

CARACTERIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE CORROSÃO DE LIGAS HIPEREUTÉTICAS Al-Si

H. O. Santos, C. T. Kunioshi, J. L. Rossi, I. Costa
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN – CNEN/SP
Av. Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária, CEP 05508-000
icosta@ipen.br

RESUMO

As ligas de hipereutéticas de alumínio – silício produzidas por conformação por spray representam um desenvolvimento tecnológico em materiais importante para a indústria automotiva. A conformação por spray permite uma modificação significativa na morfologia e tamanho das fases primárias de silício. No presente estudo quatro ligas de Al-Si hipereutéticas, três obtidas por conformação por spray e uma por fundição convencional foram caracterizadas microestruturalmente e a resistência a corrosão numa solução de condensado sintético automotivo (CSA) foi avaliada. Os resultados, indicam que, além de apresentarem uma microestrutura complexa, a adição de elementos de liga implica numa variação do comportamento frente à corrosão no meio em estudo. Este trabalho evidencia que o ataque corrosivo começa em precipitados ricos em Mg nas ligas nas quais estes se apresentam. Na ausência de precipitados ricos em Mg, o ataque corrosivo começa nas interfaces entre a matriz de Al, Si primário e precipitados.

Palavras-chave: conformação por *spray*, camisas de cilindro, ligas Al-Si, condensado sintético automotivo.

INTRODUÇÃO

As indústrias automobilística e aeronáutica desenvolveram numerosas ligas de alumínio com elevadas propriedades mecânicas, como a resistência à tração, mas o aumento da resistência mecânica tem em geral causado diminuição na resistência à corrosão destas devido à formação de precipitados que causam o endurecimento da liga. O silício, como principal elemento de liga no grupo das ligas Al-Si-Cu, aumenta a fluidez do alumínio líquido, propicia a redução da contração durante o resfriamento, reduz a porosidade nas peças fundidas e o coeficiente de expansão térmica e melhora a soldabilidade ^[1]. O silício combinado ao magnésio torna a liga tratável termicamente ^[1]. A adição de cobre a estas ligas aumenta a resistência mecânica e, do ponto de vista de fundição, favorece a diminuição da contração interna durante o resfriamento, melhorando a usinabilidade das peças fundidas ^[1]. Em razão de suas propriedades, as ligas Al-Si-Cu têm sido escolhidas como material

para peças de motores, apresentam características como redução em massa, ótima transferência de calor, redução de temperaturas que promovem desgaste nas superfícies de contato, expansão térmica similar entre as peças dos motores, o que resulta em redução de ruído do conjunto, eliminação da usinagem de materiais dissimilares alumínio / metais ferrosos, e propriedades ótimas de reciclagem [2].

Uma das rotas de fabricação das ligas de Al-Si-Cu é a metalurgia do pó, e, no caso das ligas hipereutéticas, especificamente a conformação por *spray*. Semelhantemente à produção de pós por atomização, a conformação por *spray* envolve a atomização de uma liga metálica e a deposição de gotículas em um substrato, antes que todas se encontrem no estado sólido, o que permite a obtenção de pré-formados. As vantagens metalúrgicas das ligas produzidas por conformação por *spray* têm sido documentadas na literatura [3-5], contudo, trabalhos sobre o comportamento de corrosão destas ligas em meios típicos dos quais estas ficarão expostas durante uso, são raros. O objetivo deste trabalho teve por finalidade a apresentação e discussão dos resultados das análises realizadas por microscopia óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV) com utilização de espectroscopia de dispersão de raios X (EDX) em comparação ao comportamento eletroquímico destas ligas em um eletrólito cuja composição simula o condensado de combustão dos veículos automotivos (CSA – condensado sintético automotivo), na condição ácida.

EXPERIMENTAL

Foram estudadas três ligas conformadas por *spray* e com composições químicas ligeiramente diferentes e uma quarta liga obtida por fundição convencional, vide Tab. 1. Das ligas conformadas por *spray*, uma foi desenvolvida experimentalmente (liga 1) e as outras duas são de origem comercial (ligas 2 e 3) e foram retiradas de camisas de cilindro de motores a combustão interna. A duas ligas comerciais (ligas 2 e 3) conformadas por *spray* passaram por trabalho mecânico pesado, com objetivo de transformar um tarugo em tubo, que é uma parte do processo de fabricação deste tipos de camisas de cilindro. Nestas ligas o ciclo termomecânico não é conhecido devido a origem comercial. Quanto a liga experimental, esta foi analisada no estado como fabricada. Quanto a quarta liga, está de metalurgia convencional também é de origem comercial e foi retirada de um bloco de motor.

