
Copyright 2018, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2018, em São Paulo, no mês de maio de 2018.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Comportamento frente à corrosão de uma liga fundida Al- 3%Zn- 1%Mg em solução de NaCl

Freitas, Emmanuelle Sá^a, Cruz, Clarissa Barros^b, Bertelli, Felipe^c, Garcia, Amauri^d

Abstract

With the understanding of both microstructure evolution and the role of microstructural parameters of alloys directionally solidified (DS) under transient heat flow conditions on mechanical and corrosion resistances, it is possible to envisage the preprogramming of application properties and lifetime of components. Therefore, this study aims to analyze the electrochemical behavior of an alloy as casting Al-Zn-Mg, by subjecting different samples to linear polarization and electrochemical impedance spectroscopy tests. These samples were extracted from the ingot as cast in positions associated with different rates of solidification cooling and, consequently, with significantly different microstructural scale length, i.e., cooling rates of 33°C/s and 3.5°C/s and primary dendritic arm spacings (λ_1) of 27.7 μm and 78.3 μm , respectively. All the corrosion tests were performed in a 0.15M NaCl solution at 25 °C. The results showed that the microstructural difference and consequently different formation of anodic and cathodic areas on the surfaces of the samples affected significantly the electrochemical behavior of the alloy. The sample having the more refined microstructure, with $\lambda_1=27.7 \mu\text{m}$, exhibited the lowest corrosion current density (i_{corr}) and highest polarization resistance.

Keywords: Al-Mg-Zn alloy, solidification, microstructure, corrosion.

Resumo

Com o entendimento da evolução da microestrutura e o papel dos parâmetros microestruturais das ligas solidificadas direcionalmente (DS) sob condições transitórias de calor sobre resistências mecânica e à corrosão, é possível a pré-programação das propriedades de aplicação e vida útil dos componentes. Portanto, este trabalho tem como objetivo analisar o comportamento eletroquímico de uma liga como fundida Al-Zn-Mg, submetendo diferentes amostras a ensaios de polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica. Estas amostras foram extraídas do lingote como fundido, em posições associadas a diferentes taxas de resfriamento de solidificação e, conseqüentemente, com comprimento de escala microestrutural significativamente diferente, isto é, taxas de resfriamento de 33 °C e 3,5 °C e espaçamentos dendríticos primários (λ_1) de 27,7 μm e 78,3 μm , respectivamente. Todos os

^a PHD, Engenheira Mecânica – UNIFESP

^b Mestra, Engenheira Mecânica – UNICAMP

^c PHD, Engenheiro Mecânico – UNISANTA

^d PHD, Engenheiro Mecânico – UNICAMP

testes de corrosão foram realizados em solução 0,15 M NaCl a 25 °C. Os resultados mostraram que a diferença microestrutural e conseqüentemente a formação diferenciada de áreas anódicas e catódicas nas superfícies das amostras, afetaram significativamente o comportamento eletroquímico da liga. A amostra com microestrutura mais refinada, com $\lambda_1 = 27,7 \mu\text{m}$, apresentou a menor densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e maior resistência à polarização.

Palavras-chave: Liga Al-Zn-Mg, solidificação, microestrutura, corrosão.

Introdução

Ligas Al-Zn-Mg são comumente utilizadas como materiais estruturais na indústria de transporte, tais como veículos militares, estrutura de navios e trens de alta velocidade, por sua alta resistência e boa soldabilidade (1; 2; 3). A literatura é ainda escassa em correlações entre aspectos microestruturais e resistência à corrosão. Os trabalhos existentes trazem, geralmente, conclusões muito centradas em aspectos específicos e por vezes contraditórios.

Song e seus colaboradores (4) relatam que a liga Mg-Al (AZ91D) com microestrutura refinada apresenta boa resistência à corrosão. Por outro lado, Yu e Uan (5) trabalhando com a mesma liga, AZ91D, mostraram que microestruturas refinadas apresentaram severas condições de corrosão quando comparadas com amostras de microestruturas mais grosseiras. Percebe-se que existe uma necessidade de um estudo mais aprofundado vinculado ao efeito da redistribuição de soluto durante a formação microestrutural.

