

ESTUDO DO COMPORTAMENTO À CORROSÃO EM DIFERENTES TEMPERATURAS DE LIGAS Al-1,5%Fe EM MEIO DE H₂SO₄ 0,1 M TRATADAS POR REFUSÃO SUPERFICIAL A LASER¹

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

Resumo

Neste trabalho foi estudado o comportamento à corrosão da liga Al-1,5%Fe, tratada e não tratada por refusão superficial a laser. Foi utilizado um laser do tipo Yb: YAG com 600 W de potência e velocidade de deslocamento do laser de 40 mm/min, sendo o ácido sulfúrico (H₂SO₄ 0,1 M) o meio utilizado para estudos de corrosão com variações de temperatura entre 5 e 75°C. Como resultado, foi feita a caracterização microestrutural do material, definidas as taxas de corrosão e resistências à polarização. A microestrutura obtida pela técnica de refusão a laser mostrou-se eficiente para melhorar a resistência à corrosão no meio estudado. Apresentaram-se modificações nas curvas de Tafel, assim como no potencial de corrosão devido às modificações superficiais provocadas pelo tratamento laser.

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

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

Abstract

In this work it has been studied the corrosion behavior of the alloy Al-1.5%Fe, treated by laser surface remelting and untreated. The used laser was Yb: YAG type with 600 W of power and laser scanning speed of 40 mm/min, and the media for corrosion studies was sulfuric acid (H₂SO₄ 0.1 M) with temperatures variations between 5 and 75°C. As a result, it was obtained the material microstructural characterization, defined the corrosion rates and polarization resistances. The microstructure obtained by the technique of laser remelting showed to be efficient to improve the corrosion resistance in the studied media. Changes in Tafel curves, as well as in corrosion potentials were presented due to surface modifications induced by laser treatment.

Key-words: Surface laser treatment; Corrosion resistance; Aluminum alloys; Microstructure.

¹ Contribuição técnica ao 67º Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, 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 em Licenciatura em Matemática, Mestranda do Departamento de Engenharia e Ciência de Materiais, da UEPG.

⁴ Físico. Professor Doutor do Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial, Instituto de Estudos Avançados (IEAv), Comando Geral para Tecnologias Aeroespaciais.

⁵ Químico. Professor Doutor da Pós Graduação de Engenharia e Ciência de Materiais da UEPG.

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

1 INTRODUÇÃO

O baixo peso específico torna o alumínio e suas ligas especialmente atrativos em diversas indústrias, incluindo aviação e aeroespacial. Mas apesar dessas qualidades, as ligas de alumínio não possuem características de resistência mecânica e resistência ao desgaste satisfatórias, sendo estes os principais limitadores de seu uso. Para melhorar as características do alumínio e suas ligas muitas técnicas de processamento têm sido empregadas. A técnica de refusão superficial a laser vem sendo muito estudada nos últimos anos, principalmente com relação aos ganhos de dureza e resistência à corrosão da camada superficial tratada,^(1,2) que ocorrem devido às modificações microestruturais induzidas pelo aquecimento em pequenas áreas e taxas de extração de calor extremamente altas. Esta técnica promove modificações nas superfícies metálicas com pouquíssimas alterações em suas dimensões, o que permite o uso em peças acabadas.⁽³⁻⁵⁾

As ligas Al-Fe têm sido investigadas quando submetidas a tratamento de refusão superficial a laser.⁽⁶⁻⁸⁾ Essas ligas recebem atenção por apresentarem baixo custo de produção e boas características mecânicas para diversas aplicações. Além disso, o ferro também é um conhecido contaminante das ligas de alumínio. A utilização de ferramentas de corte de aço, moldes e também o uso de sucatas são algumas das maneiras pelas quais essa contaminação ocorre.⁽⁹⁾

O comportamento à corrosão de ligas tratadas pelo processo de refusão a laser mostra que há aumento da resistência à corrosão em diversos meios^(4,10,11) devido a características diferenciadas de dissolução de intermetálicos e partículas e formação de uma camada espessa de óxidos. Diferentemente do óxido de alumínio formado pela simples exposição do alumínio ao ar ou da camada mais espessa do mesmo óxido gerado no processo de anodização, a camada desenvolvida no processamento a laser possui fases estáveis e metaestáveis, incluindo componentes intermetálicos e óxidos. Além de aumentar a resistência à corrosão da liga, ocorre também aumento em sua dureza superficial, o que melhora propriedades como resistência ao desgaste.⁽¹²⁾