Tabela 1. Composição química das ligas hipereutéticas de Al-Si (% em massa) conformadas por *spray* e por fundição convencional medida usando-se de espectrofotometria de absorção atômica e gravimetria de silício.

Material	Al	Si	Mg	Ni	Cu	Fe
Liga 1	balanço	26,64	0,02	0,006	5,20	0,19
Liga 2	balanço	23,19	1,00	0,960	2,70	0,19
Liga 3	balanço	20,76	1,10	0,010	4,00	0,21
Liga 4	balanço	16,13	0,64	0,040	5,00	0,49

A microestrutura foi observada por microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para a observação de grãos e partículas de segunda fase, foi necessária uma preparação metalográfica cuidadosa das amostras. Esta preparação foi realizada seguindo a seguinte rotina: lixamento em lixa de SiC de granulometria 400; lixamento fino com solução diamantada de 9 μm ; polimento com pasta de diamante de 3 μm , e polimento final com sílica coloidal de 0,06 μm . Os grãos foram observados após ataque químico com HF (50 mL de álcool etílico PA e 2,5% em volume de HF) por imersão durante 180 s sob efeito de ultrassom. Para observação da fase de silício primário utilizou-se outra solução de ataque: solução contendo 60 mL de água deionizada, 10 g de NaOH e 5 g de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, por 10 s. Esta solução dissolve a camada de alumínio da superfície e expõe o silício primário em relevo.

A resistência à corrosão do material estudado foi investigada em meio de condensado sintético automotivo, formulado a partir de análises químicas do condensado de gases obtido de escapamentos de automóveis na Europa, sendo a composição fornecida pela ACESITA (atualmente ArcelorMittal): nitrato de amônio 0,0770 g; sulfato de amônio 1,0170 g; cloreto de potássio 0,1345 g; hidróxido de amônio 0,33 mL; ácido clorídrico 1 M; 5,80 mL; água deionizada; balanço para 1 L. Este meio foi escolhido com eletrólito porque ligas com estas características são utilizadas comercialmente em automóveis. O pH inicial do eletrólito CSA foi de 3,3 e a condutividade 4 mS.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta parte do trabalho, são apresentados e discutidos os resultados da caracterização e microestrutural, bem como dos ensaios eletroquímicos para as quatro ligas estudadas. A pobreza de resultados publicados na literatura sobre as

características microestruturais, bem como do comportamento frente à corrosão destes materiais justifica a necessidade deste estudo, uma vez que essas ligas são para aplicação em camisas de cilindro, utilizadas na indústria automobilística.

Pode ser observado na Tab. 1 que a liga 1 tem muito pouco Mg em relação as outras e, mais, ela tem a maior quantidade de Si e Cu, o que implica na formação durante o processamento por conformação por *spray* de partículas de silício e intermetálicos muito finos como poderá ser visto a seguir. A liga 4 tem a menor quantidade Si e a maior quantidade de Fe. As micrografias ópticas das três ligas conformadas por *spray* mostram uma distribuição homogênea das partículas de silício primárias (Fig. 1a, b e c). Estas ligas têm uma concentração de silício bem acima da composição eutética (aproximadamente 12,5 %). Os tamanhos médios de grão medidos foram: liga 1 ($7\pm 4\ \mu\text{m}$), liga 2 ($4\pm 2\ \mu\text{m}$) e liga 3 ($5\pm 3\ \mu\text{m}$). Para a liga 4 observou-se uma microestrutura eutética típica de ligas Al-Si e intermetálicos complexos.

