apresentado na Figura 2.19, simulado pela ferramenta termodinâmica Thermo-Calc, mostrando o caminho de solidificação das ligas com a presença da supracitada reação peritética, bem como a microestrutura final encontrada experimentalmente na Figura 2.18.

Figura 2.19 – Pseudo diagrama binário de fases Al-3%Cu variando o teor de Nb, simulado pelo Thermo-Calc.

2021.09.23.12.42.51

TCAL7 : Al, Cu, Nb

Pressure [Pa] = 100000.0, System size [mol] = 1.0, Mass percent Cu = 3.0



(a)

Fonte: Mendes *et al.*, 2023.

CAPÍTULO 3

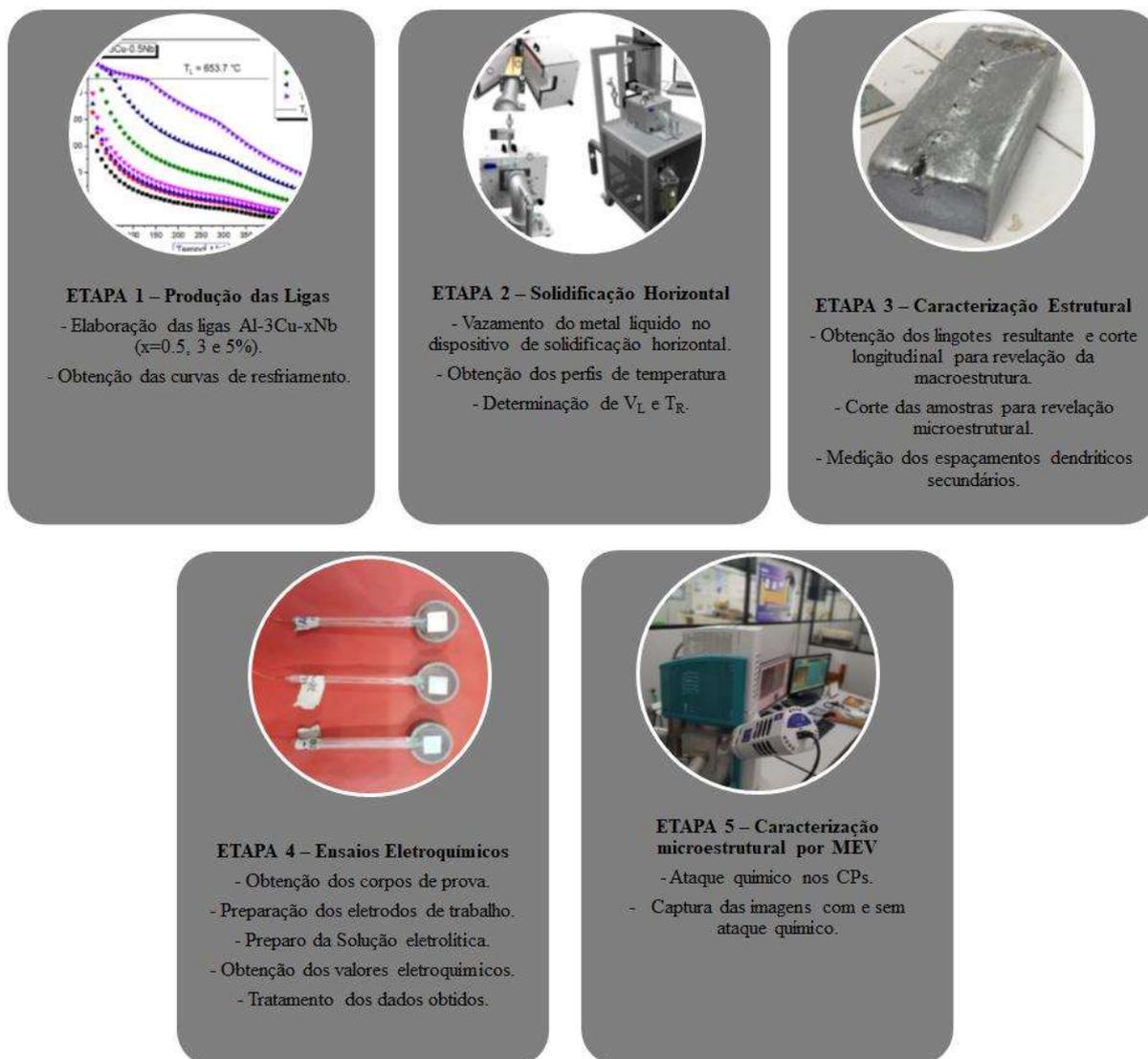
3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Este capítulo abrange os materiais, equipamentos e as etapas apresentadas que referem ao método experimental aplicado para a aquisição dos parâmetros eletroquímicos que apresentaram a cinética do processo corrosivo da liga Al-3%Cu-X%Nb ($X=0,5, 3$ e 5) em meio ácido de HCl 0,2 M à temperatura de 25°C. Também será descrito a metodologia aplicada para a análise das microestruturas da liga investigada, antes e após o processo corrosivo. No entanto a produção das ligas estudadas, equipamentos e métodos, incluindo aquisição dos parâmetros de solidificação e suas microestruturas foram efetuadas anteriormente por Azevedo (2022), Mendes *et al.* (2023) e Dillon (2021), e de forma resumida será apresentada a metodologia e os procedimentos experimentais realizados por eles, a seguir.

Em geral, o fluxograma mostrado na Figura 3.1 representa esquematicamente as diversas etapas envolvidas no procedimento experimental adotado neste trabalho. Etapas 1 a 3 foram realizadas anteriormente (DILLON, 2021, MENDES *et al.*, 2023; AZEVEDO, 2022), porém parte da Etapa 3, especialmente no que se refere à caracterização das amostras submetidas à corrosão, e integralmente as etapas 4 e 5, resumem as metodologias empregadas no presente trabalho.

Figura 3.1 – Fluxograma das etapas do processo experimental.



Fonte: Próprio autor.

3.2 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Como reportado, as ligas investigadas (Al-3Cu-xNb, x=0,5, 3 e 5%) no presente estudo foram elaboradas em trabalhos recentes, e esses trabalhos relataram que para elaboração das ligas Al-3Cu-xNb (x=0,5, 3 e 5%), cálculos estequiométricos considerando o volume da lingoteira a ser preenchida pelo metal líquido foram efetuados. Uma vez definidos os pesos dos materiais, com o auxílio da uma serra de fita, foram cortados e pesados a partir dos lingotes os elementos puros (Al e Cu, 99,6%) que compõem as ligas, e o Nb foi adicionado a partir de uma liga mãe Al-4%Nb, e cavacos de alta pureza (99,7%) como complementação para produção da liga Al-3Cu-5Nb (%). Em seguida, separou-se um cadinho de Carbetto de Silício, previamente

revertido no seu interior por uma camada de massa a base de alumina para prevenir de contaminação durante a preparação das ligas, e os elementos Al, Cu e Al-Nb, nas proporções exatas foram adicionados no mesmo nesta ordem, respectivamente. Após a fusão total do alumínio, o Cu foi adicionado, fundido, difundido e homogeneizado na matriz líquida do Al, e uma liga preliminar Al-Cu foi formada e reconduzida ao forno mufla, depois de um certo tempo (~30 min), o Nb foi adicionado, onde observou-se para todas composições uma rápida difusividade deste elemento no metal líquido. Por sua vez, as ligas Al-3Cu-xNb formadas foram reconduzidas ao forno mufla para completa difusão dos elementos. Importante ressaltar que o forno tipo mufla foi mantido na sua temperatura máxima de 1250 °C para obtenção da liga com 5%Nb. Finalmente, o cadinho foi retirado do forno para e o metal líquido de todas as ligas foram vazadas no dispositivo de solidificação horizontal. A Tabela 3.1 apresenta a composição dos elementos Al, Cu e liga Al-Nb usados na elaboração da liga.

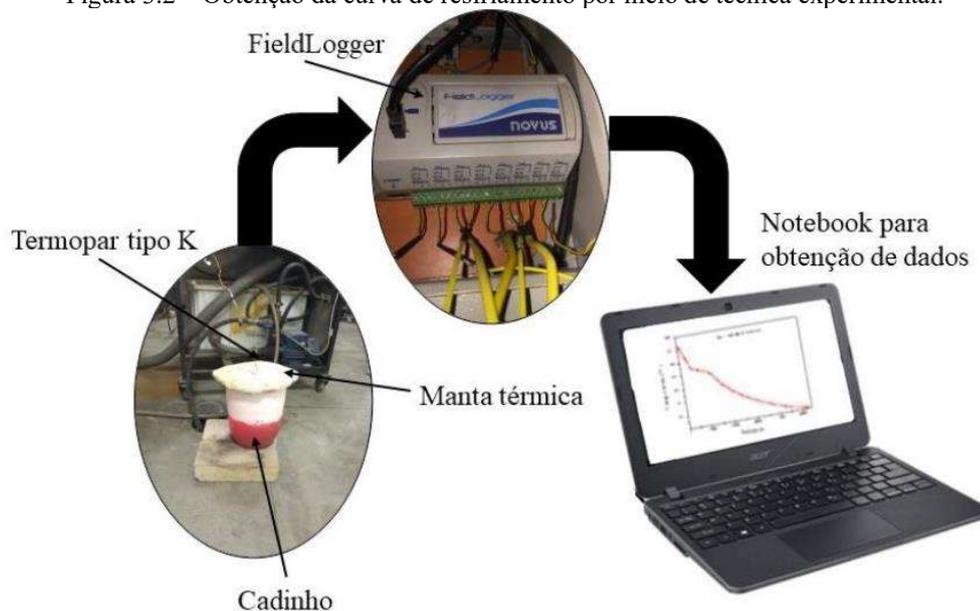
Tabela 3.1– Composição química dos elementos puros e da liga investigada.

Metal	Al	Fe	Ni	Cu	Si	Mg	Pb	Cr	Nb	Ca	Ti
Al	Balanço	0.175	0.0148	0.0242	0.103	0.0011	-	-	-	-	-
Cu	-	-	-	Balanço	0.09	-	-	0.27	-	-	<0.0074
Al-Nb	Balanço	0.1	-	-	0.1	-	-	-	4.1	-	-

Fonte: Dillon, 2021.

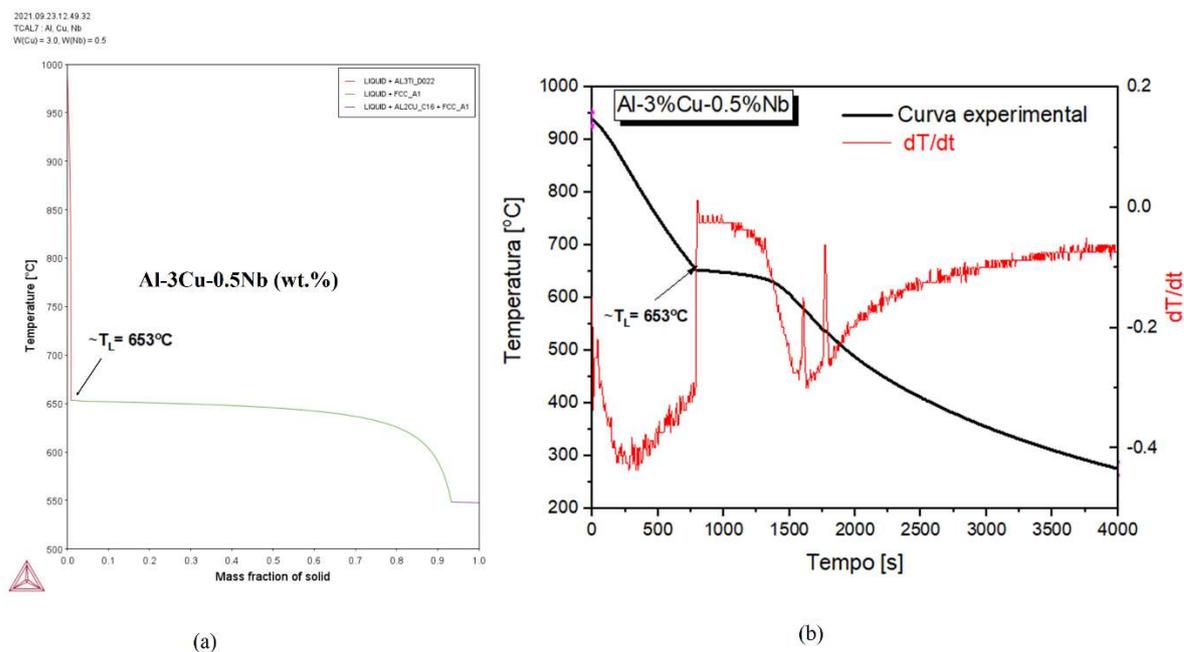
Como descrito no Capítulo 2, o sistema de liga usado apresenta incertezas termodinâmicas no que tange as transformações de fases. Nesse sentido, a fim de conhecer as temperaturas *liquidus* e *solidus* (T_L e T_S , respectivamente) das ligas investigadas foram obtidas curvas de resfriamento teóricas simuladas pela ferramenta termodinâmica Thermo-Calc (AZEVEDO, 2022; MENDES *et al.*, 2023; DILLON, 2021). Resumidamente, a técnica experimental se baseia em um termopar tipo K (Chromel-Alumel) inserido no metal líquido contido no cadinho plugado a um registrador de temperaturas do tipo Fieldlogger, que por sua vez está interligado a um computador, como mostrada na Figura 3.2. O líquido resfria até a sua completa solidificação, e durante o resfriamento os dados térmicos são processados pelo Fieldlogger e a curva experimental é gerada, como pode ser vista na Figura 3.3a para a liga Al-3%Cu-0,5%Nb. A curva teórica simulada se encontra apresentada na Figura 3.3b. Mediante análise concomitante entre as curvas, decidiu-se que as T_L das ligas foram assumidas como as temperaturas de início da formação da fase dendrítica em rica em alumínio (Al_α). Os valores das T_L adotadas para as Al-3Cu-xNb ($x=0,5, 3$ e 5%) foram 653,7, 650 e 645°C respectivamente.

Figura 3.2 – Obtenção da curva de resfriamento por meio de técnica experimental.



Fonte: Próprio autor.

Figura 3.3 – Curvas experimentais de resfriamento, obtidas conforme a Figura 3.1.



Fonte: Adaptado de Dillon, 2021.

Concluída a etapa de elaboração da liga, Etapa 1 descrita na Figura 3.1, seguiu-se para a Etapa 2 a qual corresponde ao processo de solidificação direcional no dispositivo de horizontal refrigerado água, mostrado na Figura 3.4 A extração de calor é realizada por umas das laterais

da lingoteira retangular de dimensões 60 x 60 x 150 mm, através de uma chapa molde refrigerada com espessura de 3 mm, sendo a condição de contato térmico na interface metal/molde padronizada por intermédio do polimento da superfície de extração de calor em contato com o tubo de refrigeração. Para evitar contaminação do metal líquido, após solidificação de cada liga, as superfícies laterais internas da lingoteira foram revestidas com camadas de alumina, e o dispositivo tem acoplado à sua estrutura uma haste metálica munida de furos passantes de diâmetros de 2 mm, onde são dispostos os termopares que, previamente conectados ao módulo de leitura e registro FieldLogger, realizam as medições de temperatura no metal líquido em diferentes posições em relação à câmara de resfriamento, sendo 8 termopares tipo K (Chromel-Alumel) devidamente posicionados nominalmente em 5, 10, 15, 20, 30, 50, 70 e 90mm em relação à interface de transferência de calor, chapa metal/molde. Em seguida, iniciou-se a solidificação direcional, imediatamente pós-atingido o nível de superaquecimento desejado, isto é, temperatura 10% acima da temperatura *liquidus*, de cada liga, controlada pelo primeiro termopar (5 mm), as resistências elétricas do dispositivo foram desligadas e de imediato o sistema de refrigeração a água foi acionado. O molde refrigerado induziu uma extração de calor no sentido longitudinal do mesmo, ou seja, apenas na direção horizontal.

Figura 3.4 – Conjunto completo do dispositivo de solidificação horizontal refrigerado à água.

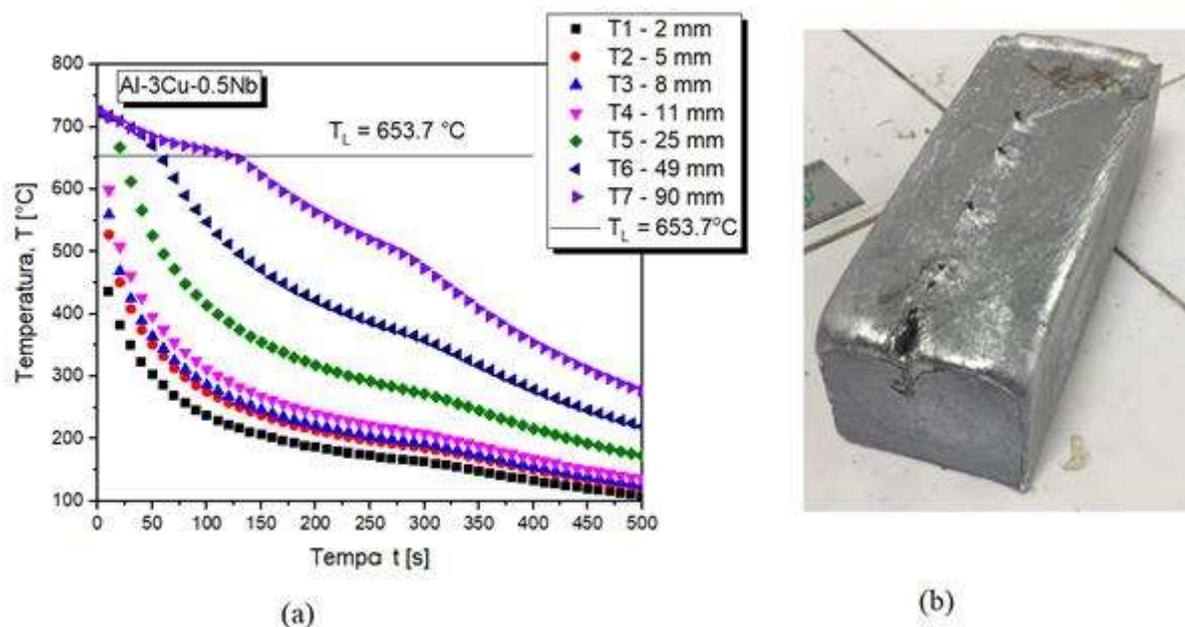


- ① Metal líquido
- ② Placas cerâmicas refratárias
- ③ Molde de aço inoxidável
- ④ Termopares
- ⑤ Paredes externas
- ⑥ Entrada de água
- ⑦ Controlador de temperatura
- ⑧ Registrador de temperatura
- ⑨ Computador com o software de aquisição de dados
- ⑩ Alimentação de água
- ⑪ Dispositivo de solidificação direcional
- ⑫ Saída de água
- ⑬ Rotâmetro
- ⑭ Bomba de água

Fonte: Barbosa, 2020.

Concluído o processo de solidificação da liga, todos os dados referentes ao mesmo foram extraídos do registrador de temperaturas FieldLogger através do *software* de aquisição de dados instalado no computador, a partir dos quais foi possível plotar os perfis térmicos, como mostrado na Figura 3.5a para uma das ligas investigadas, observados durante a solidificação. Em seguida, uma vez feita análise térmica preliminar imediata via computador, para verificação do comportamento de cada curva de resfriamento, foi feito a desmoldagem para obtenção dos lingotes retangulares, mostrado na Figura 3.5b para umas das ligas estudadas. Por sua vez, foram determinados os parâmetros térmicos de solidificação (V_L e T_R), e a caracterização das ligas em escalas macroestrutural e microestrutural foi conduzida. Por fim, duas amostras de cada lingote em posições 10 e 70 mm foram preparadas para os ensaios eletroquímicos. As metodologias correspondentes à estas etapas serão detalhadas a seguir.

Figura 3.5 – (a) Perfis térmicos de solidificação, e (b) lingote resultante, ambos para a liga Al-3Cu-0,5Nb. Fonte: Adaptado de Dillon, 2021.



3.3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.3.1 Obtenção dos parâmetros térmicos de solidificação, V_L e T_R .

