

Pitting Resistance of $\text{Al}_{90}\text{Fe}_7\text{Nb}_3$ and $\text{Al}_{90}\text{Fe}_7\text{Zr}_3$ Nanocrystalline Alloys Obtained by Melt-Spinning and Hot Extrusion

C.A.D. Rodrigues,^{1,*} C.S. Kiminami,² W.J. Botta,² G. Tremiliosi-Filho¹

¹*Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo,
Av. Trabalhador São-Carlense, 400, CEP:13566-590, São Carlos, SP, Brasil.*

²*Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos,
Rodovia Washington Luis (SP-310), Km 235, CEP 13565-905, São Carlos, SP, Brasil.*

Received 25 April 2008; accepted 10 December 2009

Abstract

Amorphous and/or nanocrystalline Al-based alloys have better mechanical properties when compared with crystalline conventional Al-alloys. Different techniques can be used to obtain amorphous Al-based alloys, usually in a ribbon form (from melt-spinning processing) or powders (from gas atomization or ball milling processing). To obtain bulk samples, that is, samples with dimensions typically much larger (mm scales) than the ones obtained from the above mentioned techniques (<40 μm), the ribbons or powders must be hot-consolidated. One of the most important challenges in the development of such alloys is to keep a refined microstructure after the necessary heating. The present work focuses the pitting resistance by electrochemical corrosion resistance test in solution 0.9 % NaCl and pH 7.0, for $\text{Al}_{90}\text{Fe}_7\text{Nb}_3$ and $\text{Al}_{90}\text{Fe}_7\text{Zr}_3$ nanocrystalline alloys, which were obtained by hot-extrusion of mechanically alloyed powders, and melt-spinning process. The results of the polarization curves indicated that the $\text{Al}_{90}\text{Fe}_7\text{Nb}_3$ and $\text{Al}_{90}\text{Fe}_7\text{Zr}_3$ ribbons present better corrosion properties than the extruded alloys.

Keywords: aluminum mechanical alloying, nanostructured powders, hot extrusion, melt-spinning, corrosion resistance.

Introducción

Diferentes aleaciones con base de aluminio han sido desarrolladas, produciendo nanoestructuras con mejoras significativas en las propiedades mecánicas, en magnetismo suave y duro y en sus características ópticas y eléctricas especiales [1-4]. Dentro de las técnicas de procesamiento usadas para producir estas nuevas aleaciones con alta resistencia mecánica, podemos

* Corresponding author. E-mail address: cesaraug@sc.usp.br

citar la solidificación rápida y la molienda de alta energía. En ambos casos, es posible obtener cintas y polvos nanocristalinos y/o amorfos que, a través de una cristalización controlada, pueden dar origen a las nanoestructuras o nanocompuestos, que son los responsables de los elevados valores de resistencia mecánica [5-8]. Varios estudios acerca de las propiedades mecánicas de diversas aleaciones de aluminio nanoestructuradas y/o amorfas, muestran que éstas presentan mejoras significativas cuando se comparan con aleaciones de aluminio cristalinas [9-11]. No obstante, en la literatura especializada se encuentra poca información con referencia a las propiedades de corrosión. En este contexto, el presente trabajo tiene como objetivo principal evaluar la resistencia al picado en aleaciones con composición parcialmente amorfa de $\text{Al}_{90}\text{Fe}_7\text{Nb}_3$ y $\text{Al}_{90}\text{Fe}_7\text{Zr}_3$, obtenidas mediante procesos de solidificación rápida y por vía pulvimetalúrgica, utilizando polvos producidos por molienda de alta energía y posteriormente consolidados por extrusión caliente.

