



13ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos

COTEQ2015 - 039

ESTUDO DO EFEITO DE TRATAMENTOS TÉRMICOS SOBRE A RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA LIGA DE ALUMÍNIO 7075

Denise Romeu Filgueiras¹, Olandir Vercino Correa², Renato Altobelli Antunes³

Copyright 2015, ABENDI, ABRACO, ABCM e IBP.

Trabalho apresentado durante a 13ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade dos autores.

SINOPSE

O presente trabalho teve como objetivo investigar o efeito de diferentes tratamentos térmicos sobre a resistência a corrosão da liga de alumínio 7075. As amostras da liga foram utilizadas sem receber tratamentos térmicos e submetidas a tratamentos térmicos, sendo esses de solubilização, T6 e T73. As microestruturas foram avaliadas por MEV acoplado a EDS para análise química de regiões superficiais específicas. Foram observados precipitados nas amostras solubilizadas e na condição T6. Foram feitos ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica e cronoampetrometria. A amostra da condição T6 apresentou valores mais positivos de potencial de corrosão e de pite. As amostras que receberam tratamentos térmicos apresentaram valores mais baixos de taxa de corrosão, porém com grande dispersão dos dados. Esses resultados parecem estar associados à microestrutura complexa dessa liga. Devido à presença de precipitados, foram feitos estudos de corrosão intergranular. Nas amostras solubilizadas e na condição T6 foi possível observar a corrosão intergranular, porém, na amostra com tratamento T73 não foi possível observar esse tipo de corrosão.

1. INTRODUÇÃO

O alumínio é produzido comercialmente há cerca de 150 anos e nesse período, sua indústria se expandiu estando presente em seis regiões geográficas - África, América do Norte, América Latina, Ásia, Europa e Oceania. No total, são 46 países que produzem por ano aproximadamente 34 milhões de toneladas de alumínio primário, conforme dados do World Metal Statistics. Os maiores produtores são China, Rússia, Canadá, Estados Unidos, Austrália e Brasil (1). O Brasil é o sexto maior produtor mundial de alumínio primário, e possui a terceira maior jazida de bauxita do mundo, localizada na região amazônica (1). A maior parte dos produtos de alumínio está presente nos segmentos de embalagens e transportes, seguidos dos segmentos de eletricidade, construção civil, bens de consumo, máquinas, equipamentos e outros (1, 2).

1 Engenheira de Materiais – ALCOA

2 Licenciado em Química – IPEN

3 Doutor, Engenheiro de Materiais - UFABC

O alumínio primário da origem a perfis (usados em janelas, peças automotivas, etc), chapas (matéria prima de produtos como painéis, latas, etc), folhas (usada na fabricação de embalagens) e peças fundidas (aplicadas principalmente na indústria automotiva), entre outros produtos utilizados no seu dia-a-dia (3). O alumínio é bastante utilizado devido a suas ótimas propriedades, como: leveza, condutibilidade elétrica e térmica, impermeabilidade, durabilidade, elevada dureza, resistência à corrosão e reciclabilidade (2).

Em componentes estruturais e veículos aeronáuticos a liga de alumínio 7075, é a liga de maior uso devido suas boas propriedades mecânicas. Porém, a grande população de partículas intermetálicas na microestrutura deste tipo de liga, compromete a sua resistência à corrosão, resultando em casos de corrosão localizada, como corrosão por pite e corrosão intergranular. A presença, composição e comportamento dessas partículas intermetálicas variam conforme o tratamento térmico aplicado na liga. As ligas de alumínio 7075 são utilizadas nas condições de têmperas T6, T651, T73 e T7351 (4). O presente trabalho teve como objetivo avaliar o efeito dos tratamentos térmicos de solubilização, T6 e T73 sobre a resistência à corrosão da liga 7075.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Material

Foi utilizada a liga de alumínio 7075 na forma de barra com 1 m de comprimento e área da seção transversal com formato retangular com dimensões de 135 mm x 65 mm. A composição da liga é mostrada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química nominal da liga de alumínio 7075 (5).

Elemento	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti
Máx (%p)	0,4	0,5	1,2 - 2,0	0,3	2,1 - 2,9	0,18 - 0,28	5,1 - 6,1	0,2

2.2 Tratamentos térmicos

Foram realizados quatro tratamentos térmicos distintos, conforme descrito a seguir. Os tratamentos térmicos foram realizados em um forno modelo 12-LTT-36 da marca PROFORNOS em atmosfera natural.

i) Condição 1: sem tratamento térmico (como recebida).

ii) Condição 2: solubilização a 475°C durante 40 min, seguida de têmpera em água.

iii) Condição 3: solubilização a 475°C durante 40 min, seguida de têmpera em água; depois, aquecimento a 120°C durante 24 h, seguido de resfriamento em água (T6)

iv) Condição 4: solubilização a 475°C durante 40 min, seguida de têmpera em água; depois, aquecimento a 110 °C por 6 h, seguido de novo aquecimento a 180 °C por 6h e, finalmente, têmpera em água (T73).

As amostras das diferentes condições citadas acima foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As análises foram feitas em um microscópio Hitachi TM3000 com EDS acoplado.