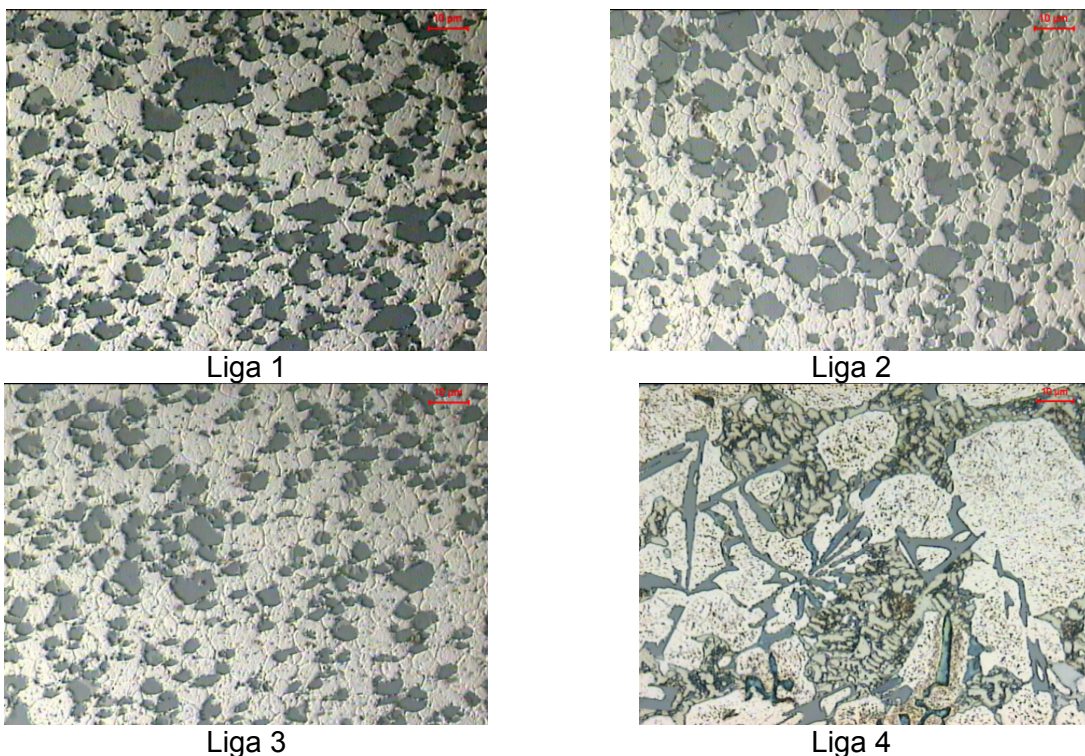


Figura 1. Micrografias ópticas de ligas de alumínio hipereutéticas conformadas por *spray* e convencional. A microestrutura evidencia a homogeneidade na distribuição das partículas de silício (fases cinza claro), a matriz de alumínio (fase contínua de contraste claro) e contornos de grão para as ligas 1, 2 e 3. Para a liga 4, não se observa grãos, somente a estrutura dendrítica. Ataque em HF.

A Fig. 2 mostra as microestruturas das ligas 1 a 3, analisadas por microscopia

eletrônica de varredura. Nas ligas 1 e 2 os contornos de grão (CG) da matriz de Al revelados pelo ataque não estão muito evidentes, sendo mais facilmente identificados na liga 3. O tamanho médio dos grãos varia de 4 a 7 μm , sendo que, em alguns casos, chega a ser equivalente ao tamanho da fase de Si primário. A microestrutura da liga 1, mostra que é possível observar a matriz de Al, a fase de Si primário e precipitados pequenos homogeneamente distribuídos. A Fig. 2 também mostra a microestrutura da liga 4 analisada por microscopia eletrônica de varredura, onde pode ser observada a matriz de Al, a fase de Si primário e precipitados pequenos homogeneamente distribuídos. Foram identificados dois tipos de precipitados, cuja principal diferença é o maior teor de Si e Fe, conforme a Tab. 2. Foram examinados muitos precipitados visíveis em amostras de pelo menos 1 cm^2 de área, na ampliação de 3500X. Foram feitas mais de 400 análises por EDX nas amostras.