Experimental

Las aleaciones $\text{Al}_{90}\text{Fe}_7\text{Nb}_3$ y $\text{Al}_{90}\text{Fe}_7\text{Zr}_3$ fueron obtenidas por el proceso de solidificación rápida en un equipo Bühler D-7400, melt-spinning. Éstas fueron preparadas inicialmente por fundición en horno de inducción, dentro de un tubo de cuarzo, en atmósfera de argón. Seguidamente se colaron, a temperatura de 1350 °C, sobre la rueda tangencial de cobre refrigerado, a una velocidad de 57 m/s, de lo cual resultó una cinta de 30 μm de espesor y 20 mm de longitud. Estas mismas aleaciones fueron producidas por molienda de alta energía en un equipo Spex-8000 y posteriormente consolidadas por extrusión caliente. Siendo el polvo molido durante 60 h el que presenta la mayor cantidad de la fase amorfa, éste fue el extrudido en caliente a 480 °C para la aleación $\text{Al}_{90}\text{Fe}_7\text{Nb}_3$ y a 450 °C para la aleación $\text{Al}_{90}\text{Fe}_7\text{Zr}_3$, que se obtuvieron en forma de una barra de 10 mm de largo y 5 mm de diámetro. Datos más detallados de estos procesos han sido publicados en revistas especializadas [12-15]. Las barras extrudidas se cortaron en discos de 500 μm de espesor, en un equipo de corte ISOMET-2000 (BUEHLER). Después se lijaron hasta 80 μm de espesor y se cortaron con diámetros de 3 mm en un equipo SBT380 (SOUTH BAY TECHNOLOGY), usando un disco de corte de carburo de silicio. Las muestras se limpiaron con agua, se secaron y se colocaron en el equipo DIMPLING-SBT-515, para lijado cóncavo con pasta de alúmina de 1, 0,3 y 0,1 μm hasta llegar a un espesor de 25 μm . Luego, se limpiaron con acetona durante cinco minutos en ultra-sonido. Finalmente, la muestra se colocó en el equipo de pulido por haz de iones, RES-00 (BA-TEC), para la abertura del hueco y la obtención del área fina. Las cintas, cortadas en discos de 3 mm, se colocaron directamente para la abertura del hueco. Las muestras de la cinta y de la barra fueron caracterizadas usando un microscopio electrónico de transmisión, MET (PHILIP-CM120).

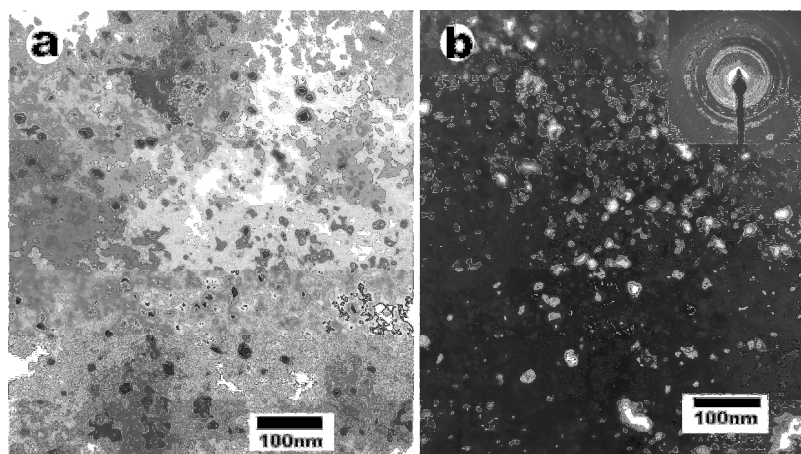


Figura 1. Imágenes MET obtenidas para la aleación $\text{Al}_{90}\text{Fe}_7\text{Nb}_3$ (barra). Muestran la matriz de Al y las fases intermetálicas: (a) en campo claro, (b) en campo oscuro, con su correspondiente patrón de difracción del área seleccionada.

