



ESTUDO DA RESISTÊNCIA A CORROSÃO EM ÁCIDO SULFÚRICO 0,1M DA LIGA Al-1,5%Fe QUANDO SUBMETIDA A TRATAMENTO SUPERFICIAL À LASER¹

Viviane Teleginski²
 Kelly dos Santos³
 Rudimar Riva⁴
 Alfredo José Zara⁵
 Moisés Meza Pariona⁶

Resumo

Neste trabalho foi estudada a liga Al-1,5%Fe tratada por um feixe contínuo de laser do tipo Nd:YAG utilizando 600 W de potência e velocidade de varredura de 40 mm/min. Os estudos de corrosão das amostras tratadas por laser e não tratadas, apenas polidas, incluíram micro e macro polarização em meio contendo ácido sulfúrico, 0,1mol/L. Foram realizadas caracterizações microestruturais, medições de potenciais de corrosão, resistência à polarização, taxas de corrosão e técnicas de voltametria cíclica. A microestrutura obtida pela técnica de refusão superficial à laser mostrou-se eficiente para melhorar a resistência à corrosão no meio estudado, reduzindo a taxa de penetração em torno de quatorze vezes. Foram observadas modificações nas curvas de Tafel, assim como no potencial de corrosão devido às modificações superficiais provocadas pelo tratamento.

Palavras-chave: Tratamento superficial à laser; Resistência a corrosão; Ligas de alumínio; Microestrutura.

STUDY OF THE CORROSION RESISTANCE IN SULFURIC ACID 0,1M OF THE ALLOY Al-1,5%Fe WHEN SUBMITTED TO SUPERFICIAL LASER TREATMENT

Abstract

In this paper was studied the alloy Al-1.5wt% Fe treated by a continuous laser beam Nd: YAG with 600 W of power and scan velocity of 40 mm/min. The studies of treated and untreated samples, only polished, included micro and macro polarization in sulfuric acidic media, 0.1mol/l. Were realized microstructural characterizations, measurements of corrosion potentials, polarization resistance, corrosion rates and technical of cyclic voltametry. The obtained microstructure by the technique of laser surface melting was efficient to improve the corrosion resistance in the studied media, reducing the penetration rate around fourteen times. Significant changes were observed in Tafel plots, as well as the corrosion potential due to the surface modifications caused by the treatment.

Key words: Surface laser treatment, corrosion resistance, aluminum alloys, microstructure.

¹ Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

² Tecnóloga em Processos de Fabricação Mecânica, Mestranda do Departamento de Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG.

³ Graduada de Licenciatura em Matemática, aluna de Iniciação científica pelo PIBIC/Fundação Araucária, da UEPG.

⁴ Professor Doutor do Departamento de Física do Instituto Tecnológico da Aeronáutica.

⁵ Professor Doutor do Departamento de Engenharia de Materiais da UEPG.

⁶ Professor Doutor da Pós Graduação de Engenharia e Ciência de Materiais da UEPG.

1 INTRODUÇÃO

As ligas de alumínio com adições de ferro apresentam um interesse industrial considerável, pois o ferro é adicionado em alguns sistemas metálicos, tais como Al-Ni, com a finalidade de melhorar a resistência à corrosão. Esta liga é utilizada, por exemplo, em embalagens, confecção de chapas para uso arquitetônico e cabos condutores de eletricidade, onde o ferro é adicionado para aumentar a resistência mecânica, sem reduzir a condutividade elétrica do material. Além disso, o ferro é um elemento que está invariavelmente presente nas ligas de alumínio.⁽¹⁻³⁾

As técnicas de refusão a laser (laser surface melting – LSM) vêm sendo amplamente utilizadas para aumentar o desempenho de ligas quanto às suas propriedades de corrosão. As modificações microestruturais que ocorrem são devido aos altos gradientes de temperatura experimentados, formando fases fora do equilíbrio, refinamento de grãos, redistribuição de produtos segregados, entre outras. Este tipo de técnica promove modificações em superfícies metálicas sem alterar suas dimensões, o que permite o uso em peças acabadas.⁽⁴⁻⁶⁾

