

Efeitos da incorporação de 0,5% e 1,5% de ferro na evolução microestrutural, características de corrosão e dureza da liga Al-5%Zn solidificada sob várias taxas de resfriamento em regime transiente de extração de calor no sentido ascendente

Wallace Alfredo Travassos Junior¹ 

André dos Santos Barros² 

Noé Cheung² 

Felipe Bertelli^{1,3*} 

Resumo

As ligas à base de alumínio, como as da série 7xxx (Al-Zn), destacam-se pela alta razão entre resistência mecânica e massa específica, sendo ideais para o setor aeroespacial. Devido ao amplo uso industrial, cresce o interesse em sua reciclagem e nos efeitos da contaminação. Nesse contexto, a presença de ferro (Fe) torna-se praticamente inevitável. Nesse trabalho, foram realizadas análises dos parâmetros térmicos e das microestruturas resultantes da solidificação em regime transiente das ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe (% em peso) com o objetivo de investigar o efeito do teor de Fe na evolução microestrutural, no comportamento de corrosão e na dureza dessas ligas. Nas mesmas condições de solidificação, a microestrutura da liga Al-5%Zn-1,5%Fe apresentou dendritas mais refinadas que a liga Al-5%Zn-0,5%Fe. Mesmo refinadas, o aumento de 1% no teor de Fe não resultou em alterações significativas no comportamento de corrosão em uma solução de NaOH a 1M, visto que as ligas apresentaram potenciais de corrosão e densidades de corrente similares. Por outro lado, a dureza da liga Al-5%Zn-1,5%Fe foi superior à da liga Al-5%Zn-0,5%Fe em aproximadamente 17,5%. Portanto, a incorporação de Fe ocasionada durante a reciclagem pode induzir um efeito positivo na dureza sem afetar o comportamento de corrosão em meio alcalino, sendo que, para uma dada liga Al-Zn-Fe, tais propriedades não dependem fortemente do grau de refinamento microestrutural.

Palavras-chave: Ligas Al-5%Zn-x%Fe; Solidificação; Microestrutura; Corrosão; Dureza.

Effects of additions of 0.5% and 1.5% iron in the Al-5%Zn binary alloy, solidified in a transient upward heat extraction regime, on the microstructure, corrosion potential and hardness

Abstract

Aluminum-based alloys, as is the case with 7xxx series alloys (Al-Zn), are known for their high strength-to-density ratio, ideal for aerospace applications. Due to their widespread use in industrial applications, there is growing interest in their recycling and in evaluating the changes caused by the incorporation of contaminants. During this process, the incorporation of Fe is practically inevitable. Analyses were conducted on the thermal parameters and microstructures resulting from the transient solidification process for the Al-5Zn-0.5Fe and Al-5Zn-1.5Fe alloys (wt.%) aiming at investigating the effect of Fe content on the microstructural evolution, corrosion behavior and hardness of these alloys. A coarser microstructure was observed with a decrease in the cooling rate. The corrosion potential and hardness of both alloys were compared. The results show that, under the same solidification conditions, the microstructure of the Al-5Zn-1.5Fe alloy exhibited finer grains than that of the Al-5Zn-0.5Fe alloy. Despite this microstructural refinement, the 1 wt.% increase in Fe content did not result in significant changes in corrosion behavior in a 1 M NaOH solution, since both alloys showed the same corrosion potential and current densities. On the other hand, due to the greater incorporation of Fe, the hardness of the Al-5Zn-1.5Fe alloy was ~17.5% higher than that of the Al-5Zn-0.5Fe alloy.

Keywords: Al-5%Zn-wt%Fe alloys; Solidification; Microstructure; Corrosion; Hardness.

¹Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Santa Cecília – UNISANTA, Santos, SP, Brasil.

²Departamento de Engenharia de Manufatura e Materiais, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.

³Departamento Acadêmico de Matemática, Universidade Tecnológica Federal Paraná – UTFPR, Curitiba, PR, Brasil.

*Autor correspondente: bertelli@unisanta.br

E-mails: wt_sv@yahoo.com.br; andre.barros13@hotmail.com; cheung@fem.unicamp.br



1 Introdução

O alumínio é um dos metais mais versáteis e utilizados no mundo, devido principalmente à sua capacidade de formar ligas com outros elementos. Em sua forma comercialmente pura, apresenta qualidades como baixa massa específica e ductilidade, mas possui resistência mecânica limitada para aplicações industriais. A adição de elementos de liga e tratamentos térmicos podem ampliar e melhorar as suas propriedades mecânicas e resistência à corrosão [1-4]. Entre os principais elementos de ligas de alumínio destacam-se o cobre, magnésio, manganês, silício e o zinco [5,6]. O zinco é o elemento com maior solubilidade no alumínio sólido (82,8% em peso) possibilitando a formação de uma gama de ligas comerciais. Como exemplo, nas ligas da série 7xxx são adicionados zinco, entre 1% e 8%, e magnésio (~ 2,5%) que, após tratamento térmico, podem alcançar resistência mecânica de aproximadamente 570 MPa e dureza de 160 HB, sendo muito utilizadas nas indústrias automotiva e aeronáutica [4,7]. O ferro é uma impureza normalmente encontrada no alumínio e suas ligas, sendo oriundo de diversas fontes, principalmente de materiais reciclados. É um elemento altamente solúvel no alumínio no estado líquido e de baixa solubilidade no estado sólido (0,04%) [6,7]. Os elementos de liga com concentração abaixo do limite de solubilidade formam com o alumínio uma fase única (α). Acima deste limite surgem os constituintes de segunda fase ou são formados compostos intermetálicos [5].

A maioria dos processos de manufatura de peças e componentes metálicos passa pelo menos uma vez pelo processo de solidificação. Em grande parte dos processos industriais, a solidificação ocorre em regime transiente, onde o calor do fundido é retirado pelas paredes de um molde refrigerado, impondo transformações de fase fora do equilíbrio termodinâmico [8]. As propriedades do material como dureza, resistência mecânica e à corrosão, dentre outras, são influenciadas pela microestrutura, tamanho e a morfologia dos grãos resultantes da solidificação, que por sua vez, são consequências dos parâmetros térmicos como a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L), o gradiente térmico (G) e a taxa de resfriamento (\dot{T}) do processo de solidificação [9].

Stockburger et al. [10] confirmaram que vários metais quando expostos ao ar podem sofrer passivação, desenvolvendo uma camada inerte protetora em suas superfícies. O alumínio ao entrar em contato com o ar oxida, formando uma camada muito aderente de óxido de alumínio em sua superfície, que impede que o oxigênio penetre esta camada para reagir com o metal. A adição de metais de baixo ponto de fusão, como

o estanho, zinco, índio e gálio, podem impedir a formação da camada passiva [11-14]. Os efeitos da adição destes elementos são manifestados pelas mudanças para valores mais negativos do potencial de corrosão da liga [15], como acontece de forma especial com o zinco [16], que torna o alumínio mais suscetível à corrosão.

