Copyright 2010, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Efeito da adição de níquel nos espaçamentos dendríticos secundários e na resistencia à corrosão de ligas hipoeutéticas Al-Ni.

Giselle B. Costa, Fernando A. de Sá [2],Célia M. A. Freire[3]

Abstract

In this paper, a sequence of experiments with hipoeutetics alloys Al-Ni was conducted in order to analyze the vertical upward unidirectional solidification under transient conditions of heat flow. The paper analyzes the dependence of the secondary dendritic spacing in relation to the corrosion resistance and to the solute content of the alloys Al1 % and 1.4 %wt Ni. The corrosion resistance is analyzed by the potentiodynamic polarization technique, both conducted in a solution of 3.5 % NaCl at room temperature. It is known that coarser dendritic structures tend to increase the corrosion rates of Al-Ni hipoeutetic alloys. The experimental results from corrosion tests are correlated with the dendritic microstructure. Thus, dendritc growing and corrosion resistance trends for the vertical upward unidirectional solidification are experimentally determined.

Keywords: electrochemical techniques, aluminum alloy, microstructure.

Resumo

No presente trabalho, é realizada uma seqüência de experimentos com ligas hipoeutéticas Al-Ni para analisar a solidificação unidirecional vertical ascendente em condições transitórias de fluxo de calor. O trabalho analisa a dependência dos espaçamentos dendríticos secundários em relação à resistência à corrosão e ao teor de soluto das ligas Al 1 % e 1,4 % Ni (porcentagem em peso). A resistência à corrosão é analisada pela técnica de polarização potenciodinâmica conduzida em solução de 3,5 % NaCl em temperatura ambiente. Sabe-se que estruturas dendríticas mais grosseiras tendem a aumentar as taxas de corrosão das ligas hipoeutéticas do sistema Al-Ni. Os resultados experimentais obtidos por meio de ensaios de corrosão são correlacionados com a microestrutura dendrítica. Dessa forma, são determinadas tendências experimentais de crescimento dendrítico e resistência à corrosão para a solidificação unidirecional vertical ascendente.

Palavras-chave: Técnicas eletroquímicas, ligas de alumínio, microestrutura.

Mestre, Pesquisador - UNICAMP
[2] Dr, Professor – UFPA
[3] Dr, Professor – UNICAMP

Introdução

A fusão de metais e conseqüente solidificação são etapas importantes na obtenção dos mais variados bens usados em nosso dia-a-dia (GARCIA, 2001). Estudar a solidificação de metais e ligas possibilita encontrar meios de aliar as melhores características desejadas e, ao mesmo tempo, prevenir a ocorrência de defeitos durante o processo de solidificação.
A técnica da solidificação unidirecional tem sido bastante utilizada, pois permite a obtenção de grãos colunares alinhados em uma única direção além de facilitar na formulação matemática. A maioria das ligas de alumínio mostra resistência mecânica pobre comparada a outras ligas metálicas. Não obstante, por causa da baixa densidade, estas ligas são muito atraentes para um número grande de aplicações. Um dos métodos para aumento das propriedades mecânicas destas ligas é a adição de uma segunda fase com um modulo elástico alto. A liga resultante é uma combinação na qual as propriedades novas podem ser avaliadas pela regra de misturas (GONZALEZ *et al.,* 2008). Resultados prévios indicando um encarecimento de resistência ao desgaste quando o aluminóide de níquel está presente em ligas de alumínio. Combinações do intermetálico baseado no sistema Al-Ni é caracterizado por baixa densidade, alta resistência mecânica, boa resistência à oxidação e, para alguns deles, uma melhoria na resistência mecânica com temperatura crescente (GHOMASHCHI, 2001) porém, a desvantagem desses intermetálicos é baixa ductilidade a baixa temperatura. A constituição de ligas binárias de alumínio com níquel é bem conhecida; Consiste em duas soluções sólidas, (Al) e (Ni), e as fases intermetálicas $AlNi_3$, AlNi, Al_3Ni_2, Al_3Ni e Al_3Ni_5.
O estudo de ligas do sistema Al-Ni está no fato do alumínio e o níquel serem amplamente utilizados como proteção de materiais, seus respectivos minérios serem encontrados em abundância no estado do Pará, além de que essas ligas atendem as especificações da indústria de alimentos, são usadas para processamento da indústria química e de petróleo. Esse estudo pode vir a atender as demandas da indústria metal-mecânica e de outros consumidores.