Nos trabalhos desenvolvidos por McCafferty, Moore e Peace⁽⁷⁾ foram estudados os efeitos da técnica na liga de alumínio 3003 em resposta a diversos ambientes ácidos. Descobriram que a resistência a corrosão em geral, nos meios 0,1 M de citrato de sódio e 0,1 M de ácido clorídrico foi aumentada. Entretanto, o potencial de pite não foi melhorado em solução de NaCl 0,1 M e o potencial de corrosão aumentou, tendo o efeito não desejado de reduzir a diferença entre o potencial de corrosão e do potencial de pites. Bonora et al.⁽⁸⁾ foram os primeiros a testar a refusão superficial a laser em alumínio puro utilizando um laser de rubi. O potencial de pites não foi modificado, mas a densidade de corrente de passivação foi mais baixa nos controles potencioestáticos e potenciodinâmicos em comparação com o material não tratado. Estes pesquisadores concluíram que as taxas de corrosão mais baixas se devem à superfície amorfa e quimicamente inerte que foi produzida pela refusão a laser. Chang, Yue e Man⁽⁹⁾ estudaram os efeitos da aplicação do laser na corrosão e cavitação em ligas de alumínio, mostrando que houve um aumento pronunciado na resistência a corrosão em meio NaCl e melhoras na resistência a corrosão por pites, devido a homogeneização superficial. Shin et al.⁽¹⁰⁾ demonstraram um aumento na resistência a corrosão devido ao uso da refusão por laser em ligas da série 600 e também concluíram que a homogeneização de precipitados, inclusões e impurezas pré-existentes nos contornos de grão causaram essa melhora.

Desta forma, este trabalho buscou estudar o comportamento à corrosão da liga Al-1,5%massa Fe, em amostras com e sem tratamento a laser, em solução H₂SO₄ 0,1M avaliando o efeito que o tratamento proporcionou.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A liga Al-1,5%Fe foi fundida no laboratório de materiais da UNICAMP, resultando em uma chapa grossa de 6 mm de espessura. A liga obtida foi analisada por difração de raios X e sua composição pode ser observada na Tabela 1. A chapa obtida foi cortada, lixada e jateada com areia de sílica e submetida a tratamento de refusão a laser de fibra dopada com Itérbio (Nd:YAG), com potência de 600 W, diâmetro do feixe de 0,3 mm e velocidade de varredura do feixe de 40 mm/min, formando trilhas com separações médias de 300 µm, como pode ser observado na micrografia da Figura 1. Para observação através de microscopia ótica (Marca

Olympus X51), as amostras tratadas foram preparadas metalograficamente em sua secção transversal com lixas de 600# e 1200 #, polidas com pasta de diamante (1 μ) e atacadas com ácido fluorídrico 0,5%, sendo posteriormente lavadas em álcool e secas em ar quente. Para a observação da superfície tratada a laser, apenas foi feita a limpeza com álcool e secagem em ar quente. Depois, seguiu-se a preparação de eletrodos para ensaios de corrosão, onde foram embutidas em resina epóxi.

Tabela 1. Composição química (% em massa) da liga em estudo

Fe	Cu	Ni	Si	Al
1,5	0,06	0,03	0,06	Balanco

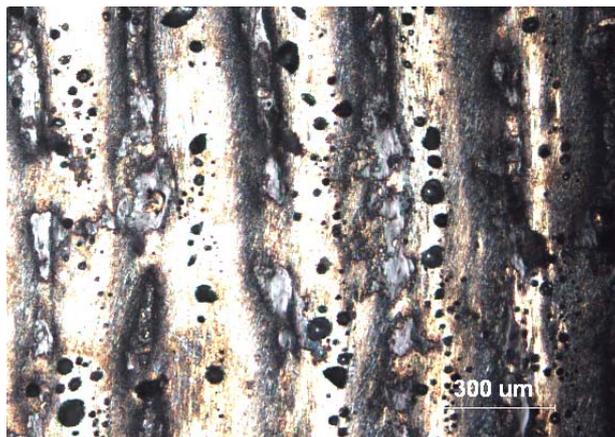


Figura 1. Micrografia das trilhas formadas pelo tratamento de refusão a laser na liga Al-1,5%Fe.

