

UNESP
Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá

Guaratinguetá
2002



***"Estudo da Corrosão das Ligas
Al 2024 e Al 7050 em Soluções de
NaCl Contendo Nitrato e Nitrito"***

CONCEIÇÃO APARECIDA MATSUMOTO DUTRA

184

CONCEIÇÃO APARECIDA MATSUMOTO DUTRA

CARO LEITOR NÃO
RISQUE O LIVRO

ESTUDO DA CORROSÃO DAS LIGAS Al 2024 E Al 7050 EM
SOLUÇÕES DE NaCl CONTENDO NITRATO E NITRITO

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do
Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Pau-
lista, para a obtenção do título de Mestre em Engenha-
ria Mecânica na área de Projetos e Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Norberto Codaro

Co-Orientador: Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato

FACULDADE DE ENGENHARIA
DE GUARATINGUETÁ
BIBLIOTECA

Guaratinguetá

2002

500

00500



Dutra, Conceição Aparecida Matsumoto
D978e Estudo da corrosão das ligas Al 2024 e Al 7050 em soluções de NaCl
contendo nitrato e nitrito / Conceição Aparecida Matsumoto Dutra . –
Guaratinguetá : [s.n.], 2002
143f. : il.

Bibliografia: f. 136-143
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade
de Engenharia de Guaratinguetá, 2002
Orientador: Prof. Dr. Eduardo Norberto Codaro
Co orientador: Prof Dr. Roberto Zenhei Nakazato

1. Ligas de alumínio I. Título

CDU 669.715

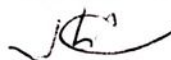
**“ESTUDO DA CORROSÃO DAS LIGAS AI 2024 E AI 7050 EM SOLUÇÕES DE
NaCl CONTENDO NITRATO E NITRITO”**

CONCEIÇÃO APARECIDA MATSUMOTO DUTRA

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA”**

**ESPECIALIDADE: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: PROJETOS E MATERIAIS**

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO



Prof. Dr. José Luz Silveira
Coordenador

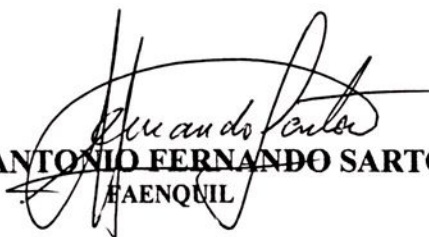
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. EDUARDO NORBERTO CODARO
Orientador / Unesp-Feg



Prof. Dr. HAMILTON DE FELIPE
Unesp-Feg



Prof. Dr. ANTONIO FERNANDO SARTORI
FAENQUIL

Outubro de 2002

DADOS CURRICULARES
CONCEIÇÃO APARECIDA MATSUMOTO DUTRA

NASCIMENTO 20.08.1962 – Guaratinguetá / SP

FILIAÇÃO Minoru Matsumoto
Maria José Galvão de Castro Matsumoto

1982 / 1987 Curso de Graduação em Engenharia Química
Faculdade de Engenharia Química de Lorena – FAENQUIL

1992 Curso de Especialização em Engenharia de Segurança do Trabalho
Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá – UNESP

2000 / 2002 Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – Mestrado
Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá – UNESP

Dedico este trabalho

Aos meus pais Minoru e Maria José
pelo amor sempre presente, educação e formação moral.

Aos meus irmãos Paulo, Maria da Glória e Eugênio,
cunhados e sobrinhos
pela nossa união, apoio e incentivo aos meus estudos.

Ao meu marido Alvaro,
pelo amor, por todo apoio, incentivo e compreensão.

A minha filha Francine,
por me dar a felicidade da sua existência.

Ao bebê que está para chegar,
por completar tantas realizações e felicidades.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por sua presença constante em todos os momentos da minha vida.

Ao Prof. Dr. Eduardo Norberto Codaro pela orientação segura e eficiente, pelo empenho e dedicação durante toda a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato pela dedicação, incentivo e importante co-orientação empenhada para a realização e concretização desta dissertação.

Ao Prof. Dr. Hamilton de Felipe, Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato, Prof. Dr. Eduardo Norberto Codaro e Prof. Dr. Luis Rogério O. Hein pelos valiosos conhecimentos transmitidos através das disciplinas e orientações aos trabalhos realizados nos laboratórios de química e microscopia.

A todos os professores e funcionários do DFQ, em especial às secretárias Vânia e Ângela e ao Conselho Departamental, pela colaboração e apoio ao me proporcionarem condições para que o trabalho pudesse ser realizado. A Profa. Dra. Sandra Vestri Alvarenga, ao Prof. Dr. José Marques Luiz e Prof. Dr. Márcio Antônio Augelli pelo apoio, paciência e colaboração durante o período do mestrado. A funcionária do laboratório de química, Ana Maria, pela força, cooperação e amizade sempre demonstrada. Também aos alunos do Laboratório de Eletroquímica e Corrosão, pela amizade e companheirismo.

Aos membros da banca do exame de qualificação e dissertação de mestrado Prof. Dr. Hamilton de Felipe, Prof. Dr. Antônio Fernando Sartori, Prof. Dr. Eduardo Norberto Codaro, Prof. Dr. Koshun Iha, Prof. Dr. Aécio Zangrandi e Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato, por terem aceitado o convite para participarem deste evento e por suas importantes contribuições para a elaboração deste trabalho.



A Prof. Dra. Louris Fumie Imoto Sato gostaria de agradecer pela força, oportunidade, confiança e amizade.

Ao Prof. Dr. Marcelo dos Santos Pereira pelas orientações profissionais dadas no início deste projeto, ao Prof. Dr. Tomaz Manabu Hashimoto pelo incentivo e confiança, ao Prof. Dr. Valdir Alves Guimarães por conceder a utilização dos equipamentos do DMT e a todos os demais professores e funcionários deste departamento, em especial ao Célio e Wilson, pelo apoio na execução dos trabalhos experimentais.

A todas as funcionárias da Biblioteca pela atenção sempre presente, boa vontade e cooperação e em especial a Ana Maria pelo profissionalismo e colaboração.

As funcionárias Regina, Elisa e Maria Auxiliadora da seção de Pós-Graduação, pela paciência, eficiência e apoio em todas as etapas do decorrer do mestrado.

A Direção e a Congregação da FEG/ UNESP, pelo apoio e colaboração ao autorizar meus pedidos de afastamento durante todo o período de mestrado.

A Empresa Brasileira de Aeronáutica S/A – EMBRAER pelo fornecimento das ligas de alumínio 2024 e 7050 para a realização dos ensaios. Ao CTA, em especial ao Pedro Paulo, Duque, Ronaldo e Dalcy pela execução dos ensaios de Salt Spray, MEV-EDS e Raio-X. A UNICAMP pela análise de infravermelho realizada pelo Cláudio, por intermédio do Prof. Dr. Nilson Cristino da Cruz e Profa. Dra. Elidiane Cipriano Rangel. Ao IPT, em especial aos Profs. Drs. Neosvaldo, Marcos e Zebhour Panossian, pelos dados sobre normas técnicas e outros. Ao Conselho da Pós-Graduação e a PROAP pelas verbas cedidas, destinadas às participações em congressos.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para o enriquecimento deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.



Este trabalho contou com o apoio financeiro da seguinte entidade

- **FAPESP** – através do processo nº 98/ 14969-1

DUTRA, C. A. M. **Estudo da corrosão das ligas Al 2024 e Al 7050 em soluções de NaCl contendo nitrato e nitrito.** 2002. 143f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

RESUMO

O comportamento eletroquímico e a corrosão das ligas Al 2024 e Al 7050 foi estudado em solução de NaCl 5% m/m contendo diferentes concentrações de íons NO_3^- ou NO_2^- , no intervalo de pH 4-12. A metodologia de trabalho consiste na confecção dos corpos-de-prova, caracterização metalográfica, morfológica e microestrutural, das ligas através das análises por microscopia ótica, MEV/EDS. No estudo de corrosão foram utilizadas medições eletroquímicas como potencial em circuito aberto vs tempo, curvas de polarização potenciodinâmicas, voltametria cíclica com eletrodos estático e dinâmico e espectroscopia de impedância eletroquímica e também técnicas não-eletroquímicas como análise química das soluções, difratometria de raios-X, espectroscopia no infravermelho, “salt spray”, testes de imersão prolongada e dureza Rockell A. As ligas como recebidas revelaram grande quantidade de incrustações devido às impurezas e depois de submetidas aos ensaios de imersão revelaram a formação de produtos solúveis e insolúveis. A liga 2024 apresentou maior resistência à corrosão do que a 7050, mas ambas foram susceptíveis à corrosão por pite, esfoliação e intergranular. Em solução de NaCl 5 % não foi observado passivação das ligas, apenas uma diminuição da taxa de corrosão em soluções menos agressivas com pH intermediário. A adição de NO_3^- ou NO_2^- em soluções aeradas de cloreto muda o mecanismo da corrosão, tanto para as ligas Al 2024 como para Al 7050, a adição desses ânions afeta a resposta eletroquímica do sistema e não foram efetivos como inibidores. No entanto, em soluções desaeradas o NO_2^- favoreceu a passivação no intervalo de pH 6,0-9,0 e o NO_3^- acelera o processo de corrosão para ambas as ligas, independentemente da aeração do meio. A análise dos produtos de corrosão revelou a formação de compostos (óxidos e hidróxidos) de alumínio, cobre e zinco no filme, porém não foi detectado a incorporação dos ânions nitrito ou nitrato no mesmo após os ensaios em soluções contendo esses ânions.

PALAVRAS-CHAVE: Ligas de alumínio, inibição, passivação, corrosão salina.

DUTRA, C. A. M., **Al 2024 and Al 7050 alloys corrosion study in NaCl solutions containing nitrate and nitrite**. 2002. 143f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

ABSTRACT

Electrochemical behavior and corrosion of Al 2024 and Al 7050 alloys have been studied in 5% NaCl solution which contains different nitrate or nitrite ions concentrations in a 4-12 pH range. Work methodology consists of making specimens, metallographic, morphologic and microstructural characterization of alloys through SEM/ EDS and light microscopy analysis. Electrochemical techniques such as open/ time circuit potential measurements, potentiodynamic polarization curves, cyclical voltammetry with steady and dynamic electrode and electrochemical and non-electrochemical impedance spectroscopy such as, solutions chemical analysis, X-ray diffractometry, spectroscopy in infra-red, salt spray, long immersion tests and A Rockell hardness have been used in corrosion study. As-received alloys have revealed a great incrustations amount due to impurities and after being subdued to immersion tests have revealed soluble and insoluble products formation. 2024 alloy has displayed higher corrosion resistance than 7050 one, yet both were found to be sensitive to pit, exfoliation and granulate corrosion. In 5% NaCl solution it has not been observed alloys passivity, only a corrosion rate decrease in less aggressive solutions with intermediate pH. NO_3^- or NO_2^- addition in chloride aerated solutions changes corrosion mechanism both to Al 2024 and Al 7050 alloys, these anions addition affects the system electrochemical response and they have not been effective as inhibitors. Nevertheless, in de-aerated solutions, NO_2^- has favored passivity in a 6,0-9,0 pH range and NO_3^- accelerates corrosion process to both alloys not depending on environment aeration. Corrosion products analysis has revealed aluminum, copper and zinc compounds (oxides and hydroxides) formation in the film, however it has not been detected nitrite or nitrate anions incorporation in such a film after testing in solutions containing these anions.

KEYWORDS: Aluminum alloy, inhibition, passivity, salt corrosion.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LISTA DE SÍMBOLOS

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO..... 23

1.1	JUSTIFICATIVA DO TRABALHO.....	23
1.2	OBJETIVO.....	25
1.3	GENERALIDADES SOBRE O PROCESSO DE CORROSÃO.....	25
1.4	CONCEITOS BÁSICOS SOBRE A INIBIÇÃO.....	28
1.5	ASPECTOS GERAIS SOBRE O ALUMÍNIO.....	31
1.6	CONSIDERAÇÕES SOBRE AS LIGAS DE ALUMÍNIO.....	32
1.7	COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DAS LIGAS DE Al.....	35

CAPÍTULO 2 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS..... 55

2.1	MATERIAIS UTILIZADOS.....	55
2.1.1	Composição das ligas.....	55
2.1.2	Eletrólitos.....	55
2.1.3	Eletrodos.....	56
2.1.4	Célula eletroquímica.....	59
2.1.5	Equipamentos.....	60
2.2	MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	61
2.2.1	Técnicas não-eletroquímicas.....	61
2.2.1.1	Análise quantitativa por espectrometria por absorção atômica por chama.....	62
2.2.1.2	Ensaio de “salt spray”	62

2.2.1.3	Ensaio de imersão prolongada.....	63
2.2.1.4	Método de decapagem.....	63
2.2.1.5	Medidas de dureza Rockwell A.....	63
2.2.1.6	Microscopia otica (MO).....	64
2.2.1.7	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	64
2.2.1.8	Difratometria de raios-X.....	65
2.2.1.9	Espectroscopia infravermelha (IR).....	65
2.2.2	Técnicas eletroquímicas.....	66
2.2.2.1	Potencial em circuito aberto com o tempo (E_{ca}).....	66
2.2.2.2	Curvas de polarização potenciodinâmicas (CP).....	67
2.2.2.3	Voltametria cíclica (VC).....	69
2.2.2.4	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).....	70
CAPÍTULO 3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	73
3.1	ENSAIOS DE CORROSÃO.....	73
3.1.1	Ensaaios não-eletroquímicos.....	73
3.1.1.1	Análise química das ligas Al 2024 E Al 7050.....	73
3.1.1.2	Ensaio de salt spray.....	74
3.1.1.3	Ensaio de corrosão por imersão.....	74
3.1.1.4	Ensaio de dureza.....	77
3.1.1.5	Ensaio de decapagem.....	78
3.1.1.6	Caracterização e identificação das fases da superfície.....	79
3.1.1.6.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)/ EDS.....	79
3.1.1.6.2	Microscopia óptica (MO).....	90
3.1.1.6.3	Difração de raios X.....	93
3.1.1.6.4	Espectroscopia na região do infravermelho.....	98
3.1.2	Ensaaios eletroquímicos.....	100
3.1.2.1	Medidas de potencial em circuito aberto com o tempo (E_{CA}).....	100
3.1.2.2	Curvas de polarização potenciodinâmicas (CP).....	104
3.1.2.3	Voltametria cíclica (VC).....	115

3.1.2.4	Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).....	121
---------	--	-----

CAPÍTULO 4	CONCLUSÕES.....	128
-------------------	------------------------	------------

PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS		130
--	--------------	------------

REFERÊNCIAS		131
--------------------	--------------	------------

ANEXOS A	Ficha do banco de dados JCPDS para o $\text{Al}(\text{OH})_3$	139
----------	---	-----

ANEXOS B	Ficha do banco de dados JCPDS para o Cu_2O	140
----------	--	-----

ANEXOS C	Ficha do banco de dados JCPDS para o $\text{Mg}(\text{OH})_2$	141
----------	---	-----

ANEXOS D	Ficha do banco de dados JCPDS para o $\text{Mg}(\text{OH})_2$	142
----------	---	-----

ANEXOS E	Ficha do banco de dados JCPDS para o $\text{Zn}(\text{OH})_2$	143
----------	---	-----

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1-	Influência da temperatura sobre o efeito do NaNO_2 na corrosão do aço em soluções aquosas.....	30
FIGURA 2-	MO do perfil transversal da superfície da liga 2024 mostrando que a esfoliação começa no pite e se propaga intergranularmente (aumento 500X).....	36
FIGURA 3-	Reações múltiplas ocorrendo no pite do alumínio.....	40
FIGURA 4-	Esquema da montagem do eletrodo de trabalho.....	57
FIGURA 5-	Esquema de montagem do eletrodo de disco rotativo.....	58
FIGURA 6-	Célula eletroquímica convencional para três eletrodos.....	59
FIGURA 7-	Célula eletroquímica do tipo “flat” EG&G para amostras planas.....	60
FIGURA 8-	Curvas esquemáticas de potencial a circuito aberto com o tempo.....	67
FIGURA 9-	Curvas esquemáticas de polarização potenciodinâmica.....	68
FIGURA10-	Forma da onda utilizada na voltametria cíclica.....	69
FIGURA11-	Diagrama de Nyquist para um sistema eletroquímico simples.....	71
FIGURA12-	Diagrama de Bode e circuito equivalente de uma interface eletroquímica simples.....	72
FIGURA13-	Variação de massa das ligas de alumínio durante o tempo de imersão	75
FIGURA14-	Micrografia da superfície das ligas de alumínio 2024 mostrando a presença de partículas intermetálicas grosseiras.....	80
FIGURA15-	Espectro de EDS das partículas em forma de bastão na liga Al 2024..	80
FIGURA16-	Espectro de EDS das partículas em forma circular na liga Al 2024.....	81
FIGURA17-	Micrografia da superfície das ligas de alumínio 7050 mostrando a presença de partículas intermetálicas grosseiras.....	81
FIGURA18-	Espectro de EDS das partículas em forma de bastão na liga Al 7050..	81

FIGURA19- Espectro de EDS das partículas em forma circular na liga Al 7050..... 82

FIGURA20- Micrografia da superfície mostrando produtos de corrosão sobre a liga Al 2024 e as regiões claras constituídas por compostos ricos em cobre..... 83

FIGURA21- Espectro de EDS da região branca da superfície mostrada na liga Al 2024..... 83

FIGURA22- Micrografia da superfície mostrando produtos de corrosão sobre a liga Al 7050 e as regiões claras constituídas por zinco..... 84

FIGURA23- Espectro de EDS dos pontos brancos da superfície mostrada na liga Al 7050..... 84

FIGURA24- Micrografia da superfície da liga Al 2024 após imersão em NaCl 5% / NaNO₃ 0,1M mostrando um depósito volumoso de produtos de corrosão..... 85

FIGURA25- Espectro de EDS pontual da região compacta lisa sobre a liga Al 2024..... 86

FIGURA26- Espectro de EDS pontual de outro ponto da região compacta lisa sobre a liga Al 2024..... 86

FIGURA27- Espectro de EDS pontual da região crespada na liga Al 2024..... 86

FIGURA28- Micrografia da superfície da liga Al 7050 após imersão em NaCl 5% / NaNO₃ 0,1M mostrando um depósito volumoso de produtos de corrosão..... 87

FIGURA29- Espectro de EDS total da superfície da liga Al 7050..... 87

FIGURA30- Espectro de EDS pontual sobre a região lisa do produto de corrosão formado da liga Al 7050..... 87

FIGURA31- Micrografia da superfície da Al 2024 após imersão em NaCl 5% / NaNO₂ 0,1M mostrando aspectos cristalinos e trincas no produto de corrosão..... 88

FIGURA32- Espectro de EDS pontual sobre a região lisa na Al 2024..... 88

FIGURA33- Micrografia da superfície da Al 7050 após imersão em NaCl 5% /
NaNO₂ 0,1M mostrando regiões compactas, lisas e porosas..... 89

FIGURA34- Espectro de EDS pontual da região cresspa na liga Al 7050..... 89

FIGURA35- Espectro de EDS pontual da região lisa sobre a liga Al 7050..... 89

FIGURA36- Micrografia ótica da superfície mostrando os produtos de corrosão
de Al e Cu sobre a liga Al 2024..... 90

FIGURA37- Micrografia ótica da superfície das ligas de Al 2024 após imersão em
NaCl 5% na presença de NaNO₃ 0,1M mostrando um aspecto bem
poroso da superfície..... 91

FIGURA38- Micrografia ótica da superfície das ligas de Al 7050 após imersão em
NaCl 5% na presença de NaNO₃ 0,1M mostrando uma grande
quantidade de produtos de corrosão com coloração branca aderidos
em sua superfície..... 92

FIGURA39- Micrografia ótica da superfície das ligas de Al 2024 após imersão em
NaCl 5% na presença de NaNO₂ 0,1M mostrando que a liga sofre
corrosão por esfoliação..... 92

FIGURA40- Micrografia ótica da superfície das ligas de Al 7050 após imersão em
NaCl 5% na presença de NaNO₂ 0,1M, embora totalmente coberta
por produtos de corrosão, apresenta maior resistência à esfoliação..... 93

FIGURA41- Difratoograma de raios-X sobre a liga Al 2024 como recebida..... 94

FIGURA42- Difratoograma de raios-X sobre a liga Al 7050 como recebida..... 95

FIGURA43- Difratoograma de raios X da liga Al 2024 em presença de NO₃⁻ 0,1M
na solução de cloreto..... 95

FIGURA44- Difratoograma de raios X da liga Al 2024 em presença de NO₂⁻ 0,1M
na solução de cloreto..... 96

FIGURA45- Difrátograma de raios X da liga Al 7050 em presença de NO_3^- 0,1M na solução de cloreto.....	97
FIGURA46- Difrátograma de raios X da liga Al 7050 em presença de NO_2^- 0,1M na solução de cloreto.....	97
FIGURA47- Espectros de IR do produto de corrosão obtido da imersão da liga Al 2024 em solução de NaCl 5% com diferentes ânions.....	99
FIGURA48- Espectros de IR do produto de corrosão obtido da imersão da liga Al 7050 em solução de NaCl 5% com diferentes ânions.....	99
FIGURA49- Curvas de E_{CA} vs tempo para a liga Al 2024 em solução aerada de NaCl.....	101
FIGURA50- Curvas de E_{CA} vs tempo para a liga Al 2024 em solução aerada de NaCl 5% + NaNO_2 0,1M.....	101
FIGURA51- Curvas de E_{CA} vs tempo para a liga Al 2024 em solução aerada de NaCl 5% + NaNO_3 0,1M.....	101
FIGURA52- Curvas de E_{CA} para a liga Al 7050 em solução aerada de NaCl 5%.....	102
FIGURA53- Curvas de E_{CA} para a liga Al 7050 em solução aerada de NaCl 5% + NaNO_2 0,1M.....	102
FIGURA54- Curvas de E_{CA} para a liga Al 7050 em solução aerada de NaCl 5% + NaNO_3 0,1M.....	102
FIGURA55- Valores de E_{CA} para Al 2024 após 6h de imersão em meio aerado em função do pH da solução de NaCl 5%.....	103
FIGURA56- Valores de E_{CA} para Al 7050 após 6h de imersão em meio aerado em função do pH da solução de NaCl 5%.....	103
FIGURA57- Curvas de polarização da liga Al 2024 em soluções aeradas de NaCl 5%, NaCl 5% + NaNO_3 0,10M ou NaCl 5% + NaNO_2 0,10M, pH 7,0.....	106

FIGURA58- Curvas de polarização da liga Al 7050 em soluções aeradas de NaCl 5%, NaCl 5% + NaNO ₃ 0,10M ou NaCl 5% + NaNO ₂ 0,10M, pH 7,0.....	107
FIGURA59- Curva de polarização para a liga Al 2024, em meio aerado de NaCl 5%.....	108
FIGURA60- Curva de polarização para a liga Al 2024 em meio aerado de NaCl 5% + NaNO ₂ 0,1M, para diferentes valores de pH.....	108
FIGURA61- Curvas de polarização potenciodinâmicas para a liga Al 2024, em meio aerado de NaCl 5% + NaNO ₂ 0,01M, para diferentes valores de pH.....	109
FIGURA62- Curvas de polarização potenciodinâmicas para a liga Al 7050, em meio aerado de NaCl 5% + NaNO ₂ 0,01M, para diferentes valores de pH.....	109
FIGURA63- Curvas de polarização potenciodinâmicas para a liga Al 2024, em meio desaerado de NaCl 5% + NaNO ₂ 0,01M, para diferentes valores de pH.....	110
FIGURA64- Curvas de polarização potenciodinâmicas para a liga Al 7050, em meio desaerado de NaCl 5% + NaNO ₂ 0,01M, para diferentes valores de pH.....	111
FIGURA65- Curvas de polarização potenciodinâmicas para a liga Al 2024, em meio desaerado de NaCl 5% + NaNO ₂ 0,1M, para diferentes valores de pH.....	111
FIGURA66- Curvas de polarização potenciodinâmicas para a liga Al 7050, em meio desaerado de NaCl 5% + NaNO ₂ 0,1M, para diferentes valores de pH.....	112
FIGURA67- Efeito do NO ₂ ⁻ e NO ₃ ⁻ no comportamento eletroquímico da liga Al 2024, em meio desaerado de NaCl 5% pH 6.....	113

FIGURA68- Efeito do NO_2^- e NO_3^- no comportamento eletroquímico da liga Al 7050, em meio desaerado de NaCl 5% pH 6..... 114

FIGURA69- Voltamograma cíclico com $v = 0,2 \text{ Vmin}^{-1}$ da liga Al 2024 em meio aerado de NaCl 5% m/m..... 117

FIGURA70- Voltamograma cíclico com $v = 2 \text{ Vmin}^{-1}$ da liga Al 2024 em meio aerado de NaCl 5% m/m..... 118

FIGURA71- Voltamograma cíclico da Al 7050 com $v = 0,2 \text{ Vmin}^{-1}$ em solução de NaCl 5% em sistema aerado..... 119

FIGURA72- Voltamograma cíclico da liga de Al 2024 em meio aerado de NaCl 5% na presença de NO_2^- 0,1M com $v = 2 \text{ Vmin}^{-1}$ 120

FIGURA73- Voltamograma cíclico da Al 7050 em diferentes soluções desaeradas a $v = 0,2 \text{ Vmin}^{-1}$ 120

FIGURA74- Diagrama de Nyquist para a liga 2024 em soluções aeradas de NaCl 5%, NaCl 5% + NaNO_3 0,1M ou NaCl 5% + NaNO_2 0,1M, pH 7,0.... 121

FIGURA75- Diagrama de Nyquist para a liga 7050 em soluções aeradas de NaCl 5%, NaCl 5% + NaNO_3 0,1M ou NaCl 5% + NaNO_2 0,1M, pH 7,0.... 122

FIGURA76- Diagrama de Bode (fase) da liga 2024-T3 em solução aerada de NaCl 5%, com nitrato ou com nitrito 0,1 M, pH 7,0..... 123

FIGURA77- Diagrama de Bode (módulo) da liga 2024-T3 em solução aerada de NaCl 5%, com nitrato ou com nitrito 0,1 M, pH 7,0..... 123

FIGURA78- Diagrama de Bode (fase) da liga 7050-T7 em solução aerada de NaCl 5%, com nitrato ou com nitrito 0,1 M, pH 7,0..... 124

FIGURA79- Diagrama de Nyquist para a liga 2024 em soluções desaeradas de NaCl 5%, com NaNO_2 0,1M ou NaNO_3 0,1M, pH 7,0..... 125

FIGURA80- Diagrama de Nyquist para a liga 7050 em soluções desaeradas de NaCl 5%, com NaNO_2 0,1M ou NaNO_3 0,1M, pH 7,0, pH 7,0..... 125

FIGURA81- Diagrama de Bode (módulo) da liga 2024-T3 em solução desaerada de NaCl 5%, com nitrato ou com nitrito 0,1, pH 7,0.....	126
FIGURA82- Diagramas de Bode (fase) da liga 7050-T7 em solução desaerada de NaCl 5%, com nitrato ou com nitrito 0,1 M, pH 7,0.....	127
FIGURA83- Diagrama de Bode (módulo) da liga 7050-T7 em solução desaerada de NaCl 5%, com nitrato ou com nitrito 0,1 M, pH 7,0.....	127

LISTA DE TABELAS

TABELA 1-	Frequência de mecanismos de falhas.....	24
TABELA 2-	Composição química da Al 2024 e Al 7050 conforme as normas SAE-AMS.....	55
TABELA 3-	Análise química dos principais elementos das ligas expressa em porcentagens de massa.....	73
TABELA 4-	Determinação quantitativa de magnésio em solução de NaCl 5%..	76
TABELA 5-	Variação de massa durante um período de seis meses de imersão.	77
TABELA 6-	Dureza Rockwell A nas ligas de alumínio antes e após vários meses de imersão em NaCl 5% m/m.....	78
TABELA 7-	Resultados obtidos do ensaio de decapagem.....	79
TABELA 8-	Comportamento eletroquímico da liga 2024-T3 em solução de NaCl 5% na ausência e presença de NO_3^- ou NO_2^- e diferentes condições de aeramento, no intervalo de pH 4 – 12.....	104
TABELA 9-	Comportamento eletroquímico da liga 7050-T7 em solução de NaCl 5% na ausência e presença de NO_3^- ou NO_2^- e diferentes condições de aeramento, no intervalo de pH 4 – 12.....	105
TABELA10-	Comportamento potenciodinâmico da liga Al 7050 em diferentes soluções.....	116

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

MO -	Microscopia óptica
MEV-	Microscopia eletrônica de varredura
EDS -	Espectroscopia por dispersão de energia de raios-X
XPS -	Espectroscopia fotoeletrônica de raio-X
A_{geom} -	Área geométrica
AES -	Espectroscopia eletrônica Auger
TPC -	Temperatura de pite crítico
CST -	Corrosão sob tensão
ENH -	Eletrodo normal de hidrogênio
CP -	Curva de polarização potenciodinâmica
VC -	Voltametria cíclica
EIS -	Espectroscopia de impedância eletroquímica
m/m -	Concentração percentual em massa
PTFE -	Politetrafluoretileno
E_p -	Potencial de pite
E_{Rep} -	Potencial de repassivação
E_{CA} -	Potencial de circuito aberto com o tempo
E_{CORR} -	Potencial de corrosão
R_p -	Resistência de polarização
E_{rup} -	Potencial de ruptura
T3 -	Solubilização, encruamento e envelhecimento natural
T7 -	Solubilização, estabilização e super envelhecimento
j_{pass} -	Densidade de corrente de passivação
j_{COOR} -	Densidade de corrente de corrosão
β_a -	Coefficiente de Tafel anódico
β_c -	Coefficiente de Tafel catódico
j_l -	Densidade de corrente limite

1.1 JUSTIFICATIVA DO TRABALHO

O alumínio é usado nas linhas de transmissão, é amplamente empregado em utensílios de cozinha, na construção civil em geral, em confecções de embalagens, siderurgia, na indústria cerâmica, em folhas de alumínio de uso alimentar e de outros produtos. Suas ligas são vitais na construção de navios, aviões, foguetes e principalmente nas indústrias aeronáuticas e aeroespaciais, verificando-se a necessidade de controlar a corrosão desses materiais por causa da incidência cada vez mais constante de fenômenos que envolvem a deterioração das ligas e o risco de comprometimento da estabilidade estrutural.

Devido à sua importância tecnológica, existe especial interesse por parte da Empresa Brasileira de Aeronáutica S/A - EMBRAER, nos processos de corrosão e inibição das ligas de alumínio da série 2XXX e 7XXX, principalmente a 2024 que é muito utilizada no casco e parte inferior da asa, e também a 7050 que é usada na parte superior da asa e assoalho dos aviões. As falhas existentes nos componentes estruturais dos aviões geralmente trás consequências catastróficas com alto índice de acidentes e perdas materiais e humanas. Comumente, as falhas estão associadas com concentrações de tensões, que ocorrem por diversas razões incluindo: erro de “design” como furos ou frestas, a microestrutura do material que pode conter vazios e/ ou inclusões e o ataque corrosivo do material por pite também pode gerar uma concentração de tensão localizada. A Tabela 1 mostra as causas mais freqüentes de falhas obtidas dos registros e dados de casos históricos (FINDLAY, HARRISON, 2002).

Os ânions nitratos e nitritos estão presentes em atmosferas marinhas e industriais sujeitos à intensa poluição e são freqüentemente encontrados em produtos de corrosão nas regiões ocluídas das juntas dos aviões (LEWIS; YUAN; KELLY, 1999) e também são

utilizados como ativadores nos banhos de cromatização e fosfatização. Com poucos trabalhos encontrados na literatura relacionados ao efeito do NO_2^- sobre as ligas de alumínio e diante da controvérsia existente em vários artigos sobre o comportamento do NO_3^- , o desenvolvimento deste trabalho justifica-se pela necessidade da indústria nacional dispor de conhecimentos sobre materiais de tamanha importância.

Tabela 1- Frequência de mecanismos de falhas.

	Percentagem de falhas nos componentes de aviões
Corrosão	16
Fadiga	55
Fratura por fragilização	-
Sobrecarga	14
Corrosão por alta temperatura	2
Corrosão sob tensão	7
Fluência	-
Desgaste	6

Este projeto de mestrado permite avaliar, através de diferentes técnicas, a resistência à corrosão de componentes essenciais que formam parte da fuselagem e do sistema de sustentação dos aviões e contribui a um melhor entendimento do efeito inibidor dos banhos anticorrosivos inorgânicos, aos quais estes componentes são submetidos e posteriormente pintados.

1.2 OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivos específicos:

- Estudar o comportamento eletroquímico das ligas Al 2024 e Al 7050 em solução de NaCl 5%, com e sem a adição dos ânions NO_3^- ou NO_2^- ;
- Analisar a influência desses ânions nos processos de oxidação e redução e no mecanismo de corrosão das ligas nesse meio;
- Verificar qual é a influência desses ânions no caráter protetor da camada passiva existente sobre o metal, nos mecanismos que controlam os processos de eletrodo e na resistência do filme formado.

1.3 GENERALIDADES SOBRE O PROCESSO DE CORROSÃO

A corrosão é um processo de deterioração dos materiais, no qual ocorre a transformação de um metal em íon metálico pela sua interação química ou eletroquímica com o meio em que se encontra, aliada ou não a esforços mecânicos (GENTIL, 1996, p.1). Através do processo corrosivo, o material passa da forma metálica, energeticamente metaestável, à forma combinada (forma iônica), energeticamente mais estável. Essa deterioração representa alterações prejudiciais indesejáveis sofridas pelos materiais, tais como desgaste, diminuição de espessura, fragilização, perda de propriedades ou modificações estruturais, deixando o material inadequado para o uso.

Em alguns casos, pode-se admitir a corrosão como o inverso do processo metalúrgico, cujo objetivo principal é a extração do metal a partir de seus minérios ou de outros compostos, ao passo que a corrosão tende a oxidar o metal. As reações de corrosão são espontâneas. Enquanto na metalurgia adiciona-se energia ao processo para a obtenção do metal, na corrosão ocorre a volta espontânea do material metálico à forma combinada, com subsequente liberação de energia.



Os problemas de corrosão são freqüentes e ocorrem nas mais variadas atividades, tendo sérias conseqüências de perdas econômicas, interrupções de processos produtivos, contaminações de produtos, além das questões de segurança e preservação de vidas humanas. A corrosão pode ser classificada quanto ao tipo e ao meio (GENTIL, 1996; SHEIR; JARMAN; BUSTEIN, 1994, p.3-21):

Quanto ao tipo:

- *Uniforme:* toda a superfície do metal é corroída de maneira uniforme e progressiva, diminuindo a espessura do mesmo.
- *Localizada ou não-uniforme:* a corrosão ocorre preferencialmente em algumas regiões e pode ser sub-classificada como: por pites, intergranular, etc.

Quanto ao meio:

Os processos corrosivos podem ser classificados, de uma forma geral, em dois grandes grupos, corrosão química e corrosão eletroquímica, que abrangem todos os casos de deterioração por corrosão existentes na natureza. A primeira se dá por uma reação gás metal com formação de uma película de óxido e é um processo lento, não provoca deterioração substancial das superfícies metálicas, exceto quando se tratar de gases extremamente agressivos. A corrosão eletroquímica é o mecanismo mais importante, pois está presente em mais de 95% das falhas por corrosão em materiais metálicos.

O mecanismo da corrosão é caracterizado pela existência de processos anódicos e catódicos que ocorre na superfície do metal, ou seja, na interface metal/ solução como na interface óxido/ solução. Esse mecanismo é então caracterizado pela formação de uma pilha ou célula de corrosão e para tal é preciso que se verifiquem três requisitos básicos:

Processo anódico: é caracterizado pela oxidação (corrosão) do metal com formação de seus íons nos locais da superfície do metal com característica de potencial mais ativo ou anódico (menos nobre), com valor mais negativo. Esse processo ocorre nas chamadas regiões anódicas da superfície. Genericamente é expresso pela reação (1):



Processo catódico: redução de uma espécie oxidante presente no meio, nos locais da superfície do metal, com característica de potencial menos ativo ou catódico (mais nobre), com valor mais positivo. Esse processo ocorre nas chamadas regiões catódicas da superfície. O processo catódico é caracterizado pelo consumo dos elétrons que são produzidos na oxidação através de uma ou mais das reações de redução abaixo relacionadas, equações (2), (3), (4) e (5):

Meio ácido



e / ou



Meio neutro e básico



e / ou



Deslocamento de elétrons e íons: transferência de elétrons das regiões anódicas para as regiões catódicas pelo circuito metálico (condução pelo próprio metal) e uma difusão de ânions e cátions na solução, em sentidos opostos.

As regiões anódicas e catódicas que aparecem na superfície de um único metal são consequência, principalmente, da falta de homogeneidade na microestrutura dos metais. As causas mais frequentes são: deformação superficial, gradientes de temperatura, regiões mais ativas como contornos de grão e inclusões. Nas ligas metálicas a heterogeneidade pode ser também devido a composições variáveis, segregações, gradientes de concentração e regiões ou precipitados ricos no elemento mais nobre.