2.3 Ensaios de Corrosão

2.3.1. Ensaios eletroquímicos

A preparação dos eletrodos de trabalho consistiu, inicialmente, em cortar as amostras utilizando cortadeira metalográfica Buhler Isomet 100, obtendo pedaços cilíndricos com aproximadamente 1,2 cm de altura e diâmetro de 1 cm. Em seguida, uniu-se um fio de cobre à amostra, utilizando suspensão coloidal de prata condutiva. Depois, as amostras foram embutidas em resina epóxi de cura a frio. Após o período de cura, as amostras foram lixadas com papel de carbeto de silício até #1000. Para todos os ensaios utilizou-se uma célula eletroquímica contendo um compartimento com solução de NaCl 3,5%p, com entrada para três eletrodos, sendo eles o eletrodo de trabalho com a amostra estudada, o contra-eletrodo de platina (na forma de fio com 0,5 mm de diâmetro) e o eletrodo de referência de calomelano saturado. Todos os potenciais mencionados no texto são dados com relação ao eletrodo de calomelano saturado. Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente. Todos os ensaios foram realizados empregando um potenciostato/galvanostato Autolab – PGSTAT100 acoplado em um computador para o controle e o processamento dos dados.

Os ensaios de polarização potenciodinâmica foram realizados a partir de -0,25 V em relação ao potencial de circuito aberto até 0,5 V, com velocidade de varredura de 1 mV.s^{-1} . As curvas cronoamperométricas foram obtidas a partir de um potencial fixo de -0,8 V. Esse potencial foi escolhido com base nas curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para as amostras da liga 7075 em suas diferentes condições de tratamento térmico. A escolha foi baseada no fato de que este potencial se encontra bastante próximo ao potencial de pite das amostras. Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente, durante 1800 segundos.

2.3.2 Corrosão Intergranular

Para o teste de corrosão intergranular as amostras foram testadas conforme o método utilizado por El-Mennshawy et al. (6). As amostras foram colocadas em álcool etílico absoluto durante 5 min, depois foram colocadas separadamente em soluções de NaOH (75g/L) a uma faixa de temperatura de 55-60°C durante 5 min. Posteriormente, as amostras foram imersas, em uma solução consistindo de 30g de NaCl + 10mL de HCl por litro de água deionizada durante 24 horas. Depois do teste de imersão, as amostras foram lavadas com água deionizada e álcool etílico absoluto, para depois serem secas. Depois, as amostras foram observadas por microscopia óptica.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise microestrutural

As amostras das diferentes condições de tratamentos térmicos foram analisadas por MEV para identificar a presença de precipitadas. As imagens de MEV da liga 7075 submetida às diferentes condições de tratamento térmica são mostradas nas Figuras 1 a 4. As amostras foram submetidas também à análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para realizar a análise química das fases de interesse. Alguns espectros são mostrados nas Figuras Os espectros obtidos são apresentados nas Figuras 5 a 7.

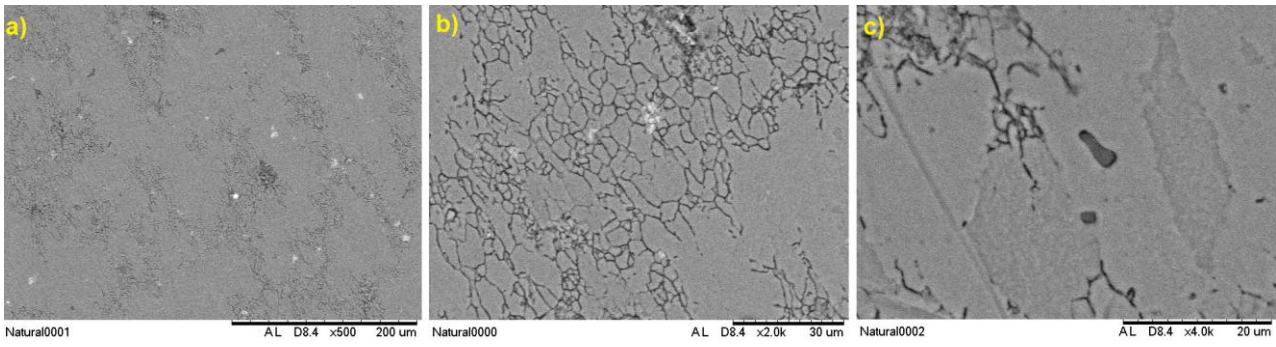


Figura 1. Micrografia de MEV da liga de Al 7075 na condição como recebida, nos aumentos: a)500x b) 2000x c) 4000x.

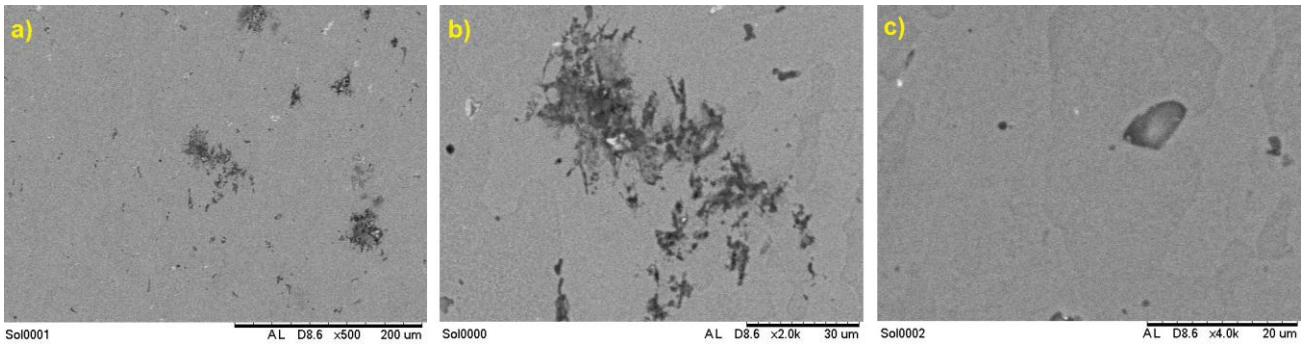


Figura 2. Micrografia de MEV da liga de Al 7075 na condição solubilizada, nos aumentos: a)500x b) 2000x c) 4000x.