Los ensayos de corrosión se realizaron en un equipo Autolab-PGSTAT-302, en disolución al 0,9 % de NaCl, a $\text{pH} = 7,0$, con una velocidad de barrido de 1 y 5 mV/s, a temperatura ambiente. Las curvas de polarización se obtuvieron por triplicado para cada muestra. Las obtenidas con un barrido de 1 mV/s presentaron una mejor reproducibilidad que las obtenidas a 5 mV/s. Las medidas se realizaron en una celda de corrosión de tres electrodos: electrodo de trabajo (aleación de aluminio), electrodo auxiliar (platino) y electrodo de referencia (calomelano saturado, SCE). Los barridos potencio-dinámicos se iniciaron a 20 mV, o sea, por debajo del potencial de circuito abierto, hasta por lo menos 100 mV por encima del potencial de picado. El potencial al cual la corriente comenzó a crecer significativamente se definió como el potencial de picado. En este potencial se observó, por análisis microscópico, el inicio del picado en la superficie de las muestras. El potencial de corrosión se obtuvo directamente a partir de las curvas de polarización. La corriente de “pasivación” se calculó para usarse como parámetro característico del comportamiento de los materiales en el electrolito corrosivo.

Resultados y discusión

Las Fig. 1 y 2 (a, b) muestran las micrografías obtenidas por MET, correspondientes a la nanoestructura de la aleación $\text{Al}_{90}\text{Fe}_7\text{Nb}_3$ de la barra y de la cinta, respectivamente. La Fig. 1 (a) muestra una matriz de Al (fondo claro) con nanofases intermetálicas (puntos oscuros) obtenida en campo claro. La Fig. 1 (b) está obtenida en campo oscuro. Los intermetálicos se identificaron por difracción de rayos-X, formando tres fases en equilibrio: Al, Al_3Nb y $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, con predominio de la fase con Fe [12-13]. La Fig. 2 (a) muestra la matriz amorfa, de color claro, con nanopartículas de Al (puntos oscuros) con tamaños en torno a 15 nm, obtenida en campo claro. La Fig. 2 (b) está obtenida en campo oscuro.

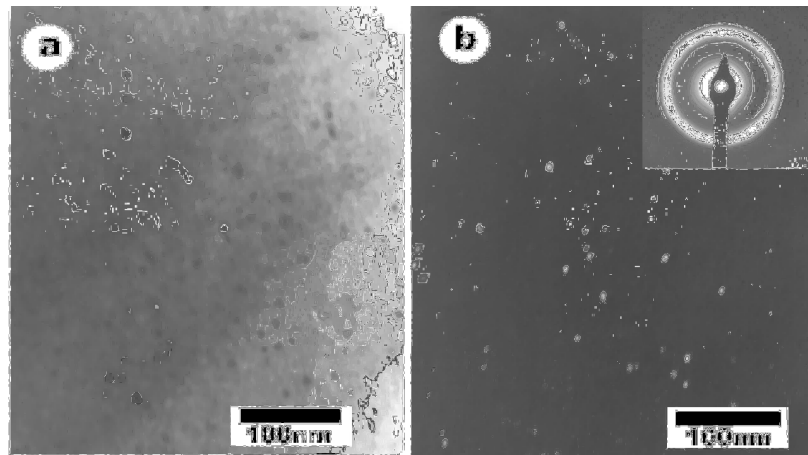


Figura 2. Imágenes MET obtenidas para la aleación $\text{Al}_{90}\text{Fe}_7\text{Nb}_3$ (cinta). Muestran la matriz amorfa con nanopartículas de Al: (a) en campo claro, (b) en campo oscuro, con su correspondiente patrón de difracción del área seleccionada.

Las Fig. 3 y 4 (a, b) muestran las micrografías obtenidas por MET, presentando la nanoestructura de la aleación $\text{Al}_{90}\text{Fe}_7\text{Zr}_3$ de la barra y cinta, respectivamente. La Fig. 3 (a) muestra una matriz de Al (fondo claro) con nanofases intermetálicas (áreas oscuras) con tamaños en torno a 15-30 nm, obtenida en campo claro. La Fig. 3 (b) está obtenida en campo oscuro. Los intermetálicos se identificaron por difracción de rayos-X, formando tres fases en equilibrio: Al, Al_3Zr y $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, con predominio de la fase con Fe [14,15]. La Fig. 4 (a) muestra la matriz amorfa, de color claro, con nanopartículas de Al (áreas oscuras) con tamaños en torno a 30-40 nm, obtenida en campo claro. La Fig. 4 (b) está obtenida en campo oscuro.