No presente estudo, o comportamento à corrosão é analisado para o meio ácido sulfúrico com o propósito de identificar qual a influência da temperatura na taxa de corrosão.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A liga Al-1,5%Fe em estudo foi preparada a partir de matérias-primas comercialmente puras, em forno à indução, onde um lingote cilíndrico foi obtido. Amostras foram cortadas em forma de chapas de dimensões 80x40x6mm. Estas amostras foram submetidas ao tratamento de refusão superficial a laser utilizando um laser de fibra dopada com Itérbio (Yb: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 μ m, como pode ser observado na Figura 1.

As observações microestruturais foram efetuadas em um microscópio ótico (Olympus BX51) e na microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizado um microscópio Shimadzu, modelo SSX-550. Na secção transversal das amostras, foi realizada a preparação metalográfica com lixas (600# e 1200 #), polimento com sílica coloidal (0,04 μ m) e ataque químico (HF 0,5%), sendo posteriormente lavadas em álcool e secas em ar quente. A análise semi-quantitativa da composição química foi realizada utilizando-se da espectrometria EDX acoplada ao MEV. Logo após,

seguiu-se a preparação de eletrodos para os ensaios de corrosão, onde as amostras foram embutidas em resina epóxi.

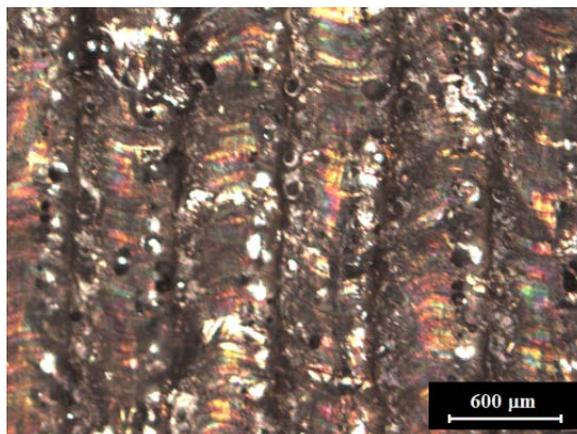


Figura 1. Trilhas formadas pelo tratamento superficial a laser na liga Al-1,5%Fe.

Previamente aos ensaios de corrosão, a amostra sem tratamento a 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 nas temperaturas de 5°C a 75°C ($\pm 0,5^\circ C$), onde o controle de temperatura foi realizado através de uma camisa de circulação de água, envolvendo a célula eletroquímica, que permite o aquecimento e/ou resfriamento da solução ácida, através de um termostato da marca Brookfield, modelo TC-50. Os testes foram feitos com um potenciostato/galvanostato marca Autolab, modelo PGSTAT 30, conectado a um microcomputador. Foi utilizada uma célula eletroquímica padrão, com contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) com um capilar de Luggin.

As medições de potencial de corrosão (E_{cor}) foram realizadas de acordo com a norma ASTM G 59 – 97,⁽¹³⁾ sendo o potencial definido após 55 minutos de imersão. Na sequência foram realizados ensaios de micropolarização ($\pm 10 mV$ em torno do E_{cor}) e macropolarização ($\pm 150 mV$ do E_{cor}). Através dos parâmetros eletroquímicos obtidos nestes ensaios, foram calculadas as correntes de corrosão (i_{cor}), de acordo com a equação de Stern e Geary,⁽¹⁴⁾ e as taxas de corrosão em mm/ano.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Através de microscopia eletrônica de varredura foram observadas as características microestruturais da região do material, em sua secção transversal, que foi atingida pelo tratamento de refusão superficial a laser (Figura 2a) e do material base (Figura 2b), onde as fases A e B estão indicadas. Observam-se grandes diferenças entre a morfologia da região tratada em relação ao material base, mostrando refinamento dos grãos.