Em comparação com outras ligas de alumínio da série 7xxx, a liga Al-Zn-Mg utilizada neste estudo contém menores teores de Zn e Mg no sentido de se obter maior ductilidade, melhor soldabilidade e resistência à corrosão, mesmo em detrimento de certa resistência mecânica. Conforme já mencionado anteriormente, constata-se na literatura a inexistência de trabalhos científicos com foco na evolução da microestrutura de solidificação de ligas Al-Zn-Mg em condições transitórias de extração de calor. Conseqüentemente, inexistem também trabalhos correlacionando a escala da microestrutura dessas ligas com propriedades de aplicação como resistências mecânica, ao desgaste e à corrosão.

Portanto, o presente trabalho objetiva avaliar o comportamento eletroquímico da liga Al-3%Zn-1%Mg, solidificada em regime transiente de extração, por meio de aplicação de ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização linear em amostras extraídas de um lingote solidificado unidirecionalmente, e posteriormente correlacionar parâmetros microestruturais (microestruturas refinada e grosseira) com a correspondente resposta eletroquímica.

Metodologia

A liga Al-3%Zn-1%Mg foi elaborada a partir de metais comercialmente puros, sendo solidificada unidirecionalmente em regime transitório de extração de calor no sentido vertical ascendente com a base do lingote submetida à refrigeração a água. Esse procedimento permite

estabelecer ampla faixa de taxas experimentais de resfriamento com valores elevados junto à base do lingote e decrescentes em direção ao topo. Como consequência a escala da microestrutura deve igualmente variar ao longo do lingote. Para analisar e quantificar essa variação, são retiradas amostras do lingote unidirecional da base ao topo, como mostrado na Figura 1. O detalhamento do procedimento experimental de obtenção de ligas por este processo de solidificação pode ser encontrado em Costa et.al., (6).

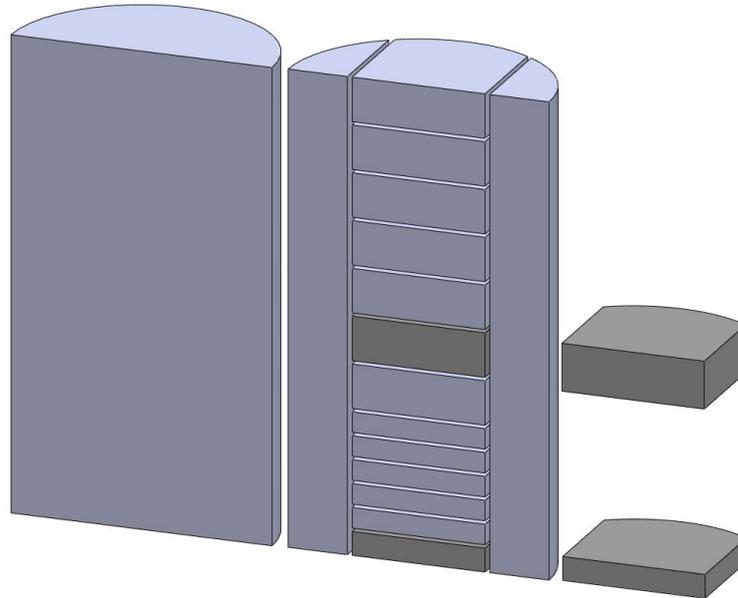


Figura 1 - Representação esquemática de retirada de amostras do lingote solidificado unidirecionalmente para ensaios de corrosão.

Para realização dos ensaios de corrosão foram escolhidas amostras de duas posições: P 05 mm (região com microestrutura mais refinada) e P 50 mm a partir da base refrigerada (região com microestrutura mais grosseira). Estas amostras foram submetidas a uma cuidadosa preparação metalográfica, sendo lixadas até 1200 mesh (SiC), polidas em pasta de diamante até 1 μ m, e posteriormente limpas em álcool etílico.

O comportamento eletroquímico foi avaliado por meio de duas análises: espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e polarização linear (POL), que foram realizadas em triplicata com o intuito de garantir a confiabilidade das medidas obtidas. Para realização dos ensaios de EIS e POL utilizou-se um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT-128N e configuração de célula com três eletrodos: um eletrodo de referência Ag/AgCl, um contra-eletrodo “placa de platina” e um eletrodo de trabalho (0,5 cm² de área de amostras da liga nas posições P 5 mm e P 50 mm) em solução 0,15 M NaCl a 25 °C.