Materiais e Métodos

Solidificação

Com o intuito de avaliar a influência da variação de níquel, em composições hipoeutéticas, nas propriedades de resistencia à corrosão do binário Al-Ni, variou-se o percentual de níquel em 1 % e 1,4 %.
As composições químicas das ligas utilizadas neste trabalho foram determinadas em um espectrômetro de massa e estão apresentadas na tabela (1).
Os materiais utilizados neste estudo, alumínio e níquel comercialmente puro foram fundidos em um forno tipo mufla, em seguida, inseriu-se argônio no banho com uma vazão de 2 L/min por aproximadamente três minutos, cuja finalidade foi a remoção de gases contidos na liga. Após a injeção de argônio foi efetuada a retirada de escória, a seguir, ocorreu a deposição do material líquido na lingoteira (molde), que se encontrara no interior do forno de solidificação unidirecional vertical ascendente conforme mostrado na figura 1. Para as ligas do sistema Al-Ni o superaquecimento foi de cerca 10 % acima da temperatura *liquidus*, (GOULARD, 2005). Ao ser alcançada a temperatura desejada, as resistências elétricas que compõe o forno foram desligadas e o fluxo de fluído refrigerante, neste caso água, foi liberado. Ao solidificar o material, obtiveram-se lingotes com uma altura média de 150 mm.

O monitoramento do perfil de temperatura foi feito por meio de cinco termopares, previamente aferidos, e que se localizaram na massa fundida a distâncias pré-determinadas da interface metal/chapa-molde (base do molde) conforme mostrado na figura 1. Estas distâncias, que são medidas com uma régua de precisão de aço, são: 5 mm, 15 mm, 30 mm, 50 mm e 80 mm.

Microestrutura

Depois de desmoldado, o lingote obtido foi cortado na seção longitudinal. Em seguida a amostra foi lixada em politriz, usando lixas de carbetos de silício e óxido de alumínio. A seqüência utilizada foi de grana: 220, 320, 400 e 600, 800 e 1200. Para avaliar a microestrutura, foi realizado um ataque na seção longitudinal para permitir o exame visual conforme indicado na figura 2. Para o ataque das ligas de Al-Ni foi realizado um reagente constituído de: 0,5 % de HF por 40 segundos. Após o lixamento, a amostra era lavada e seca, em seguida com um bastão que possuía uma porção de algodão embebido pelo reagente, iniciava-se o processo de fricção sobre a parte lixada em tempo suficiente para promover uma reação de oxidação de toda a superfície da amostra, depois a peça era lavada novamente com água corrente, limpa com chumaço de algodão para remover eventuais manchas escuras e finalmente borrifada com álcool e seca em secador, em seguida era revelada a microestrutura desejada. Após esse processo, foram obtidas fotografias de todas as microestruturas obtidas para posterior análise.

Análise de polarização potenciodinâmica

Primeiramente, foi necessário preparar as amostras para a obtenção dos dados. Os lingotes das diversas composições, com altura média de 150 mm, foram cortados longitudinalmente e em seguida foram retiradas amostras do material, nas cinco posições monitoradas pelos termopares: 5 mm, 15 mm, 30 mm, 50 mm e 80 mm. Para retirada destas amostras, foi efetuado um corte longitudinal em cada uma destas posições conforme ilustrado na figura 2. Cada amostra apresentou em média uma área superficial de 100 mm^2 para análise. Após o corte, passou-se à fase de lixamento, utilizando-se lixas d'água para metais das seguintes granulometrias: 80, 220, 320, 400, 600. Em seguida, as amostras foram limpas em solução de 1:1 de álcool e água em aparelho de limpeza por ultra-som e posteriormente secas. Foram produzidos 10 corpos-de-prova. A técnica eletroquímica de polarização potenciodinâmica foi utilizada em 10 dos corpos-de-prova. Neste trabalho todos os ensaios de corrosão foram conduzidos sempre em um volume de 500 mL de solução aquosa, 3,5 % NaCl (eletrólito), em temperatura ambiente (25 °C). Para o emprego da técnica eletroquímica, utilizou-se um potenciostato da EG & G Princenton Applied Research, modelo 273A, uma célula eletroquímica contendo eletrodo de trabalho (amostra), um contra-eletrodo na forma de chapa fina de platina com área aproximada de 0,5 cm^2 e um eletrodo de referência padrão (SCE), conforme esquema da figura 3, para a polarização potenciodinâmica as amostras foram expostas e ensaiadas a partir de uma área superficial circular de aproximadamente 1 cm^2. Os ensaios de polarização potenciodinâmica foram realizados com taxa de varredura de 3 mV/s de –1 V para 1,6 V em relação ao potencial em circuito-aberto.