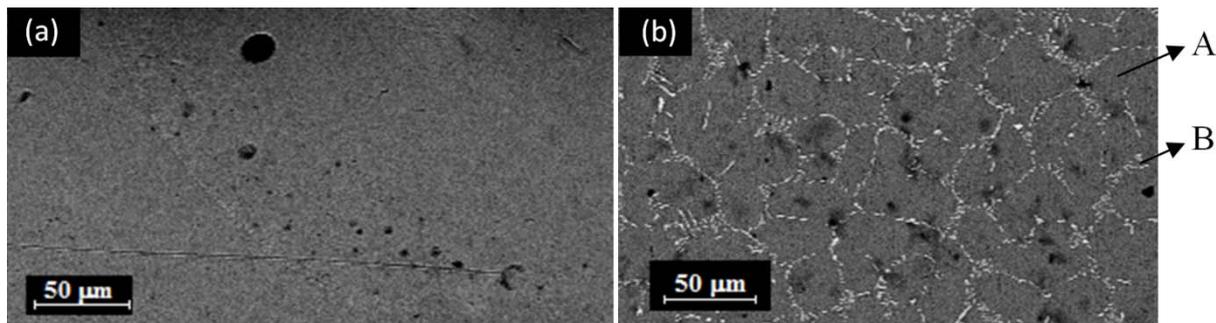


Figura 2. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da secção transversal das amostras mostrando (a) o material tratado e (b) o material base, onde as fases distintas A e B estão indicadas.

A composição química dessas fases foi determinada a partir da análise semi-quantitativa por meio de EDX, e o resultado é mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química das fases A e B para o material base. 10/09/2011

	Al peso [%]	Fe peso [%]	Total [%]
Região A	98,463	1,537	100
Região B	91,975	8,025	100

Observa-se que após a refusão a laser do material base, a fase rica em Fe (fase B) é homogeneizada na matriz de Al-1,5%Fe. Sobre estas superfícies, do material base e tratado, foram realizados os testes de corrosão.

Na Figura 3 são mostrados os potenciais de corrosão para a amostra do material base (Figura 3a) e do tratado a laser (Figura 3b).

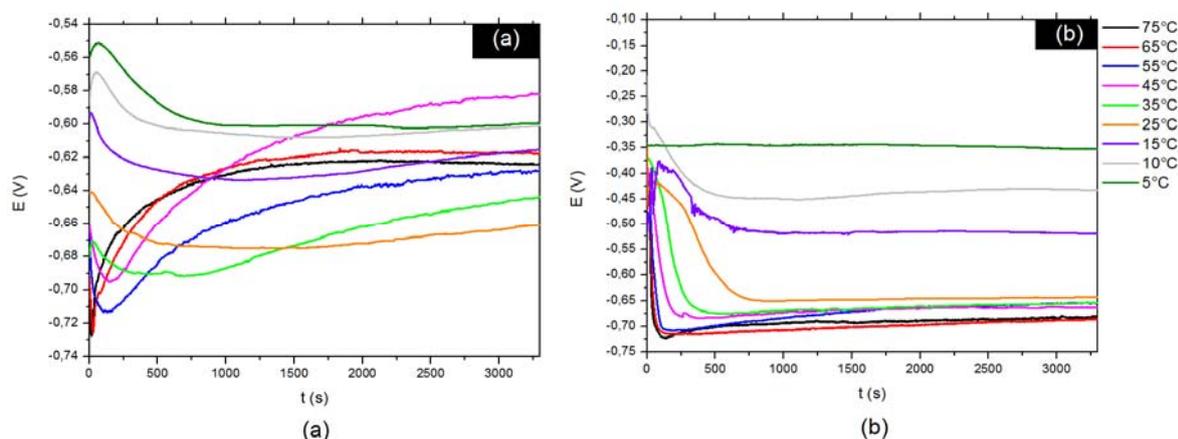


Figura 3. Potencial de corrosão para (a) material polido e (b) material tratado a laser para diferentes temperaturas da solução de 0,1 M de H_2SO_4 .

Observa-se que para a amostra tratada o potencial de corrosão desloca-se significativamente para valores mais catódicos com o aumento da temperatura; passando de -0,352 V a 5°C para -0,685 V a 65°C, totalizando uma variação de aproximadamente 330 mV (Tabela 3).