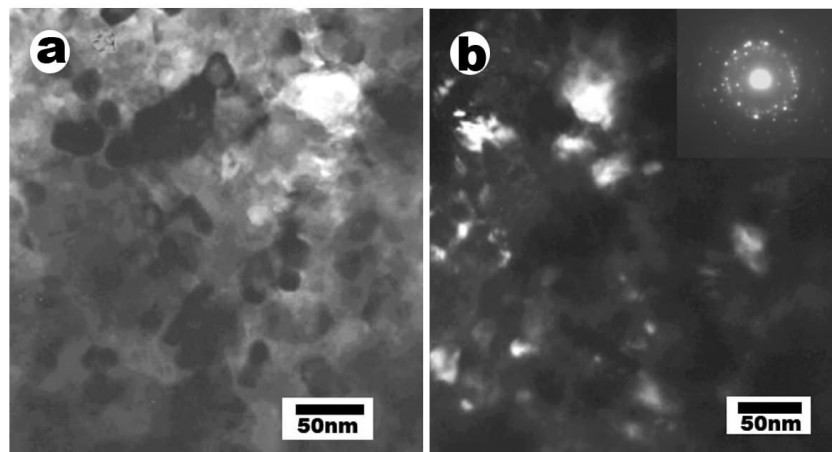


Figura 3. Imágenes MET obtenidas para la aleación $\text{Al}_{90}\text{Fe}_7\text{Zr}_3$ (barra). Muestran la matriz de Al con fases intermetálicas: (a) en campo claro, (b) en campo oscuro, con su correspondiente patrón de difracción del área seleccionada.

La Fig. 5 muestra las curvas obtenidas en los ensayos de corrosión en la disolución al 0,9% de NaCl, para las aleaciones nanocristalinas de $\text{Al}_{90}\text{Fe}_7\text{Nb}_3$ y $\text{Al}_{90}\text{Fe}_7\text{Zr}_3$, cinta y barra. La aleación $\text{Al}_{90}\text{Fe}_7\text{Zr}_3$ (barra) presenta el potencial de corrosión más negativo ($E_{\text{corr}} = -0,910$ V), seguido de las aleaciones $\text{Al}_{90}\text{Fe}_7\text{Zr}_3$ (cinta) ($E_{\text{corr}} = -0,650$ V) y $\text{Al}_{90}\text{Fe}_7\text{Nb}_3$ (barra) ($E_{\text{corr}} = -0,620$ V), mientras que

la aleación $\text{Al}_{90}\text{Fe}_7\text{Nb}_3$ (cinta) muestra el potencial de corrosión más positivo ($E_{\text{corr}} = -0,510 \text{ V}$) lo que indica que esta aleación soporta potenciales significativamente superiores a las otras aleaciones.