As curvas de polarização são expressas como função da densidade de corrente e potencial de eletrodo, determinando-se densidade ou taxa de corrosão (i_{corr}) e potencial de corrosão (E_{corr}).

Resultados e Discussões

Espaçamento dendrítico secundários (EDS)

Utilizando-se equipamentos e métodos descritos no tópico acima, foram realizadas as medições dos espaçamentos dendríticos secundários em posições específicas a partir da interface metal/chapa molde. Os resultados obtidos são apresentados na figura 7, podendo-se notar que, quanto maior o teor de soluto, menor o EDS, para uma mesma posição a partir da interface metal/chapa molde. A figura 4 apresenta a equação experimental que correlaciona os espaçamentos dendríticos secundários e a posição relativa à interface metal/chapa molde, de onde se obteve a lei experimental, determinada a partir de valores médios dentro de uma dispersão das medidas efetuadas para as ligas estudadas.
Nas figuras 5 e 6, estão representadas as micrografias das ligas Al-1%Ni, Al-1,4%Ni respectivamente. Pode-se perceber que as figuras apresentadas referem-se às posições relativas a partir da interface metal/chapa molde. Nota-se também que as posições P1 referente a posição 5 mm a partir da interface metal/chapa molde não indicam unidirecionalidade. Isso deve-se ao fato de que nesta posição há uma presença de zona coquilhada devido a rápida extração de calor nesta região, formando-se assim grãos refinados, não permitindo a visualização definida de espaçamentos dendríticos secundários e, consequentemente, impossibilitando suas medições.

Ensaios de Polarização

Nas Figuras 7 (a) e 8 (a) observam-se os resultados das polarizações potenciodinâmica, para as ligas Al-1%Ni e Al-1,4%Ni respectivamente, em cinco posições diferentes a partir da interface metal/chapa molde. Cada posição está relacionada a uma distância da interface, conforme representado na figura 2. Na figura 7(b) e 8 (b) percebe-se que os gráficos das taxas de corrosão (i_{corr}) pela posição das ligas estudadas, apresentam uma tendência significativa de se tornarem mais elevadas à medida que se afastam da interface metal/chapa molde, ou seja, à medida que os espaçamentos dendríticos secundários crescem, porém essa regra não pode ser estendida para os potenciais de corrosão conforme apresentados na figura 7 (a) e 8 (a) . Lê-se E1 o potencial de corrosão para a posição P1 e assim sucessivamente.
Dos resultados exibidos, as ligas Al-1%Ni e Al-1,4%Ni apresentam uma clara tendência em aumentar a taxa de corrosão à medida que aumentam os espaçamentos dendríticos secundários. Em outras palavras, uma estrutura dendrítica mais grosseira das ligas apresenta uma tendência de redução na resistência à corrosão conforme já mostrado em trabalhos anteriores, segundo (OSÓRIO, 2004). Isso pode ser entendido pelo fenômeno de rejeição de soluto no processo de solidificação e também pelo aspecto eletroquímico da liga. Quanto ao fenômeno de rejeição de soluto, considera-se que o níquel é o soluto rejeitado nos contornos dos grãos e nos interstícios dendríticos, enquanto o alumínio é a matriz, embora com certo percentual de níquel. Do ponto de vista eletroquímico, sabe-se que o elemento níquel é mais nobre do que o alumínio, em torno de 200 mV (SCE) em NaCl, no que diz respeito ao potencial de corrosão.