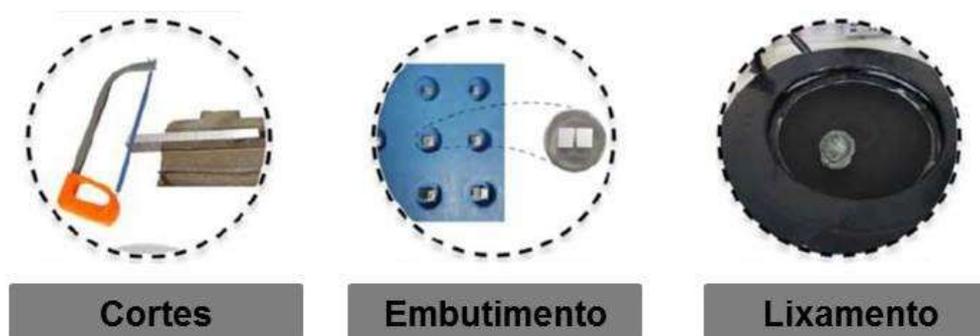
Técnica muito bem conhecida na literatura (SILVA *et al.*, 2009; CRUZ *et al.*, 2010; CARVALHO *et al.*, 2013; BARROS *et al.*, 2015; COSTA *et al.*, 2015 a; DIAS FILHO *et al.*, 2015; GOMES *et al.* 2015; BARBOSA *et al.* 2018; BARROS, 2018; GARCIA, 2007; BRITO, 2012; MOUTINHO, 2012; LIMA, 2018; COSTA, 2020; DILLON, 2021; MENDES *et al.*, 2023). Segundo Azevedo (2022), Mendes *et al.* (2023) e Dillon (2021), a partir dos perfis térmicos foi traçada uma reta perpendicular ao eixo das temperaturas, de valor igual às T_L das ligas investigadas, e foram identificados os pontos onde houve a interseção entre esta reta e as curvas de resfriamento, os quais representaram o momento em que a isoterma *liquidus* passa por cada termopar que fora inserido no metal. Dessa forma, oito pares ordenados (P,t), referentes às posições monitoradas pelos termopares, foram obtidos e plotado o gráfico de posição da isoterma *liquidus* em função do tempo durante o processo de solidificação, $P = f(t)$. Curvas de ajustes de tipo potência, na forma $P(t) = a \cdot t^b$, com o melhor encaixe possível nos pontos observados experimentalmente, conforme determinado pelo *software* por meio do Algoritmo de Levenberg–Marquardt para o ajuste de curvas não lineares, foram obtidas para todas as ligas. Esta curva, portanto, obedece a uma expressão matemática que é capaz de descrever adequadamente o comportamento de $P = f(t)$.

Por conseguinte, foram iniciados os cálculos para determinação da velocidade experimental da isoterma *liquidus* (V_L) e da taxa de resfriamento (T_R) em função das posições. A velocidade foi determinada por meio da primeira derivada da expressão $P(t) = a.t^b$, ou seja, $V_L = \frac{dP}{dt}$, e taxa de resfriamento obtida também pela primeira derivada da temperatura em função do tempo, $\frac{dT}{dt} = T_R$, aplicada em cada perfil térmico em regiões imediatamente acima e abaixo da T_L , até resultar em um conjunto de oito pares ordenados (P, T_R), onde P é a posição de cada termopar (DILLON, 2021).

3.3.2 Caracterização estrutural

As etapas executadas para a realização da caracterização microestrutural das ligas investigadas são apresentadas na Figura 3.6 No primeiro momento, pretende-se cortar os lingotes longitudinalmente como mostrados na Figura 3.7, em seguida, retiraram-se desses lingotes os corpos de provas nas posições de 10 e 70 mm em referência a base refrigerada. A partir desse momento, iniciou-se o processo de embutimento a frio com resina de poliéster, depois da etapa de embutimento finalizada, realizou-se o processo de metalografia dos corpos de prova a partir dos lixamentos das amostras, usando-se as lixas d'água de granulometria de 100, 220, 320, 400, 600 e 1200 mesh, sendo logo em seguida, realizado o polimento com Alumina nas amostras investigadas, para assim, ser realizado o ataque químico por imersão em solução de Keller composto de 10 ml de HF, 15 ml de HCl, 25 ml de HNO₃ e 50 ml de H₂O (ASM INTERNATIONAL, 2004) foi aplicado nos CPs durante o tempo de 5 segundos, com o objetivo de se ter a revelação microestrutural dos corpos de prova.

Figura 3.6 – Etapas da metalografia realizadas nos corpos de provas.



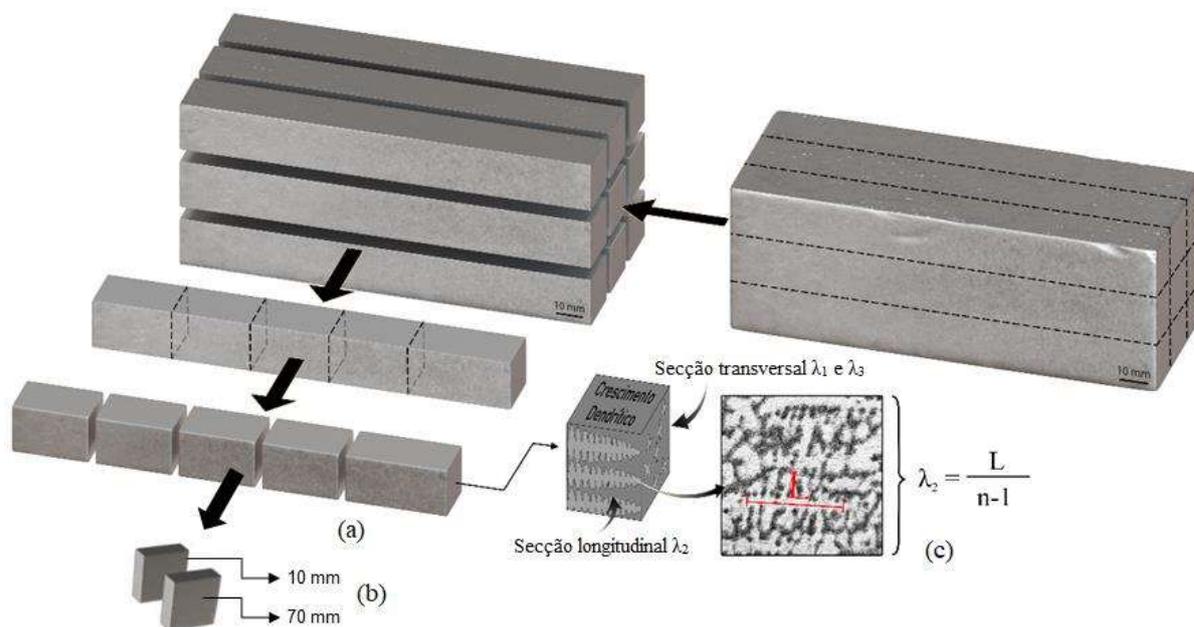
Fonte: Adaptado de Barbosa, 2020.

Por sua vez os CPs foram analisados por microscopia ótica (Figura 3.8a) e eletrônica de varredura (MEV/EDS) (Figura 3.8b) para caracterização microestrutural e quantificação dos espaçamentos dendríticos secundários (λ_2).

Prosseguindo, capturou-se as imagens das microestruturas com o auxílio do microscópio ótico observado na Figura 3.8a, desse modo, utilizando-se o software ImageJ foram medidos os espaçamentos dendríticos secundários (λ_2). Observa-se na Figura 3.7 a técnica aplicada para medição de λ_2 , onde L é a distância entre centros de braços dendríticos e n é o número de braços. Mediram-se os espaçamentos secundários levando em conta o método apresentado por McCartney e Hunt (1981), realizou-se em média 20 medições para as posições de 10 e 70 mm das ligas investigadas. Por fim, para analisar a caracterização microestrutural dos corpos de prova, utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura (MEV/EDS) apresentado na Figura 3.8b.

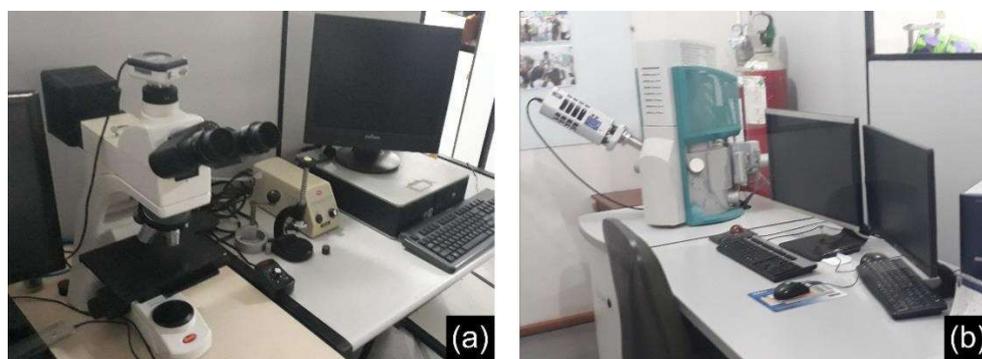
Nos trabalhos de Azevedo (2022), Mendes *et al.* (2023) e Dillon (2021), primeiramente um corte em serra de fita no sentido longitudinal de cada lingote foi executado, e as partes cortadas submetidas às observações por técnicas metalográficas para revelação das macroestruturas típicas de solidificação. Nesta etapa, o reagente Keller foi aplicado sobre a superfície lixada e polida. Uma das partes cortadas longitudinalmente na preparação das amostras para análise microestrutural, bem como para produção dos corpos de provas usados nos ensaios eletroquímicos. A Figura 3.7, para um dos lingotes solidificados (Al-3Cu-5Nb) (AZEVEDO, 2022), apresenta a macroestrutura revelada e a sequência de cortes subsequentes para obtenção das amostras para caracterização microestrutural, e a Figura 3.8 mostra um registro dos microscópios ótico e eletrônico de varredura, respectivamente, usados nas análises das microestruturas típicas de solidificação.

Figura 3.7 – Ilustração do procedimento de corte das amostras solidificadas para análise microestrutural e ensaios eletroquímicos: (a) cortes longitudinais para revelação microestrutural e medição de λ_2 , (b) cortes transversais para produção das amostras nas posições 10 e 70 mm para o ensaio eletroquímico; e (c) técnica de medição λ_2 .



Fonte: Adaptado de Azevedo, 2022.

Figura 3.8 – (a) Microscópio óptico modelo Motic BA310Met, e (b) Microscópio eletrônico de varredura usado para caracterização microestrutural.



Fonte: Acervo do GPSOL/UFPA e GPMET/IFPA.

3.3.3 Ensaios eletroquímicos

Visando à realização dos ensaios eletroquímicos, projetou-se a metodologia por meio dos materiais e equipamentos necessários, que estão descritos nas Tabelas 3.2 a 3.5. Primeiramente preparou-se a solução de ácido clorídrico $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ a partir dos materiais descritos na Tabela 3.2, por sua vez os materiais usados na preparação dos eletrodos de trabalho (ET), mostrados na Tabela 3.3, e finalmente, os equipamentos e programas de computador

utilizados na elaboração dos mecanismos de corrosão para os ensaios eletroquímicos, representados pelos dados nas Tabelas 3.4 e 3.5. Na Tabela 3.5, destaca-se os Softwares utilizados para aquisição de análise de dados, determinação dos parâmetros químicos, plotagem dos gráficos e elaboração das figuras.

Tabela 3.2– Insumos para elaboração do eletrólito.

Materiais	Aplicação
Ácido clorídrico 37% P.A	Utilizado na preparação da solução de trabalho (HCl 0,2 M).
Água destilada	Solvente empregado para diluição da solução.
Balão volumétrico de fundo chato de 1 L	Usada para a homogeneização e preparação da solução.
Capela de exaustão	Proteção contra os vapores tóxicos e irritantes liberados da solução concentrada de HCl.
Pêra de sucção	Garantir o manuseio adequado do volume do ácido concentrado.
Pipeta graduada de 5 mL	Usada para medição e transferência da alíquota necessária na preparação da solução de HCl.
Pisseta	Para o manuseio da água destilada no balão volumétrico

Fonte: Próprio autor.

Tabela 3.3 – Materiais para a elaboração dos eletrodos de trabalho.

Materiais	Aplicação
Arco de serra	Usado para realizar cortes transversais no tubo PVC.
Endurecedor 3154	Para acelerar o processo de cura da resina.
Estanho de solda	Para soldar os componentes.
Ferro de solda	Usado no processo de soldagem metal-fio de cobre.
Fio metálico de cobre	Soldado nas superfícies do corpo de prova possibilitando a conexão elétrica do corpo de prova.
Folhas de lixa d'água	Usada no processo de acabamento da superfície plástica cortada
Gel silicone	Vedação do tubo, evitando o derrame da resina para fora da área delimitada.
Placa acrílica envolta em papel laminada	Para comportar o tubo PVC e corpo de prova metálico durante o embutimento.
Resina poliéster	Utilizado para o isolamento das superfícies do metal e do fio de cobre.
Tubo Capilar de vidro	Para isolar e impedir o contato do fio de cobre com o ácido clorídrico.
Tubo PVC	Utilizado para confinar a liga e a resina polimérica durante o embutimento.

Fonte: Próprio autor.

Tabela 3.4 – Materiais para os ensaios eletroquímicos.

Materiais	Aplicação
Garra bico de jacaré	Usada para fixar os cabos nos eletrodos presentes na cuba.
Cabos de conexão	Usados para ligação dos eletrodos com o instrumento de aplicação de sinais elétricos.
Solução de HCl 0,2 M	Solução utilizada nos ensaios de corrosão eletroquímica.
Álcool etílico	Utilizado para limpar a superfície do eletrodo de trabalho.
Contra eletrodo (CE) circular de rede - fios de platina	Utilizado para imersão- juntamente com eletrodos de trabalho e referência na cuba eletrolítica.
Eletrodo de calomelano saturado (ECS)	Usado como eletrodo de referência nas cubas eletrolíticas para controlar a diferença de potencial durante os ensaios experimentais.

Fonte: Próprio autor.

Tabela 3.5 – Softwares operados para obtenção e análise de dados.

Materiais	Aplicação
EC Lab	Usado para análise, simulação e determinação dos parâmetros eletroquímicos.
ESA 400 System	Aplicado para a aquisição dos dados de saída após a aplicação dos sinais no sistema eletroquímico de três eletrodos.
OriginLab	Plotagem dos gráficos de potencial de circuito aberto (E_{CA}), curvas de polarização eletroquímica e espectroscopia de impedância eletroquímica.
Paint 3D	Aplicado na elaboração das figuras e representações esquemáticas para auxílio do entendimento da metodologia aplicada.

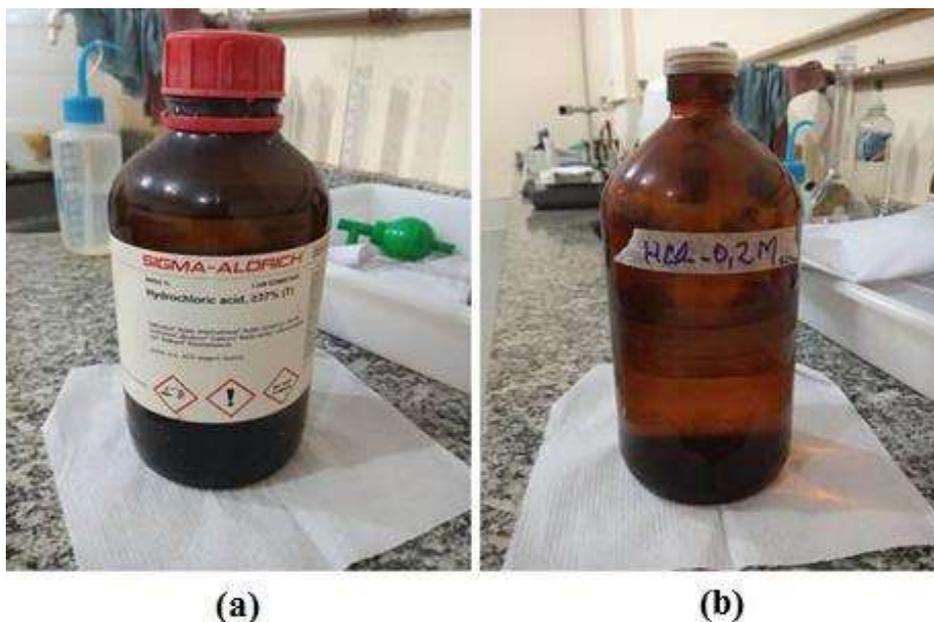
Fonte: Próprio autor.

3.3.3.1 Procedimento experimental para os ensaios eletroquímicos.

a) Preparação da solução HCl 0,2 mol/L

O Reagente utilizado como meio eletrolítico foi feito a partir do ácido clorídrico (HCl) de titularidade de 37 % e densidade de 1,18 g/mL, diluído em água destilada para obter 1 L de solução com a molaridade de 0,2 mol/L, sendo preparado a uma temperatura de 25 °C. Para isso a solução de HCl foi preparada utilizando uma expressão geral usada para calcular a quantidade de um soluto necessário para preparar uma solução com uma concentração desejada $M = m / (MM \times V)$ essa fórmula é baseada em princípios fundamentais de cálculo estequiométrico (BROWN *et al.*, 2005). Na Figura 3.9 é apresentado o recipiente de a HCl e a solução elaborada com 0,2 mol.L⁻¹.

Figura 3.9 – (a) ácido clorídrico 37%, e (b) eletrólito de HCl a 0,2 mol.L⁻¹.



Fonte: Próprio autor.

b) Preparação dos eletrodos

Os testes eletroquímicos foram ensaiados em 6 corpos de prova (CP's) tirados dos lingotes decorrente das ligas investigadas, nas posições 10 e 70 mm a partir da base refrigerada. Os corpos de prova (CP's) foram obtidos para sua aplicação como eletrodos de trabalho (ET). Observam-se na Figura 3.10 dois ET finalizado, produzidos para uso no procedimento eletroquímico.

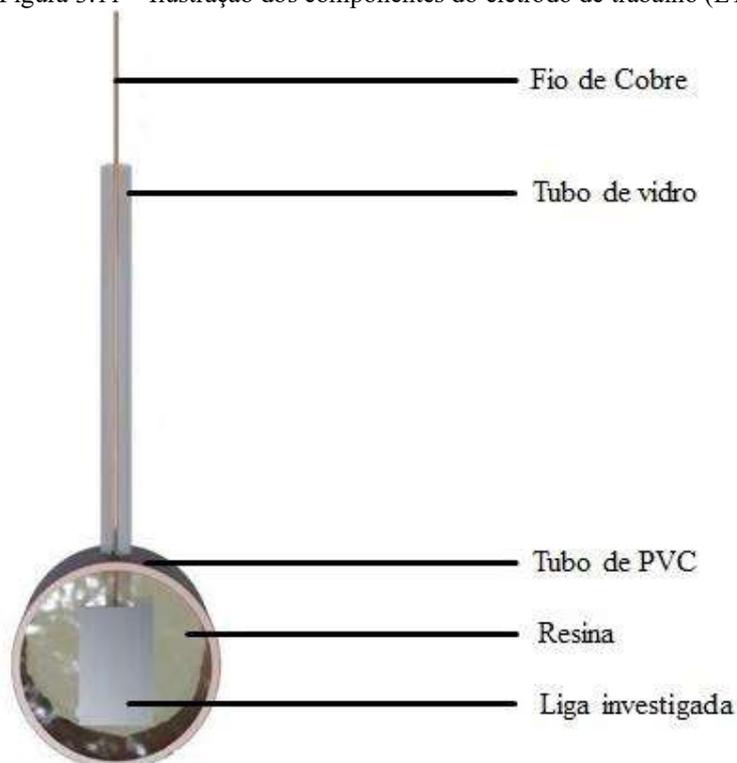
Figura 3.10 – Eletrodos de trabalho produzido.



Fonte: Próprio autor.

Para a preparação do eletrodo de trabalho (ET) primeiramente foi necessário a soldagem de um fio de cobre em cada corpo de prova (CP), acompanhado da introdução deste fio em um tubo capilar de vidro, para não haver contato direto com o ácido HCl $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. Então foi iniciado o processo de embutimento das amostras, para tanto, a amostra foi posicionada dentro de aro de 25 mm de diâmetro feito de um material de tubo de Policloreto de Vinila (PVC) e depois foi adicionada a resina poliéster. Após o embutimento finalizado, realizou-se o lixamento para remover os excessos de resina da face permitindo assim a exposição da face, remover defeitos metálicos, óxidos e impurezas da superfície ativa do ET, e para as posições 10 e 70 mm das ligas investigadas, as superfícies expostas ao meio ácido tiveram áreas de aproximadamente 121 mm^2 . Os componentes do eletrodo de trabalho (ET) podem ser observados na Figura 3.11.

Figura 3.11 – Ilustração dos componentes do eletrodo de trabalho (ET).

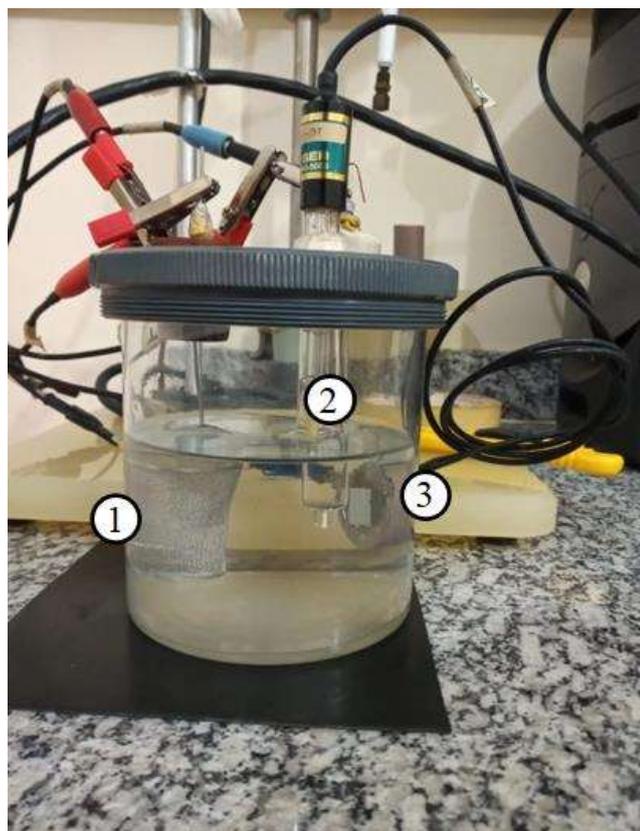


Fonte: Adaptado de Barbosa, 2020.