1.4 CONCEITOS BÁSICOS SOBRE A INIBIÇÃO

O conhecimento das possíveis reações anódicas e catódicas ocorridas em um determinado material é muito importante, pois se essas reações puderem ser inibidas, o processo corrosivo estará sendo retardado ou bloqueado. O controle de corrosão pode ser efetuado tornando-se o meio menos agressivo. Isto pode ser conseguido alterando-se a concentração da solução, pH, temperatura, oxigênio dissolvido ou oxidante, ou por inibição.

Na inibição da corrosão, pequenas quantidades de certos compostos químicos ou misturas são adicionados ao meio, em concentrações adequadas, com a finalidade de reduzir ou eliminar a corrosão do metal. Para que o inibidor seja eficiente é necessário considerar, fundamentalmente, as causas da corrosão do sistema, a fim de identificar os problemas que podem ser solucionados com o emprego do mesmo. Deve-se levar em conta o custo da sua utilização, para saber se excede ou não o das perdas originadas pelo processo corrosivo. É preciso também analisar as propriedades e os mecanismos de ação dos inibidores a serem utilizados, para verificar sua compatibilidade com o processo em operação e com os materiais metálicos selecionados para o uso. Deve ser observada ainda a condição adequada de adição e controle, para evitar inconvenientes como reações entre os inibidores e possíveis contaminantes do meio corrosivo e efeito tóxico.

O processo de inibição é o resultado da atuação de um ou mais dos três mecanismos gerais:

- o inibidor adsorve quimicamente sobre a superfície metálica (quimisorção), formando uma película protetora, consistindo apenas do inibidor ou de uma combinação do inibidor e íons metálicos da superfície.
- o inibidor provoca a formação de um filme de óxido protetor do metal base.
- o inibidor reage com o componente potencialmente corrosivo, presente no meio aquoso.

Os inibidores podem ser classificados de diferentes formas, entre as quais aquelas baseadas na composição e no comportamento. Quanto à composição, inibidores orgânicos e inorgânicos. Quanto ao comportamento, inibidores anódicos, catódicos e de adsorção.



Inibidores catódicos são substâncias que fornecem íons metálicos, normalmente Zn^{++} , Mg^{++} , Ni^{++} , que reagem com a alcalinidade catódica, produzindo compostos insolúveis que inibem o processo catódico, pois impedem a difusão do oxigênio e a condução de elétrons. Essa inibição provoca acentuada polarização catódica.

Inibidores de adsorção têm a capacidade de formar películas protetoras sobre as áreas anódicas e catódicas, interferindo com a ação eletroquímica. Nesse grupo estão incluídas as substâncias orgânicas.

Inibidores anódicos atuam reprimindo reações anódicas, ou seja, retardam ou impedem a reação do anodo. Funcionam, geralmente, reagindo com o produto de corrosão inicialmente formado, produzindo um filme com característica aderente e extremamente insolúvel na superfície do metal, ocorrendo a polarização anódica.

Entre os mais empregados inibidores anódicos de corrosão estão os cromatos, devido a eficiente proteção, aliada de aplicabilidade para diferentes metais. Os cromatos solúveis são, sob várias condições, os mais efetivos inibidores de corrosão para o ferro, aço, zinco, alumínio, cobre, latão, chumbo e diversas ligas. O principal e talvez único argumento apresentado para a substituição do cromato é seu caráter tóxico e poluente. Os compostos de cromo (VI) podem em certas circunstâncias, devido a sua ação oxidante, exercer ação tóxica sobre os seres humanos. Em instalações industriais, as lesões ocasionadas são confinadas às áreas expostas, afetando principalmente a pele das mãos, antebraços e as vias respiratórias.

Os nitritos são inibidores anódicos e induzem o material metálico a formar sua própria camada passivante. A presença do íon agressivo, tal como o cloreto, que é capaz de penetrar a película, leva à necessidade do uso de concentrações mais altas de nitrito. A vantagem principal do uso deste ânion é a sua habilidade para passivar aço inoxidável e outros metais não-ferrosos, como o alumínio e estanho.

Estes inibidores (CrO_4^{2-} e NO_2^-) não devem atuar como ‘despolarizantes catódicos’, portanto, não devem reduzir-se nas regiões catódicas nem aumentar a relação de área catódica/área anódica por parcial passivação das regiões anódicas.

Ao se empregar um inibidor anódico deve-se ter o cuidado em usar uma quantidade adequada para a proteção do metal, pois para cada inibidor há uma concentração crítica na solução acima da qual há inibição. Se, a concentração do inibidor apresentar valor mais baixo do que a concentração crítica, o produto insolúvel e protetor não se formam em toda a extensão da superfície a proteger, tendo-se então corrosão localizada por pite nas áreas não protegidas e esse inconveniente intensifica-se em presença de ativadores, como por exemplo, íons cloretos ou temperatura. Os picos mostrados na Figura 1 correspondem às concentrações críticas e o valor varia com a temperatura, verificando então que a eficiência da ação inibidora é, portanto afetada também pela temperatura do fluido, onde temperaturas elevadas requerem concentrações maiores de inibidores em todas as partes do sistema, a fim de evitar a corrosão (RAMANATHAN, 1988, p. 223).

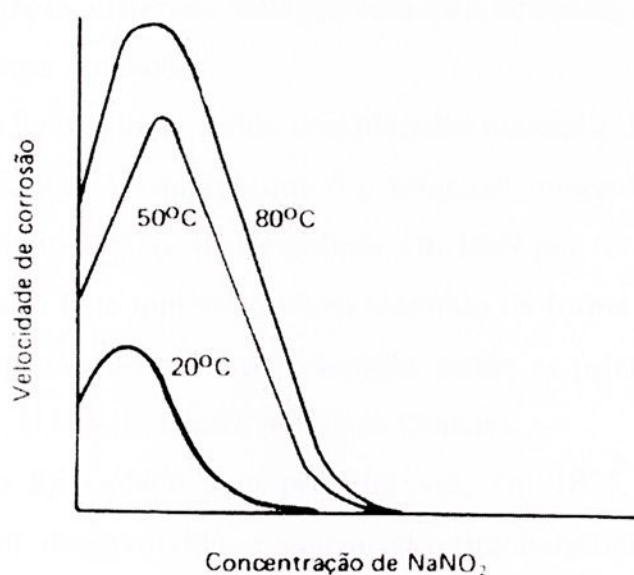


Figura 1-Influência da temperatura sobre o efeito do NaNO_2 na corrosão do aço em soluções aquosas (RAMANATHAN, 1988, p. 223).

Pesquisas desenvolvidas atualmente sobre o controle da corrosão estão direcionadas ao pré-tratamento superficial, anodização e inibição por compostos mais baratos e menos tóxicos para o meio ambiente. No entanto, muitos resultados dessas pesquisas ficam

reservados nas indústrias ou estão patenteados (TWITE; BIERWAGEN, 1998, p. 91-100; THOMPSON et al., 1999, p. 228-238).

1.5 ASPECTOS GERAIS SOBRE O ALUMÍNIO

Desde os primórdios da história, quando os metais extraídos da natureza começaram ser utilizados pelo homem, a corrosão tem sido uma das mais importantes causas que conduzem à destruição destes materiais. Com o avanço dos desenvolvimentos industriais, diferentes tipos de materiais foram desenvolvidos para atender inúmeras finalidades e sua resistência à corrosão tem sido uma preocupação constante, porém, insuficiente para tornar esses metais imunes à sua ação destruidora. Cada método existente e cada técnica aplicada visando proteger os materiais metálicos contra a corrosão, têm suas vantagens e desvantagens, além de suas limitações.

O alumínio e suas ligas sempre foram considerados materiais de grande importância para a indústria aeronáutica. A bauxita, que é o principal minério de onde se extrai a alumina (óxido de alumínio- Al_2O_3), foi descoberta em 1809 por Sir. Humphrey Davy na região de Baux na França. Este minério contém alumínio na forma de fluoretos, óxidos, silicatos, sulfatos e é encontrado em todo o mundo, sendo as principais ocorrências na França, Canadá, U.S.A., U.R.S.S., Brasil, México e Guianas.

O metal alumínio foi isolado pela primeira vez, em 1825, por Hans Christian Oersted e em 1886 foi desenvolvido e patentado simultaneamente pelo americano Charles Martin Hall e pelo francês Paul Touissant Heroult o processo Bayer de obtenção da alumina, e através da produção do metal pela eletrólise dos sais fundidos é que se conseguiu a obtenção do alumínio pelo processo eletroquímico de redução do metal, de maneira economicamente mais viável (ROSENCHVIST, 1983, p. 506).

A extração do alumínio efetua-se em três etapas: mineração, refinação e redução. O minério é inicialmente lavado, seco e em seguida levado para a refinação onde se separa o alumínio. Existem diferentes formas para se obter a alumina, sendo que o mais utilizado é



o processo Bayer. Por esse processo, a bauxita é tratada em soda cáustica, filtrada para separar todo material sólido, concentrada, seca e calcinada para eliminar a água. A alumina (pó branco) é misturada com criolita (Na_3AlF_6 - hexafluoroaluminato de sódio) fundida a 980°C e essa solução é transferida para células eletrolíticas onde o Al_2O_3 é reduzido a alumínio. A tensão do banho e a densidade de corrente é de ~ 5 volts e 1 ampère/ cm^2 da secção do banho, respectivamente. São necessários 2kg de alumina para a produção de 1kg de alumínio. O grau de pureza do alumínio varia de 99,30% a 99,70%. Fe e Si são as impurezas constantes que aparecem no alumínio, as quais se apresentam na forma de Fe_2O_3 e SiO_2 . Em um segundo estágio de refinação eletrolítica pode-se levar o alumínio a 99,99% de pureza. O alumínio é um metal de coloração prateado, apresenta massa molar de $26,98 \text{ g mol}^{-1}$, ponto de fusão 660°C , ponto de ebulição de 2.350°C e densidade de $2,7\text{g.cm}^{-3}$.

Inicialmente, o alumínio era utilizado apenas na sua forma pura. Em 1906, Alfred Wilm deu início à grande utilização do alumínio na indústria aeronáutica, através da descoberta do método de endurecimento de uma liga de Al-Cu submetendo-a ao tratamento de solubilização seguido de precipitação natural. Essa liga (Cu 4%, Mg 0,5%, Mn 0,5%) ficou conhecida como Duralumínio. Após melhoramentos da liga surge o Super Duralumínio (2024-T3) que é um material mais resistente, porém, o acréscimo na resistência mecânica geralmente tem como consequência o decréscimo na resistência à corrosão, levando à necessidade de produção de novas ligas. Mais tarde foram desenvolvidas as ligas de Al-Zn-Mg-Cu, permitindo a obtenção de propriedades mecânicas mais uniformes. Inúmeros experimentos com diferentes níveis de elementos de liga foram, são e serão realizados para melhorar o desempenho e reduzir o peso dos materiais aeronáuticos.

1.6 CONSIDERAÇÕES SOBRE AS LIGAS DE ALUMÍNIO

A importância da escolha dos materiais para um determinado equipamento ou estrutura é uma tarefa difícil devido à grande variedade de materiais disponíveis, mas, é



uma etapa fundamental. Existem muitos metais puros e uma grande quantidade de ligas, apresentando diferentes propriedades e, conseqüentemente, diferentes custos. A escolha ideal é aquela cujo material apresenta propriedades adequadas, que tenha o menor custo possível, e ainda, um maior tempo de vida útil. A durabilidade dos materiais, especificamente aquela relacionada com a resistência à corrosão, depende tanto da natureza do meio em que os mesmos ficarão expostos, como também das condições de exposição, sendo por isso de difícil previsão.

A baixa densidade e a alta resistência à corrosão são as duas principais propriedades que tornam o alumínio muito utilizado. O alumínio apresenta uma estrutura cúbica de face centrada chamada α , é um metal muito reativo, leve, um bom condutor de eletricidade, tem aparência agradável, é facilmente trabalhado, tem alta condutividade térmica e excelente resistência à corrosão. Essa resistência resulta da formação espontânea de uma camada de óxido que, embora extremamente fina, atua como uma proteção para a superfície do metal. O filme apresenta uma espessura de 5 a 10 nm, é transparente, aderente, impermeável ao oxigênio e de natureza quimicamente estável. O alumínio é um metal muito consumido, no entanto, raramente é usado puro devido à diminuição da resistência mecânica a altas temperaturas. Para se obter um material de grande utilização nas estruturas resistentes, é necessário adicionar elementos de liga como o cobre e o zinco, associada à aplicação de tratamento térmico. Os projetos e a importância da produção de novas ligas de alumínio de alta resistência se deve, inicialmente, à necessidade de materiais mais leves, obter a máxima resistência mecânica, maior durabilidade em severas condições e baixos custos, para as diversas aplicações na engenharia e principalmente na indústria aeronáutica.

As pesquisas envolvendo materiais aeronáuticos são de interesse nacional e constituem uma área de constante inovação tecnológica. Tem-se como prioridade para o desenvolvimento, o aprimoramento dos materiais já existentes e a procura de novos materiais. Em particular as ligas de alumínio-cobre-magnésio e alumínio-zinco-magnésio, com mais de meio século de existência, sofreram inúmeras modificações de composição e transformações de estrutura até serem obtidas as ligas 2024 e 7050. No presente trabalho



utilizamos as ligas 2024-T351 (liga de alumínio rica em cobre, solubilizada, encruada e envelhecida naturalmente com alívio de tensões por estiramento) e 7050-T7451 (liga rica em zinco, solubilizada, superenvelhecida e com alívio de tensões por estiramento). Essas ligas são mais duras e resistentes à tração que o alumínio puro nas mesmas condições, porém apresentam menor resistência à corrosão localizada quando são expostas a atmosferas marítimas ou poluída (CABOT et al., 1995, p.781; BERRADA; ELBOUJDAINI; GHALI, 1992, p. 1065-1071) e isso é motivo de muita preocupação, porque mais de 50% do peso total de um avião é devido a essas ligas (PANOSSIAN, 1993). Os elementos de liga presentes podem formar eutéticos binários com o alumínio ou outros intermetálicos de acordo com o tratamento térmico ao qual a liga é submetida.

A análise dos diagramas de fase binária alumínio-elemento de liga permite estudar a solubilidade do elemento na matriz a diferentes temperaturas. A forma desses diagramas sofre alterações com a presença de outros elementos e os valores de solubilidade indicados devem ser considerados aproximados para essas ligas. A solubilidade do elemento adicionado aumenta com a temperatura e esse fato permite aplicar o tratamento térmico de solubilização: aquecimento para solubilizar seguido de resfriamento brusco até a temperatura ambiente para manter o elemento adicionado em solução sólida supersaturada; o envelhecimento natural ou artificial que ocorre a seguir provoca endurecimento da liga. Outros elementos adicionados podem provocar um efeito de endurecimento por formação de solução sólida com o alumínio, ou por formação de partículas dispersas quando a quantidade de um desses elementos excede o limite de solubilidade a temperatura ambiente. As ligas que não têm sua resistência mecânica elevada por tratamento térmico podem ainda ser endurecidas por um tratamento mecânico de conformação plástica (CABOT et al., 1995).

A literatura apresenta uma extensa referência sobre corrosão localizada do alumínio, mas o principal tema de discussão é o número de etapas e espécies envolvidas nesses mecanismos. É geral a aceitação de que a sua resistência à corrosão é determinada pelas características físico-químicas de uma camada parcialmente cristalina de óxidos e hidróxidos formados espontaneamente ao ar. Esta camada é estável em soluções livres de

íons complexantes numa ampla faixa de pH, no entanto, em meios que contêm cloretos o ataque localizado na forma de pite é o processo corrosivo mais freqüente (PANOSSIAN, 1993). Como as ligas em estudo contêm acima de 85% de alumínio, tais características podem ser extrapoladas, porém nestes casos sua resistência à corrosão também dependerá da composição química da camada e da quantidade e distribuição de fases que conduzem ao aumento do número de sítios ativos. Assim, a velocidade de corrosão será o resultado da quantidade de sítios ativos e da susceptibilidade de cada um deles pelos ânions presentes, da concentração relativa entre os diferentes ânions, concentração de oxigênio e pH do meio, além de outros fatores que de uma forma indireta intervêm no mecanismo de iniciação e propagação da corrosão (FOLEY, 1986, p. 277-288).

1.7 COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DAS LIGAS DE Al

A corrosão localizada é considerada como sendo a remoção seletiva do metal pelo ataque em pequenas áreas sobre a superfície metálica. Esse tipo de corrosão geralmente ocorre sob condições nas quais a maior parte da superfície permanece intacta ou é ligeiramente atacada. Uma forma extrema da corrosão localizada é o “pite”, onde a corrosão se processa em pontos ou em pequenas áreas localizadas na superfície metálica produzindo cavidades. A corrosão por pite é a dissolução acelerada localizada do metal que ocorre como um resultado da quebra do filme passivo protetor. A corrosão intergranular é outra forma de corrosão localizada, onde um pequeno volume de metal é removido preferencialmente ao longo de caminhos que seguem os contornos de grãos produzindo trincas, Figura 2.



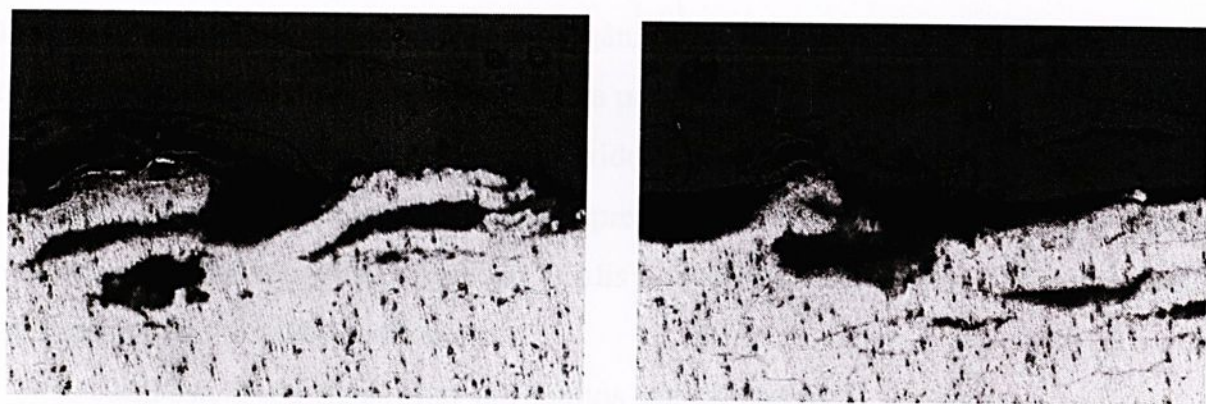


Figura 2- MO do perfil transversal da superfície da liga 2024 mostrando que a esfoliação começa no pite e se propaga intergranularmente (aumento 500X).

Um extensivo trabalho de revisão sobre a corrosão localizada de ligas de alumínio, foi publicada por Foley (1986). O pesquisador considerou quatro etapas envolvidas na corrosão localizada: a) adsorção do ânion reativo no alumínio coberto de óxido; b) reação química do ânion adsorvido com o íon alumínio na superfície do óxido de alumínio ou o precipitado de hidróxido de alumínio; c) afinamento do óxido por dissolução (esta etapa também inclui o processo que tem sido descrito como penetração do filme de óxido pelo ânion agressivo) e d) ataque direto do metal exposto pelo ânion, possivelmente assistido por um potencial anódico. A literatura revela que há uma aceitação geral do envolvimento de certos processos físicos e químicos na corrosão localizada das ligas de alumínio, mas não há um consenso quanto à importância relativa de cada um desses processos.

Em 1912, foi reconhecido que o alumínio era corroído por soluções salinas e que esta corrosão era aumentada por impurezas. Pesquisas subseqüentes detalharam este comportamento revelando que o íon cloreto era o único que promovia a corrosão do alumínio. Mas, com o passar dos anos, essa unicidade tem sido discutida, foi observado que o alumínio também era corroído por ácidos orgânicos, tal como ácido acético. Numerosas foram as pesquisas sobre a corrosão de ligas de alumínio por compostos orgânicos havendo formação de complexos solúveis, como também ocorre em soluções de íon fluoreto. Era claro que os casos mais sérios de corrosão do alumínio envolviam ânions haletos, mas ocorria corrosão do alumínio até em água pura. Foi observado ainda

que, certos íons inorgânicos e moléculas orgânicas foram efetivos inibidores da corrosão e em 1924 já se podia dizer que o alumínio era passivado em solução de cromato.

O importante papel do filme de óxido em alumínio enfatizou os aspectos do comportamento do alumínio. O alumínio apresenta caráter anfotérico, ou seja, é solúvel em soluções ácidas tão bem quanto em álcalis e, este fato é a base para a formulação dos mecanismos da corrosão localizada.

A composição da liga como em muitos outros metais, é um fator complicante na corrosão do alumínio. Um número de estudos estritamente eletroquímicos tem sido feito reconhecendo o importante papel das variações no potencial de eletrodo durante a reação da corrosão, os quais incluem as curvas de polarização e as medidas de potenciais de pite.

A etapa da adsorção de ânions que promoveria a corrosão por pite na superfície do alumínio coberta de óxido, é um processo de competitividade do íon agressivo, cloreto adsorvido, com os íons hidróxidos ou moléculas de água que, se adsorvido, tenderia a promover a passividade. Existem evidências da adsorção do cloreto como uma etapa preliminar ao pite. Foram desenvolvidos algumas medições com o alumínio e a conclusão deste trabalho é que a adsorção do cloreto ocorre primeiramente nos sítios anódicos que posteriormente originarão os pites.

Tem sido observada com a utilização de ferramentas analíticas mais sofisticadas, a adsorção não somente do íon cloreto, mas também de outros íons inorgânicos em alumínio coberto de óxido quando imerso em eletrólitos aquosos. Em 1978 detectou-se cloreto adsorvido na interface óxido/ solução. A amostra usada era Al 99,99% coberta com um filme de óxido do tipo barreira (72nm) imersa sob condições de circuito aberto por 6 horas em uma solução de cloreto de potássio, portanto, sem a necessidade de se aplicar um potencial para alcançar substancial adsorção. Resultados similares foram obtidos em experimentos com cromatos. A imersão de alumínio em solução de cromato-dicromato de potássio 1M, pH 7,3, resultou numa concentração alta de cromo adsorvido na interface óxido/ solução.

Ainda em 1978, estudos foram feitos para medir a adsorção de Cl^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- , NO_3^- , CrO_4^{2-} e MoO_4^{2-} em Al 99,99% utilizando espectroscopia de fotoelétron raio-X



(XPS). A adsorção mostrou-se dependente do potencial e todos esses ânions foram adsorvidos. A concentração relativa de Cl^- no filme de óxido aumentou de 3 átomos por cento (at %) no potencial de circuito aberto para 12 a 13 at % próximo do potencial crítico de pite. De acordo com outros estudos, foi descoberto que o cloreto localizava-se no exterior 1,5 a 2,0 nm do filme.

Foi estudada também em 1982, a adsorção de íons em um filme de óxido produzido em solução de borato a partir da técnica de XPS. Após imersão do filme por três dias em água destilada, foi observado que a concentração de OH^- na parte externa do filme aumentou por um fator de três. Quando imersos em solução de cromato e fosfato, esses íons (CrO_4^{2-} e PO_4^{3-}) foram adsorvidos na superfície do óxido para formar uma mono ou bi-camada. Esta reação da camada, ou seja, a espécie formando composto (cromato), retardou a reação de hidratação. Destes estudos se conclui que não somente o ânion agressivo (cloreto) adsorve, mas também ânions tais como sulfato e cromato.

O estudo da adsorção dos ânions em alumínio coberto de óxido tem sido demonstrado, e devido à heterogeneidade da superfície do metal, pode-se considerar que essa adsorção não seja uniforme, obtendo maior ocorrência nos locais das imperfeições. Por volta dos anos 70, mostraram que as falhas ou deslocamentos nos filmes de óxidos são os sítios de adsorção dos ânions, funcionam como centros ativos. Além disso, tem sido demonstrado experimentalmente que a adsorção rápida de ânions ocorre em potencial de circuito aberto, não é necessário um potencial aplicado para a adsorção extensiva.

Na etapa da reação química a questão significativa é o tipo de espécie formada pelos ânions adsorvidos na superfície do alumínio coberto de óxido. Existe considerável evidência experimental de que os compostos são formados neste estágio por reação química. Das investigações de XPS realizadas em 1978, foi concluído que no momento em que os ânions são adsorvidos na superfície, eles estão reagindo quimicamente. Assim, foi observado que o cromato adsorve em alumínio coberto de óxido. No filme produzido em solução de Na_2CrO_4 , o cromo adsorvido está presente como CrO_3 e íons de CrO_4^{2-} . Dessa mesma pesquisa, verificou-se que os resultados obtidos pela adsorção de solução

de nitrato confirmam a idéia de que o NO_3^- é reduzido para NH_4^+ . Além disso, é possível observar pelos resultados obtidos com soluções de cloreto-nitrato, que existe uma natureza competitiva de adsorção entre esses ânions e podendo concluir que a presença de nitrato retarda a adsorção de cloreto.

Vários trabalhos realizados sobre pite utilizando soluções de cloreto concluíram a formação de complexos solúveis intermediários. Foi observado que o íon Cl^- promove pite, pois reage diretamente com a superfície do metal, e além disso, que o Cl^- é agressivo como um resultado da solubilidade do composto alumínio-cloreto.

Na etapa do afinamento do óxido, se a superfície do alumínio apresentasse um filme de óxido completamente uniforme, tanto física como quimicamente seria esperado que a diminuição também fosse uniforme em toda a superfície do metal. Se não, seria esperado que o processo de dissolução normal seria um processo de falhas. Análises com microscopia ótica e microscopia eletrônica demonstram claramente que o filme de óxido do alumínio contém falhas e essas podem ser consideradas como falhas mecânicas ou residuais.

As falhas mecânicas abrangem uma série de defeitos, incluindo riscos e falhas produzidas por assimetria cristalográficas. Já as falhas residuais são originadas de fases segregadas como a presença do composto de CuAl na liga. Existe concordância geral de que contêm falhas no filme de óxido da superfície, podendo dizer que há uma ligação direta das falhas para a iniciação do pite, principalmente porque tais sítios seriam locais preferidos para a adsorção e uma vez que a adsorção ocorre, o desenvolvimento de um centro ativo seria a próxima etapa, visto que o centro ativo é o sítio para acelerar o afinamento do filme.

Na etapa do ataque direto do metal exposto, uma vez que o filme é suficientemente afinado, o alto grau de reatividade do alumínio metálico assegura o ataque rápido e propagação do pite. Devido ocorrer afinamento local no filme, o ataque no metal também é concentrado no sentido vertical.

Esta etapa difere em uma maneira básica da reação de iniciação de pite. A reação de iniciação está envolvida com a interação, química ou fisicamente, do filme de óxido com



o meio da solução. O crescimento do pite envolve a interação do metal alumínio diretamente com um meio cuja composição varia à medida que a reação se processa.

A Figura 3 mostra a seção esquemática em seção transversal do pite (SHREIR, 1978). O modelo em Shreir considera que o processo corrosivo é o resultado da interação do eletrólito com uma superfície coberta por um filme de óxidos e hidróxidos, com certa descontinuidade devido a célula oclusa e fase catódica.

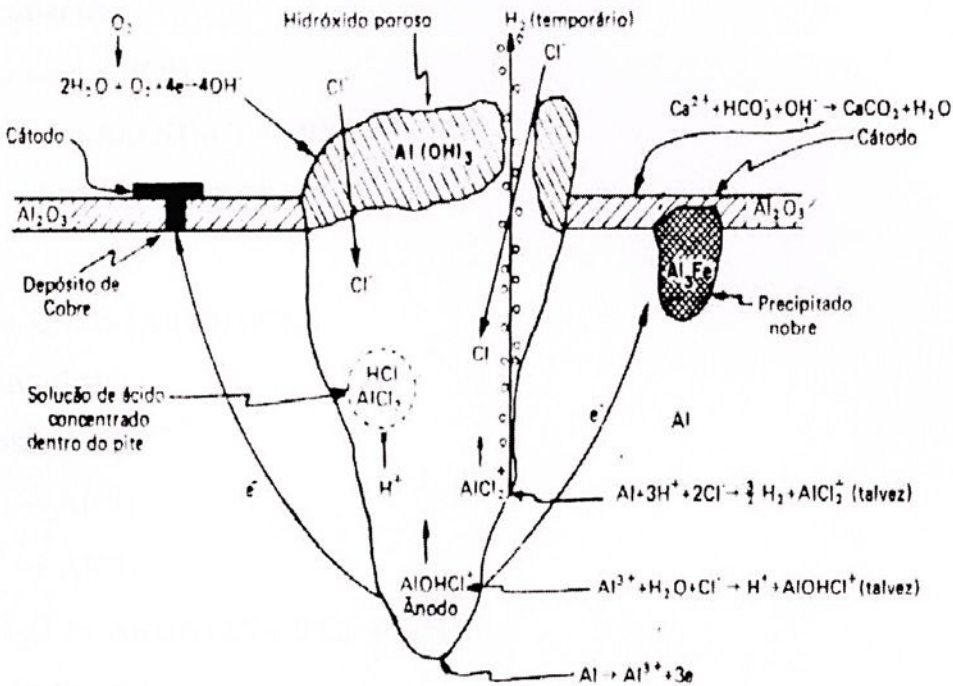


Figura 3- Reações múltiplas ocorrendo no pite do alumínio (SHREIR, 1978).

No seguinte mecanismo, o oxigênio se descarrega preferencialmente sobre partículas ou incrustações que atuam como cátodos. As funções dos cloretos podem ser divididas: *sobre a superfície coberta*, compete com as hidroxilas ou outros ânions pelos sítios ativos onde se adsorve, reage e dissolve o filme até atingir ao substrato, nesse local se adsorve e/ou reage com um cátion dificultando a repassivação; *sobre as células*

occlusas, migra para o interior, forma íons complexos e favorece a dissolução, Figuras de (6) a (19).

nas áreas catódicas:



ou



nas áreas cobertas:

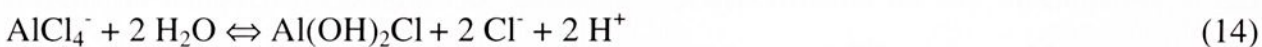


ou



nas áreas anódicas:

sobre o substrato:



dentro da célula oclusa:



O desprendimento de hidrogênio em células oclusas favorece o processo de dissolução por dois motivos: a consumação do próton desloca os equilíbrios de hidrólise e o gás remove os precipitados.

Os pites muito raramente são hemisféricos ou lisos de geometria regular (DALLEK; FOLEY, 1978), observaram microscopicamente os pites formados na AA7075 em soluções de haleto, encontrando pites predominantemente hemisféricos. Em eletrólitos contendo cloreto e nitrato, um estudo microscópico de pites foi relatado mostrando que a geometria real depende do potencial e do ânion.

Nguyen e Foley (1979) observaram a influência do potencial aplicado na morfologia dos pites formados em AA 1199 em solução de cloreto. Com baixo valor de potencial aplicado (620 mV), os pites formados eram hemisféricos, enquanto em alto valor de potencial aplicado (1860 mV), a entrada (boca) do pite foi coberta por um filme poroso com um pequeno orifício central, o qual desprende bolhas de gás durante o processo de pite.

O ataque preferencial ocorre nos sítios, onde existam fases secundárias segregadas, o que normalmente conduz ao ataque intergranular. O comportamento eletroquímico da heterogeneidade da superfície do metal assume maior importância nesta última etapa do processo de pite, que ligado com a química da solução da célula torna-se um fator dominante. Tem sido reconhecido que a heterogeneidade da liga conduz ao ataque acelerado, essa heterogeneidade pode ser aumentada durante a reação da superfície, refletir na natureza do produto de corrosão e possivelmente no seu mecanismo. E tem revelado ainda, pela espectroscopia eletrônica Auger (AES), que o Mg e o Zn são segregados aos contornos de grãos em liga de Al Zn Mg. O Mg livre pode ser incorporado no filme do produto da corrosão na forma de compostos de MgH ou MgH_2 , com o hidrogênio sendo produzido pela reação de alumínio com água. A formação destes compostos previne a formação e descarga de hidrogênio molecular dando ao hidrogênio atômico tempo suficiente para difundir no metal e produzir fragilização.

A composição da solução dentro do pite formado e até mesmo na fresta, difere substancialmente da maior parte do volume da solução. O conhecimento do pH desta solução e da composição química é importante para caracterizar a composição da célula oclusa e formular um mecanismo razoável para o processo de pite. Por isso esforços têm sido feito para analisar a solução do pite ou fresta. A primeira tentativa de analisar a



solução no depósito da rachadura de uma liga de alumínio foi em 1951, onde os pesquisadores desenvolveram uma técnica de congelamento para conter a solução do depósito de uma trinca propagando em solução de cloreto, desta análise verificaram que o pH no depósito da rachadura estava ácido (pH 3,5) e havia a presença de íons alumínio. Isso confirmou o que já tinha sido previsto (depois de iniciar a corrosão, a composição da solução dentro do pite ou da fresta deve ser diferente daquela no corpo da solução). Referindo-se ao pite no alumínio, foi concluído que o H^+ que está acumulado dentro do pite, deve ser equivalente ao OH^- que está acumulado no exterior do pite, e o último é o responsável pelo aumento do pH no corpo da solução, de maneira lenta e contínua.

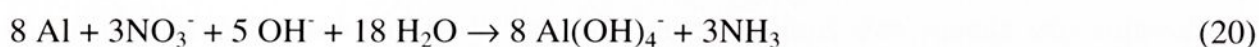
A solução na fresta imediatamente torna-se ácida e alcança um pH de 3,2 a 3,5. Este valor foi explicado pela hidrólise do íon Al^{+++} para dar $Al(OH)^{++}$. Em 1971, utilizaram as laterais da liga de alumínio imersa em soluções ácidas de NaCl, com valores de pH de 0,1 e 2,0 para tentar simular o meio existente dentro da trinca. O pH inicialmente começou aumentar e subseqüentemente alcançou um valor de $\sim 3,5$, o qual levou os autores proporem que esse pH foi determinado pelo produto da solubilidade de hidróxido de alumínio e está diretamente relacionado à quantidade de íons de alumínio livres na solução. Contudo, o hidróxido de alumínio não é espécie estável em um pH de 3,5.

Em 1974 usando micro-eletrodos, um trabalho realizado com AA7075-T651 em solução de 4,4% de KCl em água, o valor do pH era de 5,8 a 6,2. Deste trabalho observou-se que o pH na vizinhança da ponta da rachadura era mais ácido e aumentava a medida que o medidor de pH (sensor) era movido em direção ao "bulk" da solução (maior parte do volume da solução). Quando o pH do interior da solução variou na faixa de 2 a 10, apenas uma leve mudança ocorreu no pH da ponta da rachadura.

Em 1984 com a técnica de congelar-descongelar, as análises das soluções obtidas das rachaduras da corrosão sob tensão em AA 7075 torna-se disponível, usando entre outras, soluções NaCl 1N e $NaNO_3$ 1N. Das medidas de pH das análises das soluções, verificou-se que o pH da maior parte do volume da solução de cloreto de sódio era de 7,0-7,2, a ponta da rachadura apresentou um valor de pH 3,0-3,2 e o pH da região do produto da corrosão 4,2-4,5. Para o nitrato de sódio, com o mesmo valor de pH na maior parte do

volume da solução, apresentou na rachadura 5,9-6,1 e na região do produto da corrosão 6,6-6,9. Estes resultados demonstram que o comportamento em solução de cloreto difere apreciavelmente daquele em solução de nitrato. Dos registros da literatura, tem sido suposto que no anodo (a ponta da rachadura), íons de Al^{+++} iriam para a solução e conseqüentemente, haveria a formação da solução concentrada do sal de alumínio, do respectivo ânion.

Um fator complicante que tem sido observado nas análises das rachaduras ocorridas pela corrosão, e que supostamente também será observada em pites, é a alteração das espécies químicas como mostrada na equação (20). Em solução alcalina, o nitrato é reduzido pelo elemento alumínio no sítio catódico do pite.



Segundo o pesquisador, quando NaNO_3 entrou em contato com alumínio em pó, após 16 horas ocorreu a formação de amônia. Agitando a suspensão vigorosamente, acelerou a formação de NH_3 e em poucos minutos, o calor gerado pela reação causou à toda solução a completa ebulição. Visto que no caso de alumina não houve nenhuma formação de NH_3 , foi concluído que NH_3 era o produto da reação química entre NO_3^- e o alumínio.

A reação catódica que ocorre dentro do pite pode ser a redução ou de oxigênio ou de íons H^+ . Em 1933 foi mostrado que a corrosão de alumínio ocorre com o desprendimento de hidrogênio quando as condições favorecem a formação de AlCl_3 e NaOH em diferentes sítios que não faz interação. Foi postulado em 1980, que a produção de hidrogênio e a formação de bolhas é um processo inerente ao pite; ou seja, o desprendimento de hidrogênio está mais envolvido com a iniciação do pite do que com a sua propagação.

