

CORROSÃO EM LIGAS DE ALUMÍNIO BRUTAS DE FUSÃO E SOLUBILIZADAS¹

Guilherme O. Verran²
Ana Carolina de Moraes³
Angelo Antonio Verri⁴

Resumo

São apresentados os resultados obtidos em um estudo sobre a ocorrência de corrosão intergranular em ligas de alumínio de fundição tendo sido realizadas duas séries experimentais. Na primeira série experimental foram avaliadas diferentes formulações da liga com denominação comercial 356 (composição nominal Al7Si0,3Mg) com variações nos teores do elemento cobre, na segunda série foram estudadas ligas do sistema Al-Cu com diferentes teores de cobre. As diferentes formulações foram elaboradas usando forno elétrico a indução, sendo que algumas amostras foram submetidas a tratamentos térmicos de solubilização. A seguir, usando amostras com diferentes composições e nas condições bruta de fusão e solubilizadas, foram realizados ensaios de corrosão de acordo com as especificações contidas nas normas ASTM G110-92 e ASTM G1-90. Os resultados foram avaliados com base na perda em massa após os ensaios de corrosão e através de microscopia ótica e eletrônica de varredura. Observou-se que o incremento no teor de cobre tende a aumentar a corrosão tanto nas ligas AlSiMg como nas ligas do sistema Al-Cu e que o tratamento térmico de solubilização tende a reduzir a intensidade de corrosão em todas as formulações testadas.

Palavras-chave: Corrosão; Ligas de alumínio; Corrosão intergranular; Fundição.

CORROSION IN AS CAST AND SOLUBILIZED ALUMINUM ALLOYS

Abstract

This paper presents the results obtained in a study performed aiming to assessing the occurrence of intergranular corrosion in aluminum alloys. In the first series of experiments were evaluated 356 alloys with different copper contents, in another experimental series were investigated Al-Cu system alloys with three copper contents. The alloys samples were prepared by induction electric furnace and pouring in permanent molds. To follow some samples were solubilized using temperatures ranging 530 to 540⁰C during 6 hours. The corrosion resistance was measured by intergranular corrosion tests performed according to ASTM G110-92 and ASTM G01-94 standards. The results of the corrosion tests were evaluated by mass loss and metallographic analysis. The results show that the copper contents have a strong effect on corrosion resistance of the alloys. The higher the copper content, the higher the intergranular corrosion in these alloys. Regarding to solubilization thermal treatments were observed reduction on corrosion tendency.

Key words: Corrosion; Aluminum alloys; Intergranular corrosion; Casting.

¹ *Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.*

² *Dr. Eng. Met. – Prof. do DEM-PGCEM/UEDESC*

³ *Msc. Eng. Mat. – Profa. da Sociesc*

⁴ *Eng. Mec. – Pesquisador do LABFUND/DEM/UEDESC*

1 INTRODUÇÃO

A corrosão intergranular acontece quando existe um caminho preferencial para a corrosão na região dos contornos de grão. Observa-se que os grãos vão sendo destacados à medida que a corrosão se propaga. O principal fator responsável pela diferença na resistência à corrosão da matriz e do dos contornos de grão é a composição química nestes locais. Deste modo, verifica-se que existe a formação de pilha local devido à diferença de potencial.⁽¹⁾

No caso da corrosão intergranular em ligas de alumínio com a presença de cobre, os precipitados de CuAl_2 são mais nobres que a matriz, aparentemente agindo como cátodos e acelerando a corrosão da região vizinha ao contorno de grão, empobrecida em cobre dissolvido. Eliminando-se os precipitados, elimina-se a causa da corrosão intergranular. Alguns autores estudaram com detalhe a influência do cobre sobre a suscetibilidade à corrosão do alumínio.^(2,3) Outros estudos que investigaram as influências de outros elementos (Zn, Mg e Mn) sobre a resistência à corrosão em ligas de alumínio mostram menores influências destes elementos sobre a susceptibilidade à corrosão.^(4,5)