3.3.4 Aplicação dos ensaios eletroquímicos

Inicialmente, em um cuba eletrolítica, adicionou-se 500 mL de solução de HCl 0,2 mol.L⁻¹ à temperatura ambiente de 25°C. Depois foi introduzido o ET que antes passou por um acabamento da superfície de ensaio, passando por um lixamento breve, com as lixas d'água abrasivas de granulometria de 220 a 1000 sendo finalizados com água destilada e álcool etílico 99,9%. Este procedimento foi repetido antes de cada experimento eletroquímico. Em seguida com os eletrodos imersos na solução eletrolítica e as conexões elétricas estabelecidas, os testes de potencial de corrosão, polarização e impedância foram então realizados. Na Figura 3.12, apresenta-se a cuba eletrolítica com o contra eletrodo (1), eletrodo de referência (2) e o eletrodo de trabalho (3), imersos no eletrólito.

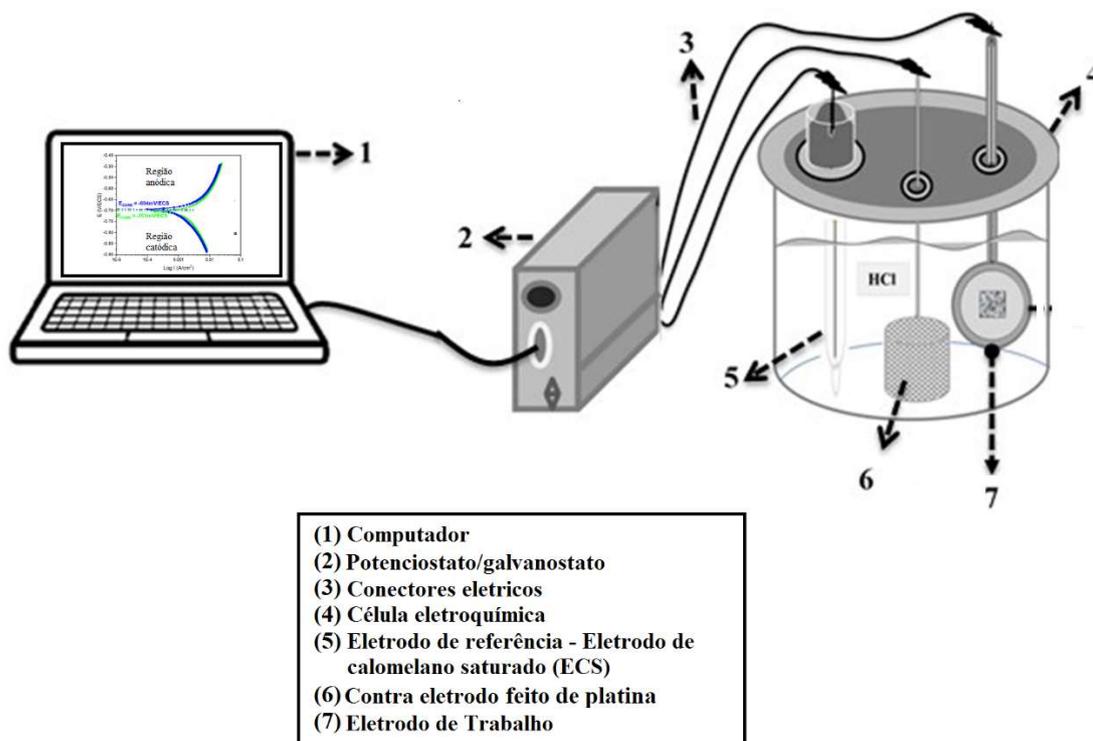
Figura 3.12 – Cuba eletrolítica usada no experimento.



Fonte: Próprio autor.

Para as medidas eletroquímicas foi utilizado um sistema de três eletrodos para cada ensaio, fixados por terminais elétricos interligados ao potenciostato/galvanostato, ambos ligados ao microcomputador com software ESA 400 da Gamry Instruments para obtenção e análise das curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas e potencial de corrosão. Além da visualização, interpretação e ajuste dos diagramas de Nyquist obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica. Essas medidas eletroquímicas durante o processo de corrosão foram obtidas de acordo com a norma técnica ASTM G3-14 (MUNOZ; MISCHER, 2007). Na Figura 3.13 está esquematizado o conjunto de equipamentos deste ensaio eletroquímico.

Figura 3.13 – Representação do conjunto que compõe o ensaio eletroquímico que será utilizado neste projeto.



Fonte: Adaptado de Soares, 2016.

Os procedimentos descritos neste capítulo estão em acordo com a norma ASTM G102-89, e para mais informações sobre a metodologia que foi utilizada nos ensaios de corrosão propostos neste trabalho estão na norma ASTM G102-89.

3.3.4.1 Potencial de Circuito Aberto (E_{CA})

O controle do potencial de corrosão do eletrodo de trabalho (ET), utilizando um ECS como referência, foram realizados durante 10 minutos, com coleta dos dados de potencial a cada 10 segundos, imerso no ácido HCl que admitiu que se determinasse um potencial de circuito aberto em estado estacionário, das ligas estudadas Al-3%Cu-X%Nb. A supervisão do comportamento do potencial ao longo do tempo, nesta pesquisa terá como parâmetro a utilização apenas como uma técnica auxiliar para iniciar os ensaios de polarização potenciodinâmica.

3.3.4.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).

O potenciostato e seus componentes realiza a imposição da corrente alternada (AC) à célula eletroquímica. Em virtude da frequência, esta corrente é programada pelo computador e utilizada ao eletrodo de trabalho, como sinal de entrada, através do potenciostato e suas conexões elétricas. Assim sendo, o eletrodo remete um sinal de saída, respondendo à imposição da corrente, e o processamento dos dados é realizado pelo computador que recebeu essas informações pelo detector de (WOLYNEC, 2013).

Por imposição de sinal AC no potencial de circuito aberto variando a frequência de 10 kHz até 10^{-1} Hz por imposição e com 10 leituras por década logarítmica e amplitude de tensão de 7 mV foi determinada a impedância eletroquímica. Os resultados foram analisados por intermédio do gráfico de Nyquist, porém os ensaios de espectroscopia de impedância (EIE) fornecem como resultados curvas de Bode e Nyquist, podendo-se optar por uma dessas.

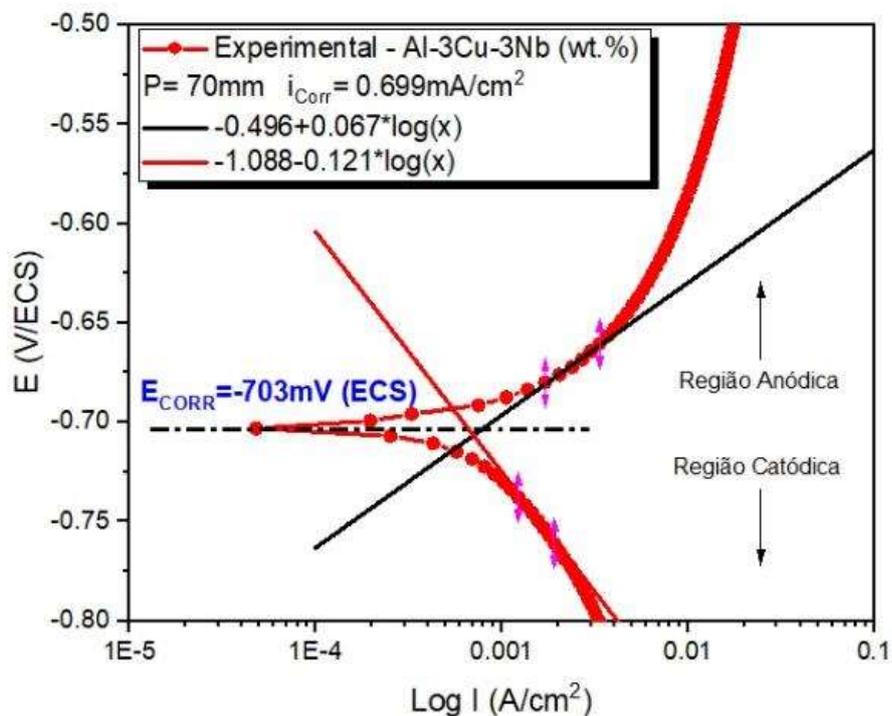
3.3.4.3 Curvas de Polarização Potenciodinâmica.

As informações dos dados médios de potencial obtidos nos testes de Potencial de Circuito Aberto (E_{CA}), foram aplicados como valores de referência na aplicação da polarização dos potenciais, e com o intuito de propor reprodutibilidade dos resultados foram registradas as curvas potenciodinâmicas anódica e catódica, polarizando a amostra para -500 mV catodicamente e +500 mV anodicamente em relação ao potencial de circuito aberto em uma taxa de varredura de 3 mV/s.

3.3.4.4 Extrapolação das retas de Tafel e Parâmetros da EIE.

A extrapolação das regiões de Tafel foi realizada com auxílio do software OriginLab, assim determinando os valores de potencial de corrosão E_{CORR} e densidade de corrente de corrosão I_{CORR} . As inclinações de Tafel beta anódico (b_a) e beta catódico (b_c) obtidas a partir da inclinação da porção linear nas regiões anódica e catódicas que foram estimadas. Observa-se na Figura 3.14 a representação do método de extrapolação de Tafel aplicado para plotar os gráficos das curvas de polarização apresentadas nos resultados deste trabalho.

Figura 3.14 – Demonstração do método de extrapolação de Tafel utilizado.



Fonte: Próprio autor.

3.3.4.5 Impedância Eletroquímica.

Os parâmetros de impedância como capacitância (C_{dl}) e resistência à polarização eletroquímica (R_p) foram calculados utilizando o software OriginLab. Trabalhando em cima dos valores obtidos experimentalmente, relacionando o comportamento dos dados de impedância.

3.3.5 Caracterização Microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura

O procedimento em questão, descrito a seguir, teve como finalidade desenvolver a mesma metodologia que Soares (2016) aplicou ao adquirir resultados das micrografias reveladas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) após o processo corrosivo nas ligas binárias Al-%Cu e Al-6%Cu nas posições a 10 e 70 mm a partir da base refrigerada, e Silva (2021) por sua vez, que obteve resultados das micrografias reveladas por MEV antes e após o processo corrosivo na liga ternária Al-3%Cu-2%Si nas posições a 10 e 70 mm e correlacionando com a resistência à corrosão e composição química bem como verificando a influência das fases intermetálicas neste processo, assim, determinando-se as fases presentes e suas composições.

Nesse sentido, aplicou-se a mesma metodologia nas ligas ternárias Al-3%Cu-x%Nb investigadas neste trabalho, depois de serem cumpridos os ensaios eletroquímicos, as mesmas foram removidas do eletrodo de trabalho (ET). Em seguida, as amostras foram novamente lixadas e polidas para tirar o ataque e assim obtiveram-se as micrografias eletrônicas de varreduras, e realizou-se microanálises pontuais por meio da Espectrometria Dispersiva de Raios X (EDS) através das micrografias e espectros correspondentes. Após obtenção das micrografias do MEV sem ataque químico, os CPs foram imersos e sem agitação em 0,2M de HCl a 25°C por 24h, na Figura 3.15 mostra alguns CPs imersos na solução de HCl 0,2M promovendo um ataque químico na superfície das amostras. Passado às 24h foram novamente obtidas para as posições 10 e 70 mm as micrografias eletrônicas de varreduras e microanálises pontuais por (EDS). Por fim, realizaram-se comparações entre as ligas com os diferentes percentuais de Nb visando observar qual liga sofreu menos corrosão, bem como se verificou a influência das fases intermetálicas neste processo, e determinaram-se as fases presentes e as composições nas ligas Al-3%Cu-x%Nb.

Figura 3.15 – Amostras imersas em 0,2M de HCl a 25°C por 24h.



Fonte: Próprio autor.

CAPÍTULO 4

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

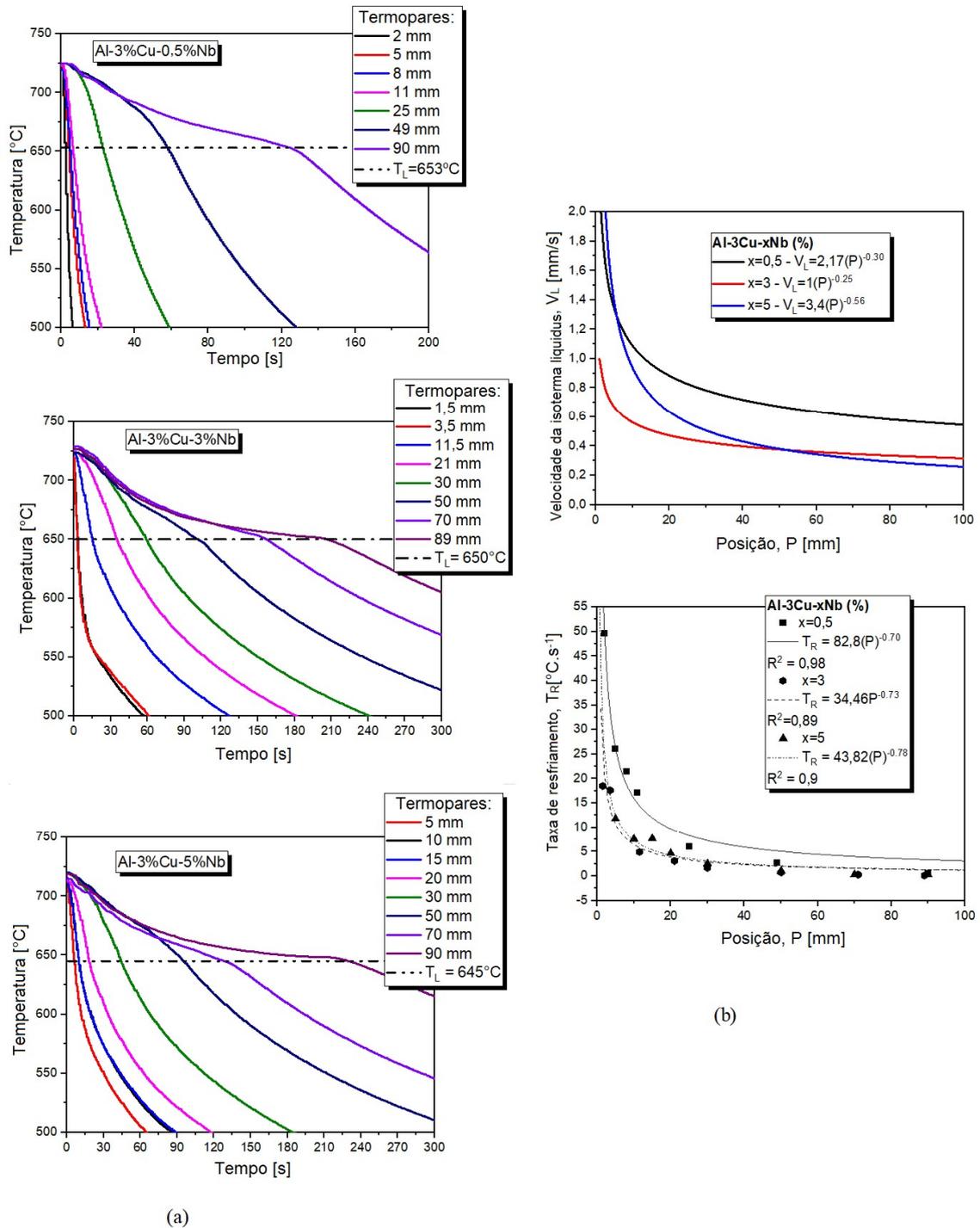
4.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Os resultados das análises térmicas, incluindo os parâmetros térmicos de solidificação, bem como a caracterização das estruturas típicas do processo de solidificação, sob as condições assumidas, são oriundos das dissertações de mestrado dos alunos Thiago Maués Oliveira Dillon (DILLON, 2021), Gabriel Mendes Hirayama Machado (MACHADO *et al.*, 2023) e Hugo André Magalhães de Azevedo (AVEZEDO, 2022), referentes às ligas investigadas neste trabalho. O fato de estudar neste trabalho a influência dos parâmetros térmicos e da microestrutura dendrítica nas características eletroquímicas das ligas Al-3Cu-xNb (x=0,5, 3 e 5%), as referidas análises dos referidos trabalhos comporão o conjunto de resultados deste trabalho.

4.2 PARÂMETROS TÉRMICOS E ESTRUTURAS TÍPICAS DE SOLIDIFICAÇÃO

A Figura 4.1 apresenta de forma consolidada para as ligas estudadas no presente trabalho os resultados dos registros de temperaturas, bem como os parâmetros térmicos resultantes da solidificação horizontal. Como reportado por Dillon *et al.* (2022) e Mendes *et al.* (2023), os efeitos promovidos pelo sistema de refrigeração do dispositivo de solidificação, como observado na Figura 3.4, impôs ao processo maiores valores de velocidade da isoterma *liquidus* e taxas de resfriamento, V_L e T_R , em posições no lingote próximas à superfície de transferência de calor (interface metal/molde), e à medida que a solidificação vai evoluindo há a formação de uma camada sólida que cresce ao longo do comprimento do lingote horizontal, promovendo uma resistência térmica de transferência de calor por condução, conseqüentemente tempos mais longos de solidificação são alcançados no último termopar, bem como ambos V_L e T_R diminuem, como pode ser observado pelas curvas mostradas nas Figuras 4.1a e 4.1b, respectivamente.

Figura 4.1 – Análises térmicas resultados da solidificação horizontal: (a) perfis de temperatura, e (b) velocidade da isoterma *liquidus* (V_L) e taxa de resfriamento (T_R)

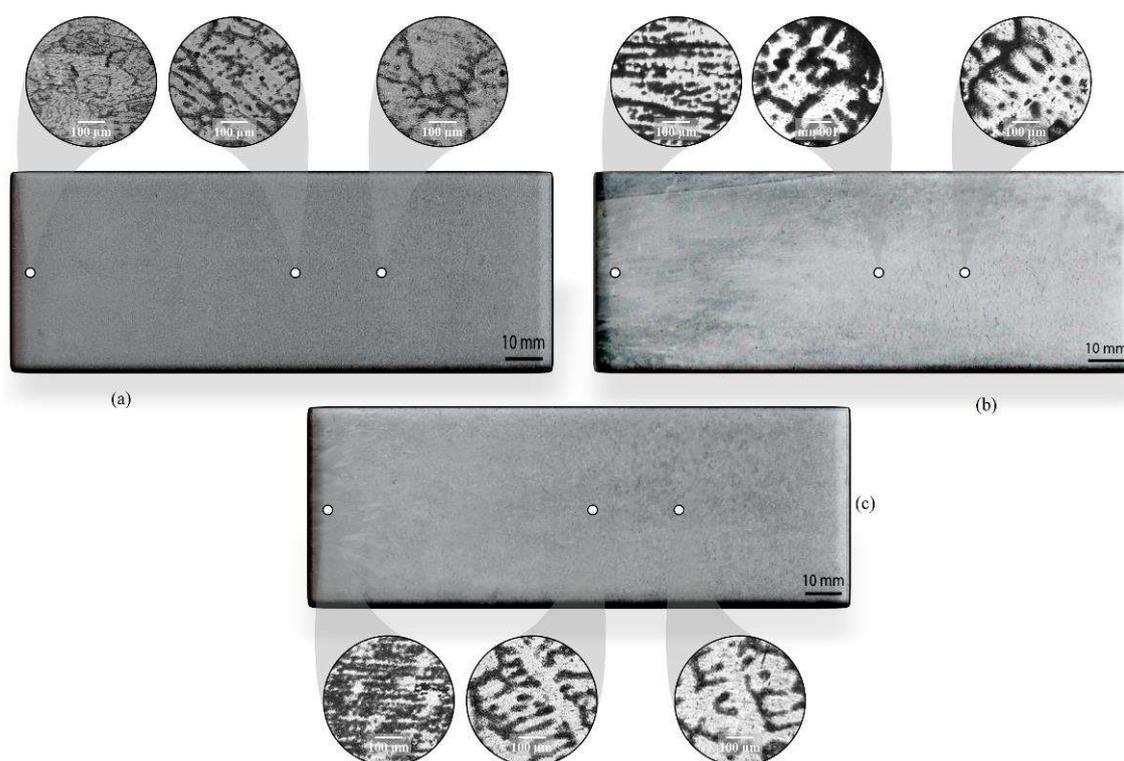


Fonte: Adaptado de Dillon *et al.*, 2022 e Mendes *et al.*, 2023.