Previamente aos ensaios de corrosão, a amostra sem tratamento laser foi polida com lixa 600#, lavada em água destilada, seca e introduzida na célula eletroquímica contendo a solução ácida. Após a imersão da amostra, iniciaram-se os testes de corrosão. A amostra com o tratamento superficial foi apenas lavada e seca, pois o polimento provocaria a remoção da camada tratada.

A solução de H_2SO_4 foi preparada com reagentes padrões na concentração 0,1 mol/L. Os ensaios se deram a 25°C ($\pm 0,5^\circ C$), onde o controle de temperatura foi realizado através de uma camisa d'água, que passava por um aquecedor/refrigerador marca Brookfield, modelo TC-501, que mantinha sua temperatura constante. A cada grupo de ensaios foi determinado, em cada amostra, o potencial corrosão (E_{corr}), micropolarização, macropolarização e voltametria cíclica, sendo que após cada conjunto de ensaios, a solução era substituída. Os testes foram feitos com um potenciostato/galvanostato marca Autolab, modelo PGSTAT 30, conectado a um microcomputador, o qual promoveu a coleta de dados.

O ensaio de potencial de corrosão, que mede a variação de potencial em função do tempo à corrente zero, foi realizado segundo a norma ASTM G 59 – 97,⁽¹¹⁾ definindo E_{corr} após 55 minutos ou 3300 segundos. A micropolarização perturbou o sistema em ± 10 mV do valor de E_{corr} e a macropolarização perturbou em ± 150 mV. Na célula eletroquímica foi colocado um contra eletrodo de platina, com área superficial de 3,15 cm² e o eletrodo de referência utilizado foi de calomelano saturado (ECS), sendo que este se encontrava no interior de um capilar de Luggin, permitindo que ficasse próximo do eletrodo de trabalho.

3 RESULTADOS

As microestruturas das amostras com e sem tratamento (não afetada) a laser podem ser observadas na Figura 2. É possível notar que para a região refundida houve alterações na microestrutura, mostrando o refinamento de grãos que ocorreu.

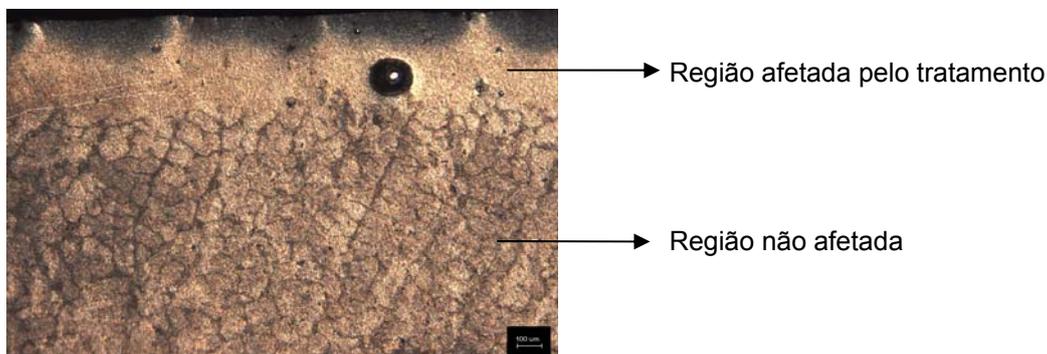


Figura 2. Microestrutura da amostra tratada por laser, em vista transversal em relação às trilhas produzidas pela refusão à laser.

A Figura 3 mostra a variação de potencial de corrosão (E_{corr}) com o tempo, em solução naturalmente aerada de H_2SO_4 0,1 M, para as amostras com tratamento e polida, a 25°C por 3.300 segundos. Após aproximadamente 750 segundos observa-se que há uma estabilização das curvas, mas para a amostra tratada a laser há uma tendência a valores mais positivos de potenciais, enquanto que para a amostra polida, ao final do ensaio, os valores são mais negativos se comparados a amostra polida, sendo que o valor de E_{corr} para a amostra tratada a laser foi de -0,627 V, enquanto que para a amostra não tratada foi de -0,695 V.

