

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E MATERIAIS

PMT 596 - Trabalho de Formatura

**ESTUDO DA OXIDAÇÃO DE LIGAS DE
ALUMÍNIO (AA 3004 E AA 5182)
USADAS EM LATAS**

Rosely Ernesto

Orientador: Prof. Dr. Jorge A. S. Tenório

1999

Índice

1 - INTRODUÇÃO TEÓRICA	1
1.1 - O ALUMÍNIO	1
1.1.1 - História do alumínio	1
1.1.2 - A indústria do alumínio no Brasil	1
1.2 - RECICLAGEM (Generalidades)	2
1.2.1 - O lixo	3
1.2.1.1 - Classificação do lixo quanto sua origem ⁽⁵⁾	3
1.3 - RECICLAGEM DE LIGAS DE ALUMÍNIO	5
1.4 - OXIDAÇÃO DE METAIS	6
1.4.1 - Lei de Wagner ⁽¹³⁾	7
1.5 - DIFUSÃO EM SÓLIDOS IÔNICOS (Defeitos cristalinos)	9
1.5.1 - Defeitos em sólidos estequiométricos	9
1.5.1.1 - Lacunas aniônicas e catiônicas	9
1.5.1.2 - Cátions intersticiais	10
1.5.1.3 - Defeitos de Frenkel	10
1.5.1.4 - Defeitos de Schottky	11
1.5.2 - Defeitos em sólidos não estequiométricos	12
1.5.2.1 - Semicondutores negativos (tipo N)	12
1.5.2.1.1 - Excesso de íons metálicos	12
1.5.2.1.2 - Falta de íons não metálicos	13
1.5.2.2 - Semicondutores positivos (tipo P)	13
1.5.3 - Defeitos em sólidos impuros	14
1.6 - DIFUSÃO EM SÓLIDOS IÔNICOS (Mecanismos)	15
1.6.1 - Difusão de cátions	15
1.6.2 - Difusão de ânions	16
2 - OBJETIVO	18
3 - MATERIAIS E MÉTODOS	19
3.1 - Ensaios termogravimétricos	19
3.1.1 - Determinação da curva de oxidação	19
3.1.2 - Preparação das amostras para ensaios termogravimétricos	20
3.1.2.1 - Amostra para ensaio termogravimétrico ao ar ou sob atmosfera de O ₂	20

3.1.2.2 – Amostra para ensaio termogravimétrico sob outras atmosferas	21
3.1.3 – Ensaios realizados	22
3.1.3.1 – Ensaios preliminares	22
3.1.3.2 – Ensaios com variação de tratamento superficial	22
3.1.3.3 – Ensaios com variação do tempo de espera	23
3.1.3.4 – Ensaios com variação do tempo de espera	23
3.2 – Microscopia	24
3.2.1 – Preparação das amostras para microscopia	24
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
4.1 – Ensaios termogravimétricos	25
4.1.1 – Ensaios preliminares	25
4.1.2 – Ensaios principais	28
4.1.2.1 – Ensaios sob atmosfera de nitrogênio	28
4.1.2.2 – Ensaios sob atmosfera de dióxido de carbono	31
4.1.2.3 – Ensaios sob atmosfera de argônio e oxigênio	33
4.1.3 – Comparação das atmosferas	36
4.2 - Microscopia	39
5 – CONCLUSÕES	43
6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44

Índice de figura

Figura 1: Dados sobre a reciclagem mundial de latas de alumínio ^(6,9,10)	6
Figura 2: Esquema da teoria de Wagner	8
Figura 3: Esquema de lacuna aniônica ⁽¹⁵⁾	10
Figura 4: Esquema de lacuna catiônica ⁽¹⁵⁾	10
Figura 5: Esquema de cátions intersticiais ⁽¹⁵⁾	10
Figura 6: Esquema de defeitos de Frenkel ⁽¹⁵⁾	11
Figura 7: Esquema de defeitos de Schottky ⁽¹⁵⁾	11
Figura 8: Esquema de semiconductor tipo N (por excesso de íons metálicos) ⁽¹¹⁾	12
Figura 9: Esquema de semiconductor tipo N (por falta de íons não metálicos) ⁽¹¹⁾	13
Figura 10: Esquema de semiconductor tipo P. ⁽¹⁶⁾	13
Figura 11: Esquema de sólido impuro ⁽¹⁵⁾	14
Figura 12: Difusão por lacunas catiônicas	15
Figura 13: Difusão por cátions intersticiais	15
Figura 14: Difusão por defeitos de Frenkel	15
Figura 15: Difusão por defeitos de Schottky	15
Figura 16: Difusão por impurezas	16
Figura 17: Difusão por semicondutores	16
Figura 18: Difusão por semicondutores tipo N (excesso de íons metálicos)	16
Figura 19: Difusão por lacunas aniônicas	16
Figura 20: Difusão por defeitos de Schottky	16
Figura 21: Difusão por Semicondutores tipo N (falta de íons não metálicos)	17
Figura 22: Esquema do sistema de gases	20
Figura 23: Ensaios termogravimétricos / liga 3004 / fluxo de O ₂ / lixa 1000 / 700, 750 e 800°C.	25
Figura 24: Ensaios termogravimétricos / liga 5182 / fluxo de O ₂ / lixa 1000 / 700,750 e 800oC.....	26
Figura 25: Efeito do tratamento superficial na cinética de oxidação da liga 3004.	27
Figura 26: Efeito do tempo de espera entre o lixamento e o ensaio para a liga 3004.	27
Figura 27: Ensaios termogravimétricos / liga 3004 / lixa 1000 / atm. N ₂ / 700, 750 e 800°C.	28
Figura 28: Ensaios termogravimétricos / liga 5182 / lixa 1000 / atm. N ₂ / 700, 750 e 800°C.	29
Figura 29: Curva de Arrhenius / liga 3004 / lixa 1000 / atmosfera de N ₂	30
Figura 30: Curva de Arrhenius / liga 5182 / lixa 1000 / atmosfera de N ₂	30
Figura 31: Ensaios termogravimétricos / liga 3004 / lixa 1000 / atm. CO ₂ / 700, 750 e 800°C.....	31
Figura 32: Ensaios termogravimétricos / liga 5182 / lixa 1000 / atm. CO ₂ / 700, 750 e 800°C.....	31
Figura 33: Curva de Arrhenius / liga 3004 / lixa 1000 / atmosfera de CO ₂	32
Figura 34: Curva de Arrhenius / liga 5182 / lixa 1000 / atmosfera de CO ₂	33
Figura 35: Ensaios termogravimétricos / liga 3004 / lixa 1000 / atm. Ar + 1%O ₂ / 700, 750 e 800°C.	33

Figura 36: Ensaios termogravimétricos / liga 5182 / lixa 1000 / atm. Ar + 1%O ₂ / 700, 750 e 800°C.	34
Figura 37: Curva de Arrhenius / liga 3004 / lixa 1000 / atmosfera de Ar + 1%O ₂	35
Figura 38: Curva de Arrhenius / liga 5182 / lixa 1000 / atmosfera de Ar + 1%O ₂	35
Figura 39: Ensaios termogravimétricos / liga 3004 / lixa 1000 / 700°C.	36
Figura 40: Ensaios termogravimétricos / liga 3004 / lixa 1000 / 750°C.	36
Figura 41: Ensaios termogravimétricos / liga 3004 / lixa 1000 / 800°C.	37
Figura 42: Ensaios termogravimétricos / liga 5182 / lixa 1000 / 700°C.	37
Figura 43: Ensaios termogravimétricos / liga 5182 / lixa 1000 / 750°C.	38
Figura 44: Ensaios termogravimétricos / liga 5182 / lixa 1000 / 800°C.	38
Figura 45: Imagem de elétrons retro-espalhados. Liga 3004. Perfil da camada oxidada à 750°C durante o intervalo de crescimento parabólico (1h30). 250x.	40
Figura 46: Imagem de elétrons retro-espalhados. Liga 3004. Perfil da camada oxidada à 750°C durante o intervalo de crescimento linear (3h20). 207x.	40
Figura 47: Imagem de elétrons secundários. Liga 3004. Perfil da camada oxidada à 750°C durante o intervalo de crescimento parabólico (1h30). 106x.	41
Figura 48: Imagem de elétrons secundários. Liga 3004. Perfil da camada oxidada à 750°C durante o intervalo de crescimento linear (3h20). 15,2x.	41
Figura 49: Imagem de elétrons secundários. Liga 3004. Detalhe de um dos nódulos apresentados na figura 48. 106x.	42

Índice de tabela

Tabela 1: Relação dos ensaios preliminares.....	22
Tabela 2: Relação dos ensaios com variação de tratamento superficial.....	22
Tabela 3: Relação dos ensaios com do tempo de espera.....	23
Tabela 4: Relação dos ensaios com do tempo de espera.....	23
Tabela 5: Ensaios sob atmosfera de nitrogênio	29
Tabela 6: Ensaios sob atmosfera de dióxido de carbono	32
Tabela 7: Ensaios sob atmosfera de argônio e oxigênio	34
Tabela 8: Comparação das ligas, atmosferas e temperaturas estudadas.....	39

1 - INTRODUÇÃO TEÓRICA

1.1 - O ALUMÍNIO

1.1.1 - História do alumínio

O alumínio é o metal usado em larga escala cuja história é a mais recente.

A primeira identificação de uma jazida de bauxita (minério de alumínio) deu-se em 1821, na localidade de Les Baux, ao sul da França.⁽¹⁾

O metal alumínio foi isolado quatro anos depois, pelo químico Oersted, mas a primeira obtenção industrial do alumínio só foi possível em 1854.⁽¹⁾

As primeiras referências sobre bauxita no Brasil estão nos Anais da Escola de Minas de Ouro Preto de 1928.⁽¹⁾

Anos depois, Charles Martin Hall (Ohio – E.U.A) e Paul Louis Toussant Heroult (Normandia – França) inventaram, independentemente, um processo de obtenção de alumínio a partir da bauxita utilizando corrente elétrica. Esse processo recebeu o nome de Processo Hall-Heroult e substituiu definitivamente o processo utilizado por Deville com base de cloretos duplos de alumínio e sódio.⁽¹⁾

As latas de alumínio surgiram no mercado norte-americano em 1963.⁽²⁾

1.1.2 – A indústria do alumínio no Brasil

As primeiras instalações para fabricação de alumínio primário no Brasil foram: a da Elquisa (Eletro Química Brasileira S.A.), em Ouro Preto – M.G., que iniciou sua produção em 1938 e foi comprada pela Alcan (Aluminium Limited of Canadian) em 1950; e a da CBA (Companhia Brasileira de Alumínio), em Mairinque – S.P., fundada em 1941 e em operação até hoje.⁽¹⁾

Ao adquirir a Elquisa, a Alcan tornou-se a primeira multinacional a iniciar suas atividades no mercado de alumínio brasileiro, produzindo não só o metal, mas também produtos acabados.⁽¹⁾

Em 1967, a Alcoa (Aluminium Company of America) inicia sua produção em Minas Gerais. Na mesma época, é descoberta uma grande jazida de bauxita na Amazônia.

A quarta empresa a unir-se ao grupo das produtoras de alumínio do Brasil é a Valesul Alumínio S.A., formada pela associação das companhias CVRD (Companhia Vale do Rio Doce) e Billinton Metais S.A. pertencente ao grupo Shell, que iniciou suas operações em 1982.⁽¹⁾

Mais dois projetos completam o cenário nacional da indústria de alumínio (extração de bauxita, beneficiamento, produção de alumina e alumínio primário): a Alumar (Consórcio de Alumínio do Maranhão), formada pela Billinton Metais S.A. e pela Alcoa, inaugurada em 1984; e a Albras, formada pela NAAC (Nippon Amazon Aluminium Co Ltd.) e pela Aluvale (Vale do Rio Doce Alumínio S.A.), inaugurada em 1985.⁽¹⁾

Atualmente o Brasil é o sexto produtor mundial de alumínio. Esse sucesso deve-se à grande reserva de bauxita (3ª mundial) e à abundância dos outros insumos necessários como a energia (hidroelétrica), fluoretos, soda cáustica etc.⁽³⁾

Os números gerais da indústria brasileira de alumínio são: 6 empresas produtoras de metal primário, cerca de 30 empresas produtoras de metal secundário (reciclado), cerca de 300 empresas transformadoras de alumínio e cerca de 35.000 pequenas e microempresas entre transformadoras e revendedoras de produtos em alumínio.⁽³⁾

1.2 – RECICLAGEM (Generalidades)

Nos últimos anos tem-se observado uma preocupação crescente como o volume de lixo gerado pela humanidade. A necessidade de tratamento do lixo surge devido aos seguintes fatores: escassez de áreas para destino final do lixo; disputa pelos usos das áreas remanescentes com as populações da periferia; valorização dos componentes do lixo como forma de promover a conservação de recursos e inertização de resíduos perigosos.⁽⁵⁾

Para se ter idéia das dimensões do problema, o lixo anual de uma pessoa (média mundial) é composto de: 2 árvores gastas em papel, 107 garrafas ou frascos, 70 latas de alimentos, 45kg de plástico e 10 vezes seu próprio peso em refugo doméstico.⁽⁴⁾

Os E.U.A. são os maiores produtores de lixo. Enquanto um brasileiro, em média, consome 25 latas de alumínio por ano⁽⁴⁾ e gera 800g de lixo por dia⁽²⁾, um americano, em média, consome 375 latas de alumínio por ano⁽⁴⁾ e gera 2kg de lixo por dia⁽²⁾.

Um estudo apropriado de reciclagem inicia-se com a correta classificação do resíduo que se quer reciclar.

1.2.1 – O lixo

Lixo são os restos das atividades humanas, considerados pelos geradores como inúteis, indesejáveis ou descartáveis. Normalmente, apresentam-se sob estado sólido, semi-sólido ou semi-líquido (conteúdo líquido insuficiente para que este líquido possa fluir livremente).⁽⁵⁾

Várias classificações podem ser dadas ao lixo: por sua natureza física (seco ou molhado); por sua composição química (orgânico ou inorgânico) etc. A classificação mais importante é:

1.2.1.1 – Classificação do lixo quanto sua origem⁽⁵⁾

- **Lixo domiciliar:** aquele originado da vida diária das residências, constituído por restos de alimentos (cascas de frutas, verduras etc.), produtos deteriorados, jornais e revistas, garrafas, embalagens em geral, papel higiênico, fraldas descartáveis e uma grande diversidade de outros itens. Contém, ainda, alguns resíduos que podem ser tóxicos (inseticidas, raticidas etc.). É de responsabilidade da prefeitura.
- **Lixo comercial:** aquele originado dos diversos estabelecimentos comerciais e de serviços, tais como supermercados, estabelecimentos bancários, lojas, bares, restaurantes etc. O lixo destes estabelecimentos e serviços tem um forte componente de papel, plásticos, embalagens diversas e resíduos de asseio como papel toalha, papel higiênico etc. É de responsabilidade da prefeitura quando em pequenas quantidades e do comerciante, quando em grandes quantidades.
- **Lixo público:** aqueles originados dos serviços de limpeza pública urbana, incluindo todos os resíduos de varredura de vias públicas; limpeza de praias, galerias, córregos e

terrenos; restos de podas de árvores; limpeza de áreas de feiras livres; constituídos por restos vegetais diversos, embalagens etc. É de responsabilidade da prefeitura.