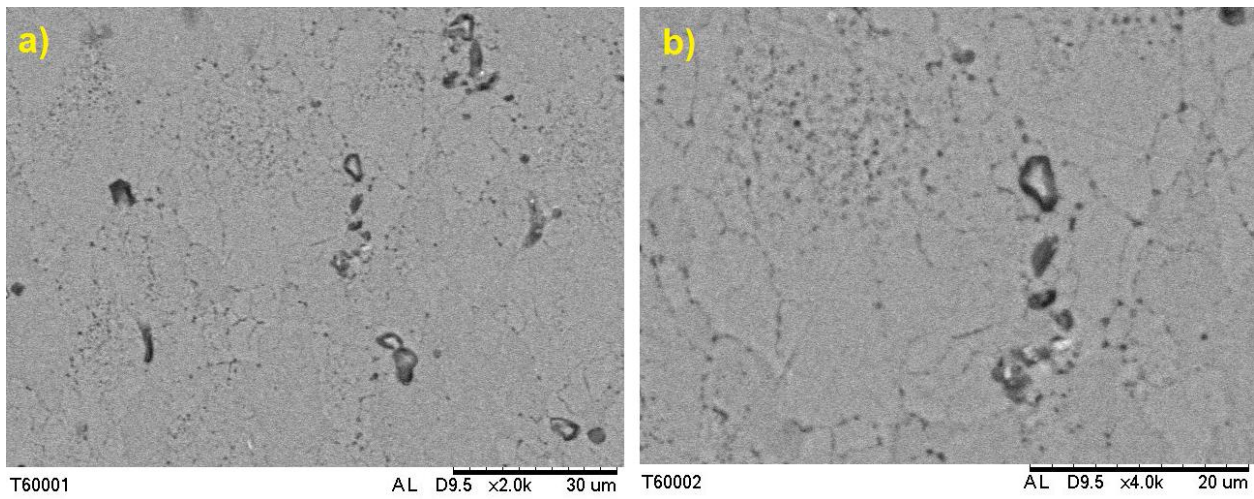


Figura 3. Micrografia de MEV da liga de Al 7075 na condição T6, nos aumentos: a) 2000x b) 4000x.

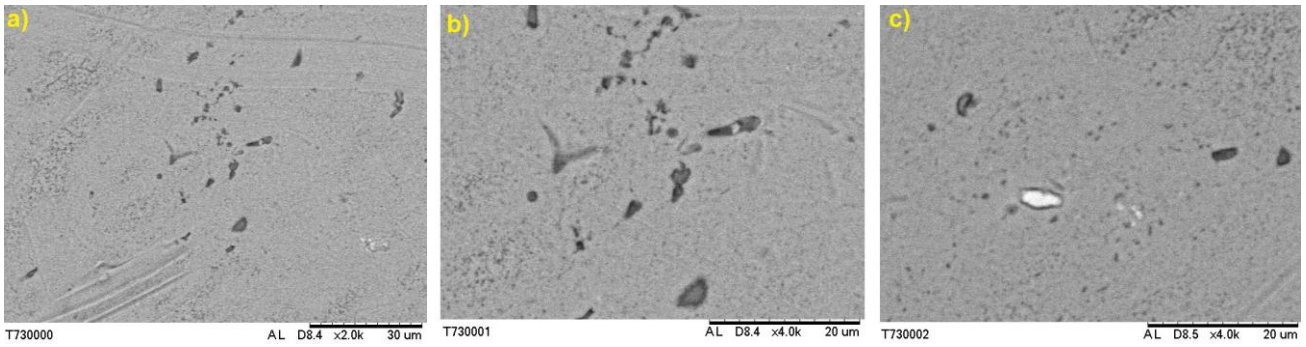


Figura 4. Micrografia de MEV da liga de Al 7075 na condição T73, nos aumentos: a) 2000x b) 4000x.

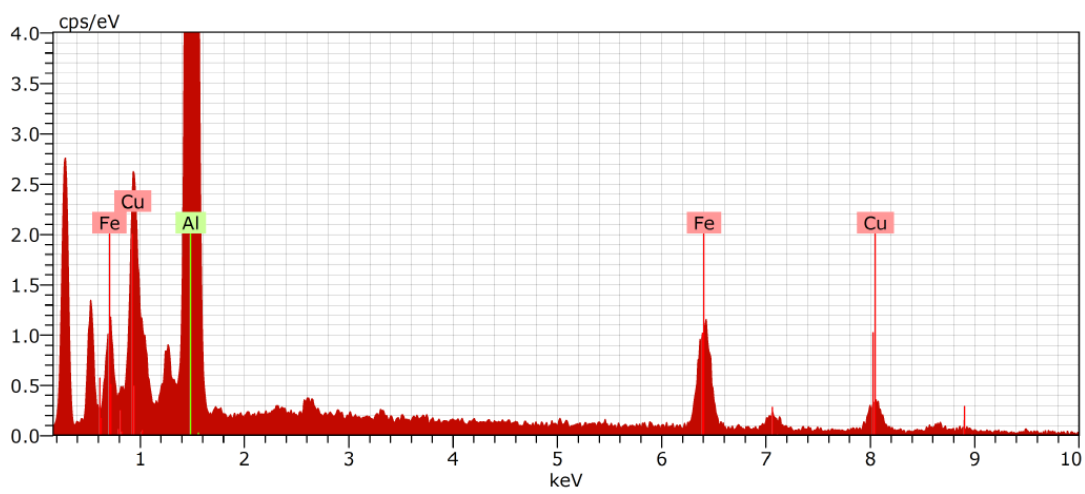


Figura 5. Espectro de EDS de precipitado na superfície da liga 7075 na condição solubilizada.