Os efeitos do Nb sobre as estruturas típicas de solidificação foram avaliados, e os resultados mostrados nas Figuras 4.2 e 4.3. A Figura 4.2 mostra as macroestruturas e, sobre as

mesmas, microestruturas típicas de solidificação em três posições no lingote solidificado, a partir da superfície de transferência de calor (chapa molde refrigerada). Para a liga com 0,5%Nb, a macroestrutura verificada ao longo do comprimento do lingote foi composta por grão equiaxiais e refinados. Dillon *et al.* (2022), relataram que o percentual de Nb (0,5%) adicionado para produção da liga Al-3Cu-0,5Nb (%) foi completamente dissolvido na matriz de Al, formando uma rede de dendritas equiaxiais no lingote solidificado. Por outro lado, para as ligas com 3 e 5%Nb, crescimento de dendritas colunares e equiaxiais permitiu definir duas zonas macroestruturais (DILLON *et al.*, 2022), uma consistindo de grãos colunares, e o outra por grãos equiaxiais. Assim, para as referidas composições de Nb, observou-se a ocorrência de uma transição de grãos colunares a equiaxiais (TCE). O estudo da TCE não é objetivo deste trabalho, maiores detalhes podem ser consultados em nosso artigo publicado recentemente (MENDES *et al.*, 2023).

Figura 4.2 – Estruturas típicas de solidificação das Al-3%Cu-x%Nb em escalas macroestrutural e microestrutural: (a) x=0,5, (b) x=3 e (c) x=5.

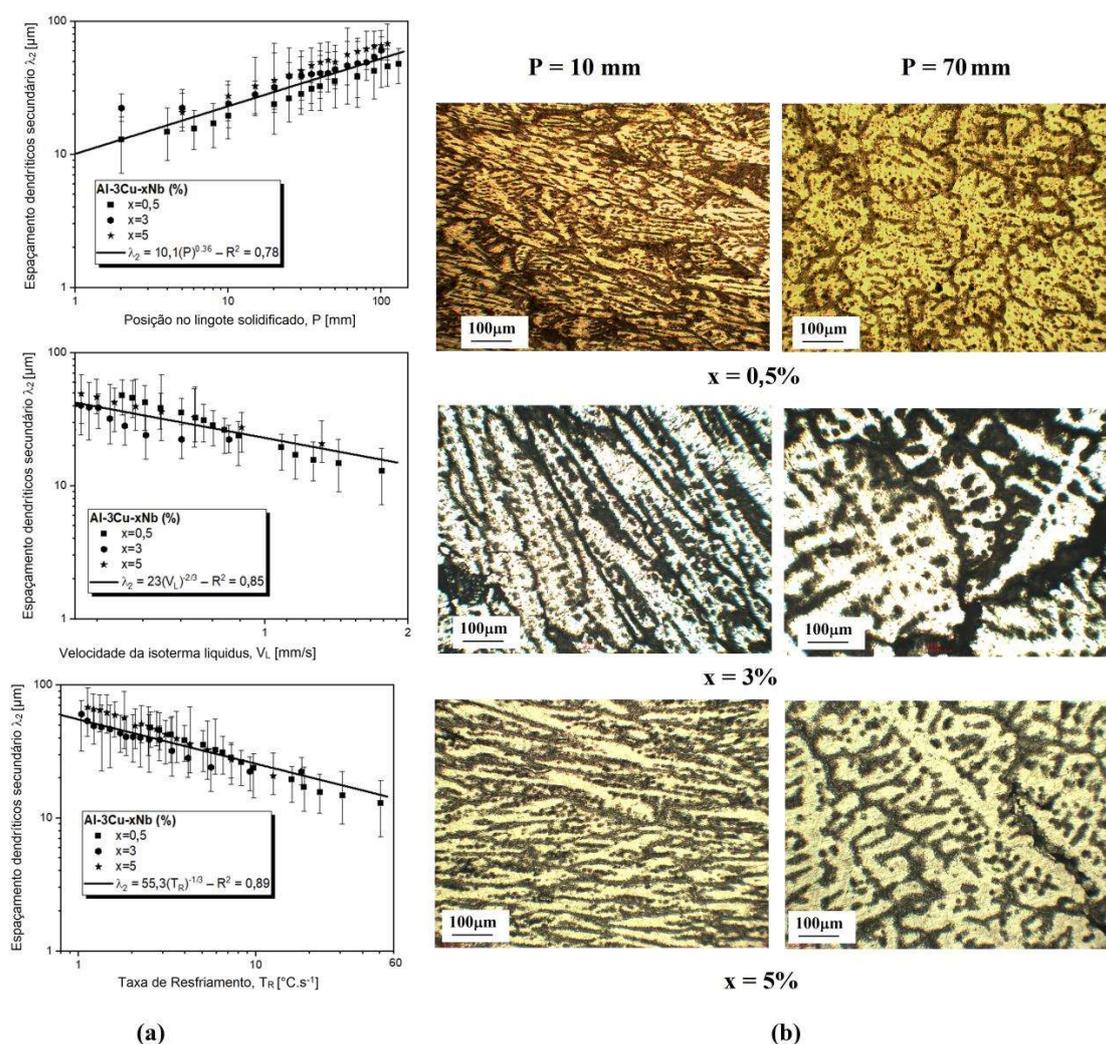


Fonte: Adaptado de Dillon *et al.*, 2022 e Mendes *et al.*, 2023.

Os efeitos dos parâmetros térmicos de solidificação na evolução microestrutural das ligas investigadas podem ser vistos na Figura 4.3. Como pode ser evidenciado, microestruturas dendríticas mais refinadas foram obtidas para posições mais próximas a chapa molde, onde os

valores de V_L e T_R são maiores. Expressões matemáticas do tipo potência foram propostas as quais caracterizaram a variação dos espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) como uma função desses parâmetros de solidificação, como mostrado na Figura 4.2a. Os valores médios experimentais assim como os mínimos e máximos obtidos para λ_2 , permitiram estabelecer uma única lei matemática experimental de crescimento para ambas as relações $V_L \times \lambda_2$ e $T_R \times \lambda_2$.

Figura 4.3 – (a) Variação dos espaçamentos dendríticos secundários como uma função da posição no lingote a partir da interface de transferência de calor, (velocidade da isoterma *liquidus*, e taxa de resfriamento, e (b) microestruturas típicas de solidificação.



Fonte: Adaptado de Dillon *et al.*, 2022.

Para facilitar as análises eletroquímicas seguintes, a Tabela 4.1 representa os resultados experimentais para as duas posições assumidas, cujas microestruturas dendríticas se encontram na Figura 4.3b. Verifica-se, portanto, que os valores de λ_2 assumidos foram 23,13 e 46,61 μm , respectivamente, constando desta maneira os efeitos de V_L e T_R no tamanho da escala

microestrutural, uma vem que para as posições investigadas menores e maiores valores de espaçamentos dendríticos foram alcançados.

Tabela 4.1– Consolidações dos resultados dos parâmetros térmicos e microestruturais a partir das Figuras 4.1 a 4.3, comparativo com a literatura.

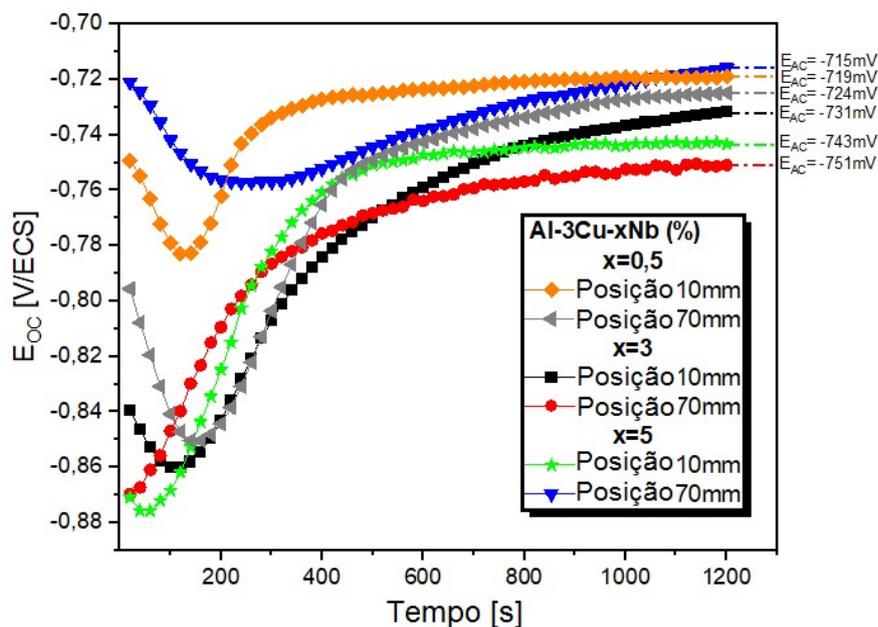
Liga (Al-3%Cu-x%Nb)	Posição (mm)	V_L (mm/s)	T_R (°C/s)	λ_2 (μm)
x=0,5	10	1,09	16,52	23,13
	70	0,61	4,23	46,61
x=3	10	0,56	6,42	23,13
	70	0,34	1,55	46,61
x=5	10	0,94	7,27	23,13
	70	0,31	1,59	46,61

Fonte: Próprio autor.

4.3 PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS

Os resultados das medições de potencial de circuito aberto (E_{AC}) para as três ligas investigadas estão mostrados na Figura 4.4. Nos instantes iniciais, as curvas E_{AC} para todas as ligas apresentaram características iguais com perfis distantes nas duas posições e descendentes nos primeiros 100 s, e que após este tempo cresceram e se estabilizaram a partir dos 600 s, chegando ao final do ensaio assumindo valores no tempo de 1200 s, conforme mostra a Figura 6b. Comportamentos de potencial de circuito aberto semelhantes são encontrados na literatura para ligas de alumínio submetidas ao mesmo eletrólito de trabalho (BARBOSA *et al.*, 2022; SILVA *et al.*, 2022; SOARES *et al.*, 2017; AROCKIASAMY *et al.*, 2010). Esse movimento em direção a regiões menos eletronegativas pode ser explicado pela redução da área ativa devido à formação de uma camada protetora de óxido na superfície do metal. O distanciamento inicial e a aproximação das curvas, assim como os valores de E_{AC} podem indicar que a composição e o comportamento dos filmes passivos durante a imersão em ácido são semelhantes. Como pode ser visto, as medidas finais de E_{AC} indicaram valores diferentes para ambas as posições, demonstrando que os parâmetros de solidificação, representados por V_L , T_R e λ_2 , bem como a composição de Nb, exerceram forte influência no comportamento eletroquímico. Observou-se que para teores de 0,5 e 3% em peso de Nb, menores valores de E_{AC} foram encontrados para uma posição igual a 10mm em relação a de 70mm, ou seja, correspondendo a maiores e menores valores de T_R e V_L , respectivamente, cujas posições os valores de λ_2 foram iguais a 23,4 e 46,61 μm , como visto na Tabela 4.1.

Figura 4.4 – Curvas de potencial de circuito aberto (E_{CA}) para as ligas investigadas, imersas em HCl 0,2 mol.L⁻¹ por 1200 s.

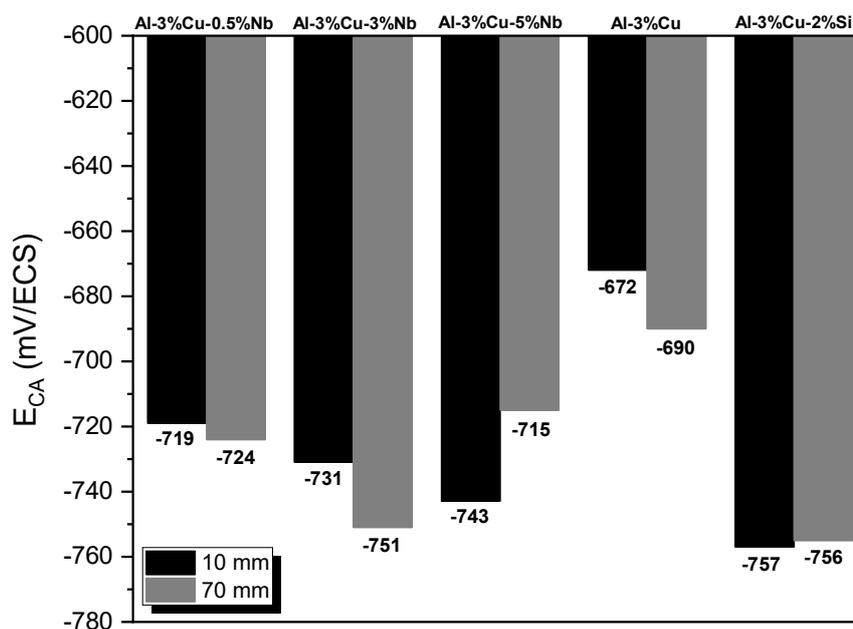


Fonte: Próprio autor.

Um estudo comparativo com a literatura foi conduzido, considerando as ligas Al-3Cu-2Si (%) (SILVA *et al.*, 2022) e Al-3Cu (%) (SOARES *et al.*, 2017) solidificadas nas mesmas condições de solidificação assumidas neste trabalho, e os resultados estão apresentados na Figura 4.5 e Tabela 4.2. As análises correspondentes, indicaram valores de E_{AC} mais eletronegativos para as ligas ternárias Al-3Cu-xNb (%) e Al-3Cu-2Si % (SILVA *et al.*, 2022) em relação aos valores encontrados para a binária Al-3%Cu (SOARES *et al.*, 2017). Isso pode ser atribuído à presença de fases intermetálicas nas regiões interdendríticas das ligas ternárias, tais como os compostos Al_2Cu , $AlCuFe$, $AlSiFe$, bem como a presença de cristais de Si na mistura eutética da liga Al-3Cu-2Si (%), com elevados potenciais de corrosão, as quais podem estar contribuindo na formação de uma pilha eletrolítica com a matriz rica em alumínio (microestrutura dendrítica), conforme relatado em (BIRBILIS, BUCHHEIT, 2005; SOARES *et al.*, 2017; BARROS *et al.*, 2019; BARROS *et al.*, 2020; BARBOSA *et al.*, 2022; SILVA *et al.*, 2022).

A Tabela 4.2 consolida os resultados de E_{CA} , comparando com os da literatura. Nota-se que o tempo de estabilização de E_{CA} para as ligas investigadas foi superior aos tempos correspondentes das ligas Al-3%Cu e Al-3%Cu-2%Si. Portanto, os elementos Nb e Si parecem influenciar no tempo de estabilização, principalmente o Nb.

Figura 4.5 – Potenciais de corrosão das posições 10 e 70 mm.



Fonte: Próprio autor.

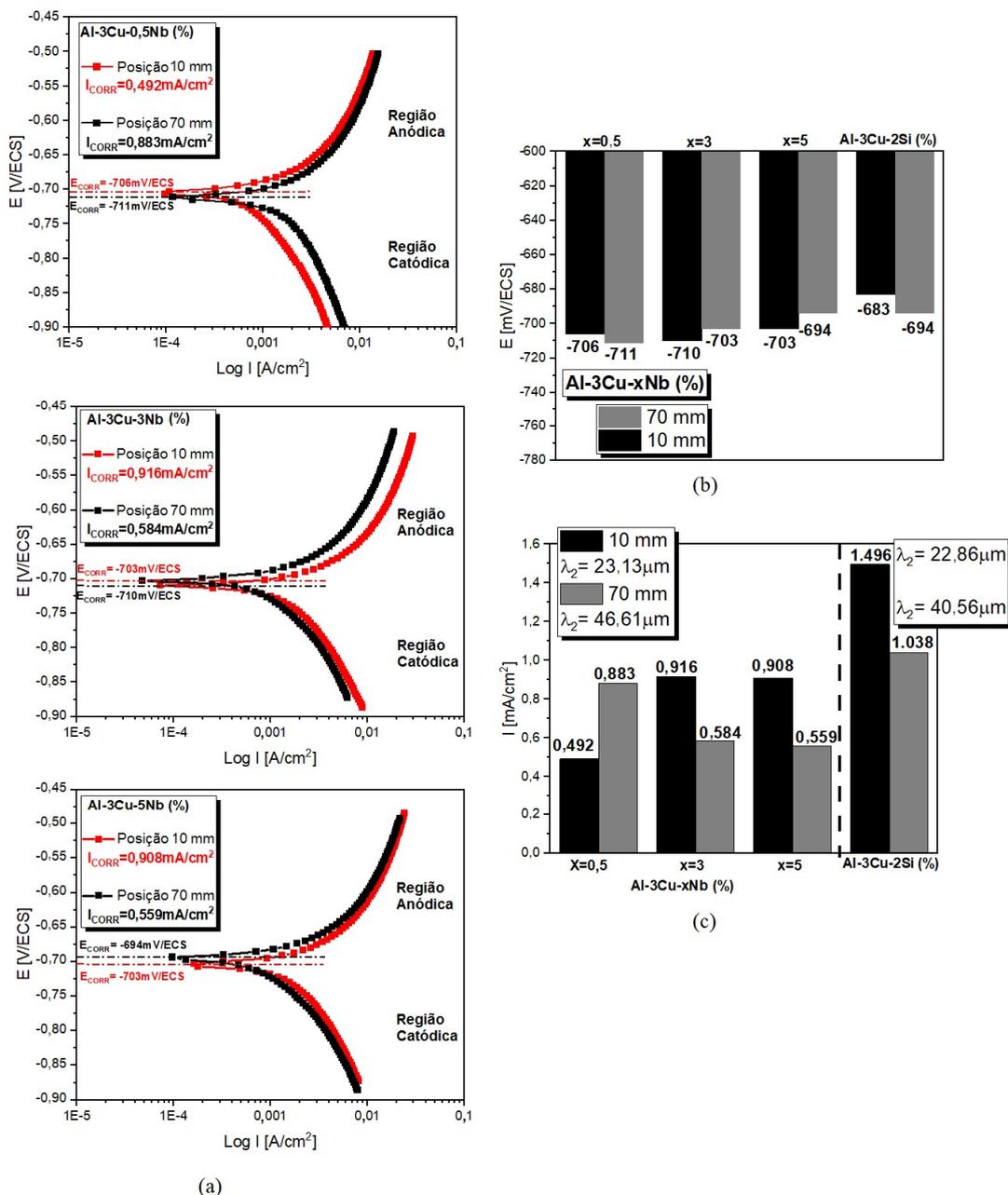
Tabela 4.2 – Potencial de corrosão em meio ácido de HCl 0,2 mol.L⁻¹ das ligas Al-3%Cu-x%Nb com a literatura.

Liga	Posição (mm)	Tempo de estabilização das curvas E_{CA} (s)	E_{CORR} (mV/ECS)
Al-3%Cu-0,5%Nb	10	1200	-719
	70		-724
Al-3%Cu-3%Nb	10	1200	-731
	70		-751
Al-3%Cu-5%Nb	10	1200	-743
	70		-715
Al-3%Cu (SOARES, 2016)	10	100	-672
	70	50	-690
Al-3%Cu-2%Si (SILVA, 2021)	10	600	-757
	70		-755

Fonte: Próprio autor.

A Figura 4.6 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmicas, pelas quais foram determinados os valores do potencial e taxa de corrosão (E_{CORR} e I_{CORR}), bem como mostra uma análise comparativa com valores reportados por Silva *et al.* (2021) para a liga Al-3%Cu-2%Si. Como reportado no Capítulo 3, o efeito do nióbio (Nb) nos valores I_{CORR} das ligas Al-3%Cu-x%Nb foram avaliados pelo método de extrapolação de Tafel.

Figura 4.6 – (a) Curvas de polarização obtidas em meio HCl 0,2 mol.L⁻¹ para a liga Al-3Cu-xNb (x=0,5, 3 e 5%), (b) e (c) resultados de E_{CORR} e I_{CORR} comparados com a literatura



Fonte: Próprio autor.

Em observação concomitante entre as Figuras 4.5 e 4.6, constata-se valores próximos de E_{CORR} e E_{CA} , o que fortalece a eficácia dos ensaios eletroquímicos realizados sob as condições assumidas. Em geral, os resultados de polarização mostrados na Figura 4.6 para todas as composições de Nb indicam que o comportamento das curvas anódicas e catódicas foi semelhante nas duas amostras investigadas. A Tabela 4.3 consolida os resultados obtidos E_{CORR} , I_{CORR} , e inclinações anódica (b_a) e catódica (b_c) a partir das extrapolações de Tafel, juntamente com os resultados da literatura. Os valores alcançados de b_a (47,7 a 54,5) e b_c (108,31 a 121,1)

para as ligas deste trabalho, indicam que os mesmos não provocaram alterações em frente ao mecanismo reacional do processo de corrosão. Importante destacar que esses valores se encontram entre aqueles propostos para a liga Al-3%Cu-2%Si (SILVA *et al.*, 2022).

Tabela 4.3 – Parâmetros eletroquímicos obtidos por extrapolação de Tafel para a liga Al-3%Cu-x%Nb imersa em HCl 0,2 mol.L⁻¹ a 25°C.