Os testes de dureza são ensaios muito simples e altamente úteis para avaliar a resistência mecânica dos materiais [17]. De acordo com a liga de alumínio e/ou tratamento térmico a dureza é uma propriedade que pode alcançar altos valores. Como por exemplo, as ligas ternárias do sistema Al-Zn-Mg alcançam durezas maiores do que qualquer outra liga de alumínio [18].

Devido à possibilidade de reciclar materiais com vidas úteis esgotadas oriundos de ligas de alumínio da série 7000 (Al-Zn) e que têm o ferro como contaminante, esta pesquisa tem como objetivo investigar a influência dos teores 0,5% e 1,5% em peso de ferro em ligas Al-5%Zn solidificadas em regime transiente de extração de calor no sentido unidirecional ascendente e suas influências na corrosão e na dureza.

2 Procedimento experimental

2.1 Fusão e solidificação das ligas

Foram utilizados alumínio, zinco e ferro comercialmente puros na preparação das ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe, conforme composição indicada na Tabela 1.

Os cálculos estequiométricos dos componentes das ligas foram realizados tomando como referência o elemento majoritário. Para a liga com 0,5% em peso de ferro, foram inicialmente mensurados 710 g de alumínio. Em seguida, a massa de zinco foi estimada pela multiplicação da fração 0,05/0,945 (resultando em 37,6 g) e do ferro pela fração 0,005/0,945 (resultando em 3,8g), totalizando 751 g de liga. Para a liga com teor de 1,5% de ferro em peso, partiu-se de 740 g de alumínio. A massa de zinco foi calculada pela multiplicação pela fração 0,05/0,935 (39,6 g) e ferro pela fração 0,015/0,935 (11,9 g), totalizando 791 g de liga. Com exceção do alumínio, zinco e ferro, os outros elementos foram considerados desprezíveis neste estudo (<0,1%).

A obtenção da liga seguiu a sequência: a) o alumínio foi colocado em um cadinho revestido com alumina, levado a um forno mufla e aquecido a 800 °C. b) Com a fusão do alumínio, o cadinho foi retirado e após a adição do zinco e o ferro foi reinserido no forno. c) Com a fusão total dos elementos, o cadinho foi retirado do forno para a remoção dos óxidos da

Tabela 1. Composição química dos elementos comercialmente puros (% em peso)

Metal	Al	Zn	Fe	Mg	Mn	Cu	Si	C	P	Pb
Al	Base	0,05	0,40	0,01	0,05	0,02	-	-	-	-
Zn	-	Base	0,001	-	-	0,1	-	-	-	0,001
Fe	0,04	-	Base	-	0,15	-	0,01	0,002	0,01	-

superfície líquida e realizada a homogeneização da liga com uma haste de aço inoxidável. d) Após a homogeneização, foi inserido gás argônio durante um minuto para a desgaseificação do metal fundido. e) Com a temperatura *liquidus* aproximada de 650 °C obtida no *Thermo-Calc Software* [19] para as duas ligas, o cadinho foi levado ao forno mufla e mantido um superaquecimento próximo de 5% antes do vazamento na lingoteira pré-aquecida a 700 °C dentro do aparato de solidificação direcional. Maiores detalhes de processos de fusão e solidificação semelhantes a este estudo podem ser encontrados na literatura reportados por Garcia [20], Feitosa [21], Costa [22], Septimio [23] e Barros [24].

Enquanto ocorria o processo de fusão foi realizada a preparação e montagem de uma lingoteira bipartida de aço inoxidável austenítico AISI 310, com diâmetro interno de 60 mm, altura de 150 mm e espessura da parede de 7 mm. Inicialmente, ela foi revestida com alumina nas suas paredes laterais internas e após, colocada em sua base uma placa molde intercambiável de aço carbono AISI 1020, com diâmetro interno de contato com a liga de 60 mm e espessura de 3 mm. A placa molde previamente lixada até a granulometria 600 *mesh* e sem aplicação de alumina. Por essa placa molde será extraído o calor durante a solidificação da liga. Os termopares do tipo K foram inseridos na lingoteira, em furos de diâmetro 1,6 mm, nas posições 4, 8, 12,16, 20, 60 e 90 mm, a partir da base refrigerada do lingote. O conjunto montado foi inserido em um dispositivo de solidificação controlado por resistências elétricas, visto na Figura 1, e aquecido a 700 °C. O intuito deste aquecimento é evitar, no início do vazamento, a solidificação imediata do metal líquido ao entrar em contato com a lingoteira em temperatura ambiente e desta forma evitar uma nova fusão da liga.

Após o vazamento das ligas na lingoteira, foi acionado e mantido um jato de água à temperatura de 25 °C na superfície

inferior da placa molde, a uma distância de 50 mm e com vazão constante de aproximadamente 25 l/min, dando início à solidificação unidirecional ascendente em regime transiente de extração de calor. No final de cada solidificação foi gerado um lingote de 100 mm de comprimento e 60 mm de diâmetro.

2.2 Determinação dos parâmetros térmicos

A determinação dos parâmetros térmicos das ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe foi feita da seguinte maneira: Primeiramente, o histórico térmico, desde o vazamento até a completa solidificação do lingote, foi obtido por termopares do tipo K, instalados na lateral da lingoteira em 7 posições distintas a partir da interface metal/molde, a cada 0,2 segundos. Foram gerados os gráficos das curvas de resfriamento e, através da intersecção dessas curvas com a temperatura *liquidus*, as curvas da posição da isoterma *liquidus* em relação à interface metal molde ao longo do tempo, que representa o avanço da interface líquido/sólida. Derivando-se a curva da posição da isoterma *liquidus* em função do tempo, foi possível obter as velocidades de deslocamento desta isoterma. Por fim, derivando-se as curvas de resfriamento no instante de tempo onde se inicia a solidificação (isto é, quando a temperatura registrada atinge a temperatura *liquidus*), foram determinadas as taxas de resfriamento. Explicações mais detalhadas para a obtenção destes parâmetros térmicos podem ser encontradas em outras pesquisas como a de Septimio [23] e Travassos [25].

2.3 Preparação das amostras

Os lingotes solidificados das ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe foram seccionados nos sentidos longitudinal e transversal, conforme a sequência apresentada na Figura 2.