Trabalhos anteriores⁽⁶⁻⁹⁾ mostraram que o elemento cobre, mesmo em nível de impureza, altera substancialmente a suscetibilidade à corrosão da liga 356, no entanto não foi evidenciada com clareza a presença dos precipitados de CuAl_2 nas amostras investigas. Com base nestas constatações partiu-se para um novo estudo no qual foram avaliadas as influências de variações nos teores do elemento cobre e o efeito do tratamento térmico de solubilização sobre a tendência à corrosão intergranular em amostras da liga 356 e de ligas do sistema Al-Cu fundidas em moldes permanentes.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Como corpo-de-prova padrão utilizou-se um disco fundido em coquilha por gravidade, as Figuras 1(a) e 1.(b) mostram a coquilha utilizada para a obtenção das amostras. O disco, apresenta um diâmetro de 50mm e espessura de 5mm, com peso de aproximadamente 30g e o peso total (disco + massalote) de aproximadamente 140g.

As corridas experimentais foram realizadas em um forno elétrico à indução, usando cadinho de carbeto de silício com capacidade de carga para aproximadamente 1200g de liga. Para total dissolução do elemento cobre a carga permaneceu 25 ± 10 minutos em temperaturas da ordem de $780 \pm 10^\circ\text{C}$, sendo a carga protegida da absorção de gases através de uma cobertura com fluxo escorificante.

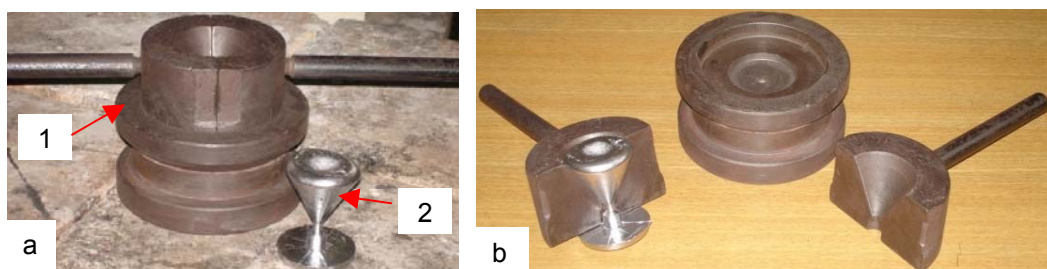


Figura 1. (a) Coquilha utilizada para a obtenção das amostras (01) e disco com massalote (02), (b) coquilha aberta mostrando o corpo de prova.

A seguir o metal foi desgaseificado e escorificado, e então vazado na coquilha em temperatura na ordem de $780 \pm 10^\circ\text{C}$, sendo a temperatura controlada com termopar de imersão tipo K, com precisão de $\pm 1^\circ\text{C}$. O primeiro e o último disco obtidos de cada corrida experimental foram separados para a avaliação da composição química, via Espectroscopia de Emissão Ótica. Os demais discos foram cortados ao meio, assim de cada disco fabricado, duas amostras foram obtidas. Cada uma dessas amostras, cortada ao meio, foi furada a fim de facilitar posterior ensaio de corrosão.

A superfície de cada corpo-de-prova foi limpa para remover qualquer material existente, incluindo tintas, sujeiras, óleos e outros resíduos. As amostras, depois de devidamente preparadas, foram submetidas ao tratamento térmico de solubilização. Foram realizadas duas diferentes séries experimentais, conforme detalhado nas Tabelas 1 e 2, para ligas AlSiMg e para o sistema Al-Cu, respectivamente.

Tabela 1. Série experimental usando a liga 356 (Al7Si0,3Mg)

| AMOSTRA | % de Cu (em peso) |
|---------|-------------------|
| X1 | 0,07 |
| Y1 | 0,26 |
| Z1 | 0,53 |

Tabela 2. Série experimental usando ligas do sistema Al-Cu

| AMOSTRA | %Cu (em peso) |
|---------|---------------|
| X2 | 0,13 |
| Y2 | 0,44 |
| Z2 | 2,09 |

Para o tratamento de solubilização as amostras foram submetidas a um ciclo de aquecimento, a temperaturas de aproximadamente $540 \pm 10^\circ\text{C}$, manutenção a estas temperaturas por períodos de 6 horas, tempo determinado a partir de experiências anteriores.^[10] A seguir as amostras foram submetidas a um resfriamento rápido em água para manter na temperatura ambiente, a solução sólida obtida à alta temperatura.