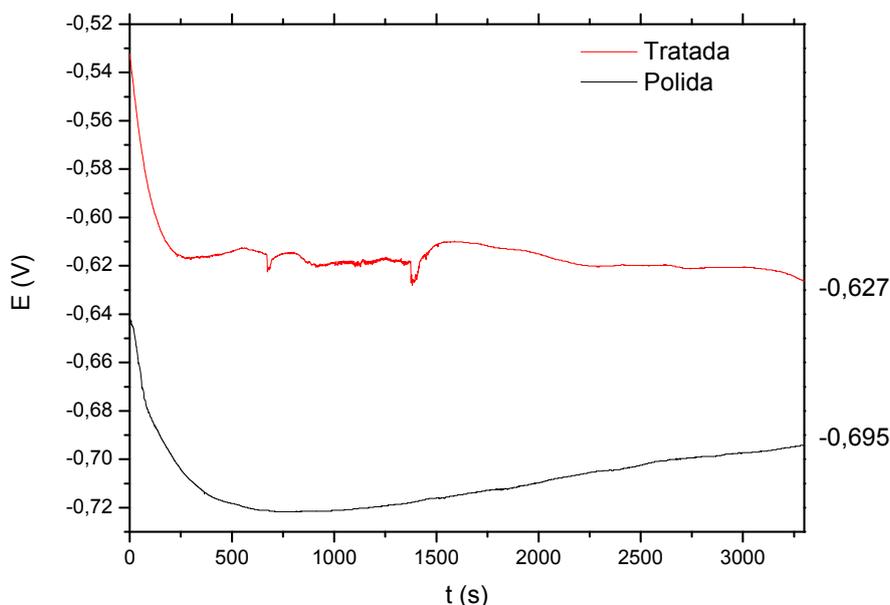


Figura 3. Potencial de corrosão versus calomelano saturado para os eletrodos estudados em meio aerado de H_2SO_4 0,1 M.

A Figura 4 mostra os resultados da micropolarização, onde é possível observar que a inclinação da curva para a amostra polida é menos acentuada em relação à inclinação da amostra tratada por laser. A inclinação da curva está diretamente ligada a resistência à polarização, sendo que quanto maior a inclinação, maior a resistência, pois menor variação de corrente para um dado potencial aplicado.

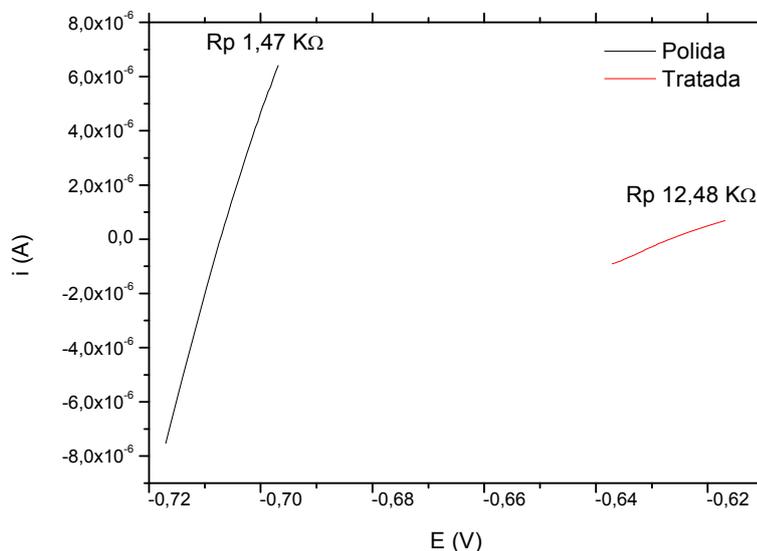


Figura 4. Micropolarização de ± 10 mV versus calomelano saturado próximo ao E_{corr} para os eletrodos estudados em meio de H_2SO_4 , 0,1 M, onde a R_p (resistência a polarização) está indicada.