Nas análises e revisões de corrosão localizada, descobriu-se que é mais lógico reconhecer as características das múltiplas etapas do processo do que formular uma teoria geral de corrosão localizada e tentar moldar todas as descobertas experimentais nessa

moldura. O controle das quatro etapas do processo e até mesmo a eliminação de uma delas, pode proporcionar a atenuação ou a eliminação da corrosão localizada.

Uma revisão proporcionando uma visão geral dos fatores críticos que influenciam a corrosão por pite dos metais foi feita por Frankel (1998). Neste artigo foi discutida a fenomenologia da corrosão por pite, incluindo os efeitos da composição da liga, meio, potencial e temperatura. Considerável entendimento do fenômeno do pite tem sido gerado por muitos pesquisadores, mas uma descrição profunda de muitas etapas continua em falha.

Os efeitos sobre o meio e as reações locais ocorrem na presença de espécies de ânions agressivos, onde os íons cloreto são comuns, embora nem sempre seja a causa. A severidade do pite tende variar com a concentração de cloreto no volume da solução. O cloreto é um ânion de um ácido forte e muitos cátions dos metais são solúveis em soluções de cloreto. O cloreto é um ânion relativamente pequeno com uma alta difusividade, interferindo na passivação.

O aumento no potencial associado com a presença de agentes oxidantes no meio contendo cloreto é extremamente prejudicial e aumenta a probabilidade de corrosão localizada do tipo pite. O pite é considerado autocatalítico por natureza, pois uma vez que o pite se inicia, as condições desenvolvidas são tais que o seu crescimento é promovido.

Um número de pesquisadores tem estudado a química local que se forma em pites usando uma série de técnicas para isolar a solução do pite. Uma delas é o método de congelamento rápido do eletrodo em nitrogênio líquido, remoção do excesso da superfície, e subsequente descongelamento. Essa técnica era usada para estudar o pH em pites de Al e a concentração de cloreto em pites de aço inoxidável. É ainda possível extrair a solução de um pite artificial no eletrodo, também chamado de pite unidimensional. Esta técnica permite analisar um considerável volume de eletrólito de pite, sendo possível também extrair uma quantidade razoável de eletrólito de frestas e trincas, as quais desenvolvem químicas locais semelhantes às aquelas encontradas em pites. Uma vez que a composição da solução local é caracterizada, é possível reproduzir o meio local integralmente e então determinar o comportamento eletroquímico nesse meio.



Uma análise da influência da mudança da química do pite na estabilidade e crescimento de pite foi proporcionada. No fundo de um pite unidimensional, a concentração de várias espécies iônicas era determinada como uma função da densidade de corrente baseada no balanço de material que considerou geração de cátions por dissolução, difusão exterior e equilíbrio termodinâmico de várias reações tais como hidrólise de cátions.

À medida que a densidade de corrente aumenta, a concentração iônica na solução do pite aumenta, freqüentemente alcançando condições de supersaturação. Na superfície do pite pode ocorrer a formação de um filme de sal sólido, onde a concentração iônica cairia para valor de saturação, o qual está em equilíbrio com a camada de sal. Sob estas condições, a taxa de crescimento é limitada pelo transporte de massa fora do pite.

Nos estudos eletroquímicos observa-se a existência de potenciais característicos. Os pites estáveis se formam em potenciais nobres com um potencial de pite, E_p , e crescerá em potenciais mais nobres que o potencial de repassivação, E_R . Na curva de polarização cíclica, um pite estável se inicia crescendo em E_p onde a corrente aumenta agudamente do nível de corrente passiva para a ativa e, no reverso da direção da varredura, repassiva em E_R onde a corrente diminui. Materiais apresentando maiores valores de E_p e E_R geralmente são considerados mais resistentes à corrosão por pite. Segundo alguns pesquisadores, os metais com baixos potenciais de pite podem apresentar em circuitos abertos uma maior tendência para formar pites naturalmente.

Outra medida considerada para verificar a susceptibilidade à corrosão localizada é a diferença entre o E_p e E_R , o qual está relacionada com a extensão de histerese na curva de polarização potenciodinâmica cíclica. No entanto, somente esta interpretação dos potenciais característicos não é o suficiente para um entendimento fundamental do mecanismo da corrosão por pite.

Como descrito por Frankel et al. (1987), pites metaestáveis se iniciam e podem crescer em potenciais abaixo do potencial de pite, sendo uma contradição à definição de que o potencial de pite é o potencial acima do qual o pite se inicia. Foi mostrado por outros pesquisadores que o E_R de aço inoxidável ferrítico moveu-se na direção ativa, ou

seja, decresceu com valores crescentes da densidade de corrente, nos quais a direção de varredura do potencial foi invertida. Deste modo pites mais profundos aparentemente repassivam em potenciais mais baixos. Alguns autores acreditam que o potencial de repassivação para pites em Al parece ser relativamente independente da dimensão do crescimento prévio do pite.

Com relação aos efeitos da liga, a composição e microestrutura podem causar fortes efeitos na tendência de uma liga sofrer corrosão por pite. Visto que o alumínio é um metal muito reativo, a adição homogênea de praticamente qualquer metal em ligas de Al resulta no aumento do potencial de pite. Em 1977, estudos mostraram que o potencial de pite em ligas binárias Al-Cu aumentava com a concentração de Cu, contanto que o mesmo estivesse em solução sólida.

Na maioria das vezes o pite se inicia por alguma heterogeneidade química ou física na superfície da liga, tais como inclusões, partículas de fase secundária, soluto segregado em contornos de grãos, falhas, danos mecânicos, ou deslocamentos e, na maioria dos aços inoxidáveis comerciais, os pites estão freqüentemente associados com inclusões MnS, os quais promovem a corrosão localizada. Em ligas de Al os pites estão tipicamente associados com partículas intermetálicas. A adição de Cu ao Al melhora a resistência ao pite, mas quando partículas de fase- θ intermetálicas (Al_2Cu) são formadas, a resistência ao pite diminui na região onde o Al está ligado com pouco Cu. Foi mostrado que com a formação da fase- θ , o decréscimo no potencial de pite poderia ser explicado pela existência de uma região vazia de Cu próxima às partículas. Esta região teria um potencial de pite mais baixo e assim haveria uma maior tendência dos pites se formarem inicialmente nesses locais.

Em 1992, um número de pesquisadores mostrou que partículas ricas em Cu ou Fe são nobres na matriz de Al e exibem um aumento na velocidade da reação catódica. Cobre metálico tem sido encontrado no filme de óxido formado em uma amostra de fase- θ . Haveria segmento (aumento) do pite, se o potencial da matriz de Al próximo de uma partícula nobre aumentasse acima do potencial de pite, pois qualquer aumento no potencial local aumenta a probabilidade do pite ocorrer. Em 1995, foi verificado que os

pites nucleiam em partículas ricas em Al por causa da dissolução alcalina da matriz na interface onde o pH da solução é aumentado devido à reação catódica na superfície da partícula.

Outro fator que pode iniciar o ataque nos contornos de uma inclusão ou partículas intermetálicas, é a possibilidade de ocorrer uma trinca pré-existente ou um defeito na interface. Foi enfocada, em 1997, a influência das partículas intermetálicas na corrosão da liga de Al 2024 em um meio corrosivo salino. Foi encontrado que além da fase- θ , a maior classe de partículas em 2024-T3 é a fase-S (Al_2CuMg). A fase-S é ativa para a matriz, e foi sugerido que primeiro o Mg e depois o Al se dissolvem fora das partículas de fase-S por um mecanismo de deslocamento, deixando uma esponja porosa rica em cobre. A decomposição e desintegração dessa esponja resultam na distribuição através da superfície da amostra, tanto de Cu metálico como de Cu oxidado. A proporção de área de tal estrutura favoreceria a corrosão localizada da matriz de Al exposta, devido à formação de um par galvânico.

Os pites crescem com uma camada porosa. Esta camada pode dificultar a detecção visual do ataque, aumentando a probabilidade das falhas catastróficas. A cobertura do pite pode ser uma espessa camada de produto precipitado, que se forma devido à concentração e acidez da solução do pite, mesmo quando a solução encontra-se neutra ou limitada em água, como no caso da corrosão atmosférica. Segundo Frankel et al. (1987), em aços inoxidáveis, pites pequenos frequentemente têm uma cobertura que é um remanescente do filme passivo destruído. Pite maior pode ser coberto por uma camada de considerável espessura do metal que é separado do resto da amostra do metal.

Outro fator crítico na corrosão por pite é a temperatura, muitos materiais não sofrem pite em uma temperatura abaixo de um certo valor, o qual pode ser extremamente preciso e reproduzível. Este efeito pode ser visto ou variando a temperatura em uma faixa de potenciais aplicados fixos, ou variando o potencial com temperatura constante. Em baixas temperaturas, são observados potenciais de quebra extremamente altos, correspondentes à dissolução transpassiva, sem nenhuma corrosão localizada. Acima da temperatura de pite crítico (TPC), corrosão por pite ocorre em um potencial que está bem abaixo do potencial

de quebra transpassivo. Em altas temperaturas, o potencial de pite diminui com o aumento da temperatura e concentração de cloreto. Em 1995 sugeriram que a TPC está associada com o duplo papel de um filme de sal em, ou no crescimento de um pite estável (em altas temperaturas), ou facilitando a repassivação (em baixas temperaturas). Para muitos aços inoxidáveis a TPC está na faixa de 10-100°C. A TPC pode ser usada, similarmente ao potencial de pite, a fim de verificar a susceptibilidade à corrosão por pite, quanto mais alto a TPC, mais resistente será a liga ao pite.

O pite pode ser inibido pelas mesmas aproximações que são usadas para reduzir a corrosão em geral. Vários elementos químicos, quando adicionados a soluções corrosivas, inibem o pite. Na literatura é encontrado como inibidores inorgânicos comuns os sulfatos, nitratos, cromatos e molibdatos. O sulfato pode atuar simplesmente dando apoio ao eletrólito que reduz a migração de Cl^- para dentro do pite, o nitrato pode reduzir-se no interior dos pites em Al, consumindo prótons e então aumentando o pH e os outros podem ser adsorvidos nos sítios ativos, ou reduzir a velocidade de crescimento do pite.

As ligas de Al de alta resistência freqüentemente são protegidas por um sistema de cobertura, visto que são susceptíveis à corrosão localizada, entre outros, por motivo da influência de partículas intermetálicas contendo cobre. O primeiro revestimento pode conter cromato para uma maior proteção à corrosão e depois o revestimento de pintura. A camada de cromato é um filme de óxido de uma mistura de Al-Cr formado por imersão em um banho contendo cromato. Uma amostra coberta com cromato, cujo substrato encontra-se arranhada e exposta a um meio corrosivo, tal como o "salt spray", normalmente não sofre severa corrosão na ranhura. Esta proteção ocorre em razão do cromato dissolver-se no meio local e bloquear a reação de dissolução. Apesar da eficiência do cromato como inibidor, grandes esforços têm sido desenvolvidos com o intuito de substituí-lo, devido sua alta ação tóxica. Entretanto, nada desenvolvido até o momento é tão efetivo quanto o cromato para reduzir a corrosão em ligas de alumínio.

Tsai et al. (1990) publicaram um artigo sobre o efeito do pH na trinca da corrosão sob tensão (CST) da liga de alumínio 7050-T7451 em solução de NaCl 3,5%. Os resultados experimentais indicaram que a amostra é susceptível a CST e que a resistência



a CST da liga 7050 nessa solução diminuiu com a presença de oxigênio dissolvido ou com o aumento da acidez da solução. Vários pesquisadores estudaram sobre a influência do pH da solução no comportamento da CST em ligas de alumínio. Para alguns deles a susceptibilidade a CST em ligas de alumínio da série 7XXX parece insensível ao pH no volume da solução. Para outros, o valor do pH da solução NaCl 3,5% tinha uma importante influência no comportamento da CST em liga 7075-T651 durante o processo de iniciação. Segundo Tsai et al., as curvas de polarização realizadas em solução desaerada de NaCl 3,5% não tiveram grandes variações quando o pH foi diminuído de 6,0 para 4,0, mas exibiram uma densidade de corrente anódica levemente mais alta. Abaixo de pH 3,0, a região passiva foi eliminada. O potencial de corrosão e a densidade de corrente catódica da liga 7050 aumentou conforme o pH da solução diminuiu de 4,0 para 1,0. Por outro lado, ainda em meio desaerado o potencial de corrosão diminuiu conforme o pH da solução aumentou. Em pH 11,5, foi observado um amplo patamar com uma alta densidade de corrente anódica.

As divergências relativas ao efeito do pH no volume da solução, no comportamento da CST entre este estudo e outros, são principalmente devido ao envolvimento do estágio de iniciação da trinca. Em $\text{pH} < 4$, a corrosão intergranular ajudou a iniciação da trinca para a liga 7050-T7451 em solução de NaCl 3,5% sem levar em consideração a presença de oxigênio. Em $\text{pH} > 10$, a CST foi menos provável de ocorrer quando comparada ao meio ácido. Na faixa de pH entre 4 e 10 a liga 7050-T7451, foi susceptível à CST em solução aerada, mas mostrou-se imune quando o oxigênio foi removido. A presença de oxigênio ajuda a nucleação das trincas da corrosão sob tensão.

Ambat e Dwarakadasa (1992) estudaram a influência do pH na corrosão de ligas aeroespaciais 8090, 2091 e 2014 de resistência mediana. Neste artigo verificaram que todas as ligas apresentaram altas taxas de corrosão quando o meio era ácido ou alcalino, com uma diminuição em meios próximos de pH neutros. Os potenciais de pite para as ligas de Al-Li foram ligeiramente menores do que para aquelas em 2014 e Al_{puro} e o efeito do pH na densidade de corrente passiva também foi menor para as ligas de alumínio-lítio. Realizaram testes de imersão em solução de NaCl 3,5% variando o pH e observaram que

em soluções altamente ácidas ou alcalinas, a taxa de corrosão aumentou para essas ligas, já em uma faixa intermediária de pH a taxa de corrosão diminuiu. Pela análise da morfologia do ataque da superfície, observaram que a natureza do ataque é dependente da agressividade da solução teste. As amostras expostas nos extremos de pH sofreram consideráveis ataques e notaram diferenças nos ataques ocorridos em condições de baixos e altos valores de pH. Nas curvas de polarização potenciodinâmicas os resultados foram similares, as curvas mostraram valores de E_{corr} mais negativos com o aumento do pH da solução, não apresentaram região passiva em pH 1,0, mas apresentaram em pH 12,0 juntamente com um valor de densidade de corrente mais alta.

Dois fatores em particular influenciam as características de polarização para um metal, o pH e a presença ou ausência de íons haleto (TALBOT; TALBOT, 1998, p. 265). Lampeas e Koutsoukos (1994), publicaram um artigo sobre a importância do pH da solução no estudo eletroquímico do alumínio em meio aquoso contendo cloreto. Neste trabalho mostram que a presença do íon cloreto acelera a corrosão do alumínio em meio aquoso e que o pH da solução é um parâmetro importante que fortemente influencia na taxa de corrosão e potencial de pite do Al_{puro} . Os autores mostram a significativa mudança no pH da solução durante o curso de obtenção das curvas de polarização das amostras de alumínio em meio aquoso contendo cloreto, ocorrem mudanças para valores alcalinos durante a polarização catódica e para valores ácidos durante a polarização anódica, o que pode levar a resultados errôneos concernente ao comportamento do Al em meios aquosos corrosivos.

O comportamento da corrosão de tais ligas em soluções de cloreto de sódio tem sido previamente estudado. A susceptibilidade à corrosão por pite, bem como a taxa em que o pite ocorre depende da quantidade e tipo de fases intermetálicas presentes nas ligas, defeitos e descontinuidades do filme superficial, concentração de cloreto e pH. A adição de nitrato ou acelera ou inibe o processo de corrosão dependendo não somente da combinação de fatores acima mencionados, mas também da proporção de ânions nitrato e cloreto.

Na presença de soluções suficientemente ácidas ou alcalinas, nitrato geralmente atua como um inibidor para alumínio e suas ligas (HUNKELER; BOHNI, 1981; AL-KHARAFI; BADAWY, 1995; PYUN et al., 1997).

O efeito dos íons Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-} na dissolução anódica do alumínio puro em solução alcalina foi estudado em solução de NaOH 0,01M usando experimentos de polarização potenciodinâmicas, espectroscopia de impedância a.c. e correntes potencioestáticas transitórias e foi encontrado que a adição desses ânions em solução alcalina reduz a taxa de dissolução anódica do alumínio puro na região passiva de potencial das curvas de polarização.

Em soluções de pH aproximadamente entre 4,0 e 8,5, estes materiais tendem a tornarem-se cobertos por um filme estável e a influência do nitrato na taxa de corrosão é preferencialmente mais difícil. Em uma proporção de $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ acima de 1, foi observado efeito inibidor do nitrato (BOHNI; UHLIG, 1969; LYBERATOS; KOBOTIATIS, 1991; MCKISSICK JÚNIOR; ADAMS; FOLEY, 1970). Entretanto, tem sido registrado o efeito sinérgico e a inibição para proporções de $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ menores do que 1 (MCKISSICK JÚNIOR; ADAMS; FOLEY, 1970; MCINTYRE; DOW, 1992; SRINIVASAN; MITAL, 1994).

Brett, Gomes e Martins (1994) fizeram um estudo de impedância sobre a inibição da corrosão do alumínio em meio neutro de cloreto, com a adição dos ânions NO_2^- e CrO_4^{2-} . Os espectros de impedância obtidos no potencial de pite que ambos ânions reduzem a corrosão do alumínio com sucesso. Dos valores positivos de potencial, nitrito torna-se ineficiente, ao passo que cromato permanece adsorvido e continua prevenindo a corrosão por pite, provavelmente através de sua capacidade de reparar os defeitos no filme de óxido. Para potenciais negativos de -600mV vs SCE , o espectro das soluções contendo 0,1M de NaNO_2 quase não difere, o que significa que a adsorção do nitrito domina sobre o cloreto e previne a adsorção do mesmo (Cl^-). Entretanto, em potenciais mais positivos o nitrito não mais inibe. Foi concluído então que na região anódica o ânion nitrito é mais fortemente adsorvido do que o cromato e assim exibe um maior efeito inibidor. Em potenciais mais positivos o cromato permanece fortemente adsorvido e é

capaz de proteger a superfície contra a corrosão induzida pelo cloreto, devido a sua capacidade para a formação de óxido.

Foram observados efeitos sinérgicos em misturas de inibidores inorgânicos nitrito-fosfato (AL-BORNO; ISLAM; HALEEM, 1989). A mistura desses dois compostos tem sido usada com sucesso para sistemas de água de refrigeração. A formulação sinérgica desses componentes foi desenvolvida e é efetiva na proteção do aço carbono em água de caldeira. Testes convencionais de perda de massa e técnicas de polarização eletroquímicas foram usadas para estudar a ação do inibidor NaNO_2 e de vários compostos de sódio, individualmente ou em várias combinações. Dos ensaios conclui-se que o nitrito pode ser efetivamente usado para controlar a corrosão do aço carbono em água, requerendo uma concentração crítica do mesmo dependendo da quantidade da espécie agressiva (por exemplo: cloreto) na água.

O efeito dos íons PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} e NO_2^- na corrosão localizada do aço em solução de NaCl 0,1M tem sido estudado usando técnicas de microscopia eletrônica de varredura e polarização potenciodinâmica (REFAEY et al., 2000). A adição dos ânions mencionados causa uma mudança do potencial de pite para valores mais positivos, indicando um efeito inibidor dos ânions adicionados sobre o ataque do pite. As características de adsorção dos ânions sobre a superfície do aço, tem um papel importante no processo de inibição. A adição do NO_2^- inibe a corrosão por pite e o efeito inibidor aumenta com o aumento da concentração do ânion, provavelmente ocorre devido sua rápida redução à NH_4^+ durante a reação de dissolução do aço. O oxigênio residual na superfície desencadeia a oxidação do aço dando Fe_2O_3 . Além do mais, íons NO_2^- podem adsorver-se na superfície do filme de óxido e deslocar o íon Cl^- dos sítios, aumentando a resistência à corrosão por pite.

A inibição da nucleação e crescimento do pite na superfície passiva do ferro em uma solução tampão de borato contendo Cl^- foi estudada por Fugioaka et al. (1996). Das medidas de polarização realizadas, observaram que o potencial de pite e o de repassivação foram variados em direção a potenciais mais positivos pela adição de MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} e NO_2^- , indicando a retenção da nucleação e propagação do pite. CrO_4^{2-} e VO_3^-

proporcionaram a retenção da nucleação, mas estimularam o crescimento do pite. Na presença do NO_3^- o potencial de repassivação aumentou, ao passo que pouco efeito no potencial de pite foi obtido. A inibição da nucleação e crescimento do pite na superfície do ferro passivado pelos inibidores oxidantes pode ser entendido em termos de uma interação de ácido e base.

A correlação entre microestrutura e corrosão da liga 2024-T351 foi estudada caracterizando o comportamento eletroquímico do material em solução de NaCl 5% com valor de pH 6,0 (DUTRA et al., 2002a). O estudo morfológico e microestrutural da liga permitiram obter uma melhor interpretação da resistência à corrosão em meios aquosos contendo cloretos. Em meio aerado é mais agressivo e a velocidade de corrosão está determinada pela difusão de oxigênio através da solução para os sítios catódicos. Estes sítios podem ser partículas intermetálicas que constituem melhores cátodos para a redução de oxigênio que os óxidos ou hidróxidos formados sobre a superfície da liga. No meio desaerado, a etapa determinante da velocidade é o processo de dissolução do filme, o qual pode ser considerado como soma de processos de dissolução localizada.



CAPÍTULO 2

MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

2.1 MATERIAIS UTILIZADOS

2.1.1 Composição das ligas

As ligas Al 2024 T351 e Al 7050 T7451 foram utilizadas para o desenvolvimento experimental deste trabalho e estudadas como recebidas pela Empresa Brasileira de Aeronáutica - EMBRAER S.A., a qual projeta, fabrica e cuida da manutenção de aviões para uso comercial e militar. Suas composições químicas, de acordo com as especificações das normas americanas SAE-AMS QQ-A-250/4E (1992) e SAE-AMS 4050E (1992), respectivamente, encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2- Composição química da Al 2024 e Al 7050 conforme as normas SAE-AMS.

Segundo normas SAE-AMS									
Liga		% Zn	% Mg	% Cu	% Zr	% Fe	% Mn	% Cr	% Si
2024	Mín.	-	1,20	3,80	-	-	0,30	-	-
	Máx.	0,25	1,80	4,90	0,05	0,50	0,90	0,10	0,50
7050	Mín.	5,70	1,90	2,00	0,08	-	-	-	-
	Máx.	6,70	2,60	2,60	0,15	0,15	0,10	0,04	0,12

2.1.2 Eletrólitos

Os ensaios eletroquímicos e não-eletroquímicos foram realizados com soluções aquosas de cloreto de sódio NaCl 5% (m/m) como o sugerido pela EMBRAER. Para o

presente trabalho foi adicionado à solução de cloreto de sódio, pequenas quantidades de NaNO_3 ou NaNO_2 nas concentrações de 10^{-1} e 10^{-2} M.

O eletrólito foi trabalhado com valores de pH entre 4,0-12,0 e as soluções ajustadas pela adição gota a gota de ácido clorídrico, mantendo a $[\text{Cl}^-]$ constante ou hidróxido de sódio, com o auxílio de um agitador magnético, empregando-se um pHmetro com eletrodo de vidro.

Todas as soluções foram preparadas a partir de água destilada e reagente de grau analítico:

- Cloreto de sódio NaCl p.a. – marca Becto
- Nitrato de sódio NaNO_3 p.a. – marca Reagen
- Nitrito de sódio NaNO_2 p.a. – marca Reagen

2.1.3 Eletrodos

O eletrodo de referência utilizado para os experimentos realizados neste trabalho foi o de prata-cloreto de prata, o qual consiste de um fio de prata, que é por sua vez convertido parcialmente em cloreto de prata por imersão em solução de ácido clorídrico diluído. O fio é então imerso em uma solução saturada de cloreto de potássio. O eletrodo é representado por $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(s)} / \text{KCl}_{\text{sat(aq.)}}$ (0,197 V vs. ENH). Os eletrodos de referência são sistemas eletroquímicos com potenciais fixos conhecidos, cujo uso é necessário quando se pretende avaliar o potencial de um eletrodo experimental, pois pode-se medir a diferença de potencial entre os dois. De modo a controlar o potencial do eletrodo com precisão, é preciso que a resistência entre eletrodos de trabalho e referência seja tão pequena quanto possível e para isto significa um posicionamento próximo, que muitas vezes é difícil de se conseguir. Nestes casos pode-se usar um capilar de Luggin, uma peça de vidro dentro da qual é inserido o eletrodo de referência e cuja ponta, finamente estirada, é colocada próximo do eletrodo de trabalho.

Como eletrodo auxiliar ou contra-eletrodo foi utilizado uma placa de platina lisa ou um espiral de grande área de Pt.

Para construir os eletrodos de trabalho foram utilizadas as ligas de alumínio 2024-T351 e 7050-T7451. Dois tipos de corpos-de-prova foram preparados por usinagem, dependendo da célula eletroquímica utilizada. Na célula convencional, tipo béquer, os corpos-de-prova possuíam forma cilíndrica, medindo 2,0 cm de comprimento x 0,6 cm de diâmetro. Após a usinagem do material, estas foram polidas mecanicamente e uma das extremidades da peça foi perfurada e com o auxílio da tinta de prata fixada a um fio de latão de 0,2 cm de diâmetro e 15 cm de comprimento, o qual foi adaptado para o contato elétrico. O conjunto foi desengraxado com acetona em um dispositivo de ultra-som durante 15 minutos. O cilindro metálico foi centralizado em um tubo de polietileno e preso por uma garra, o qual era fixada em um suporte metálico. O espaço entre o metal e o tubo foi preenchido com resina poliéster de polimerização rápida, mantendo o tubo na posição vertical para facilitar a saída das bolhas de ar presentes no interior. Estes eletrodos possuíam área geométrica, na forma de disco plano de $\sim 0,3 \text{ cm}^2$, Figura 4. Os eletrodos utilizados na célula do tipo “Flat” para amostras planas, consistiram de paralelepípedos com dimensões em torno de (1,5 x 1,5 x 0,5)cm, adaptados diretamente à célula, tendo uma área exposta de $1,0 \text{ cm}^2$.

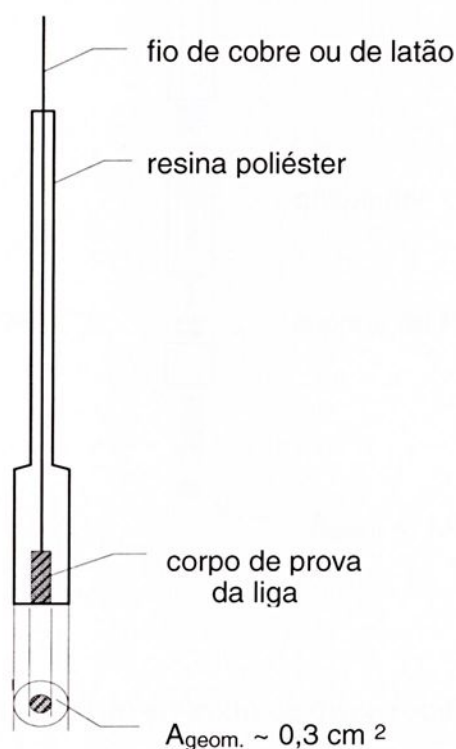


Figura 4- Esquema da montagem do eletrodo de trabalho.

Para os ensaios com eletrodo dinâmico foram utilizados corpos-de-prova cilíndricos embutidos em resina e adaptados diretamente na base da haste do sistema rotativo (área exposta, na forma de disco plano de $1,0 \text{ cm}^2$), Figura 5.

Antes de iniciar as medidas eletroquímicas, os eletrodos de trabalho foram submetidos a um pré-tratamento superficial através de polimento com lixas d'água de granulação 220 a 1200 mesh. As amostras submetidas à análise por MO, MEV e EDS foram polidas até apresentarem superfície espelhada, sem riscos (após a etapa de lixamento, foram utilizadas solução comercial de alumina $0,03 \mu\text{m}$ da marca Struers e pastas de diamante de $1 \text{ e } 1/4 \mu\text{m}$ da marca Arotec).

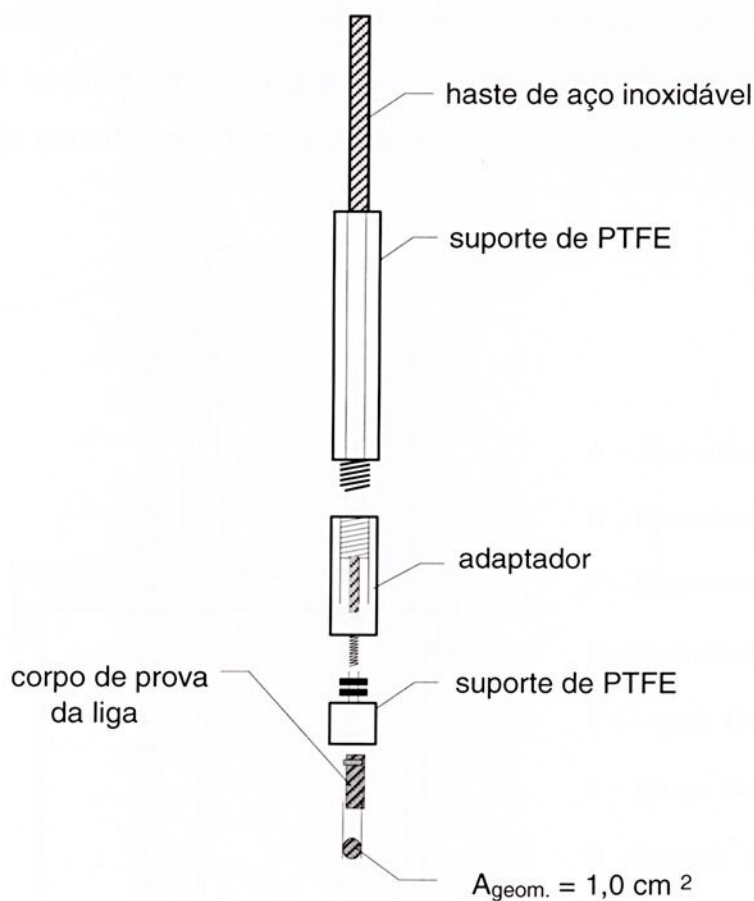


Figura 5- Esquema de montagem do eletrodo de disco rotativo.

2.1.4 Célula eletroquímica

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando-se dois tipos distintos de célula: uma convencional, Figura 6, e a outra, do tipo “Flat” para amostras planas, Figura 7.

A convencional baseia-se em uma célula eletroquímica de compartimento único construída de vidro resistente (borossilicato), com capacidade para 250ml de solução, contendo uma tampa de náilon com orifícios para a adaptação dos eletrodos de trabalho, auxiliar, e o de referência em um compartimento separado através de um capilar de Luggin e termômetro.

A célula tipo “Flat” EG&G, para amostras planas, com capacidade para 250ml de solução, era constituída por um corpo de vidro cilíndrico na horizontal adaptado em um suporte de acrílico, com orifícios distribuídos adequadamente para acomodação dos eletrodos de trabalho, auxiliar e referência, entrada e saída de gás.

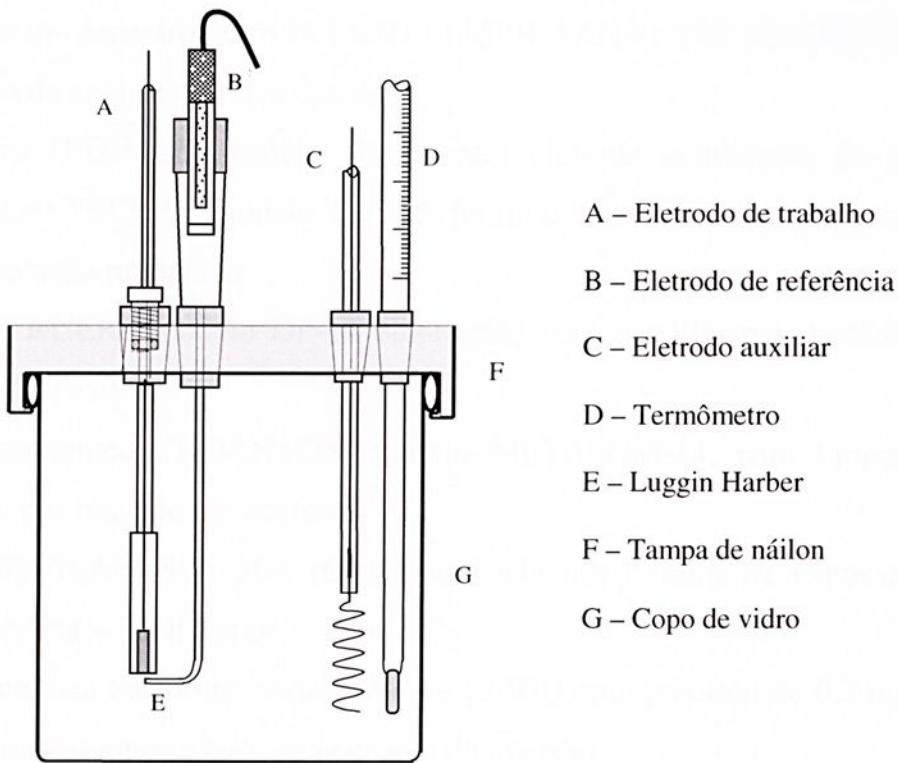


Figura 6- Célula eletroquímica convencional para três eletrodos.

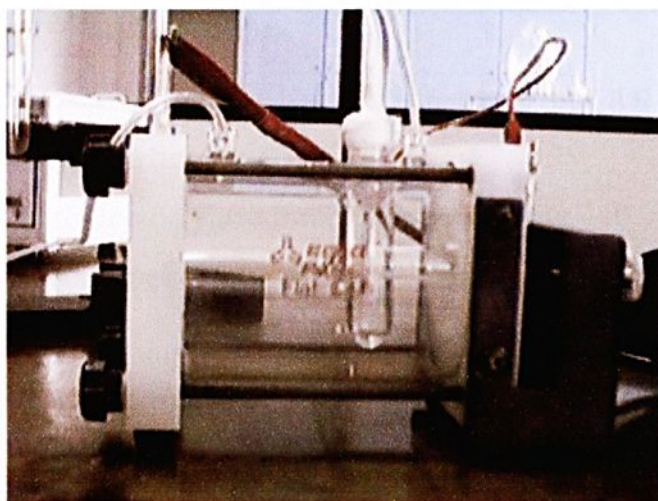


Figura 7- Célula eletroquímica do tipo "flat" EG&G para amostras planas.

2.1.5 Equipamentos

Utilizou-se um espectrômetro PERKIN ELMER AANALYST 300 (IQ/ UNESP) para a realização da análise química das ligas.

O pHmetro DIGIMED modelo DM20 com eletrodo combinado de vidro e agitador magnético TECNAL modelo TE-085, foram utilizados no ajuste das medidas de pH de cada solução preparada.

Politriz STRUERS modelo DP-10 empregada para o polimento mecânico das ligas Al 2024 e Al 7050.

Banho ultra-sônico THORNTON modelo METASOM-14, para limpeza dos corpos-de-prova por imersão em acetona.

Câmara EQUILAM SSE 50A (CTA), utilizada nos ensaios de exposição das ligas em névoa salina – “Salt Spray”.

Balança analítica Sartorius modelo Werke GMBH com precisão de 0,2 mg, para pesagem das amostras antes e após cada ensaio de imersão.

A caracterização mecânica da superfície das ligas foi feita através de um durômetro BRIRO VA (FEG/ UNESP), para medidas de dureza Rockwell A,

utilizando um penetrador cujo cone de diamante têm um ângulo de 120° e a carga aplicada é de 60kgf.

Estereoscópio Leica GZ 6 (FEG/ UNESP), usado nas análises de imagens das superfícies corroídas (magnificação 80X).

Microscópio eletrônico de varredura Leica Stereoscan 440, munido de sonda para microanálise por espectrometria dispersiva de energia (EDS) Oxford Link Exl II (CTA).

Difratômetro Siemens Kristalloflex (radiação Cu, K_α) (CTA) para a identificação cristalográfica dos produtos de corrosão. Os dados foram coletados pelo intervalo 2θ entre 4° e 120° e alguns produtos foram identificados usando o programa "DIFFRAC" e a base de dados padrão JCPDS (1994).

Potenciostato MQPG-01 acoplado a um computador através de uma interface MQ/12/8PCC (FEG/ UNESP), para as medidas de potencial em circuito aberto-tempo.

Potenciostato EG&G PAR 283 (FEG/ UNESP), utilizado na obtenção das curvas de polarização potenciodinâmicas e voltametria cíclica. Nas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foi utilizado o potenciostato da PAR conectado a um analisador de resposta de frequência 1025 EG&G PAR, interfaceados a um microcomputador para o controle e processamento dos dados (FEG/ UNESP).