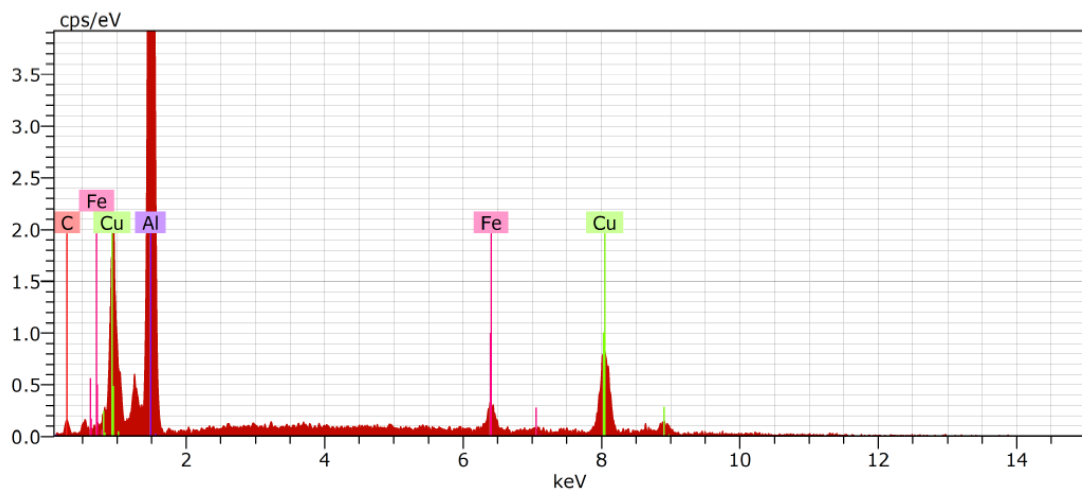


Figura 6. Espectro de EDS de precipitado na superfície da liga 7075 na condição T6.

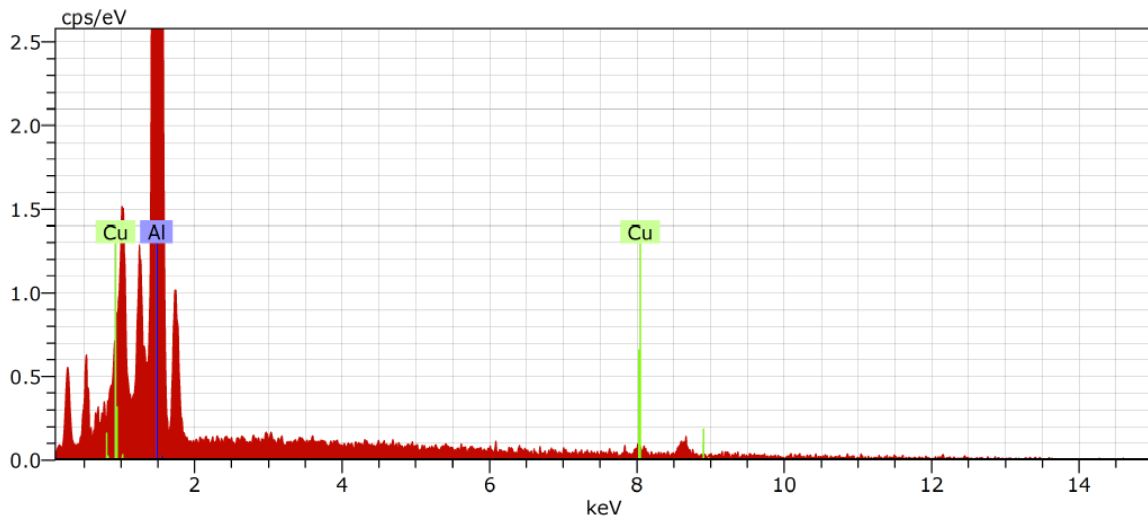


Figura 7. Espectro de EDS de precipitado na superfície da liga 7075 na condição T73.

Pode se observar que no material na condição como recebida (Figura 1), não é observada a presença de precipitados; foram observadas apenas pequenas cavidades na superfície da amostra, assim como ataque intergranular. Na amostra solubilizada (Figura 2), apesar de não ser esperada a presença de precipitados, foram identificados alguns poucos precipitados de alumínio, ferro e cobre. Isso pode indicar que a solubilização não foi completamente efetiva. Já na amostra na condição de tratamento T6, que é um tratamento de envelhecimento, é possível observar uma grande quantidade de precipitados na Figura 3. Pela análise de EDS foi possível determinar que a composição do precipitado consiste de alumínio e zinco. Ainda, na amostra que passou pelo tratamento de superenvelhecimento T73 (Figura 4) foi possível observar a presença de dois tipos diferentes de precipitados. Os precipitados da amostra T73 foram identificados como cinza e branco, sendo que no precipitado cinza foram identificados alumínio e cobre e no precipitado branco os mesmos elementos são observados.