A Figura 5 mostra as curvas de macropolarização. É perceptível que a posição relativa das curvas mudou, sendo que a amostra tratada por laser ficou mais deslocada para correntes menores.

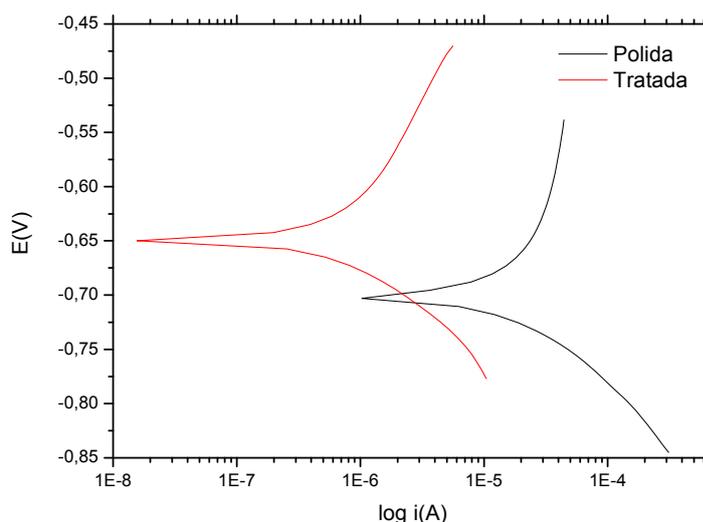


Figura 5. Macropolarização dos eletrodos versus calomelano saturado em meio H_2SO_4 , 0,1 M.

A Tabela 2 mostra os resultados obtidos nos ensaios eletroquímicos. A partir dos resultados de resistências de polarização (determinada pela micropolarização) e

de β_c e β_a foram obtidas as densidades de correntes de corrosão (i_{corr}) a partir da equação de Stern e Geary⁽¹²⁾ e calculada as taxas de corrosão.

Tabela 2. Parâmetros eletroquímicos obtidos nos ensaios de corrosão para o cálculo da taxa de corrosão

Condição	E_{cor} (V)	R_p (K Ω)	β_c (V/dec)	β_a (V/dec)	i_{corr} (A)/cm ²	Taxa de corrosão (mm/ano)
Amostra tratada	-0,627	12,48	0,219	0,095	5,9 E-7	0,095
Amostra Polida	-0,695	1,47	0,550	0,119	8,6 E-6	1,390

A Figura 6 mostra o resultado dos testes de voltametria cíclica, com um único ciclo e com velocidade de varredura de potencial de 100 mV/s, de forma comparativa para a amostra com tratamento a laser e polida, onde se observam curvas diferentes.

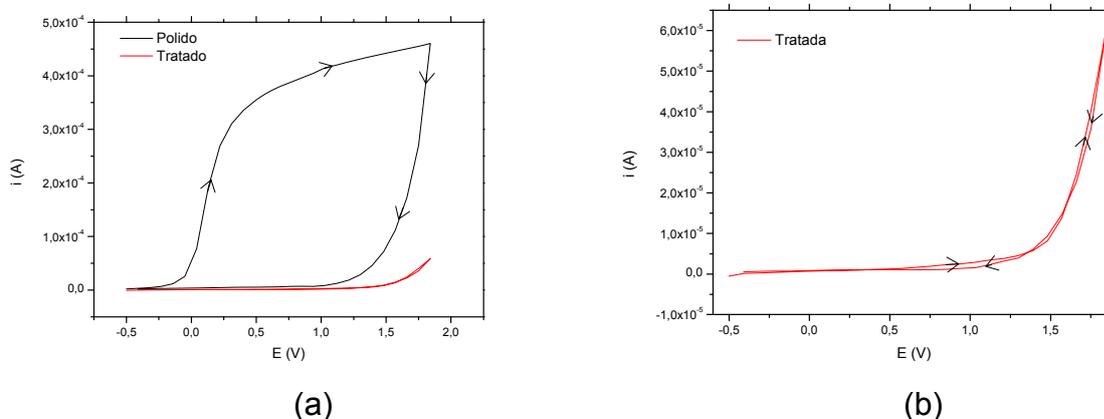


Figura 6. (a) Voltametria cíclica comparativa para as amostras tratada a laser e polida; (b) Ampliação da curva de voltametria para a amostra não tratada.