Sistema de eletrodo de disco rotativo modelo 636 EG&G PAR (FEG/ UNESP), para os ensaios de voltametria cíclica com eletrodo dinâmico.

Espectrômetro BOMEN, modelo MB-101 FT-IR, equipado com um detector de DTGS (UNICAMP), utilizado na obtenção dos espectros de infravermelho.

2.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

2.2.1 Técnicas não-eletroquímicas

Os ensaios de corrosão foram realizados de acordo com as normas técnicas ASTM, as quais são citadas no texto.



2.2.1.1 Análise quantitativa por espectrometria por absorção atômica por chama

A verificação do cumprimento das normas americanas, com relação à composição das ligas foi realizada para os principais elementos da Al 2024 e Al 7050. Esta técnica é uma importante ferramenta da química analítica devido à sua alta sensibilidade e capacidade de distinguir um elemento de outro em uma amostra complexa. No experimento de absorção atômica, uma amostra líquida é aspirada para a chama, o líquido evapora e o sólido remanescente é atomizado na chama. Os átomos absorvem parte da radiação proveniente da fonte e a radiação restante alcança o detector e dispositivo de leitura (HARRIS, 1999, p. 418).

2.2.1.2 Ensaio de “salt spray”

No ensaio de “salt spray” (ASTM B 117-95, 1997), a exposição do metal à névoa consiste num teste realizado em uma câmara que pode ser realizado em vários meios simulados. Esse teste, ou também chamado de “salt fog” foi originalmente desenvolvido para estudar a deterioração e valores protetores de coberturas metálicas em aço sob condições em que pudesse simular a atmosfera da costa marinha. Desde então o teste é utilizado para inúmeros propósitos. É muito utilizado por indústrias automobilísticas para estudar a evolução da eficiência das coberturas em restringir a propagação da formação de óxidos em pontos de arranhuras ou outra perda na pintura. Vários fatores podem afetar a taxa de ataque de um material, por exemplo, pode haver variações de dimensões na geometria, como o formato do bocal do nebulizador, a pressão com que a névoa entra no bocal e a constância desta pressão e os resultados também podem ser influenciados pela concentração da solução de cloreto de sódio borrifada. Alguns metais são mais afetados por uma concentração que outros, como por exemplo, a melhor concentração de salmoura para corroer o zinco é 20%, enquanto que o ferro é corroído em 3%. Para o nosso propósito, foi utilizado a solução de NaCl 5%, o qual substancialmente aumenta a corrosividade da solução para o alumínio.



Os testes de “salt spray” parecem dar resultados mais consistentes quando usados para estabelecer os valores relativos das diferentes ligas de alumínio na resistência do ataque por atmosferas marinhas, quando o spray é interrompido por várias horas de cada dia.

2.2.1.3 Ensaio de imersão prolongada

Os ensaios de perda de massa (ASTM G 31-72, 1995) foram realizados em condições estáticas à temperatura $(21 \pm 3) ^\circ\text{C}$. As amostras de alumínio 2024 e 7050 foram lixadas com granulometria de até 1200 mesh, mergulhadas em acetona por um período de 15 minutos, lavadas em água destilada, mergulhadas em um desengraxante alcalino (Turco) por mais 15 minutos, lavadas novamente com água destilada e pesadas em balança analítica após a secagem. Em seguida, cada amostra foi colocada em um frasco com aproximadamente 250ml de solução de NaCl 5%, com e sem a presença de NO_3^- ou NO_2^- 0,1M e mantida durante vários meses em imersão.

2.2.1.4 Método de decapagem

Com fins comparativos, o método de decapagem em meio ácido usado em alumínio anodizado (ASTM B 137, 1989) também foi realizado para as duas ligas. Os corpos de prova foram mergulhados em uma solução de CrO_3 , H_3PO_4 e H_2O destilada, com uma temperatura controlada de 100°C . Após 5 minutos as amostras são retiradas da imersão, lavadas com água destilada, secada ao ar e pesadas até peso constante (3 casas decimais).

2.2.1.5 Medidas de dureza Rockwell A

Nas medidas de dureza Rockwell A (ASTM E 18, 1997), o acompanhamento da deterioração superficial pode ser feita através da medida da resistência da superfície do material à penetração. A dureza está relacionada com a resistência à tração. As peças que estão unidas por meio de parafusos ou rebites podem sofrer uma perda de dureza



na superfície de contato, devido à corrosão localizada que se forma, colocando em risco toda a estrutura metálica. O penetrador utilizado foi um cone de diamante com ângulo de 120° e com uma carga aplicada de 60kgf.

2.2.1.6 Microscopia ótica (MO)

Técnica utilizada para a caracterização da superfície das ligas após os ensaios de corrosão. O MO de baixa resolução (ampliações de 3 a 70x) permite identificar danos na superfície da amostra e visualizar relevos não-planos. Entretanto, para grandes ampliações existe uma certa limitação, com um aumento na distorção de formas e redução do foco, tornando cada vez mais necessário o uso de lentes, o que restringe seu uso ao limite de até 80x, que foi a ampliação utilizada para esse trabalho.

2.2.1.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Nesta técnica um feixe de elétrons de diâmetro controlado é projetado sobre a superfície da amostra a ser analisada, adquirindo sinais provocados por colisões destes elétrons com os elétrons da superfície da amostra. Um MEV é constituído basicamente por uma fonte de elétrons (sistema de iluminação), um sistema óptico (responsável pelo controle do diâmetro do feixe de elétrons projetado), porta amostra, sistema de geração de vácuo, um sistema de detecção e interpretação de sinais. A interação entre o feixe de elétrons e a superfície sólida da amostra produz vários sinais (como raios-x, elétrons secundários, elétrons retroespalhados, luz, calor e elétrons Auger), que são provenientes de colisões entre os elétrons do feixe e elétrons e núcleos dos átomos da amostra, emitidos a partir de diferentes profundidades de penetração na superfície da amostra. Parte do feixe que incide na superfície da amostra é refletido e coletado por um detector que converte este sinal em imagem. Há uma interação entre o feixe incidente e a superfície analisada e uma das consequências é a produção de raios-X, que fornecem a composição química elementar de um ponto ou região da superfície, possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente.



2.2.1.8 Difratometria de raios-X

Esta técnica de difratometria de raios-X é usada para determinar o arranjo dos átomos nos compostos sólidos, e para determinar comprimentos e ângulos de ligação (ATKINS; JONES, 2001, p. 336). Na técnica de difração de pó, um feixe de raios-X monocromático (de frequência única) é direcionado para uma amostra pulverizada (espalhada em um suporte) e a intensidade da difração é medida quando o detector é movido em diferentes ângulos. O padrão obtido é característico do material na amostra e pode ser identificado por comparação com padrões de uma base de dados. Esta técnica conduz primeiramente à identificação de compostos cristalinos.

2.2.1.9 Espectroscopia infravermelha (IR)

A absorção da radiação infravermelha depende do aumento da energia de vibração ou de rotação associado com uma ligação covalente (EWING, 1985, p. 78). Isso significa que quase todas as moléculas contendo ligações covalentes mostram algum grau de absorção seletiva na região do infravermelho. Os espectros IR de compostos covalentes poliatômicos são com frequência excepcionalmente complexos, consistindo em numerosas bandas de absorção agudas. Geralmente, os espectros de infravermelho são colocados em um gráfico em função da porcentagem de transmitância, em vez de em absorbância. Uma consequência da complexidade dos espectros de infravermelho é que se torna altamente improvável que dois compostos diferentes apresentem curvas idênticas. Assim, um espectro de infravermelho de um composto puro representa um método seguro de identificação, desde que se tenha um Atlas dos espectros conhecidos.

Neste trabalho essas análises foram realizadas com as amostras em forma de pó provenientes dos ensaios de imersão das ligas Al 2024 e Al 7050 em solução de cloreto de sódio 5% contendo nitrato ou nitrito de sódio 0,1M. Estas amostras foram diluídas em KBr na proporção de 1:100, em massa, maceradas e transformadas em pastilhas através da aplicação da pressão.

2.2.2 Técnicas eletroquímicas

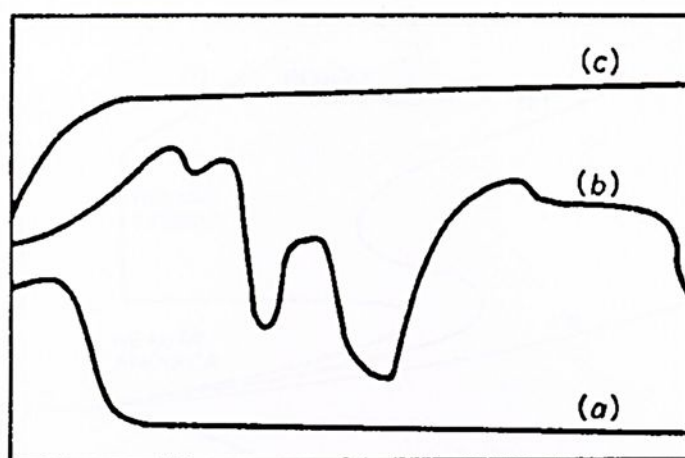
O comportamento eletroquímico das ligas de alumínio 2024 e 7050 foi estudado em soluções de NaCl 5 % em temperatura ambiente , com e sem a adição dos oxinions NO_3^- e NO_2^- , nas concentrações 10^{-1} e 10^{-2} M e pH no intervalo de 4 a 12. As técnicas eletroquímicas utilizadas foram:

2.2.2.1 Potencial em circuito aberto com o tempo (E_{ca})

Técnica utilizada com o objetivo de conhecer o potencial de estabilização do sistema que pode corresponder ao potencial de corrosão, na ausência de campo elétrico aplicado. Este método se caracteriza pela monitoração do potencial em circuito aberto (E_{CA}) em função do tempo (t), até que seja observado um potencial de estabilização através deste processo espontâneo. Este potencial pode ser usado na técnica de impedância eletroquímica, como ponto de partida das curvas de polarização e também para se ter uma noção do comportamento químico do material no meio, uma vez que não se está aplicando qualquer tipo de perturbação de E ou I externo no sistema.

O potencial em circuito aberto da liga metálica/eletrólito é usado para comparar que grupos de materiais são pouco resistentes, moderadamente resistentes ou muito resistentes à corrosão naquele meio (HOAR; MEARS, 1966, p. 486-511). Na figura 8, a curva (a) esquematiza o potencial vs. tempo para uma liga metálica, mostrando ruptura de filme e corrosão generalizada, logo que a liga é exposta em meio agressivo. A curva (b) mostra o comportamento de uma liga que após um período inicial de espessamento do filme, passa por uma ruptura do filme e corrosão por pite. A curva (c) mostra o comportamento de uma liga, na qual depois do filme formado, torna-se um tanto espesso e permanece intacto. Dentre as curvas mostradas, as ligas que se comportam conforme a curva (c) constituem materiais com boa resistência à corrosão e muito estáveis quando usadas em meios agressivos.

E (V)



Tempo

Figura 8- Curvas esquemáticas de potencial a circuito aberto com o tempo (HOAR; MEARS, 1966, p. 486-511).

2.2.2.2 Curvas de polarização potenciodinâmicas (CP)

Em sistemas aerados e desaerados, a corrosão eletroquímica de um determinado material em um certo meio, pode ser estudada qualitativamente, quantitativamente ou de ambas as formas. Por meio destas curvas procura-se estabelecer uma relação entre o tipo de ataque corrosivo que sofre o material e sua resistência à corrosão. A Figura 9 representa três situações distintas de corrosão (BABOIAN, 1978, p. 1-73). *Ligas passiváveis*, onde o produto de corrosão reage com a superfície metálica do eletrodo de trabalho, ficando totalmente aderido a esta superfície (passa a fazer parte deste eletrodo), esse material inter põe-se entre a superfície metálica e o meio, assim a velocidade de corrosão é pequena na região de passivação. *Ligas “pseudo-passiváveis”*, onde parte do produto da corrosão torna-se semi-aderente à superfície metálica do eletrodo de trabalho e parte desse produto passa para o meio, assim a velocidade de corrosão é maior que no caso de ligas passiváveis. *Ligas não-passiváveis*, o produto de corrosão não é aderente e nem semi-aderente à superfície metálica do eletrodo de trabalho, passando totalmente para o meio, como consequência a velocidade de corrosão é maior que no caso das ligas “pseudo-passiváveis”.

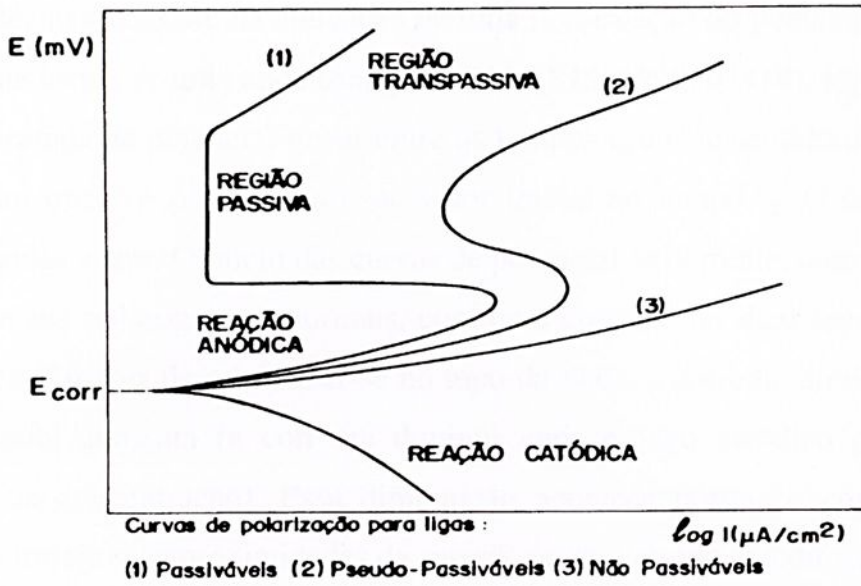


Figura 9- Curvas esquemáticas de polarização potenciodinâmica (BABOIAN, 1978, p. 1-73).

Uma mesma liga metálica, pode ser passivável em um determinado meio agressivo e não passivável ou pseudo-passivável em outro. Portanto, a passividade de uma determinada liga está diretamente ligada à reação que ocorre na sua superfície com o meio. Duas ou mais reações podem ocorrer simultaneamente sobre um eletrodo nos processos de corrosão eletroquímica, sendo que uma pode polarizar a outra de tal maneira que ambas possam assumir um potencial de eletrodo comum, denominado potencial de corrosão (E_{corr}). Nestas situações, ambas as reações ocorrem com velocidades iguais, com densidade de corrente de corrosão igual a zero (j_{coor}). Este último parâmetro pode ser determinado a partir das constantes de Tafel (β_a), coeficiente de Tafel anódico e (β_c), coeficiente de Tafel catódico, pelo método de polarização linear, também conhecido como método de Stern e Geary (1957) ou de resistência de polarização.

2.2.2.3 Voltametria cíclica (VC)

Esta técnica consiste na aplicação de uma perturbação do potencial do eletrodo de trabalho na forma de uma onda triangular (HARRIS, 1999, p. 418), Figura 10. Após aplicar uma rampa de potencial linear entre os tempos t_0 e t_1 , o sentido de varredura é invertido para trazer o potencial ao seu valor inicial no tempo t_2 . O ciclo pode ser repetido diversas vezes. O início das curvas de potencial vs corrente, começando em t_0 , assemelha-se aos polarogramas normais, com uma corrente residual seguida por uma onda catódica. Em vez de estabilizar-se no topo da onda, a corrente diminui à medida que o potencial aumenta (a corrente diminui após o pico catódico por causa da polarização da concentração). Essa diminuição acontece porque o constituinte em análise fica rarefeito nas proximidades da superfície de eletrodo, e a difusão da espécie constituinte do seio da solução é muito lenta para reabastecer a concentração próxima do eletrodo. Na curva superior, no instante do máximo de potencial (t_1), a corrente catódica diminui para um valor bem pequeno. Após t_1 , o potencial é invertido, porém a corrente catódica continua a circular porque o potencial ainda é suficientemente negativo para a redução. Quando o potencial se torna suficientemente menos negativo, o produto da redução próximo da superfície do eletrodo começa a ser oxidado. Dessa reação origina uma onda anódica. Finalmente, assim que o produto da redução se esgota, a corrente anódica diminui para o seu valor inicial em t_2 .

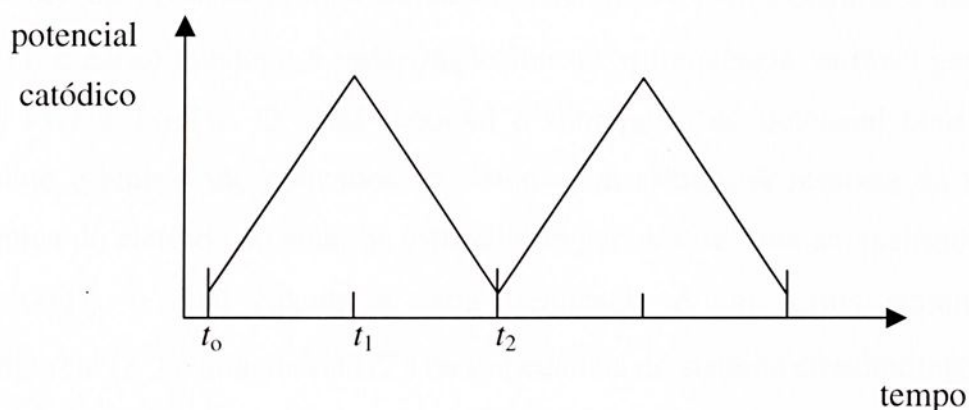


Figura 10- Forma da onda utilizada na voltametria cíclica (HARRIS, 1999, p. 418).

2.2.2.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

A espectroscopia de impedância eletroquímica é extensivamente usada para o estudo dos mecanismos dos processos de corrosão e inibição de metais e ligas (REINHARD; RAMMELT; RAMMELT, 1986; MANSFELD; KENDIG, 1988, HITZIG et al., 1984) e tem sido usada também para estudar a passivação de algumas ligas de alumínio e a sua corrosão por pite (MANSFELD et al., 1987). A técnica permite calcular ou estimar de uma maneira rápida, a velocidade de corrosão através da medida de R_p , a qual nos mecanismos mais complexos representa a resistência total da célula eletroquímica. Nas medidas de impedância, uma perturbação de potencial de pequena amplitude $\Delta E(\omega)$ é superposta ao potencial existente entre o eletrodo de trabalho e o de referência, neste caso o potencial de corrosão. Da corrente resultante desta perturbação $\Delta I(\omega)$, o valor da impedância $[Z(\omega)=\Delta E(\omega)/\Delta I(\omega)]$ pode ser calculado, equação (21):

$$Z(\omega) = (|\Delta E|/|\Delta I|)e^{j\theta} = |Z|e^{j\theta} \quad (21)$$

com $\omega=2\pi f$, $j=(-1)^{1/2}$, Θ : diferença de fase entre $\Delta E(\omega)$ e $\Delta I(\omega)$

O equipamento consiste de um analisador de resposta de frequência que gera e recepta sinal alternado, o qual está acoplado a um potenciostato e ambos interligados a um computador que programa e registra a experiência. O gerador produz um sinal da forma $[\Delta E \sin(\omega t)]$ com amplitude usualmente de 10 mV para assegurar a linearidade entre $\Delta E(\omega)$ e $\Delta I(\omega)$ (análogo à polarização linear), e frequência variável geralmente entre 100 kHz e 1 mHz. O sinal senoidal é sobreposto ao potencial constante do potenciostato e ambos são aplicados ao sistema em estudo. A resposta da interface eletroquímica do eletrodo ao sinal de estímulo do gerador, retorna ao analisador como $[\Delta I \sin(\omega t + \Theta)]$, o qual calcula a cada frequência e em forma simultânea, a componente real (Z') e imaginária (Z'') da impedância do sistema eletroquímico $[Z(j\omega) = Z(\omega)' - jZ(\omega)'']$, Figura 11, que é denominado como diagrama de Nyquist.

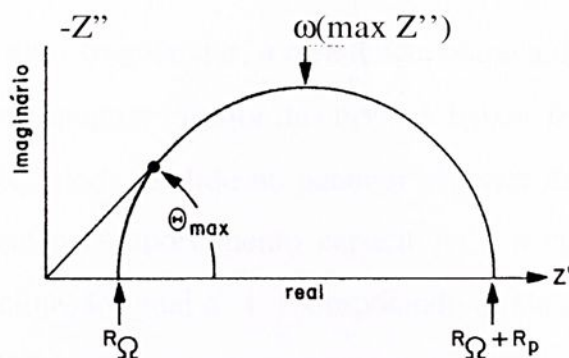


Figura 11- Diagrama de Nyquist para um sistema eletroquímico simples.

A análise deste Gráfico revela que a frequência alcança seu máximo à esquerda no final do semicírculo, onde o mesmo intercepta o eixo real em R_{Ω} . No limite das baixas frequências, a célula eletroquímica também se aproxima de uma resistência pura, mas agora o valor é $(R_{\Omega} + R_p)$. Estas resistências estão definidas das seguintes formas, equações (22) e (23):

$$\text{i) do eletrólito } R_{\Omega} = \lim_{\omega \rightarrow \infty} Z(\omega)' \quad (22)$$

$$\text{ii) total da célula } (R_{\Omega} + R_p) = \lim_{\omega \rightarrow 0} Z(\omega)' \quad (23)$$

Uma das representações dos diagramas de impedância é o Nyquist, o qual possui algumas desvantagens: i) a frequência não aparece de forma explícita, ii) embora a resistência ôhmica e de polarização possam ser facilmente lidas, a capacitância do eletrodo $[C = R_p^{-1} \omega_{(\max Z'')}^{-1}]$ pode ser calculada somente após conhecer a frequência no máximo da componente imaginária. Essa capacitância pode atribuir-se à dupla camada elétrica ($15 \leq C_{dl} \leq 40 \mu\text{F cm}^{-2}$) ou a um adicional efeito provocado por uma camada de espécies adsorvidas, fenômeno conhecido como pseudocapacitância ($\geq 10 C_{dl}$).

Outro tipo de representação é o Diagrama de Bode, Figura 12, que organiza os dados como módulo da impedância $|Z|$ e a mudança de fase Θ , ambos como ordenadas em função da frequência ω . Este gráfico apresenta algumas vantagens sobre o gráfico de Nyquist. O Bode usa o logaritmo da frequência para permitir uma ampla

visualização dos efeitos resistivos e capacitivos. A curva $\log|Z|$ vs. $\log\omega$ pode fornecer valores de R_p e R_Ω . A altas frequências, a resistência ôhmica domina a impedância e o $\log(R_\Omega)$ pode ser lido no patamar inferior da curva. A baixas frequências, a R_p também contribui e o $\log(R_\Omega+R_p)$ pode ser lido no patamar superior da curva. Em frequências intermediárias se reflete o comportamento capacitivo, e a curva se apresenta como uma linha reta com inclinação igual a -1. Extrapolando a reta para o eixo $\log|Z|$ a $\omega=1$ ($\log\omega=0 \Rightarrow f=0,158$ Hz) obtém-se novamente um valor de capacitância a partir da relação $\log|Z| = -\log C \Rightarrow C=|Z|^{-1}$. Este método é particularmente utilizado para obter as capacitâncias de revestimentos orgânicos ($\leq 1\text{ nF cm}^{-2}$) onde $R_p \gg R_\Omega$. O Diagrama de Bode também mostra a variação da fase Θ . Nos limites de altas e baixas frequências, onde o comportamento da célula é puramente resistivo, a fase é 0° .

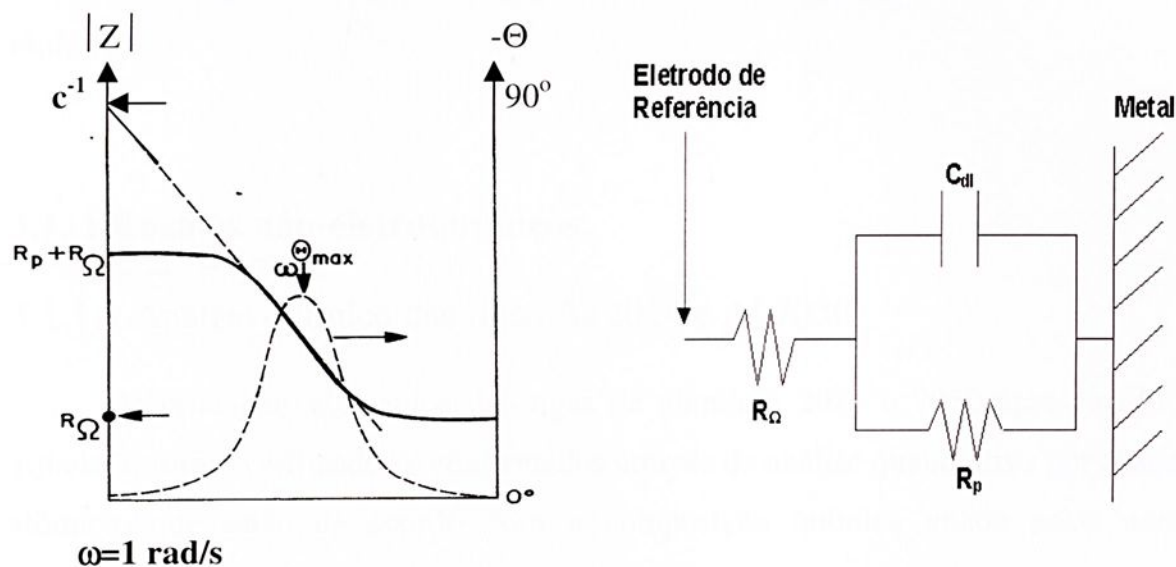


Figura 12- Diagrama de Bode e circuito equivalente de uma interface eletroquímica simples. (no diagrama o módulo e a frequência estão em escala logarítmica)

Em frequências intermediárias, Θ aumenta com o aumento da componente imaginária Z'' , e atinge um valor máximo de 90° quando o comportamento da célula é puramente capacitivo. Ângulos menores que 90° , se detecta uma resposta resistiva-capacitiva (RC). A frequência onde a fase é máxima $\omega(\Theta_{\max})$ também indica o ponto de inflexão da reta, equação (24).

$$\omega(\Theta_{\max}) = (1/CR_p)[(1+R_p/R_\Omega)]^{1/2} \quad (24)$$

3.1 ENSAIOS DE CORROSÃO

Os processos de corrosão são complexos e ocorrem sob diferentes condições, por isso os ensaios de corrosão são importantes para caracterizar a agressividade de um determinado meio corrosivo e fornecer fundamentos básicos para o controle da corrosão. Os ensaios em laboratório são realizados com a presença de corpos-de-prova definidos, a composição do meio corrosivo pode ser fixada, pode-se manter constantes as condições do ensaio e acelerar o processo com o intuito de obter resultados mais rápidos.

3.1. 1 Ensaios não-eletroquímicos

3.1.1.1 Análise química das ligas Al 2024 e Al 7050

Os principais elementos das ligas de alumínio 2024 e 7050 apresentados na Tabela 3, foram verificados e confirmados através da análise quantitativa por absorção atômica, que estão de acordo com a composição química citada pelas normas americanas.

Tabela 3- Análise química dos principais elementos das ligas expressa em porcentagens de massa.

Composição Liga	%Zn	%Mg	%Cu
Al 2024	-	1,30	4,59
Al 7050	6,26	2,00	2,14

3.1.1.2 Ensaio de “salt spray”

Visto que um dos propósitos da maioria dos ensaios de corrosão é determinar a natureza do ataque, para saber se a superfície foi parcialmente corroída ou houve corrosão uniforme, o “salt spray” foi empregado como um método qualitativo para avaliar e expressar a corrosão das ligas de alumínio 2024 e 7050.

Os corpos-de-prova preparados com as ligas de alumínio, apresentando uma área de aproximadamente $7,5 \text{ cm}^2$, foram submetidos ao ensaio da câmara de névoa salina (NaCl 5%) em condições hidrodinâmicas aceleradas, durante 24, 48 e 168 horas a 35°C . A análise através da inspeção visual das superfícies, comumente usada neste tipo de teste, revelou ataque superficial nas duas ligas em estudo, apresentando corrosão localizada até no tempo mínimo (24 horas) de exposição estabelecida pela norma, como confirmado na literatura (PEREIRA et al., 2000, p. 63-66).

3.1.1.3 Ensaio de corrosão por imersão

Nos ensaios de imersão, os corpos de prova são imersos completamente na solução, geralmente sob condições controladas de aeração e temperatura (ASTM G 31, 1972), embora seja difícil controlar esses parâmetros simultaneamente. Este ensaio teve uma certa importância devido as respostas propiciarem condições para estudar a morfologia superficial e identificar os produtos de corrosão formados durante o tempo de imersão. Foi possível observar a grande quantidade de produtos de corrosão que se formam sobre a superfície do material, ver o efeito da aeração diferencial e a existência da corrosão por esfoliação.

Nos testes de imersão, os corpos-de-prova como recebidos foram submetidos ao polimento mecânico e após tratamento superficial, foram completamente imersas em solução aerada de NaCl 5% e mantidas em estado estático por um período de seis meses. Os experimentos foram realizados a temperatura ambiente e a variação de massa estudada com o tempo.

Os produtos de corrosão, insolúveis no meio salino, formaram um filme aderente sobre a superfície dos metais e o aumento de massa das ligas durante seis



meses de imersão foi levemente maior na liga 2024, Figura 13. Os valores de pH das soluções aumentaram cerca de duas unidades principalmente devido à redução de O_2 . Cabe mencionar que, a dissolução de um metal é mais fácil em meio ácido como apresenta inicialmente a solução (pH 6,0). A reação dos cátions formados neste processo com o meio aquoso pode produzir hidróxidos como $Al(OH)_3$, $Cu(OH)_2$, $Zn(OH)_2$ e $Mg(OH)_2$, todas bases fracas que por dissociação também contribuem ao aumento do pH. A dissociação da base menos fraca diminui a solubilidade dos outros hidróxidos por efeito do íon comum. Através de dados termodinâmicos é possível demonstrar que o magnésio é um dos elementos menos nobre que essas ligas contém, portanto, mais susceptível a dissolução. A análise por absorção atômica feita em todas as soluções após os ensaios de imersão revelou somente a existência do magnésio. Pela análise quantitativa, Tabela 4, detectou-se que 1,06% do conteúdo de magnésio na liga 2024 e 1,54% na liga 7050 foi dissolvido durante o período de imersão, sendo a quantidade de Mg nas ligas Al 2024 1,30% e Al 7050 2,00%.

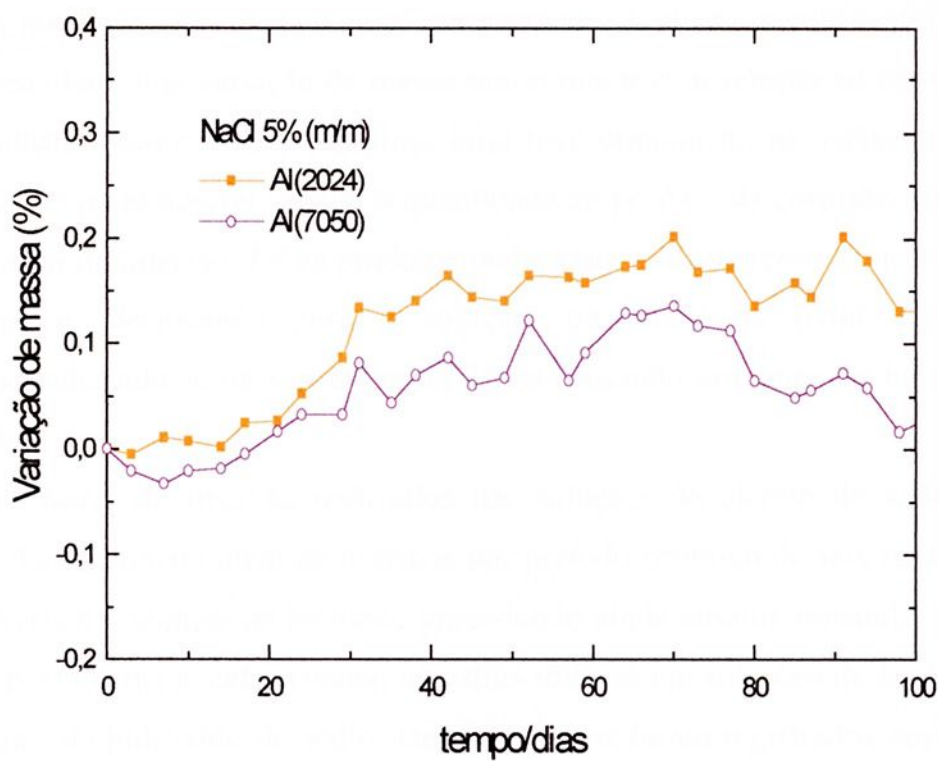


Figura 13- Variação de massa das ligas de alumínio durante o tempo de imersão.

Tabela 4- Determinação quantitativa de magnésio em solução de NaCl 5%.

<i>Liga de alumínio</i>	<i>Quantidade absoluta (mg/L)</i>	<i>Quantidade relativa (%)*</i>
2024	3,080	1,06
7050	7,128	1,54

* Quantidade de Mg nas ligas de Al 2024 e Al 7050 são 1,3% e 2,0%, respectivamente

Além da imersão das ligas 2024 e 7050 em 5% de NaCl, as ligas também foram imersas em soluções de cloreto de sódio contendo nitrato e nitrito de sódio 0,1M. Os resultados obtidos para o período de imersão de seis meses encontram-se na Tabela 4. Os produtos de corrosão insolúveis obtidos da imersão das ligas foram caracterizados e identificados pelas análises de MO, MEV, EDS, raio-X e infravermelho para identificar quais os produtos formados. Não foi possível realizar as análises de dureza e decapagem, devido o estado final das amostras.

Os resultados da tabela 5 mostram que tanto o nitrito quanto o nitrato na liga 2024 apresentam uma variação de massa muito maior com relação ao cloreto e a liga 7050 a adição desses ânions causaram uma leve diminuição na variação de massa. Essa variação pode ocorrer devido à quantidade de produto de corrosão que se forma após o ensaio de imersão. Esses produtos podem ser solúveis (com características não protetoras) se deslocando para a solução, ou insolúveis (com características protetoras), aderindo-se na superfície da liga e causando um aumento na massa final do material.

Nos testes de imersão realizados nas soluções de cloreto de sódio, cloreto/ nitrato e cloreto/ nitrito além de usarmos um período contínuo de seis meses, usamos também variados tempos de imersão; procedendo ainda ensaios trocando a solução e pesando as amostras a cada semana; amostras imersas em soluções de ácido nítrico e, em soluções de hidróxido de sódio. Dessas análises foram registrados nesse trabalho apenas os resultados do ensaio contínuo de seis meses que foram os mais representativos.

Tabela 5- Variação de massa durante um período de seis meses de imersão.

<i>Amostra solução</i>	<i>Mi/gramas (antes imersão)</i>	<i>Mf/gramas (após imersão)</i>	<i>Variação de massa (%)</i>
<i>Al 2024 Cl⁻</i>	5,3595/pH6,0	5,5071/pH8,4	- 2,75
<i>Al 7050 Cl⁻</i>	5,7756/pH6,0	5,9200/pH8,2	- 2,50
<i>Al 2024 NO₃⁻</i>	6,4723/pH5,9	7,1013/pH9,3	- 9,72
<i>Al 7050 NO₃⁻</i>	3,8429/pH5,9	3,7795/pH8,8	1,65
<i>Al 2024 NO₂⁻</i>	6,2108/pH6,7	6,9993/pH10,2	- 12,7
<i>Al 7050 NO₂⁻</i>	3,9452/pH6,7	3,8513/pH9,3	2,38

3.1.1.4 Ensaio de dureza

Após as ligas se submeterem aos ensaios de imersão, o ensaio de dureza constituiu um bom critério para avaliar a deterioração superficial das ligas metálicas susceptíveis à corrosão.

Foram feitas as medidas de dureza Rockwell A em várias regiões superficiais das ligas de alumínio 2024 e 7050 antes e após seis meses de imersão, e os resultados são mostrados na Tabela 6. A dureza pode ser interpretada como a resistência à penetração, a qual depende da estrutura do material e do grau de deterioração de sua superfície. Dos resultados obtidos verifica-se que a medida em que aumenta o tempo de imersão da liga na solução de cloreto de sódio, a dureza diminui tornando o material mais frágil e susceptível à fratura.

As amostras submetidas aos testes de imersão, cujas soluções de NaCl 5% contêm a presença de nitrato ou nitrito de sódio não puderam passar pelo ensaio de dureza, devido às mesmas estarem totalmente atacadas, com suas superfícies de forma irregular. Provavelmente os NO₃⁻ e NO₂⁻ em solução dissolvem lentamente os óxidos e hidróxidos formados sobre a superfície da liga deixando-a vulnerável ao ataque.

Tabela 6- Dureza Rockwell A nas ligas de alumínio antes e após vários meses de imersão em NaCl 5% m/m.