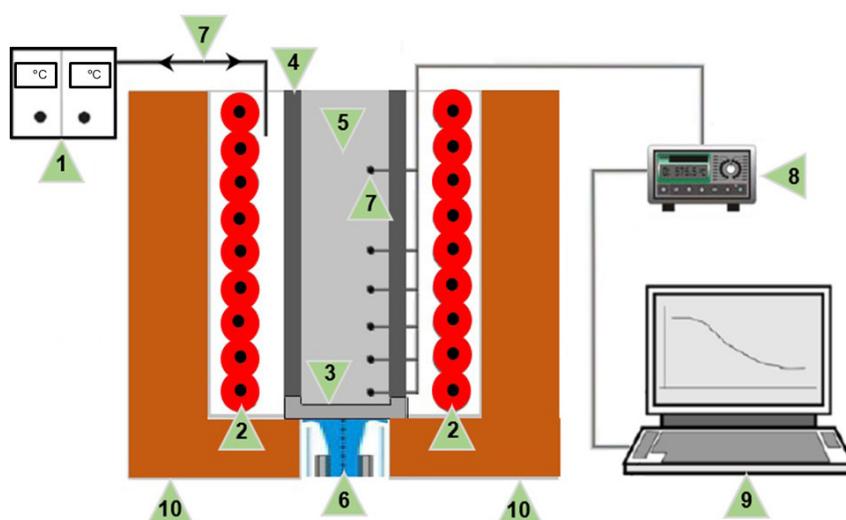


Figura 1. Dispositivo de solidificação vertical ascendente: (1) Controle de potência do forno; (2) Resistências elétricas; (3) Placa molde; (4) Lingoteira; (5) Metal líquido; (6) Água de refrigeração; (7) Termopares; (8) Registrador de dados térmicos; (9) Computador; (10) Material refratário.

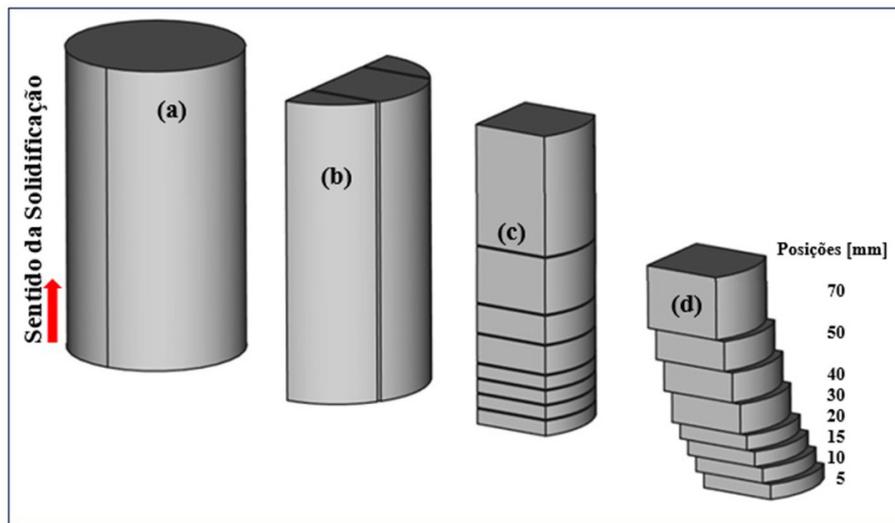


Figura 2. Sequência de corte (a) lingote sem corte (b) lingote cortado no sentido longitudinal (c) corte transversais das amostras (d) amostras para as análises e ensaios.

A peça vista na Figura 2b teve as duas extremidades cortadas no sentido longitudinal a 20 mm do centro. A parte central resultante foi cortada no sentido transversal a partir da interface metal/molde, conforme Figura 2c. A Figura 2d, mostra as amostras obtidas para a análise da micrografia nas posições 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 e 70 mm. Para os ensaios de corrosão foram utilizadas as amostras das posições 10 mm (mais refinada) e 40 mm (mais grosseira) e para a dureza as posições 5, 10, 15, 20, 30, 40 e 50 mm.

Para a análise da micrografia, as amostras foram lixadas nas granulometrias 180, 240, 320, 600, 1200 e 2000 *mesh* e polidas com pastas de diamante de 3 μm e 1 μm em pano de *nylon*. Após a preparação, as amostras da micrografia foram atacadas por aproximadamente 20 segundos com reagente químico composto de 0,5 ml de ácido fluorídrico e 50 ml de água destilada.

Os ensaios de polarização potenciodinâmica foram realizados em temperatura ambiente. Foi utilizado um sistema de três eletrodos, contendo um eletrodo de referência Hg/HgO com solução 1 Molar de hidróxido de sódio, um contra eletrodo de platina em forma de fio e um eletrodo de trabalho com as amostras pesquisadas. O eletrodo de trabalho de área circular 0,50 cm^2 foi polido com pasta de diamante de 0,25 μm . O potencial foi incrementado com uma taxa de varredura de 0,167 mV/s, iniciando em -300 mV e finalizando em 700 mV em relação ao potencial de circuito aberto, medido inicialmente.

A medições das durezas Vickers foram realizadas de acordo com ASTM E384 [26] nas amostras pré-selecionadas, sempre na região próxima ao centro do lingote para uma melhor representatividade do perfil de variação. Com a utilização de um durômetro Shimadzu HMV-2 foi aplicada em cada amostra uma carga de 0,5 kgf, com tempo de permanência de 15 s. Foram feitas, no mínimo, 20 medições em posições diferentes das amostras, sendo o valor da dureza a média destas medições.

3 Resultados e discussões

3.1 Solidificação e parâmetros térmicos

Nas Figuras 3 e 4 são mostradas os diagramas de fases dos sistemas pseudos-binários Al-x%Zn-0,5%Fe e Al-x%Zn-1,5%Fe e as linhas de solidificação com 5% de zinco tracejadas em vermelho.

Os diagramas das Figuras 3 e 4 permitem uma visualização geral das fases presentes nas solidificações das ligas e mostram as temperaturas em que as transformações ocorrem, considerando a condição de equilíbrio. Observa-se uma pequena diferença entre as ligas, sendo a temperatura *liquidus* 645 °C para o caso com 0,5% em peso de Fe e 650 °C para o caso com 1,5% em peso de Fe, e no final da solidificação as fases presentes são: FCC_A1 (referente à fase α - alumínio), HCP_A3 (referente à fase rica em zinco) e o intermetálico Al_3Fe .

Os dados térmicos do resfriamento das ligas Al-5%Zn-0,5% e Al-5%Zn-1,5% foram levantados pelos sete termopares posicionados ao longo da lingoteira, cinco próximos a interface metal/molde (onde a cinética de solidificação é mais intensa) e dois próximos ao topo (onde a solidificação tende a ocorrer mais lentamente). As curvas plotadas dos dados térmicos mostram que diferentes condições de resfriamento ocorreram ao longo dos comprimentos dos lingotes, conforme visto na Figura 5. Os tempos iniciais das curvas de resfriamento foram determinados pelo momento da abertura da água de resfriamento. Uma vez que as ligas foram fundidas, homogeneizadas e posteriormente vazadas, a partir de um cadinho, em uma lingoteira preaquecida, nota-se que há uma diferença média de 40 °C no início do experimento entre os experimentos. Isso se dá devido à necessidade de ligar a água de resfriamento do molde logo