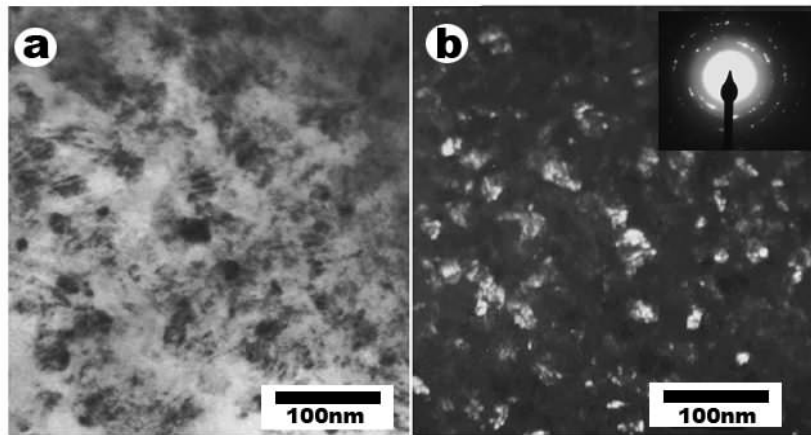


Figura 4. Imágenes MET obtenidas para la aleación $\text{Al}_{90}\text{Fe}_7\text{Zr}_3$ (cinta). Muestran la matriz amorfa con nanopartículas de Al: (a) en campo claro, (b) en campo oscuro, con su correspondiente patrón de difracción del área seleccionada.

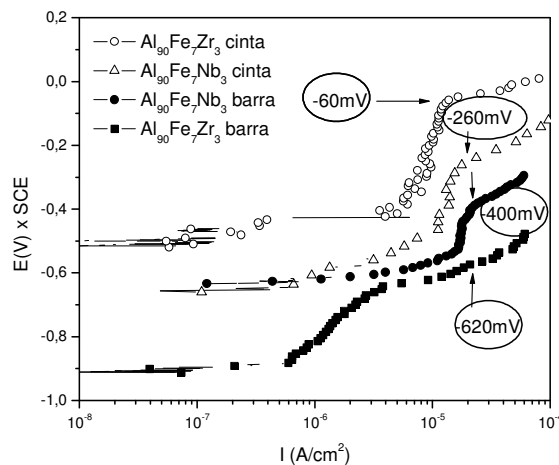


Figura 5. Curvas de polarización obtenidas para las aleaciones $\text{Al}_{90}\text{Fe}_7\text{Nb}_3$ y $\text{Al}_{90}\text{Fe}_7\text{Zr}_3$ (cinta y barra) en disolución al 0,9% de NaCl ($\text{pH} = 7,0$), a una velocidad de barrido de 1 mV/s .

La corriente de corrosión de las aleaciones estudiadas es del orden de $4 \times 10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$ para $\text{Al}_{90}\text{Fe}_7\text{Zr}_3$ (barra) y $\text{Al}_{90}\text{Fe}_7\text{Nb}_3$ (cinta), de $9 \times 10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$ $\text{Al}_{90}\text{Fe}_7\text{Zr}_3$ (cinta) y de $4 \times 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$ para $\text{Al}_{90}\text{Fe}_7\text{Nb}_3$ (barra). Así pues, las muestras de $\text{Al}_{90}\text{Fe}_7\text{Zr}_3$ (barra) y $\text{Al}_{90}\text{Fe}_7\text{Nb}_3$ (cinta) tienen una menor corriente de corrosión. Otros parámetros importantes para determinar la estabilidad del material en cuanto a su corrosión, son la corriente de pasivación y el potencial de pasivación. En el caso de los materiales aquí estudiados, no se observó una pasivación eficaz de los mismos debido a la elevada agresividad del medio reactivo. Aun así, a partir de las curvas de

polarización, es posible ver una región de pseudo-pasivación, donde la corriente muestra un pequeño cambio durante el barrido de potencial. La corriente y el potencial de pseudo-pasivación, tomados como la corriente y el potencial medio de esa región, están en torno a $1,9 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ y $-0,70 \text{ V}$ para $\text{Al}_{90}\text{Fe}_7\text{Zr}_3$ (barra) y a $8,5 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ y $-0,24 \text{ V}$ para la aleación $\text{Al}_{90}\text{Fe}_7\text{Nb}_3$ (cinta). Para las otras aleaciones, la corriente pseudo-pasivación es ligeramente mayor, mientras que el potencial alcanza valores intermedios, $1,2 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ y $-0,36 \text{ V}$ para $\text{Al}_{90}\text{Fe}_7\text{Zr}_3$ (cinta) y $1,8 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ y $-0,48 \text{ V}$ para $\text{Al}_{90}\text{Fe}_7\text{Nb}_3$ (barra). Este comportamiento está relacionado con la formación de una película superficial, en esta región de potencial, que reduce la velocidad de disolución del metal a causa de los iones cloruro. Entre las muestras estudiadas, la aleación $\text{Al}_{90}\text{Fe}_7\text{Nb}_3$ (cinta) soporta los potenciales menos negativos, de lo cual debe deducirse que la película formada sobre esta muestra es la que tiene las mejores propiedades anticorrosivas. A potenciales superiores a los de la región de pseudo-pasivación, esta muestra presenta la formación de picaduras, lo que indica que en estas condiciones, es decir, para potenciales altos, dicha película pierde la capacidad de proteger la superficie metálica. Se pueden formar varios tipos de películas sobre estas aleaciones, aunque la película rica en Zr y Nb debería ser más resistente al ataque de los iones cloruro que la película rica en hierro y aluminio, que debe ser menos resistente.