<i>Ligas de alumínio</i>	<i>Média</i>	<i>Desvio padrão</i>
<i>2024 antes da imersão</i>	45,17	1,17
<i>2024 após 6 meses</i>	41,00	1,79
<i>2024 após 10 meses</i>	32,43	2,99
<i>7050 antes da imersão</i>	49,33	0,52
<i>7050 após 6 meses</i>	48,33	0,52
<i>7050 após 10 meses</i>	33,20	3,56

3.1.1.5 Ensaio de decapagem

A decapagem foi realizada com a finalidade de determinar a perda de massa sofrida pelas amostras após a imersão em solução de cloreto de sódio 5%, através da eliminação de óxido presente na superfície das ligas de alumínio 2024 e 7050. Observa-se na Tabela 7 que, para cada liga em estudo o tempo de exposição ao teste de imersão influenciou nos resultados obtidos. A perda de massa para a liga de alumínio 2024 que permaneceu em imersão por um período de 10 meses (2,49%) foi maior do que para aquelas cujo tempo de imersão foi de seis meses (0,82%). A liga de alumínio 7050 obteve o mesmo comportamento (6 meses = 0,68% e 10 meses = 3,70%) e apresentou uma perda maior comparada à liga 2024 (2024 = 2,49% e 7050 = 3,70%). Da mesma forma que as amostras submetidas aos testes de imersão, cujas soluções de cloreto de sódio contêm a presença de nitrato ou nitrito de sódio não puderam passar pelo ensaio de dureza, também não houve condições de passar pelo teste de decapagem.

Tabela 7- Resultados obtidos do ensaio de decapagem.

Liga de Al	Massa (g) antes imersão	Massa (g) antes decap	Massa (g) 1ª decap	Massa (g) 2ª decap	Massa (g) 3ª decap	Massa (g) 4ª decap	Massa (g) 5ª decap	Massa (g) 6ª decap	Massa (g) 7ª decap	Perda massa %
2024 6 m	5,3595	5,3283	5,2858	5,2847	5,2844	-	-	-	-	0,82
2024 10m	5,6924	5,5925	5,4606	5,4549	5,4535	5,4532	-	-	-	2,49
7050 6 m	5,7756	5,7161	5,6782	5,6772	5,6773	-	-	-	-	0,68
7050 10m	4,2841	4,2127	4,0948	4,0897	4,0860	4,0853	4,0848	4,0837	4,0834	3,70

3.1.1.6 Caracterização e identificação das fases da superfície

3.1.1.6.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) / EDS

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada com o objetivo de caracterizar os produtos de corrosão aderidos à superfície das ligas e a espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) que permite a análise elementar localizada, qualitativa e semiquantitativa.

Através da micrografia de MEV foi possível detectar a presença de partículas intermetálicas grosseiras, tanto da liga de alumínio 2024, Figura 14, como da 7050, Figura 17.

Sobre a matriz se observam incrustações devido às impurezas, que quando submetidas a tratamentos superficiais mecânicos apresentam perfurações, as quais são provocadas pelo desprendimento de fases durante o polimento, devido à diferença de dureza com a matriz. Em geral as ligas apresentam partículas com forma esférica e cilíndrica e grande quantidade de partículas com geometria não definida.

Da análise semi-quantitativa de EDS, na liga 2024, sobre as partículas na forma de bastão, Figura 15, a proporção obtida foi de 24Al: 5Cu: 2Fe: 1Mn, enquanto que na forma circular, Figura 16, foi de 3Al: 1Cu: 1Mg. Tais partículas intermetálicas têm sido observadas por outros autores (BUCHHEIT et al., 1997; BERRADA; ELBOUJDAINI; GHALI, 1992).

A morfologia superficial da liga 7050 exibe características geométricas similares às apresentadas anteriormente, as proporções atômicas obtidas para as partículas na forma de bastão das ligas como recebida foi de 8Al:2Cu:1Fe, Figura 18 e para as partículas na forma circular, Figura 19, foram de 31Al:13Mg:12Cu:1Zn.

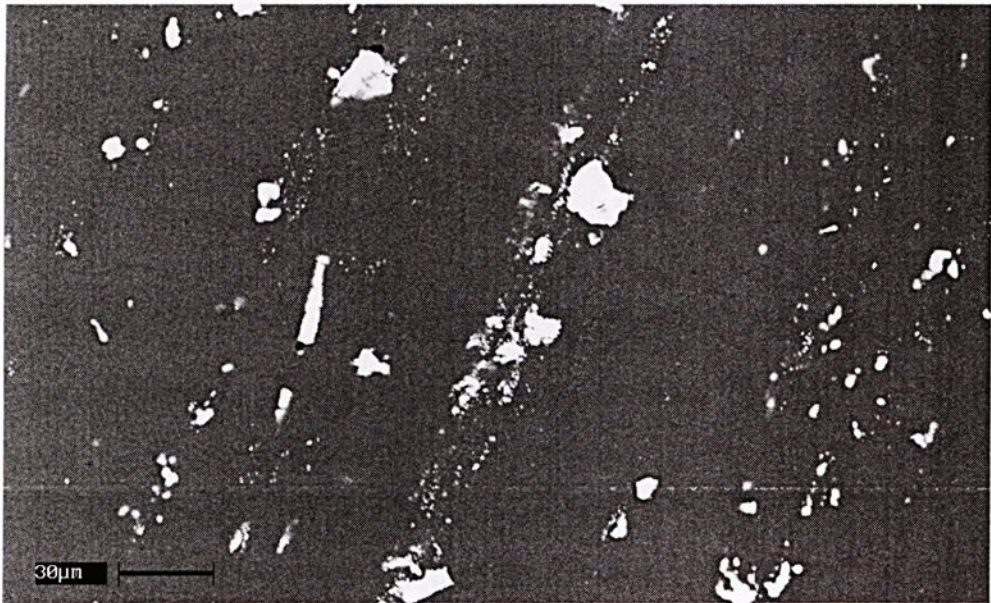


Figura 14- Micrografia da superfície das ligas de alumínio 2024 mostrando a presença de partículas intermetálicas grosseiras.

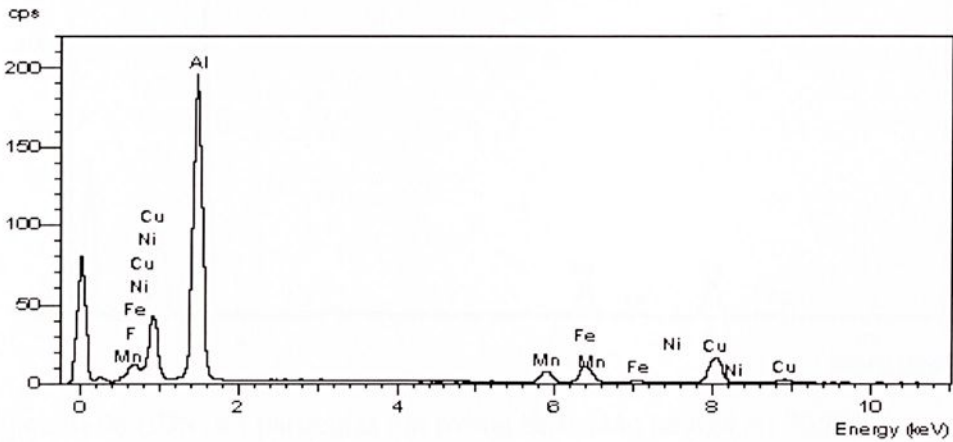


Figura 15- Espectro de EDS das partículas em forma de bastão na liga Al 2024.

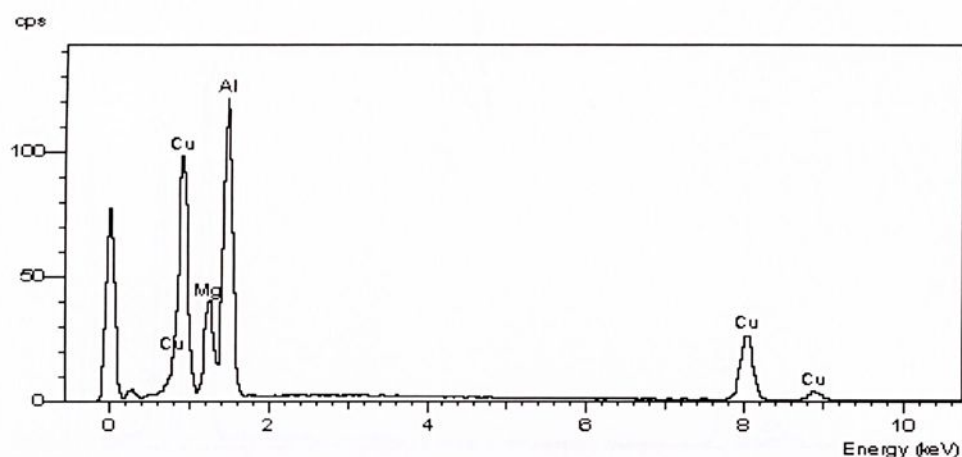


Figura 16- Espectro de EDS das partículas em forma circular na liga Al 2024.



Figura 17- Micrografia da superfície das ligas de alumínio 7050 mostrando a presença de partículas intermetálicas grosseiras.

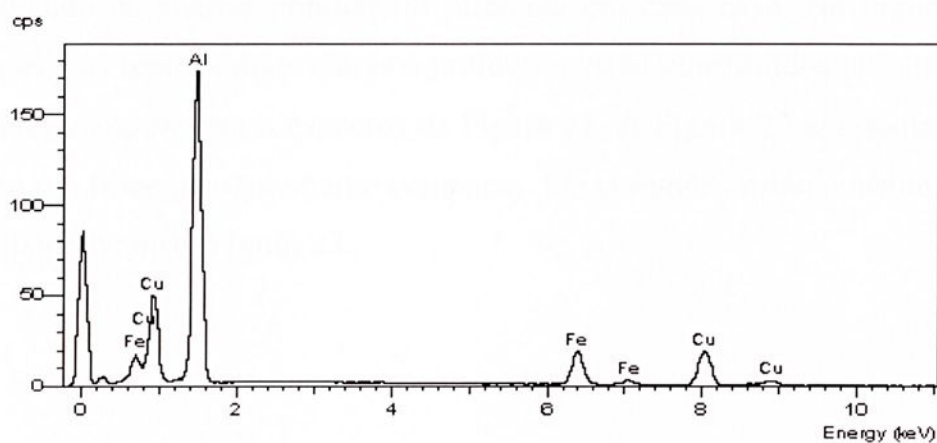


Figura 18- Espectro de EDS das partículas em forma de bastão na liga Al 7050.

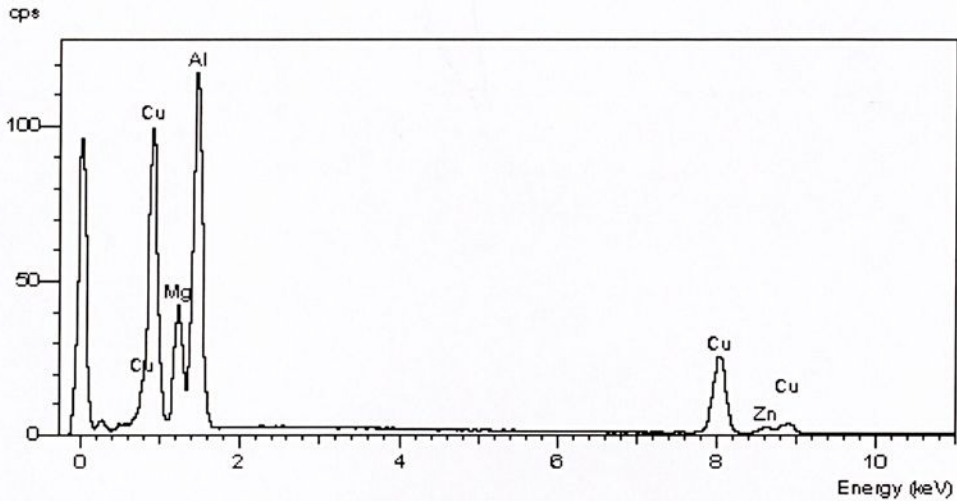


Figura 19- Espectro de EDS das partículas em forma circular na liga Al 7050.

Procurou-se enfocar, em todos os casos, uma região de grande heterogeneidade superficial. Analisando as ligas após um período de seis meses imersas em solução de NaCl 5%, a observação das Figuras 20 e 22 permite diferenciar, segundo o relevo, dois tipos de filmes: um poroso e descontínuo e outro mais compacto e aderente com trincas em toda sua extensão. A análise por EDS de toda a região mostrada nessas figuras determinou a existência quase que exclusiva de alumínio, oxigênio e pequenas quantidades de cobre e manganês no caso das ligas 2024, e de cobre e zinco no caso das ligas 7050. Elementos como cloro e sódio, proveniente do eletrólito, também foram detectados.

O resultado da análise pontual foi diferente em cada caso. Na Figura 20 os pontos brancos e as regiões mais claras e profundas estão constituídos por compostos ricos em cobre, como mostra o espectro da Figura 21. A Figura 22 apresenta regiões brancas sobre um filme aparentemente compacto. Essas regiões estão constituídas por compostos ricos em zinco, Figura 23.

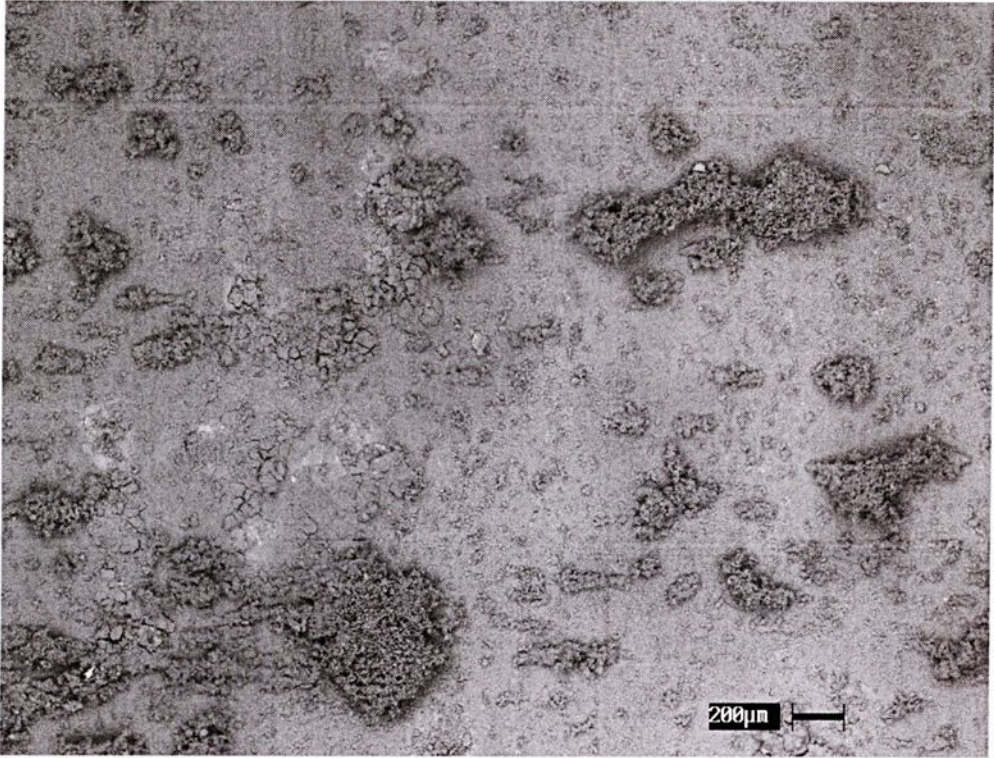


Figura 20- Micrografia da superfície mostrando produtos de corrosão sobre a liga Al 2024 e as regiões claras constituídas por compostos ricos em cobre.

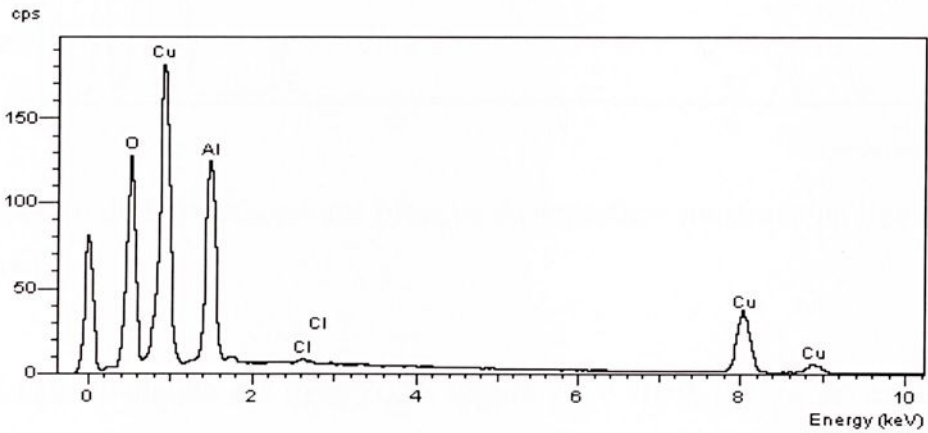


Figura 21- Espectro de EDS da região branca da superfície mostrada na liga Al 2024.

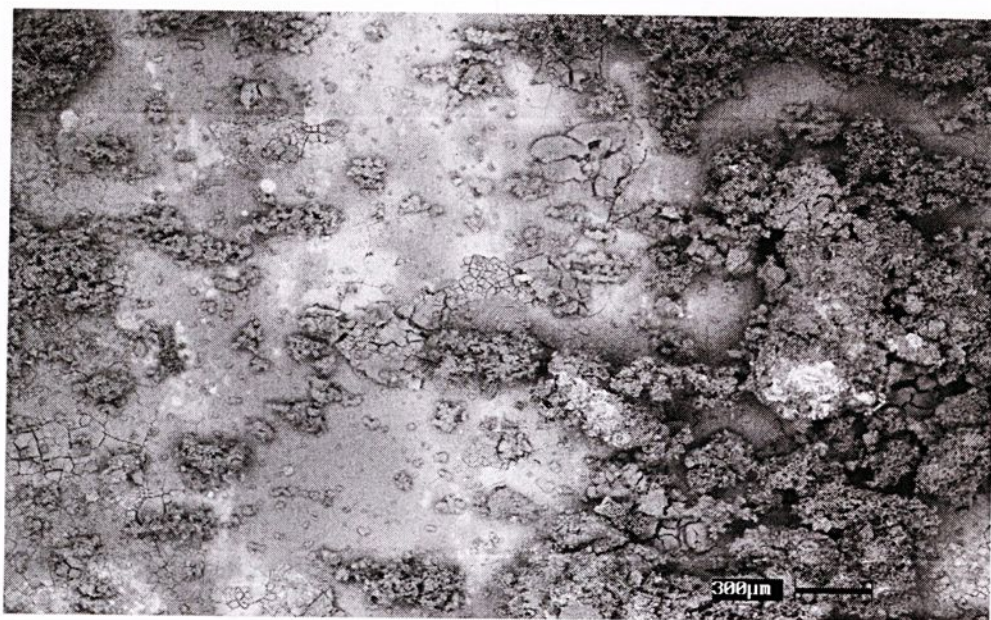


Figura 22- Micrografia da superfície mostrando produtos de corrosão sobre a liga Al 7050 e as regiões claras constituídas por zinco.

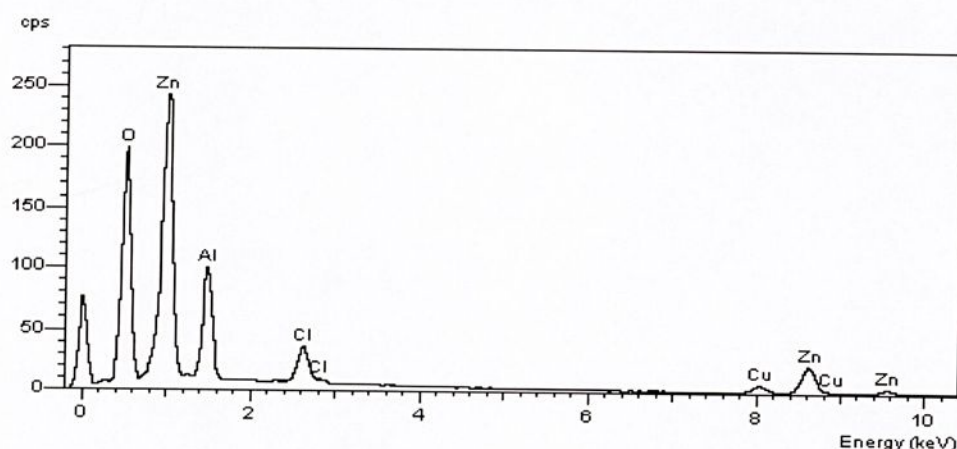


Figura 23- Espectro de EDS dos pontos brancos da superfície mostrada na liga Al 7050.

A severidade do ataque nas ligas 2024, Figura 24, e 7050, Figura 28, expostas ao meio aerado de NaCl 5% contendo NO_3^- 0,1M por um período de seis meses, é mostrada pela presença de um depósito volumoso de produtos de corrosão que se formam em toda a superfície das amostras. A análise de EDS da liga 2024 foi feita em três pontos distintos, as proporções atômicas obtidas para o ponto 1, Figura 25, foi de 3O: 1Al com traços de Cl e Cu, para o ponto 2, Figura 26, 10O: 3Al: 1Cl com traços de Cu e para o ponto 3, Figura 27, 3O: 1Al com traços de Cl, Mn e Cu. O resultado da análise de EDS total feita na amostra 7050, Figura 29, foi de 4O: 1Al com traços de Zn

e da análise pontual, Figura 30, realizada na região lisa do produto de corrosão formado foi de 4O: 1Al com traços de Zn.

A liga 2024, Figura 31, e a 7050, Figura 33, também foram imersas em solução de NaCl 5% contendo NO_2^- 0,1M, durante o mesmo período de tempo. As duas amostras apresentaram uma volumosa camada compacta e também regiões porosas, aspectos cristalinos, com trincas e falhas por toda a superfície das ligas. O espectro de EDS pontual da 2024 feita na região lisa, Figura 32, registra a proporção atômica de 3O: 1Al com traços de Na e Cu. A análise de EDS realizada na região porosa, Figura 34, da 7050 mostra os resultados de 14O: 1Mg: 2Al: 8Cu com traços de Cr e na região lisa, Figura 35, também aparece o mesmo resultado com traços de Zn.

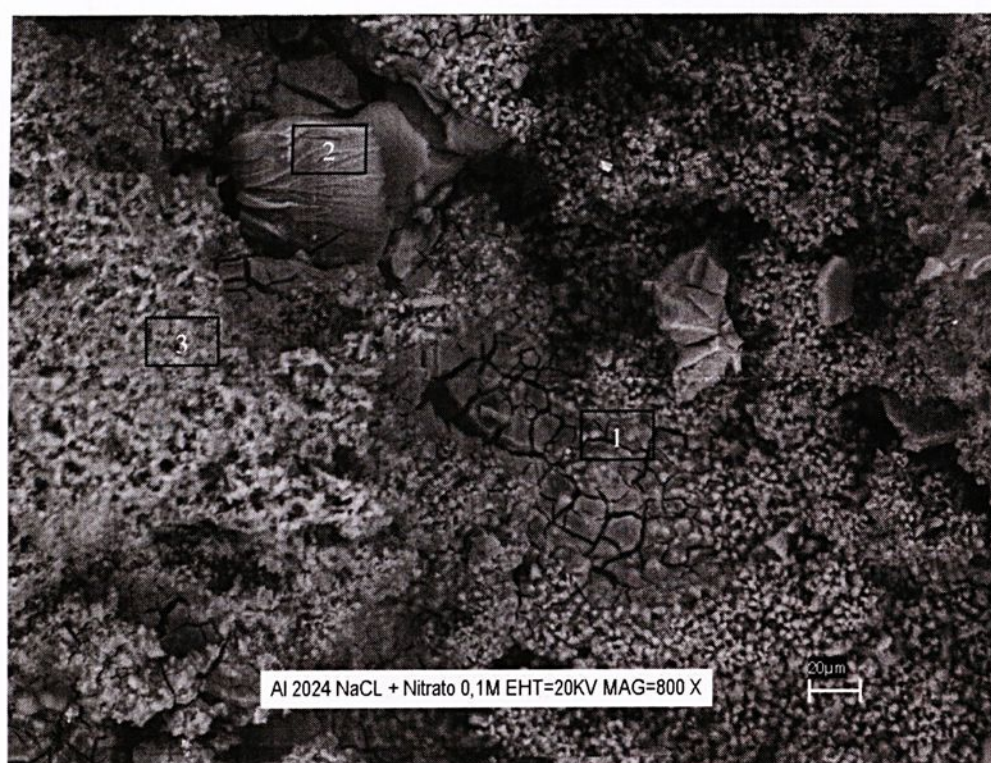


Figura 24- Micrografia da superfície da liga Al 2024 após imersão em NaCl 5% / NaNO_3 0,1M mostrando um depósito volumoso de produtos de corrosão.

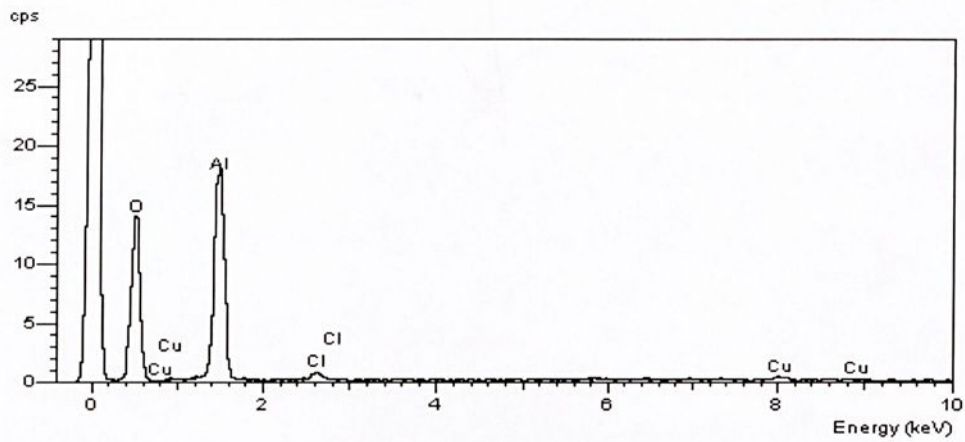


Figura 25- Espectro de EDS pontual da região compacta lisa sobre a liga Al 2024.

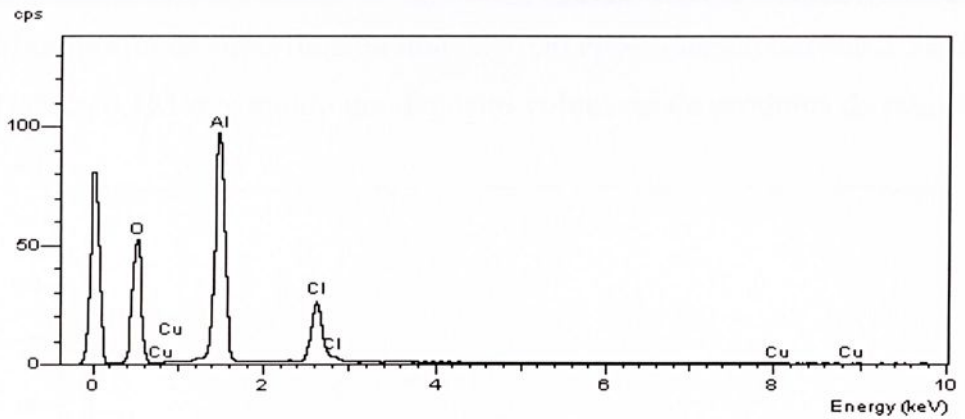


Figura 26- Espectro de EDS pontual de outro ponto da região compacta lisa sobre a liga Al 2024.

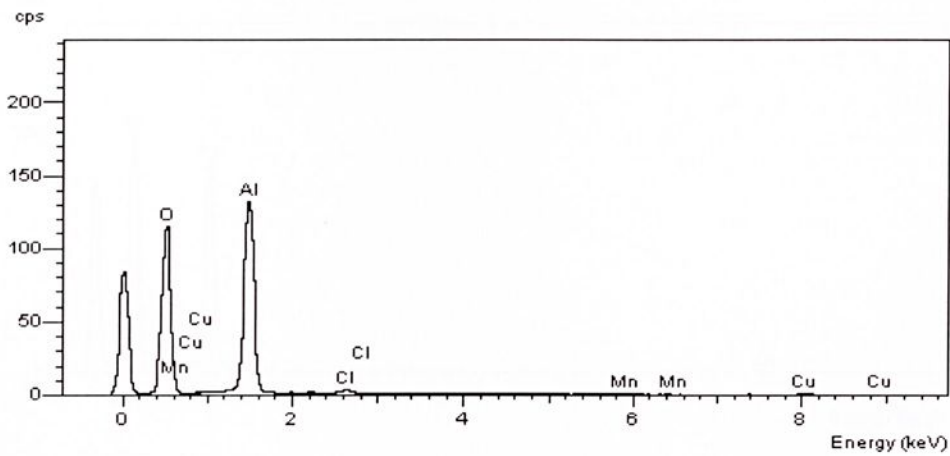


Figura 27- Espectro de EDS pontual da região crespa na liga Al 2024.



Figura 28- Micrografia da superfície da liga Al 7050 após imersão em NaCl 5% / NaNO₃ 0,1M mostrando um depósito volumoso de produtos de corrosão.

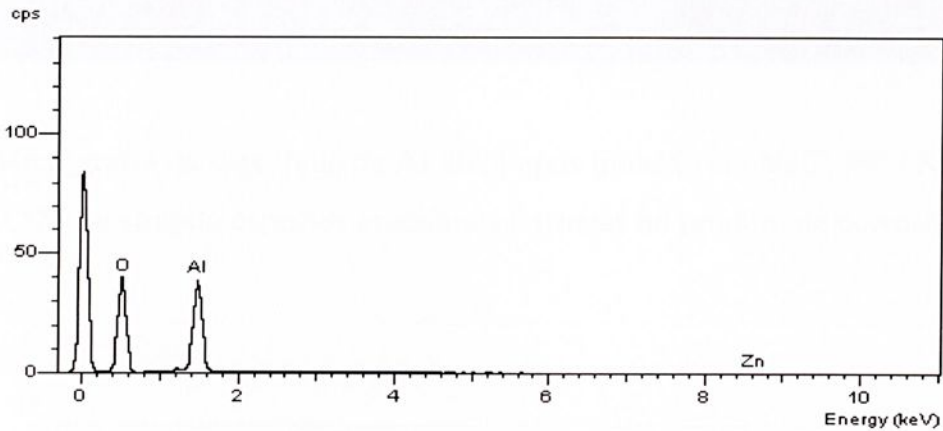


Figura 29- Espectro de EDS total da superfície da liga Al 7050.

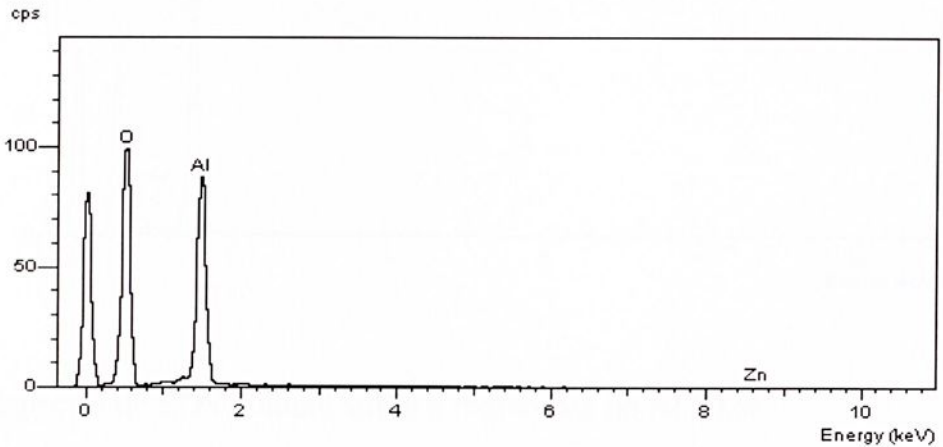


Figura 30- Espectro de EDS pontual sobre a região lisa do produto de corrosão formado da liga Al 7050.

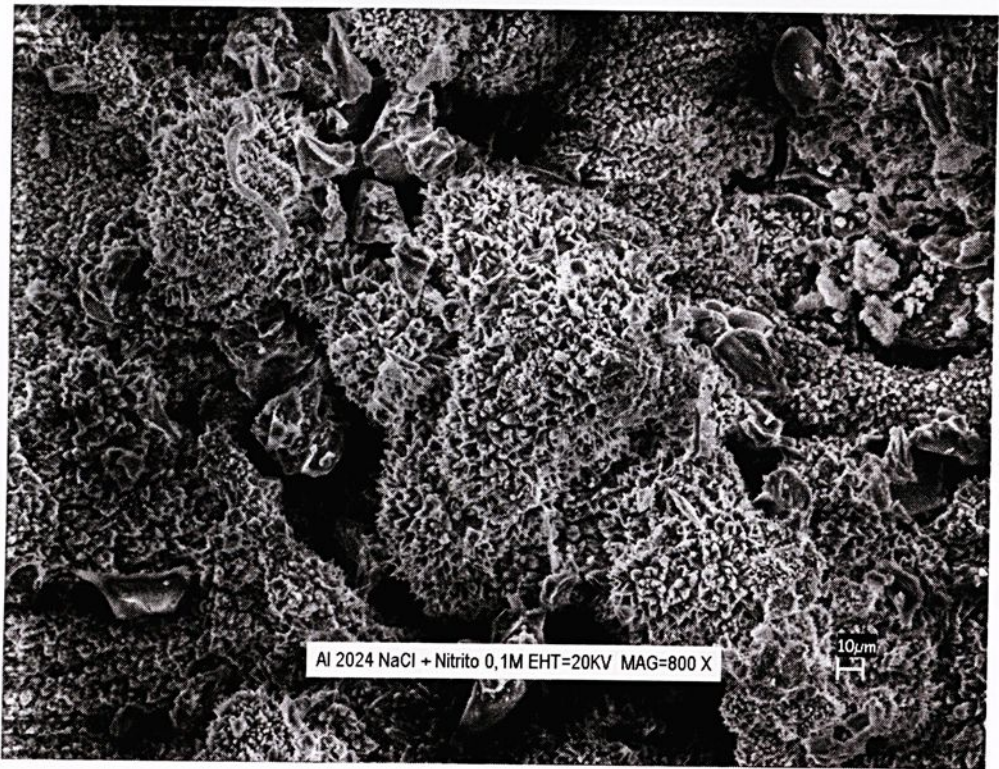


Figura 31- Micrografia da superfície da Al 2024 após imersão em NaCl 5% / NaNO₂ 0,1M mostrando aspectos cristalinos e trincas no produto de corrosão.

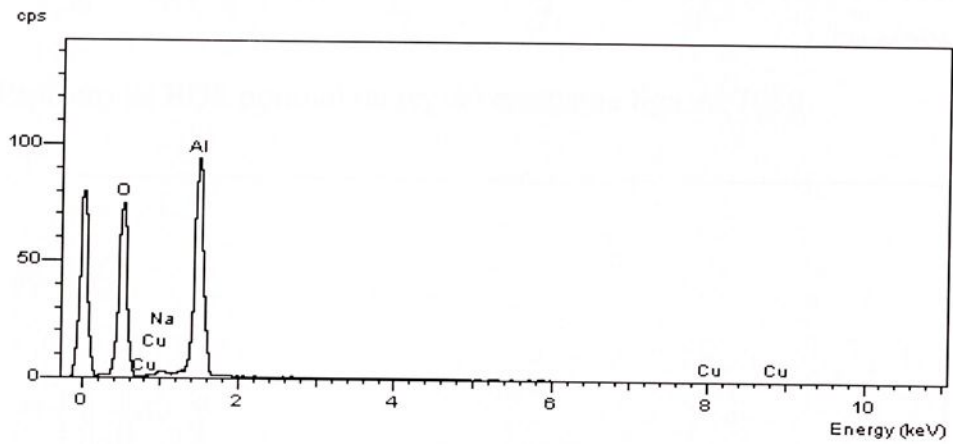


Figura 32- Espectro de EDS pontual sobre a região lisa na Al 2024.