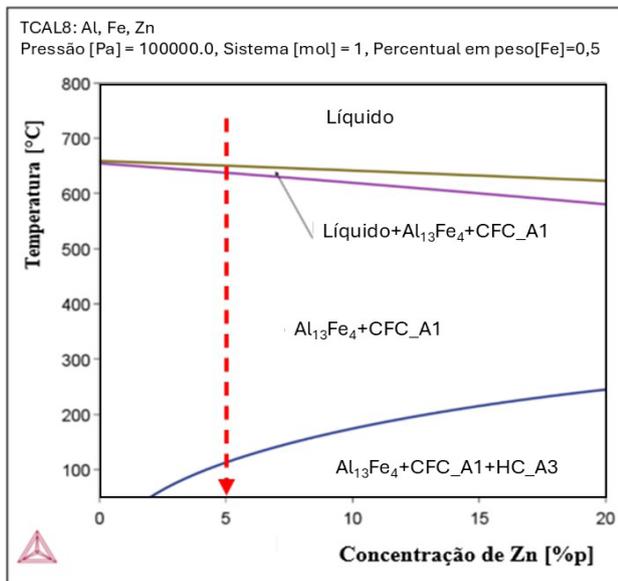


Figura 3. Diagrama de fases do sistema pseudo-binário Al-x%Zn-0,5%Fe. Fonte: Thermo-Calc [19].

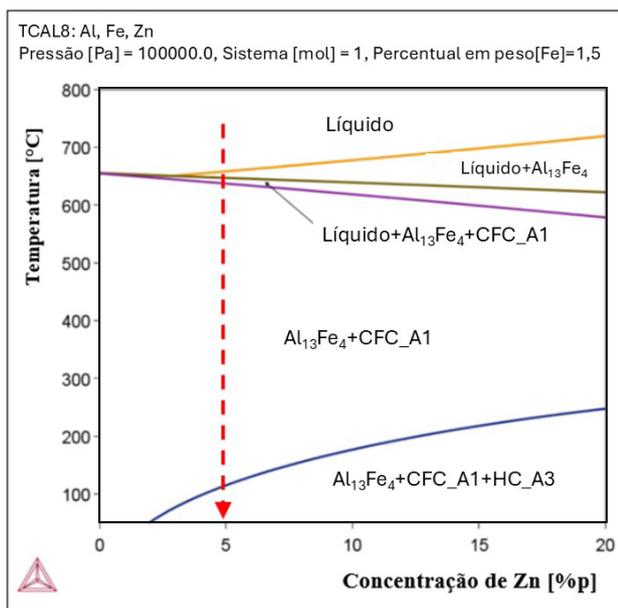


Figura 4. Diagrama de fases do sistema pseudo-binário Al-x%Zn-1,5%Fe. Fonte: Thermo-Calc [19].

após o preenchimento, a fim de evitar uma macrossegregação ao longo do lingote.

A partir da Figura 5, cruzando as retas horizontais que indicam as temperaturas *liquidus* (T_L) com as curvas de resfriamento das duas ligas, determinou-se o instante de tempo em que a isoterma *liquidus* atinge as posições dos termopares, ou ainda, indica o avanço da camada solidificada. Com esta identificação, estão apresentadas na Figura 6 as respectivas curvas de ajuste sobre cada ponto experimental, bem como seu R^2 , indicando uma aproximação acima de 0,90, que é representativa do experimento.

O deslocamento mais rápido da isoterma *liquidus* foi da liga Al-5%Zn-1,5%Fe, cuja passagem pelo último termopar foi em aproximadamente 125 s, enquanto que a passagem da isoterma pelo último termopar da liga Al-5%Zn-0,5%Fe se deu em aproximadamente 175 s. As condições de resfriamento das ligas influenciaram outros dois parâmetros térmicos, a velocidade de solidificação e a taxa de resfriamento. Na Figura 7 tem-se o gráfico das velocidades de deslocamento da isoterma *liquidus* das duas ligas ao longo do lingote, com as respectivas equações experimentais.

A liga Al-5%Zn-1,5%Fe apresentou velocidade de solidificação mais alta que a liga Al-5%Zn-0,5%Fe, o que era esperado após análise das curvas de deslocamento da isotermas *liquidus*. As derivadas das curvas de resfriamento das ligas, vistas nas Figuras 5a e 5b, no instante em que cruzaram com as retas das temperaturas *liquidus* (T_L) geraram as taxas de resfriamento em função das posições das duas ligas, vistas conjuntamente na Figura 8 com suas equações experimentais.

Em regiões próximas à interface metal/molde da solidificação unidirecional vertical de uma liga ocorreram as maiores taxas de resfriamento e que foram diminuindo em posições mais afastadas da interface.

A diminuição da taxa foi devido ao crescimento da resistência térmica causada pelo aumento do bloco solidificado em relação à base interface/molde e o *gap* de ar entre a placa molde e o lingote que dificultaram a extração de calor [27-29].

3.2 Análise da microestrutura e ensaios de corrosão e dureza

Com o auxílio dos *softwares* *Honestech* e *ImageJ* foram feitas medições dos espaçamentos dendríticos primários (λ_1) das ligas em função da posição a partir da interface metal/molde. Na Figura 9 estão apresentados os resultados dos espaçamentos dendríticos das ligas, com as respectivas equações experimentais.

A Figura 10 mostra as microestruturas das ligas no sentido transversal com os valores dos espaçamentos dendríticos, as velocidades e as taxas de resfriamento em uma posição próxima a interface metal/molde (5 mm) e outra em uma posição próxima ao topo do lingote (70 mm). As peças sofreram ataques químicos com 0,5 ml de ácido fluorídrico e 50 ml de água destilada para visualização da microestrutura.

Nas taxas mais altas de resfriamento, próximas à interface metal/molde, as microestruturas observadas são mais refinadas e vão se tornando mais grosseiras ao longo do lingote solidificado. Como as duas ligas foram obtidas nas mesmas condições de solidificação, o aumento do ferro facilitou a extração de calor da liga Al-5%Zn-1,5%Fe, tornando-a mais refinada que a liga Al-5%Zn-0,5%Fe.