A Figura 7 mostra um procedimento de voltametria cíclica, com três ciclos consecutivos, com velocidade de varredura de potencial de 100 mV/s, para a amostra polida, sendo que o quarto ciclo foi realizado após alguns instantes, na mesma velocidade de varredura, porém sem remover o eletrodo de trabalho da solução.

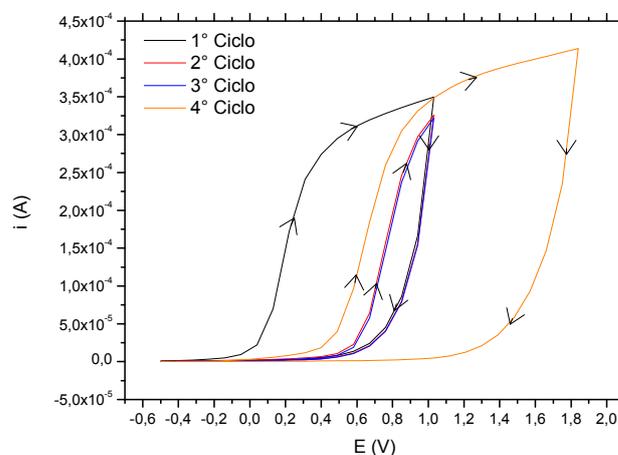


Figura 7. Voltametria cíclica para amostra polida a 100 mV/s, em solução aerada de 0,1 M de H₂SO₄ e a 25 °C.

4 DISCUSSÃO

Observa-se na Figura 3, que o potencial de corrosão da amostra tratada a laser apresentou um valor, em média, de 70 mV mais anódico que a amostra polida, o que se deve as diferentes condições superficiais das amostras ensaiadas.

A aplicação de potenciais de ± 10 mV próximos ao potencial de corrosão, durante a micropolarização, promove uma resposta em forma de corrente elétrica no eletrodo. Para a amostra tratada, a corrente observada é menor que da amostra polida, o que indica uma maior resistência de polarização (R_p) associada à transferência de carga na interface entre o eletrodo e a solução eletrolítica. As informações referentes às reações anódicas e catódicas na superfície das amostras são obtidas a partir das macropolarizações, com potenciais de ± 150 mV em torno do E_{corr} . Os valores da constante de Tafel anódicas (β_a) estão próximos. Entretanto, a reação ou reações de redução sobre as amostras apresentam valores diferentes nas constantes de Tafel catódica (β_c), como pode ser visto na Tabela 2, o que merece maiores investigações posteriores a este estudo.

Na Figura 6 (a), observam-se os voltamogramas cíclicos para a amostra polida e tratada, para uma varredura de potenciais entre -0,25 V até +1,80 V versus ECS, a 100 mV/s. Para a amostra polida a corrente catódica tem início e aumenta a partir de 0,0 V, associada à formação e espessamento do filme de óxido de alumínio (Al_2O_3) sobre este eletrodo. Por outro lado, para que este processo tenha início sobre a amostra tratada é necessário aplicar potenciais bem mais anódicos, como pode ser visto nas Figuras 6 (a) e (b), devido à presença prévia de um filme de óxido formado no tratamento superficial a laser.

A Figura 7 apresenta três voltamogramas cíclicos consecutivos e um quarto ciclo posterior. O primeiro ciclo possivelmente representa a formação do filme de Al_2O_3 e seu espessamento até o potencial de +0,90 V. No segundo e terceiro ciclos, observa-se que o potencial para formação do filme torna-se mais anódico devido ao fato de que os dois ciclos consecutivos deverão ocorrer sobre uma camada de óxido de alumínio formada durante o primeiro ciclo.