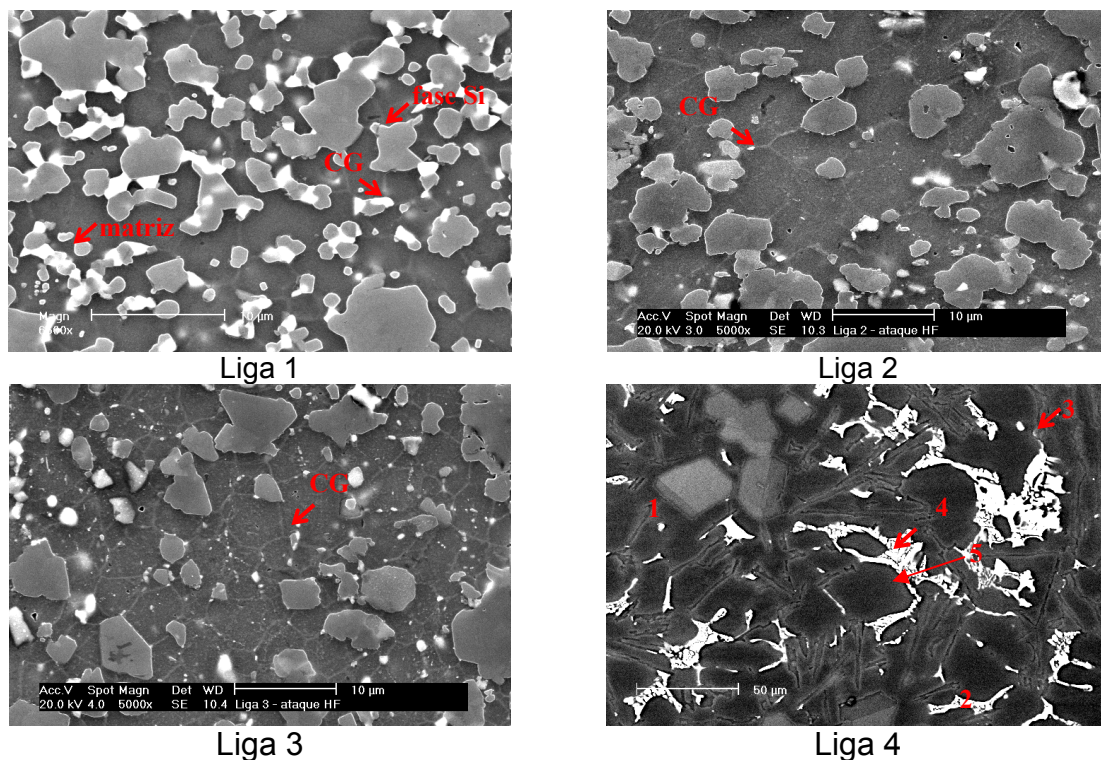


Figura 2. Microestrutura das ligas 1, 2 e 3 conformadas por *spray* (elétrons secundários - SE), mostrando a fase de Si (cinza claro), a matriz de Al (cinza escuro) e precipitados (fase branca ou muito clara) e contornos de grão (CG). Microestrutura da liga 4 (elétrons retroespalhados - BSE) mostrando: (1) fase primária de Si, (2) matriz de Al e (3) precipitados brancos tipo 1, que são mais compactos, e do tipo 4, o eutético que têm estrutura mais fina, além disso, observa-se em (5) precipitados associados ricos em Mg (cinza claro), que é encontrado em algumas regiões da microestrutura. Ataque HF.

Tabela 2. Quantificação da composição química (% em massa) da liga 1 conformada por *spray*, das fases e de precipitados presentes na microestrutura (EDX).

Elementos	Mg	Al	Si	Fe	Cu
Geral	0,8±0,1	55,5±0,2	35,4±0,2	0,5±0,1	7,9±0,2
Matriz Al	1,1±0,1	92,9±0,6	1,4±0,5	-	4,7±0,1
Fase Si	-	1,9±0,1	97,2±0,3	-	0,9±0,2
Ppt 1(*)	-	50±2	7±3	3±1	41±2
Ppt 2(*)	-	40±3	19±4	0,3±0,1	41±4

(*) Precipitado tipo1 contém Fe e menor teor de Si. Precipitado tipo 2 contém Si e baixo teor de Fe. - Não quantificado.

As Tabs. 3 a 5 apresentam os resultados da quantificação realizada por EDX das fases e precipitados existentes nas ligas 2 e 3 conformadas por *spray* e na liga 4, materiais estes retirados de camisas de cilindro comercial.