Liga	Posição da interface (mm)	E _{corr} (mV/ECS)	I _{corr} (mA/cm ²)	Inclinação de Tafel (mV)	
				b _a	b _c
Al-3%Cu-0,5%Nb	10	-706	0,492	54,45	121,12
	70	-711	0,883	72,32	108,31
Al-3%Cu-3%Nb	10	-710	0,916	47,7	115
	70	-703	0,584	56,4	104
Al-3%Cu-5%Nb	10	-703	0,908	56,48	106,58
	70	-694	0,559	42,5	113,34
Al-3%Cu (SOARES <i>et al.</i> , 2017)	10	-655,5	0,05698	-	-
	70	-692,8	0,14074	-	-
Al-3%Cu-2%Si (SILVA <i>et al.</i> , 2022)	10	-683	1,496	90,8	129,3
	70	-694	1,038	84,1	117,9

Fonte: Próprio autor.

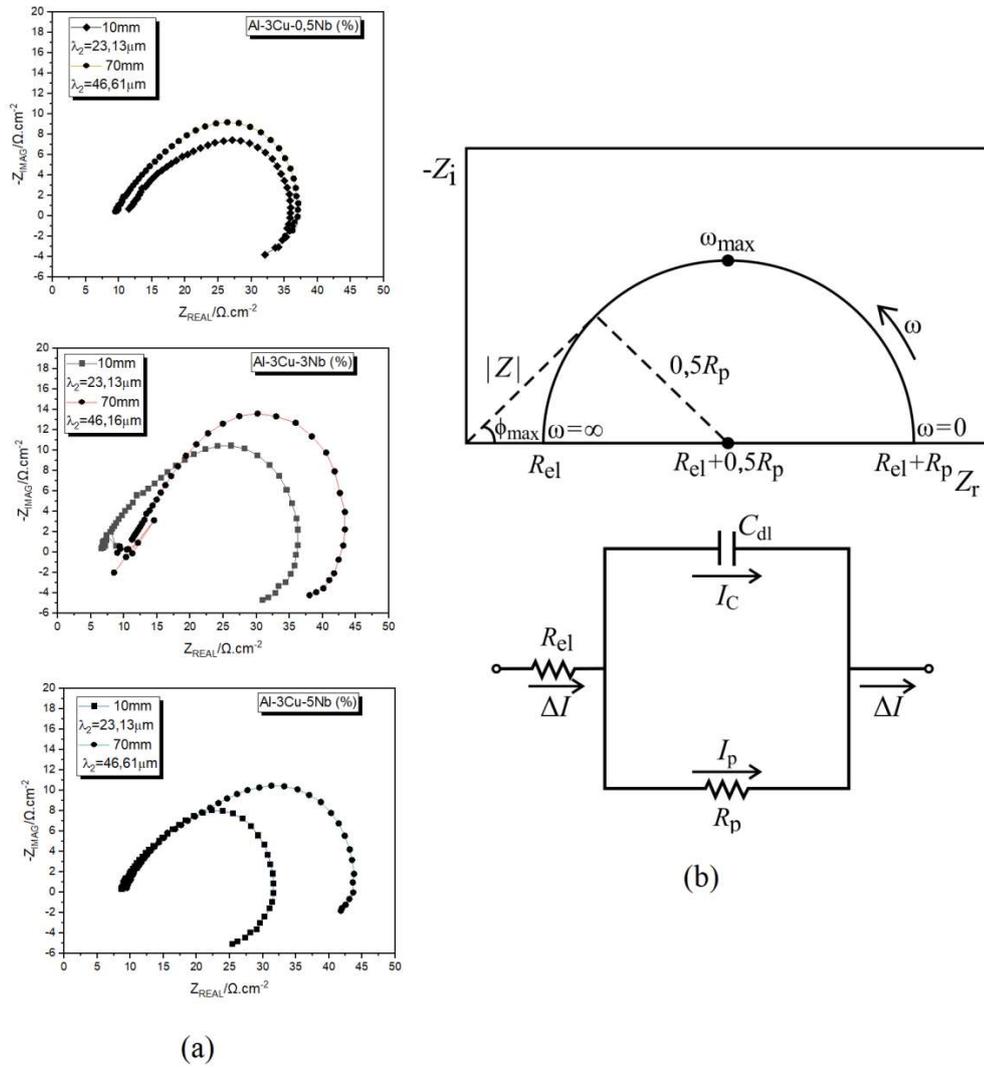
Verificou-se que os valores experimentais encontrados para E_{CORR} foram relativamente próximos para todas as ligas investigadas e correspondentes posições analisadas, permitindo deduzir que as mesmas podem assumir valores variando de -694 a -711 mV (Figura 4.6b), e que os parâmetros de solidificação (V_L, T_R e λ₂) assim como a composição do Nb pouco influenciaram, porém o suficiente para conduzir comportamentos diferentes na taxa de corrosão (I_{CORR}), como pode ser evidenciado na Figura 4.6c, ou seja, observou-se diferentes efeitos dos parâmetros térmicos de solidificação e microestruturais sobre o I_{CORR}, pois para o teor de 0,5%Nb, maiores V_L e T_R, e menores λ₂ resultaram em menores I_{CORR}, enquanto que para composições maiores de Nb (3 e 5%), microestruturas mais grossas (maiores λ₂) foram as que apresentaram as mais baixas taxas de corrosão. Há ainda controvérsia na literatura quanto aos efeitos do comprimento da escala microestrutural dendrítica sobre a taxa de corrosão. Como exemplos, estudos observaram que um espaçamento dendrítico mais fino leva a uma distribuição mais homogênea de Al₂Cu, contribuindo para o aumento da resistência à corrosão (OSÓRIO *et al.*, 2011). Por outro lado, para a liga Al-Si, tem sido atribuída a maior resistência à corrosão para λ₂ maiores. Os autores têm atribuído ao comportamento de crescimento dissimilar entre a matriz dendrítica e os cristais eutéticos de Si, o que causa tensões localizadas (OSÓRIO *et al.*, 2011).

O estudo comparativo com a liga Al-3Cu-2Si (%) solidificada nas mesmas condições deste trabalho (SILVA *et al.*, 2022), tem indicado que o Nb promove maior resistência à

corrosão que o Si nas ligas comparadas. Silva *et al.* (2022) apontaram a interferência do silício na composição da mistura eutética atuando com a fase intermetálica Al_2Cu no aumento da velocidade do processo corrosivo interdendrítico em meio ácido de HCl $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. Por outro lado, o aumento do teor de Nb, conseqüentemente, e o comprimento da escala da microestrutura desempenharam um papel fundamental na maior resistência à corrosão apresentada pelas ligas deste trabalho em comparação à liga $Al-3\%Cu-2\%Si$.

Neste trabalho também foi realizada um estudo por espectroscopia de impedância eletroquímica, com a opção de apresentar os resultados na forma gráfica de Nyquist, com valores reais de impedância na abscissa e valores imaginários na ordenada, conforme Figura 4.7. Os resultados de impedância usados para caracterizar a corrosão por HCl das ligas $Al-3Cu-xNb$ ($x=0,5, 3$ e 5%) nas posições do lingote a 10 e 70mm foram obtidos após 2 h de imersão no eletrólito de trabalho. Os diagramas de Nyquist são apresentados como semicírculos, indicando que o processo de corrosão é governado principalmente pela transferência de carga com apenas um loop capacitivo em altas frequências e o início de uma pequena indutância em baixas frequências. Características de impedância semelhantes às dos resultados alcançados neste trabalho também foram relatadas na literatura para ligas de alumínio em vários eletrólitos, como ácido sulfúrico, cloreto de sódio e soluções compostas (OSÓRIO *et al.*, 2011; CHAUBEY, SINGH, QURASHI, 2018; ZAVALA-GUTIERREZ *et al.*, 2018; HUA *et al.*, 2020). Assim, por meio da resistência à polarização (R_p) e resistência do eletrólito/solução (R_{el}), calcularam-se os dados reais das altas e baixas frequências de impedância, em que o eixo real é interceptado pelos espectros, considerando-se a diferença entre esses valores para se obter a resistência a polarização, esses dados estão também consolidados na Tabela 4.3. A Tabela 4.3 apresenta os valores de R_p e R_{el} em série com elementos de capacitância (C_{dl}), que foram simulados utilizando o modelo de circuito equivalente (CE), apresentado na Figura 4.7b. Aplica-se este modelo para espectros que apresentam características próximas ao de um semicírculo.

Figura 4.7 – Diagramas experimentais de Nyquist para as ligas pesquisadas em HCl 0,2 M em duas posições, 10 e 70 mm a partir da superfície de transferência de calor, e (b) diagrama de circuito equivalente.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 4.3 – Parâmetros eletroquímicos de impedância obtidos por simulação com circuito equivalente correspondente.

Liga	Posição da interface de refrigeração (mm)	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	C_{dl} ($\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2}$)
Al-3%Cu-0,5%Nb	10	11,51	24,39	$8,78 \times 10^{-4}$
	70	9,46	27,57	$6,28 \times 10^{-4}$
Al-3%Cu-3%Nb	10	6,72	29,45	$3,97 \times 10^{-4}$
	70	10,67	32,14	$4,74 \times 10^{-4}$
Al-3%Cu-5%Nb	10	8,64	23,02	$8,63 \times 10^{-4}$
	70	9,38	34,25	$4,44 \times 10^{-4}$
Al-3%Cu-2%Si	10	5,01	19,31	$2,02 \times 10^{-3}$
	70	5,01	7,87	$1,26 \times 10^{-3}$

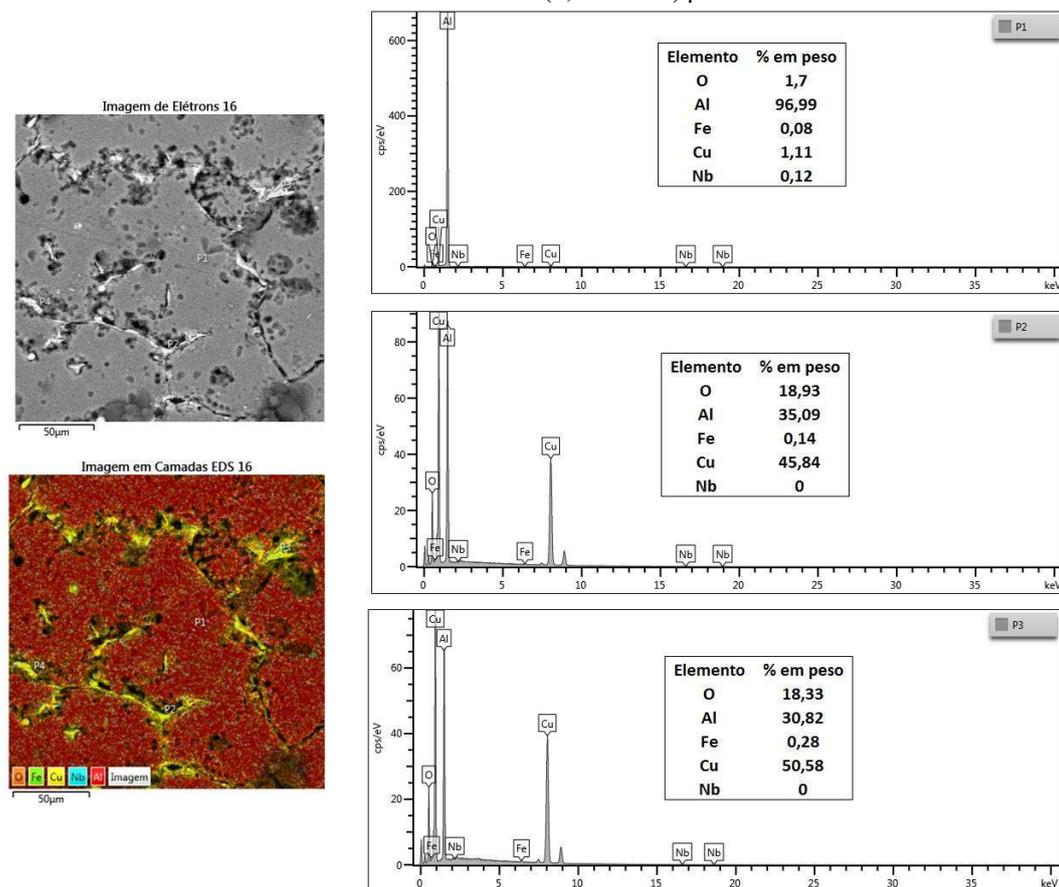
Fonte: Próprio autor.

Nas curvas apresentadas (Figura 4.7a), observou-se que os comportamentos resistivos destacados, para as duas posições em todas as ligas investigadas, revelaram características de impedância semelhantes com espectros em formato de semicírculo, indicando que o mecanismo de reação permanece inalterado. Apesar da semelhança de comportamento, os resultados indicaram para todas as composições de Nb estudadas que a amostra na posição 10mm (próxima à superfície de transferência de calor), onde foram encontrados maiores V_L e T_R , e menores λ_2 , apresentaram maiores diâmetros de impedância em todos os pontos de aquisição de dados durante o tempo do experimento, como mostrado na Figura 4.7a. Esses resultados demonstram claramente que o processo corrosivo na posição de 70mm (maiores λ_2), ou seja, para microestruturas mais grossas, foi inferior ao da posição de 10mm (menores λ_2) no eletrólito utilizado, isto é, espaçamentos dendríticos secundários maiores apresentaram maiores resistência à corrosão eletroquímica, pois o comportamento apresentado na posição 70 mm aponta maiores diâmetros de impedância nos pontos de obtenção de valores ao longo do trabalho experimental. Maiores valores de resistência à polarização também foram encontrados para microestruturas mais grosseiras em ligas Al-3Cu-xMg (x=0 e 0,5%) (BARROS *et al.*, 2019) após testes de corrosão em solução de NaCl 0,5 M, porém para a Al-3%Cu-2%Si (SILVA *et al.*, 2022), nas mesmas condições deste trabalho, a microestrutura mais refinada foi a que apresentou maior resistência à polarização.

As Figuras 4.8 a 4.10 mostram micrografias SEM típicas com microanálise pontual por EDS para uma das amostras investigadas (70 mm da superfície de transferência de calor) das ligas Al-3Cu-xNb (x=0,5, 3 e 5%) antes e depois dos testes de corrosão por 24h em solução 0,2M de HCl. Em geral, pode-se observar corrosão predominantemente localizada nas zonas interdendríticas, caracterizada por maior concentração de oxigênio que envolve as partículas

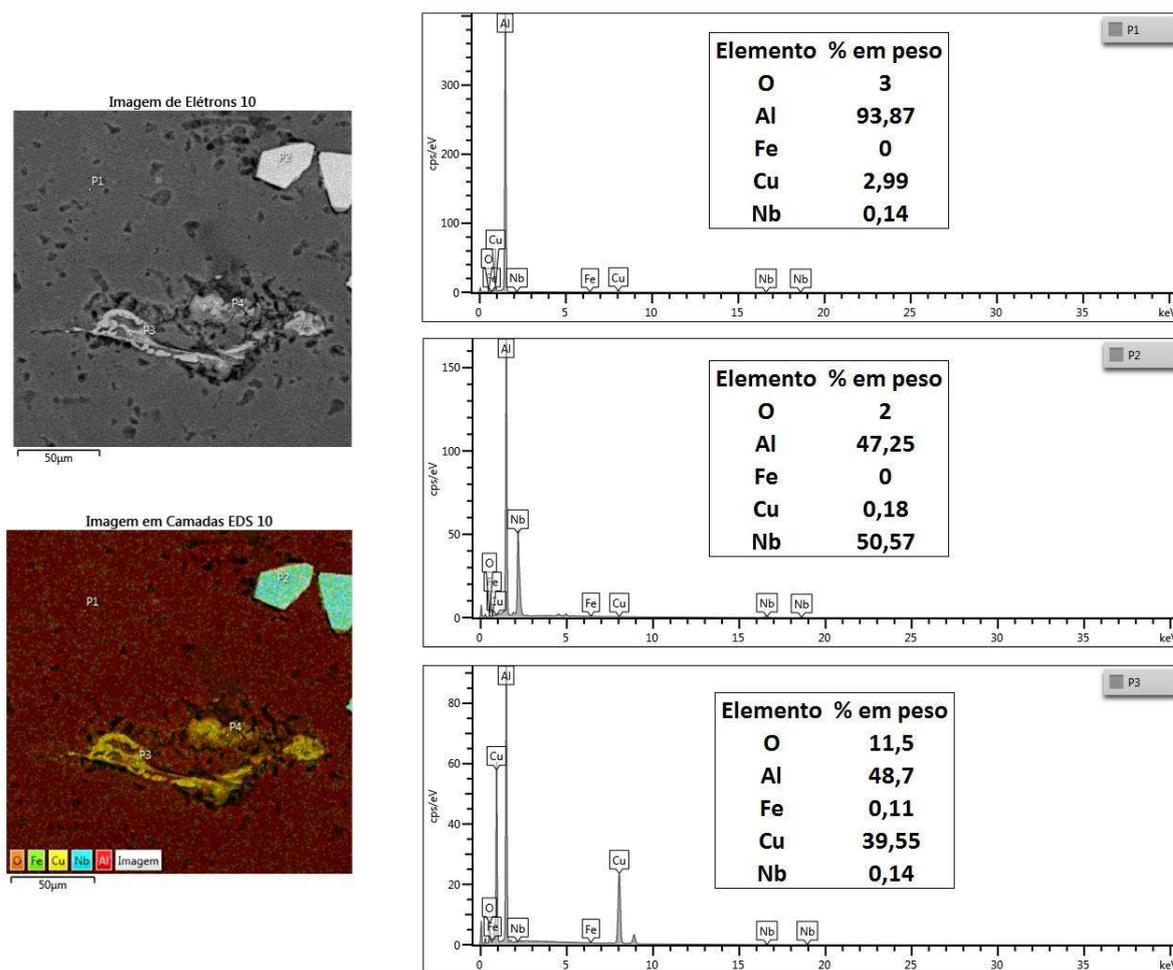
intermetálicas Al_2Cu , evidenciado também pelos resultados das microanálises dos elementos representados pelos pontos 2 e 3 na Figura 4.8, e pontos 3 nas Figuras 4.9 e 4.10.

Figura 4.8 – Micrografias SEM/EDS para Al-3Cu-0,5Nb (%) na posição 70 mm no lingote solidificado, após imersão em HCl (0,2 mol.L⁻¹) por 24 h.



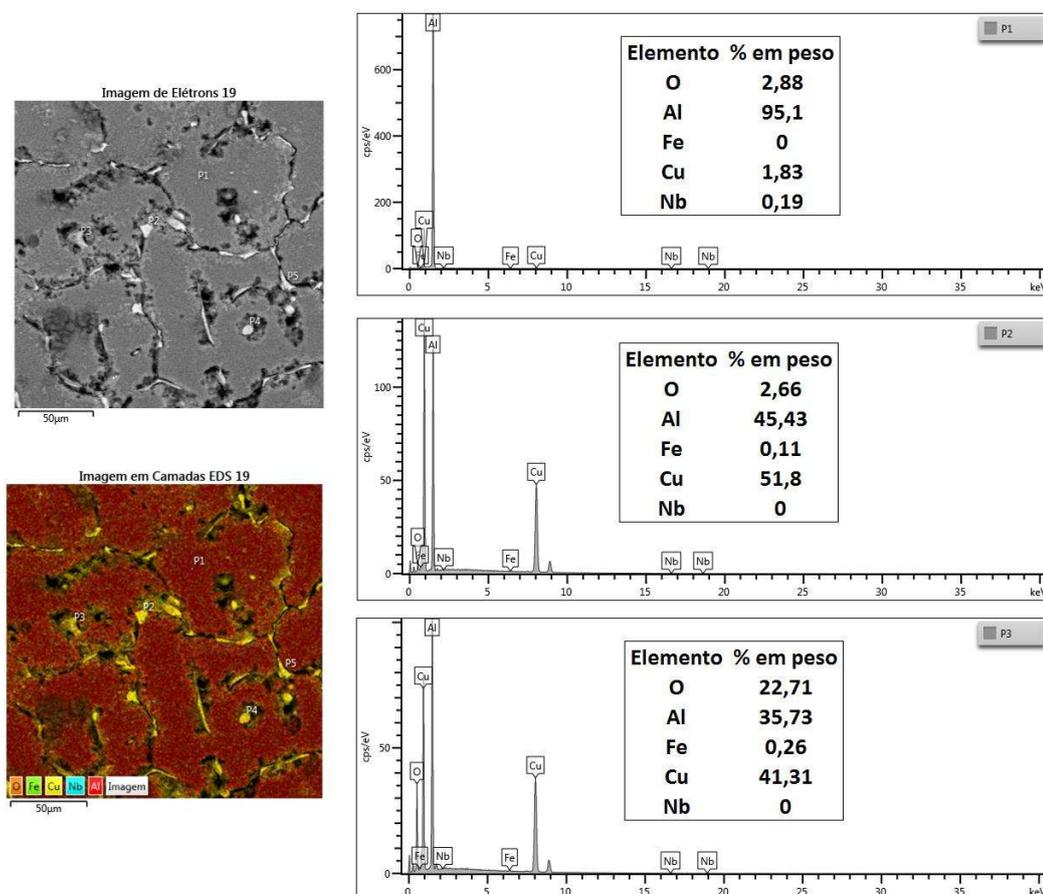
Fonte: Próprio autor

Figura 4.9 – Micrografias SEM/EDS para Al-3Cu-3Nb (%) na posição 70 mm no lingote solidificado, após imersão em HCl (0,2 mol.L⁻¹) por 24 h.