Os ensaios de corrosão intergranular foram realizados, usando um procedimento⁽¹¹⁾ desenvolvido com base nas recomendações contidas nas normas ASTM G110-92,⁽¹²⁾ que trata dos procedimentos para realização de ensaios de corrosão intergranular em ligas de alumínio, e ASTM G1-90,⁽¹³⁾ que descreve os procedimentos para remoção dos produtos de corrosão após o ensaio de corrosão intergranular.

Após os ensaios de corrosão as amostras foram submetidas aos procedimentos de limpeza para retirada dos produtos de corrosão (Norma ASTM G1-90) e pelas diferenças entre as suas massas iniciais (antes do ensaio) e finais (após a remoção dos produtos de corrosão) determinadas a suas perdas em massa decorrentes do ensaio.

Adicionalmente foram realizadas análises metalográficas, usando microscopia ótica e MEV, para avaliação dos efeitos do tratamento térmico de solubilização e da intensidade de corrosão nas diferentes amostras ensaiadas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados do ensaio de corrosão, de acordo com a norma ASTM G110-92, devem ser medidos em termos da perda em massa sofrida pelos corpos de prova após o ensaio. A seguir são apresentados os resultados obtidos na série experimental realizada usando a liga 356.

A Figura 3 apresenta graficamente, os valores obtidos para as amostras na condição bruta de fusão, enquanto que a Figura 4 mostra os valores obtidos em amostras solubilizadas, em ambos os casos observa-se que quanto maior o teor de cobre adicionado à liga 356, maior a perda percentual em massa.

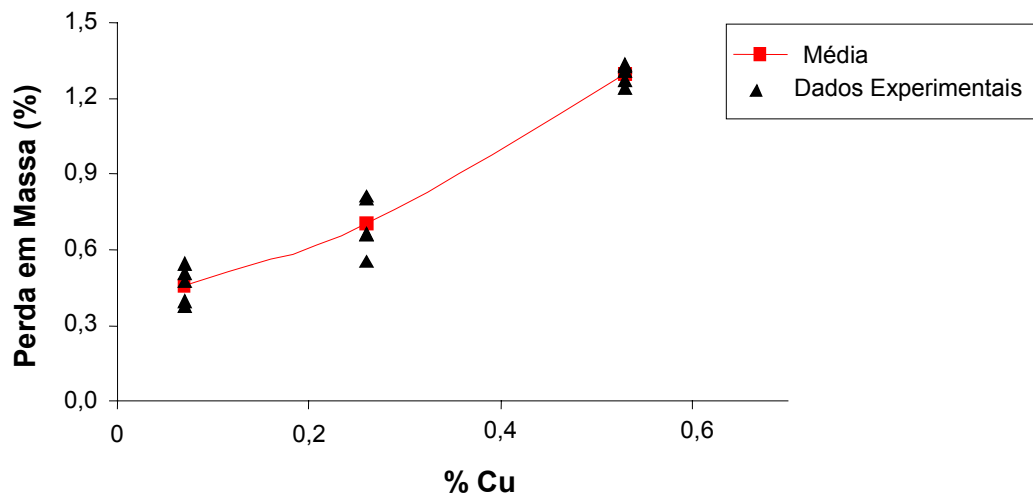


Figura 3. Perda em massa da liga 356 na condição bruta de fusão em função do teor de cobre.