Correlação entre microestrutura e corrosão

Amostras das quatro ligas ensaiadas foram imersas por 1 minuto em CSA pH 3,3, com o objetivo de avaliar a correlação entre a microestrutura da liga e o início da corrosão. Após esse período, as superfícies das amostras foram observada por MEV e as regiões atacadas foram analisadas por EDX. As Figs. 3a e b mostram, com diferentes aumentos, duas regiões da microestrutura da liga 1, após 1 minuto de imersão. Nesta liga, não foram detectados precipitados ricos em Mg, apenas precipitados ricos em cobre, de caráter catódico em relação à matriz. Esta liga apresentava o menor teor de Mg (0,02% em massa), e este elemento foi detectado apenas na matriz, em solução sólida.

Tabela 3. Quantificação da composição química (% em massa) da liga 2 conformada por *spray*, das fases e precipitados presentes na microestrutura (EDX).

Elem.	Mg	Al	Si	Mn	Fe	Ni	Cu
Geral	1,2±0,1	54,3±0,1	38,8±0,2	-	0,5±0,1	1,4±0,1	3,8±0,1
Matriz Al	-	95±1	0,9±0,5	-	-	-	4,0±0,3
Fase Si	0,3±0,1	2,1±0,9	96,8±0,9	-	-	-	0,7±0,1
Ppt 1(*)	0,8±0,2	43±1	5±1	0,3±0,1	11±1	26±3	14±2
Ppt 2(*)	0,7±0,1	53±2	2,3±0,7	0,2±0,1	13±2	28±2	3±1
Ppt 3(*)	0,3±0,1	30,9±0,1	0,5±0,2	0,2±0,1	0,5±0,1	35,8±0,5	32±1
Ppt 4(*)	13±2	31±4	34±3	-	0,3±0,2	0,6±0,3	21±1

(*) Precipitados: Tipo 1 comumente encontrado na liga contendo Fe, Ni e Cu. Tipo 2 contém baixo teor de Cu. Tipo 3 não contém Fe e nem Si. Tipo 4 rico em Mg. - Não quantificado.

Tabela 4. Quantificação da composição química (% em massa) da liga 3 conformada por *spray*, das fases e precipitados presentes na microestrutura (EDX).

Elementos	Mg	Al	Si	Mn	Fe	Cu
Geral	1,7±0,2	59,2±0,3	35,2±0,4	0,1±0,1	0,3±0,1	3,5±0,1
Matriz Al	-	98±2	2±2	-	-	-
Fase Si	-	4±1	95±1	-	-	0,7±0,2
Ppt 1(*)	1,1±0,1	54±3	0,9±0,3	0,5±0,2	12±1	31±2
Ppt 2(*)	1,3±0,1	58±2	2±1	-	-	38±2
Ppt 3(*)	28±2	21±3	34±2	-	-	17±1

(*) Precipitados: Tipo 1 contém Fe e Cu, não contém Si. Tipo 2 contém Cu e não contém Fe. Tipo 3 rico em Mg. - Não quantificado.

Tabela 5. Quantificação da composição química (% em massa) da liga 4, das fases e precipitados presentes na microestrutura (EDX).

Elementos	Mg	Al	Si	Mn	Fe	Cu
Geral	1,3±0,2	65±2	29±2	0,3±0,1	0,4±0,1	3,7±0,2
Matriz Al	-	99±1	1,1±0,1	-	-	-
Fase Si	-	1,3±0,2	98,7±0,2	-	0,5±0,1	-
Ppt 1(*)	4±2	56 ± 2	4±2	-	0,5±0,1	35±4
Ppt 2(*)	1,3±0,1	56,2±0,2	9,6±0,4	5,2±0,3	17,2±0,7	11±1
Ppt 3(*)	29,2±0,7	19,9±0,6	30±1	-	-	21±2

(*) Precipitados: Tipo 1 contém Mg e Cu. Tipo 2 contém Mn, Fe e um menor teor de Cu. Tipo 3 rico em Mg. - Não quantificado.

Na Fig. 3a observa-se corrosão localizada na superfície da amostra obtida da liga 1. É visível o ataque da matriz, nas regiões de interface entre esta e a fase de Si primário, e entre esta e precipitados ricos em cobre. Este ataque pode, também, estar associado a regiões de porosidades internas nesta liga, Fig. 3b. O processo de corrosão tem início pela formação de pilhas galvânicas, devido às diferenças de composição química e, conseqüentemente, de potencial entre as fases de silício e a matriz, e entre esta última e os precipitados ricos em cobre. Especialmente nesta liga, dois tipos de precipitados ricos em Cu (em torno de 40% em massa), elemento muito mais nobre que a matriz de Al, são formados. Estes permanecem intactos, mesmo após períodos mais longos de ensaio, enquanto a matriz de Al é dissolvida preferencialmente aos precipitados ricos em Cu e a fase de Si primário. Na Fig. 3b, apresenta um outro aspecto da liga 1, que é a presença de poros que aparecem

durante a fase do polimento da superfície, antes da imersão no meio corrosivo.