Fonte: Próprio autor

Figura 4.10 – Micrografias SEM/EDS para Al-3Cu-5Nb (%) na posição 70 mm no lingote solidificado, após imersão em HCl (0,2 mol.L⁻¹) por 24 h.



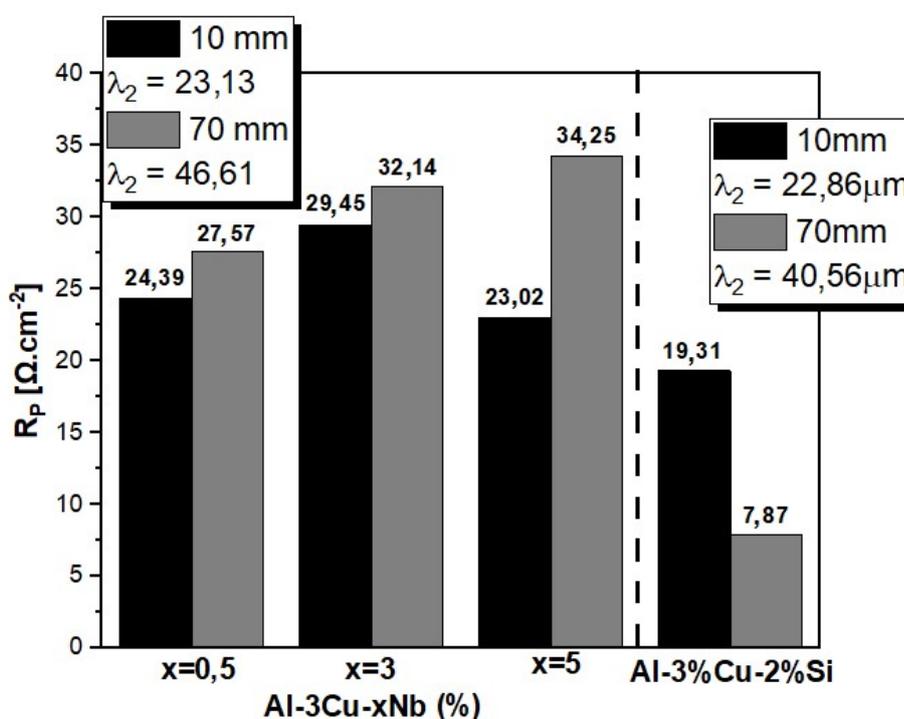
Fonte: Próprio autor.

Os caminhos de solidificação experimentais, bem como os simulados por meio da ferramenta termodinâmica das ligas Al-3Cu-xNb investigadas no presente trabalho foram apresentados por Dillon *et al.* (2022) e Mendes *et al.* (2023), os quais demonstraram que durante o resfriamento uma reação peritética representado por $Al_3Nb + Liq \rightarrow Al_\alpha$ foi observada para teores de 3 e 5% Nb. A fase intermetálica Al_3Nb primária tem sua presença confirmada na microestrutura circundada pela fase rica em Al (Al_α), como pode ser observado na microanálise de elementos realizada no ponto 2 da Figura 4.9. A presença desse intermetálico parece atuar como uma fase protetora da matriz dendrítica Al_α contra à corrosão eletroquímica, causada pelos efeitos da pilha galvânica que ocorre entre Al_α e Al_2Cu contida na mistura eutética interdendrítica.

Em uma análise comparativa com a liga Al-3%Cu-2%Si (SILVA *et al.*, 2021), mostrada na Figura 4.11, concomitante com as microestruturas SEM/EDS (Figuras 4.9 a 4.10), a presença

de Nb dissolvido na matriz, constituindo uma solução sólida Al_α na liga Al-3Cu-0,5Nb (%), bem como formando o intermetálico Al_3Nb nas ligas Al-3Cu-xNb (x=3 e 5%), parece atuar como uma fase protetora da matriz dendrítica contra a corrosão eletroquímica causada pelos efeitos da pilha galvânica que ocorre entre as fases Al_α - Al_2Cu e Al_α -(Al_2Cu +Si) contidas nas misturas eutéticas interdendríticas em ligas Al-Cu e Al-Cu-Si, respectivamente. Fases intermetálicas dentro das regiões interdendríticas em ligas de Al podem desempenhar funções como cátodo durante o processo de corrosão, pois são mais nobres que a matriz rica em Al (BIRBILIS, BUCHHEIT, 2005; SOARES *et al.*, 2017; BARROS *et al.*, 2019; BARROS *et al.*, 2020; BARBOSA *et al.*, 2022; SILVA *et al.*, 2022), uma vez que neste trabalho, a matriz de alumínio (Al_α) circundada pelas fases eutéticas foi dissolvida em forma de íons, ou seja, sofreu corrosão em maiores proporções quando comparada à região interdendrítica, conforme mostrado nas Figuras 4.8 a 4.10. No entanto, quando comparadas com as ligas Al-Cu-Si, o Nb parece retardar este processo corrosivo, como constado pelos maiores valores de R_p mostrados na Figura 4.11 para as ligas Al-3Cu-xNb.

Figura 4.11 – Resistência à polarização (R_p) em função do tempo para as ligas Al-3Cu-xNb (x=0,5, 3 e 5%) em duas posições, 10 e 70mm.

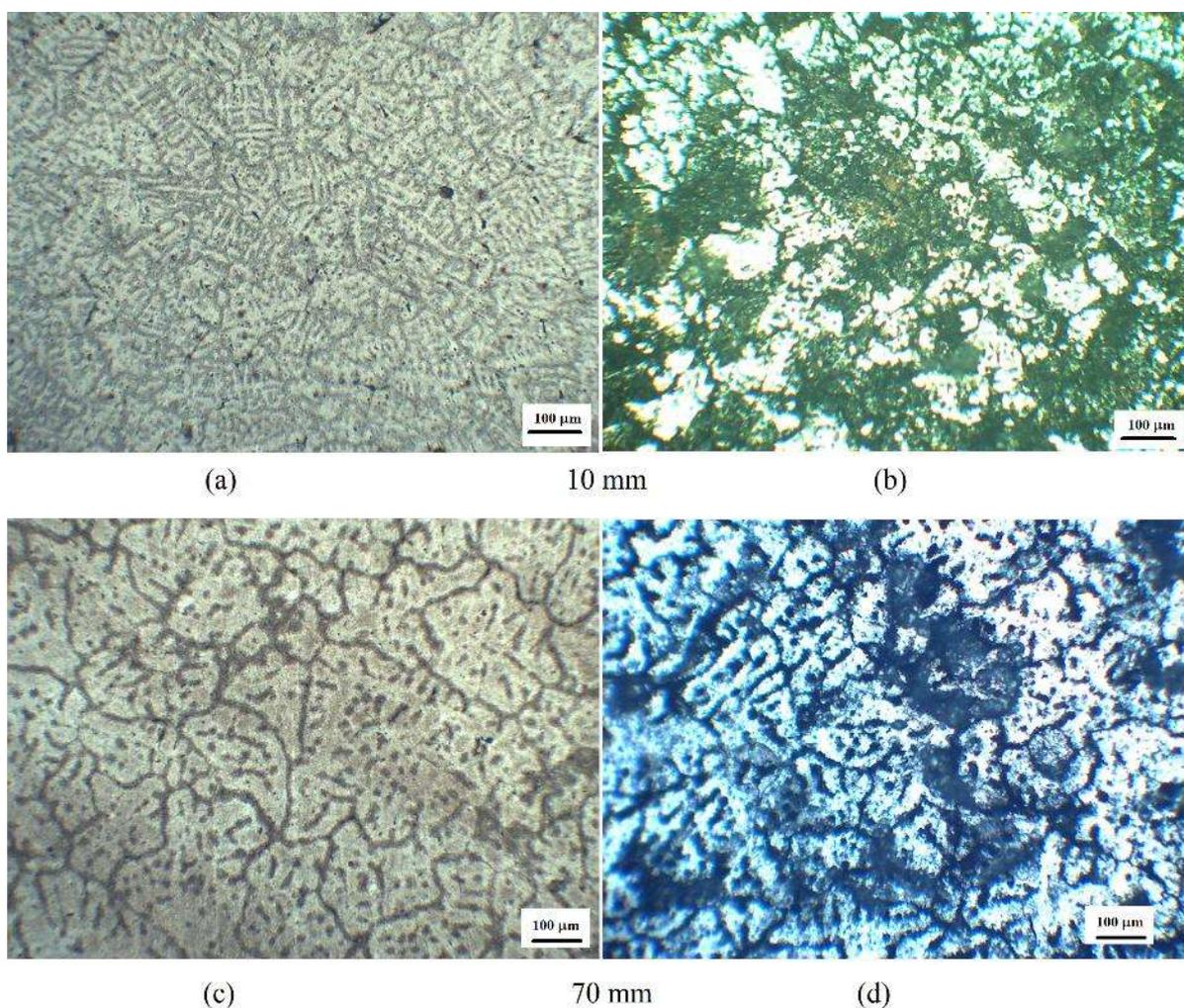


Fonte: Próprio autor

As Figuras 4.12 a 4.14 mostram micrografias ópticas típicas das duas amostras estudadas de todas as ligas, solidificadas e após imersão por 24 horas em solução de HCl 0,2

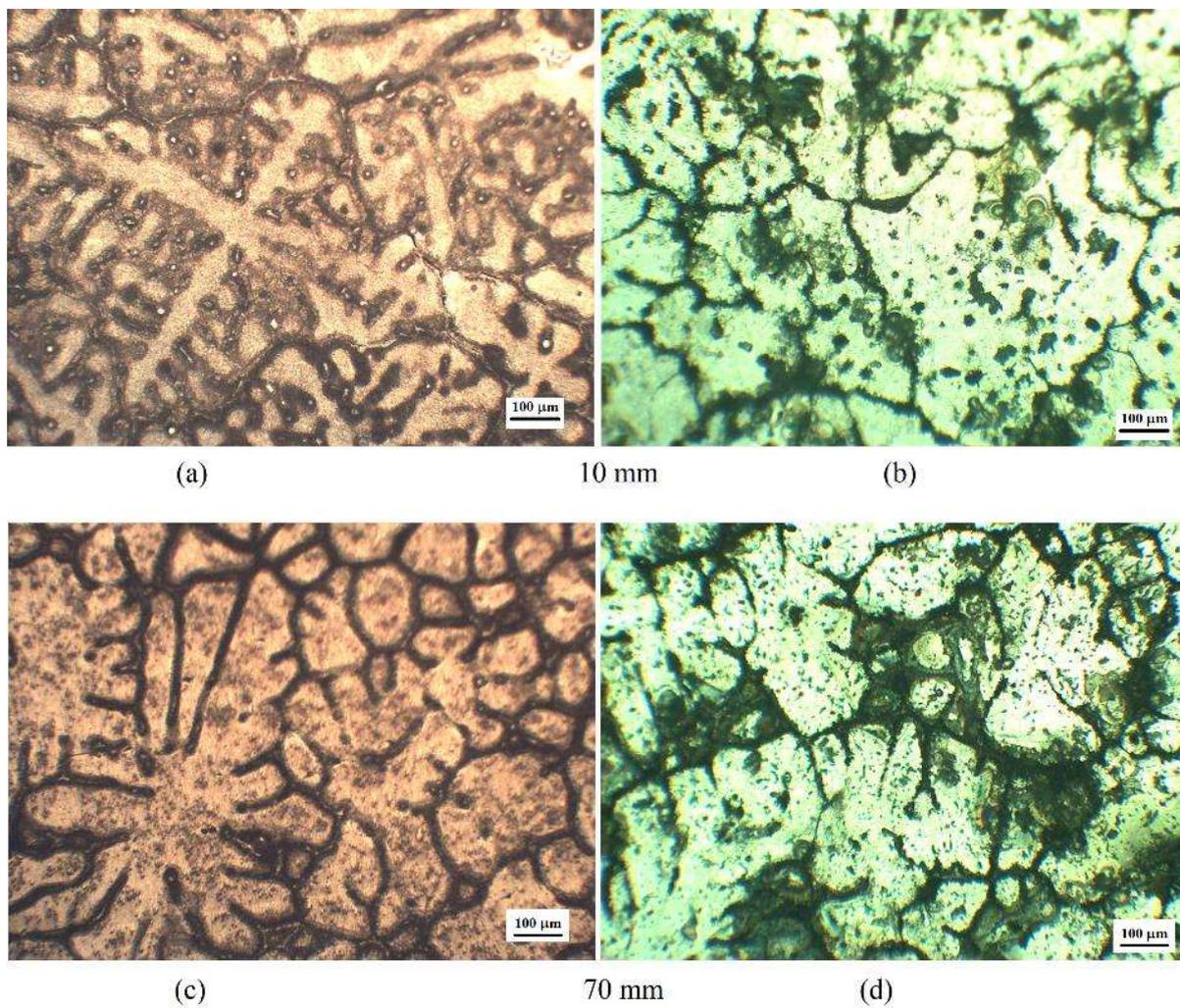
M. Como pode ser observado, corrosão localizada nas regiões interdendríticas e na matriz rica em Al (α), conforme também observado em (BARROS *et al.*, 2019; 2020; BARBOSA *et al.*, 2022; SILVA *et al.*, 2022; SOARES *et al.*, 2017). Isso tem sido mais intensamente evidenciado para ligas com baixo teor de Nb, principalmente na liga Al-3Cu-0,5Nb (%), conforme Figura 4.12. Isso tem reforçado que o Nb atua como elemento protetor contra ações corrosivas no Matriz rica em Al.

Figura 4.12 – Microestruturas de amostras da liga Al-3Cu-0,5Nb (% em peso) nas duas posições investigadas: (a) e (c) amostras solidificadas, e (b) e (d) após tempo de imersão por 24 horas em solução de HCl 0,2 M.



Fonte: Próprio autor

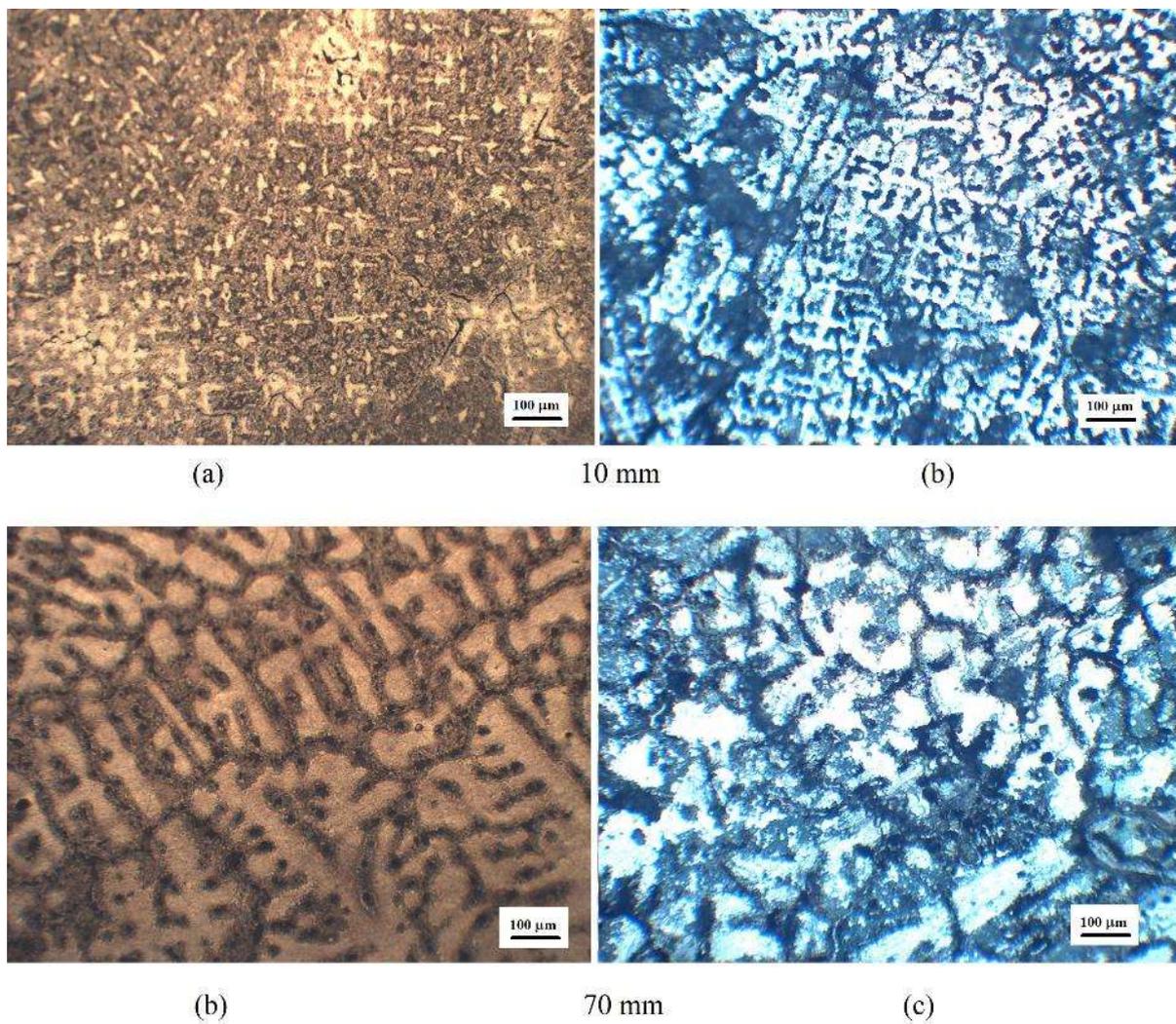
Figura 4.13 – Microestruturas de amostras da liga Al-3Cu-3Nb (% em peso) nas duas posições investigadas: (a) e (c) amostras solidificadas, e (b) e (d) após tempo de imersão por 24 horas em solução de HCl 0,2 M.



Fonte: Próprio autor

Figura 4.14 – Microestruturas de amostras da liga Al-3Cu-3Nb (% em peso) nas duas posições investigadas: (a) e (c) amostras solidificadas, e (b) e (d) após tempo de imersão por 24 horas em solução de HCl 0,2 M.

Fonte: Próprio autor



CONCLUSÕES

As seguintes conclusões foram derivadas da presente investigação:

1. Os valores de E_{CA} encontrados para as ligas investigadas indicaram que a composição e o comportamento dos filmes passivos durante a imersão em 0,2M de HCl foram semelhantes. Observou-se que V_L , T_R e λ_2 , assim como a composição de Nb, exerceram forte influência no comportamento eletroquímico das curvas de E_{CA} .
2. Os resultados dos testes de polarização potenciodinâmica para todas as composições de Nb mostraram que o comportamento das curvas anódicas e catódicas foi semelhante em ambas as posições estudadas.
3. Dadas as condições de solidificação assumidas para as ligas investigadas, verificou-se que os valores experimentais encontrados para E_{CORR} foram relativamente próximos, permitindo assumir valores que variam de -694 a -706mV, e que os parâmetros de solidificação (V_L , T_R e λ_2) bem como a composição do Nb exerceram pouca influência, mas o suficiente para levar a diferentes desempenhos na taxa de corrosão (I_{CORR}).
4. Observou-se diferentes efeitos dos parâmetros térmicos de solidificação, bem como do comprimento da escala microestrutural sobre I_{CORR} , ou seja, maiores valores V_L e T_R , e menores λ_2 para o teor de 0,5%Nb resultou em menor I_{CORR} , enquanto o comportamento oposto foi observado para maiores teores de Nb (3 e 5%) assumidos nas ligas investigadas.
5. A análise por espectroscopia de impedância eletroquímica no gráfico de Nyquist representado por semicírculos mostrou que o processo de corrosão é governado principalmente pela transferência de carga com apenas um loop capacitivo em altas frequências e o início de uma pequena indutância em baixas frequências, e revelou características de impedância semelhantes para as ligas investigadas neste trabalho, apresentando espectros em formato de semicírculo, indicando que o mecanismo da reação permanece inalterado.
6. Observou-se também que os parâmetros de solidificação, nas condições assumidas, impuseram um papel fundamental no comportamento da resistência eletroquímica de polarização (R_P), uma vez que os resultados de R_P alcançados nos ensaios eletroquímicos nas amostras estudadas indicaram ocorrer um processo corrosivo mais acentuado para valores mais altos de V_L , T_R e menores λ_2 .