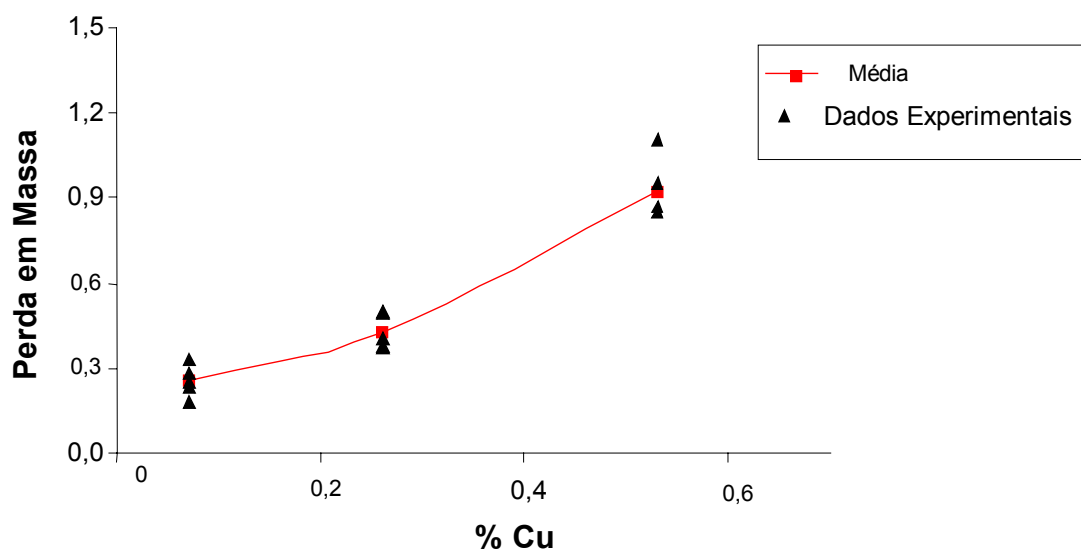


Figura 4 Perda em massa da liga 356 na condição solubilizada em função do teor de cobre.

Conforme previsão teórica, a solubilização propicia mecanismos de difusão que fazem com que o cobre entre em solução sólida no reticulado cristalino do alumínio, eliminando os precipitados presentes no material. A comparação entre as amostras submetidas ao ensaio de corrosão na condição bruta de fusão e as amostras expostas ao tratamento térmico de solubilização mostra reduções nos percentuais de perda em massa, como pode ser visualizado na Figura 5.

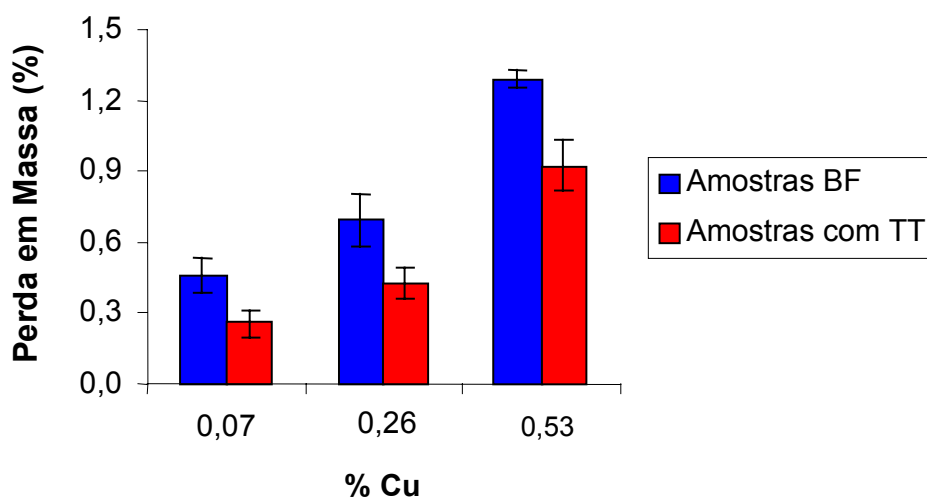


Figura 5. Comparativo entre as amostras brutas de fusão e com 6h de solubilização.

As análises metalográficas permitiram avaliar os possíveis microconstituintes presentes em uma amostra bruta de fusão, conforme mostrado na figura 6.a. As flechas numeradas indicam: 1- CuAl_2 na forma circular, 2- Mg_2Si com contornos arredondados e 3-Si em cinza claro.