Conclusões

Os resultados de resistência à corrosão conseguidos por meio das técnicas de polarização potenciodinâmica permitem afirmar que, para as ligas Al-1%Ni, Al-1,4%Ni ligas hipoeutéticas do sistema Al-Ni (Ko>1):
Os potenciais de corrosão não apresentaram nenhuma tendência definida em relação as posições relativas a interface metal/chapa molde das ligas, porém apresentaram uma tendência a diminuírem com o aumento do teor de soluto.
Os ensaios de polarização não apresentaram em suas curvas, potencial de pite E_{pite} significativo.
As taxas de corrosão apresentaram tendência de se elevarem com o aumento dos espaçamentos dendríticos secundários e com o aumento do teor de soluto.

Referências bibliográficas

GARCIA, A. **Solidificação: Fundamentos e Aplicação**. Campinas: Unicamp, 2001.

GHOMASHCHI, M. R. Fabrication of near net-shaped Al-based intermetallics matrix composites. **Jornal of Materials and Processing Technologies**, v. 112, pp. 227–235, 2001.

GONZALEZ, G. et al. The influence of cooling rate on the microstructure of an Al–Ni hypereutectic alloy. **Materials Characterization,** México, v. 10, n. 1016, pp. 1-6, 2008.

GOULART, P. R. **Variáveis térmicas de solidificação, microestrutura e propriedades mecânicas de ligas hipoeutéticas Al-Si**, 2005. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

OSÓRIO, W. R. R. **Análise da influência de parâmetros estruturais da solidificação de metais e ligas na resistência à corrosão**, 2004. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

SANTOS, E. R. **Estudo das variáveis térmicas na solidificação e difusividade de alumínio e ligas Al-Cu,** 2007. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2007.

Tabela 1 - Resultados das espectrometrias de massa para as 3 ligas estudadas do sistema Al-Ni.

Composição (% em peso)							
Metais / Ligas	Al	Ni	Fe	Si	Sb	V	Outros
Al - 1%Ni	98,54	1,01	0,29	0,04	0,02	0,01	0,07
Al - 1,4%Ni	98,19	1,42	0,27	0,04	0,01	0,01	0,03