Na Figura 11 estão apresentados os resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica nas amostras das

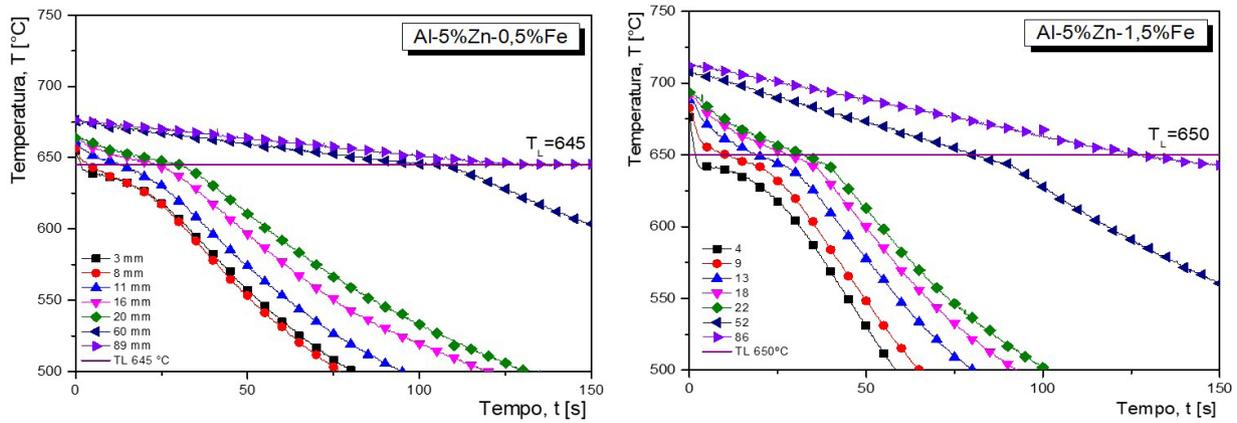


Figura 5. Curva de resfriamento das ligas (a) Al-5%Zn-0,5%Fe; (b) Al-5%Zn-1,5%.

Tabela 2. Potenciais de eletrodo (V)

Metal	Potencial Padrão
Cu	+0,34
Sn	-0,10
Fe	-0,43
Zn	-0,76
Mn	-1,04
Al	-1,34
Mg	-1,55

Fonte: Akimov [30] – modificado.

posições 10 mm e 40 mm das duas ligas, em solução 1 Molar de NaOH.

Os potenciais de corrosão e as densidades de corrente das ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe são praticamente os mesmos, tanto nas posições mais refinadas (10 mm) quanto nas mais grosseiras (40 mm). Os potenciais de corrosão (Ecor) de ambas as ligas são de aproximadamente $-1,37$ V e as densidades de corrente (Icor) próximas a $0,05$ A/cm².

Esses valores de Ecor são próximos aos das ligas Al-5%Zn e Al-5%Zn-0,5%Sn encontrados por Barros [24] mas diferem em um grau de magnitude para o Icor, utilizando solução 1 Molar de NaOH, que obteve, respectivamente, $-1,409$ V e $0,0061$ A/cm² para a liga Al-5%Zn e de $-1,447$ V e $0,0081$ A/cm² para a liga Al-5%Zn-0,5%Sn. Aparentemente as ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe são mais nobres que as ligas Al-5%Zn e Al-5%Zn-0,5%Sn, com menor potencial de corrosão. O estanho é um metal mais nobre que o ferro conforme pode ser visto na Tabela 2, que mostra os potenciais de eletrodos de alguns metais puros. A maior nobreza do estanho em relação ao ferro deve ter ativado o alumínio, aumentando o potencial de corrosão da liga Al-5%Zn-0,5%Sn em relação as ligas Al-5%Zn, Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe. Em relação ao comportamento de corrosão, para cada escala de comprimento microestrutural analisada em uma das ligas estudadas, os parâmetros eletroquímicos de corrosão apresentaram-se praticamente idênticos. Nota-se também valores próximos para esses parâmetros quando são comparadas as duas

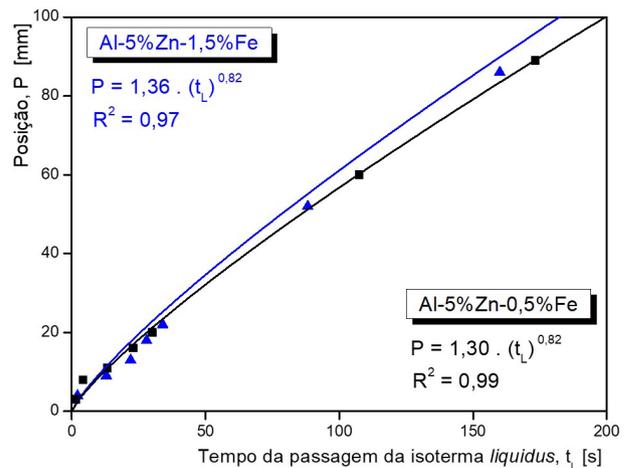


Figura 6. Deslocamentos das isoterma *liquidus* das ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe.

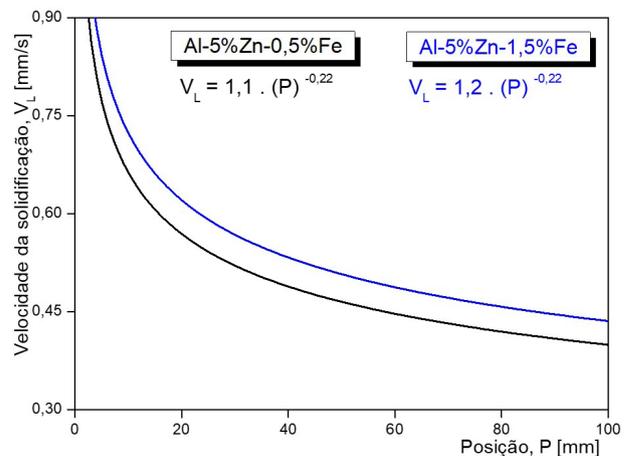


Figura 7. Velocidades das isoterma das ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe.

ligas, assim como os perfis semelhantes para as curvas de polarização. Nenhuma das curvas apresentou evidência de passivação expressiva. Ao invés disso, todas exibiram um

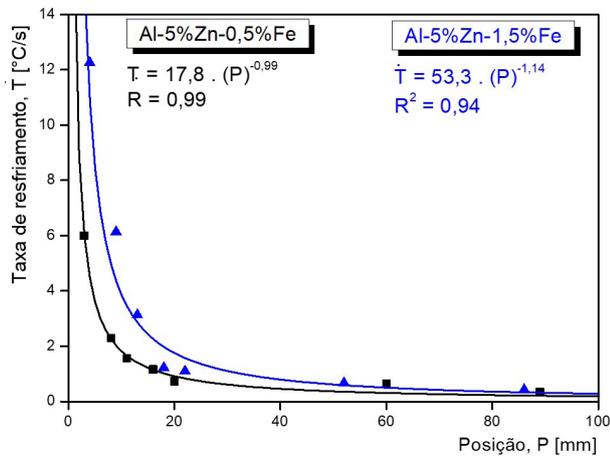


Figura 8. Taxas de resfriamento das ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe.