Para as análises de EIS, foi configurada uma amplitude de potencial de 10 mV com 10 pontos por década e faixa de frequência de 10 mHz a 100 kHz em relação ao potencial de circuito aberto. Para as análises de POL, foi configurada uma taxa de varredura de 0,1667 mV/s, +/- 250 mV em relação ao potencial de circuito aberto. A densidade ou taxa de corrosão (i_{corr}) e potencial de corrosão (E_{corr}) foram determinadas através do método de extrapolação de Tafel. Para confirmação de fases intermetálicas constituintes da liga, foram realizados análises por difração de raios X (DRX), marca Panalytical, modelo X'pert PRO MRD XL.

Resultados e discussão

Para avaliar as correlações entre parâmetros térmicos/microestrutura de solidificação e resistência à corrosão, o lingote obtido por solidificação unidirecional vertical ascendente foi utilizado em duas amostras para o estudo (P 5 mm e P 50 mm). Variações microestruturais podem ser observadas nas amostras selecionadas, resultantes das condições impostas pelo regime de solidificação transitória.

A Figura 2 apresenta a morfologia microestrutural típica da matriz rica em Al liga Al-3%Zn-1%Mg, ou seja, dendrítica, para as duas amostras extraídas no sentido transversal ao avanço da interface sólido/líquido. São mostradas imagens obtidas em um microscópio óptico, devido ao melhor contraste identificando a morfologia microestrutural, possível devido ao ataque químico realizado com solução de 10% NaOH com imersão de 3 minutos. As microestruturas de solidificação observadas propiciaram condições favoráveis para medição dos espaçamentos dendríticos primários.