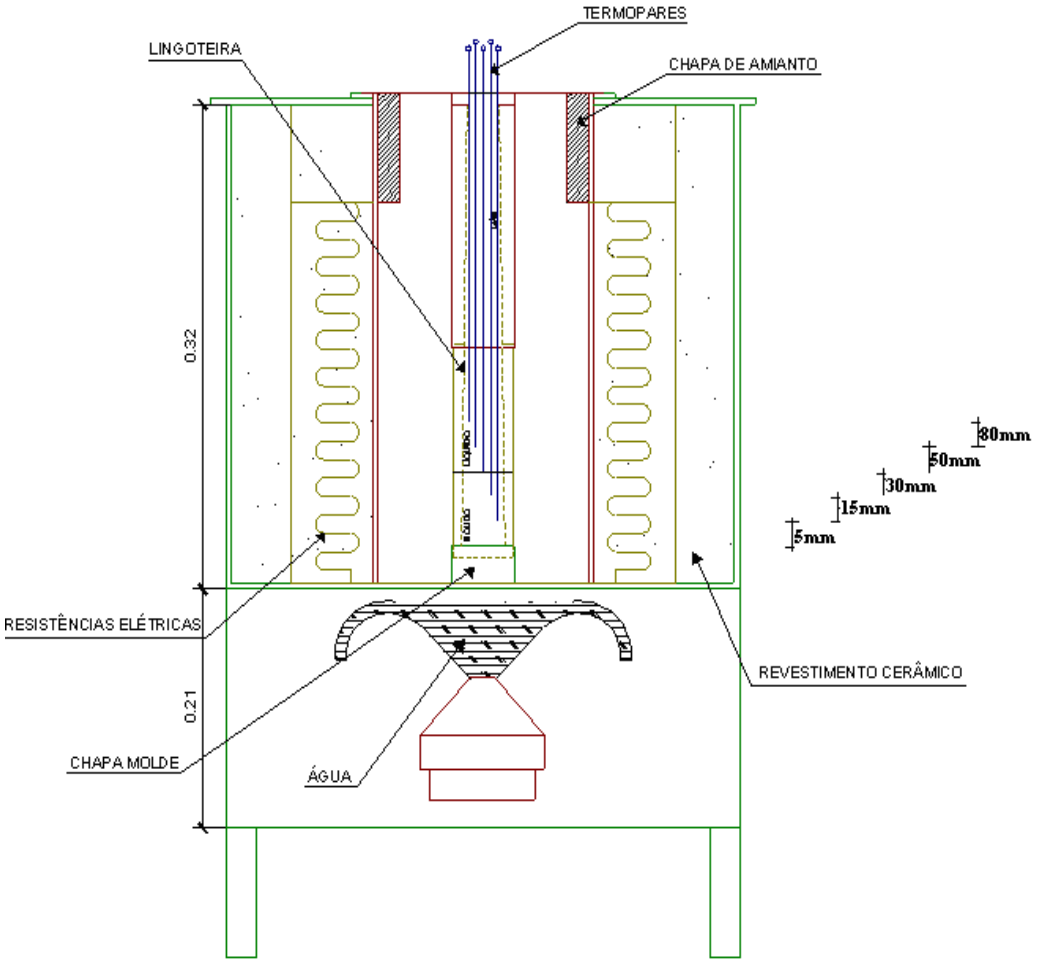

Figura 1 - Sistema completo do forno de solidificação ascendente (SANTOS, 2007).

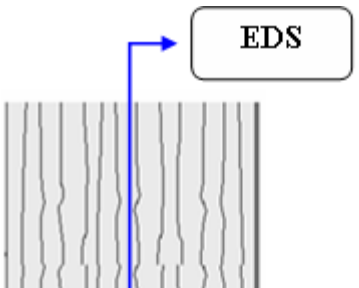

Figura 2 - Representação esquemática do seccionamento longitudinal para a retirada das amostras da região central adotada para a quantificação de EDS.

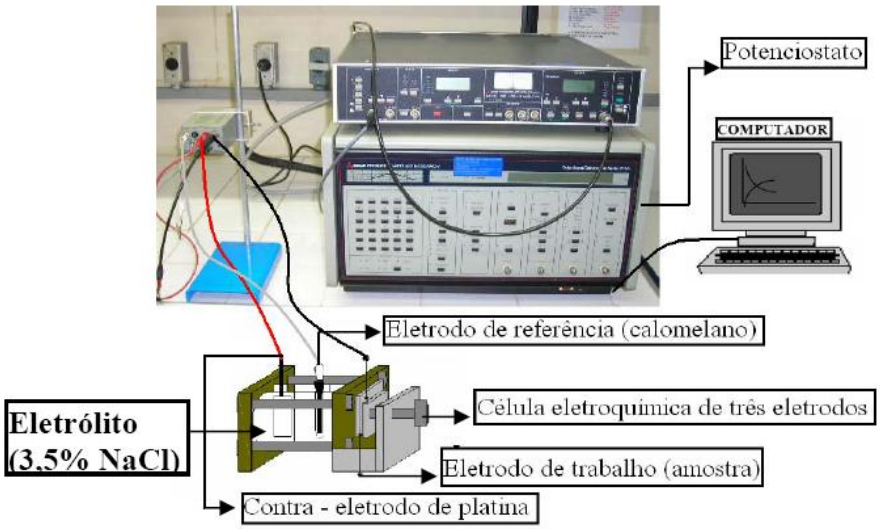

Figura 3 - Ilustração esquemática para os ensaios de polarização potenciodinâmica.

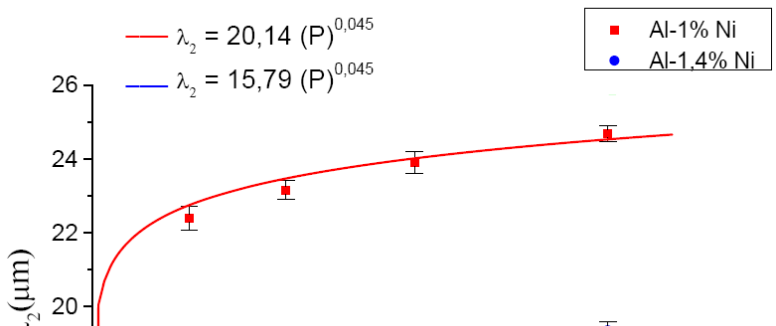

Figura 4 - Equação experimental de λ_2 em função da posição da interface metal/molde para as Ligas Al - 1%Ni e Al - 1,4%Ni.