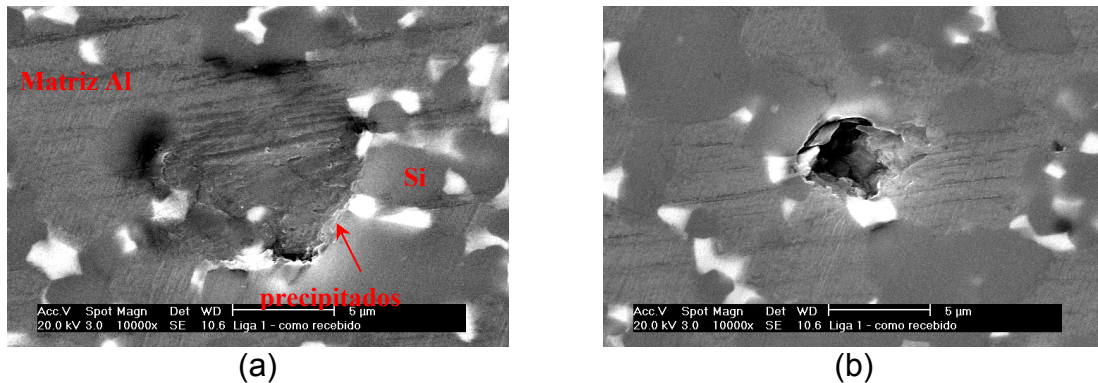


Figura 3. (a) Microestrutura da liga 1 após 1 minuto de imersão em CSA pH 3,3, obtida por MEV, mostrando áreas da matriz onde está ocorrendo corrosão mostrando a matriz de Al, o Si primário e precipitados. (b) Outra região da microestrutura da liga 1, onde pode ser observado um poro, resultado do processo de fabricação da liga.

A Fig. 3b mostra que os poros na liga 1 são relativamente estreitos e apresentam profundidade significativa, podendo, portanto, atuar como regiões de frestas, promovendo o processo corrosivo localizado nestas regiões. A formação de uma camada de produtos de corrosão mais porosos sobre esta liga, em relação às ligas 2 e 3, e o acúmulo de produtos de corrosão em algumas regiões desta camada, conforme foi observado para esta liga quando em imersão em CSA, pode estar relacionado com esta característica microestrutural particular desta liga.

Baseado nos resultados de MEV/EDX das amostras das quatro ligas, após 1 minuto e 6 dias de imersão em CSA pH 3,3, propõe-se a seguinte sequência: inicialmente, o ataque corrosivo ocorre nos precipitados ricos em Mg, nas ligas 2 a 4, enquanto na liga 1, estes não foram encontrados. O caráter anódico destas partículas em relação à matriz explica tal comportamento. Nesta última liga, já desde o início da imersão, a fase mais ativa corresponde à matriz de alumínio, a qual contém Mg em solução sólida. Para as outras ligas (2 a 4), com o tempo de ensaio e dissolução dos precipitados ricos em Mg, a fase mais ativa passa a ser a matriz de alumínio. Quando isto ocorre, a dissolução desta fase tem início com o deslocamento das reações catódicas para as outras fases remanescentes, quais sejam, fase de silício primário e precipitados ricos em cobre. A observação por MEV de todas as ligas, após 6 dias de ensaio no meio de CSA pH 3,3, mostrou que a fase de silício primário foi deixada em relevo, enquanto a matriz de alumínio, foi intensamente atacada, apoiando a hipótese proposta acima.

A liga 4, por ser produzida por metalurgia convencional, apresenta, em sua microestrutura dendrítica, a matriz de Al, a fase de Si primário, os quatro tipos de precipitados formados, com teores de Cu entre 10-35% em massa, e precipitados ricos em Mg, com aproximadamente 29% em massa. O início do processo de corrosão é similar ao observado nas ligas 2 e 3, ocorrendo, inicialmente, a dissolução dos precipitados ricos em Mg, conforme mostra a Fig. 4. Estes precipitados localizam-se no eutético, e após a remoção destes, o ataque corrosivo continua na fase de alumínio do eutético.