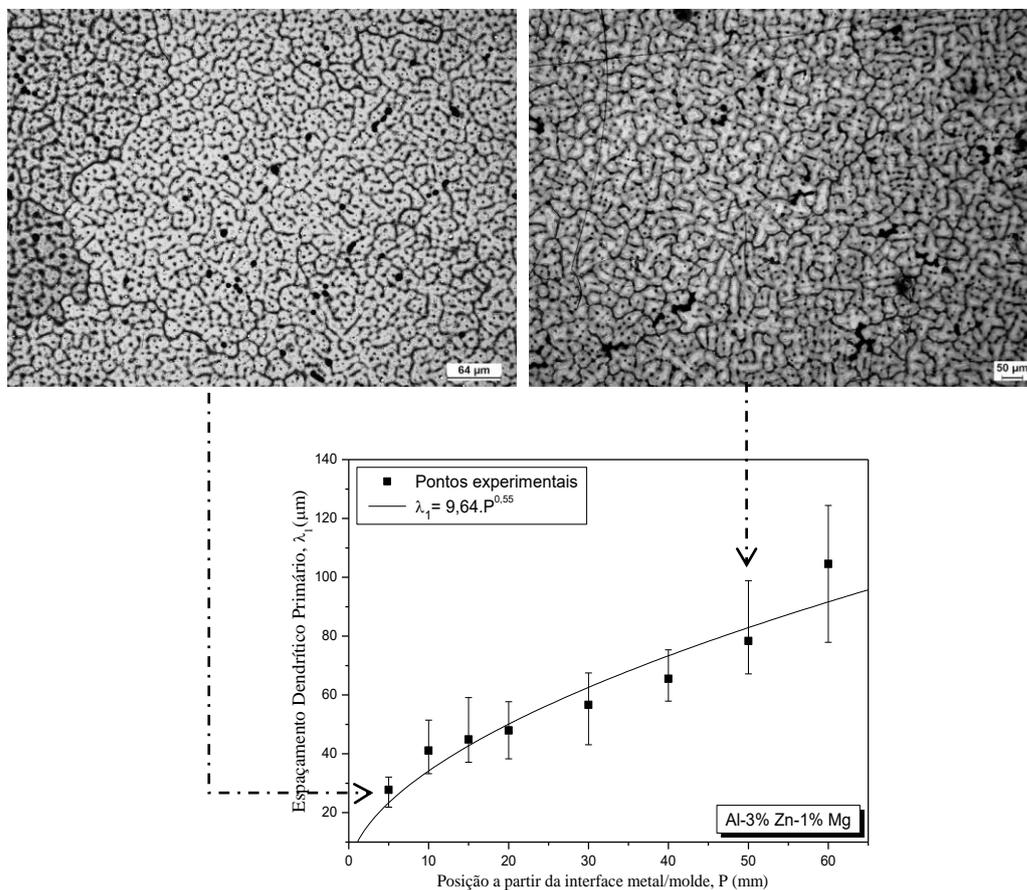


Figura 2 – Microestruturas de solidificação (seção transversal) e espaçamentos dendríticos primários em função das posições a partir da interface metal/molde para a liga Al-Zn-Mg.

A escala microestrutural adotada é o espaçamento dendrítico, logo o gráfico, em conjunto na Figura 2, apresenta os valores médios dos espaçamentos dendríticos primários (λ_1), que aumentam com a posição (P) a partir interface metal/molde para o topo do lingote. Contudo, é notável o alto grau de refino da microestrutura dendrítica quando comparadas as duas

amostras da liga, que se reflete nos valores de λ_1 encontrados para P 5 mm ($\lambda_1 = 27,7 \mu\text{m}$) e P 50 mm ($\lambda_1 = 78,3 \mu\text{m}$), ou seja, para P 5 mm (taxa de resfriamento de $33 \text{ }^\circ\text{C/s}$) e P 50 mm (taxa de resfriamento $3,5 \text{ }^\circ\text{C/s}$), respectivamente.

A avaliação da resistência à corrosão da liga Al-3%Zn-1%Mg, como mencionado anteriormente, foi realizado em duas amostras, posições: P 5 mm, com microestrutura dendrítica refinada e P 50 mm, com microestrutura dendrítica grosseira. Para tanto, foram executados ensaios de impedância eletroquímica e polarização linear em solução 0,15 M NaCl, cujo resultados podem ser acompanhados na Figura 3 (a) e (b), respectivamente.