O quarto ciclo não foi realizado consecutivamente em relação aos demais, porém o eletrodo foi mantido na solução para restabelecer as condições de equilíbrio da interface eletrodo/solução. Logo após, foi realizada a varredura de potenciais até +1,80 V, onde se constata o aumento da corrente catódica e que esta continua aumentando e, portanto, espessando, possivelmente, o filme de Al_2O_3 .

5 CONCLUSÃO

O tratamento a laser provocou uma modificação microestrutural na superfície da amostra, possivelmente proporcionando refinamento de grãos, formação de fases intermetálicas diferentes e homogeneização de elementos segregados. Isso promoveu o aumento da resistência à corrosão em 14 vezes em relação à liga base de Al-1,5%Fe. Desta forma, através dos testes de corrosão foi verificado que a superfície tratada por processamento de refusão a laser promoveu um filme protetor em relação à amostra não tratada e que este processo foi tecnicamente viável para melhorar propriedades de corrosão da liga em estudo.



Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, PIBIC/Fundação Araucária e ao Instituto Tecnológico da Aeronáutica – ITA.

REFERÊNCIAS

- 1 OSÓRIO, W.R.; PEIXOTO, L.C.; GOULART, P. R., GARCIA, A. **Electrochemical corrosion parameters of as-cast Al-Fe alloys in a NaCl solution.** Corrosion Science, v. 52, p. 2979-2993, 2010.
- 2 BERTELLI, F. MEZA, E.S. GOULART P.R. CHEUNG N. RIVA, R. GARCIA, A. **Laser remelting of Al- 1.5 wt%Fe alloy surfaces: numerical and experimental analyses.** Optic and Lasers in Engineering, v. 49, p. 490-497, 2011.
- 3 XIAO-LIN, Z.; ZHENG-JUN, Y.; XUE-DONG, G.; WEI, C.; PING-ZE, Z. **Microstructure and corrosion resistance of Fe-Al intermetallic coating on 45 steel synthesized by double glow plasma surface alloying technology.** Transactions of Nonferrous Metals Society of China, v. 19, p. 143-148, 2008.
- 4 WATKINS, K.G.; MCMARRON, M.A.; STEEN, W.M. **Microstructure and corrosion properties of laser surface processed aluminum alloys: a review.** Materials Science and Engineering, v. 231, p. 55-61, 1996.
- 5 XU, W.L.; YUE, T.M.; MAN, H.C. **Nd: YAG laser surface melting of aluminum alloy 6013 for improving pitting corrosion fatigue resistance.** Journal of Materials Science, v. 43, p. 942-951, 2008.
- 6 YILBAS, B.S.; KHALED, M.; KARATAS, C. **Corrosion properties and morphology of laser melted aluminum alloy 8022 surface.** Journal of Materials Engineering and Performance, v. 18, p. 1-7, 2009.
- 7 MCCAFFERTY, E.; MOORE, P.G.; PEACE, G.T. **Effect of laser-surface melting on the electrochemical behavior of an Al-1% Mn alloy.** Journal of Electrochemical Society, v. 129, 9-17, 1982.
- 8 BONORA, P.L.; BASSOLI, M.; DE ANNA, P.L.; BATTAGLIN, G.; DELLA MEA, G.; MAZZOLDI, P.; MIOTELLO, A. **Electrochemical and corrosion behavior of laser modified aluminum surfaces.** Electrochimica Acta, v. 25, p. 1497- 1499, 1980.
- 9 CHANG, C.P.; YUE, T.M; MAN, H.C. **The effect of excimer laser surface treatment on the pitting corrosion fatigue behavior of aluminum alloy 7075.** Journal of Materials Science, v. 38, p. 2689-2701, 2003.
- 10 SHIN, J.K.; SUH, J.H.; KIM, J.S.; Suk-Joong L. Kang. **Effect of laser surface modification on the corrosion resistance of alloy 600.** Surface and Coating Technology, v. 107, p. 94-100, 1998.
- 11 ASTM G59-97 (2009) – Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements.
- 12 STERN, M.; GEARY, A.L.; **Electrochemical polarization: a theoretical analysis of the shape of polarization curves.** Journal of Electrochemical Society, v. 104, 53-63, 1957.