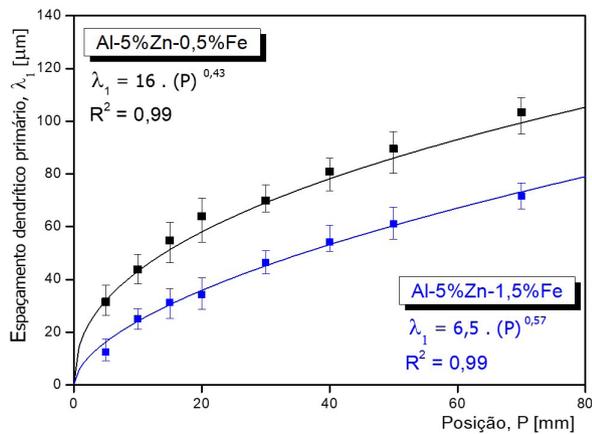


Figura 9. Espaços dendríticos primários das ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe.

aumento acentuado nas densidades de corrente anódica, indicando elevada atividade eletroquímica. Esses resultados indicam que o refinamento microestrutural obtido neste estudo não promoveu alterações significativas na densidade de corrente de corrosão nem no potencial de corrosão das ligas Al-Zn-Fe em solução de NaOH 1 M. Resultados semelhantes foram reportados por Barros et al. [31], que observaram comportamento análogo em ligas Al-Zn-Sn submetidas a ensaios de polarização potenciodinâmica na mesma solução. Mesmo com variações consideráveis no teor de soluto, as curvas de polarização permaneceram relativamente próximas. Sabe-se que a resistência à corrosão de ligas de Al pode ser fortemente influenciada não apenas pela composição química, mas também pela variação no tamanho e na distribuição das fases secundárias. Por exemplo, no caso de ligas binárias Al-Sn e Al-Zn imersas em solução de NaCl a 3%, Osório et al. [32] observaram que o refinamento do espaçamento dendrítico secundário favoreceu uma redução na taxa de corrosão da liga Al-10%Sn, enquanto exerceu efeito oposto na liga Al-20%Zn. Para valores de espaçamentos dendríticos superiores a 50 μm, ambas as ligas apresentaram taxas de corrosão similares, da ordem de 2,70 μA/cm². Entretanto, vale também considerar que a exposição em solução de NaOH 1 M representa um meio consideravelmente mais agressivo, o que possivelmente limita a percepção de variações nos parâmetros de corrosão em função do grau de refino microestrutural ou pequenas variações na concentração de soluto.

As ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe quando comparadas com a liga Al-5%Zn do estudo de Barros [24] deveriam apresentar maior potencial de corrosão. Entretanto, de acordo com Vargel [33] os potenciais de corrosão dependem do acabamento superficial, pH e concentração

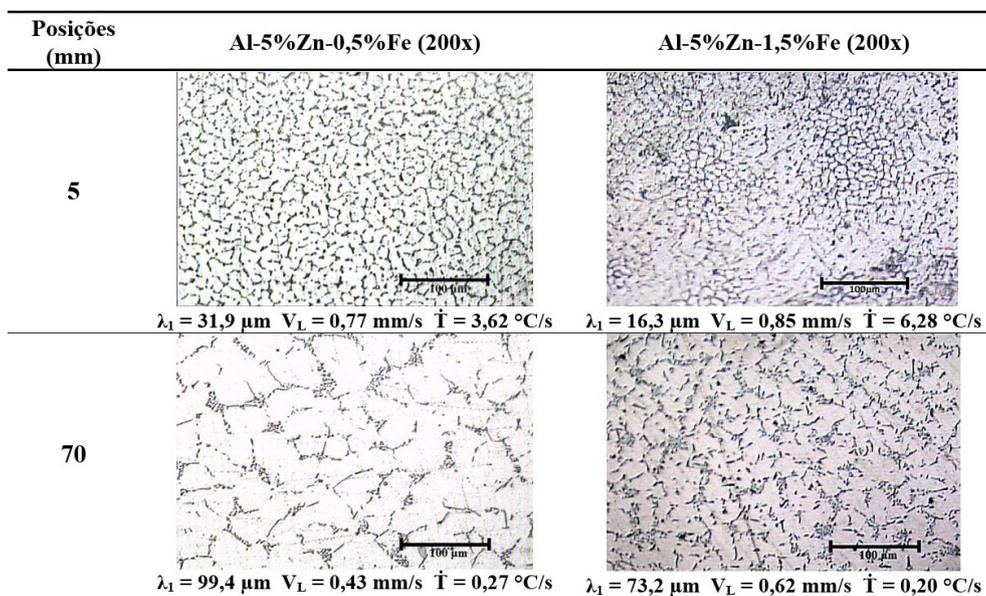


Figura 10. Micrografia de duas posições das ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe.

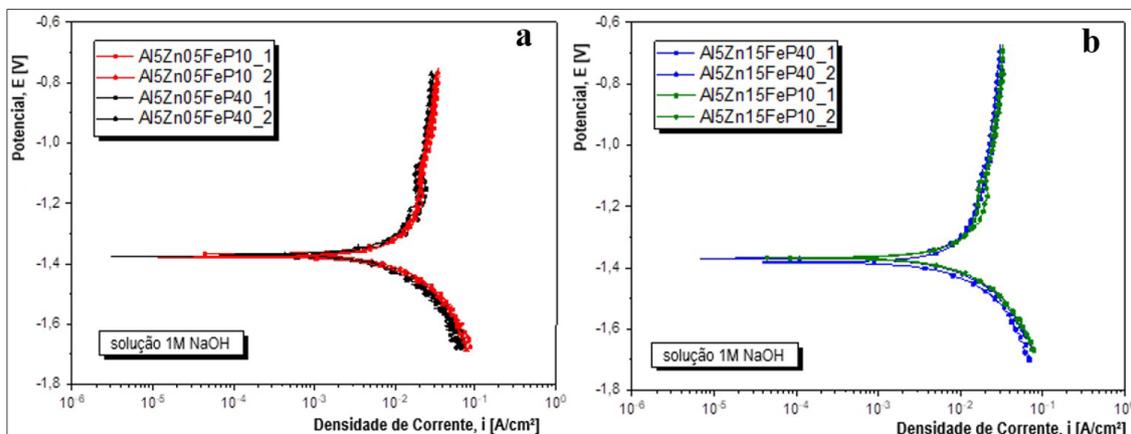


Figura 11. Curvas de polarização potenciodinâmica das ligas (a) Al-5%Zn-0,5%Fe; (b) Al-5%Zn-1,5%Fe.

de oxigênio do eletrólito, temperatura e tempo de imersão, entre outros fatores.

Na Figura 12 estão apresentadas as médias dos ensaios de durezas das ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe, utilizando amostras entre as posições 5 mm e 50 mm e 20 medições por amostra.

Conforme El-Kahir et al. [34], alguns elementos em solução sólida em uma matriz de alumínio e as estruturas mais refinadas podem melhorar as propriedades mecânicas, como a dureza, devido ao aumento da quantidade de contornos de grãos que dificultam a movimentação das discordâncias durante a ocorrência de deformações plásticas. Nota-se porém, em ambas as ligas, que as durezas flutuaram em relação as médias, indicando que as microestruturas não tiveram influência nos resultados.