Com base nos dados discutidos acima, foi possível observar que os precipitados observados nas amostras submetidas a diferentes tratamentos térmicos são compostos normalmente por alumínio, cobre e ferro. Segundo Birbilis et al. (7), uma série de estudos recentes identificaram a presença de Al_7Cu_2Fe em ligas de alumínio 7075. O Al_7Cu_2Fe é formado devido a níveis apreciáveis de ferro (0,5% em peso) encontrados na liga. A fonte de tal ferro é em grande parte devido às impurezas originadas na produção de ligas e conduz à formação das chamadas partículas "constituintes". Essas partículas se formam durante a solidificação dessas ligas e não são dissolvidas durante o posterior processamento, nesse caso extrusão. Segundo a literatura, a microestrutura das ligas de alumínio da série 7xxx é heterogênea e complexa, sendo comum encontrar diversos tipos de precipitados, tais como $MgZn_2$ (fase η), Mg_2Si , Al_2Cu , Al_2CuMg e Al_3Fe (7). A partir dos espectros de EDS obtidos para as amostras envelhecidas não é possível afirmar que se tem a presença de precipitados contendo magnésio. No entanto, como muitos desses precipitados possuem dimensões nanométricas, a resolução das imagens de MEV mostradas nessa seção não permite uma identificação precisa de precipitados com dimensões dessa ordem. No entanto, é possível afirmar que os tratamentos térmicos de envelhecimento tornaram a microestrutura da liga mais complexa, formando diferentes tipos de precipitados finos.

3.2 Ensaios de corrosão

3.2.1 Ensaios eletroquímicos

As curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para a liga de alumínio 7075 submetida a diferentes condições de tratamentos térmicos são mostradas na Figura 9.

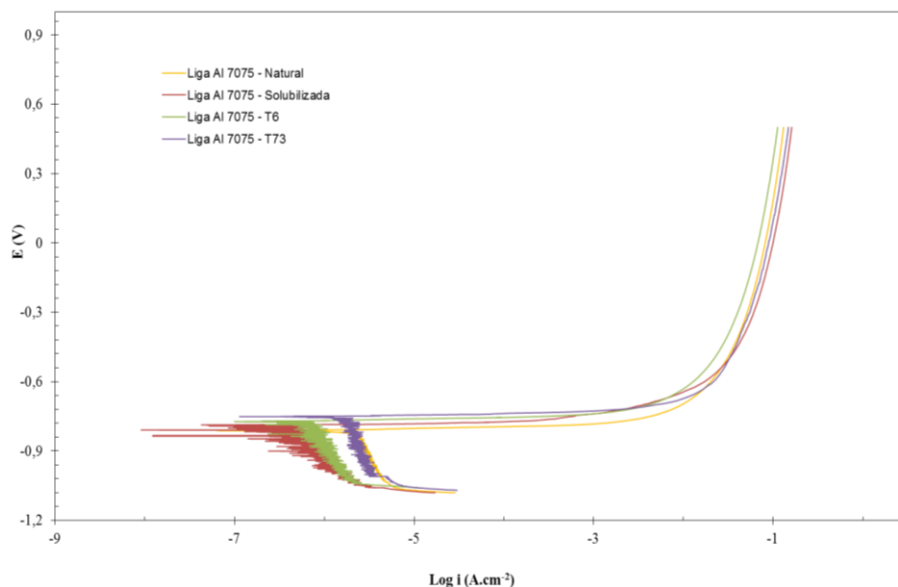


Figura 9. Curvas de polarização potenciodinâmica da liga de Al 7075 em diferentes tratamentos térmicos.

Com as curvas acima foi possível determinar os potenciais de corrosão e de pite e a densidade de corrente de corrosão para a liga de alumínio 7075 em diferentes tratamentos térmicos. Os valores são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros eletroquímicos determinados a partir das curvas de polarização potenciodinâmica mostradas na Figura 9.

	Como recebido	Solubilizada	T6	T73
E_{corr} (V)	-0,83	-0,80	-0,76	-0,78
i_{corr} ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	2,59	0,70	0,95	2,03
E_{pite} (V)	-0,79	-0,75	-0,73	-0,74

Com os dados acima é possível observar que as ligas submetidas aos tratamentos térmicos de envelhecimento (tanto T6 quanto T73) apresentaram potencial de corrosão mais positivo do que a liga no estado natural e a liga solubilizada. Segundo a literatura (8), os precipitados tipicamente encontrados na liga 7075 envelhecida têm um caráter catódico em relação à matriz de alumínio. Conseqüentemente, o potencial de corrosão da liga pode ser deslocado para valores mais positivos (catódicos) após os tratamentos de envelhecimento.

Os potenciais de pite também apresentaram valores mais altos para as amostras envelhecidas, especialmente para a condição de temperatura T6. Segundo a literatura (9), a temperatura T6 leva a

uma distribuição contínua de precipitados ao longo dos contornos de grão da liga 7075, enquanto para a têmpera T73, os precipitados se tornam mais grosseiros e menos homogeneamente distribuídos. Não existem evidências na literatura sobre o efeito dessas diferenças microestruturais diretamente em relação ao potencial de pite da liga. No entanto, é possível que uma distribuição mais homogênea desses precipitados catódicos em relação à matriz possa levar a um pequeno incremento do potencial de pite. Levando em conta os dados obtidos para as amostras analisadas neste projeto, observa-se que há uma tendência de aumento do potencial de pite após os tratamentos térmicos.