Los valores del potencial de picado de la cinta con Nb y Zr son -60 mV y -260 mV , respectivamente. Estos valores, indicados en las curvas de la Fig. 5, son mejores que los obtenidos para la barra, -400 mV y -620 mV , respectivamente. No obstante, estos valores están de acuerdo con los encontrados por M. L. Ashley y J. R. Scully y otros [16-20], quienes han comparado valores del potencial de picado de varias aleaciones trifásicas de Al completamente amorfas y/o nanocristalinas, con los de aleaciones cristalinas y con Al puro, sometidas a la acción de una disolución $0,6 \text{ M}$ de NaCl.

La Fig. 6 muestra las picaduras formadas en la muestra de la aleación $\text{Al}_{90}\text{Fe}_7\text{Zr}_3$ (barra) después del ensayo a -478 mV de potencial aplicado. Sin embargo, las muestras de la cinta fueron colocadas directamente y, después de los ensayos, no quedaron en condiciones para un posible análisis por microscopia.



Figura 6. Imagen óptica de las picaduras formadas sobre la muestra de la aleación $\text{Al}_{90}\text{Fe}_7\text{Zr}_3$ (barra).

Conclusiones

Las aleaciones de $\text{Al}_{90}\text{Fe}_7\text{Nb}_3$ y $\text{Al}_{90}\text{Fe}_7\text{Zr}_3$ en forma de cinta, presentan mejores propiedades frente a la corrosión y formación de picaduras, como consecuencia de su estructura amorfa con nanopartículas de Al (nanoestructura). Las aleaciones en forma de barra tienen una estructura nanocristalina de Al con fases intermetálicas, principalmente la fase que contiene hierro ($\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$), siendo ésta la responsable de los primeros ataques corrosivos (picado).

Agradecimientos

Los autores agradecen a las instituciones del Brasil: FAPESP, CNPq y CAPES, el soporte financiero recibido.

Resistencia al picado de Aleaciones Nanocristalinas de $\text{Al}_{90}\text{Fe}_7\text{Nb}_3$ y $\text{Al}_{90}\text{Fe}_7\text{Zr}_3$ obtenidas por Solidificación Rápida y Extrusión Caliente

Resumen

Las aleaciones a base de aluminio con estructura amorfa y/o nanocristalinas tienen mejores propiedades mecánicas, cuando se comparan con las aleaciones convencionales. En su obtención se pueden utilizar diferentes técnicas, como la solidificación rápida (melt-spinning), donde el material se obtiene en forma de cinta y la pulvimetalurgia, que partiendo de polvos atomizados u obtenidos por molienda, se pueden conseguir piezas con geometrías y formas variadas. A partir de polvos se pueden obtener muestras de mayor volumen (bulk) es decir, muestras de grandes dimensiones (en mm), mayores que las obtenidas por solidificación rápida ($<40\ \mu\text{m}$). Las aleaciones obtenidas a partir de polvo pueden ser consolidadas en caliente, siendo un desafío importante en este tipo de aleaciones, que se pueda conservar una microestructura fina. En este trabajo se realiza una evaluación de la resistencia al picado en aleaciones nanocristalinas de $\text{Al}_{90}\text{Fe}_7\text{Nb}_3$ y $\text{Al}_{90}\text{Fe}_7\text{Zr}_3$, obtenidas a partir de polvos parcialmente amorfos, aleados mecánicamente y conformados mediante solidificación rápida y extrusión caliente. La resistencia a la corrosión se evalúa mediante ensayos electroquímicos, utilizando una disolución al 0,9% de NaCl, a pH 7,0. Las curvas de polarización obtenidas indicaron que los mejores resultados de resistencia a la corrosión se dan en las muestras $\text{Al}_{90}\text{Fe}_7\text{Nb}_3$ y $\text{Al}_{90}\text{Fe}_7\text{Zr}_3$ cuando éstas se obtienen por solidificación rápida