Para a amostra polida observa-se uma maior dispersão nos valores do E_{cor} , porém a tendência é do potencial deslocar-se para valores mais negativos. A variação máxima entre estes potenciais é verificada para as temperaturas de 5°C e de 55°C, cujo valor é de 28 mV (Tabela 2). Este deslocamento dos potenciais de corrosão pode estar associado à diminuição da concentração do oxigênio na solução com o acréscimo da temperatura; conduzindo o E_{cor} para valores mais catódicos, em direção à reação catódica de redução do hidrogênio.

A Figura 4 mostra o comportamento da resistência de polarização em função da temperatura para a amostra polida (Figura 4a) e tratada (Figura 4b) da liga de Al-1,5%Fe.

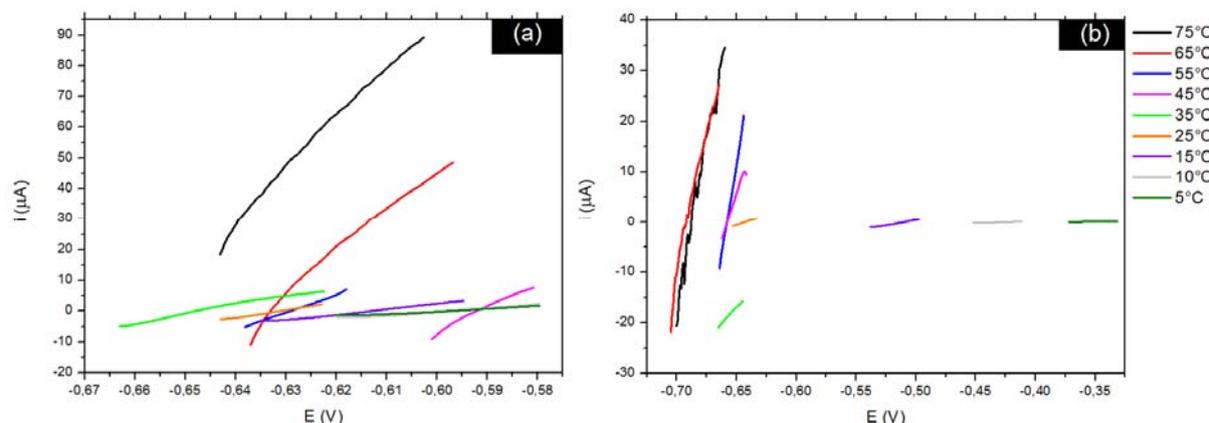


Figura 4. Micropolarização para (a) material polido e (b) material tratado a laser para diferentes temperaturas da solução de 0,1 M de H_2SO_4 .

Observa-se na Figura 4a e na Figura 4b que a resistência à polarização (R_p) diminui com o aumento da temperatura, como pode ser visto na Tabela 2 e Tabela 3. Quando a R_p diminui, a corrente de corrosão (i_{cor}), no potencial de equilíbrio, aumenta, pois o processo de transferência de carga na interface eletrodo/solução é facilitado.

A Figura 5 apresenta as macropolarizações das amostras em função da temperatura na solução de H_2SO_4 .