A liga 7075 na condição como recebida apresentou maiores valores de taxa de corrosão, enquanto que para as demais condições houve diminuição da taxa de corrosão. É possível observar que o mecanismo de corrosão não foi alterado pelos tratamentos térmicos, pois tanto os ramos catódicos quanto os ramos anódicos das curvas de polarização possuem formatos semelhantes. Esse fato pode indicar que a presença dos precipitados não altera a velocidade de dissolução da liga em seu volume. Esse fato é relatado por Birbilis et al. (7) em seu trabalho. Entretanto, processos de corrosão localizada nas regiões vizinhas aos precipitados podem ser responsáveis pela formação de pites e corrosão intergranular, levando a problemas de corrosão sob tensão e corrosão associada à fadiga da liga 7075 (10). Esse tipo de mecanismo de corrosão não seria evidente a partir dos resultados obtidos neste trabalho, mas não deve ser descartado quando se considera o uso da liga 7075 para aplicações nas indústrias automobilística e aeronáutica, nas quais falhas mecânicas decorrentes de processos de corrosão localizada podem ter consequências catastróficas.

As curvas de cronoamperometria para a liga de alumínio 7075, em diferentes tratamentos térmicos, podem ser observadas na Figura 10. Foi possível observar que a amostra que não recebeu tratamento térmico ou a que apenas recebeu o tratamento de solubilização, tiveram valores de corrente maiores que aquelas que receberam o tratamento de endurecimento por precipitação, nesse caso T6 e T73. Pode-se fazer uma associação desses resultados com os valores de potencial de corrosão da liga 7075 em suas diferentes condições de tratamento térmico. Conforme mostrado na Tabela 2, a liga nas condições T6 e T73 apresentou os valores mais positivos de potencial de corrosão. O valor de potencial de $-0,8$ V empregado para a obtenção das curvas cronoamperométricas estaria na região de comportamento catódico para a liga nessas condições, especialmente para a condição T6 que apresentou os potenciais de corrosão mais nobres (mais positivos). Isso pode ser claramente observado na Figura 5.1.2.1, em que as densidades de corrente da liga na condição T6 são negativas (o que indica que se trata de correntes catódicas). Para a liga na condição T73 os valores são um pouco mais altos e positivos em relação à condição T6. Já para as ligas nas condições solubilizada e como recebida, o potencial de $-0,8$ V empregado para a obtenção das curvas cronoamperométricas está muito próximo ou acima do potencial de corrosão. Deste modo, elas estão em sua região anódica, sofrendo dissolução mais rapidamente em relação às ligas nas condições T6 e T73. Por isso, seus valores de densidade de corrente são mais altos nas curvas cronoamperométricas.

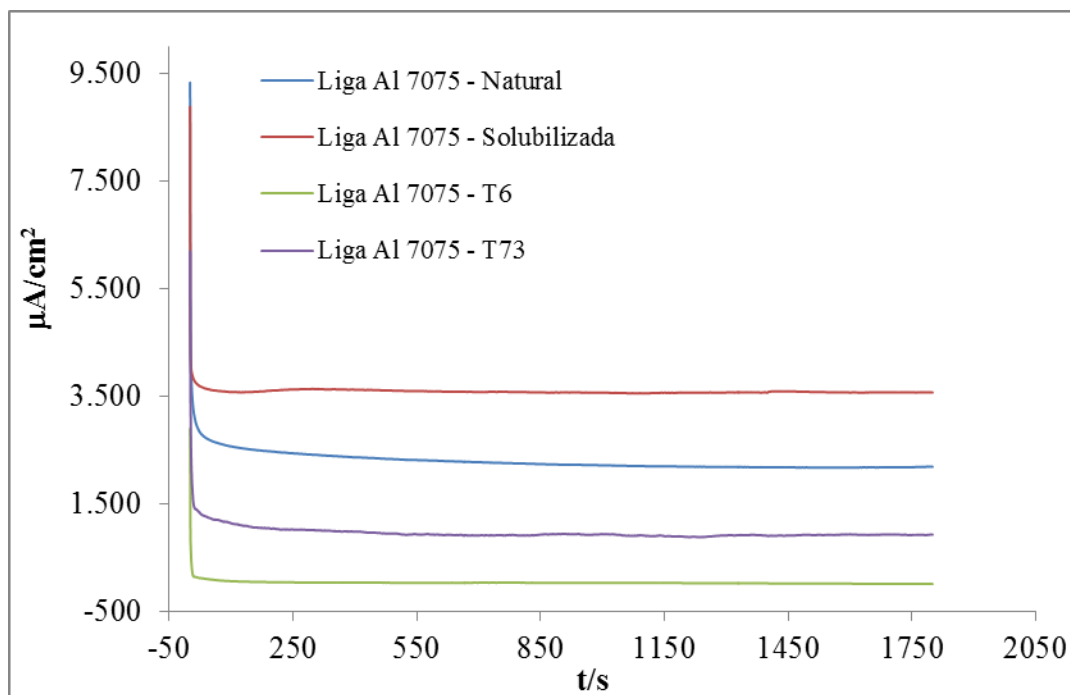


Figura 10. Curvas cronoamperométricas da liga 7075 submetida a diferentes condições de tratamento térmico.

3.2.2. Corrosão Intergranular

Com o intuito de observar a corrosão intergranular nas amostras, depois do teste de imersão foram feitas imagens no microscópio óptico com diferentes aumentos, como é possível observar nas Figuras 11 a 14. A corrosão intergranular é observada apenas nas amostras que passaram pelo tratamento térmico de solubilização e T6. Sendo assim, a susceptibilidade à corrosão da liga de Al 7075 é muito dependente do tratamento térmico. Isso acontece porque o tratamento térmico vai determinar o tipo de precipitado presente naquele material. Jin-Feng et al. (9) também observaram a ocorrência de corrosão intergranular para a liga de alumínio 7075-T6, enquanto a liga 7075-T73 mostrou menos propensão a este fenômeno.