- **Lixo de serviços de saúde e hospitalar:** constitui-se dos resíduos sépticos, ou seja, que contêm ou potencialmente podem conter germes patogênicos. São produzidos em serviços de saúde, tais como: hospitais, clínicas, laboratórios, farmácias, clínicas veterinárias, postos de saúde etc. São agulhas, seringas, gases, bandagens, algodões, órgãos e tecidos removidos, meios de culturas, animais usados em testes, sangue coagulado, luvas descartáveis, remédios com prazos de validade vencidos, instrumentos de resina sintética, filmes fotográficos de raios X etc. Resíduos assépticos destes locais, constituídos por papéis, restos da preparação de alimentos, resíduos de limpezas gerais (pós, cinzas etc.), e outros materiais que não entram em contato direto com pacientes ou com os resíduos sépticos anteriormente descritos, são considerados como domiciliares. O lixo hospitalar é de responsabilidade do gerador (hospital ou clínica) e o domiciliar, da prefeitura.
- **Lixo municipal:** constitui-se dos resíduos sépticos, aqueles que contêm ou potencialmente podem conter germes patogênicos, trazidos aos portos, terminais rodoviários e aeroportos. Basicamente, originam-se de material de higiene, asseio pessoal e restos de alimentação que podem veicular doenças provenientes de outras cidades, estados e países. Também neste caso, os resíduos assépticos destes locais são considerados como domiciliares. É de responsabilidade do gerador (portos, aeroportos etc.)
- **Lixo industrial:** aquele originado nas atividades dos diversos ramos da indústria, tais como, metalúrgica, química, petroquímica, papelaria, alimentícia, etc. O lixo industrial é bastante variado, podendo ser representado por cinzas, lodos, resíduos alcalinos ou ácidos, plásticos, papel, madeira, fibras, borracha, metal, escórias, vidros, cerâmicas, etc. Nesta categoria, inclui-se a grande maioria do lixo considerado tóxico. É de responsabilidade do gerador (indústrias).
- **Lixo agrícola:** resíduos sólidos das atividades agrícolas e da pecuária, como embalagens de adubos, defensivos agrícolas, ração, restos de colheita etc. Em várias regiões do mundo, estes resíduos já constituem uma preocupação crescente, destacando-se as enormes quantidades de esterco animal geradas nas fazendas de pecuária

intensiva. Também as embalagens de agroquímicos diversos, em geral altamente tóxicos, têm sido alvo de legislação específica, definindo os cuidados no seu destino final e, por vezes, co-responsabilizando a própria indústria fabricante destes produtos. É de responsabilidade do gerador (agricultor).

- **Lixo de construção (entulho):** resíduos de demolições, restos de obras, solos de escavações etc. O entulho é geralmente um material inerte, passível de reaproveitamento. É de responsabilidade do gerador (construtor).

As latas de alumínio são resíduos domiciliares ou industriais.

1.3 – RECICLAGEM DE LIGAS DE ALUMÍNIO

As latas de alumínio vêm sendo recicladas desde 1968, quando foi implantado o primeiro programa de reciclagem desse produto, nos E.U.A.⁽³⁾

A grande motivação para a reciclagem de alumínio é a economia energética do processo. Apenas 5% da energia gasta para produzir uma tonelada de alumínio primário é necessária para produzir a mesma quantidade de alumínio reciclado; economia suficiente para manter um aparelho de TV ligado por três horas.⁽⁶⁾ Além da economia de bauxita: 5 toneladas para cada tonelada de alumínio reciclado.⁽⁷⁾

A reciclagem de latas no Brasil, tem aumentado ano após ano. Em 1989, quando foi feita a primeira estatística oficial da ABAL (Associação Brasileira de Alumínio), o Brasil reciclava 40% das latas produzidas.⁽⁶⁾ Em 1995, o Brasil ultrapassou os Estados Unidos e a Europa em reciclagem desse metal.⁽⁸⁾ E, em 1998, bate novamente seu recorde nacional, reciclando 65% das latas produzidas.⁽⁹⁾

A figura 1^(6,9,10) mostra alguns dados sobre a reciclagem mundial de latas de alumínio.

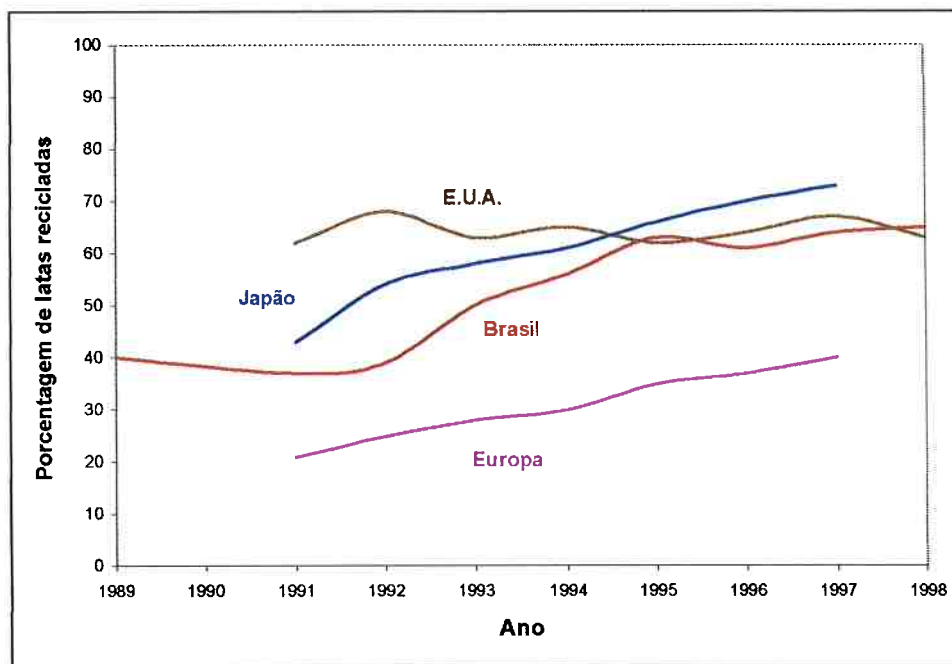


Figura 1: Dados sobre a reciclagem mundial de latas de alumínio^(6,9,10)

Pesquisas recentes mostram que um dos fatores mais importantes no processo de reciclagem de alumínio é o controle da oxidação durante a refusão.

1.4 – OXIDAÇÃO DE METAIS

Por estudo da oxidação de metais entende-se a determinação de taxa de oxidação desse metal em atmosfera e temperatura determinadas.

Três comportamentos são comumente observados em metais⁽¹¹⁾:

- Comportamento linear: a taxa de reação é independente do tempo. A massa(x) varia linearmente com o tempo(t) segundo a expressão $x = k_1 \cdot t$. É normalmente encontrada quando a reação é controlada por fenômenos de superfície ou pela difusão através do gás.
- Comportamento logarítmico: a taxa de oxidação varia com o tempo. A massa(x) varia logaritmicamente com o tempo(t) segundo a expressão $x = k_2 \cdot \log t$. Refere-se à formação de filmes finos de óxido (entre 20 e 40 angstroms) a baixas temperaturas.

- Comportamento parabólico: a taxa de oxidação varia com o tempo. A massa(x) varia com o inverso do quadrado do tempo(t) segundo a expressão $x=k_3.t^2$. É encontrada quando a difusão através da camada de óxido é a etapa controladora do processo.

Na oxidação das latas de alumínio observa-se comportamento parabólico tanto para a liga que constitui a tampa da lata (AA 5182) como para a liga que constitui o corpo da lata (AA 3004) a partir de 550°C⁽¹²⁾.

Para estudar o comportamento parabólico da taxa de oxidação pode-se usar a Lei de Wagner, que é válida assumindo-se que⁽¹¹⁾:

- A camada de óxido é compacta e perfeitamente aderente;
- A migração dos íons na camada de óxido é o fenômeno controlador do processo;
- O equilíbrio termodinâmico é estabelecido nas interfaces metal-óxido e óxido-atmosfera;
- A camada de óxido apresenta apenas pequenos desvios em relação à estequiometria;
- O equilíbrio termodinâmico é estabelecido localmente através da camada oxidada;
- A camada de óxido é fina em comparação às distâncias nas quais há efeito tridimensional da migração;
- A solubilidade do oxigênio no metal pode ser negligenciada.

1.4.1 – Lei de Wagner⁽¹³⁾

“ Quando a oxidação em alta temperatura de metais resulta na formação de camadas compactas de óxido e há oxigênio suficiente na superfície do óxido, a taxa de reação é governada por difusão no estado sólido através da camada de óxido. À medida em que a distância de difusão cresce (conforme aumenta a espessura do óxido), a taxa de reação decresce. Quando a difusão é homogênea, isto é, quando a difusão por contornos de grão ou por outros defeitos cristalinos pode ser negligenciada, a taxa de crescimento da camada de óxido (x) é inversamente proporcional à espessura dessa camada:

$$\frac{dx}{dt} = k_p \cdot \frac{1}{x}$$

sendo $d\mu_i = k \cdot T \cdot d \ln c_i$, temos que $x^2 = 2 \cdot k_p \cdot t + C_0 = k'_p \cdot t + C_0$, onde:

k'_p = constante de proporcionalidade entre a espessura e o tempo

C_0 = constante de integração (dependente das condições de contorno).“

A figura 2 ilustra, em uma dimensão, o mecanismo de transporte de íons descrito na teoria de Wagner.

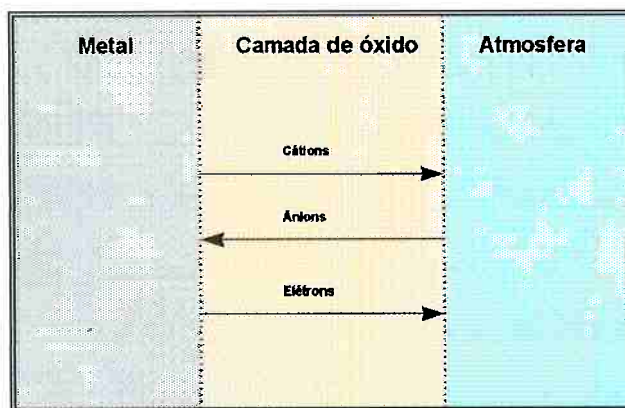


Figura 2: Esquema da teoria de Wagner

Para uma compreensão mais completa da Lei de Wagner é necessário um estudo da difusão na camada de óxido. A seguir é apresentada uma breve discussão sobre esse fenômeno.

1.5 – DIFUSÃO EM SÓLIDOS IÔNICOS (Defeitos cristalinos)

A difusão de átomos é comumente necessária para que mudanças microestruturais ocorram em processos como: densificação de pós compactos, deformação por fluência a altas temperaturas, crescimento de grão e formação de produtos de reações no estado sólido (14).

Como se está assumindo a validade da Lei de Wagner, será considerada apenas a difusão dentro de um grão (monocristal), ignorando-se os efeitos de contornos de grão e discordâncias.

Em sólidos iônicos, a difusão é determinada pelo tipo de defeito puntiforme existente e por sua concentração, que pode variar com a composição, a temperatura, a atmosfera e etc.

O tipo de defeito encontrado depende do tipo de sólido iônico, que pode ser classificado em: estequiométrico, não estequiométrico e impuro.

Os defeitos comumente encontrados são:

1.5.1 - Defeitos em sólidos estequiométricos

Estes defeitos baseiam-se nas posições dos átomos na rede e ocorrem em conjunto de modo a manter tanto a neutralidade elétrica quanto a relação número de cátions / número de ânions do sólido.

1.5.1.1 - Lacunas aniônicas e catiônicas

À semelhança dos metais, os sólidos iônicos apresentam falta de átomos em determinados pontos da rede.

Os nomes dados aos defeitos referem-se ao átomo que falta, como mostram as figuras 3⁽¹⁵⁾ (lacuna aniônica) e 4⁽¹⁵⁾ (lacuna catiônica).

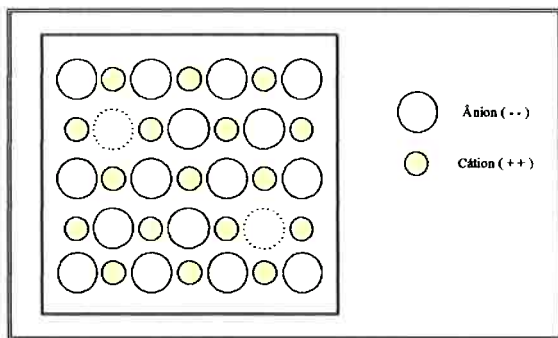


Figura 3: Esquema de lacuna aniônica⁽¹⁵⁾

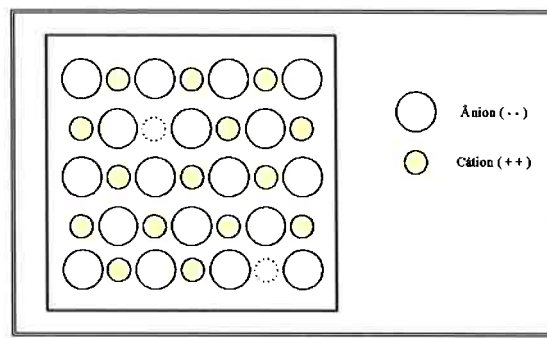


Figura 4: Esquema de lacuna catiônica⁽¹⁵⁾

1.5.1.2 - Cátions intersticiais

Também como nos metais, este defeito caracteriza-se pela ocorrência de um átomo fora de sua posição na rede, como mostra a figura 5.⁽¹⁵⁾

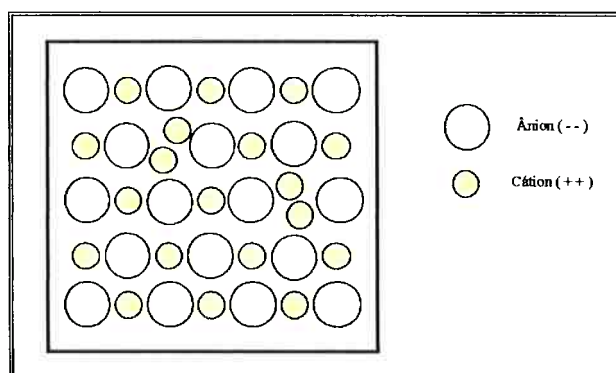


Figura 5: Esquema de cátions intersticiais⁽¹⁵⁾

No caso de sólidos iônicos os defeitos intersticiais apresentam-se apenas na forma de cátions intersticiais pois, em geral, os ânions têm raio atômico muito maior, não sendo geometricamente viável que estes fiquem em posições intersticiais.