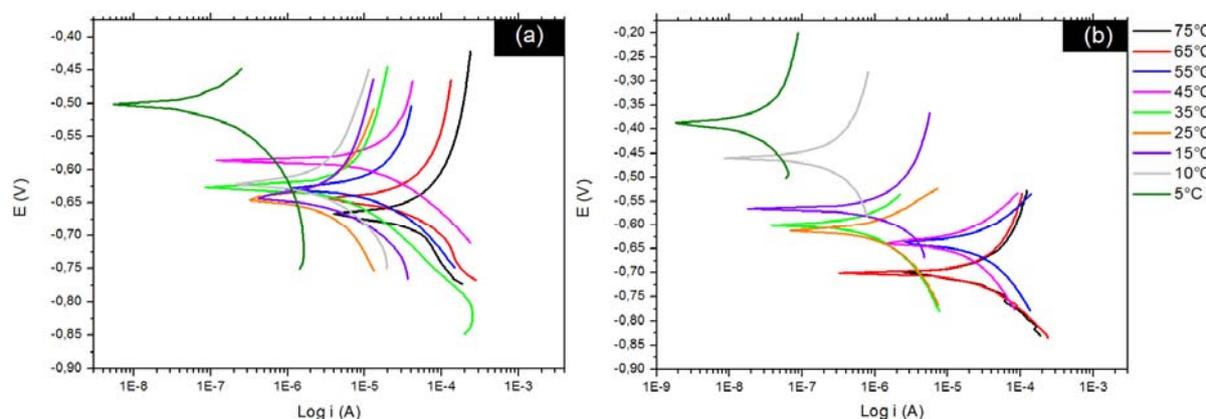


Figura 5. Macropolarização para (a) material polido e (b) material tratado a laser para diferentes temperaturas da solução de 0,1 M de H_2SO_4 .

A partir das inclinações lineares das regiões anódicas e catódicas das curvas de macropolarizações (Figura 5) foi possível determinar as constantes de Tafel anódicas (β_a) e catódicas (β_c) em função da temperatura. Com a utilização das respectivas resistências à polarização, foram calculadas as correntes de corrosão e as taxas de corrosão⁽¹⁴⁾ das amostras de Al-1,5%Fe, polidas e tratadas a laser. A Tabela 2 e Tabela 3 apresentam os parâmetros eletroquímicos obtidos pela micro e macropolarização das amostras de alumínio em meio de ácido sulfúrico, 0,1 M a diferentes temperaturas.

Tabela 2. Parâmetros eletroquímicos para material polido. 27/07/2011

Temperatura (°C)	E_{cor} (V)	R_p (K Ω)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	I_{cor} (μ A/cm ²)	Taxa de corrosão (mm/ano)
5	-0,600	10,63	0,880	0,103	21,70	0,25
10	-0,600	7,38	0,136	0,325	32,00	0,38
15	-0,615	5,26	0,076	0,288	28,60	0,39
25	-0,660	3,74	0,231	0,225	134,30	0,90
35	-0,643	3,51	0,111	0,462	112,10	0,75
45	-0,581	1,34	0,120	0,357	181,90	1,97
55	-0,628	1,82	0,144	0,402	212,90	1,72
65	-0,617	0,77	0,276	0,130	285,30	3,36
75	-0,623	0,63	0,117	0,119	233,80	2,78

Tabela 3 - Parâmetros eletroquímicos para material tratado. 18/08/2011

Temperatura (°C)	E_{cor} (V)	R_p (K Ω)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	I_{cor} (μ A/cm ²)	Taxa de corrosão (mm/ano)
5	-0,352	1470,0	0,271	0,448	0,29	0,003
10	-0,432	114,70	0,335	0,210	2,91	0,033
15	-0,518	22,74	0,289	0,448	20,24	0,23
25	-0,643	12,56	0,098	0,131	11,90	0,15
35	-0,654	3,93	0,108	0,130	40,72	0,44
45	-0,664	1,33	0,127	0,168	147,87	1,60
55	-0,654	0,77	0,128	0,177	262,53	3,10
65	-0,685	1,03	0,124	0,217	198,21	2,26
75	-0,680	0,76	0,068	0,096	137,50	1,55

Observa-se que as taxas de corrosão da amostra tratada são significativamente menores do que as taxas de corrosão da amostra polida, para temperaturas inferiores a 10°C.

A Figura 6 apresenta o comportamento das taxas de corrosão da amostra polida e tratada em função da temperatura da solução de H₂SO₄.