A corrosão intergranular está intimamente relacionada à presença de precipitados, pois a nucleação do precipitado acontece no contorno de grão, fazendo com que o contorno de grão seja uma região anódica e o interior do grão uma região catódica, ou vice-versa, dependendo da composição química do precipitado. Assim, se forma uma célula galvânica e uma diferença de potencial grande entre o interior e o contorno do grão, favorecendo a corrosão. Nas amostras da liga T73 não foi observada a corrosão intergranular, mesmo tendo a presença de precipitados. Segundo Abreu F. et al. (11), isso ocorre porque a têmpera T73 é um tratamento de superenvelhecimento que engrossa os precipitados nos contornos de grão e na matriz proporcionando a redução na diferença de potencial entre o contorno e o interior do grão, diminuindo a sensibilidade da liga à corrosão intergranular.

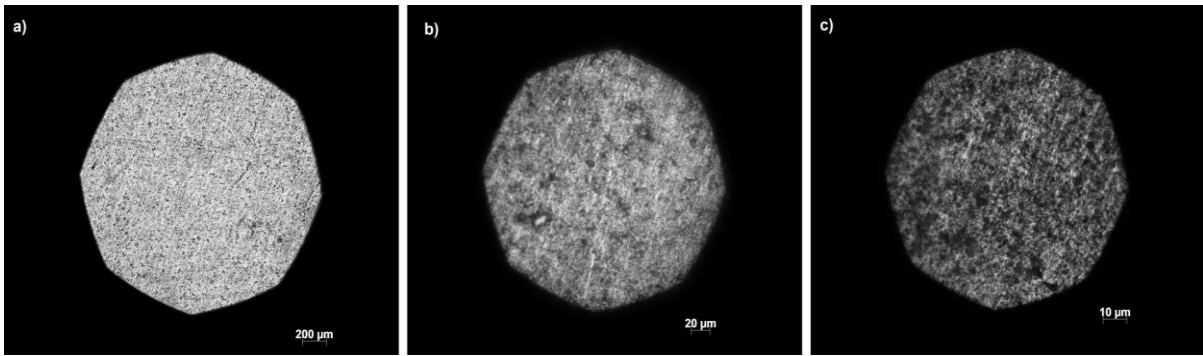


Figura 11. Micrografia da liga 7075 na condição como recebida, após ensaio de corrosão intergranular.

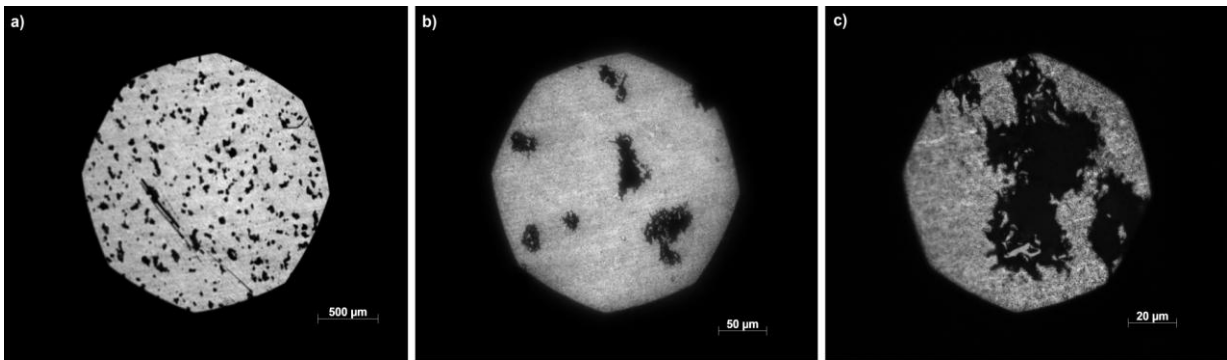


Figura 12. Micrografia da liga 7075 na condição solubilizada, após ensaio de corrosão intergranular.

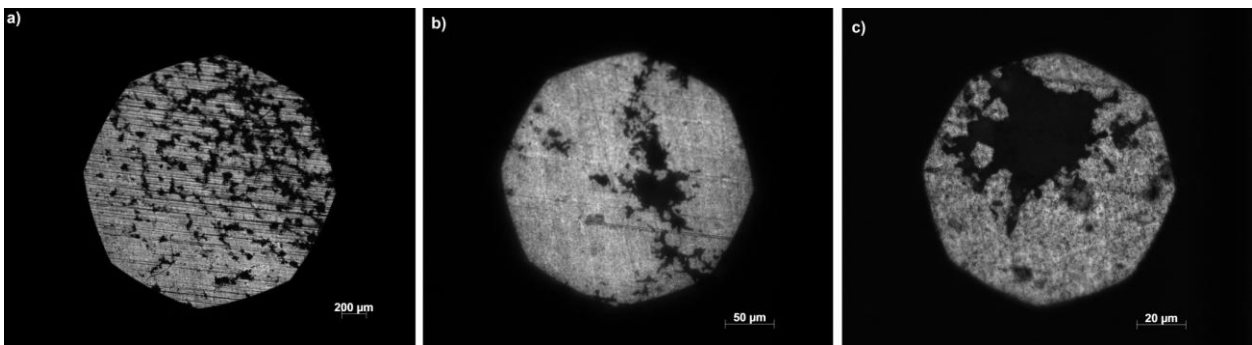


Figura 13. Micrografia da liga 7075 na condição T6, após ensaio de corrosão intergranular.