Lima [35], em sua pesquisa com as ligas Al-0,5%Fe e Al-1,5%Fe encontrou valores entre 26,3 e 28,2 HV e Barros [24], pesquisou o alumínio reforçado com 5% de zinco, encontrando o valor de dureza 34 HV. Fazendo uma composição com os metais das duas pesquisas anteriores, acrescentando 0,5% e 1,5% de ferro na liga Al-5%Zn, o resultado foi o aumento da dureza. Conforme visto na Figura 12 a dureza média medida da liga Al-5%Zn-0,5%Fe foi de 35,4 HV e da liga Al-5%Zn-1,5%Fe 41,6 HV. As durezas médias encontradas nas ligas deste trabalho e dos autores citados são valores para uma liga na condição fundida. Fato semelhante pode ser observado na pesquisa de Costa [22] com as ligas hipermonotéticas Al-7%Bi-1%Sn e Al-7%Bi-3,5%Sn, indicando que a dureza destas ligas não sofreu influência do espaçamento interfásico. Kakitani [36] na sua pesquisa com as ligas Al-7%Si-10%Zn e Al-9%Si-15%Zn, demonstrou que as microdurezas destas ligas não são dependentes do espaçamento dendrítico, mantendo valores constantes.

Como o refinamento microestrutural atingido não foi um fator preponderante na dureza de uma dada liga estudada (Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe), outros motivos ocorreram para a melhoria desta propriedade. Segundo Goulart [7] as ligas de alumínio com teores de ferro de até 40% em peso, em condições de solidificação em equilíbrio e taxas

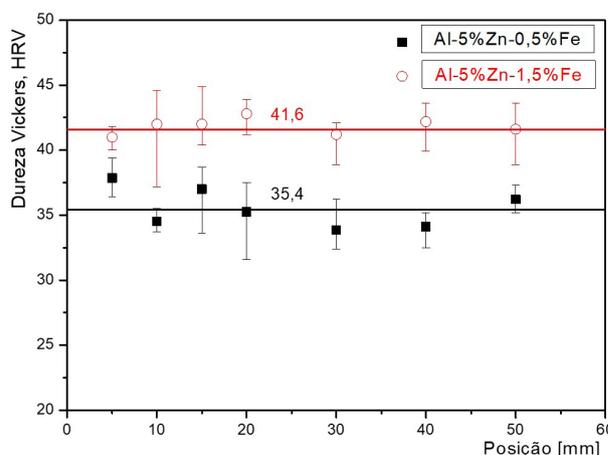


Figura 12. Média da dureza Vickers das ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe.

de resfriamento $\leq 0,015$ °C/s, todo o ferro presente na liga além do seu limite de solubilidade forma um eutético simples com a fase intermetálica estável Al_3Fe e em taxas acima de 1 °C/s esse eutético é substituído pelo eutético metaestável $Al-Al_6Fe$. Como a composição do ferro em ambas as ligas (0,5 e 1,5%Fe) foram acima do limite de solubilidade no alumínio (0,04%) e as taxas de resfriamento anteriores a posição 50 mm de ambas a ligas foram acima de 1 °C/s, provavelmente a presença do intermetálico $Al-Al_6Fe$ aumentou a dureza das ligas.

4 Conclusões

Neste estudo, as ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe foram solidificadas em regime transiente ascendente, tiveram suas microestruturas caracterizadas e passaram por ensaios de corrosão e dureza. Com os resultados foi possível chegar as seguintes conclusões:

- Em condição transiente de solidificação, verificou-se que para as duas ligas, os espaçamentos dendríticos aumentaram

- com a diminuição da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* e da taxa de resfriamento;
- b. Nas mesmas condições solidificação a liga Al-5%Zn-1,5%Fe apresentou microestrutura mais refinada que a liga Al-5%Zn-0,5%Fe, devido a mudanças do contato térmico ocasionado pelos intermetálicos em maior quantidade, resultando em uma maior troca térmica com o molde e consequente maior taxa de resfriamento;
- c. No ensaio de corrosão as ligas, tanto nas posições mais refinadas (10 mm) quanto nas mais grosseiras (40 mm), apresentaram comportamento eletroquímico semelhante, com potencial de corrosão e densidade de corrente, respectivamente, de valores próximos a $-1,37$ V e $0,05$ A/cm²;
- d. A dureza média medida da liga Al-5%Zn-0,5%Fe foi de 35,4 HV e da liga Al-5%Zn-1,5%Fe foi de 41,6 HV, um aumento de 17%. Esse aumento da dureza para a liga com maior teor de ferro não foi influenciado pela microestrutura e sim, provavelmente, por intermetálicos Al-Al₆Fe gerados na solidificação com taxas acima de 1°C/s para a liga com maior teor de ferro.

Referências

- 1 Hatch J. Aluminium, properties and physical metallurgy. Metals Park: American Society for Metals; 1984. 279 p.
- 2 Dantas PP. Caracterização de ligas hipereutéticas de Al-Ni solidificadas unidirecionalmente [dissertação]. Brasília: Faculdade Gama, Universidade de Brasília; 2014 [acesso em 14 fev. 2025]. Disponível em: <http://repositorio.unb.br/handle/10482/16508>
- 3 Losekan CR. Materiais de construção mecânica II. Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria; 2007.
- 4 American Society for Metals. Properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose materials. Vol. 2. Materials Park: ASM International; 1992.
- 5 Davis JR. Aluminium and aluminium alloys. 6th ed. Ohio: ASM International; 2007.
- 6 Zolotorevsky VS, Belov NA, Glazoff MV. Casting aluminum alloys. Moscow: Elsevier; 2007.
- 7 Goulart PR. Caracterização da microestrutura de solidificação de ligas Al – Fe e correlação com propriedades mecânicas [tese]. Campinas: Universidade Estadual de Campinas; 2010 [acesso em 14 fev. 2025]. Disponível em: <https://hdl.handle.net/20.500.12733/1613061>
- 8 Rosa DM. Estruturas celulares, transição celular dendrítica e estruturas dendríticas na solidificação unidirecional transitória [tese]. Campinas: Universidade Estadual de Campinas; 2007. <http://doi.org/10.47749/T/UNICAMP.2007.403031>.
- 9 Beskow AB. Estudo da solidificação unidirecional ascendente para obtenção de estruturas colunares grosseiras [dissertação]. Porto Alegre: PUC-RS; 2008 [acesso em 14 fev. 2025]. Disponível em: <https://hdl.handle.net/10923/3261>
- 10 Stockburger D, Stannard JH, Rao BML, Kobasz W, Tuck CD. On-line hydrogen generation from aluminium in an alkaline solution. In: Proceedings of the Symposium on Hydrogen Storage Materials, Batteries, and Electrochemistry; 1992; Phoenix, AZ. Vol. 92. Pennington, NJ: Electrochemical Society; 1992.
- 11 Ouyang L, Jiang J, Chen K, Zhu M, Liu Z. Hydrogen production via hydrolysis and alcoholysis of light metal-based materials: a review. Nano-Micro Letters. 2021;13(1):134. <http://doi.org/10.1007/s40820-021-00657-9>.
- 12 Qiao D, Lu Y, Tang Z, Fan X, Wang T, Li T, et al. The superior hydrogen-generation performance of multi-component Al alloys by the hydrolysis reaction. International Journal of Hydrogen Energy. 2019;44(7):3527-3537. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.124>.
- 13 Du Preez SP, Bessarabov DG. The effects of bismuth and tin on the mechanochemical processing of aluminum-based composites for hydrogen generation purposes. International Journal of Hydrogen Energy. 2019;44(39):21896-21912. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.154>.
- 14 Khireche S, Boughrara D, Kadri A, Hamadou L, Benbrahim N. Corrosion mechanism of Al, Al-Zn and Al-Zn-Sn alloys in 3 wt.% NaCl solution. Corrosion Science. 2014;87:504-516. <http://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.07.018>.
- 15 Xiao F, Liang T, Liu Z, Yang R, Li J. Study on the effect of carbon materials with different morphologies on the hydrogen generation performance of aluminum: a strategy to control the hydrogen generation rate of aluminum. Journal of Alloys and Compounds. 2021;879:160376. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160376>.
- 16 Bessone JB, Flamini DO, Saidman SB. Comprehensive model for the activation mechanism of Al-Zn alloys produced by indium. Corrosion Science. 2005;47(1):95-105. <http://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.05.002>.