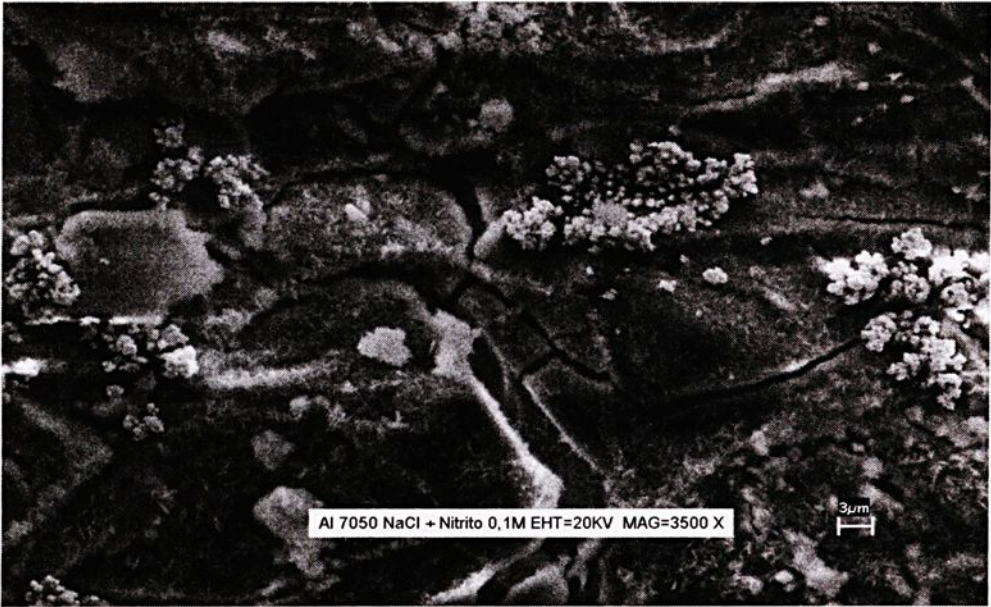


Figura 33- Micrografia da superfície da Al 7050 após imersão em NaCl 5% / NaNO₂ 0,1M mostrando regiões compactas, lisas e porosas.

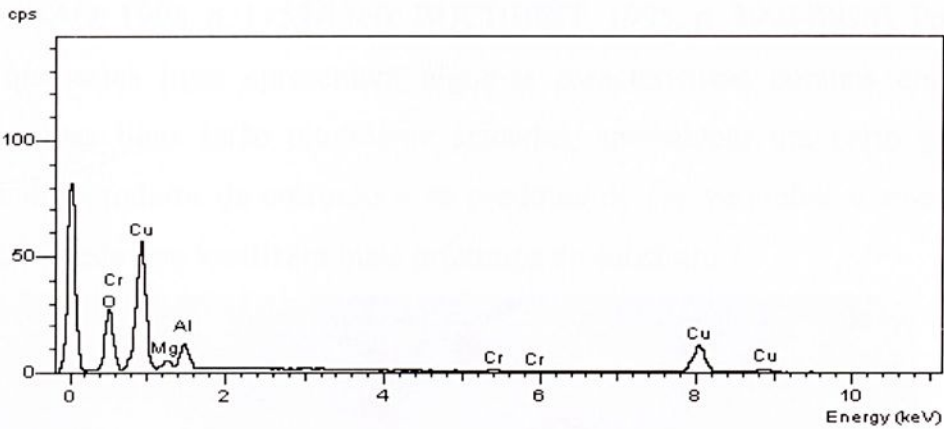


Figura 34- Espectro de EDS pontual da região cresspa na liga Al 7050.

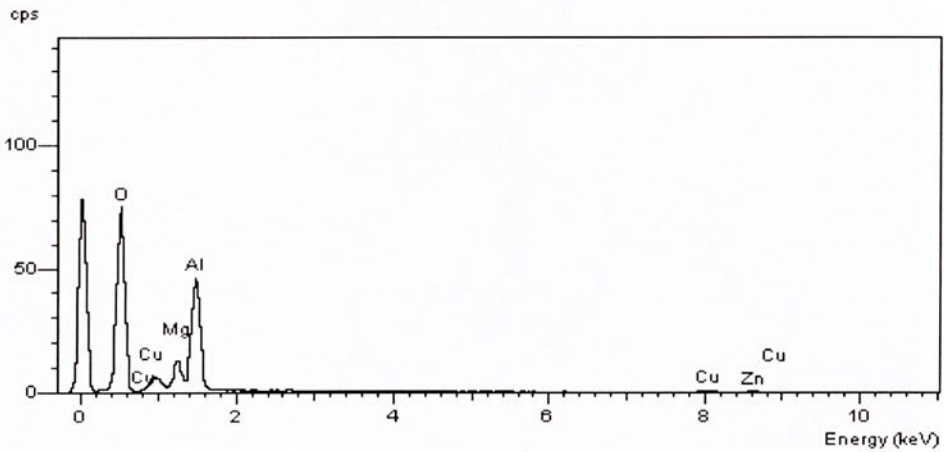


Figura 35- Espectro de EDS pontual da região lisa sobre a liga Al 7050.

3.1.1.6.2 Microscopia óptica (MO)

Através da microscopia óptica foi possível obter uma descrição topográfica das superfícies corroídas das ligas de alumínio 2024 T3 e 7050 T7, onde as regiões mais representativas da superfície de cada liga foram enfocadas com um aumento de 80X.

Após seis meses de imersão em solução de cloreto de sódio 5% m/m com aeração natural e temperatura ambiente, a Figura 36 mostra uma parte da superfície corroída da liga Al 2024 com dois tipos de produtos: um branco volumoso e outro vermelho mais próximo da matriz. Esses produtos foram identificados como óxidos e/ou hidróxidos de alumínio e cobre, respectivamente.

Estudos eletroquímicos de algumas fases intermetálicas, encontradas em ligas das séries 2XXX e 7XXX em solução de cloreto de sódio, indicam que a partícula que contém mais cobre que magnésio atua como cátodos e em caso contrário como ânodos (WEI; LIAO; GAO, 1998, p. 1153-1160; BUCHHEIT, 1995, p. 3994-3996). Pode ser visto ainda que estas ligas apresentam algumas características comuns como: as matrizes de ambas ligas estão totalmente atacadas, apresentam um certo grau de cristalinidade dos produtos de corrosão e os produtos de cor vermelha se encontram em menor quantidade e se localizam mais próximos do substrato.

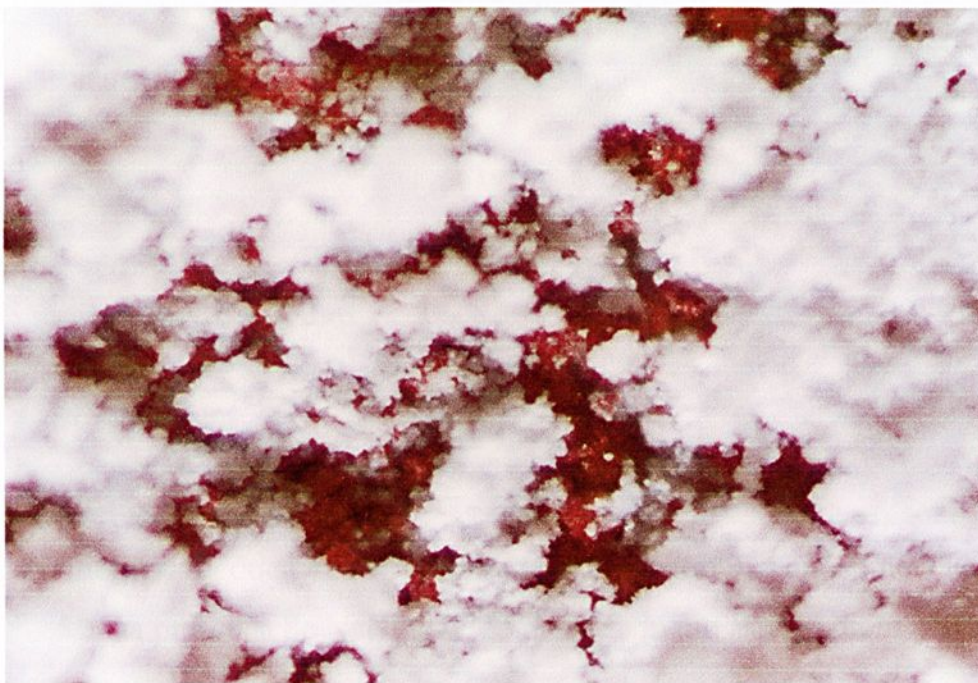


Figura 36- Micrografia ótica da superfície mostrando os produtos de corrosão de Al e Cu sobre a liga Al 2024.

As análises de imagem baseadas nessa técnica mostram que os ataques das ligas de alumínio 2024 e 7050, as quais permaneceram por um período de seis meses em solução de NaCl 5% na presença de NO_3^- 0,1M, ocorreram de maneiras diferentes. Observa-se que a 7050, Figura 38, apresenta uma grande quantidade de produtos de corrosão com coloração branca aderidos em sua superfície, mostrando estar aparentemente muito mais atacada do que a liga 2024, Figura 37. Essa liga (2024) parece não ter sido totalmente atacada, mas apresenta um aspecto bem poroso, em comparação com a superfície como recebida.

Analisando as ligas 2024, Figura 39, e 7050, Figura 40, após terem sido mantidas em solução de NaCl 5% contendo NO_2^- 0,1M durante seis meses de imersão, foi observado que a liga de alumínio 7050 embora totalmente coberta por produtos de corrosão, apresenta maior resistência à esfoliação. A liga 2024 apresenta um mecanismo de esfoliação e conforme Nakazato et al. (2001, p. 245-257), essa esfoliação cresce do pite e se propaga pelo contorno de grão.



Figura 37- Micrografia ótica da superfície das ligas de Al 2024 após imersão em NaCl 5% na presença de NaNO_3 0,1M mostrando um aspecto bem poroso da superfície.



Figura 38- Micrografia ótica da superfície das ligas de Al 7050 após imersão em NaCl 5% na presença de NaNO_3 0,1M mostrando uma grande quantidade de produtos de corrosão com coloração branca aderidos em sua superfície.



Figura 39- Micrografia ótica da superfície das ligas de Al 2024 após imersão em NaCl 5% na presença de NaNO_2 0,1M mostrando que a liga sofre corrosão por esfoliação.

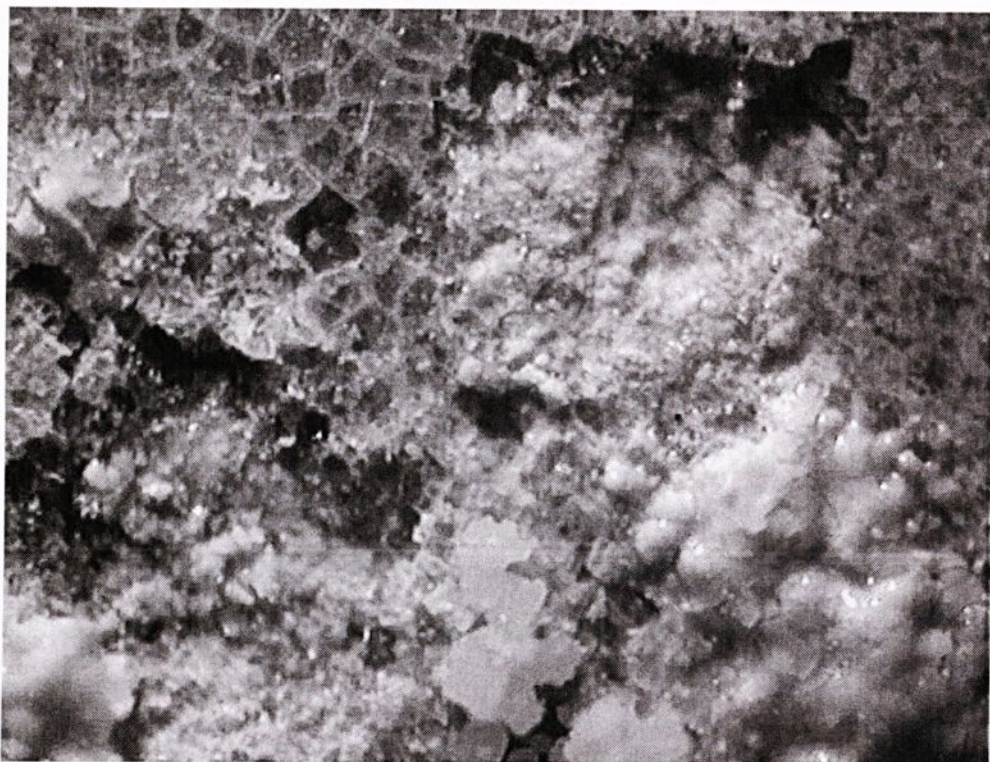


Figura 40- Micrografia ótica da superfície das ligas de Al 7050 após imersão em NaCl 5% na presença de NaNO_2 0,1M, embora totalmente coberta por produtos de corrosão, apresenta maior resistência à esfoliação.

3.1.1.6.3. Difração de raios x

As ligas de alumínio 2024 e 7050 foram imersas durante um período de seis meses, tanto em solução de NaCl 5% m/m como em solução de NaCl 5% na presença de nitrato e nitrito de sódio 0,1M. Alguns dos produtos formados após o teste de corrosão por imersão foram identificados pela análise de difração de raio-X.

Os espectros de raio-X realizados sobre as ligas Al 2024, Figura 41 e Al 7050, Figura 42, apresentam resultados similares e seus difratogramas exibem os típicos picos do alumínio com diferentes intensidades relativas. A análise não revelou a presença de Al_2O_3 sobre as ligas, provavelmente devido a certo grau de caráter amorfo.

A análise realizada com as amostras imersas em solução de cloreto de sódio 5% apresentou alguns produtos de corrosão formados após o teste realizado por um período de seis meses. Para a liga Al 7050, foram obtidos os compostos $\text{Al}(\text{OH})_3$, e Cu_2O ; para a liga Al 2024, os mesmos produtos foram encontrados incluindo

Mg(OH)_2 . Das análises obtidas indicou-se principalmente a existência de Al(OH)_3 monoclínico (ficha 33-0018)*, também apresentaram picos característicos de Cu_2O cúbico (ficha 5-0667)* e Mg(OH)_2 hexagonal (ficha 44-1482)*. O Zn(OH)_2 hexagonal (ficha 24-1444)* é isoestrutural com o Mg(OH)_2 e não pode ser identificado por esta técnica.

Pela análise realizada através das amostras em forma de pó, resultado dos produtos de corrosão, observa-se que para a Al 2024 em presença de NO_3^- 0,1M no meio de cloreto, Figura 43, aparecem como resultados compostos de hidróxido de alumínio, óxido de alumínio e cobre e óxido de alumínio e magnésio. Esta mesma liga com a adição de NO_2^- 0,1M na solução de cloreto, Figura 44, os compostos resultantes foram hidróxido de alumínio, óxido de alumínio e óxido de alumínio e magnésio.

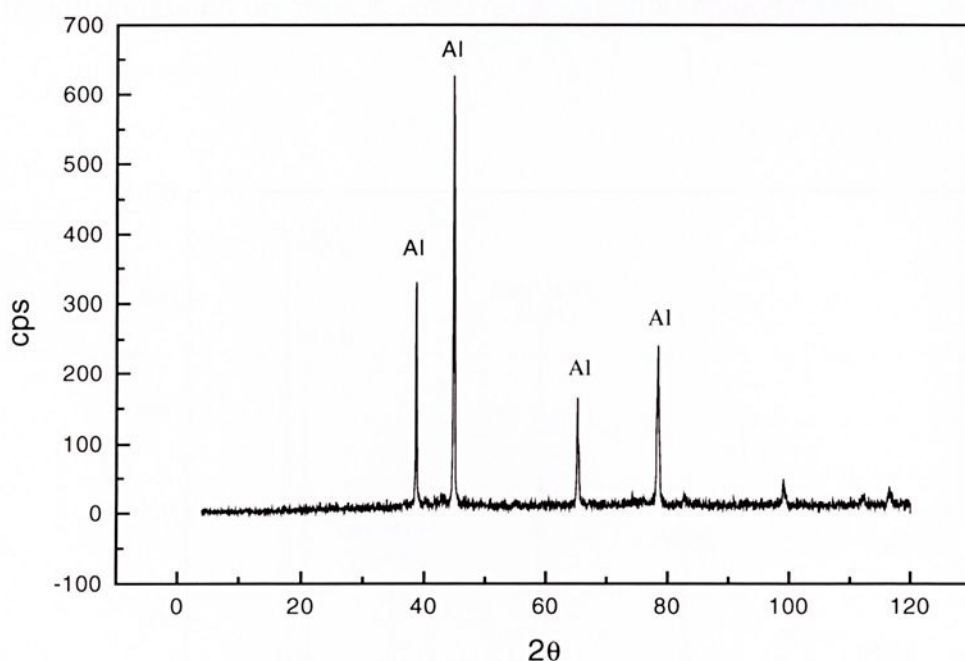


Figura 41- Difratoograma de raios-X sobre a liga Al 2024 como recebida.

* Fichas nos ANEXOS A, B, C, D e E.

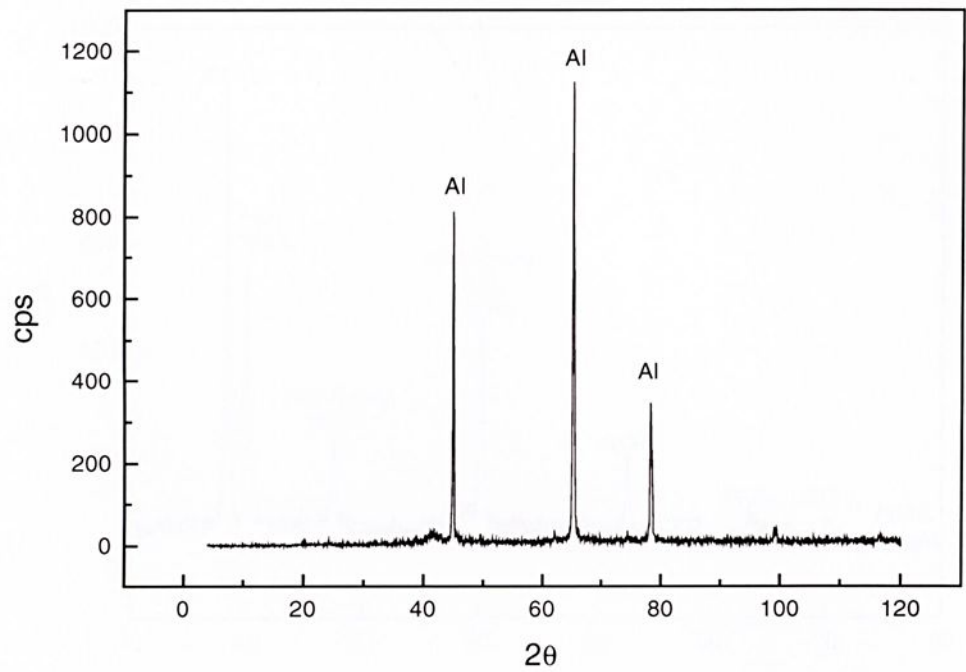


Figura 42- Difratoograma de raios-X sobre a liga Al 7050 como recebida.

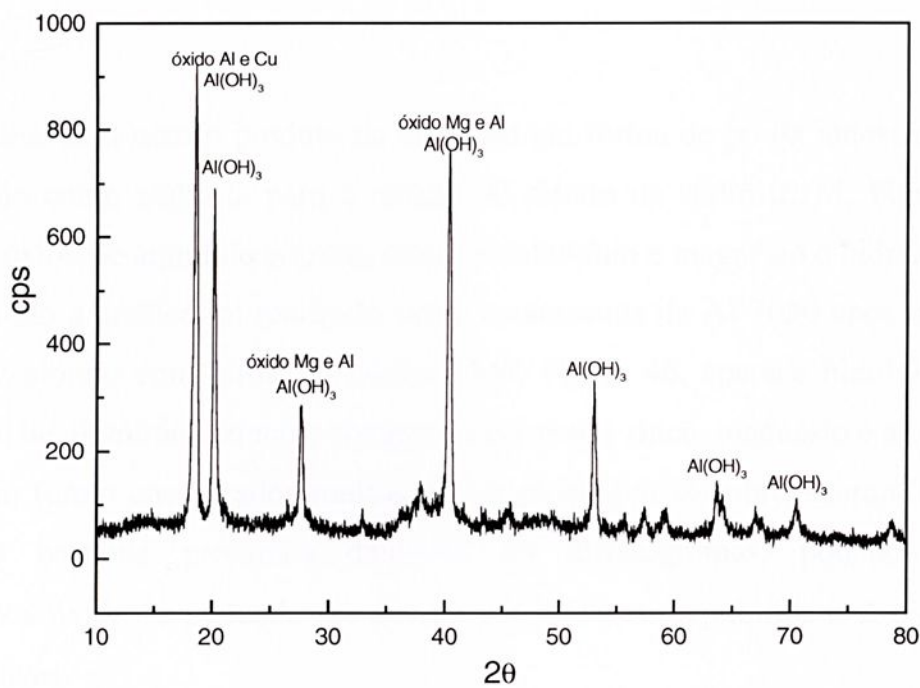


Figura 43- Difratoograma de raios - X da liga Al 2024 em presença de NO₃⁻ 0,1M na solução de cloreto.

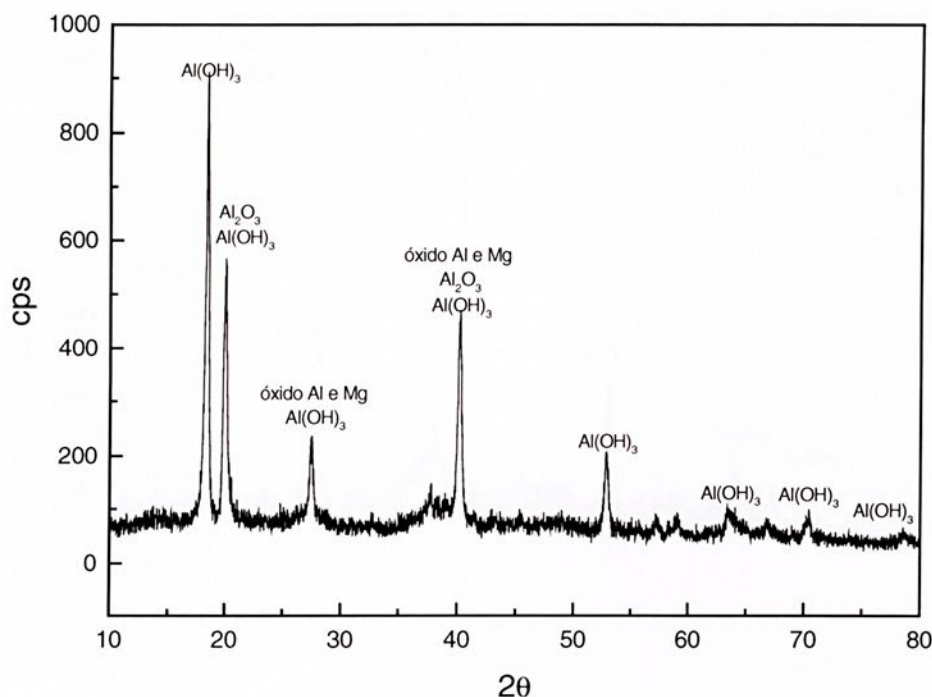


Figura 44- Difratoograma de raios X da liga Al 2024 em presença de NO_2^- 0,1M na solução de cloreto.

Da análise feita com o produto da corrosão em forma de pó da amostra de Al 7050 foi obtido como resposta para a adição de nitrato de sódio 0,1M, Figura 45, compostos de óxido de alumínio e zinco, óxido de alumínio e magnésio e hidróxido de alumínio. Quando a análise foi realizada sobre as amostras de Al 7050 após imersão em solução de cloreto com nitrito de sódio 0,1M, Figura 46, aparece hidróxidos de alumínio óxido de alumínio e zinco e compostos contendo zinco, magnésio e alumínio.

Também foram encontrados muitos outros picos que se sobrepuseram ou que permaneceram bastante próximos daqueles do difratogramas, podendo estar relacionados aos óxidos e podendo ser devido à elevada susceptibilidade à oxidação das ligas metálicas.

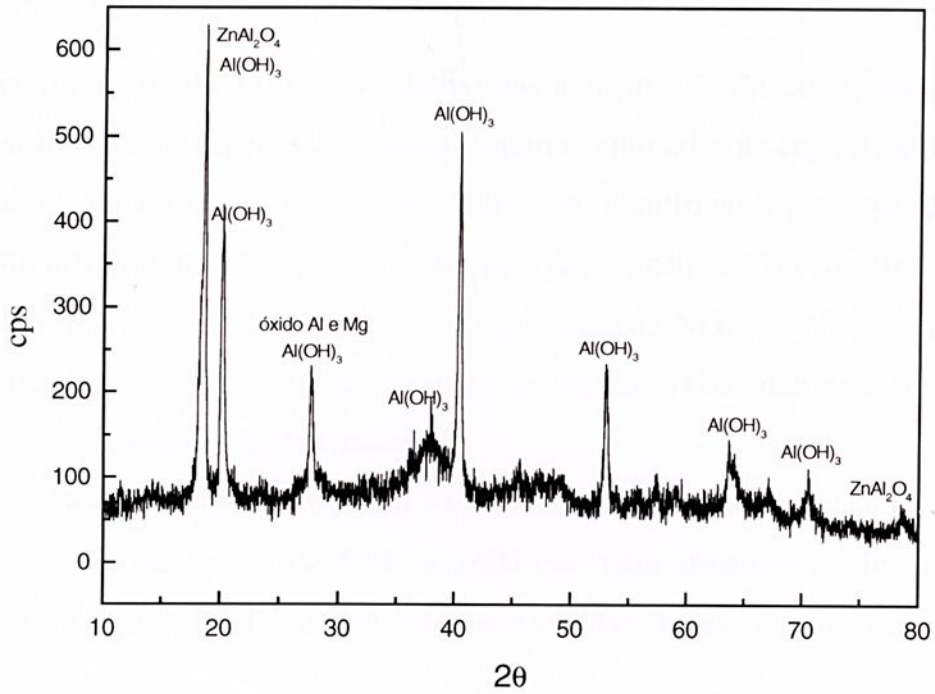


Figura 45- Difratoograma de raios X da liga Al 7050 em presença de NO_3^- 0,1M na solução de cloreto.

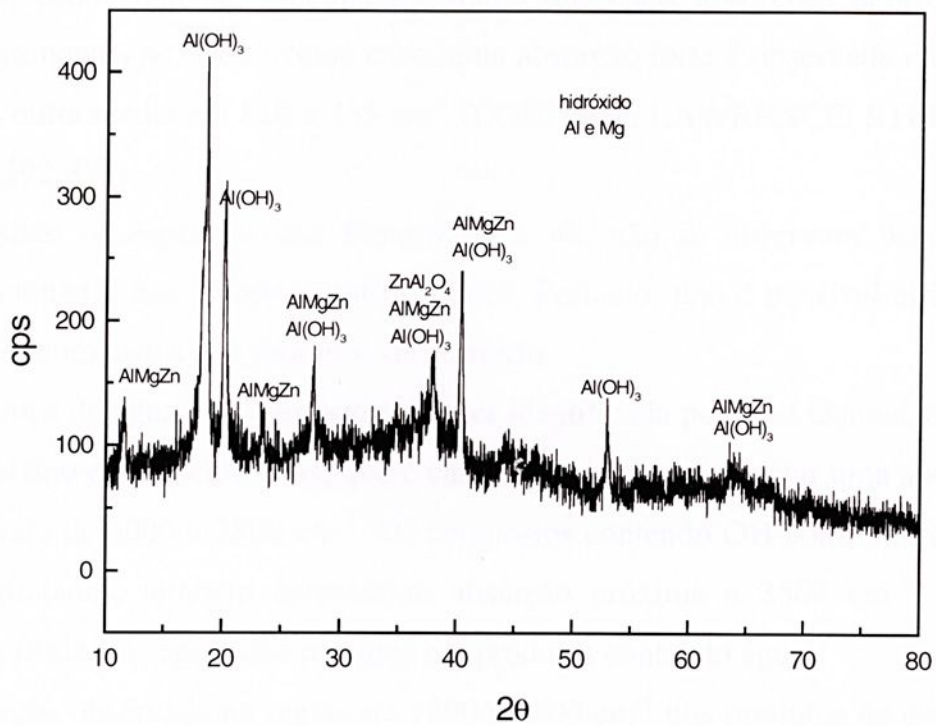


Figura 46- Difratoograma de raios -X da liga Al 7050 em presença de NO_2^- 0,1M na solução de cloreto.

3.1.1.6.4. Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho das amostras de Al 2024, Figura 47 e Al 7050, Figura 48, após seis meses de imersão foram examinados na região entre 4000 e 400 cm^{-1} . Essa técnica foi realizada com o intuito de identificar a presença de íons nitrato ou nitrito nos produtos de corrosão formados das amostras. Os espectros desses materiais, após a imersão em meio de NaCl, na presença de NO_3^- ou NO_2^- revelaram aspectos semelhantes, cujas bandas de absorção no espectro são análogas, com uma pequena diferença na intensidade das mesmas.

Os espectros dessas figuras revelam basicamente, uma banda intensa na região de 3000 a 3800 cm^{-1} . Na região de 1300 a 1800 cm^{-1} uma absorção de intensidade média e abaixo da região de 1200 cm^{-1} algumas bandas fortes, porém, com baixa resolução.

Os espectros na região do infravermelho de sais de nitratos inorgânicos são caracterizados por apresentarem uma absorção forte na região de 1350-1380 cm^{-1} , uma média em 815-820 cm^{-1} e uma fraca em 725-740 cm^{-1} . Os sais de nitrito apresentam espectros com características semelhantes, sendo que estas absorções ocorrem em maiores comprimentos de onda. Nesse caso, uma absorção forte é observada em 1235 a 1275 cm^{-1} e outra média em 820 a 835 cm^{-1} (COLTHUP; LAWRENCE; STEPHEN, 1964, p. 287, 392-393).

Analisando os espectros das Figuras 47 e 48, não se observam bandas de absorção relacionadas aos ânions nitrato e nitrito. Portanto, não é possível atribuir a presença desses compostos nos produtos de corrosão.

A presença de água no composto pode ser identificada por essa técnica, através da vibração do tipo estiramento O-H, que é caracterizado por apresentar uma absorção forte no intervalo de 3000 a 3800 cm^{-1} . Os compostos contendo OH como hidróxidos ou óxidos hidratados, também apresentam absorção próxima a 3500 cm^{-1} , o que dificulta a identificação segura dos mesmos em produtos contendo água.

A absorção observada na região de 1300 a 1800 cm^{-1} nos produtos de corrosão das ligas Al 2024 e Al 7050 confirma a presença de hidróxidos, principalmente de alumínio, como identificado pela técnica realizada de raios-X (item 3.1.1.6.3), o que

não descarta a possibilidade da existência de óxidos hidratados ou água nesses produtos.

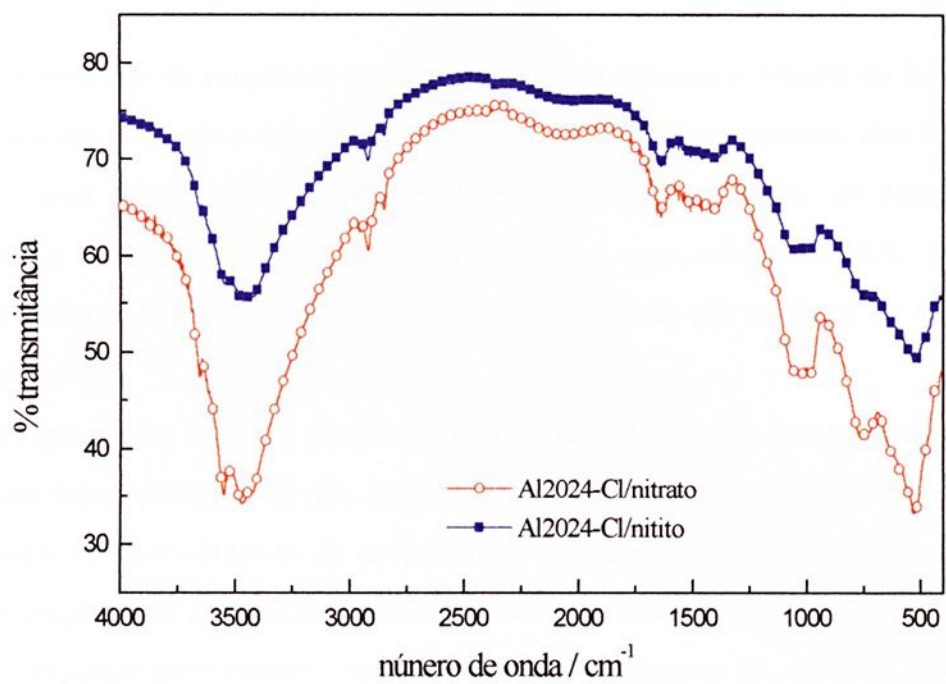


Figura 47- Espectros de IR do produto de corrosão obtido da imersão da liga Al 2024 em solução de NaCl 5% com diferentes ânions.

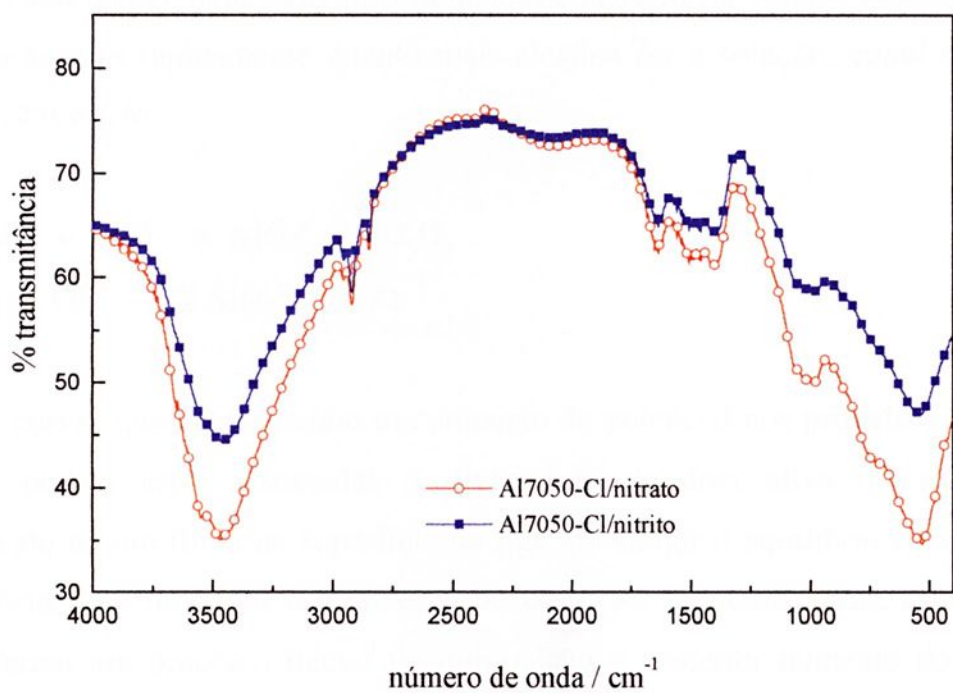


Figura 48- Espectros de IR do produto de corrosão obtido da imersão da liga Al 7050 em solução de NaCl 5% com diferentes ânions.

3.1. 2 Ensaios eletroquímicos

3.1.2.1 Medidas de potencial em circuito aberto com o tempo (E_{CA})

As medidas de potencial em circuito aberto durante o tempo de imersão foram realizadas com o objetivo de avaliar o comportamento eletroquímico das ligas no meio estudado, sem passagem de corrente elétrica. Uma comparação da estabilidade das ligas 2024 e 7050 em soluções de NaCl 5% sem e com adição de NO_3^- e NO_2^- 0,1M pode ser observada nas Figuras 49 a 54, para valores de pH na faixa de 4,0 a 12,0 em sistema aerado.

As Figuras 49, 50 e 51 mostram de uma maneira geral, que para a liga Al 2024 em valores intermediários de pH, tanto em meio de cloreto contendo NO_3^- como NO_2^- , ocorre um leve deslocamento do potencial de circuito aberto para valores mais nobres, em comparação com os ensaios realizados somente em solução de cloreto de sódio. O mesmo comportamento ocorre com a liga Al 7050, Figuras 52, 53 e 54, diferenciando nos valores de potencial, onde esta última apresenta potenciais mais negativos.

O valor do potencial de circuito aberto tende para valores mais negativos, quanto maior o valor do pH, indicando que em meios de cloretos fortemente alcalinos, as ligas se corroem mais rapidamente quanto mais alcalina for a solução, como mostram as reações (25) e (26).



As curvas que apresentaram um aumento do potencial nos primeiros minutos de imersão podem estar associadas à diminuição da área ativa do eletrodo por crescimento de um filme na superfície da liga até atingir o equilíbrio termodinâmico das espécies que intervêm no processo de corrosão. Por outro lado, as curvas que apresentaram um processo inicial de diminuição e posterior aumento do potencial, foram relacionadas com a dissolução seletiva dos constituintes menos nobres da matriz e também dos óxidos formados na superfície, até que ocorra a formação e crescimento de um filme de espessura suficiente para proteger a liga e estabilizar seu potencial. As

oscilações nas medidas são frequentemente associadas com pites que acompanham à formação do filme provocando certa descontinuidade no mesmo.