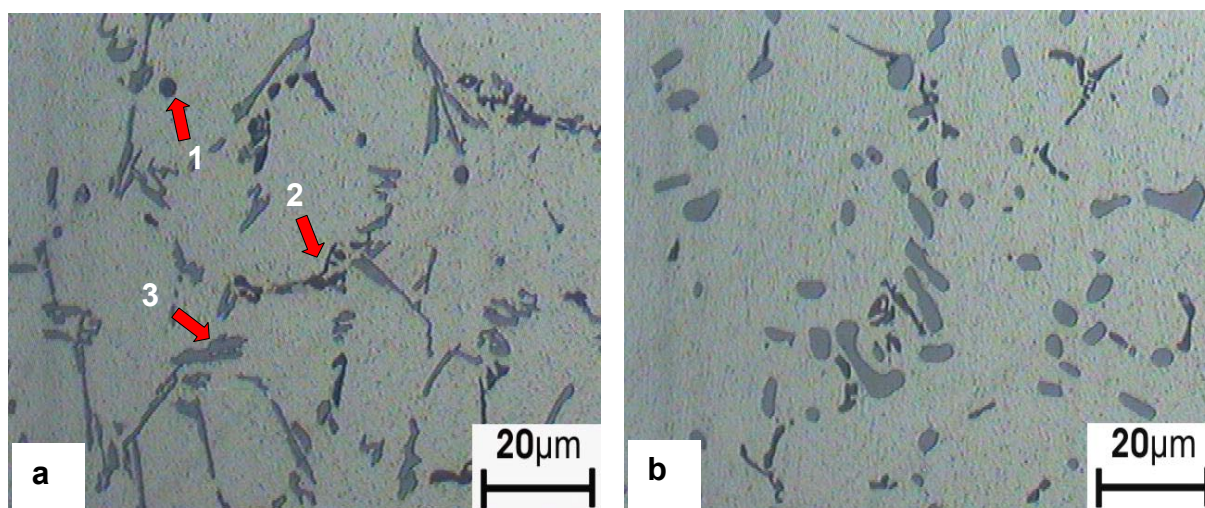


Figura 6. Microestruturas da liga 356 na condição bruta de fusão, evidenciando as diferentes fases presentes (a) e na condição solubilizada (b).

As modificações microestruturais ocasionadas pela solubilização podem ser vistas na Figura 6.b, em comparação com a Figura 6.a, pode-se observar o coalescimento

do silício (em cinza claro), e a não presença dos precipitados de $CuAl_2$ e pequena quantidade de precipitados de Mg_2Si , sugerindo a eliminação total ou parcial destes. Adicionalmente foram realizadas análises metalográficas em amostras submetidas ao ensaio de corrosão, permitindo visualizar a evolução do processo corrosivo preferencialmente ao longo das regiões de contornos dos grãos da matriz rica em alumínio (solução sólida α), evidenciando a ocorrência de corrosão intergranular conforme mostrado na Figura 7. Trabalho anterior mostra com mais detalhe esta abordagem.⁽¹⁴⁾

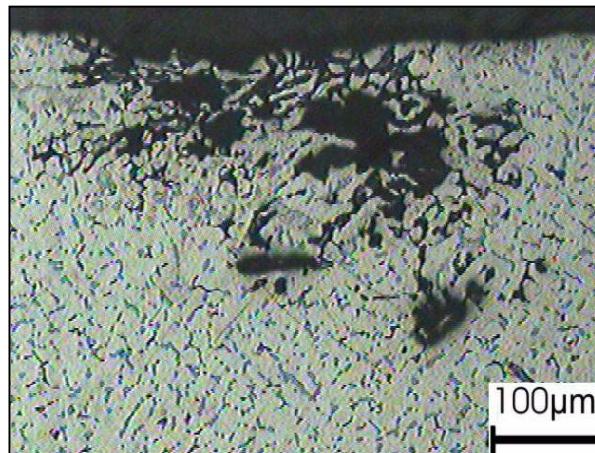


Figura 7. Micrografia de uma amostra bruta de fusão após 6 horas de ensaio de corrosão.

Na outra série de experimentos foram realizados ensaios de corrosão utilizando-se três diferentes percentuais do elemento cobre que estão especificados na Tabela 2. Os resultados destes ensaios são mostrados graficamente nas figuras 8 e 9 para as condições bruta de fusão e solubilizada, respectivamente.