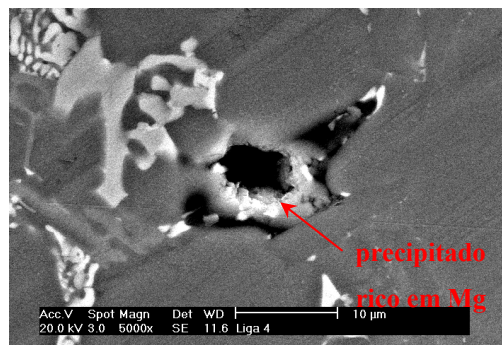


Figura 4. Microestrutura da liga 4, mostrando que o processo de corrosão inicia-se pelo ataque ao precipitado rico em Mg.

CONCLUSÃO

A resistência à corrosão de liga hipereutéticas de Al-Si-Cu produzida por conformação por *spray* e por fundição convencional foram avaliadas em uma solução cuja composição simula a do condensado resultante de combustão em veículos automotivos, na condição meio ácido (pH 3,3). Nos meio ácido, a matriz de alumínio das ligas em estudo sofreu um ataque intenso deixando protuberantes na superfície, as partículas de silício primário e de precipitados. Os resultados de MEV/EDX das amostras das quatro ligas, após 1 minuto e 6 dias de imersão, mostram que o ataque corrosivo ocorre inicialmente nos precipitados ricos em Mg e, na ausência destes, nas interfaces da matriz de alumínio, silício primário e outros precipitados.

Agradecimentos: os autores agradecem ao Laboratório de Microscopia da Escola Politécnica da USP e ao CNPq pela bolsa de Doutorado de H. de O. Santos e a ACESITA pelo fornecimento do condensado sintético automotivo.

REFERÊNCIAS

[1] ROSSI, J. L.; AMBROZIO FILHO, F. Planta de conformação por "spray" uma

tecnologia disponível. Metalurgia e Materiais, Caderno de Ciência e Tecnologia, vol. 52, n.º 449 janeiro, 1996. p. 18-9.

[2] HERMANN, P. & MORRIS, D. G. Relationship between microstructure and mechanical properties of a spinodally-decomposing Cu-15Ni-8Sn alloy prepared by spray deposition. Powder Metallurgy World Congress. Paris 6-9 July 1994. Vol. III. p. 1851-4.

[3] G. CRIVELLONE, A. FUGANTI, C. MUS, D. SALINAS. SAE Special Publication SP-1610 Powdered Metal Performance Applications (2001), p. 77-83.

[4] GOMES, E. G.; ROSSI, J. L. Heat treatment effect on spray formed Al/SiC composite. Key Engineering Materials, vol. 189-91, 2001. p. 496-502.

[5] C. TOMASTIK, M. JECH, T. WOPELKA, F. FRANEK. Surface analysis of cylinder liners from tribological model experiments and internal combustion engines. Surface and Interface Analysis, v. 42, n. 6-7, 2010. p. 1357-1360.

ABSTRACT

The hypereutectic Al-Si-Cu alloys produced by spray forming represent a great technological development of materials for application in aeronautical and automotive industries mainly due to their high strength and controlled thermal expansion. The technology for producing cylinder liners using spray forming of aluminum silicon alloys is well established. The use of aluminum alloys for such application was made possible by the admixture of large amounts of alloying elements that solidifies as hard particles. The main advantage of the use of the spray forming process is the significant modification of size, morphology and distribution of the primary silicon phase in the matrix, comparatively to the conventional casting processes. In the present study four hypereutectic Al-Si alloys, three produced by spray forming and one by casting, were microstructurally characterized and the corrosion resistance in a synthetic automotive condensed solution (SACS) in acid condition (pH 3.3) evaluated. The microstructures were characterized using optical, scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The results showed, besides the complex microstructure, the alloying additions implies in corrosion behavior variation in the studied medium. This work shows evidences that the corrosive attack initiates at the Mg rich precipitates and in its absence at the interface aluminum matrix, primary silicon particles and precipitates.

Keywords: spray forming, cylinder liners, Al-Si-Cu hypereutectic alloys, synthetic automotive condensed solution.