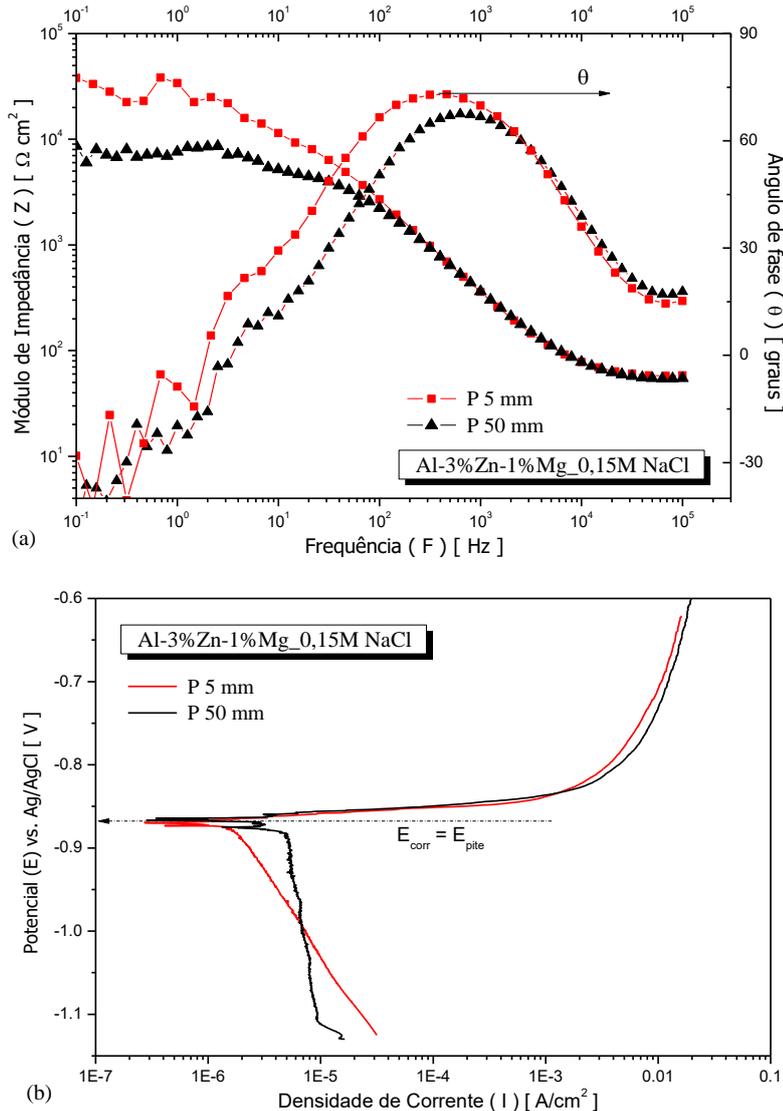


Figura 3 – Diagramas de impedância eletroquímica (a) e curvas de polarização linear (b) para amostras da liga como fundida Al - 3%Zn – 1% Mg.

Na Figura 3 (a) são representados os diagramas de módulo de impedância e ângulo de fase em função da frequência para as amostras P 5 mm e P 50 mm. A partir das curvas pode ser observada a semelhança do comportamento eletroquímico das mesmas, com ângulos de fase máximos (θ_{max}) de 73° e $67,5^\circ$, respectivamente. Em baixas frequências podemos extrair os valores de resistências à polarização (R_p), sendo elas: $37.965 \Omega \text{ cm}^2$ e $8.630 \Omega \text{ cm}^2$, respectivamente. Os maiores valores de θ_{max} e R_p correspondem a posição com microestrutura

mais refinada (P 5 mm), caracterizando uma tendência a maior resistência à corrosão para essa amostra estudada do que para a amostra com escala microestrutural mais grosseira (P 50 mm). Levando ao entendimento a microestrutura dendrítica refinada provoca uma melhor distribuição das fases intermetálicas (Al_2Mg e $\text{Al}_2\text{Mg}_{17}$), confirmadas por análise em difração de raios X (DRX) mostradas na Figura 4, favorecendo a melhor resistência à corrosão para a liga Al-3%Zn-1%Mg em ambiente com 0,15 M NaCl.

A partir da Figura 3 (b) observam-se as curvas dos ensaios de polarização linear, com potencial eletroquímico em função da densidade de corrente para as duas posições estudadas. As curvas mostram a alta atividade eletroquímica apresentada pela liga, independentemente do parâmetro microestrutural, se dendritas refinadas ou grosseiras, ao longo do lingote. A alta atividade eletroquímica pode ser observada pelos ramos anódicos, mostrando altas cinéticas de reação, onde podemos considerar os potenciais de corrosão das amostras iguais aos seus potenciais de nucleação e de evolução de pites (E_{pite}). Utilizando extrapolação de Tafel foram extraídos os seguintes dados das curvas experimentais: P5 mm com $\lambda_1 = 27.7 \mu\text{m}$ apresentou $E_{\text{corr}} = -870 \text{ mV}$ e $i_{\text{corr}} = 1,515 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$; P 50 mm com $\lambda_1 = 78.3 \mu\text{m}$ apresentou $E_{\text{corr}} = -868 \text{ mV}$ e $i_{\text{corr}} = 4,906 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$.

A partir dos resultados quantitativos extraídos das curvas de polarização, podemos observar, novamente, a tendência a maior resistência à corrosão para a amostra correspondente a microestrutura mais refinada (P 5 mm) para a liga Al-3%Zn-1%Mg. Ligas de alumínio em meios com cloretos são conhecidas por apresentarem alta atividade eletroquímica (3; 7). O mecanismo de corrosão para a liga em estudo se dá através da dissolução localizada das fases intermetálicas, fases precipitadas na solidificação da liga, uma vez que a dissolução ocorre preferencialmente onde há presença de fase intermetálica distribuída na matriz de Al (8). Em estudo realizado por Sameljuk et al. (9), verificou-se que as partículas intermetálicas enriquecidas com zinco e magnésio são responsáveis pelo início da corrosão por pite em ligas Al-Zn-Mg, fato também verificado no presente estudo.