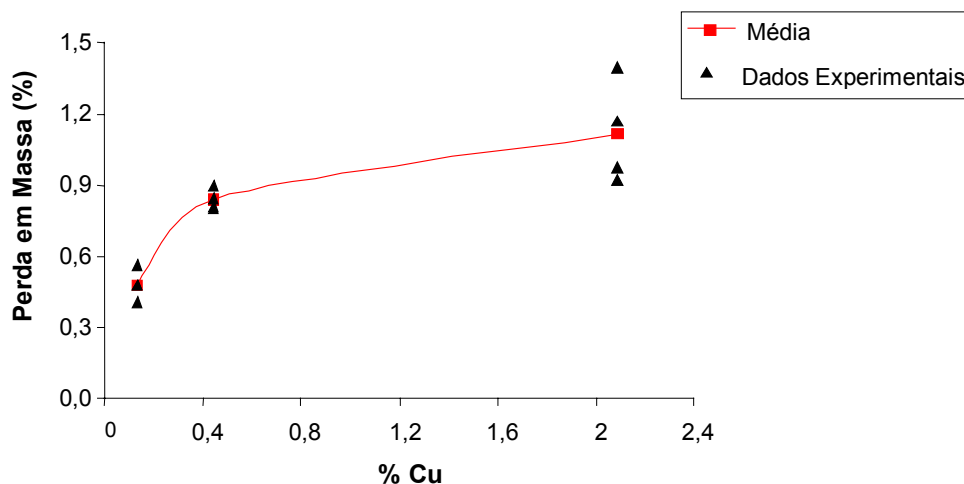


Figura 8. Perda em massa em ligas Al-Cu na condição bruta de fusão em função do teor de cobre.

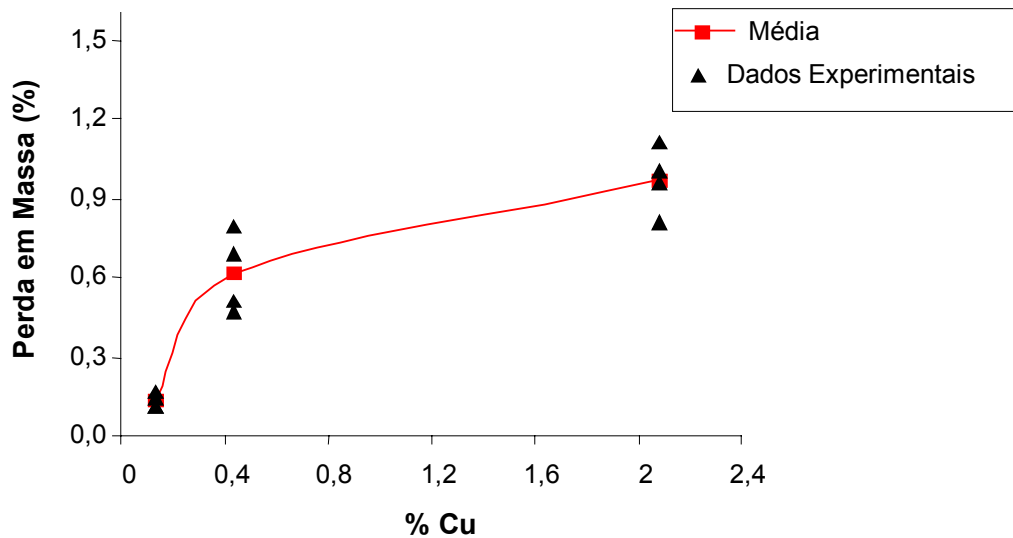


Figura 9. Perda em massa em ligas Al-Cu na condição solubilizada em função do teor de cobre.

Analisando os resultados apresentados nas figuras 8 e 9 observa-se que os valores médios da perda percentual em massa aumentam significativamente com os aumentos dos teores do elemento cobre, porém na comparação entre as amostras brutas de fusão com as amostras solubilizadas pode-se perceber uma diminuição razoável nos valores de perda em massa. A figura 10 mostra esta comparação, nota-se que para menores teores de cobre o tratamento de solubilização ocasionou um maior decréscimo na perda em massa em comparação com as composições com maiores teores de cobre.