1.5.1.3 - Defeitos de Frenkel

Os defeitos de Frenkel caracterizam-se pela ocorrência de lacunas e intersticiais catiônicos em igual proporção (de modo a manter a neutralidade elétrica) como mostra a figura 6⁽¹⁵⁾.

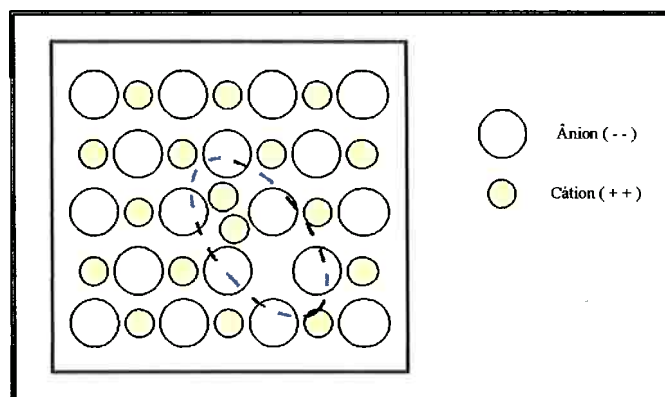


Figura 6: Esquema de defeitos de Frenkel⁽¹⁵⁾

1.5.1.4 - Defeitos de Schottky

Os defeitos de Schottky caracterizam-se pela ocorrência de lacunas aniônicas e catiônicas em igual proporção (de modo a manter a neutralidade elétrica); como mostra a figura 7⁽¹⁵⁾.

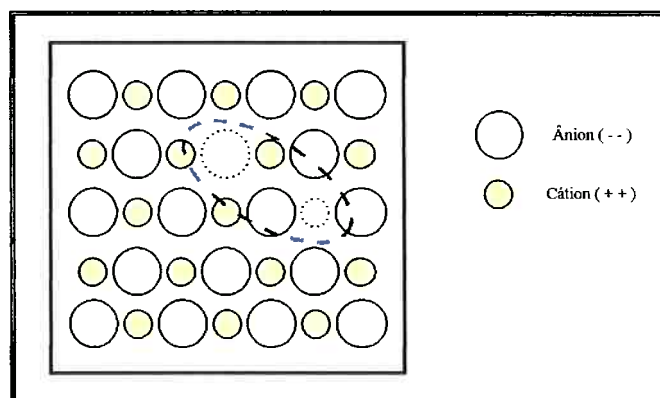


Figura 7: Esquema de defeitos de Schottky⁽¹⁵⁾

Neste caso há mobilidade de cátions e ânions.

Em geral, é mais provável que se formem mais defeitos de Schottky do que de Frenkel, pois são poucas as estruturas que apresentam interstícios suficientemente grandes para dissolver cátions sem distorcer consideravelmente a rede ⁽¹⁶⁾.

1.5.2 - Defeitos em sólidos não estequiométricos

Sólidos não estequiométricos são aqueles nos quais a proporção entre átomos metálicos e não metálicos não é exatamente aquela dada pela fórmula química, mesmo que o composto seja eletricamente neutro ⁽¹¹⁾.

Estes sólidos não estequiométricos recebem o nome de semicondutores. Apesar da condutividade ser uma propriedade elétrica, ela é causada pelo arranjo de átomos no cristal.

Dependendo do tipo de defeito apresentado, os sólidos iônicos são classificados em:

1.5.2.1 - Semicondutores negativos (tipo N)

Estes semicondutores podem ser observados em duas situações:

1.5.2.1.1 - Excesso de íons metálicos

Neste caso, os átomos de cátions, de diferentes valências, ocupam posições intersticiais e há elétrons “soltos” no cristal; como mostra a figura 8 ⁽¹¹⁾.

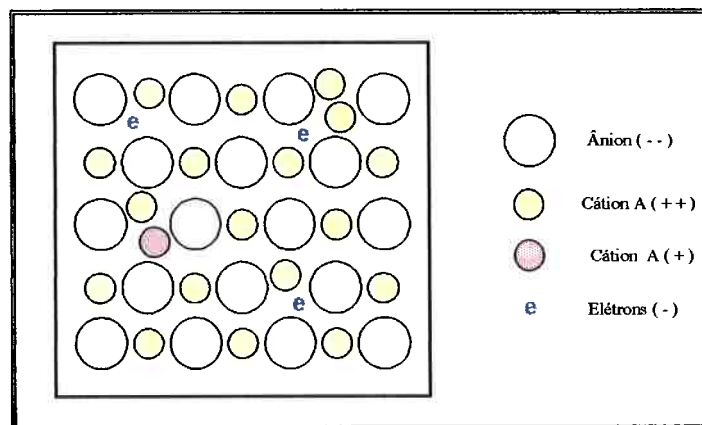


Figura 8: Esquema de semicondutor tipo N (por excesso de íons metálicos) ⁽¹¹⁾

1.5.2.1.2 - Falta de íons não metálicos

Neste caso há lacunas aniônicas e elétrons “soltos” no cristal, como mostra a figura 9⁽¹¹⁾.

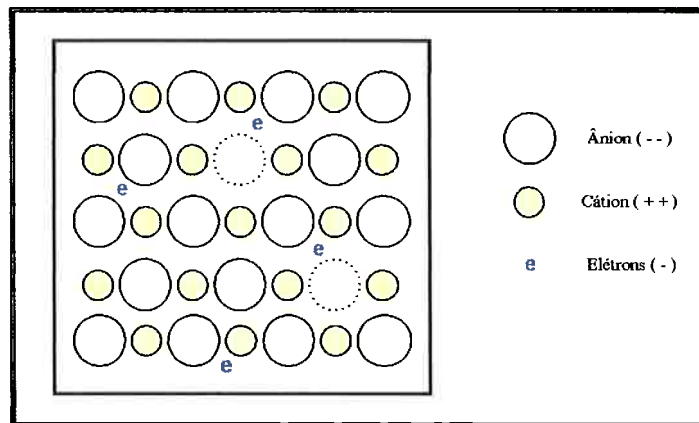


Figura 9: Esquema de semicondutor tipo N (por falta de íons não metálicos) ⁽¹¹⁾

1.5.2.2 - Semicondutores positivos (tipo P)

Este semicondutor constitui-se de lacunas catiônicas e cátions com carga maior que a prevista pela fórmula.

A figura 10⁽¹⁶⁾ apresenta este arranjo atômico.

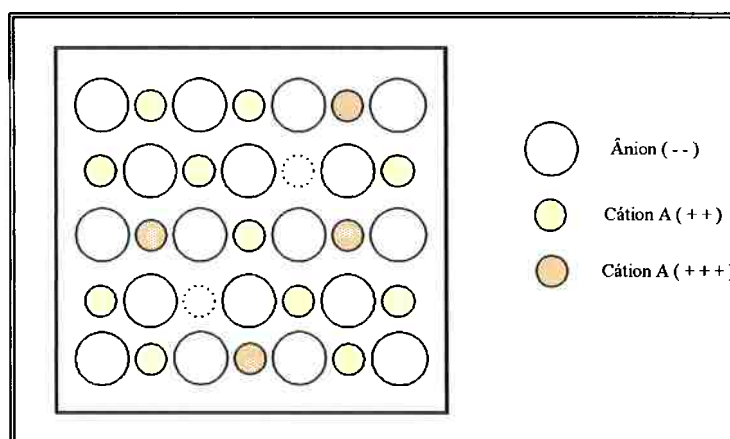


Figura 10: Esquema de semicondutor tipo P. ⁽¹⁶⁾

Há ainda um outro tipo de semicondutor, chamado intrínseco, que não é causado por defeitos iônicos mas por defeitos eletrônicos.

Este tipo de semicondutor não representa um veículo de difusão.

1.5.3 - Defeitos em sólidos impuros

Este caso assemelha-se ao de condutores tipo P, porém os átomos que possuem cargas diferentes não são átomos do composto, mas impurezas.

Em última análise, um cristal iônico contendo impurezas é um sistema ternário e a formação de fases não existentes no sistema binário pode mudar os limites de estabilidade para a proporção de cátions e ânions.

A figura 11⁽¹⁵⁾ mostra este fenômeno.

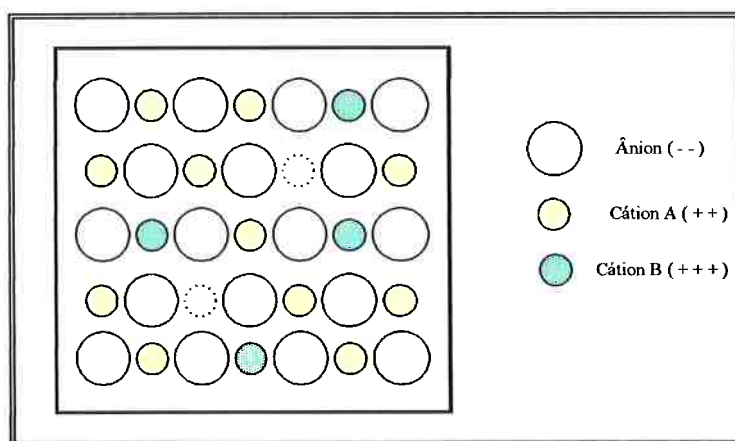


Figura 11: Esquema de sólido impuro⁽¹⁵⁾

Este é o defeito que rege difusão de átomos de alumínio (representados pelos cátions B) em uma camada de MgO (sendo o Mg representado pelos cátions A da figura).

1.6 – DIFUSÃO EM SÓLIDOS IÔNICOS (Mecanismos)

Os defeitos existentes num cristal definem seus mecanismos de difusão.

Podemos separar os mecanismos em dois grupos, segundo a carga do íon que se move.

1.6.1 - Difusão de cátions

Engloba os mecanismos que permitem a movimentação de cátions do próprio sólido iônico ou externos.

São eles:

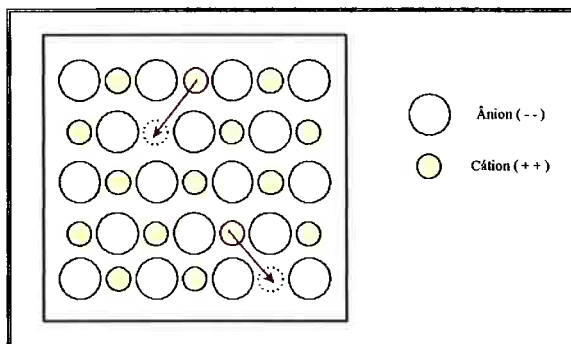


Figura 12: Difusão por lacunas catiônicas

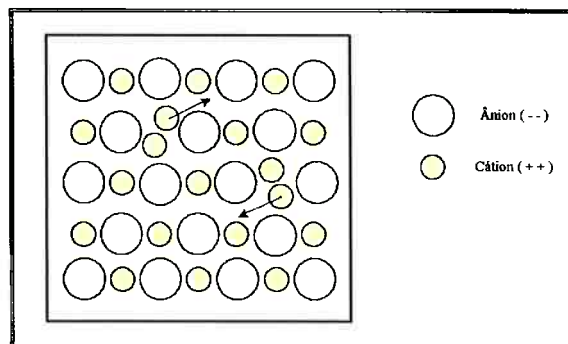


Figura 13: Difusão por cátions intersticiais

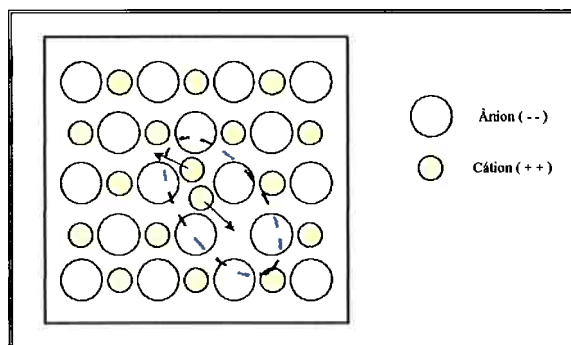


Figura 14: Difusão por defeitos de Frenkel

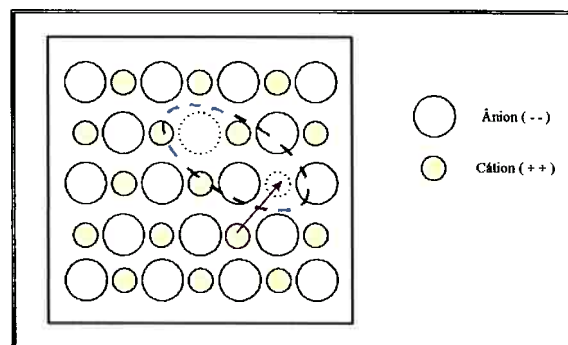


Figura 15: Difusão por defeitos de Schottky

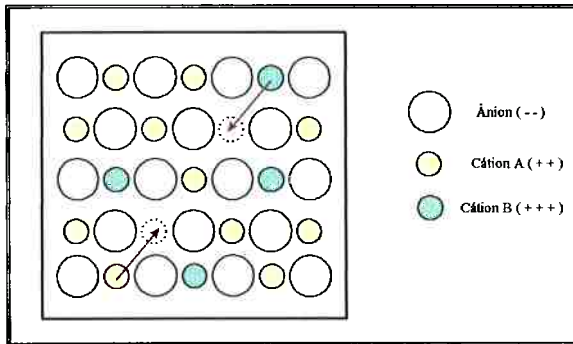


Figura 16: Difusão por impurezas

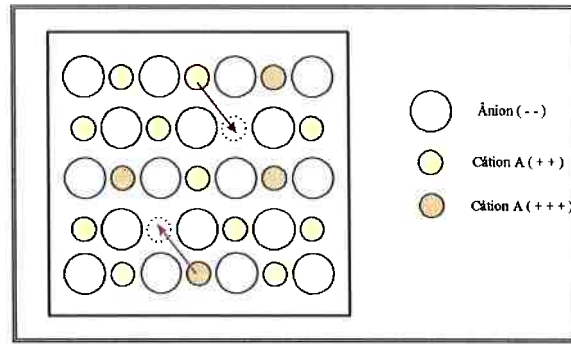


Figura 17: Difusão por semicondutores tipo P

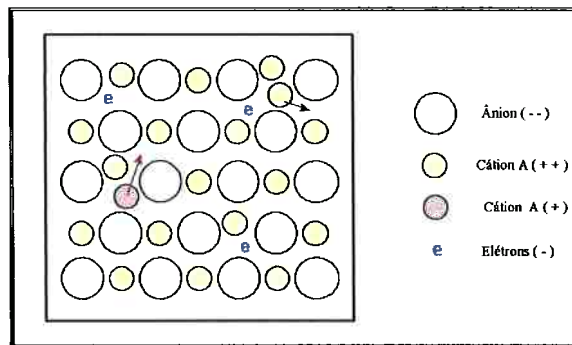


Figura 18: Difusão por semicondutores tipo N (excesso de íons metálicos)

1.6.2 - Difusão de ânions

Engloba os mecanismos que permitem a movimentação de ânions do próprio sólido iônico ou externos.