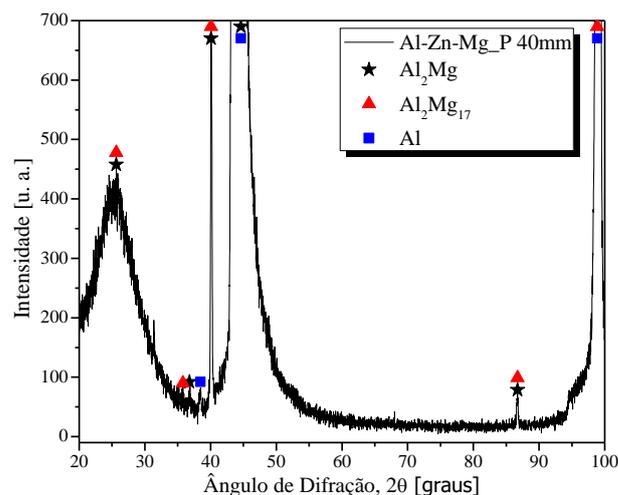


Figura 4 - Resultados de análise por difração de raios X (DRX) de amostra da liga Al-3%Zn-1%Mg

As micrografias por microscopia eletrônica de varredura (MEV), mostradas na Figura 5, corresponde à amostra após ensaio de corrosão. Podemos observar a corrosão localizada,

preferencialmente, nas regiões onde se encontram as fases intermetálicas, confirmadas a existência por análise de DRX. Sendo estas atuantes na matriz de Al como sítios de nucleação da corrosão localizada. Ao lado da imagem é apresentada a análise pontual da composição química, confirmando o produto de corrosão após ensaio em 0,15 MNaCl.

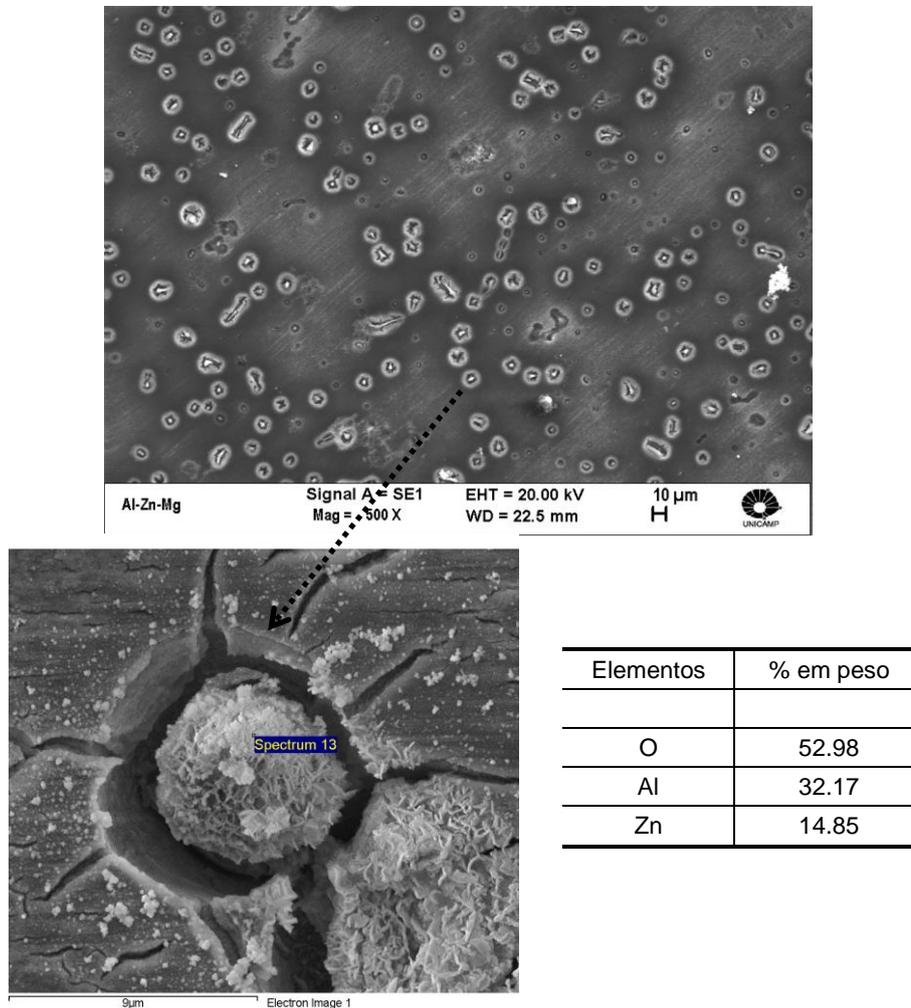


Figura 5 – Imagens da corrosão localizada e análise por MEV da região de ataque preferencial na liga Al-3%Zn-1%Mg.