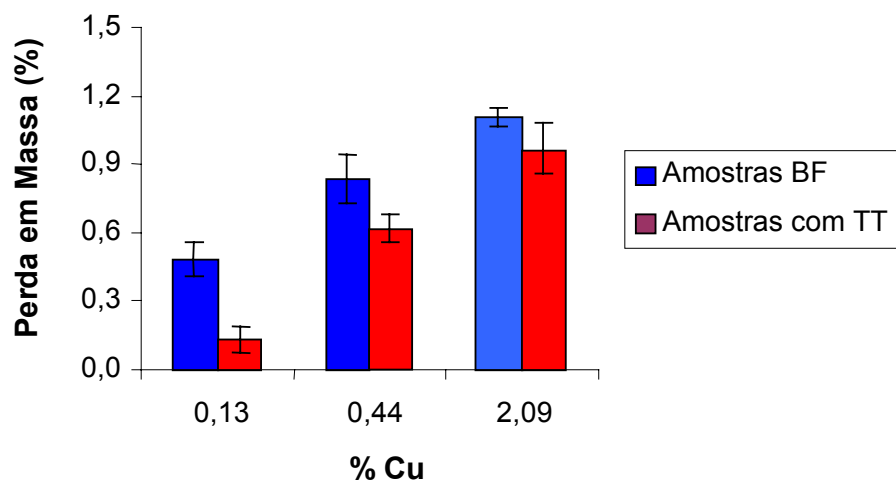


Figura 10. Comparativo entre as amostras brutas de fusão e com 6h de solubilização para ligas do sistema Al-Cu.

Análises via MEV permitiram mostrar diferenças significativas entre a ocorrência de corrosão nas amostras bruta de fusão e solubilizada, observando-se um ataque mais severo para a amostra bruta de fusão (figura 11.a.) e um ataque corrosivo menos intenso na amostra solubilizada (figura 11.b).

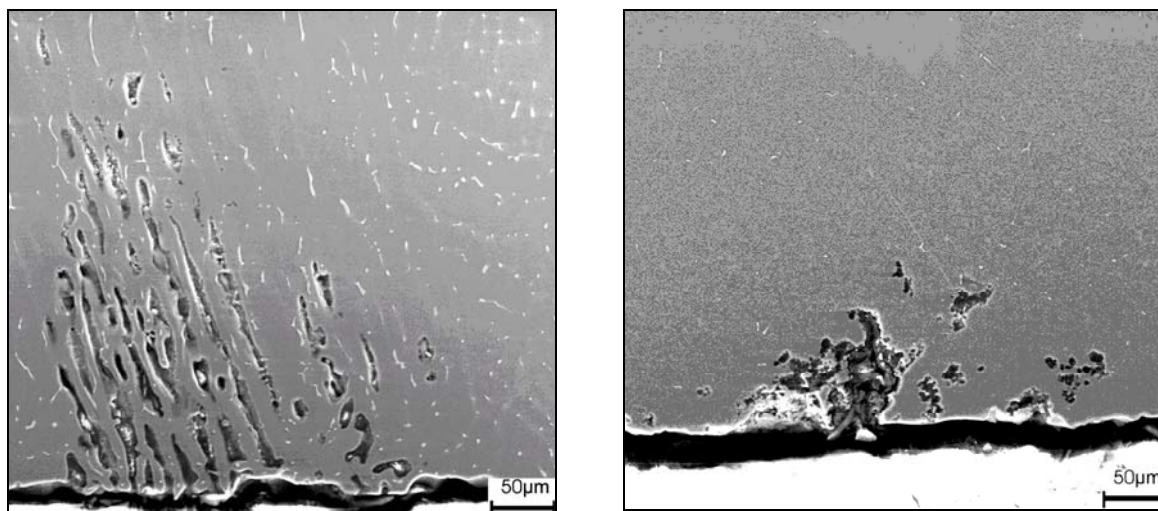


Figura 11. Comparativo entre amostras Z2 (2,09%Cu), bruta de fusão (figura a) e após solubilização (b), MEV.

Com base nos resultados apresentados pode-se afirmar que o tratamento térmico de solubilização tende a reduzir a suscetibilidade à corrosão intergranular nas diferentes ligas estudadas, no entanto a medida que os teores de cobre aumentam ocorrem menores reduções na perda em massa em função da realização do tratamento de solubilização. Este comportamento pode ser atribuído ao fato de que o cobre em solução também atua no sentido de formar pilhas locais de corrosão ou a existência de precipitados que não foram totalmente solubilizados no tratamento térmico, para esclarecimento desta questão serão necessários estudos mais aprofundados sobre o tema.