São eles:

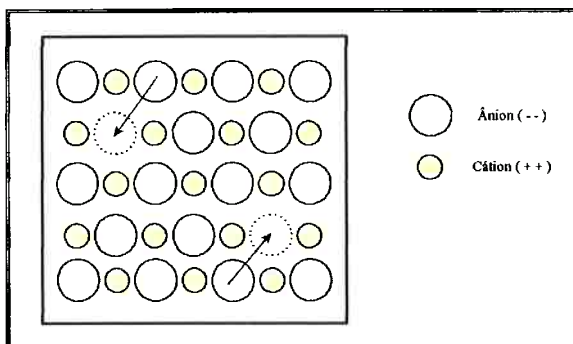


Figura 19: Difusão por lacunas aniônicas

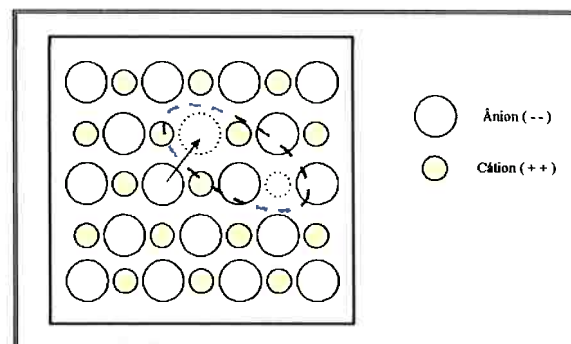


Figura 20: Difusão por defeitos de Schottky

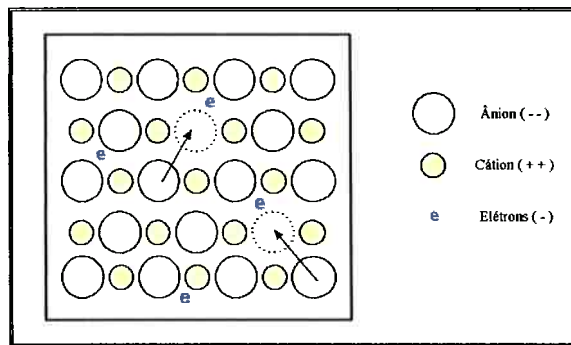


Figura 21: Difusão por Semicondutores tipo N (falta de íons não metálicos)

Para explicar a movimentação simultânea de cátions e ânions no cristal, deve-se admitir a ocorrência conjunta dos vários tipos de defeitos.

À semelhança dos metais, poder-se-ia pensar em mecanismos de difusão aos pares ou em anéis⁽¹⁶⁾, porém esses mecanismos teriam, além do impedimento espacial, forças eletrostáticas agindo contra seu movimento e aumentando muito sua energia de ativação e, conseqüentemente, diminuindo sua probabilidade.

2 - OBJETIVO

Este trabalho tem por objetivo estudar a cinética de oxidação de ligas de alumínio visando a determinação de temperaturas e atmosferas adequadas para serem usadas na reciclagem de latas de alumínio usadas em bebidas.

As variáveis consideradas neste estudo são:

a) A composição da liga

- | | | |
|----------------|---------------|--------------------------|
| • Al + 1,2% Mg | (liga 3004) | usada no corpo das latas |
| • Al + 4,6% Mg | (liga 5182) | usada na tampa das latas |

b) A temperatura de oxidação

- 700°C
- 750°C
- 800°C

Estas temperaturas foram selecionadas por serem as mais comumente utilizadas em fornos rotativos; além de apresentarem ambas as ligas no estado líquido, facilitando a comparação. (A saber: intervalos de temperatura de fusão: 629 – 654°C para a liga 3004 e 580 – 637°C para a liga 5182)

c) Atmosfera do forno

- 100,0% Nitrogênio (15,00 ml/min): escolhida para estudar a formação de nitretos sem a presença de oxigênio.
- 100,0% Dióxido de Carbono (77,00 ml/min): escolhida para estudar o efeito do dióxido de carbono gerado na combustão.
- 99,0% Ar + 1,0% O₂ (100,0 ml/min): escolhida para estudar o efeito do excesso de oxigênio em condições próximas à estequiométrica.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – Ensaio termogravimétricos

3.1.1 - Determinação da curva de oxidação

O estudo da taxa de oxidação de um metal baseia-se na reação $2M + O_2 \rightarrow 2MO$ (onde M = metal e O = oxigênio), assim, há três métodos de avaliar essa taxa⁽¹¹⁾:

- Monitorar o total de metal consumido;
- Monitorar o total de oxigênio consumido;
- Monitorar o total de óxido formado.

Dos métodos acima, o que pode fornecer dados de maneira contínua é o que monitora o consumo do oxigênio ou o ganho de massa da amostra.

Uma das maneiras mais práticas e confiáveis de determinação da curva cinética de uma reação de oxidação é através do uso de uma balança termogravimétrica, ligada por uma interface a um microcomputador para o registro dos dados coletados durante o ensaio.⁽¹²⁾

Neste trabalho foram usadas duas balanças Shimadzu modelos TGA 50H e TGA 51H, ambas conectadas a um computador através da interface específica dos equipamentos.

A Shimadzu TGA 50H tem capacidade de até 1g e precisão de 10^{-4} g, podendo ser utilizada com atmosfera ambiente ou com fluxo de gás não tóxicos.

A Shimadzu TGA 51H tem capacidade de até 10g e precisão de 10^{-4} g, está localizada dentro de uma capela e ligada a uma central de gases que permite a utilização de misturas gasosas em várias proporções. A figura 22 apresenta o esquema do sistema de gases que alimenta a balança.

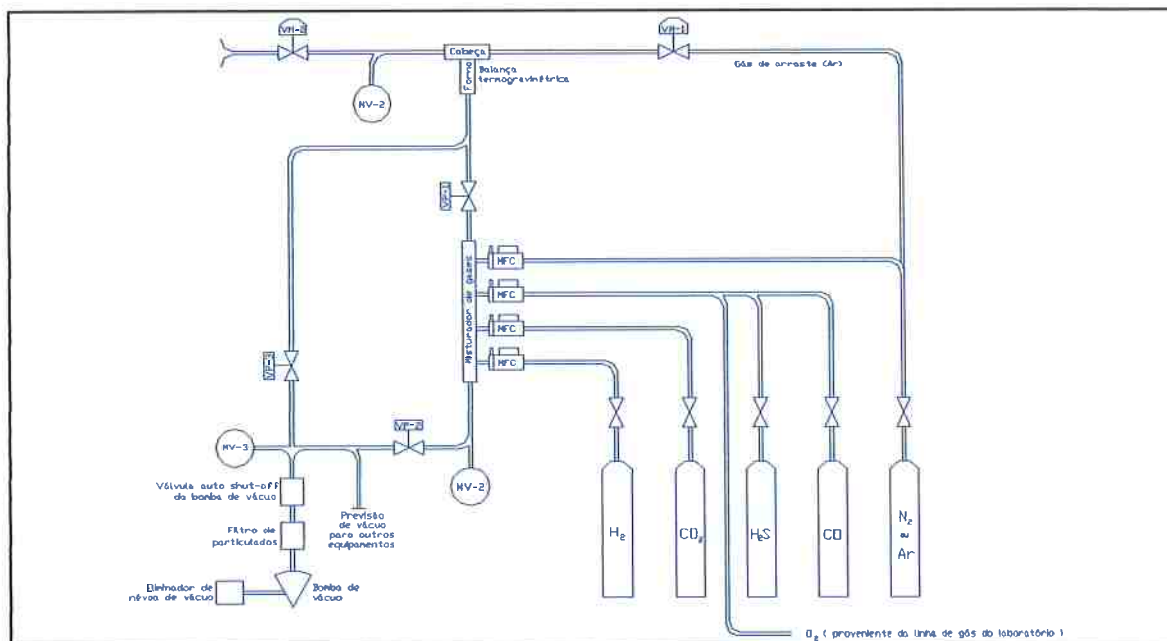


Figura 22: Esquema do sistema de gases

As amostras utilizadas foram retiradas de chapas recebidas da fábrica, sendo que somente a chapa feita da liga AA 5182 possuía camadas de verniz em um de seus lados.

A preparação das amostras foi de acordo com o ensaio ao qual seriam submetidas, observando os procedimentos descritos a seguir:

3.1.2 – Preparação das amostras para ensaios termogravimétricos

3.1.2.1 - Amostra para ensaio termogravimétrico ao ar ou sob atmosfera de O₂

- Separar da chapa recebida ($\approx 1,5 \times 2,0 \text{ m}^2$) uma amostra pequena ($\approx 15 \times 25 \text{ cm}^2$), através de operação de corte em guilhotina manual. A liga 5182 já foi recebida com aproximadamente esse tamanho, não sendo necessária essa primeira etapa.
- Lixar a amostra na sequência metalográfica: 180, 220, 320, 400, 600 e 1000 mesh (o lixamento prosseguia até a lixa desejada).
- Cortar a chapa em amostras de aproximadamente $1,5 \text{ cm}^2$ ($0,5 \times 3,0 \text{ cm}$); utilizando guilhotina manual para cortá-la em tiras pequenas ($\approx 15 \times 0,5 \text{ cm}^2$) e alicate de corte para cortá-la em retângulos do tamanho desejado.

- d) Lixar novamente com a última lixa da sequência.
- e) Medir as dimensões da amostra com paquímetro para cálculo da área superficial.
- f) Dobrar a amostra em forma de espiral (diâmetro $\approx 0,3$ cm e altura $\approx 0,5$ cm). Esse procedimento foi adotado para obter-se a melhor relação volume / área superficial nas amostras.
- g) Limpar a amostra com acetona P.A. no ultrassom por 3 minutos.
- h) Colocar a amostra limpa na balança e fechá-la.
- i) Ligar (se for o caso) o fluxo de gás e deixá-lo fluir por 1 hora.
- j) Realizar ensaio termogravimétrico.
- k) Deixar a amostra esfriar e desligar o equipamento e o fluxo de gás.

3.1.2.2 – Amostra para ensaio termogravimétrico sob outras atmosferas

- a) Separar das chapas recebidas ($\approx 1,5 \times 2,0$ m² para a liga 3004) uma amostra menor ($\approx 15 \times 25$ cm²), através de operação de corte em guilhotina manual. A liga 5182 já foi recebida com aproximadamente esse tamanho, não sendo necessária essa primeira etapa.
- b) Lixar a amostra na sequência metalográfica: 180, 220, 320, 400, 600 e 1000 mesh.
- c) Cortar a chapa em amostras de aproximadamente 1,5 cm² ($\approx 0,5 \times 3,0$ cm²); utilizando guilhotina manual para cortá-la em tiras pequenas ($\approx 15 \times 0,5$ cm²) e alicate de corte para cortá-la em retângulos do tamanho desejado.
- d) Lixar novamente com a lixa 1000 mesh.
- e) Medir as dimensões da amostra com paquímetro para cálculo da área superficial.
- f) Dobrar a amostra em forma de espiral (diâmetro $\approx 0,3$ cm e altura $\approx 0,5$ cm). Esse procedimento foi adotado para obter-se a melhor relação volume / área superficial nas amostras.
- g) Limpar a amostra com acetona P.A. no ultrassom por 3 minutos.
- h) Colocar a amostra limpa na balança e fechá-la.
- i) Submeter a câmara onde se encontra a amostra a um vácuo de ≈ 10 torr.
- j) Ligar sistemas de emissão de gases (capela e coifa).

- k) Abrir fluxo de gás e deixá-lo fluir até que a pressão dentro da câmara seja igual ou ligeiramente superior à pressão atmosférica externa (≈ 30 minutos).
- l) Abrir válvula de escape de gases (VM-2).
- m) Realizar ensaio termogravimétrico.
- n) Deixar a amostra esfriar e desligar sistemas.

3.1.3 – Ensaios realizados

Os ensaios termogravimétricos realizados podem ser divididos em quatro grupos:

3.1.3.1 – Ensaios preliminares

Tabela 1: Relação dos ensaios preliminares

Liga	Tratamento Superficial	Temperatura (°C)	Atmosfera
3004	Lixa 1000	700	O ₂ (15 ml / min)
		750	
		800	
5182	Lixa 1000	700	O ₂ (15 ml / min)
		750	
		800	

3.1.3.2 – Ensaios com variação de tratamento superficial

Tabela 2: Relação dos ensaios com variação de tratamento superficial

Liga	Tratamento Superficial	Temperatura (°C)	Atmosfera
3004	Lixa 320	700	ar
	Lixa 600		
	Lixa 1000		

3.1.3.3 – Ensaios com variação do tempo de espera

Tabela 3: Relação dos ensaios com do tempo de espera

Liga	Tratamento Superficial	Temperatura (°C)	Atmosfera	Tempo de espera (h)
3004	Lixa 1000	700	ar	0,0
				0,5
				2,0
				4,0
				24,0

3.1.3.4 – Ensaios com variação do tempo de espera

Tabela 4: Relação dos ensaios com do tempo de espera

Liga	Tratamento Superficial	Temperatura (°C)	Atmosfera
3004	Lixa 1000	700	N ₂ (15 ml / min)
		750	
		800	
		700	CO ₂ (77 ml / min)
		750	
		800	
		700	Ar + 1% O ₂ (100 ml / min)
		750	
		800	
3004	Lixa 1000	700	N ₂ (15 ml / min)
		750	
		800	
		700	CO ₂ (77 ml / min)
		750	
		800	
		700	Ar + 1% O ₂ (100 ml / min)
		750	
		800	

3.2 – Microscopia

A técnica de microscopia foi utilizada para estudar o comportamento da camada de óxido formada na superfície da amostra, procurando determinar quando ela é protetora ou não.

A preparação das amostras segue o procedimento descrito a seguir:

3.2.1 – Preparação das amostras para microscopia

- a) Separar das chapas recebidas ($\approx 1,5 \times 2,0 \text{ m}^2$ para a liga 3004) uma amostra menor ($\approx 15 \times 25 \text{ cm}^2$), através de operação de corte em guilhotina manual. A liga 5182 já foi recebida com aproximadamente esse tamanho, não sendo necessária essa primeira etapa.
- b) Lixar a amostra na sequência metalográfica: 180, 220, 320, 400, 600 e 100 mesh. (O lixamento prosseguia até a lixa desejada).
- c) Cortar a chapa em amostras de aproximadamente $4,0 \text{ cm}^2$ ($\approx 2,0 \times 2,0 \text{ cm}^2$); utilizando guilhotina manual.
- d) Lixar novamente com a última lixa da sequência.
- e) Oxidar a amostra, em um forno tipo mufla, à temperatura e pelo tempo desejados (esse tipo de forno foi utilizado devido à facilidade de preparar-se, no mesmo, amostras planas e suficientemente grandes para a observação).
- f) Embutir a amostra, utilizando resina de cura a frio.
- g) Recobrir a amostra com carbono.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Ensaio termogravimétricos

4.1.1 – Ensaio preliminares

Inicialmente foram realizados ensaios de 6 horas de duração para ambas as ligas ao ar ou com fluxo de oxigênio de 15ml/min. A atmosfera de oxigênio foi preferida em relação ao ar para proteger a parte eletrônica da termobalança (uma vez que o gás passa frio por essa parte, reduzindo sua oxidação). O objetivo desses ensaios era familiarizar-se com o método e com os equipamentos.