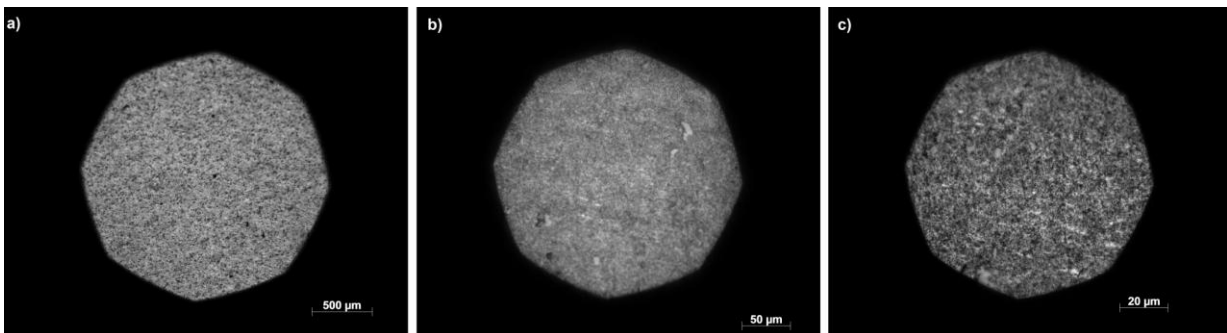


Figura 14. Micrografia da liga 7075 na condição T6, após ensaio de corrosão intergranular.

4. CONCLUSÕES

A liga de alumínio 7075 na condição como recebida não apresentou precipitados em sua microestrutura. Nos ensaios de corrosão ela apresentou $E_{\text{corr}} = -0,83\text{V}$, $E_{\text{pite}} = -0,79\text{V}$ e $i_{\text{corr}} = 2,59 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, sendo que os potenciais de corrosão e de pite que apresentaram os valores menos nobres e a taxa de corrosão é a mais alta em comparação aos valores obtidos para as amostras tratadas termicamente. Para as curvas de cronoamperometria o potencial $-0,80\text{V}$ utilizado para a realização dos testes estão muito próximos do potencial de corrosão, fazendo com que a amostra sofra dissolução mais rapidamente, pois ela está na sua região anódica, apresentando valores de densidade de corrente maiores quando comparadas as condições T6 e T73. Não foi observada corrosão intergranular. Houve redução da velocidade de corrosão e deslocamento do potencial de corrosão para as condições T6 e T73. A formação de precipitados nessas condições de tratamento (evidenciados por MEV) altera, portanto, o comportamento eletroquímico da liga 7075. Além disso, a condição T6 se mostrou susceptível à corrosão intergranular, enquanto a este fenômeno não foi observado para a condição T73.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Alcoa pela doação do material empregado neste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Oliveira P.V., Martins A.O. e Silva R.I.V., “Redução da espessura da chapa de alumínio pela utilização de hidróxido de sódio – Uma revisão”, Revista Eletrônica de Educação e Ciência, 2 19-26 (Mar) 2012.
- (2) *Catálogo Alcoa: Ligas e têmperas de extrusão*, 2010. 52 p.
- (3) ABAL. Escolha alumínio para a sua vida. Disponível em:
< <http://www.escolhaaluminio.com.br/oqueaaluminio2.htm> > Acesso em 01 de Março de 2015.
- (4) Moretto J.A., “Estudo da corrosão e corrosão-fadiga em ligas de Al e Al-Li de alta resistência para aplicação aeronáutica, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
- (5) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Alumínio na liga 7075 – Produtos extrudados para fins aeroespaciais - Requisitos NBR 14227. Rio de Janeiro, 2007.
- (6) El-Menshawy K., El-Sayed A.W., El-Bedawy M.E., Ahmed H.A. e El-Raghy S.M., “Effect of aging time at low aging temperatures on the corrosion of aluminum alloy 6061”, Corrosion Science, 54 167-173 (Jan) 2012.
- (7) Birbilis N., Cavanaugh M.K. e Buchheit R.G., “Electrochemical behavior and localized corrosion associated with Al-Cu₂Fe particles in aluminum alloy 7075-T651”, Corrosion Science, 48 4202-4214 (Dez) 2006.
- (8) Goswami R., Lynch S., Holroyd N.J.H., Knight S.P. e Ronald L.H., “Evolution of grain boundary precipitates in Al 7075 upon aging and correlation with stress corrosion cracking behavior”, Materials Transactions A, 44 1268-1278 (Mar) 2013.
- (9) Jin-Feng L., Zhuo-Wei P., Chao-Xing L., Zhi-Giang J., Wen-Jing C. e Zi-Qiao Z., “Mechanical properties, corrosion behaviors and microstructures of 7075 aluminium alloy with various aging treatments”, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 18 755-762 (Ago) 2008.
- (10) Neculescu D.A., “The effect of corrosion on the mechanical properties of aluminium alloy 7075-T6”, U.P.B. Sci. Bulletin, 73 223-229 (Jan) 2011.
- (11) Abre F., Sabariz A., Quadro A. e Bueno A., “Avaliação da resistência à corrosão da liga de alumínio 6101 após diferentes tratamentos térmicos de precipitação”, Corrosão e Proteção de Materiais, 31 65-70 (Mar/Abr) 2012.