7. Por fim, o Nb dissolvido na matriz formando uma solução sólida Al_α , bem como formando o intermetálicos Al_3Nb , parece atuar como uma fase protetora dos efeitos deletérios da corrosão sobre a rede dendrítica, causados pelo comportamento catódico do Al_2Cu contido na região interdendrítica. Assim, os maiores valores de R_p alcançados nas ligas deste trabalho quando comparados com os da literatura para a liga Al-3%Cu-2%Si, parecem indicar que o Nb atua para retardar o processo corrosivo na matriz.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando os experimentos de solidificação horizontal das ligas Al-3Cu-xNb ($x=5, 3$ e $0,5\%$), bem como os resultados alcançados, as análises realizadas e as conclusões estabelecidas nas condições assumidas, no sentido de aprofundar-se a pesquisa investigativa iniciada por Thiago Maués Oliveira Dillon (DILLON, 2021), Gabriel Mendes Hirayama Machado (MACHADO *et al.*, 2023) e Hugo André Magalhães de Azevedo (AVEZEDO, 2022), todos orientados pelo Prof. Dr. Otávio Fernandes Lima da Rocha, por sua vez pela presente dissertação de mestrado, são sugeridos os seguintes trabalhos futuros:

- (1) Elaborar estudos que permitam avaliar o comportamento eletroquímico em amostras das ligas Al-3Cu-xNb ($x=0,5, 3$ e 5%) tratadas termicamente por T6.

- (2) Avaliar os efeitos da transição colunar/equiaxial no comportamento eletroquímico para as ligas investigadas, em amostras solidificadas e tratadas termicamente por T6.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

_____. **ASTM G102-89**: Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements. Philadelphia, 2010.

_____. **ASTM G3-89**: Standard practice for conventions applicable to electrochemical measurements in corrosion testing. Philadelphia, 2010.

ABAL- **Associação Brasileira de Alumínio. Guia Técnico de Alumínio**: geração e tratamento de escória. São Paulo, 2007.

ABREU, C. M.; CRISTÓBAL, M. J.; FIGUEROA, R.; NÓVOA, GX. R.; PENA, G. **Evolution of corrosion behavior for AA7075 aluminum alloy implanted with nitrogen**. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, v. 442, p. 1-12, 2019.

ACER, E.; ÇADIRLI, E.; EROL, H.; GÜNDÜZ, M. **Effect of growth rate on the microstructure and microhardness in a directionally solidified Al-Zn-Mg alloy**. Metallurgical and Materials Transactions A, v. 47, p. 3040-3051, 2016.

AL-OTAIBI, M. S.; AL-MAYOUF, A. M.; KHAN, M.; MOUSA, A. A.; AL-MARZOA, S. A.; ALKHATHLAN, H. Z. **Corrosion inhibitory action of some plant extracts on the corrosion of mild steel in acidic media**. Arabian Journal of Chemistry, v. 7, n. 3, p. 340-346, 2014.

ALVES, A. R.; COUTINHO, A. R. **The evolution of the niobium production in Brazil**. Materials Research, v. 18, n. 1, p. 106-112, 2015.

ANDRE, P. **Avaliação da resistência à corrosão em função da microestrutura bruta de fusão de liga diluída de alumínio-nióbio**. Dissertação de mestrado em Integridade de Materiais na Engenharia, UNB, Brasília, 2018.

ANM – Agência Nacional de Mineração. **Sumário Mineral**, v. 37, p. 135-137, Brasília, 2017. Disponível em: <https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumariomineral_2017>.

ARES A. E.; GASSA, L. M.; GUEIJMAN, S. F.; SCHVEZOV, C. E. **Correlation between thermal parameters, structures, dendritic spacing and corrosion behavior of Zn–Al alloys with columnar to equiaxed transition**. Journal of Crystal Growth, v. 310, p. 1355-1361, 2008.

ARES A. E.; GASSA, L. M.; SCHVEZOV, C. E.; ROSENBERGER, M. R. **Corrosion and wear resistance of hypoeutectic Zn-Al alloys as a function of structural features**. Materials Chemistry and Physics, v. 136, p. 394-414, 2012.

ARES A. E.; ROMÁN, A. S., MÉNDEZ, C. **Corrosion resistance of Al-Cu alloys in function of the microstructure**. Materials Science Forum, v. 783-786, p. 100-107, 2014.

AROCKIASAMY A.; ELIEZER D.; WANG P. T. HORSTEMEYER, M.; KING, R. **Effect of cathodic charging on Al-32Si-2Cu alloy in acidic solution**. Materials Research, v. 13 p. 361-367, 2010.

ARTHANARI, S.; JANG, J. C.; SHIN, K. S. **Corrosion studies of high pressure die-cast Al-SiNi and Al-Si-Ni-Cu alloys**. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 749, p. 146-154, 2018.

ASM HANDBOOK, **Casting**, v.15, 9ª Edição, p. 1659, 1998.

ATHANASIOU, M.; NIAKOLAS, D. K.; BEBELIS, S.; NEOPHYTIDES, S. G. **Steam effect on Gerischer impedance response of a Ni/GDC|YSZ|LSM fuel cell / anode**. *Journal of Power Sources*, v. 448, 2020.

AZEVEDO, H. A. M. **Efeito dos parâmetros de solidificação e do tratamento térmico T6 na microestrutura, microdureza, desgaste e condutividade elétrica da liga Al-3%Cu-5%Nb**. Qualificação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2022.

AZEVEDO, H. M.; MACHADO, G. H.; BARBOSA, C. R.; ROCHA, F. S.; COSTA, R. B.; COSTA, T. A.; ROCHA, O. L. **Microstructural development of an AlNiBi Alloy and influence of the transient horizontal solidification parameters on microhardness**. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 0, p. 1-13, 2018.

BARBOSA C. R.; SILVA T. C.; AZEVEDO H. M.; FILHO, J. C. A. C.; MOREIRA, A.; ROCHA, O. F. L. **Correlation between Unsteady-State solidification and electrochemical corrosion parameters of an AlSiMg alloy**. *International Journal of Metalcasting*, v. 16, p. 191-203, 2022.

BARBOSA, C. R. **Inter-relação entre solidificação, tratamento térmico, corrosão eletroquímica, microestrutura e propriedades mecânicas de uma liga automobilística AlSiMg**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Instituto Federal do Pará, Belém, 2020.

BARBOSA, C. R.; LIMA, O. M.; MACHADO, G. M. H.; AZEVEDO, H. A. M.; ROCHA, F. S.; BARROS, A. S.; ROCHA, O. F. L. **Relationship between aluminum- rich/intermetallic phases and microhardness of a horizontally solidified AlSiMgFe alloy**. *Materials Research*, v. 22, n. 1, p. 1-12, 2019.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: fundamentals and applications**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001. 883 p.

BARROS A.; CRUZ C.; SILVA A. P.; CHEUNG, N.; GARCIA, A.; ROCHA, O. F. L.; MOREIRA, A. **Length scale of solidification microstructure tailoring corrosion resistance and microhardness in T6 heat treatment of an Al-Cu-Mg alloy**. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, v. 55, p. 471-479, 2020.

BARROS, A. S. **Solidificação horizontal das ligas Al-3%Cu e Al-3%Cu-0,5%Mg: estrutura dendrítica, microdureza, resistência à corrosão e aplicação do tratamento térmico T6 na liga ternária**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2018.

BARROS, A.; CRUZ, C.; SILVA, A. P.; CHEUNG, N.; GARCIA, A.; ROCHA, O.; MOREIRA, A. **Horizontally solidified Al-3 wt%Cu-(0.5 wt%Mg) alloys: tailoring thermal parameters, microstructure, microhardness, and corrosion behavior**. *Acta Metallurgica Sinica*, v. 32, p. 695-709, 2019.

BARROS, A.; MAGNO, I. SOUZA, F.; MOTA, C.; MOREIRA, A.; SILVA, M.; ROCHA, O. **Measurements of microhardness during transient horizontal directional solidification of Al-Rich Al-Cu alloys: effect of thermal parameters, primary dendrite arm spacing and Al₂Cu intermetallic phase.** *Metals and Materials International*, v. 21, p. 429-439, 2015.

BERTELLI, F.; CHEUNG, N.; FERREIRA, I. L.; GARCIA, A. **Evaluation of thermophysical properties of Al-Sn-Si alloys based on computational thermodynamics and validation by numerical and experimental simulation of solidification.** *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 98, p. 9-20, 2016.

BIRBILIS N.; BUCHHEIT R. G. **Electrochemical characteristics of intermetallic phases in aluminum alloys.** *Journal of the Electrochemical Society*. v. 152, n. 4, p. B140-B151, 2005.

BOTELHO, T. M.; AZEVEDO, H. M.; MACHADO, G. H.; BARBOSA, C. R.; ROCHA, F. S.; COSTA, T. A.; ROCHA, O. L. **Effect of solidification process parameters on dry sliding wear behavior of AlNiBi alloy.** *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 30, n. 3, p. 582-594, 2020.

BOUCHARD, D.; KIRKALDY, J. S. **Predition of dendrite arm spacings in unsteady-and steady-state heat flow of unidirectionally solidified binary alloys.** *Metallurgical and Materials Transactions B*. v. 28, p. 651-663, 1997.

BRITO, C. C. **Solidificação transitória de ligas monofásica e hipoperitética do sistema Zn-Cu.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual de Campinas, 2012.

BRITO, C.; VIDA, T.; FREITAS, E.; CHEUNG, N.; SPINELLI, J. E.; GARCIA, A. **Cellular/dendritic arrays and intermetallic phases affecting corrosion and mechanical resistances of an Al-Mg-Si alloy.** *Journal of Alloys and Compounds*, v. 673, p. 220-230, 2016.

BROWN, T. L.; LEMAY, H. E. JR.; BURSTEN, B. E. **Química, a Ciência Central**, 9ª Edição, Pearson - Prentice Hall, São Paulo, 2005.

BRUZIQUESI, C. G. O.; BALENA, J. G.; PEREIRA, M. C.; SILVA, A. C.; OLIVEIRA L. C. A.; **Nióbio: um elemento químico estratégico para o Brasil.** *Química Nova*, v. 42, n. 10, 2019.

ÇADIRLI, E. **Effect of solidification parameters on mechanical properties of directionally solidified Al-Rich Al-Cu alloys.** *Metals and Materials International*. v.19, p. 411-422, 2013.

CANHAM, G. R.; ZHENG, Z. **Naming elements after scientists: An account of a controversy.** *Foundations of Chemistry*, v. 10, n. 1, p. 13-18, 2008.

CARVALHO, D. B.; GUIMARÃES, E. C.; MOREIRA, A. L.; MOUTINHO, D. J.; DIAS FILHO, J. M.; ROCHA, O. L. **Characterization of the Al-3wt.%Si alloy in unsteady-state horizontal directional solidification.** *Materials Research*, v. 16, p. 874-883, 2013.

CBMM - Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia. Disponível em: <<http://www.cbmmtech.ch/Paginas/biblioteca-tecnica-do-niobio.aspx>>.

CBMM - Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia. Disponível em: <<https://www.cbmm.com/pt/Partner-with-CBMM/Products>>.

CHALMERS, B. **The structure of ingots.** The Journal of the Australian Institute of Metals, v. 8, p. 255, 1968.

CHAUBEY, N.; SINGH, V. K.; QURAIISHI, M. A. **Papaya peel extract as potential corrosion inhibitor for aluminium alloy in 1 M HCl: electrochemical and quantum chemical study.** Ain Shams Engineering Journal, v. 9, n. 4, p.1131-1140, 2018.

CHAUHAN, D. S.; QURAIISHI, M. A.; ANSARI, K. R.; SALEH, T. A. **Graphene and graphene oxide as new class of materials for corrosion control and protection: present status and future scenario.** Progress in Organic Coatings, v. 147, p. 105741, 2020.

CHEUNG, N. **Simulação numérica de tratamento superficial por refusão a laser: interação radiação laser-matéria e solidificação.** Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2003.

CHI, G.; YI, D.; LIU, H. **Effect of roughness on electrochemical and pitting corrosion of Ti-6Al-4V alloy in 12 wt.% HCl solution at 35 °C.** Journal of Materials Research and Technology, v. 9, n. 2, p. 1162-1174, 2020.

CHOWDHURY, N. R.; KANT, R. **Theory of generalized Gerischer impedance for quasi-reversible charge transfer at rough and finite fractal electrodes.** Electrochimica Acta, v. 281, p. 445-458, 2018.

CIUCCI, F. **Modeling electrochemical impedance spectroscopy.** Current Opinion in Electrochemical, v. 13, p. 132-139, 2019.

COSTAMAGNA, P.; SANNA, C.; CAMPODONICO, A.; SALA, E. M.; SAZINAS, R.; HOLTAPPELS, P. **Electrochemical impedance spectroscopy of electrospun La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} nanorod cathodes for intermediate temperature – solid oxide fuel cells.** Fuel Cells, p. 472-483, 2019.

COSTA, M. O. **Solidificação horizontal de uma liga multicomponente duralumínio AlCuSi: análise térmica, microestrutura e microdureza.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2020.

COSTA, T. A. C; FREITAS, E. S.; DIAS, M.; BRITO, C.; CHEUNG, N.; GARCIA, A. **Monotectic Al–Bi–Sn alloys directionally solidified: effects of Bi content, growth rate and cooling rate on the microstructural evolution and hardness.** Journal of Alloys and Compounds, v. 653, p. 243-254, 2015 b.

COSTA, T. A. P. S. **Influência dos parâmetros térmicos na formação da microestrutura de ligas ternárias Al-Cu-Si solidificadas.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2013.

COSTA, T. A. P. S. **Microestruturas de solidificação e resistência ao desgaste de ligas monotéticas Al-Bi-Sn.** Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016.

COSTA, T. A.; MOREIRA, A. L.; MOUTINHO, D. J.; DIAS, M.; FERREIRA, I. L.; SPINELLI, J. E.; ROCHA, O. L.; GARCIA, A. **Growth direction and Si alloying affecting directionally solidified structures of Al-Cu-Si alloys.** Materials Science and Technology, v. 31, p. 1103-1112, 2015 a.

COUTINHO, M. M. **Correlação entre as propriedades mecânicas e microestruturais da liga Al0,4%Nb em diferentes condições de solidificação.** Dissertação (Mestrado em Integridade de materiais da engenharia) - Faculdade UnB, Universidade de Brasília, DF, 2018.

COUTINHO, M. M.; SILVA, J. I.; SOUSA, T. P.; ROSA, D. M. **Upward Unsteady-State solidification of dilute Al-Nb alloys: microstructure characterization, microhardness, dynamic modulus of elasticity, damping, and XRD analyses.** *Metals*, v.9, p.713, 2019.

CRUZ, K. S.; MEZA, E. S.; FERNANDES, F. A. P.; QUARESMA, J. M. V.; STELETTI, L. C.; GARCIA, A. **Dendritic arm spacing affecting mechanical properties and wear behavior of Al-Sn and Al-Si alloys directionally solidified under unsteady-state conditions.** *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 41, p. 972-984, 2010.

DAVIS, J. R. **Corrosion of aluminum and aluminum alloys.** ASM International, p. 562, 1999.

DEEPA, P.; PADMALATHA, R. **Corrosion behaviour of 6063 aluminium alloy in acidic and in alkaline media.** *Arabian Journal of Chemistry*, v. 10, p. 2234-2244, 2017.

DEHNAVI, M.; VAFAEENEZHAD, H.; SABZEVAR, M. H. **Investigation the solidification of Al-4,8 wt. % Cu alloy at different cooling rate by computer-aided cooling curve analysis.** *Association of Metallurgical Engineers of Serbia*, v. 20, n. 2, p. 107-117, 2014.

DESROSIN, W.; BOYCHO, L.; SCHEIBER, V.; MÉNDEZ, C. M.; SCHVEZOV, C. E.; ARES, A. E. **Evolution of metallographic parameters during horizontal unidirectional solidification of Zn-Sn alloys.** *Procedia Materials Science*, v. 8, p. 968-977, 2015.

DIAS FILHO, J. M.; KIKUCHI, R. H.; COSTA, T. A. P. S.; MOREIRA, A. L. S.; ROCHA, O. F. L. **Influência das variáveis térmicas sobre os espaçamentos dendríticos terciários durante a solidificação direcional horizontal da Liga Al-6%Cu.** *Revista Materias*, p.47-63, 2015.

DILLON T.; MENDES G.; AZEVEDO H.; RODRIGUES, H.; PEREIRA. P.; ROCHA, O. **Effects of growth and cooling rates via horizontal solidification of an AlCuNb Alloy: A thermal, microstructural and mechanical analysis.** *Transactions Indian Institute of Metals*, v. 75, p. 1429-1439, 2022.

DILLON, T. M. O. **Desenvolvimento e caracterização térmica, microestrutural e mecânica de uma liga Al-3%Cu-0,5%Nb solidificada horizontalmente e endurecida por precipitação.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Instituto Federal do Pará, Belém, 2021.

DING, G. L.; TEWARI, S. N. **Dendritic morphologies of directionally solidified single crystal along different crystallographic.** *Journal of Crystal Growth*, v. 236, p. 420-428, 2002.

DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral. Disponível em: <<http://www.anm.gov.br/dnpm/sumarios/aluminio-sumario-mineral-2014/view>>.

EL-SAYED, A.; MOHAMED. A. E.; HASSAN, F. S. M.; EL-MAHDY, M. S. **Influence of titanium additions to aluminum on the microhardness value and electrochemical behavior of synthesized aluminum-titanium alloy in solutions of HCl and H₃PO₄.** *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 32, p. 1760-1777, 2023.

ENGIN, S.; BÖYÜK, U.; MARAŞLI, N. **The effects of microstructure and growth rate on microhardness, tensile strength, and electrical resistivity for directionally solidified Al–Ni–Fe alloys.** *Journal of Alloys and Compounds*, v. 660, p. 23-31, 2016.

FARIA, J. D.; BRITO, C.; COSTA, T. A. P. S.; VERISSIMO, N. C.; SANTOS, W. L. R.; DIAS FILHO, J. M. S.; GARCIA, A.; CHEUNG, N. **Influência na microestrutura e na microdureza decorrente da adição de 4%Ag na liga Al-4%Cu solidificada unidirecionalmente.** *Matéria (UFRJ)*, v. 20, p. 992-1007, 2015.

FERREIRA, I. L. **Análises numérica, analítica e experimental da macrossegregação inversa na solidificação.** Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2004.

FERREIRA, I. L.; SANTOS, C. A.; VOLLER, V. R.; GARCIA, A. **Analytical, numerical and experimental analysis of inverse macrosegregation during upward unidirectional solidification of Al-Cu alloys.** *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 35B, p. 285-297, 2004.

FETZER, R. S. **Al-Cu-Nb (aluminium - copper - niobium).** *Springer Materials*, v. 11A2, p. 98-103, 2005.

FLEMINGS, M. C. **Solidification processing.** Editora McGraw-Hill, New York, 1974.

GARCIA, A. **Solidificação: Fundamentos e Aplicações.** 2ª. Edição. Editora da Unicamp. São Paulo, SP. 2007.

GENTIL, V. **Corrosão.** 6. ed. Rio de Janeiro: LTC. 2011. 376 p.

GHALI, E. **Corrosion resistance of aluminum and magnesium alloys: Understanding, Performance, and Testing.** New Jersey: John Wiley & Sons, 2010. 640 p.

GOMES, L. G.; MOUTINHO, D. J.; FERREIRA, I. L.; ROCHA, O. L.; GARCIA, A. **The growth of secondary dendritic arms in directionally solidified Al-Si-Cu alloys: a comparative study with binary Al-Si alloys.** *Applied Mechanics and Materials*, v. 719-720, p. 102-105, 2015.

GRIFFITH, W.P.; MORRIS, P. J. T. **Charles hatchett FRS (1765-1847), chemist and discoverer of niobium.** *Notes and Records*, v. 57, p. 299. 2003.

GÜNDÜZ, M.; ÇADIRLI, E. **Directional solidification of aluminium–copper alloys.** *Materials Science and Engineering: A*, v. 327, p. 167-185, 2002.

HACHANI, L.; SAADI, B.; WANG, X.D.; NOURI, A.; ZAIDAT, K.; BELGACEMBOUZIDA, A.; AYOUNI-DEROUCHE, L.; RAIMONDI, G.; FAUTRELLE, Y. **Experimental analysis of the solidification of Sn-3wt.%Pb alloy under natural convection.** *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 55, p. 1986-1996, 2012.

HATCH, J. E. **Aluminum: Properties and physical metallurgy.** ASM International, p. 560, 1984.

HUA, Q.; ZENG, Y.; HE, Z.; XU, Q.; MIN, Y. **Microstructure, synergistic mechanism and corrosion behavior of tin oxide conversion film modified by chitosan on aluminum alloy surface.** Colloid and Interface Science Communications, v.36, p. 100262, 2020.

HUNT, J. D.; LU, S. Z. **Numerical modeling of cellular array growth: spacing and structure predictions,** Metallurgical and Materials Transactions A, v. 27A, p. 611-623, 1996.

HUSSIN, M. H.; KASSIM, M. J.; RZZALI, N. N.; DAHON, N. H.; NASSHORUDIN, D. **The effect of tinospora crispa extracts as a natural mild steel corrosion inhibitor in 1M HCl solution.** Arabian Journal of Chemistry, [s.l.], v. 9, p. 616-624, 2016.

JESUS, E. **Influência da granulometria de nióbio e tempo de moagem na obtenção da liga Al1,2%Nb via metalurgia do pó.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade de Brasília, 2018.

KAIRY, S. K.; ROUXEL, B.; DUMBRE, J.; LAMB, J.; LANGAN, T. J.; DORIN, T.; BIRBILIS, N. **Simultaneous improvement in corrosion resistance and hardness of a model 2XXX series Al-Cu alloy with the microstructural variation caused by Sc and Zr additions.** Corrosion Science, v. 158, p. 108095, 2019.