Os resultados obtidos nesses ensaios são apresentados nas figuras 23 e 24.

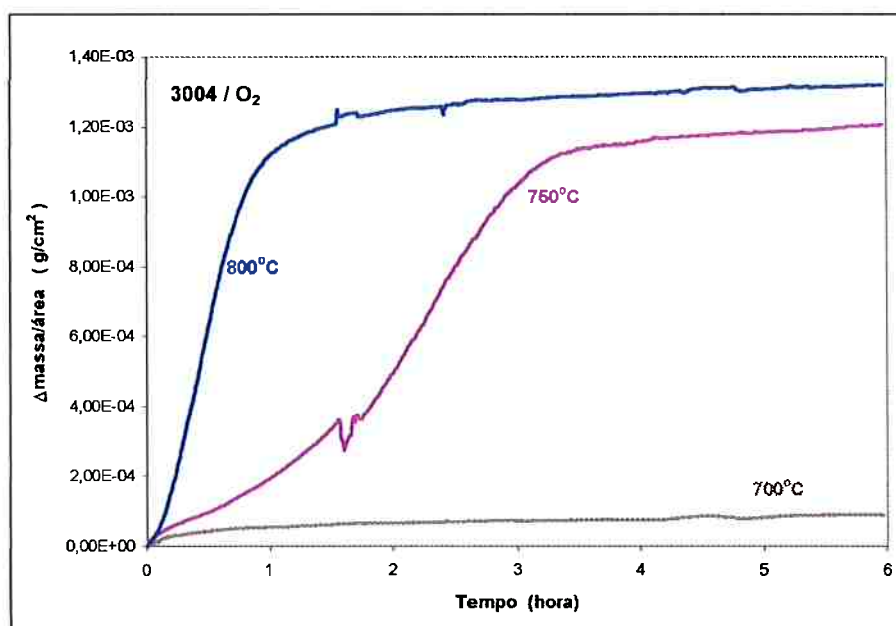


Figura 23: Ensaio termogravimétricos / liga 3004 / fluxo de O_2 / lixa 1000 / 700, 750 e 800°C.

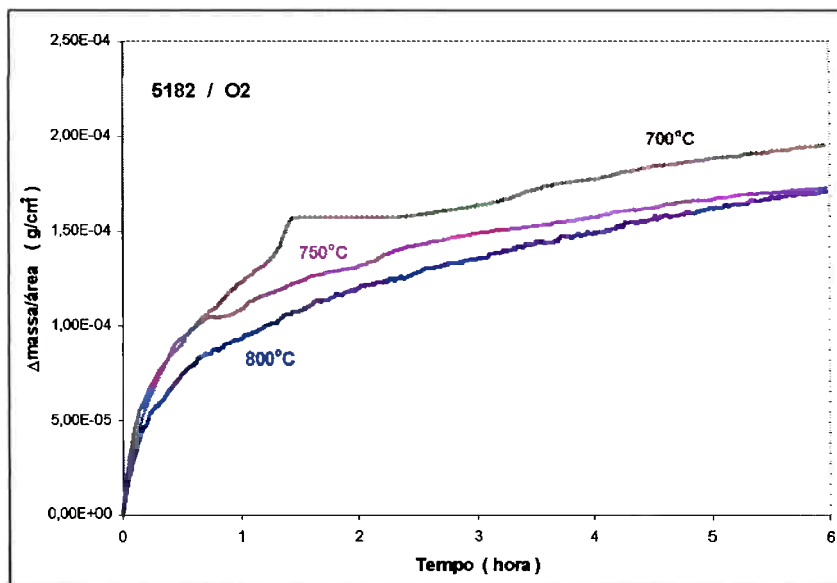


Figura 24: Ensaios termogravimétricos / liga 5182 / fluxo de O_2 / lixa 1000 / 700,750 e 800°C.

Observou-se que a liga 3004, a 750 e 800°C, apresenta uma inflexão na curva devido ao aumento significativo da cinética de oxidação e que essa inflexão acontece antes para maiores temperaturas. Para a temperatura de 700°C tem-se comportamento parabólico de oxidação.

Para a liga 5182 observou-se comportamento parabólico para todas as temperaturas, porém não há relação lógica entre as taxas de oxidação; pois, uma vez que a oxidação é um fenômeno termicamente ativado, espera-se que a ordem decrescente de taxa de oxidação seja 800, 750 e 700°C.

Sendo a rugosidade do material uma variável bastante comentada pela literatura, suspeitou-se que o tratamento superficial dado às amostras não tenha sido adequado. Repetiu-se, então, vários dos ensaios, mas nenhuma modificação considerável nos resultados foi obtida.

Para melhor visualização dos efeitos da rugosidade na cinética de oxidação do material, foram feitos ensaios da liga 3004 com tratamentos superficiais variados. Os resultados desses ensaios estão mostrados na figura 25.

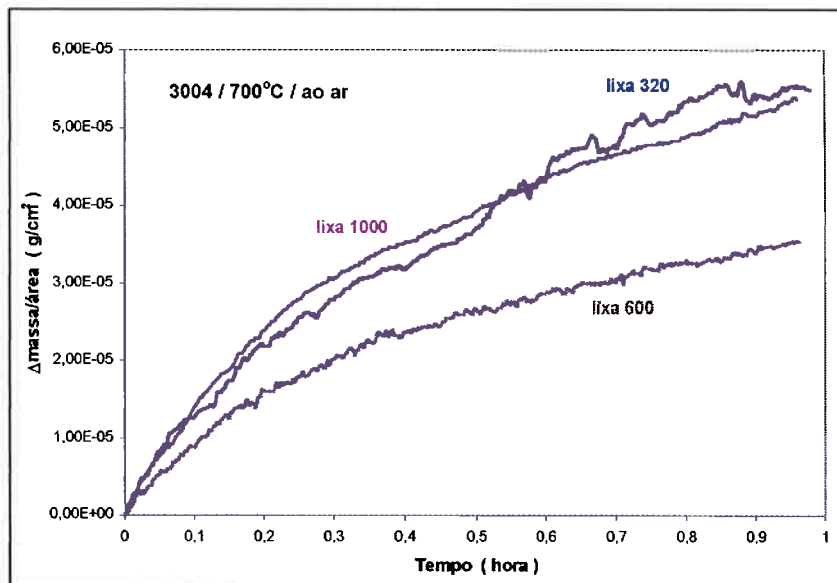


Figura 25: Efeito do tratamento superficial na cinética de oxidação da liga 3004.

Os resultados obtidos foram novamente inesperados: as curvas não apresentam a ordem crescente esperada (1000, 600 e 320).

Foi então considerada a hipótese da influência do tempo entre o lixamento e o ensaio. Foram feitos ensaios ao ar com amostras de mesma rugosidade (lixa 1000), variando-se o tempo entre o lixamento e o início do ensaio. Esses tempos foram: - início imediato; - 0,5 hora; - 2,0 horas; - 4,0 horas e 24,0 horas. Os resultados destes ensaios estão representados na figura 26.

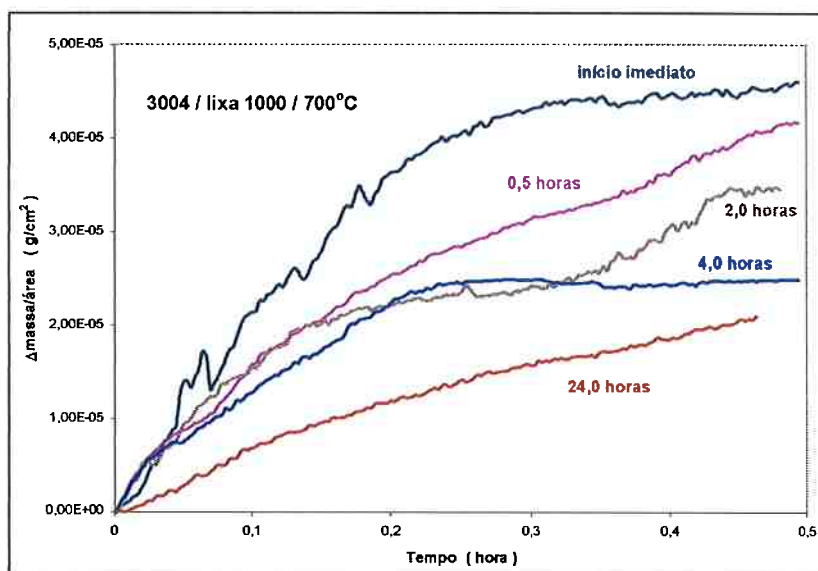


Figura 26: Efeito do tempo de espera entre o lixamento e o ensaio para a liga 3004.

Com os resultados da figura 26 comprovou-se a hipótese da influência do tempo entre o lixamento e o ensaio. Ou seja, a taxa de oxidação é influenciada pela camada de óxido formada à temperatura ambiente.

Para minimizar esse efeito foram utilizadas, nos ensaios principais, amostra lixadas, pelo menos, 30 dias antes de ensaiadas.

4.1.2 – Ensaios principais

4.1.2.1 – Ensaios sob atmosfera de nitrogênio

Foram realizados ensaios para ambas as ligas nas temperaturas de 700, 750 e 800°C; submetendo a câmara da balança à atmosfera de nitrogênio (fluxo de 15ml/min).

Os resultados dos ensaios são apresentados nas figuras 27 e 28.

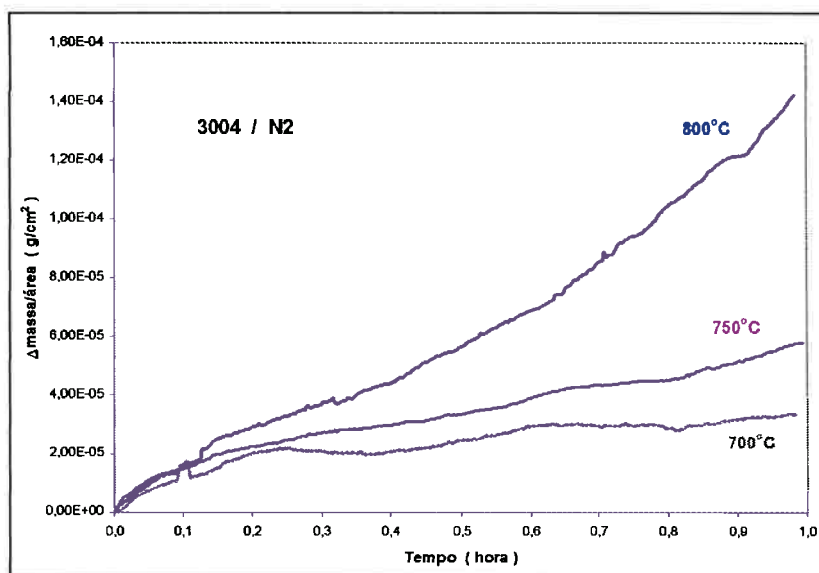


Figura 27: Ensaios termogravimétricos / liga 3004 / lixa 1000 / atm. N₂ / 700, 750 e 800°C.

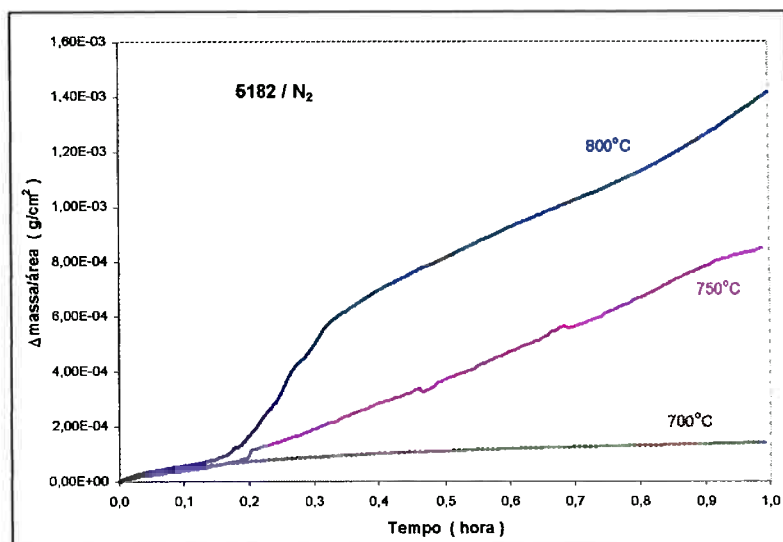


Figura 28: Ensaios termogravimétricos / liga 5182 / lixa 1000 / atm. N₂ / 700, 750 e 800°C.

Dos trechos iniciais das curvas, foram obtidas as equações parabólicas e as regressões lineares correspondentes para cada uma das seqüências de ensaios. A tabela 1 mostra esses dados.

Tabela 5: Ensaios sob atmosfera de nitrogênio

Liga	Temperatura do ensaio (°C)	Equação da regressão linear { (Δ massa/área) ² em (g/cm ²) ² e (tempo) em (h) }	Erro quadrático
3004	700	1,907 . E – 09 . x - 2,537 . E – 11	0,9373
3004	750	2,623 . E – 09 . x - 1,626 . E – 11	0,9938
3004	800	4,254 . E – 09 . x - 1,058 . E – 10	0,9068
5182	700	4,471 . E – 09 . x - 2,202 . E – 11	0,9826
5182	750	6,376 . E – 09 . x - 5,787 . E – 11	0,9743
5182	800	1,410 . E – 08 . x - 2,769 . E – 11	0,9538

De posse destes dados, construiu-se as curvas de Arrhenius para cada uma das séries de ensaios. Essas curvas estão apresentadas nas figuras

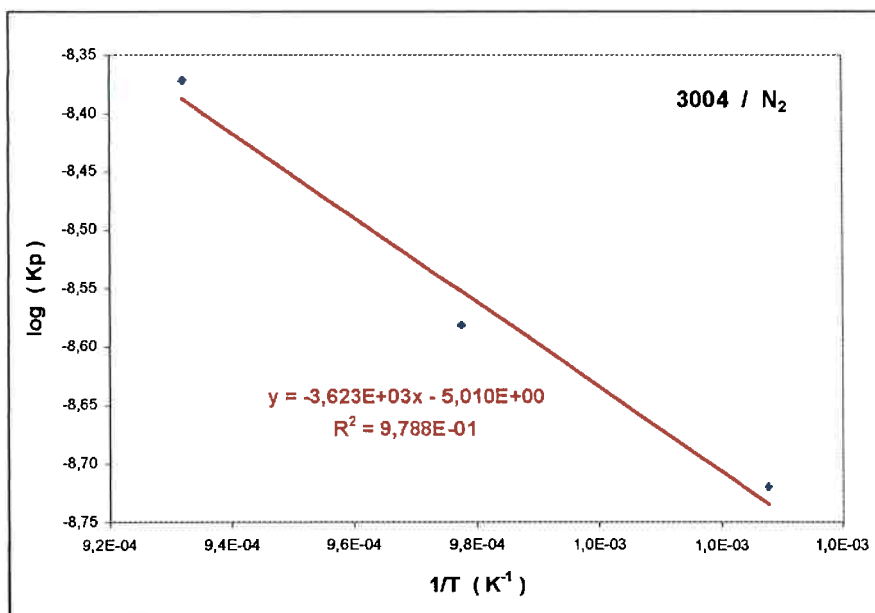


Figura 29: Curva de Arhenius / liga 3004 / lixa 1000 / atmosfera de N₂.