Palabras Clave: aleaciones mecánicas de aluminio, polvos nanoestructurados, extrusión en caliente, solidificación rápida, resistencia a la corrosión.

Referencias

1. A.L. Greer, *Mat. Sc. Eng. A* 304 (2001) 68.
2. Z.C. Zhong, X.Y. Jiang, A.L. Greer, *Mat. Sc. Eng. A* 226/228 (1997) 531.
3. G.S. Choi, Y.H. Kim, H.K. Cho, A. Inoue, T. Masumoto, *Scripta Metall. Mater.* 33 (1995) 1301.
4. A. Inoue, *Mat. Sc. Eng. A* 179/180 (1994) 57.
5. A. Inoue, K. Ohtera, K. Kita, T. Masumoto, *J. Appl. Phys. Part 2- Lett.* 27 (1988) L1796.

6. A. Inoue, *Prog. Mat. Sci.* 43 (1998) 365.
7. K. Ohtera, K. Kita, H. Nagahama, A. Inoue, T. Masumoto, *Mat. Sc. Eng. A* 179/180 (1994) 592.
8. K. Higashi, A. Uoya, T. Mukay, S. Tanimura, A. Inoue, T. Masumoto and T. Ohtera, *Mat. Sc. Eng. A* 181/182 (1994) 1068.
9. A.V. Sameljuk, O.D. Neikov, A.V. Krajnikov, Yu.V. Milman, G.E. Thompson, X. Zhou, *Corros. Sci.* 49 (2007) 276.
10. W. Wei, K.X. Wei, Q.B. Du, *Mat. Sc. Eng. A* 454/455 (2006) 536.
11. C. Suryanarayana, *Prog Mat. Sci.* 1 (2001) 46.
12. C.A.D. Rodrigues, A.R. Yavari, C.S. Kininami, W.J. Botta Filho, *Mater. Sci. Forum* 416 (2003) 287.
13. W.J. Botta Filho, J.B. Fogagnolo, C.A.D. Rodrigues, C.S. Kininami, C. Bolfarini, A.R. Yavari, *Mat. Sc. Eng. A* 375 (2004) 936.
14. C.A.D. Rodrigues, C.S. Kininami, K.R. Cardoso, D.R. Leiva, W.J. Botta Filho, *Mater. Sci. Forum* 386/388 (2002) 33.
15. C.A.D. Rodrigues, J.B. Fogagnolo, C. Bolfarini, C.S. Kininami, W.J. Botta Filho, *J. Metastable Nanocrystal. Mater.* 22 (2004) 17.
16. M.L. Ashley and J.R. Scully, *Corros. Sci.* 29 (2007) 2351.
17. A.V. Sameljuk, O.D. Neikov and A.V. Krajnikov, *Corros. Sci.* 49 (2007) 276.
18. W. Wei, K. Xia Wei and Q. Bo Du, *Mat. Sc. Eng. A* 454-455 (2007)536.
19. P.S. Rao, C. Feng and C.J. Gill, *Corrosions* 10 (2000) 1022.
20. A.V. Sameljuk, O.D. Neikov and A.V. Krajnikov, *Corros. Sci.* 46 (2004) 147.