4 CONCLUSÕES

As principais conclusões deste trabalho foram:

- tanto para a liga 356 como para as ligas do sistema Al-Cu foram observados incrementos significativos na perda em massa nos ensaios de corrosão com o aumento nos teores de elemento cobre presentes nas ligas;
- o tratamento térmico de solubilização permitiu a dissolução dos precipitados de CuAl_2 resultando em redução nos valores de perda em massa para todas as formulações investigadas;
- estas reduções nos valores de perda em massa foram menores nas formulações com maiores teores de cobre, sugerindo que o cobre em solução também pode

atuar no sentido de aumentar a tendência à corrosão em ligas de alumínio, ou a não ocorrência de dissolução total dos precipitados de CuAl_2 ;

- o procedimento utilizado para avaliação de suscetibilidade à corrosão intergranular em ligas de alumínio se mostrou efetivo.

REFERÊNCIAS

1. GENTIL, V. Corrosão, 3^a Ed., Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora, 1994.
2. GALVELE, J.R., and MICHELI, S.M. Mechanism of Intergranular Corrosion of Al-Cu Alloys, Corrosion Science., v.10, p.795-803, 1970.
3. MULLER, I. L. and GALVELE, J. R.. Pitting Potential of High Purity Binary Aluminium Alloys – I. Al-Cu Alloys, Corrosion Science, v. 17, pp. 179-193, 1977.
4. MULLER, I. L. and GALVELE, J. R.. Pitting Potential of High Purity Binary Aluminium Alloys – II. Al-Mg and Al-Zn Alloys, Corrosion Science, v. 17, pp. 995-1007, 1977.
5. ZAMIN, M. The role of Mn in the Corrosion Behavior of Al-Mn Alloys, Corrosion, v.37, p. 627-34, 1981.
6. ROSSI, V. L. Influência da composição química e dos parâmetros de processo sobre a resistência à corrosão em peças fundidas usando as liga 356 e A356, 102 páginas. DISSERTAÇÃO (MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DOS MATERIAIS) - PGCEM/UDESC, 2004.
7. VERRAN, G.O; ROSSI, V.L.; VERRI, A.A; PESCADOR, W.A., Corrosão Intergranular em Ligas de Fundição AlSiMg - Influência dos Elementos Residuais e do Acabamento Superficial. Revista Matéria, Rio de Janeiro, v. 9, n. 4, p. 334-343, 2004.
8. VERRAN, G.O; ROSSI, V.L; VERRI, A.A; PESCADOR, W.A. Efeito dos Teores de Cobre e Zinco como Impurezas na Resistência à Corrosão de Peças Fundidas Usando as Ligas 356 e A356. In: Anais do XVI CBECIMAT - CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DOS MATERIAIS, Porto Alegre, 2004.
9. VERRAN, G.O; ROSSI, V.L; VERRI, A.A. Influência da Composição Química e das Condições de Processamento Sobre a Resistência à Corrosão em Rotores de Motobombas Fundidos Usando Ligas AlSiMg. In: Anais do 3 COBEF - CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE FABRICAÇÃO, Joinville, 2005.
10. VERRAN, G.O; MORAES, A.C.; VERRI, A.A. Estudo da Corrosão Intergranular em Ligas de Fundição AlSiMg. In: Anais do LATINCORR2006-CONGRESSO LATINO AMERICANO DE CORROSÃO, Fortaleza, 2006
11. VERRAN, G.O.; ROSSI, V.L; VERRI, A.A.; MORAES, A.C. Procedimento para avaliação da resistência a corrosão intergranular em ligas de alumínio de fundição. Publicação interna Labfund/DEM/UDESC, Joinville, 2006.
12. ASTM G110-92 Standard Practice for Evaluating Intergranular Corrosion Resistance of Heat Treatable Aluminium Alloys by Immersion in Sodium Chloride + Hydrogen Peroxide Solution, Annual Book of ASTM Standards, 1995.

13. ASTM G1-94 Standard Practice for Cleaning, and Evaluation Corrosion Test Specimens, Annual Book of ASTM Standards, 1995.
14. MORAES, A.C. Estudo da corrosão Intergranular em ligas de alumínio de fundição – influências do teor de cobre e do tratamento de solubilização. 102 páginas. DISSERTAÇÃO (MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DOS MATERIAIS) - PGCEM/UEDESC, 2006