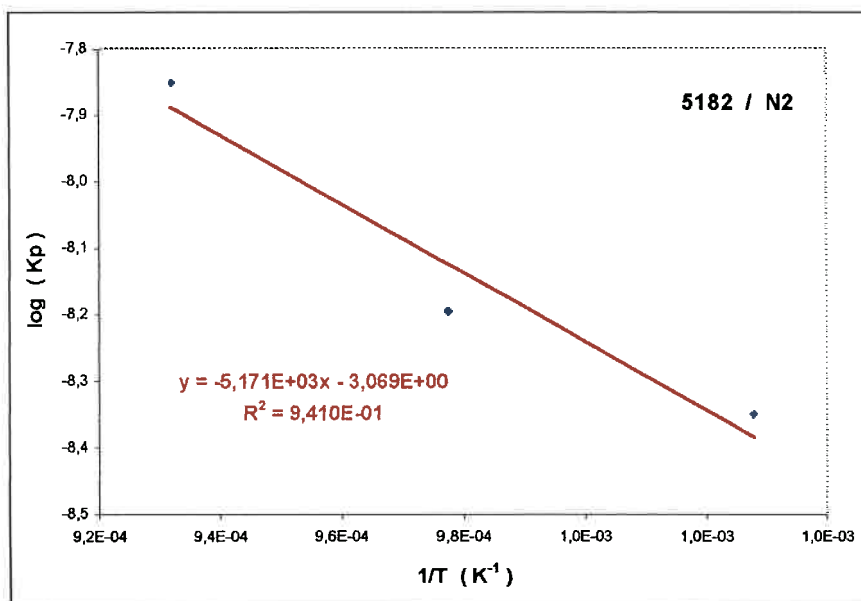


Figura 30: Curva de Arhenius / liga 5182 / lixa 1000 / atmosfera de N₂.

4.1.2.2 – Ensaios sob atmosfera de dióxido de carbono

Foram realizados ensaios para ambas as ligas nas temperaturas de 700, 750 e 800°C; submetendo a câmara da balança à atmosfera de dióxido de carbono (fluxo de 77ml/min).

Os resultados dos ensaios são apresentados nas figuras 31 e 32.

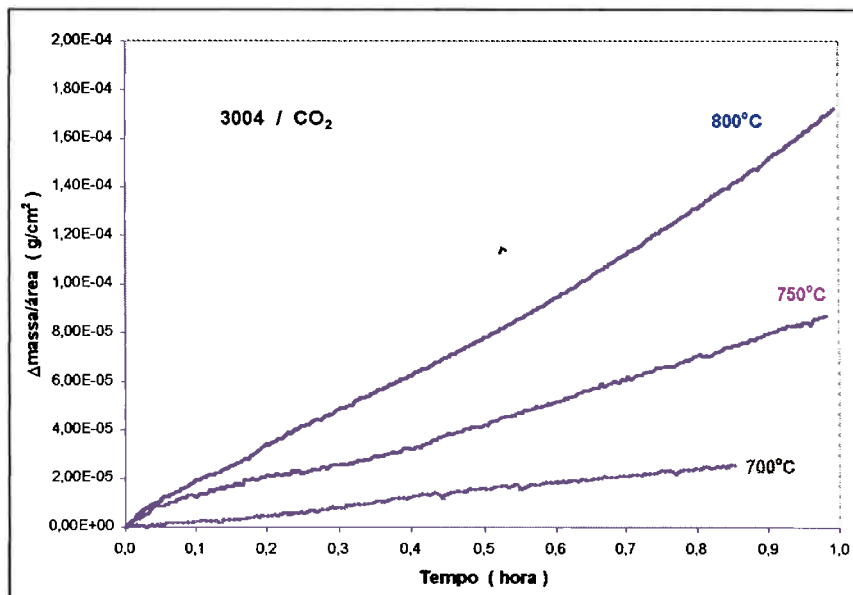


Figura 31: Ensaios termogravimétricos / liga 3004 / lixa 1000 / atm. CO_2 / 700, 750 e 800°C.

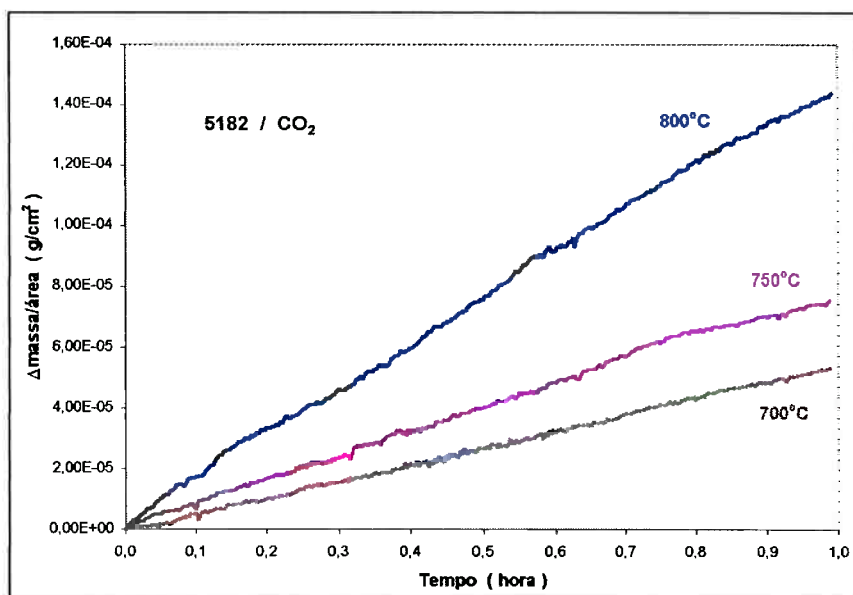


Figura 32: Ensaios termogravimétricos / liga 5182 / lixa 1000 / atm. CO_2 / 700, 750 e 800°C.

Dos trechos iniciais das curvas, foram obtidas as equações parabólicas e as regressões lineares correspondentes para cada uma das seqüências de ensaios. A tabela 2 mostra esses dados.

Tabela 6: Ensaios sob atmosfera de dióxido de carbono

Liga	Temperatura do ensaio (°C)	Equação da regressão linear { (Δ massa/área) ² em (g/cm ²) ² e (tempo) em (h) }	Erro quadrático
3004	700	1,924 . E – 10 . x - 1,059 . E – 11	0,8308
3004	750	2,308 . E – 09 . x - 3,855 . E – 11	0,9858
3004	800	4,646 . E – 09 . x - 8,344 . E – 11	0,9781
5182	700	6,592 . E – 10 . x - 2,916 . E – 11	0,9204
5182	750	1,682 . E – 09 . x - 6,016 . E – 11	0,9486
5182	800	2,953 . E – 09 . x - 3,333 . E – 11	0,9506

De posse destes dados, construiu-se as curvas de Arrhenius para cada uma das séries de ensaios. Essas curvas estão apresentadas nas figuras 33 e 34.

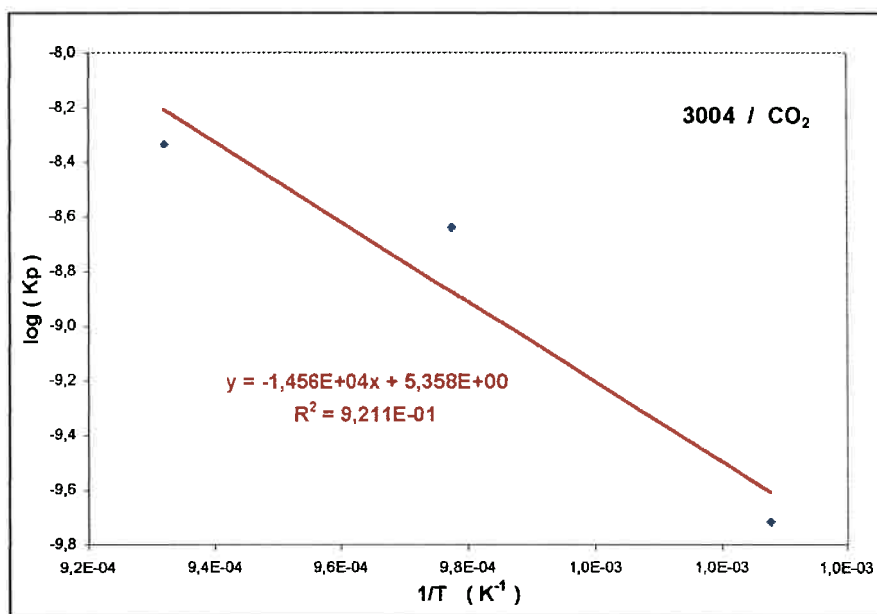


Figura 33: Curva de Arrhenius / liga 3004 / lixa 1000 / atmosfera de CO₂.

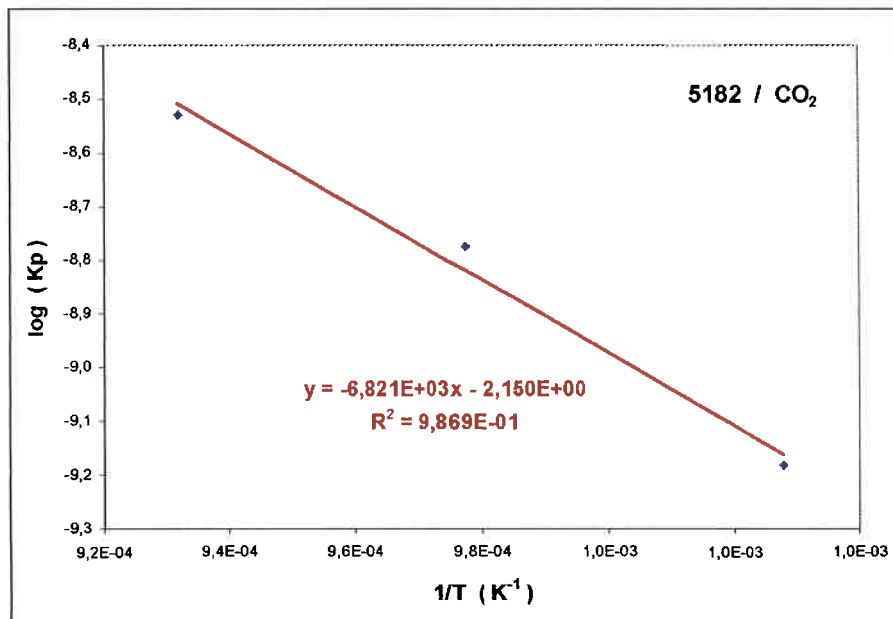


Figura 34: Curva de Arrhenius / liga 5182 / lixa 1000 / atmosfera de CO₂.

4.1.2.3 – Ensaios sob atmosfera de argônio e oxigênio

Foram realizados ensaios para ambas as ligas nas temperaturas de 700, 750 e 800°C; submetendo a câmara da balança à atmosfera de Ar + 1% O₂ (fluxo de 100ml/min).

Os resultados dos ensaios são apresentados nas figuras 35 e 36.

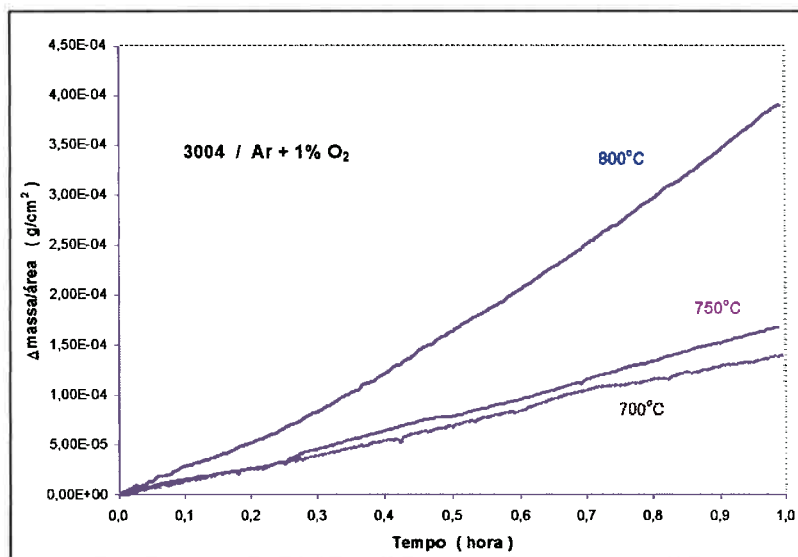


Figura 35: Ensaios termogravimétricos / liga 3004 / lixa 1000 / atm. Ar + 1%O₂ / 700, 750 e 800°C.

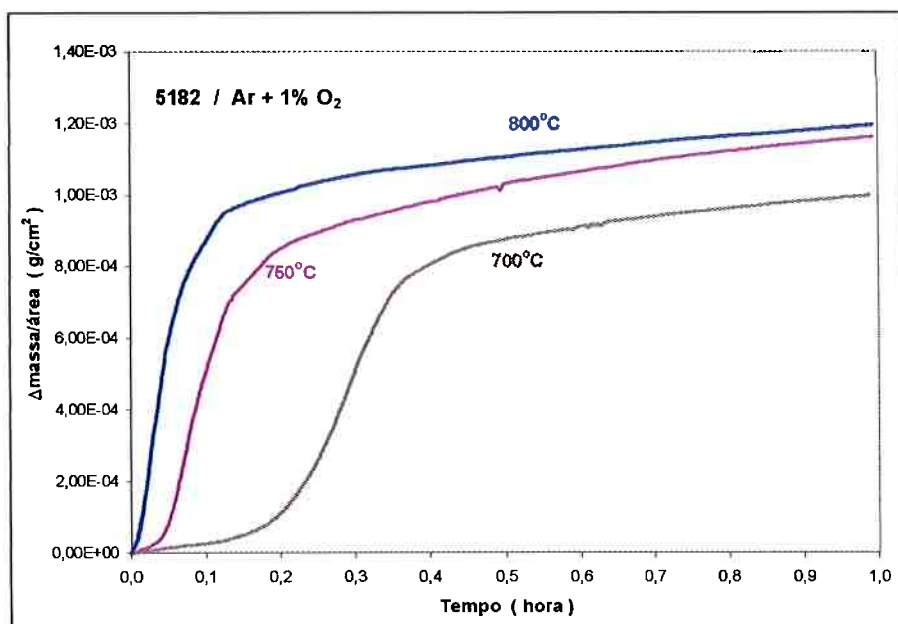


Figura 36: Ensaios termogravimétricos / liga 5182 / lixa 1000 / atm. Ar + 1%O₂ / 700, 750 e 800°C.