KAUFMAN, J. G.; ROOY, E. L. **Aluminum alloy casting: Properties, Process, and Applications.** Schaumburg: ASM International, 2004. 340 p.

KELLY, R. G.; SCULLY, J. R.; SHOESMITH, D. W.; BUCHHEIT, R. G. **Electrochemical techniques in corrosion science and engineering.** New York: Marcel Dekker, 2002. 436 p.

KUMARI, P. D. R.; NAYAK, J.; SHETTY, A. N. **Corrosion behavior of 6061/Al-15 vol. pct. SiC(p) composite and the base alloy in sodium hydroxide solution.** Arabian Journal of Chemistry, v. 9, p. 1144-1154, 2016.

KURZ, W.; FISHER, D. J. **Fundamentals of solidification.** Switzerland: Trans Tech Public., p. 85-90, 1984 / 1986 / 1989 /1992.

LANDOLT, D. **Corrosion and surface chemistry of metals.** Boca Raton: Epfl Press, 2007. 616 p.

LAWRENCE, J. K. et al. **Metals handbook: corrosion.** Ohio: ASM International, v.13, 1992.

LIMA, J. O. M. **Efeito dos parâmetros térmicos na microestrutura e microdureza da liga Al7Si0.3Mg (0.15Fe) via solidificação horizontal transiente.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Instituto Federal do Pará, Belém, 2018.

LIMA, J. O.; BARBOSA, C. R.; MAGNO, I. A. B.; NASCIMENTO, J. M.; BARROS, A. S.; OLIVEIRA, M. C.; SOUZA, F. A.; ROCHA, O. L. **Microstructural evolution during unsteady-state horizontal solidification of Al-Si-Mg (356) alloy.** Transactions of Nonferrous Metals Society of China, v. 28, p. 1073-1083, 2018.

LINS, V.; GOMES, E. A.; COSTA, C. G.; CASTRO, M. M. R.; CARNEIRO, R. A. **Corrosion behavior of experimental nickel-bearing carbon steels evaluated using field and electrochemical tests.** Rem - International Engineering Journal, v. 71, n. 4, p. 613-620, dez. 2018.

LI, A.; LIU, X.; WAN, X.; YANG, Y. **Thermal behaviors and fluid flow controlling the geometry of 7075 aluminum alloy single tracks during liquid metal flow rapid cooling additive manufacturing**. International Communications in Heat and Mass Transfer, v. 116, p. 104664, 2020.

MAGNO, I. A. B. **Efeito do tratamento térmico T6 na microestrutura e microdureza de uma liga de alumínio 319.1 solidificada horizontalmente**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Pará, Belém, 2018.

MATHERS, G. **The welding of aluminium and its alloys**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2002. 245 p.

MCCARTNEY, D. G.; HUNT, J. D. **Measurements of cells and primary dendrite arm spacing in directionally solidified aluminium alloys**. Acta Metallurgica, v. 29, p. 1851- 1863, 1981.

MEDEIROS, B. **Efeito dos parâmetros de processo na microestrutura, porosidade e microdureza da liga A356 solidificada em lingoteira industrial**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Instituto Federal do Pará, Belém, 2021.

MENDES, G.; AZEVEDO, H.; DILLON, T.; RODRIGUES, H.; HOFFMANN, E.; ROCHA, O. **The Cu/Nb ratio 759 influencing microstructure, mechanical and electrical properties in as-cast Al₃Cu_xNb alloys**. Transactions of the Indian Institute of Metals, v. 76, p. 1453-1465, 2023.

MOUTINHO, D. J. C. **Análise da evolução microestrutural e da formação da macrossegregação e microporosidade na solidificação unidirecional transitória de ligas ternárias Al-Cu-Si**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2012.

MUNOZ, A. I.; MISCHLER, S. **Interactive effects of albumin and phosphate ions on the corrosion of CoCrMo implant alloy**. Journal of The Electrochemical Society, v. 154, p. 154-164, 2007.

NOWAK, M.; YEOH, W. K.; BOLZONI, L.; HARI BABU, N. **Development of Al-Nb-B master alloys using Nb and KBF₄ powders**. Materials and Design, v. 75, p. 40-46, 2015.

OKAMOTO, T.; KISHITAKE, K. **Dendritic structure in unidirectionally solidified aluminum, tin, and zinc base binary alloys**, Journal of Crystal Growth, v. 129, p. 137-146, 1975.

OLIVEIRA, R.; FERREIRA, D.; LIMA, R.; SIQUEIRA, C. **Effect of squeeze casting on microhardness and microstructure of Al-3Cu-xSi alloy**. Materials Research, João Pessoa, v 22, p. 1-9, 2019.

OSÓRIO, W. R. R. **Análise da influência de parâmetros estruturais da solidificação de metais e ligas na resistência à corrosão**. Tese (Doutorado), UNICAMP-FEM, Campinas, São Paulo. 2004.

OSÓRIO, W. R.; FREIRE, C. M.; CARAM, R.; GARCIA, A. **The role of Cu-based intermetallics on the pitting corrosion behavior of Sn-Cu, Ti-Cu and Al-Cu alloys.** *Electrochimica Acta*, v. 77, p. 189-197, 2012.

OSÓRIO, W. R.; FREIRE, C. M.; GARCIA, A. **The effect of the dendritic microstructure on the corrosion resistance of Zn Al alloys.** *Journal of Alloys and Compounds*, v. 397, p. 179-191, 2005.

OSÓRIO, W. R.; GARCIA, A. **Modeling dendritic structure and mechanical properties of Zn-Al alloys as a function of solidification condition.** *Materials Science and Engineering A*, v. 325, p. 103-111, 2002.

OSÓRIO, W. R.; GARCIA, L. R.; PEIXOTO, L. C.; GARCIA, A. **Electrochemical behavior of a lead-free SnAg solder alloy affected by the microstructure array,** *Materials & Design*, v. 32, p. 4763-4772, 2011 e.

OSÓRIO, W. R.; MOUTINHO, D. J.; PEIXOTO, L. C.; FERREIRA, I. L.; GARCIA, A. **Macroseggregation and microstructure dendritic array affecting the electrochemical behaviour of ternary Al-Cu-Si alloys.** *Electrochimica Acta*, v. 56, p. 8412-8421, 2011 b.

OSÓRIO, W. R.; PEIXOTO, L. C.; GARCIA, A. **Electrochemical parameters of equiaxed and columnar grain arrays of a Pb1wt%Sn alloy for lead-acid battery applications.** *International Journal of Electrochemical Science*, v. 6, p. 1522-1536, 2011 g.

OSÓRIO, W. R.; PEIXOTO, L. C.; MOUTINHO, D. J.; GOMES, L. G.; FERREIRA, I. L.; GARCIA, A. **Corrosion resistance of directionally solidified Al-6Cu-1Si and Al-8Cu-3Si alloys castings.** *Materials and Design*, v. 32, p. 3832-3837, 2011 c.

OSÓRIO, W. R.; ROSA, D. M.; GARCIA, A. **Electrolyte features and microstructure affecting the electrochemical performance of a Pb-Sb alloy for lead-acid battery componentes.** *Electrochimica Acta*, v. 56, p. 8457-8462, 2011 d.

OSÓRIO, W. R.; ROSA, D. M.; PEIXOTO, L. C.; GARCIA, A. **Cell/dendrite transition and electrochemical corrosion of Pb-Sb alloys for lead-acid battery applications.** *Journal of Power Sources*, v. 196, p. 6567-6572, 2011 f.

OSÓRIO, W. R.; SANTOS, C. A.; QUARESMA, J. M. V.; GARCIA, A. **Mechanical properties as a function of thermal parameters and microstructure of Zn-Al castings.** *Journal of materials processing technology*, v. 143, p. 703-709, 2003.

OSÓRIO, W. R.; SIQUEIRA, C. A.; SANTOS, C. A.; GARCIA, A. **The correlation between electrochemical corrosion resistance and mechanical strength of As-cast Al-Cu and Al-Si alloys.** *International Journal of Electrochemical Science*, v. 6, p. 6275-6289, 2011 a.

OSÓRIO, W. R.; SPINELLI, J. E.; AFONSO, C. R. M.; PEIXOTO, L. C.; GARCIA, A. **Microstructure, corrosion behaviour and microhardness of a directionally solidified Sn-Cu solder alloy.** *Electrochimica Acta*, v. 56, p. 8891-8899, 2011 h.

OSÓRIO, W. R.; SPINELLI, J. E.; BOEIRA, A. P.; FREIRE, C. M.; GARCIA, A. **The influences of macroseggregation, intermetallic particles, and dendritic spacing on the electrochemical behavior of hypoeutectic Al-Cu alloys.** *Microscopy Research and Technique*, v. 70, p. 928-937, 2007 b.

- OSÓRIO, W. R.; SPINELLI, J. E.; FERREIRA, I. L.; GARCIA, A. **The roles of macrosegregation and of dendritic array spacings on the electrochemical behavior of an Al-4.5 wt.% Cu alloy.** *Electrochimica Acta*, v. 52, p. 3265-3273, 2007 a.
- OSÓRIO, W. R.; FREITAS, E. S.; SPINELLI, J. E.; GARCIA, A. **Comportamento eletroquímico de uma liga de solda Sn-Cu sem chumbo em solução de NaCl.** *Corrosion Science*, v. 80, p. 71-81, 2014.
- PALHETA, M. R. M. **Inter-relação entre parâmetros térmicos e microestruturais de solidificação e tratamento térmico T6 de uma liga multicomponente duralumínio aeronáutica.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Instituto Federal do Pará, Belém, 2021.
- PERES, M. D.; SIQUEIRA, C. A.; GARCIA, A. **Macrostructural and microstructural development in Al-Si alloys directionally solidified under unsteady-state conditions.** *Journal of Alloys and Compounds*, v. 381, p. 168-181, 2004.
- PEREZ, N. **Electrochemistry and corrosion science.** Kluwer Academic Publishers, Boston, 2004.
- POIRIER D. R.; YEUN K.; MAPLES A. C. **A thermodynamic prediction for microporosity formation in aluminium-rich Al-Cu alloys,** *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 18, p. 1979-1987, 1987.
- POTOTSKAYA, V. V.; GICHAN, O. I. **On the theory of the generalized Gerischer impedance for an electrode with modeling roughness.** *Electrochimica Acta*, v. 235, p. 583-594, 2017.
- POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions.** Oxford: Pergamon Press, 1966.
- QUADRO, A. L.; RAPOSO, M. T.; SABARIZ, A. L. R. **Uso do nióbio como refinador de grão para ligas de alumínio-silício.** *Cadernos UniFOA, Volta Redonda*, n. 30, p. 37-45, 2016.
- REDDY, L.; SATTARI, M.; DAVIS, C. J.; SHIPWAY P.H.; HALVARSSON, M.; HUSSAIN, T. **Influence of KCl and HCl on a laser clad FeCrAl alloy: In-Situ SEM and controlled environment High temperature corrosion.** *Corrosion Science*, v. 158, p. 108076, 2019.
- RIOS C. T.; CARAM R.; **Primary dendrite spacing as a function of directional solidification parameters in na Al-Si-Cu,** *Journal of Crystal Growth*, v. 174, p. 65-69, 1997.
- RIOS, C. **Obtenção, crescimento direcional e caracterização das estruturas eutéticas Al₃Nb-Nb₂Al e Al₃Nb-Nb₂Al-AlNbNi.** Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, 2000.
- ROCHA, O. F. L. **Análise teórico-experimental da transição celular/dendrítica e da evolução da morfologia dendrítica na solidificação unidirecional em condições de fluxo de calor transitório.** Tese (Doutorado) - Universidade de Campinas, Campinas, 2003.
- ROCHA, O. L.; SIQUEIRA, C. A.; GARCIA, A. **Heat flow parameters affecting dendrite spacings during unsteady-state solidification of Sn-Pb and Al-Cu alloys.** *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 34, p. 995-1006, 2003.

ROCHA, V. S. **Correlação da força de corte no processo de usinagem com as microestruturas brutas de fusão diluídas alumínio-nióbio**. Dissertação (mestrado em integridade de materiais da engenharia) - Faculdade UnB, Universidade de Brasília, DF, 2018.

RODRIGUES, A. V.; LIMA, T. S.; VIDA, T. A.; BRITO, C.; GARCIA, A.; CHEUNG, N. **Microstructure and tensile/corrosion properties relationships of directionally solidified Al-Cu-Ni Alloys**. *Metals and Materials International*, v. 24, p. 1058-1076, 2018.

SAKKA, S.; KOZUKA, H.; ALMEIDA, M. R. **Handbook of sol-gel science and technology**. Springer Science & Business Media, v. 3, Berlim, 2005.

SANTOS, H. O.; REIS, F. M.; KUNIOSHIA, C. T.; ROSSI, J. L., COSTA, I. **Corrosion performance of Al-Si-Cu hypereutectic alloys in a synthetic condensed automotive solution**. *Materials Research*, v. 8, p. 155-159, 2005.

SEER, H. J.; MORAES, J. C.; **Nióbio** - Recursos Minerais de Minas Gerais, UFMG: Belo Horizonte, 2018.

SGM – Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral. Ministério de Minas e Energia. **Relatório Técnico: Perfil da Mineração do Nióbio**, 2010, disponível em <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/secretarias/geologia-mineracao-e-transformacaomineral/relatorios-de-apoio-ao-pnm-2030-projeto-estal-1/a-mineracao-brasileira/documentos/p11_rt20_perfil_da_mineraxo_do_nixbio.pdf/view>.

SILVA, C. **Nióbio- Balanço mineral**, 2001.

SILVA, J. I. S. **Caracterização microestrutural e mecânica de ligas diluídas de alumínio-nióbio**. Dissertação (Mestrado em integridade de materiais da engenharia) – Faculdade UnB, Universidade de Brasília, 2017.

SILVA, J. N. S. **Projeto, construção e aferição de um dispositivo de solidificação unidirecional horizontal refrigerado à água**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal do Pará, Belém, 2007.

SILVA, J. N.; MOUTINHO, D. J.; MOREIRA, A. L.; FERREIRA, I. L.; ROCHA, O. L. **The columnar to equiaxed transition during the horizontal directional solidification of Sn-Pb alloys**. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 478, p. 358-366, 2009.

SILVA, J. W. J. **Novos materiais e tecnologias sociais**. *DI Factum*, Lorena, v. 1, n. 1, p. 37-43, 2016.

SILVA, T. C. C. **Investigação eletroquímica e microestrutura da liga metálica Al-3%Cu-2%Si: aspectos do processo corrosivo em HCl**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2021.

SILVA, T. C.; BARROS, A. S.; FILHO, J. C.; MOREIRA, A. L.; ROCHA, O. L.; BARBOSA, C. R. **Study of electrochemical corrosion in samples of a horizontally solidified AlCuSi alloy**. *International Journal of Metalcasting*, v. 16, p. 1191-1205, 2022.

SILVERMAN, D. C. **Primer on the AC impedance technique**. *Electrochemical Techniques*. Houston, National Association of Corrosion Engineers, p. 73-79, 1986.

SIQUEIRA, C. A. **Influência de parâmetros térmicos de solidificação na transição colunar/equiaxial**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2002.

SIQUEIRA, C.A., CHEUNG, N.; GARCIA, A. **Solidification thermal parameters affecting the colunar-equiaxed transition**. *Metalurgical and Materials Transaction A*, v. 33, p. 2107-2118, 2002.

SIQUEIRA, C.A., CHEUNG, N.; GARCIA, A. **The columnar to equiaxed transition during solidification of Sn-Pb alloys**. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 351, p. 126-134, 2003.

SOARES, D. C. B. L. **Estudo da resistência à corrosão em ligas hipoeutéticas Al-Cu solidificadas direcionalmente em regime transitório de extração calor**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2016.

SOARES, D. C. B. L.; BARROS, A. S.; DIAS, M.; MOREIRA, A. L. S.; CARDOSO, J. C.; SILVA, A. P.; ROCHA, O. L. **The role of thermal and microstructural parameters on corrosion resistance of unsteady-state horizontally solidified aluminum-copper hypoeutectic alloys**. *International Journal of Electrochemical Science (Online)*, v. 12, p. 413-428, 2017.

SOUSA, R.; FERNANDES, L. E.; GUERRA, W. **Nióbio**, *Revista Química Nova na Escola*. v. 35, n 1. p. 68-69, 2013.

SOUSA, T. P. **Evolução da microestrutura bruta de fusão de ligas Al-Cu-Nb solidificadas unidirecionalmente**. Universidade de Brasília. Faculdade UnB Gama. Programa de Pós-Graduação em Integridade de Materiais da Engenharia, 2019.

SOUZA, F. A.; MAGNO, I. A.; COSTA, M. O.; BARROS, A. S.; NASCIMENTO, J. M.; CARVALHO, D. B.; ROCHA, O. L. **Unsteady-State horizontal solidification of an Al-Si-Cu-Fe alloy: relationship between thermal parameters and microstructure with mechanical properties/fracture feature**. *Metals and Materials International*, v. 25, n. 1, p. 18-33, 2019.

SOUZA, F. V. A. **Solidificação direcional horizontal da liga Al-7%Si-3%Cu: estrutura dendrítica, propriedades mecânicas e aplicação do tratamento térmico T6**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal do Pará, Belém, 2018.

SPINELLI, J.; ROSA, D.; FERREIRA, I.; GARCIA, A. **Influence of melt convection on dendritic spacings of downward unsteady-state directionally solidified Al-Cu Alloys**. *Materials Science & Engineering: A*, v. 383, p. 271-282, 2004.

TARSELLI, M. A. **Subtle niobium**. *Nature Chemistry*, v. 7, p. 180, 2015.

TICIANELLI, E. A.; AVACA, L. A.; GONZALEZ, E. R. **The electrochemical characteristic of the cathodic processes involving aromatic hydrocarbon and CO₂. Part I - General mechanistic consideration**. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 258, p. 369-377, 1989.

TRIVEDI, R.; LIU, S.; MAZUNDER, P.; SIMSEK, E. **Microstructure development in the directionally solidified Al-4.0 wt% Cu alloy system**. *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 2, p. 309-320, 2001.

UMOREN, S. A.; EDUOK, U. M.; SOLOMON, M. M.; UDOH, A. P. **Corrosion inhibition by leaves and stem extracts of *Sida acuta* for mild steel in 1 M H₂SO₄ solutions investigated by chemical and spectroscopic techniques.** *Arabian Journal of Chemistry*, v. 9, p. S209–S224, 2016.

VARGEL, C. **Corrosion of aluminium.** Paris: Elsevier Ltda, 2004. 626 p.

WANG, Q.; HAO, O.; YU, W. **Effect of strontium modification on porosity formation in A356 alloy,** *International Journal of Metalcasting*. v. 13, p. 944-952, 2019.

WINT, N.; EAVES, D.; MICHAILIDOU, E.; BENNETT, A.; SEARLE, J. R.; WILLIAMS, G.; MCMURRAY H. N. **The kinetics and mechanism of filiform corrosion occurring on zinc aluminium-magnesium coated steel.** *Corrosion Science*, v. 158, p. 108073, 2019.

WISNIAK, J. **Charles Hatchett: The discoverer of niobium.** *Journal of Chemical Education*, v. 26, n. 4, p.346-355, 2015.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão.** 2^a ed. São Paulo: EDUSP, 2013. 176 p.

WU, H.; LI, C.; GUO, C.; DU, Z. **Experimental study on phase relations in the Al-Mo-Nb ternary system.** *Journal of Alloys and Compounds*, p. 170931, 2023.

XHANARI, K.; FINSGAR, M. **Organic corrosion inhibitors for aluminum and its alloys in chloride and alkaline solutions.** *Arabian Journal of Chemistry*, Tirana, v. 12, p. 4646-4663, 2016

YI-FA, Q.; SHAO-QING, W. **Ab-initio study of the role of Mg₂Si and Al₂CuMg phases in electrochemical corrosion of Al alloys.** *Journal of the Electrochemical Society*, v. 162, n. 9, p. C503-C508, 2015.

YIN, X.; LIU, J.; WANG, Q.; WANG, L. **Investigation of beta fleck formation in Ti-17 alloy by directional solidification method.** *Journal of Materials Science & Technology*, v. 48, p. 36-43, 2020.

YUAN, X.; SONG, C.; WANG, H.; ZHANG, J. **Electrochemical impedance spectroscopy in PEM fuel cells: Fundamentals and Applications.** London: Springer, 2010. 428 p.

ZAVALETA-GUTIERREZ, N. E.; POLO-BRICEÑO, E. R. P.; ÑIQUE-GUTIERREZ, N. D.; CICCIO, H. **Efecto del tratamiento térmico sobre la resistencia mecánica, corrosión intergranular y exfoliación de la aleación de aluminio 7075.** *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 23, n. 2, p. 1-13, 2018.

ZLATICANIN, S.; DJURI, B.; JORDOVIC, B.; RADONJIC, B. **Characterization of microstructure and properties of AlCuMg alloys.** *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, v. 39, p. 509-526, 2003.