Conclusões

Ao serem expostos os resultados de ensaios de impedância eletroquímica e polarização linear em amostras da Al-3 %Zn-1 %Mg, podemos inferir que:

- A partir de dados quantitativos de (θ_{max}) e (R_p) extraídos das curvas impedância eletroquímica, temos que a amostra com microestrutura mais refinada (P 5 mm) apresentou tendência a maior resistência à corrosão do que a amostra com microestrutural mais grosseira (P 50 mm). Levando ao entendimento de que a microestrutura dendrítica refinada provoca uma melhor distribuição das fases intermetálicas (Al_2Mg e Al_2Mg_{17}), favorecendo a melhor resistência à corrosão para a liga Al-3%Zn-1%Mg com tal arranjo microestrutural.

- A alta atividade eletroquímica da liga Al-3%Zn-1%Mg pôde ser observada a partir dos ramos anódicos das curvas de polarização, mostrando altas cinéticas de reação, sendo possível atribuir a equivalência entre os potenciais de corrosão e potenciais de pites para as amostras ensaiadas.

- As imagens de MEV corroboram o ataque localizado experimentado pelas superfícies das amostras para a liga Al-3%Zn-1%Mg em solução 0,15 M NaCl, destacando a dissolução dos intermetálicos ricos em Zn e Mg, distribuídos na matriz de Al que se manteve preservada.

Referências bibliográficas

- (1) H. LU, L. SHI, H. DONG, S. LI, D. GUO, C. TAO, Influence of flame rectification on mechanical properties of AlZnMg alloy, **Journal of Alloys and Compounds**. V. 689, p.278–286, 2016.
- (2) Q. PUYDT, S. FLOURIOT, S. RINGEVAL, F. DE GEUSER, R. ESTEVEZ, G. PARRY, A. DESCHAMPS. Relationship between microstructure, strength, and fracture in an Al-Zn-Mg electron beam weld: part II: mechanical characterization and modeling, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 45, p. 6141–6152, 2014.
- (3) SHUAI, L.; HONGGANG, D.; LEI, S.; PENG, L.; FEI, Y. Corrosion behavior and mechanical properties of Al-Zn-Mg aluminum alloy weld, **Corrosion Science**, v. 123, p. 243–255, May 2017.
- (4) SONG G., ATENS A., DAREUSCH M. Influence of Microstructure on Corrosion of Die cast AZ91D, **Corrosion Science**, v.41, p.249-273, 1999.
- (5) YU, B. L., UAN, J. Y. Correlating the microstructure of the die-chill skin and the corrosion properties for a hot-chamber die-cast AZ91D magnesium alloy, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.36, p. 2245-2252, 2005.
- (6) COSTA, T. A.; FREITAS, E. S.; DIAS, M.; CHEUNG, N.; GARCIA, A. Monotectic Al-Bi-Sn alloys directionally solidified: Effects of Bi content, growth rate and cooling rate on the microstructural evolution and hardness. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 653, p. 243-254, August 2015.
- (7) A. BARBUCCI, P.L. CABOT, G. BRUZZONE, G. CERISOLA. Role of intermetallics in the activation of Al-Mg-Zn alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 268, p. 295–301, 1998.
- (8) FREITAS, E. S.; VIDA, T.; CRUZ, C. B.; COSTA, T.; BERTELLI, F.; GARCIA, A., Avaliação eletroquímica por EIE de uma liga Al-Zn-Mg. **INTERCORR 2016**, 316, 2016.
- (9) A.V. SAMELJUK, O.D. NEIKOV, A.V. KRAJNIKOV, YU.V. MILMAN, G.E. Thompson, Corrosion behaviour of powder metallurgical and cast Al-Zn-Mg base alloys. **Corrosion Science**, v 46, p. 147–158, 2004.