Dos trechos iniciais das curvas, foram obtidas as equações parabólicas e as regressões lineares correspondentes para cada uma das seqüências de ensaios. A tabela 3 mostra esses dados.

Tabela 7: Ensaios sob atmosfera de argônio e oxigênio

Liga	Temperatura do ensaio (°C)	Equação da regressão linear { (Δmassa/área) ² em (g/cm ²) ² e (tempo) em (h) }	Erro quadrático
3004	700	1,503 . E – 09 . x - 1,977 . E – 11	0,9141
3004	750	2,538 . E – 09 . x - 3,653 . E – 11	0,9318
3004	800	6,315 . E – 09 . x - 7,851 . E – 11	0,9195
5182	700	9,453 . E – 09 . x - 1,812 . E – 10	0,9381
5182	750	3,406 . E – 06 . x - 1,014 . E – 07	0,8123
5182	800	8,990 . E – 06 . x - 1,045 . E – 07	0,9717

De posse destes dados, construiu-se as curvas de Arrhenius para cada uma das séries de ensaios. Essas curvas estão apresentadas nas figuras 37 e 38.

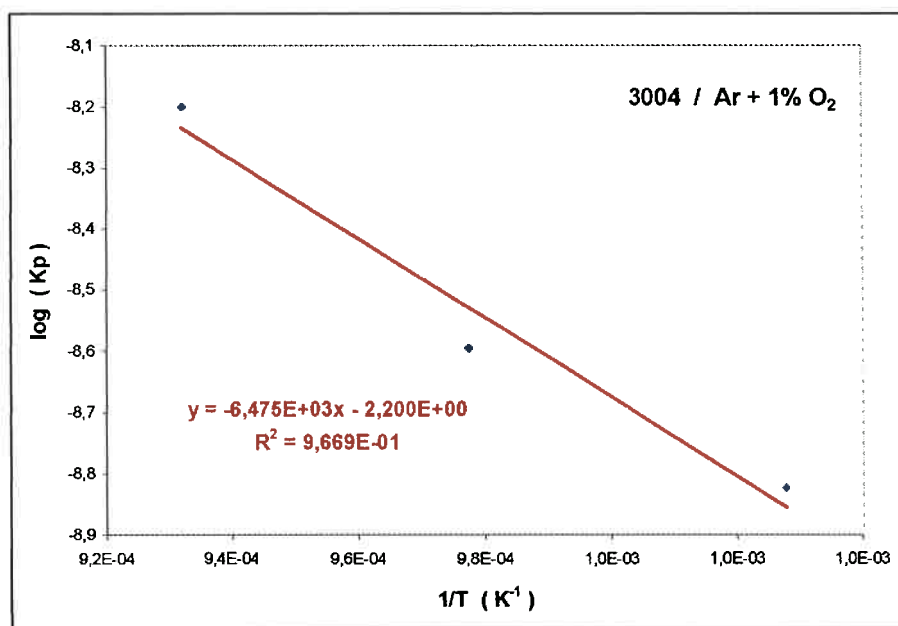


Figura 37: Curva de Arhenius / liga 3004 / lixa 1000 / atmosfera de Ar + 1%O₂.

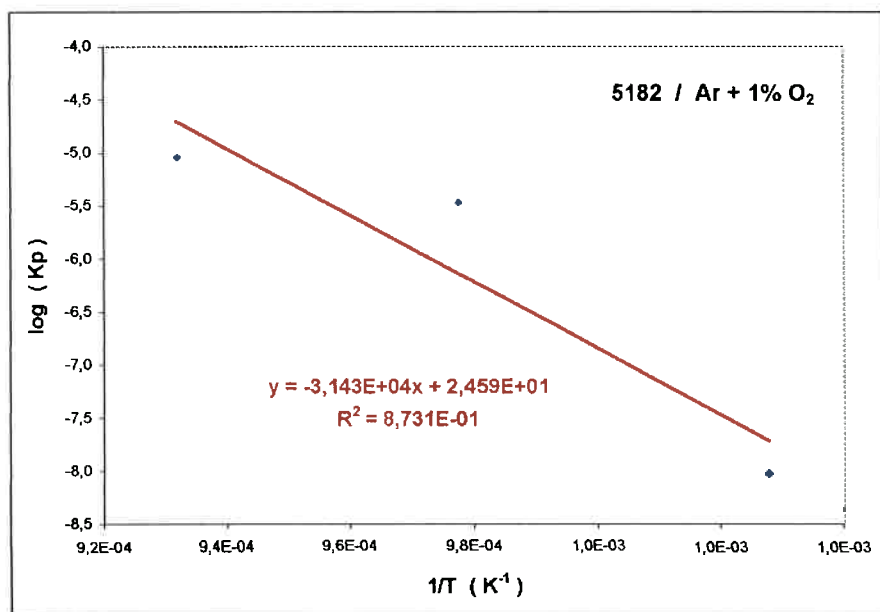


Figura 38: Curva de Arhenius / liga 5182 / lixa 1000 / atmosfera de Ar + 1%O₂.

4.1.3 – Comparação das atmosferas

A fim de identificar quais são as atmosferas mais prejudiciais à refusão das ligas, as figuras 39, 40 e 41 apresentam a comparação entre as atmosferas, nas diferentes temperaturas estudadas, para a liga 3004 e as figuras 42, 43 e 44 mostram as mesmas comparações para a liga 5182.

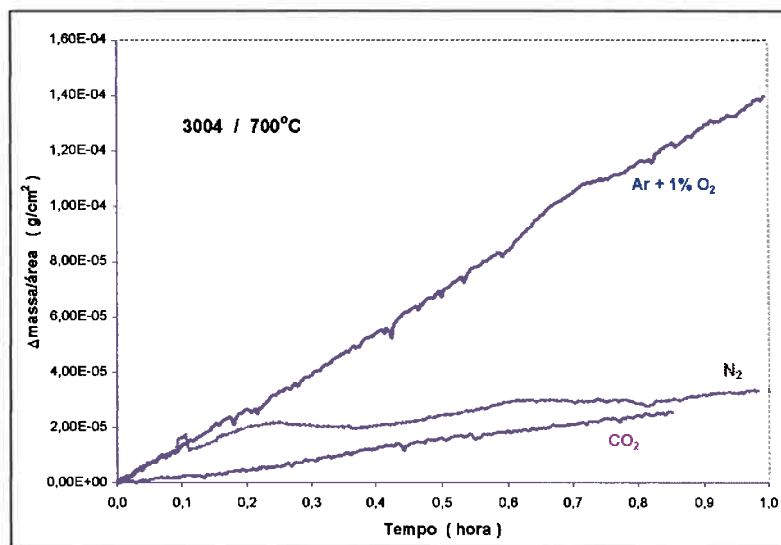


Figura 39: Ensaios termogravimétricos / liga 3004 / lixa 1000 / 700°C.

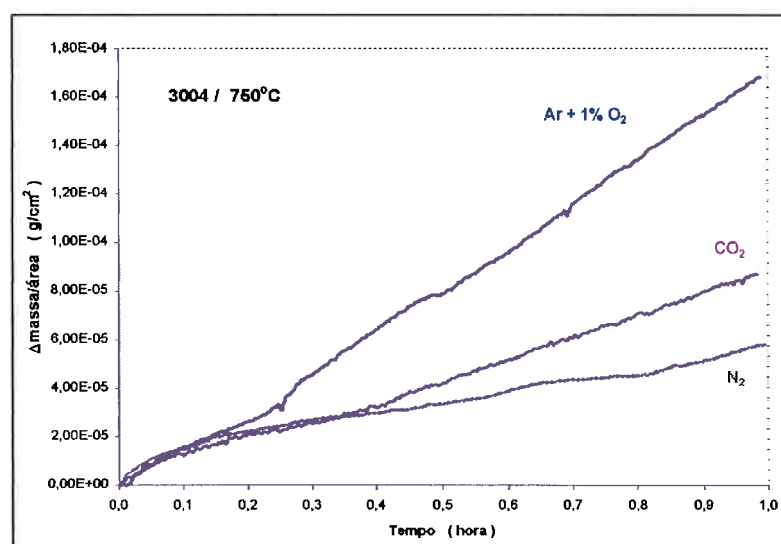


Figura 40: Ensaios termogravimétricos / liga 3004 / lixa 1000 / 750°C.

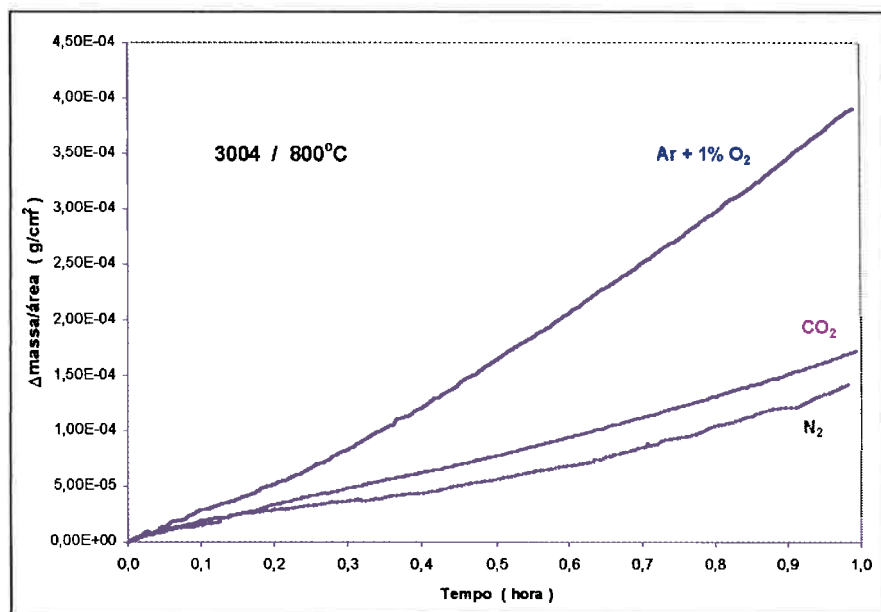


Figura 41: Ensaios termogravimétricos / liga 3004 / lixa 1000 / 800°C.

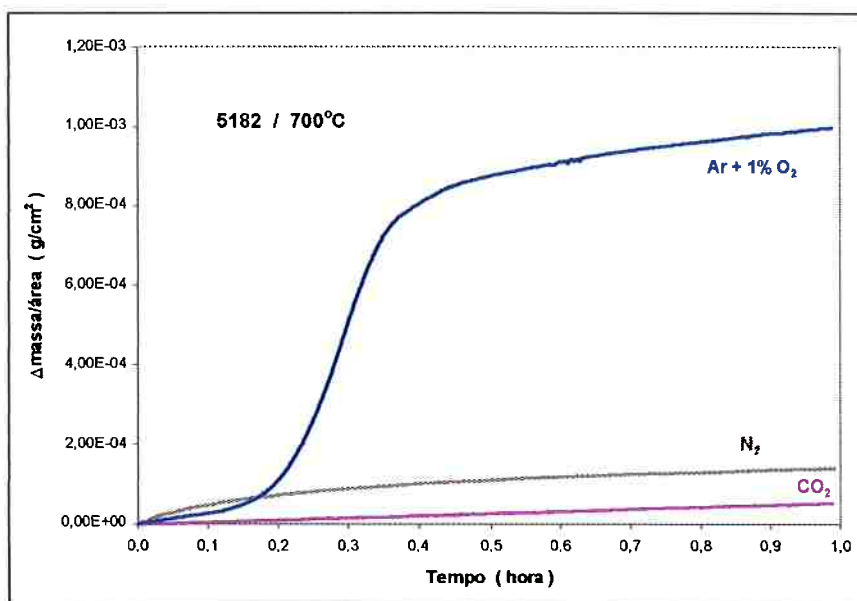


Figura 42: Ensaios termogravimétricos / liga 5182 / lixa 1000 / 700°C.

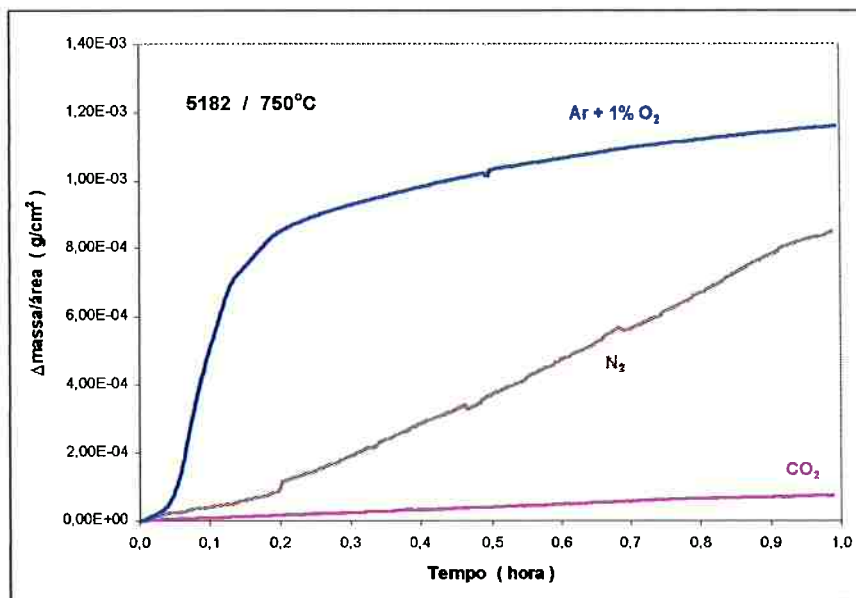


Figura 43: Ensaios termogravimétricos / liga 5182 / lixa 1000 / 750°C.

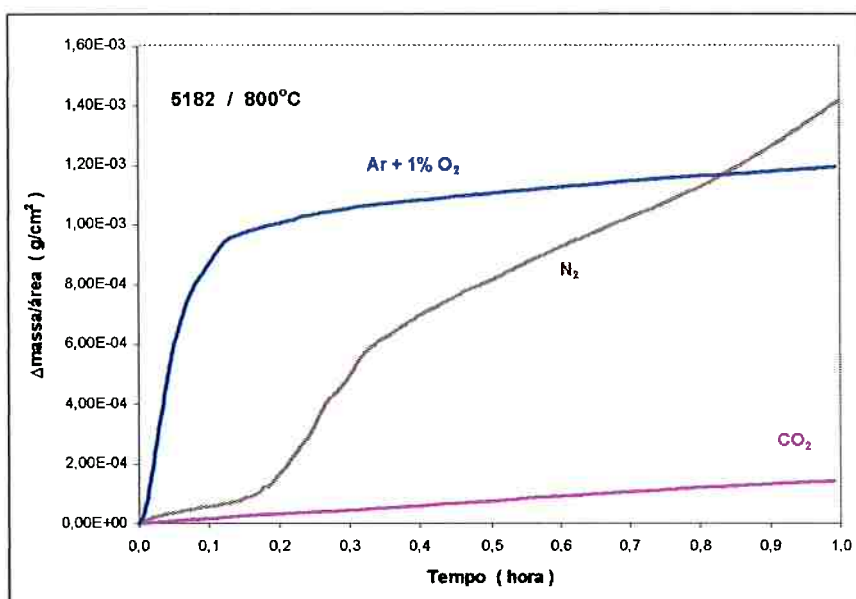


Figura 44: Ensaios termogravimétricos / liga 5182 / lixa 1000 / 800°C.