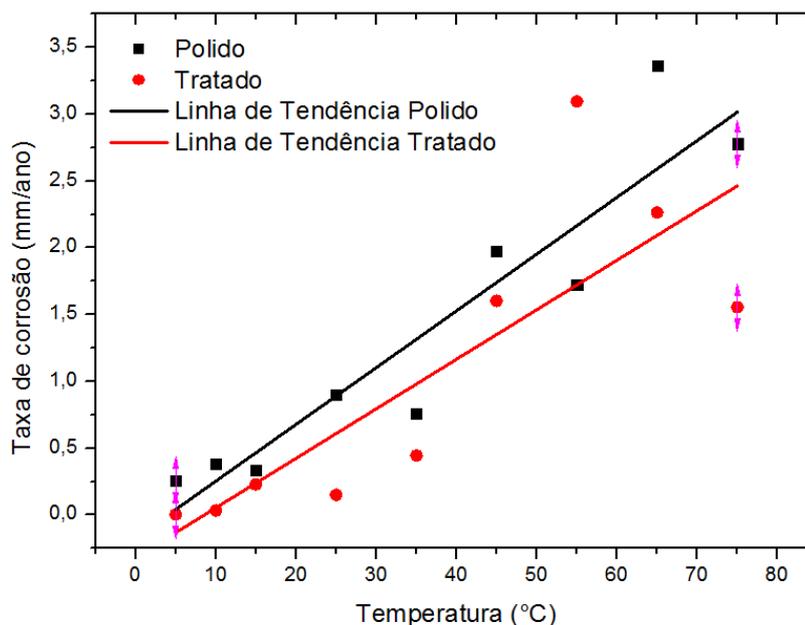


Figura 6. Taxas de corrosão para material polido e tratado em função da variação de temperatura da solução aerada de 0,1 M de H₂SO₄.

Observa-se que as taxas de corrosão das ligas de alumínio aumentam com o acréscimo da temperatura da solução contendo 0,1 M de ácido sulfúrico. Entretanto, a amostra tratada a laser apresenta taxas de corrosão menores que a amostra polida para o intervalo de temperatura de 5°C a 75°C.

4 CONCLUSÕES

O tratamento a laser promoveu uma modificação microestrutural na superfície da liga de Al-1,5%Fe promovendo refinamento de grãos, formação de fases intermetálicas diferentes e homogeneização de elementos segregados. A superfície tratada a laser promoveu um aumento da resistência à corrosão deste material em solução aerada de ácido sulfúrico, 0,1 M. Constatou-se que as taxas de corrosão aumentam com o acréscimo da temperatura da solução ácida; sendo que, as taxas de corrosão do material tratado a laser apresentaram-se inferiores às taxas da amostra polida em todo intervalo de temperatura estudado. Destacam-se as baixas taxas de corrosão para o material tratado em temperaturas abaixo de 10°C, podendo considerá-las como excelentes.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, UNICAMP, ao Instituto Estudos Avançados (IEAv) e à Fundação Araucária pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 YUE, T.M.; YAN, L.J.; CHAN, C.P.; DONG, C.F.; MAN, H.C.; PANG G.K.H.. Surface and Coatings Technology, v. 179, p. 158-164, 2004.
- 2 CHONG, P. H.; LIU, Z.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E. Large area laser surface treatment of aluminium alloys for pitting corrosion protection. Applied Surface Science, v. 208-209, p. 399-404, 2003.
- 3 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.
- 4 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.
- 5 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.
- 6 TELEGINSKI, V.; SANTOS, K. DOS ; RIVA, R. ; PARIONA, M.M. ; ZARA, A.J. Estudo da resistência à corrosão em ácido sulfúrico 0,1M da liga Al-1,5%Fe quando submetida a tratamento superficial a laser. Anais do 66º Congresso Anual da ABM, 2011.
- 7 GREMAUD, M.; CARRARD, M.; KURZ, W. The microstructure of rapidly solidified Al-Fe alloys subjected to laser surface treatment. Acta Metallurgica et Materialia, v. 38, p. 2587-2599, 1990.
- 8 MALAKHOV, D.V.; PANAHI, D.; GALLERNEAULT, M. On the formation of intermetallics in rapidly solidifying Al-Fe-Si alloys. Calphad, v. 34, p. 159-166, 2010.
- 9 WANG, L.; MAKHLOUF, M.; APELIAN, D. Aluminium die casting alloys: alloy composition, microstructure, and properties-performance relationships. International Materials Reviews. v. 40, p 221-238, 1995.

- 10 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.
- 11 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. *Optics and Lasers in Engineering*, v. 49, p. 490-497, 2011.
- 12 PARIONA, M.M; TELEGINSKI, V.; SANTOS, K. DOS; MACHADO, S.; ZARA, A.J.; ZURBA, N.K.; RIVA, R. Yb-fiber laser beam effects on the surface modification of Al-Fe aerospace alloy obtaining weld fillet structures, low fine porosity and corrosion resistance. *Surface and Coatings Technology*, v.206, p. 2293-2301, 2012.
- 13 ASTM G59-97 (2009) – Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements.
- 14 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.