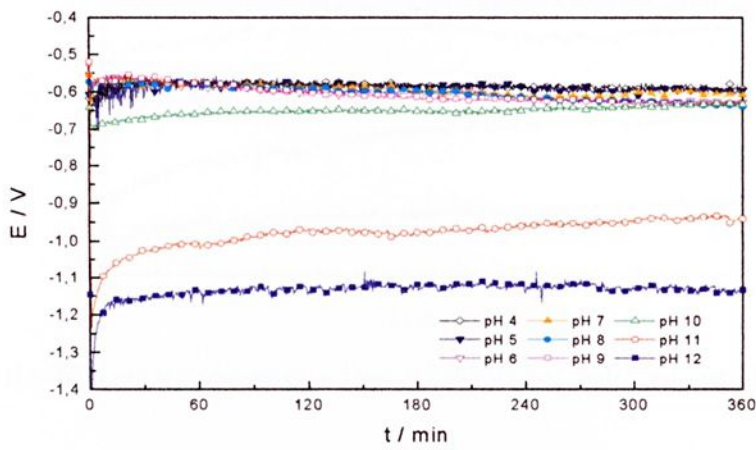


Figura 49- Curvas de E_{CA} vs tempo para a liga Al 2024 em solução aerada de NaCl.

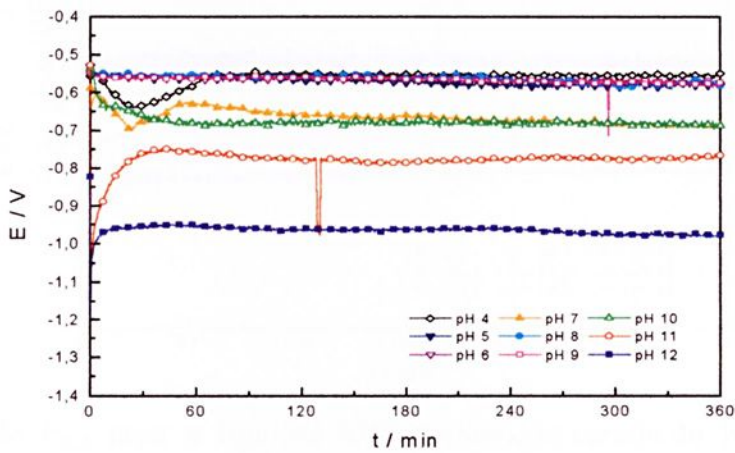


Figura 50- Curvas de E_{CA} vs tempo para a liga Al 2024 em solução aerada de NaCl 5% + NaNO₂ 0,1M.

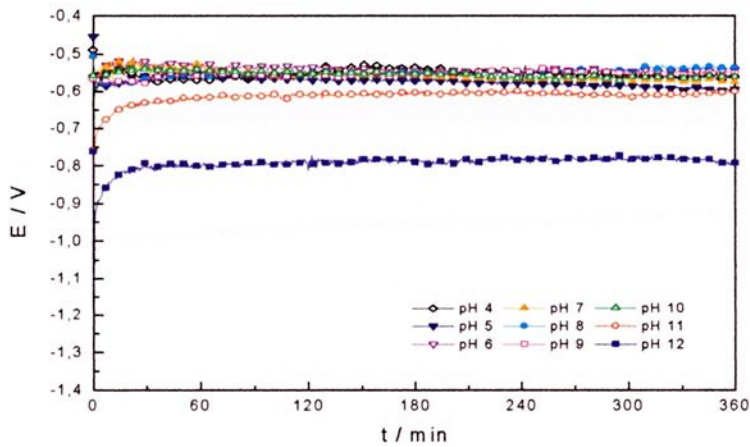


Figura 51- Curvas de E_{CA} vs tempo para a liga Al 2024 em solução aerada de NaCl 5% + NaNO₃ 0,1M.

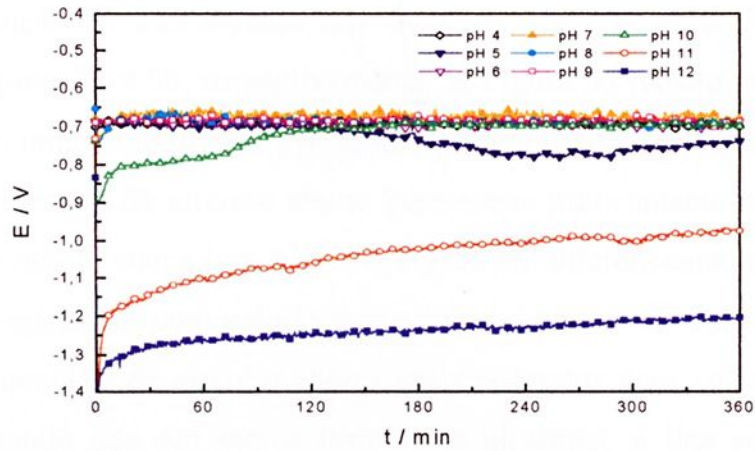


Figura 52- Curvas de E_{CA} vs tempo para a liga Al 7050 em solução aerada de NaCl.

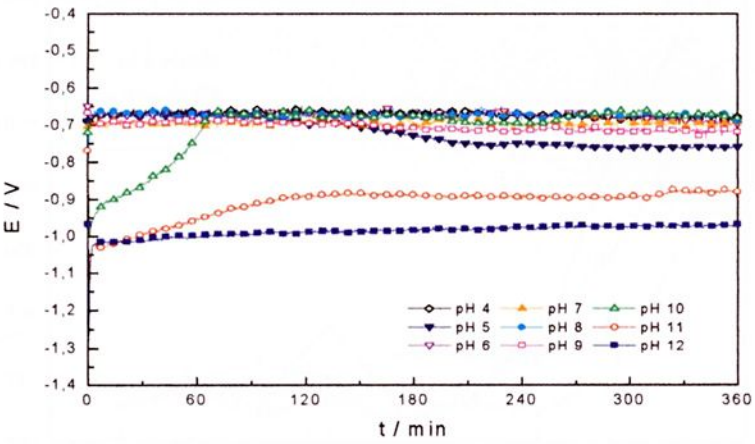


Figura 53- Curvas de E_{CA} para a liga Al 7050 em solução aerada de NaCl 5% + NaNO₂ 0,1M.

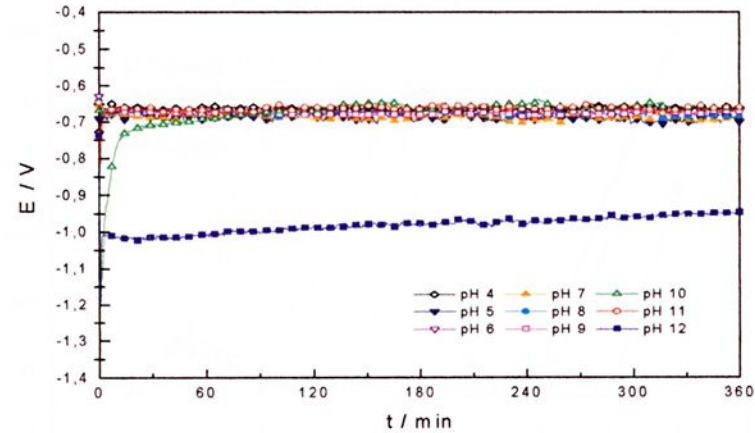


Figura 54- Curvas de E_{CA} para a liga Al 7050 em solução aerada de NaCl 5% + NaNO₃ 0,1M.

Uma comparação da estabilidade das ligas Al 2024 e Al 7050 podem ser observadas nas Figuras 55 e 56, respectivamente. A Figura 55 mostra que para a liga Al 2024 os valores intermediários de pH, tanto em meio de Cl^- na presença de NO_3^- como de NO_2^- o potencial de circuito aberto permanece praticamente inalterado ($\sim -600\text{mV}$). O mesmo ocorre com a liga Al 7050, Figura 56, diferenciando nos potenciais de circuito aberto registrados com valores de aproximadamente -700mV . Para valores de $\text{pH} > 10$, os potenciais de circuito aberto são deslocados para valores bem mais negativos, confirmando que em meios fortemente alcalinos, a liga se corrói mais rapidamente quanto maior for o pH da solução.

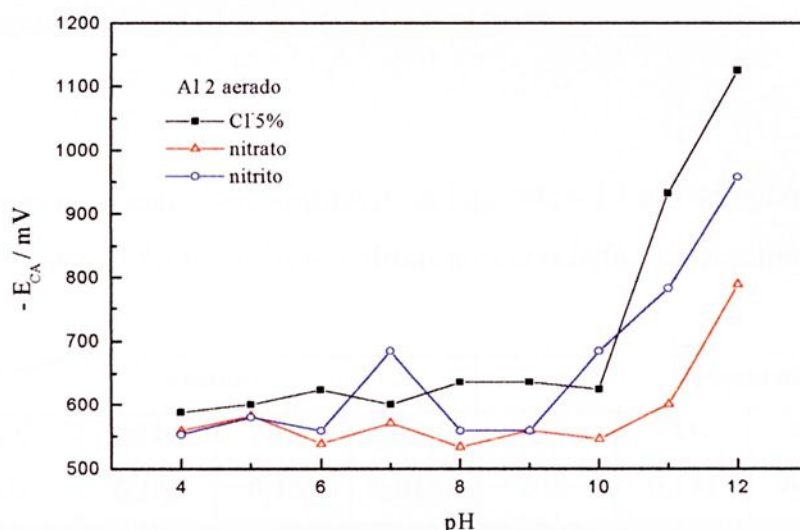


Figura 55- Valores de E_{CA} para Al 2024 após 6h de imersão em meio aerado em função do pH da solução de NaCl 5%.

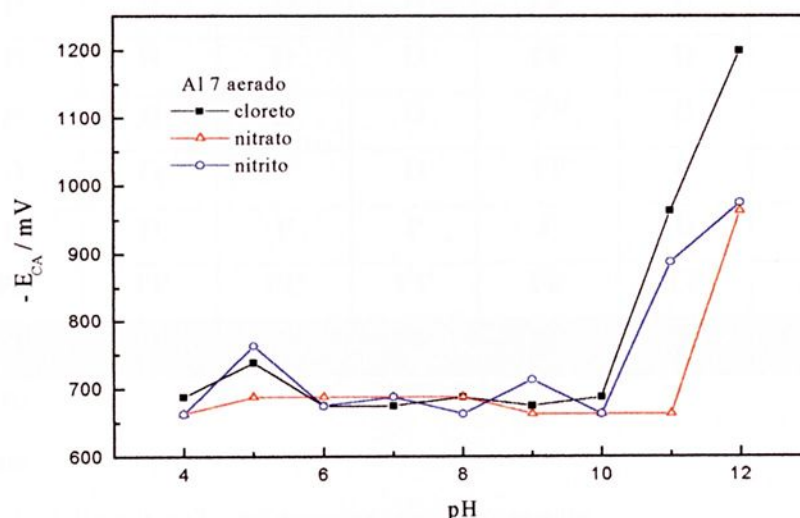


Figura 56- Valores de E_{CA} para Al 7050 após 6h de imersão em meio aerado em função do pH da solução de NaCl 5%.

3.1.2.2 Curvas de polarização potenciodinâmicas (CP)

Por meio das curvas de polarização procura-se estabelecer uma relação entre o tipo de ataque corrosivo que sofre o material e sua resistência à corrosão. Os efeitos do NO_3^- e NO_2^- na corrosão das ligas 2024-T351 e 7050-T7451 foram estudados em cloreto de sódio 5% no intervalo de pH entre 4,0 e 12,0, com variação na concentração dos oxi-ânions adicionados ao eletrólito. As Tabelas 8 e 9 resumem o comportamento eletroquímico dessas ligas, com uma velocidade de varredura de $0,02\text{Vmin}^{-1}$. Verifica-se que os efeitos significativos atribuídos à presença desses ânions foram observados na faixa de pH entre 6,0 – 9,0. O sombreado existente nessas tabelas indica as condições apresentando os mesmos comportamentos.

Tabela 8- Comportamento eletroquímico da liga 2024-T3 em solução de NaCl 5% na ausência e presença de NO_3^- ou NO_2^- e diferentes condições de aeramento, no intervalo de pH 4 - 12.

Meio	Aerado				Desaerado			
pH	Cl^- 5%	NO_3^- 0,1M	NO_2^- 0,1M	NO_2^- 0,01M	Cl^- 5%	NO_3^- 0,1M	NO_2^- 0,1M	NO_2^- 0,01M
4	D	D	D	D	D	D	D	D
5	D	D	D	D	D	D	D	D
6	D	D	D	D	TP	D	P	P
7	D	D	D	D	TP	D	P	P
8	D	D	D	D	TP	D	P	P
9	D	D	P	D	TP	D	P	P
10	D	D	P	P	P	D	P	P
11	PP	TP	PP	PP	PP	TP	PP	PP
12	PP	PP	PP	PP	PP	PP	PP	PP

- D – Dissolução
- P – Passivação
- TP – Tendência à Passivação ou passivação incompleta
- PP – Pseudo – Passivação

Tabela 9- Comportamento eletroquímico da liga 7050-T7 em solução de NaCl 5% na ausência e presença de NO_3^- ou NO_2^- e diferentes condições de aeramento, no intervalo de pH 4 - 12.

Meio	Aerado				Desaerado			
pH	Cl^- 5%	NO_3^- 0,1M	NO_2^- 0,1M	NO_2^- 0,01M	Cl^- 5%	NO_3^- 0,1M	NO_2^- 0,1M	NO_2^- 0,01M
4	D	D	D	D	D	D	D	D
5	D	D	D	D	D	D	D	D
6	D	D	D	D	TP	D	P	P
7	D	D	D	D	TP	D	P	P
8	D	D	D	D	TP	D	P	P
9	D	D	D	D	P	D	P	P
10	D	D	P	P	P	P	P	P
11	PP	TP	PP	PP	PP	PP	PP	PP
12	PP	PP	PP	PP	PP	PP	PP	PP

- D – Dissolução
- P – Passivação
- TP – Tendência à Passivação ou passivação incompleta
- PP – Pseudo - Passivação

As curvas apresentaram diferentes tipos de comportamento dependendo da liga em estudo e das condições do meio. Em meio aerado, para as soluções ácidas de NaCl com e sem nitrito ou nitrato, os resultados não revelaram comportamento passivo em nenhuma das ligas, Figura 57 e 58. Em solução de cloreto contendo NO_2^- , as curvas apresentaram na região catódica uma corrente limite de redução de oxigênio (j_{limite}) e após o potencial de corrosão (E_{corr}), uma região anódica com corrente de dissolução dos componentes menos nobres da liga, indicando que o produto da corrosão é pouco aderente e passa para o meio. A etapa determinante de velocidade de corrosão é a de difusão de oxigênio através da solução para os sítios catódicos. O processo de redução pode ser descrito pela equação (27) ou (28) em meio levemente ácido ou neutro, respectivamente:



Por outro lado, na presença de nitrato os ensaios realizados não apresentam corrente limite, mas ocorre a dissolução dos componentes das ligas, a qual está favorecida pela acidez das soluções (DUTRA et al., 2001b). A corrente catódica é comparativamente maior, sugerindo que um processo de despolarização aconteça por redução deste ânion (MCINTYRE; DOW, 1992; BRETT; GOMES; MARTINS, 1994; HOAR; GALVELE, 1970; FANNING, 2000), por exemplo, através da reação (29):



Como o controle continua sendo catódico, em ambas as ligas na presença de nitratos, uma maior densidade de corrente catódica indica uma maior velocidade de corrosão. Em solução de NaCl, os potenciais de corrosão observados são levemente mais nobres para as ligas de alumínio 2024 do que para a 7050 e com valores menos negativos quando NO_3^- e NO_2^- estão presentes na solução.

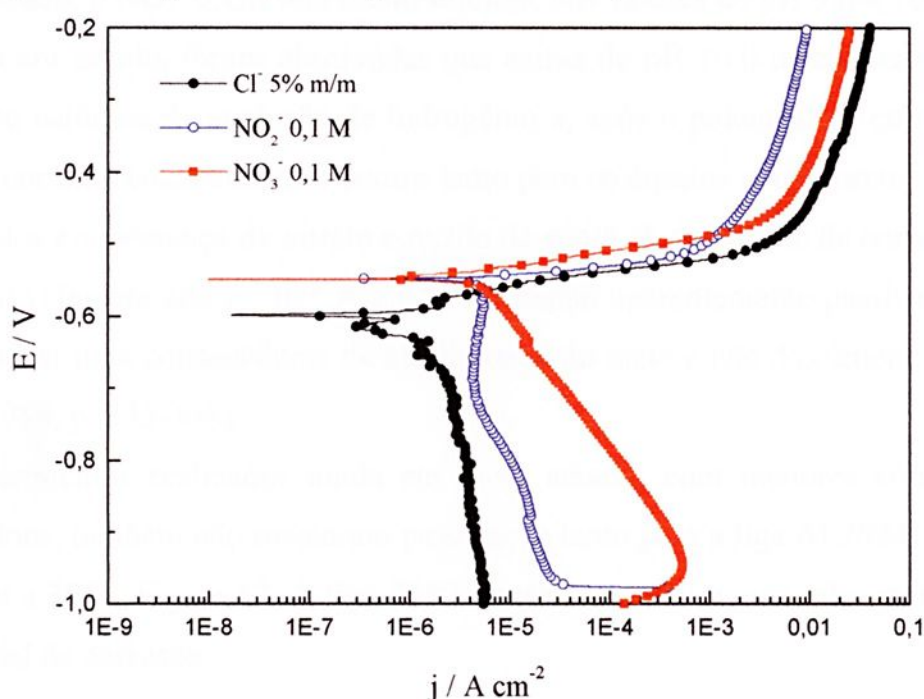


Figura 57- Curvas de polarização da liga Al 2024 em soluções aeradas de NaCl 5%, NaCl 5% + NaNO_3 0,10M ou NaCl 5% + NaNO_2 0,10M, pH 7,0.

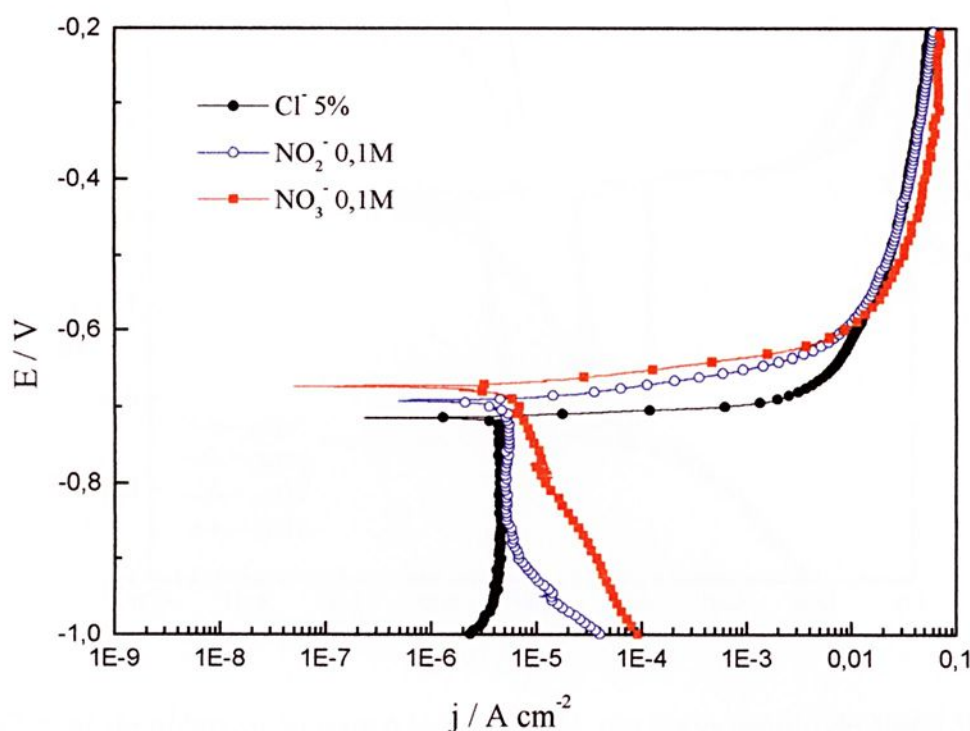


Figura 58- Curvas de polarização da liga Al 7050 em soluções aeradas de NaCl 5%, NaCl 5% + NaNO₃ 0,10M ou NaCl 5% + NaNO₂ 0,10M, pH 7,0.

Em comparação com a Figura 59, a Figura 60 mostra que para a liga Al 2024 em solução aerada, o NO₂⁻ 0,1M tem efeito inibidor nos valores de pH 9,0 e 10,0. Para as duas ligas em estudo, foram observadas que acima de pH 10,0 as curvas apresentam uma região catódica de evolução de hidrogênio e, após o potencial de corrosão, uma região de corrente constante. Isso ocorre tanto para os ensaios com cloreto, como para os realizados em presença de nitrato e nitrito de sódio. A densidade de corrente obtida é consideravelmente alta ($\sim 10^{-2}$ A cm⁻²) e a região aparentemente passiva ($\sim 10^{-4}$ A cm⁻²) pode ser uma consequência da alcalinidade do meio e não dos ânions em estudo (SATO, 1989, p. 345-368).

Experimentos realizados ainda em meio aerado, com menores concentrações desses ânions, também não revelaram passivação tanto para a liga Al 2024, Figura 61, como para a 7050, Figura 62. A liga 7050, porém, apresentou um valor mais negativo de potencial de corrosão.

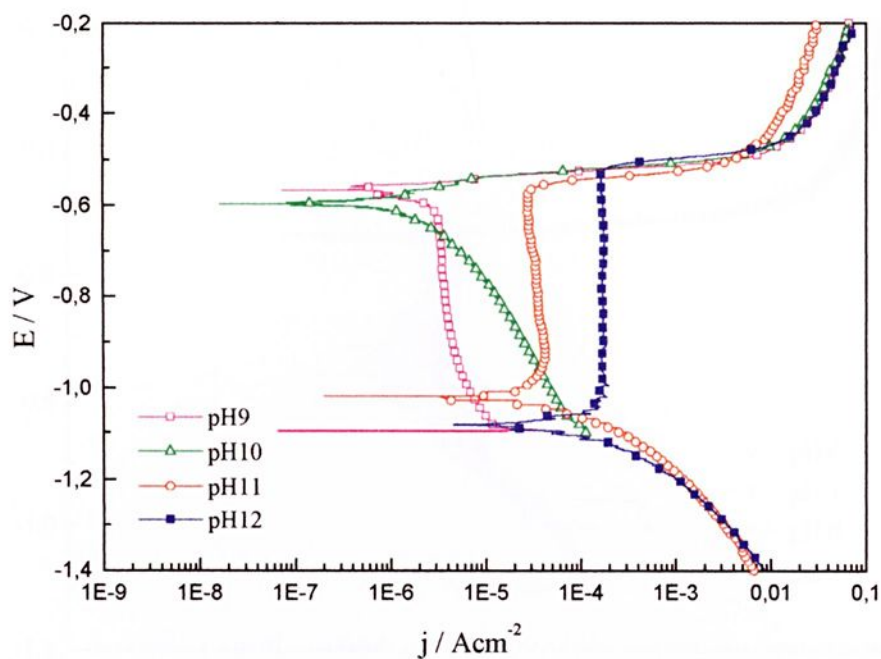


Figura 59- Curvas de polarização para a liga Al 2024, em meio aerado de NaCl 5%.
(E vs. Ag/AgCl, $KCl_{sat.}$)

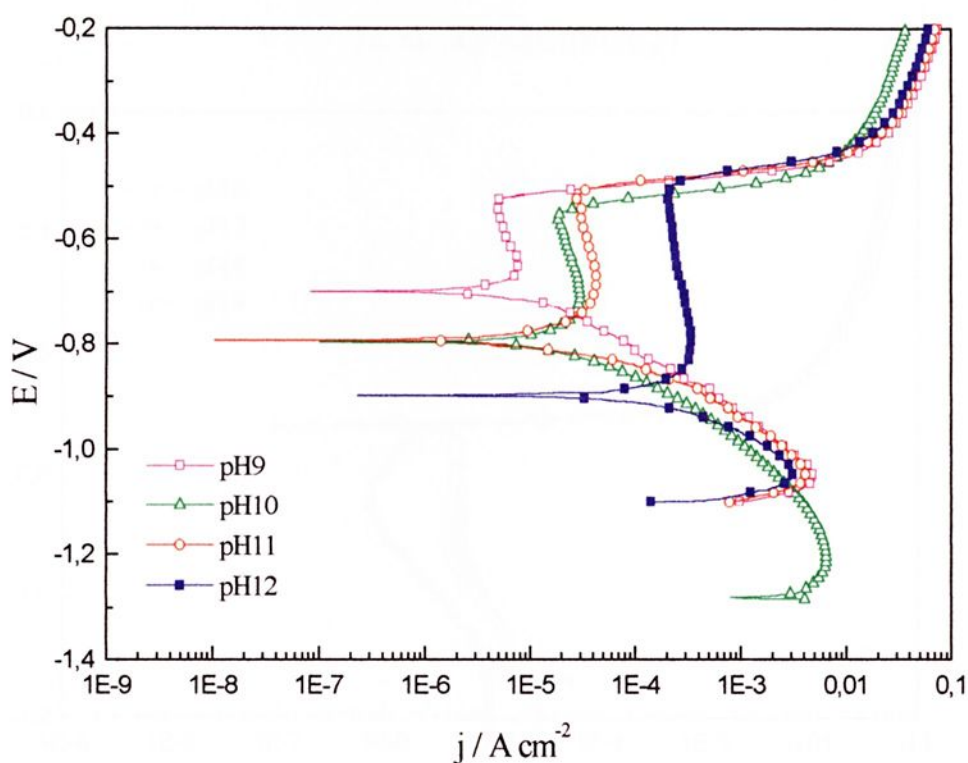


Figura 60- Curvas de polarização para a liga Al 2024 em meio aerado de NaCl 5% + $NaNO_2^- 0,1M$, para diferentes valores de pH. (E vs. Ag/AgCl, $KCl_{sat.}$)

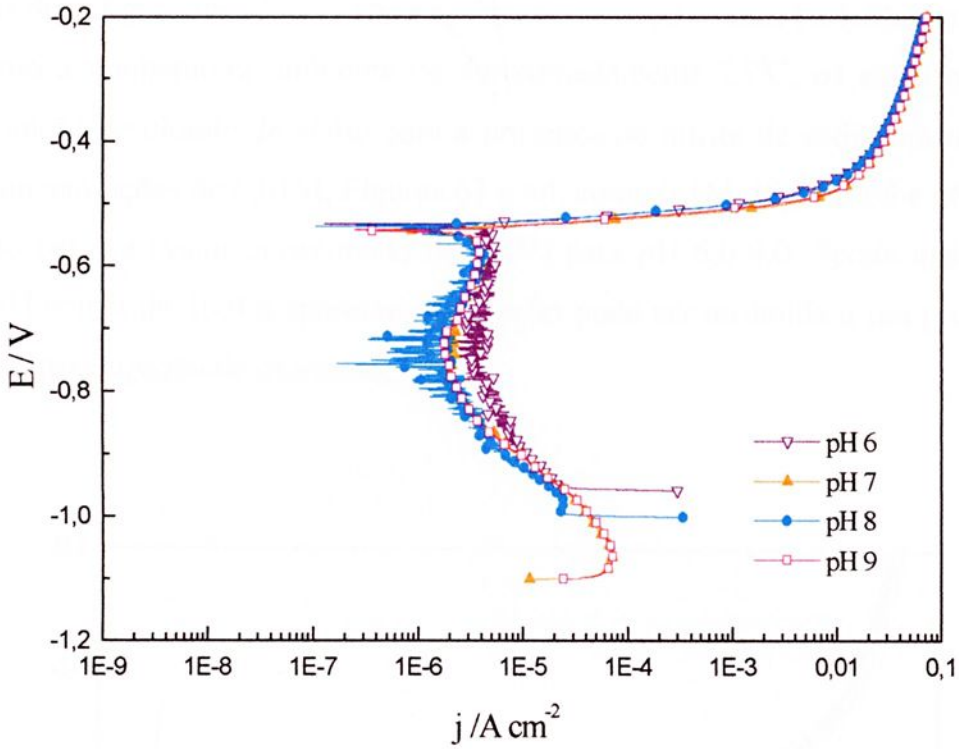


Figura 61- Curvas de polarização potenciodinâmicas para a liga Al 2024, em meio aerado de NaCl 5% + NaNO₂ 0,01M, para diferentes valores de pH.
(E vs. Ag/AgCl,KCl_{sat.})

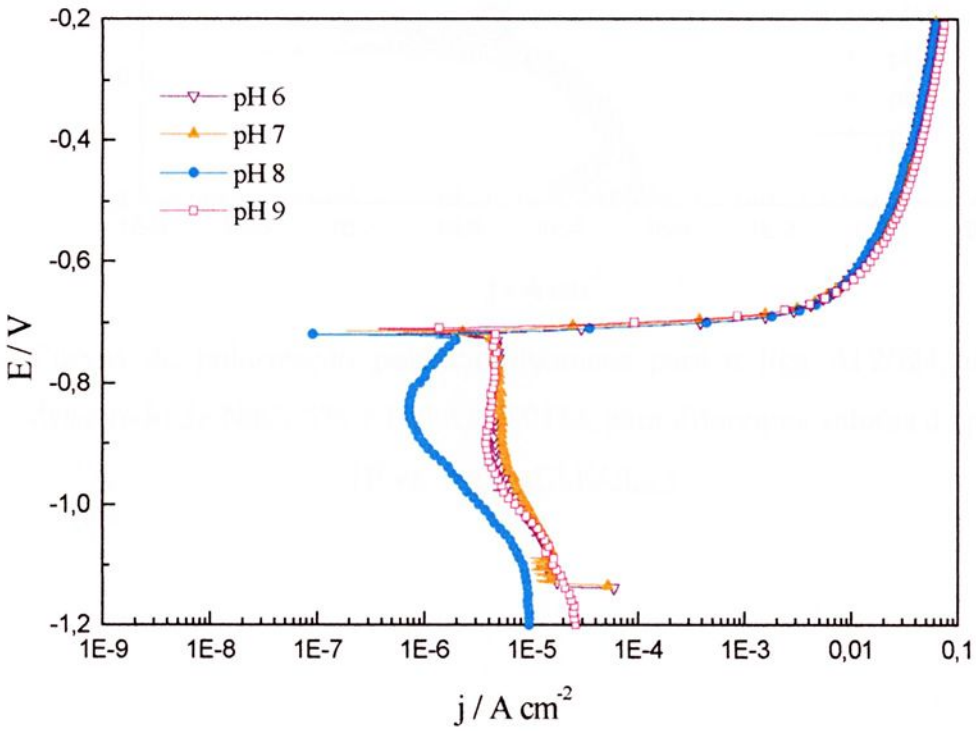


Figura 62- Curvas de polarização potenciodinâmicas para a liga Al 7050, em meio aerado de NaCl 5% + NaNO₂ 0,01M, para diferentes valores de pH.

Para as duas ligas, quando os sistemas foram desaerados com borbulhamento de gás nitrogênio a temperatura ambiente de aproximadamente 25°C, os experimentos feitos em solução de cloreto de sódio com a presença de nitrito de sódio mostraram, tanto para concentrações de 0,01M, Figuras 63 e 64, como 0,1M, Figuras 65 e 66, uma ampla região passiva (valor aproximado de 0,2V) para pH 6,0-9,0. Sendo que, para valores de pH acima de 10,0 a aparente passivação pode ser atribuída a um processo que envolve a participação de hidroxilas.

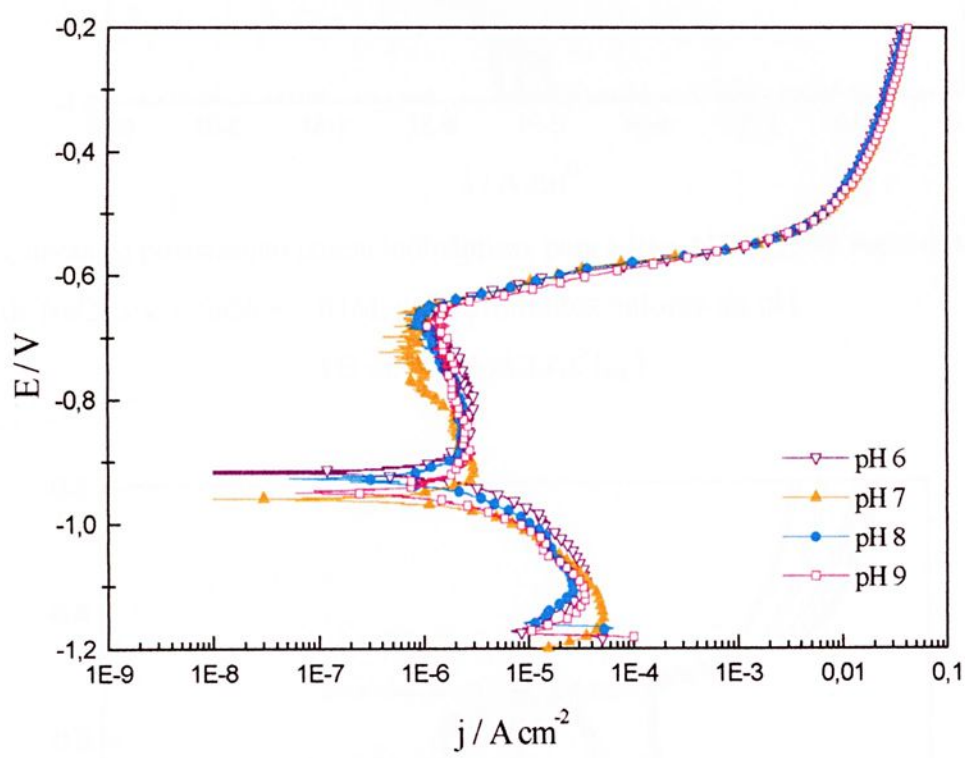


Figura 63- Curvas de polarização potenciodinâmicas para a liga Al 2024, em meio desaerado de NaCl 5% + NaNO₂ 0,01M, para diferentes valores de pH.
(E vs. Ag/AgCl,KCl_{sat.})

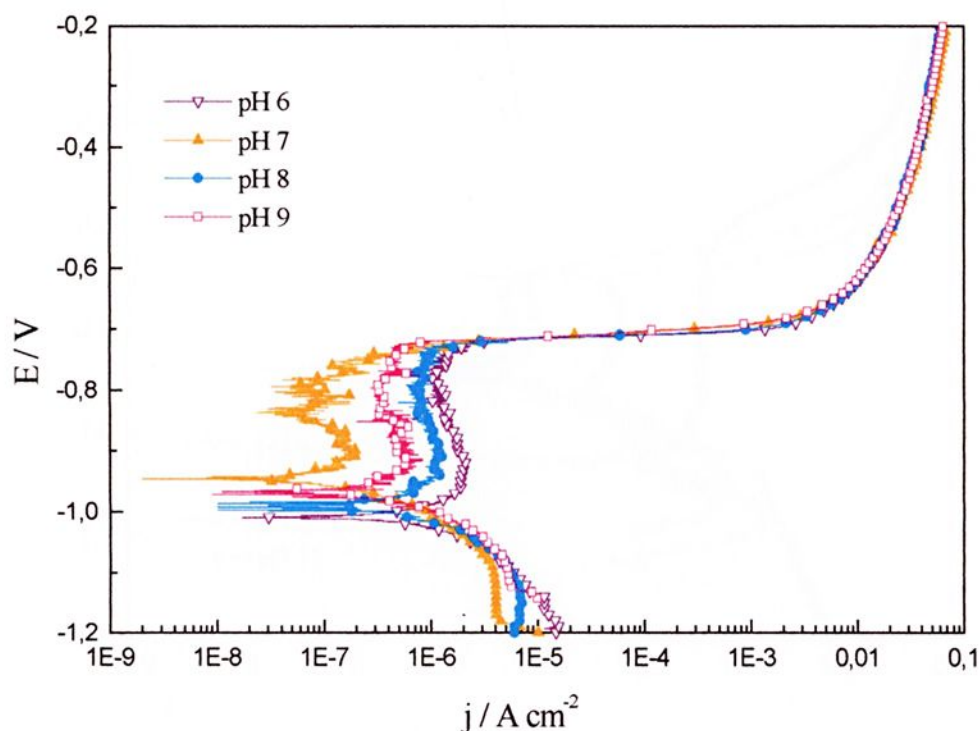


Figura 64- Curvas de polarização potenciodinâmicas para a liga Al 7050, em meio desaerado de NaCl 5% + NaNO₂ 0,01M, para diferentes valores de pH.