- 17 Kaya HASAN, Çadirli E, Büyük U, Maraşlı N. Variation of microindentation hardness with solidification and microstructure parameters in the Al based alloys. *Applied Surface Science*. 2008;255(5):3071-3078. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.08.080>.
- 18 Peng X, Guo Q, Liang X, Deng Y, Gu Y, Xu G, et al. Mechanical Properties, corrosion behavior and microstructures of a nonisothermal ageing treated AL-Zn-Mg-Cu alloy. *Materials Science and Engineering A*. 2017;688:146-154. <http://doi.org/10.1016/j.msea.2017.01.086>.
- 19 Thermo-Calc. Thermo-Calc Software. Vol. 4. Stockholm; 2008.
- 20 Garcia A. Influência das variáveis térmicas de solidificação na formação da macroestrutura e da microestrutura e correlação com propriedades decorrentes. *Projeções*. 2005;23:13-32.
- 21 Feitosa ESF. Desenvolvimento de correlações entre microestrutura de solidificação e resistências ao desgaste e à corrosão [tese]. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas; 2013. <http://doi.org/10.47749/T/UNICAMP.2013.916966>.
- 22 Costa TAPS. Microestruturas de solidificação e resistência ao desgaste de ligas monotéticas Al-Bi-Sn [tese]. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas; 2016. <http://doi.org/10.47749/T/UNICAMP.2016.975747>.
- 23 Septimio RS. Estudo das ligas dos sistemas Bi-Zn e Zn-Al-Bi para aplicações tecnológicas [tese]. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas; 2019. 303 p. [acesso em 14 fev. 2025]. Disponível em: <https://hdl.handle.net/20.500.12733/1090308>
- 24 Barros AS. Efeitos da microestrutura de solidificação no desempenho de geração de hidrogênio de ligas Al-Zn-Sn [tese]. Campinas: Universidade Estadual de Campinas; 2022 [acesso em 14 fev. 2025]. Disponível em: <https://hdl.handle.net/20.500.12733/6574>
- 25 Travassos WA Jr. Avaliação das propriedades tribológicas de ligas Al-Zn(Bi) solidificadas em regime transiente [dissertação]. Santos: Universidade Santa Cecília; 2021 [acesso em 14 fev. 2025]. Disponível em: https://unisanta.br/arquivos/mestrado/mecanica/dissertacoes/Dissertacao_WallaceAlfredoTravassosJunior510.pdf
- 26 American Society for Testing and Materials. ASTM E384: standard test method for Knoop and Vickers hardness of materials. West Conshohocken, PA: ASTM International; 2011.
- 27 Bezerra DJ. Modelagem numérica bidimensional da solidificação no processo de lingotamento contínuo de geometrias cartesianas e cilíndricas [tese]. Campinas: Universidade Estadual de Campinas; 2016 [acesso em 14 fev. 2025]. Disponível em: <https://repositorio.unicamp.br/acervo/detalhe/973623>
- 28 Beck EF Fo, Bertelli F. Modelagem numérica do processo de lingotamento contínuo horizontal de tarugos de cobre. In: *Anais do Encontro Nacional de Pós-graduação (VIII ENPG)*; 2019; Santos, SP. Vol. 3. Santos: Universidade Santa Cecília; 2019.
- 29 Garcia A. Solidificação: fundamentos e aplicações. 2. ed. Campinas: Editora da Unicamp; 2007.
- 30 Akimov GV. Théorie et méthodes d'essais de la corrosion des métaux. Paris: Dunod Technique; 1957. 73 p.
- 31 Barros A, Cruz C, Konno C, Conde A, Henein H, Garcia A, et al. Tailoring the hydrogen production behavior of Al-Zn-Sn alloys through their as-solidified microstructures. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2024;76:44-61. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.01.198>.
- 32 Osório WR, Spinelli JE, Cheung N, Garcia A. Secondary dendrite arm spacing and solute redistribution effects on the corrosion resistance of Al-10wt% Sn and Al-20wt% Zn alloys. *Materials Science and Engineering A*. 2006;420(1-2):179-186. <http://doi.org/10.1016/j.msea.2006.01.058>.
- 33 Vargel C. Le comportement de l'aluminium et de ses alliages. 1. ed. Paris: Dunod Technique; 1979. 267 p.
- 34 El-Kahir MTA, Daoud A, Ismail A. Effect of different Al contents on the microstructure, tensile and wear properties of Zn-based alloy. *Materials Letters*. 2004;58(11):1754-1760. <http://doi.org/10.1016/j.matlet.2003.10.058>.
- 35 Lima RA. A influência da variação da composição e pressão nas ligas Al-Fe e Al-Fe-Si solidificadas sob pressão: taxa de resfriamento, microestrutura, resistência mecânica e corrosão [tese]. João Pessoa: Universidade Federal da Paraíba; 2019 [acesso em 14 fev. 2025]. Disponível em: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/123456789/19918>
- 36 Kakitani R. Evolução microestrutural, dureza e resistência à corrosão de ligas ternárias do sistema Al-Si-Zn utilizadas em brasagem [tese]. Campinas: Universidade Estadual de Campinas; 2021 [acesso em 14 fev. 2025]. Disponível em: <https://repositorio.unicamp.br/acervo/detalhe/1237436>

Efeitos da incorporação de 0,5% e 1,5% de ferro na evolução microestrutural, características de corrosão e dureza da liga Al-5%Zn solidificada sob várias taxas de resfriamento em regime transiente de extração de calor no sentido ascendente

Recebido em: 14 Fev. 2025

Aceito em: 8 Jul. 2025

Editor responsável:

Paula Fernanda da Silva Farina 