Das seis figuras anteriores é possível estabelecer um quadro comparativo para as ligas, atmosferas e temperaturas estudadas. A tabela 4 mostra essa comparação.

Tabela 8: Comparação das ligas, atmosferas e temperaturas estudadas.

		Atmosferas em ordem decrescente de taxa de oxidação		
Liga 3004	700°C	Ar + 1% O ₂	N ₂	CO ₂
	750°C	Ar + 1% O ₂	CO ₂	N ₂
	800°C	Ar + 1% O ₂	CO ₂	N ₂
Liga 5182	700°C	Ar + 1% O ₂	N ₂	CO ₂
	750°C	Ar + 1% O ₂	N ₂	CO ₂
	800°C	Ar + 1% O ₂	N ₂	CO ₂

4.2 - Microscopia

As observações ao microscópio eletrônico de varredura visavam determinar a causa do comportamento de oxidação misto apresentado pela liga 3004 a temperaturas acima de 750°C quando oxidada ao ar (figura 23) e pela liga 5182 a temperaturas acima de 700°C quando oxidada em atmosfera de Ar + 1%O₂ (figura36).

Para esses ensaios foi escolhida a observação da liga 3004, uma vez que o fenômeno acontece em atmosfera ambiente, as amostras para o MEV poderiam ser feitas em tamanhos maiores que as usadas para os ensaios termogravimétricos e preparadas em fornos tipo mufla.

Foram observados dois grupos de amostras, sendo: - amostras da parte parabólica da curva de oxidação, e - amostras da parte linear da curva de oxidação; ambas provenientes de um ensaio a 750°C realizado num forno tipo mufla.

A figura 45 refere-se à parte parabólica do ensaio. Nela pode perceber-se pequenas falhas na camada de óxido. Na parte linear do ensaio (figura 46) observa-se a intensificação

dessas falhas. Aparentemente a ruptura da camada de óxido é a causa da perda do caráter protetor do mesmo, pois, através desses canais, o oxigênio pode migrar para dentro e entrar em contato com o metal líquido, assim como o metal pode migrar para a superfície.

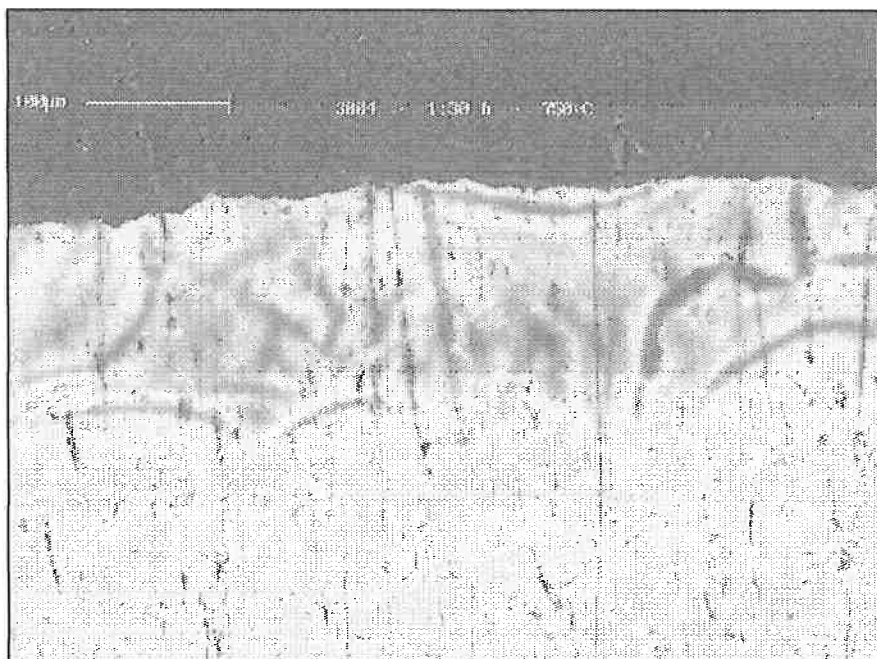


Figura 45: Imagem de elétrons retro-espalhados. Liga 3004. Perfil da camada oxidada à 750°C durante o intervalo de crescimento parabólico (1h30). 250x.

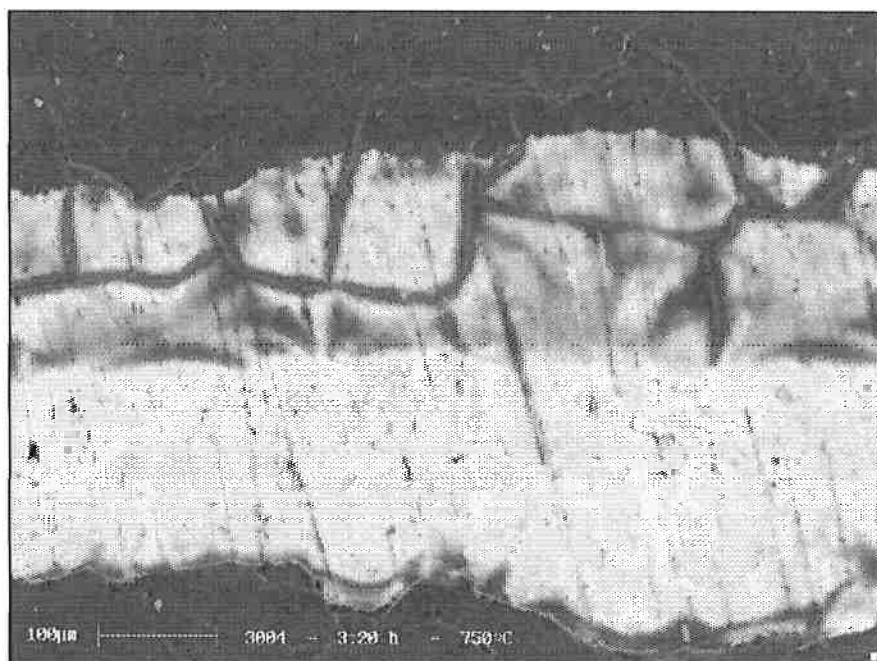


Figura 46: Imagem de elétrons retro-espalhados. Liga 3004. Perfil da camada oxidada à 750°C durante o intervalo de crescimento linear (3h20). 207x.

Outra diferença entre as amostras analisadas é a distribuição morfológica dos óxidos formados. A figura 47 apresenta a superfície da amostra em crescimento parabólico, nessa amostra a superfície do óxido é homogênea; já na amostra em crescimento linear (figura 48) a superfície da camada apresenta nódulos de óxido. Análises de micro-regiões por EDS mostraram que tanto a parte homogênea quanto os nódulos de óxido são basicamente formados de $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. A figura 49 apresenta, em detalhe, um dos nódulos da figura 48.

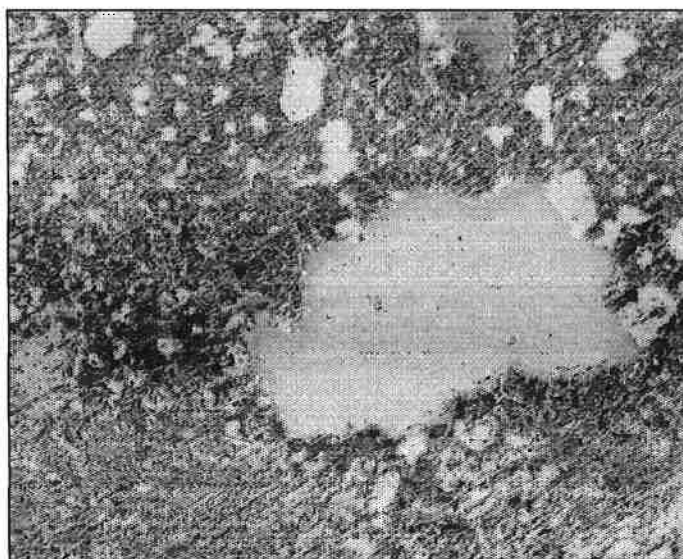


Figura 47: Imagem de elétrons secundários. Liga 3004. Perfil da camada oxidada à 750°C durante o intervalo de crescimento parabólico (1h30). 106x.

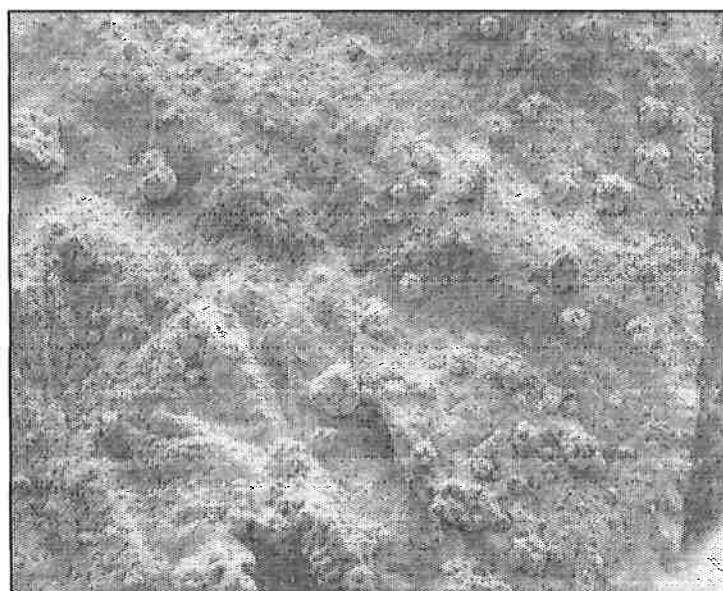


Figura 48: Imagem de elétrons secundários. Liga 3004. Perfil da camada oxidada à 750°C durante o intervalo de crescimento linear (3h20). 15,2x.

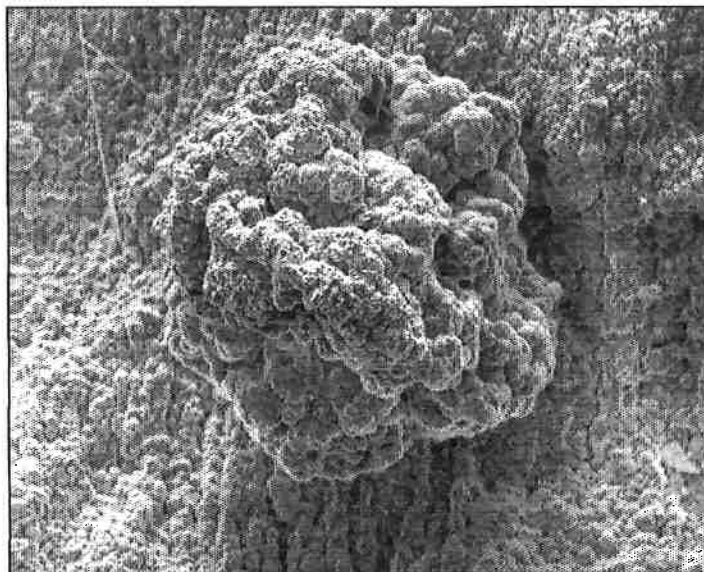


Figura 49: Imagem de elétrons secundários. Liga 3004. Detalhe de um dos nódulos apresentados na figura 48. 106x

Zayan et al⁽¹⁷⁾ observaram um fenômeno parecido aos estudarem a morfologia de uma liga Al-2%Mg:

“ A formação desses nódulos pode ser explicada da seguinte maneira: durante o crescimento rápido da camada superficial de óxido, na liga com 2% de magnésio, a alta difusão de átomos de magnésio para o exterior da liga pode ter como resultado a geração de um alto fluxo de lacunas para o interior da liga, que podem coalescer formando vazios, heterogeneamente, na interface metal-óxido. O subsequente crescimento desses vazios pode levar à perda de adesão do óxido e à formação de bolhas. Com mais tempo de aquecimento, essas bolhas podem romper-se formando nódulos com aparência de couve-flor”.

5 – CONCLUSÕES

- A rugosidade do material influencia sua taxa de oxidação, pois a maior rugosidade implica numa maior área superficial.
- O tempo de espera entre o lixamento e o ensaio da mostra influencia na taxa de oxidação do material, devido à camada de óxido formada à temperatura ambiente.
- Ambas as ligas apresentam comportamento parabólico nos instantes iniciais de oxidação, independente da atmosfera usada.
- A nitreção é mais acentuada na liga 5182 (todas as temperaturas) e na liga 3004 (a 700°C).
- A mudança de comportamento de oxidação da liga 3004, a temperaturas acima de 750°C, é causada pela ruptura da camada de óxido formada, devido à difusão de magnésio e lacunas.

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) <http://www.abal.org.br>
Abal \ Indústria \ História do alumínio
- 2) <http://www.matrix.com.br/peixe/a3.htm>
Instituto Virtual de Educação para Reciclagem - 2 – Latas de alumínio
- 3) <http://www.abal.org.br>
Abal \ Indústria
- 4) <http://www.jcbrasil.org.br/cajusmo/andori01.htm>
JC Brasil – Projeto Andorinha
- 5) <http://www.matrix.com.br/peixe/a1.htm>
Instituto Virtual de Educação para Reciclagem – Lixo
- 6) <http://www.latasa.com.br>
Latasa \ O que é reciclagem?
- 7) <http://www.fapeal.br/arara/educa2.htm>
Coleta Seletiva
- 8) Reciclagem: Alumínio e plástico lideram atividades nessa área. *Metalurgia & Materiais*. vol. 52, n. 457, p. 509-514, 1996.
- 9) <http://www.latasa.com.br>
Latasa \ Notícias na lata \ Brasil bate recorde de reciclagem de latas de alumínio
- 10) <http://www.abal.org.br>
Abal \ Indústria \ Reciclagem
- 11) BIRKS, N. and MEIER, G. H. **Introduction to high temperature oxidation of metals**. Edward Arnold. 1983.
- 12) TENÓRIO, J. A. S. Tese de livre docência. EPUSP. 1996.
- 13) KOFSTAD, P. **Nonstoichiometry, diffusion, and electrical conductivity in binary metal oxides**. Wiley. New York. 1972.
- 14) CHIANG, Y. M.; BIRNIE III, D. and KINGERY, W. D. **Physical ceramics**. Wiley. MIT. 1997

- 15) CALLISTER JR., W. **Materials science and engineering**. 3rd edition. Wiley. New Yourk. 1994
- 16) PADILHA, A. F. **Materiais de engenharia**. Hemus. 1997.
- 17) ZAYAN, M. H. et al. High temperature oxidation of Al-Mg alloys. **Oxidation of metals**. vol. 34, p. 323-333. 1990