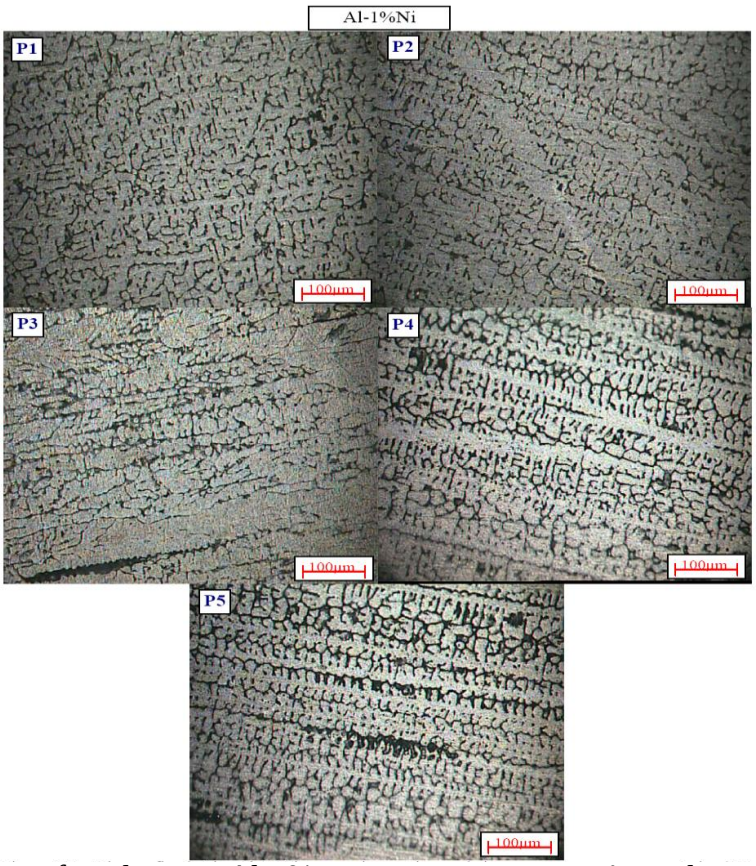

Figura 5 - Micrografias da Liga Al-1%Ni e respectivas posições relativas, com o mesmo aumento óptico (100 x), evidenciando o refino do espaçamento dendrítico secundário (barra de medida com 100 µm).

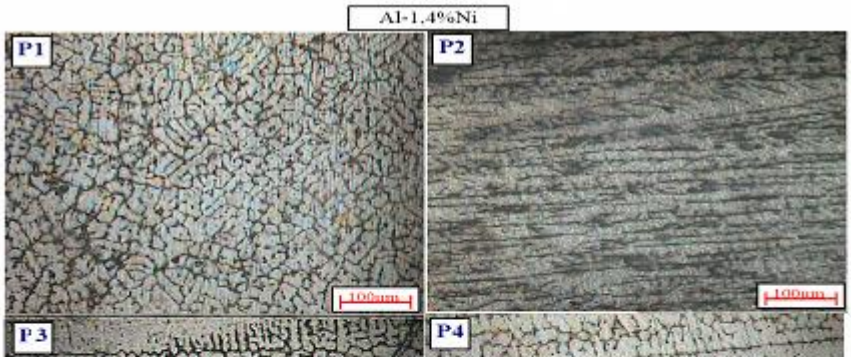

Figura 6 - Micrografias da Liga Al-1,4%Ni e respectivas posições relativas, com o mesmo aumento óptico (100 x), evidenciando o refino do espaçamento dendrítico secundário (barra de medida com 100 μm).

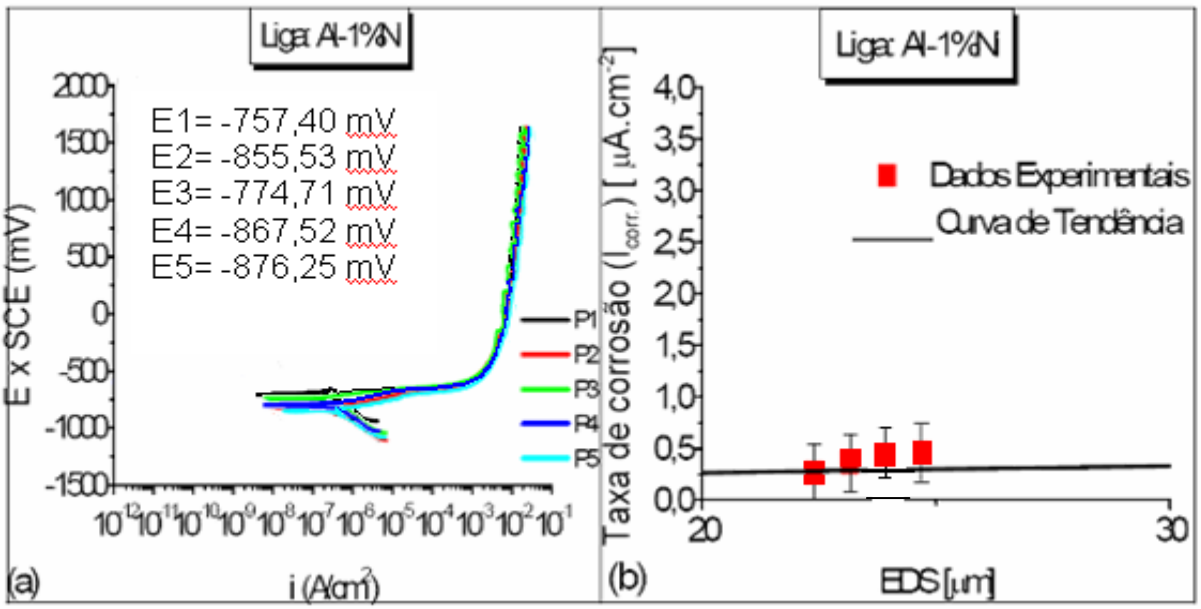

Figura 7 - (a) Resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica; (b) tendência da taxa de corrosão para liga Al-1%Ni como função das EDS.

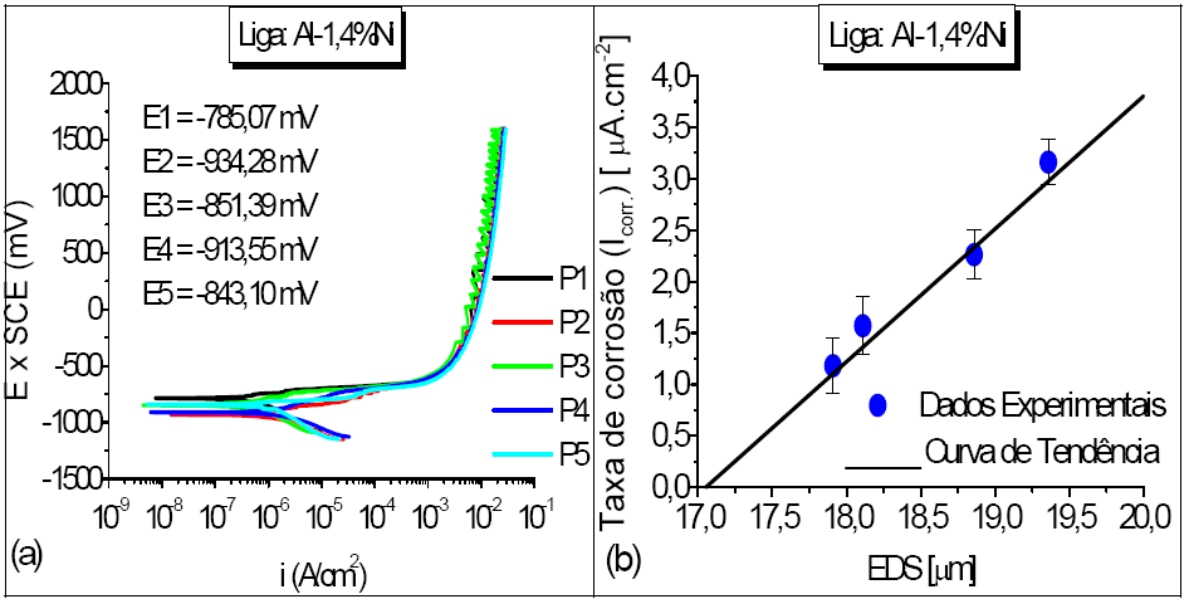

Figura 8 - (a) Resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica; (b) tendência da taxa de corrosão para liga Al-1,4%Ni como função das EDS.