(E vs. Ag/AgCl, KCl_{sat.})

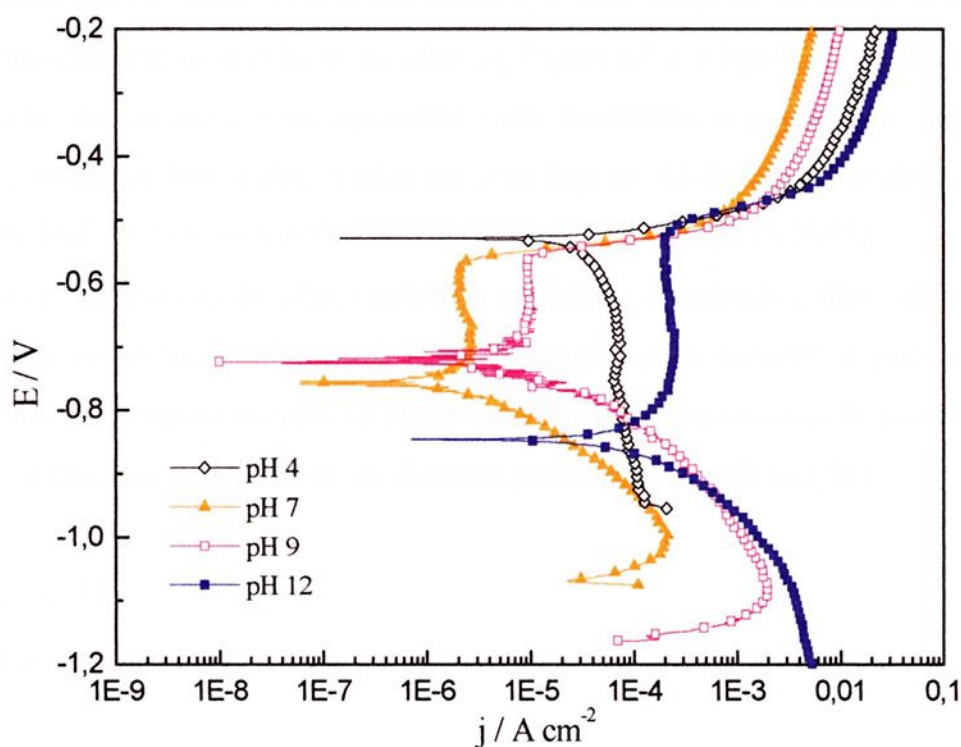


Figura 65- Curvas de polarização potenciodinâmicas para a liga Al 2024, em meio desaerado de NaCl 5% + NaNO₂ 0,1M, para diferentes valores de pH.

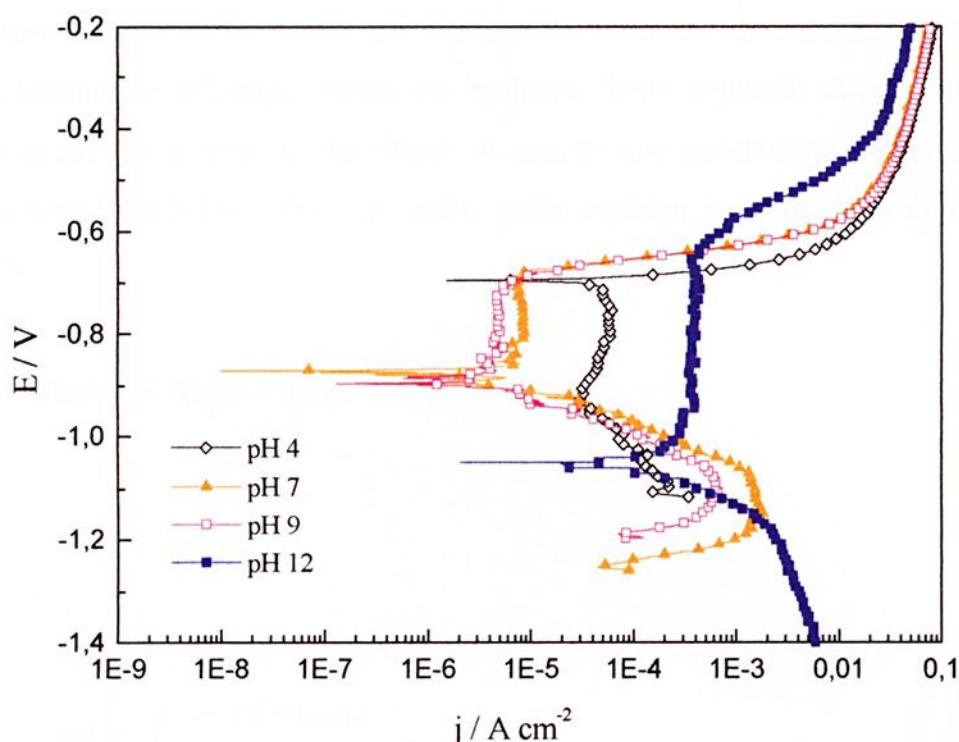


Figura 66- Curvas de polarização potenciodinâmicas para a liga Al 7050, em meio desaerado de NaCl 5% + NaNO₂ 0,1M. (E vs. Ag/AgCl, KCl_{sat.})

Em soluções desaeradas contendo nitratos, a velocidade de corrosão da liga 2024 aumenta bruscamente com relação ao cloreto, Figura 67 e a liga 7050 também mostra um aumento da corrente, mas apresenta uma tendência a passivação, Figura 68. Similares resultados foram observados em uma liga de Al-Zn-Mg livre de cobre com soluções de NaCl 0,01M (SRINIVASAN; MITAL, 1994, p. 2633-2637).

Como os potenciais de pite, ocorridos em meios desaerados, têm valores muito próximos aos respectivos potenciais de corrosão de meios aerados, é possível supor que nesse último meio a corrosão se inicie através de um mecanismo de pite. Em meio desaerado, a reação catódica pode ser descrita pela equação (30) ou (31):



O nitrito pode atuar como inibidor anódico oxidando o substrato nas áreas descobertas induzindo a formação de um filme protetor (A primeira etapa do processo

seria a incorporação do nitrito dentro do filme, provavelmente em seus poros, através de um mecanismo de adsorção física ou química. Uma segunda etapa pode ser interpretada como um selamento do filme). A reação que geralmente descreve este processo no ferro (GENTIL, 1996, p. 214), pode também se aplicar ao alumínio, equação (32):

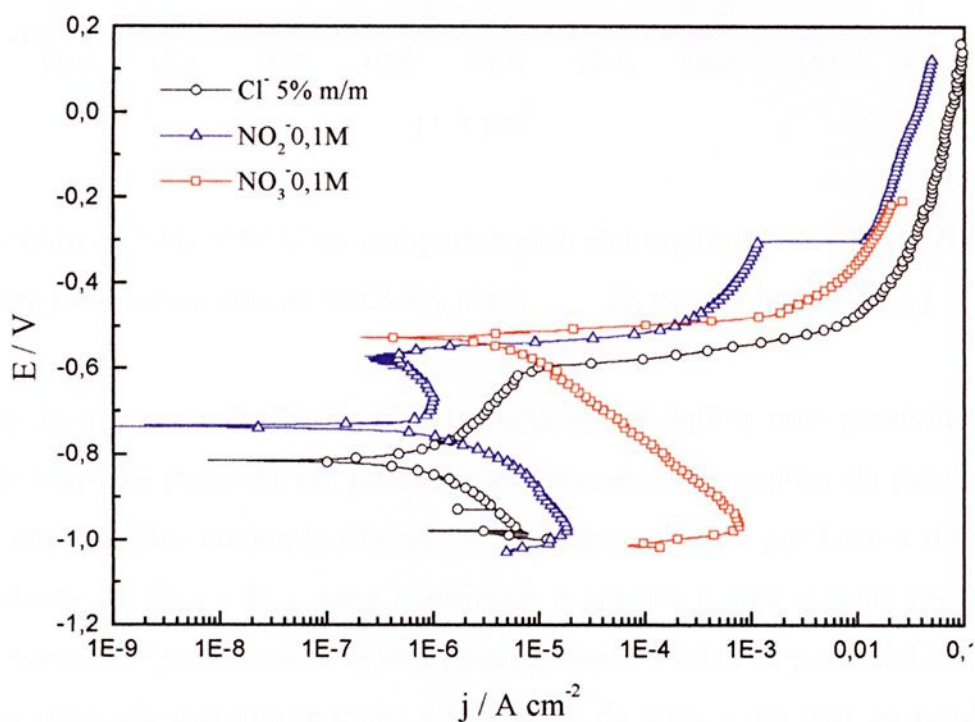


Figura 67- Efeito do NO_2^- e NO_3^- no comportamento eletroquímico da liga Al 2024, em meio desaerado de NaCl 5% pH 6. (E vs. Ag/AgCl, $\text{KCl}_{\text{sat.}}$)

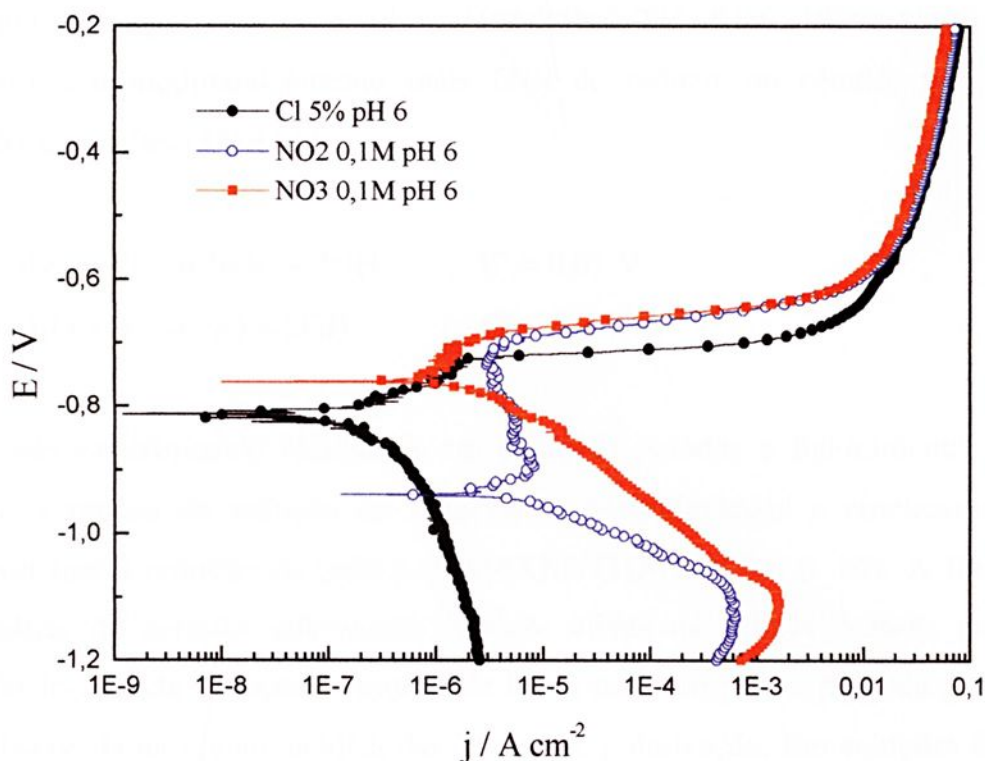
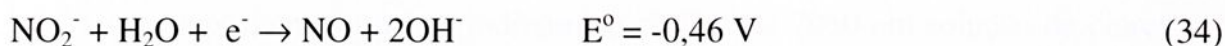
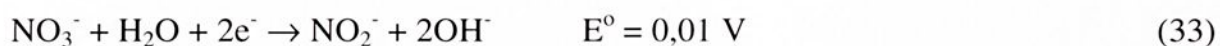


Figura 68- Efeito do NO_2^- e NO_3^- no comportamento eletroquímico da liga Al 7050, em meio desaerado de NaCl 5% pH 6. (E vs. Ag/AgCl, $KCl_{sat.}$)

Apesar de que em soluções de cloretos seja difícil definir uma passividade, as correntes de corrosão parecem ser próximas as correntes nas regiões de passividade observadas em soluções contendo nitritos. No entanto, toma-se por base a diferença entre os valores de $E_{pite} - E_{corr}$ para classificar o quanto a liga é mais ou menos resistente à corrosão. Quanto maior essa diferença, maior a faixa de potencial em que a liga pode ser utilizada sem que se tenha a incidência de pites. Com isso, os resultados encontrados com a adição de NO_2^- , que mostrou ser bom inibidor em determinada faixa de pH, o ganho com a adição desse ânion foi justamente uma maior diferença entre o E_{pite} e E_{corr} . Em meio aerado, as ligas de alumínio em NaCl 5% já estão acima do potencial de pite, portanto as curvas de polarização revelaram comportamento ativo do metal. O que ocorre é que elas estão sofrendo um ataque tão intenso por pites, que a manifestação do comportamento eletroquímico é semelhante ao do metal ativo.

Os efeitos diferenciados dos ânions nitrato e nitrito provavelmente estão mais relacionados com os potenciais de redução do que com os tamanhos iônicos, já que

seus raios termoquímicos são similares (JENKINS; THAKUR, 1979). Neste contexto, o nitrato é termodinamicamente mais fácil de reduzir no cátodo, por exemplo, segundo as reações (33) e (34):



Nos experimentos realizados em soluções aeradas e ligeiramente ácidas ou neutras, a reação de redução de oxigênio é termodinâmica e cineticamente mais favorável que a redução do próton (RAMANATHAN, 1988, p. 65). A formação de micropilhas de aeração diferencial mantém ativas as células oclusas causando a corrosão localizada. A ação conjunta de todas as micropilhas provoca a dissolução ativa observada na região anódica das curvas de polarização. Em soluções desaeradas o processo inicial está inibido e o aumento de pH restaura o filme nas regiões anódicas, as quais podem ser poros, provocando a passivação. Em sistema desaerado, o tempo de indução para dissolução do filme é comparativamente maior que em meio aerado, de maneira que uma baixa corrente de redução é suficiente para manter a passividade. Os processos de inibição ou de aceleração são ainda mais complexos e seus acontecimentos dependem de muitas variáveis associadas com a competitividade dos ânions e a seletividade pelos sítios ativos da superfície (GENTIL, 1996, p. 212-219).

3.1.2.3 Voltametria cíclica

Como em outros experimentos de potencial controlado, na voltametria cíclica um potencial é aplicado ao sistema e a resposta de corrente faradaica (uma corrente faradaica é a corrente devido a uma reação redox) é medida.

O comportamento potenciodinâmico das ligas de alumínio 2024 e 7050 foi estudado em meio aerado naturalmente, empregando-se a técnica de voltametria cíclica com eletrodos estático e dinâmico. Foi utilizada solução neutra de NaCl na

presença de nitrito e nitrato de sódio 0,1M, os voltamogramas registrados foram obtidos no intervalo de potencial de -0,9 a -0,4V e na faixa de velocidades entre 0,2 e 2,0 V. min⁻¹. As medidas foram realizadas várias vezes com o intuito de testar a reprodutibilidade do sistema, permitindo caracterizar o comportamento eletroquímico dos eletrodos.

O comportamento potenciodinâmico da liga Al 7050 em solução de cloreto na presença de nitrato e nitrito foi estudado e seus resultados apresentados na Tabela 10. Os voltamogramas cíclicos apresentam durante a varredura em sentido anódico, uma região de passividade em um intervalo de potencial que varia com a velocidade de varredura, seguida de uma região de transpassividade, onde a corrente no limite anódico de potencial (j_l) é maior em soluções aeradas. Durante a varredura em sentido catódico, a corrente se mantém maior do que aquela registrada em sentido inverso até a ocorrência da repassivação. O potencial onde começa esta região (E_{rep}) não depende das variáveis consideradas neste estudo. A adição de um desses ânions à solução de NaCl, provoca um deslocamento do potencial de ruptura da camada passiva (E_{rup}) para valores menos negativos além de uma diminuição na (j_l).

O voltamograma da liga Al 2024 realizado em solução de cloreto de sódio 5% com uma velocidade de 2,0 V/ min, mostra diferenças significativas com relação a liga Al 7050, como por exemplo, apresenta maior potencial de ruptura, mostra menor densidade de corrente na região transpassiva e também ocorre nessa liga a existência de um pico de reativação na região de repassivação.

Tabela 10- Comportamento potenciodinâmico da liga Al 7050 em diferentes soluções.

		Meio aerado naturalmente			Meio desaerado		
	Velocidade V min ⁻¹	Cl ⁻	Cl ⁻ + NO ₂ ⁻	Cl ⁻ + NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Cl ⁻ + NO ₂ ⁻	Cl ⁻ + NO ₃ ⁻
- E _{rup} V	0,2	0,68	0,61	0,61	0,69	0,62	0,62
	2,0	0,65	0,56	0,57	0,68	0,60	0,61
j_l mA cm ⁻²	0,2	46	35	37	33	18	22
	2,0	47	36	39	34	26	29
- E _{rep} V	0,2	0,69	0,69	0,69	0,70	0,69	0,69
	2,0	0,70	0,70	0,69	0,71	0,70	0,69

As Figuras 69 e 70 representam a liga de alumínio 2024 em solução neutra de cloreto de sódio 5% com o meio aerado naturalmente. Os voltamogramas foram registrados a $v = 0,2$ e 2 Vmin^{-1} ($3,33$ e $33,3 \text{ mVs}^{-1}$, respectivamente) no intervalo de potencial $-0,9$ a $-0,4 \text{ V}$ e os mesmos revelaram comportamentos similares.

Durante a varredura em sentido anódico observa-se uma região de passividade e outra de transpassividade. A densidade de corrente no limite anódico de potencial foi maior para a curva realizada com eletrodo rotativo, do que com eletrodo estático, provavelmente porque a rotação favorece o processo de difusão e dissolução, elimina com mais facilidade as espécies formadas na superfície. Durante a varredura em sentido catódico a densidade de corrente é maior do que aquela registrada durante a varredura no sentido inverso (anódico) e em sentido decrescente de potencial a densidade de corrente diminui.

O potencial onde inicia o aumento da densidade de corrente, ponto onde provavelmente ocorre a ruptura do filme, se desloca levemente para valores mais negativos, quando se utiliza o sistema com eletrodo rotativo. A valores menores a este potencial, a densidade permanece aproximadamente constante e a repassivação acontece. Com o aumento do potencial a densidade de corrente aumenta por oxidação dos componentes nas áreas expostas do substrato.

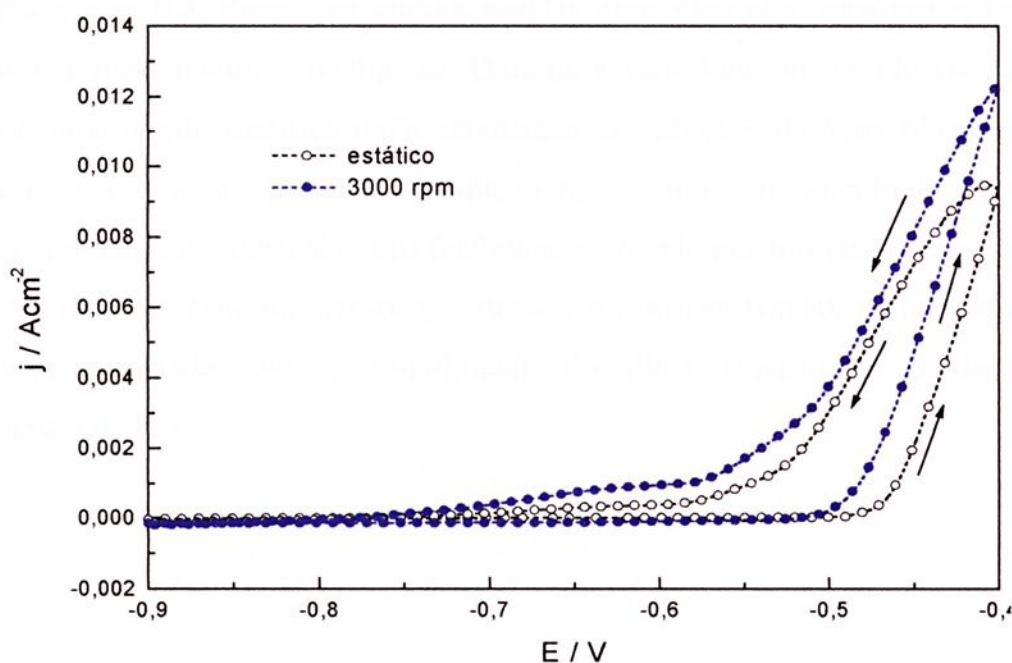


Figura 69- Volt. cíclico $0,2 \text{ Vmin}^{-1}$ da liga Al 2024 em meio aerado de NaCl 5% m/m.

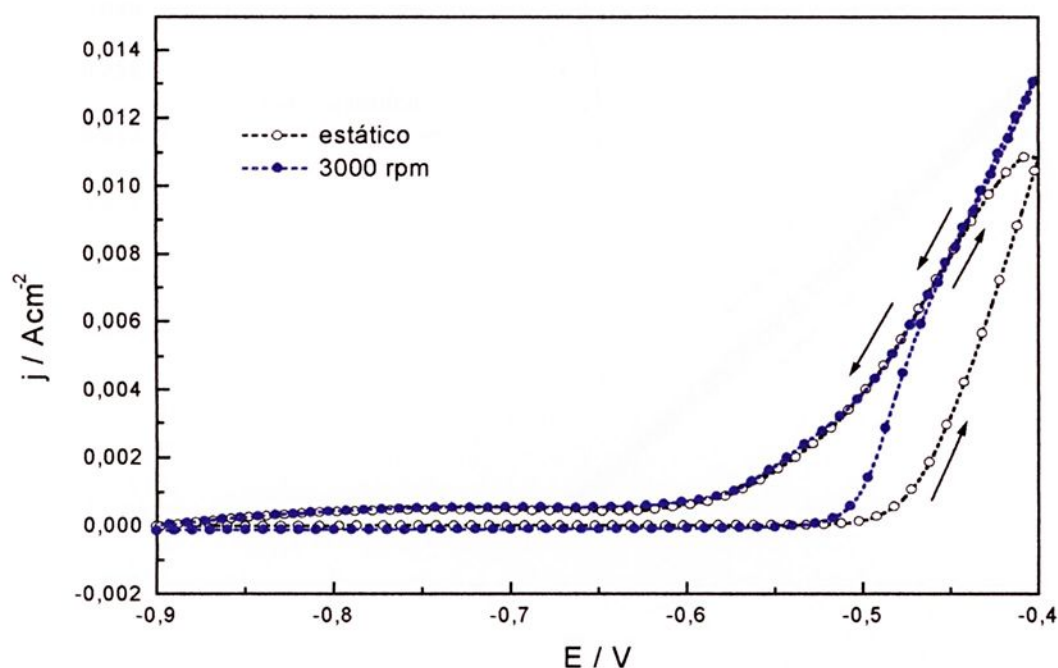


Figura 70- Voltamograma cíclico com $v = 2 \text{ Vmin}^{-1}$ da liga Al 2024 em meio aerado de NaCl 5% m/m.

Nos ensaios realizados com a liga Al 7050, Figura 71, em solução aerada de NaCl 5% a $v = 0,2 \text{ Vmin}^{-1}$, as curvas obtidas com eletrodos estáticos e rotativos mostram comportamentos semelhantes. Durante a varredura em sentido crescente de potencial, uma região catódica onde acontecem as reduções da água e/ ou oxigênio segundo o meio, e uma região anódica que começa com o crescimento de um filme e continua com sua estabilização, cujo fenômeno se revela por um pequeno patamar de corrente. Após esta aparente passivação nota-se a transpassivação, a qual geralmente pode estar associada com o rompimento do filme existente e oxidação dos componentes de liga.

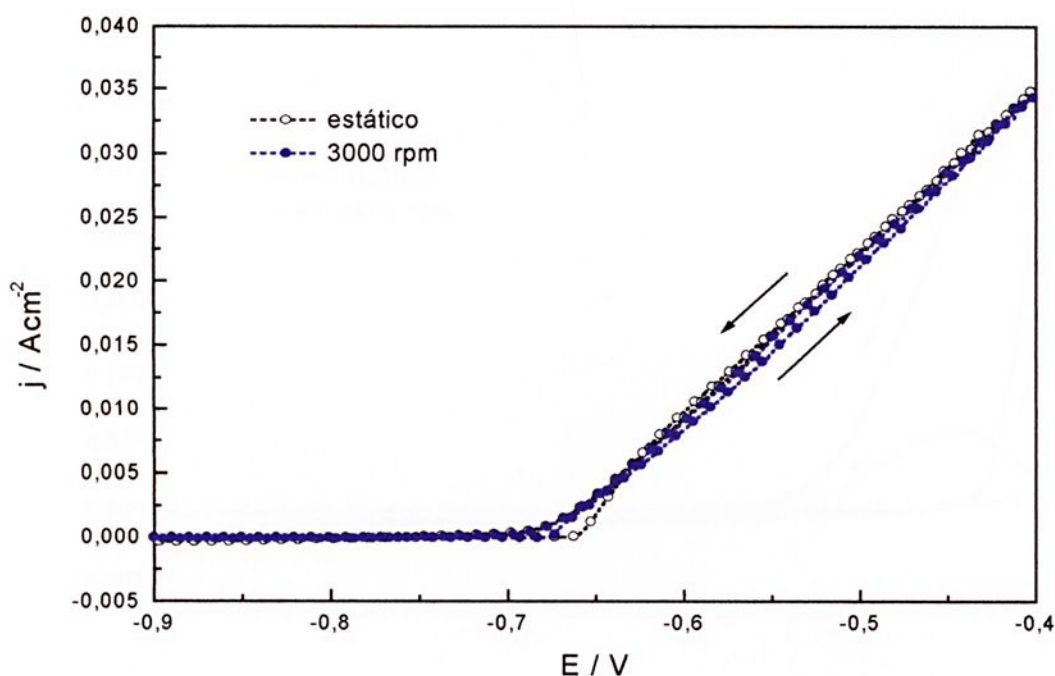


Figura 71- Voltamograma cíclico da Al 7050 com $v = 0,2 \text{ Vmin}^{-1}$ em solução de NaCl 5% em sistema aerado.

Para a liga de Al 2024 em meio aerado de NaCl 5% na presença de NO_2^- 0,1M com $v = 2 \text{ Vmin}^{-1}$, Figura 72, a curva obtida em uma rotação de 3000 rpm apresentou uma densidade de corrente mais elevada com relação a curva obtida em sistema estático. Se a espécie que se forma é solúvel, a corrente aumenta porque dá espaço para formar outra, mas se o produto da corrosão é insolúvel a rotação não influencia. O pite cresce proporcionalmente à velocidade de dissolução anódica do fundo de sua cavidade. O máximo da densidade de corrente provavelmente está relacionado com o crescimento de pite, pois quando ocorre a ruptura do filme e o potencial se desloca para valores mais positivos, a região é susceptível à oxidação e formação de pite. O retorno deveria diminuir essa densidade de corrente, mas uma vez que ocorre a nucleação, o pite inicia-se e em consequência favorece o crescimento, onde ocorre o aumento até o máximo de corrente. O E_{rup} da curva estática, na presença de NO_2^- , é deslocado para valores mais positivos e a corrente da curva de cloreto com nitrito, utilizando eletrodo rotativo, é menor comparada com a curva em solução apenas de cloreto.

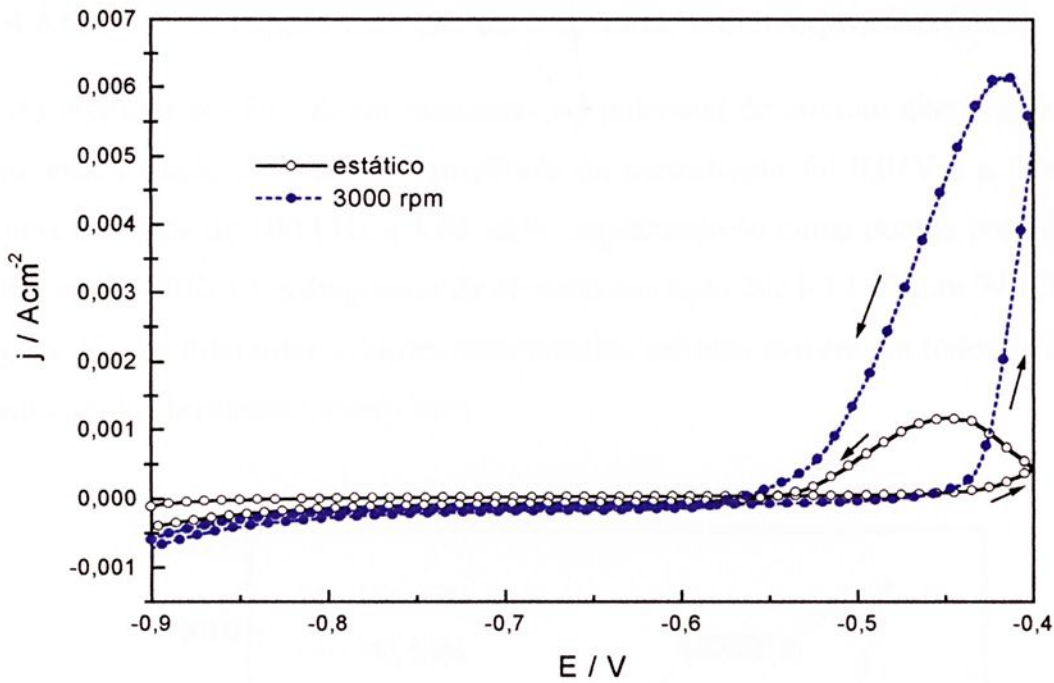


Figura 72- Voltamograma cíclico da liga de Al 2024 em meio aerado de NaCl 5% na presença de NO_2^- 0,1M com $v = 2 \text{ Vmin}^{-1}$.

Através das curvas obtidas para a liga de Al 7050, Figura 73, a adição de NO_3^- ou NO_2^- 0,1M à solução desaerada de NaCl 5% com uma $v = 0,2 \text{ V min}^{-1}$, se manifesta através do deslocamento do potencial de ruptura da camada passiva para valores menos negativos e da diminuição da densidade de corrente no limite anódico de potencial (potencial de retorno), o potencial denominado de repassivação é levemente afetado pela presença desses ânions.

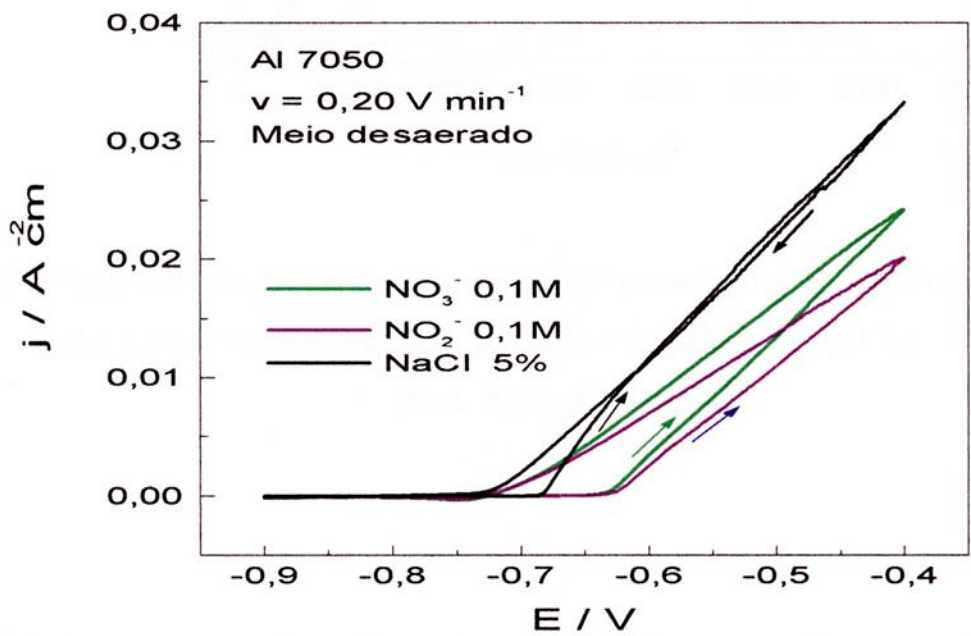


Figura 73- Volt. Cíc. da Al 7050 em diferentes soluções desaeradas a $v = 0,2 \text{ V min}^{-1}$.

3.1.2.4 Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

As medidas por EIS foram realizadas no potencial de circuito aberto após sua aparente estabilização de 1 hora, a amplitude da perturbação foi 0,01V e a faixa de frequência estudada de 100 kHz a 4,02 mHz, registrando-se cinco pontos por década (DUTRA et al., 2002c). Os diagramas de Nyquist das ligas 2024-T3, Figura 74 e 7050-T7, Figura 75, nas diferentes soluções naturalmente aeradas exibem em todos os casos dois semicírculos levemente distorcidos.

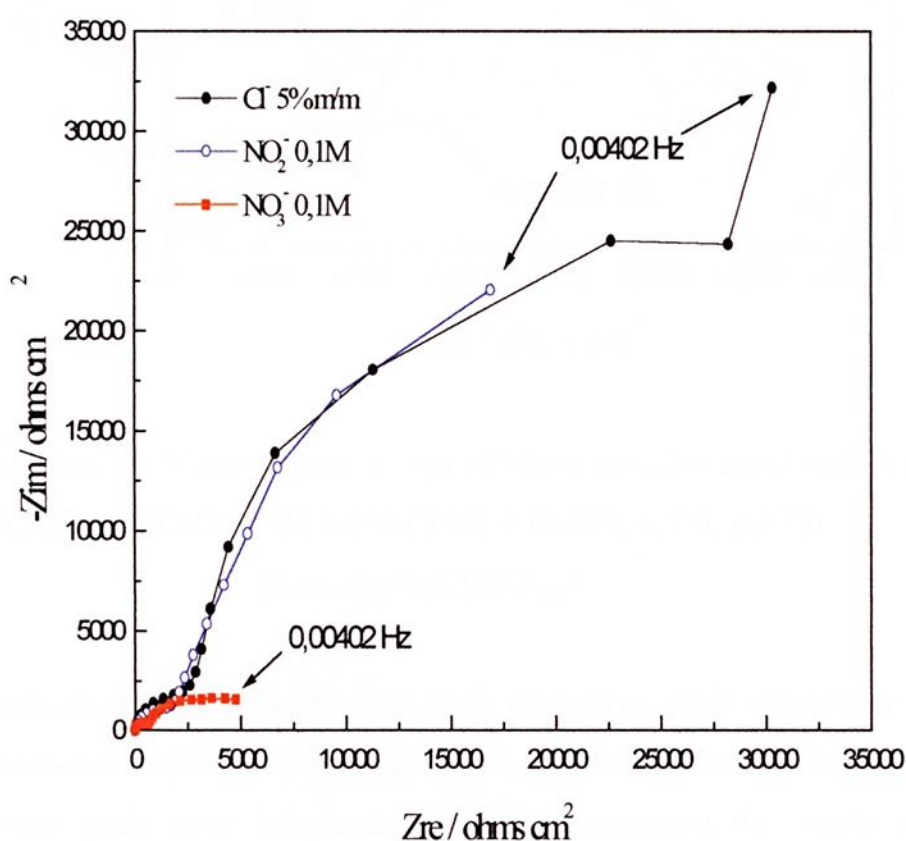


Figura 74- Diagrama de Nyquist para a liga 2024 em soluções aeradas de NaCl 5%, NaCl 5% + NaNO_3 0,1M ou NaCl 5% + NaNO_2 0,1M, pH 7,0.

(E vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{KCl}_{sat.}$)

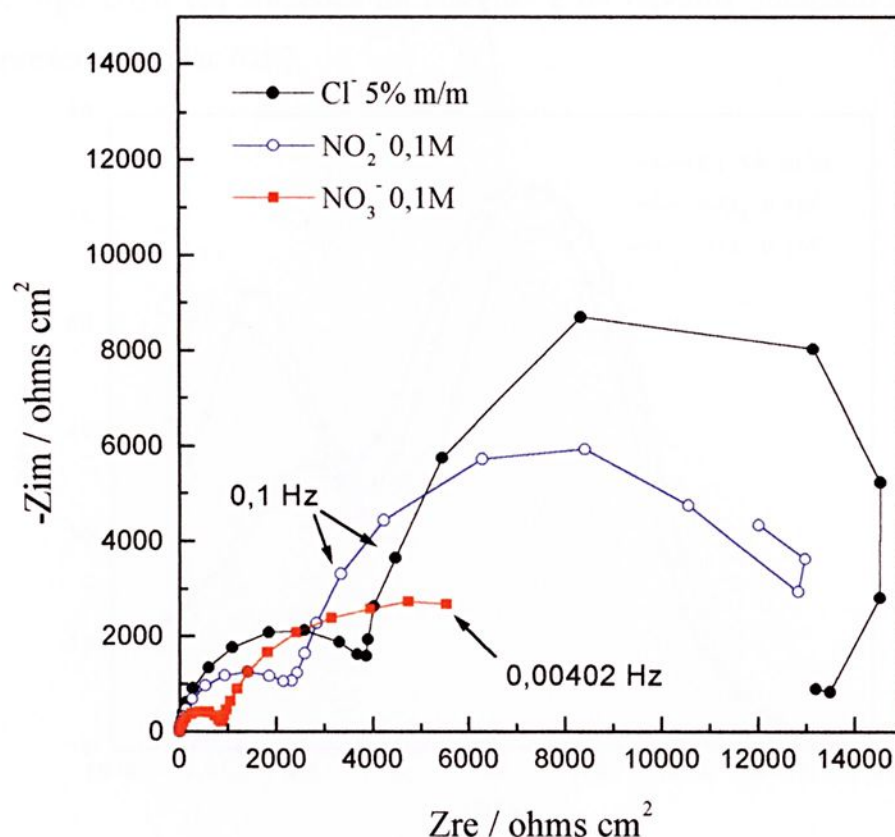


Figura 75- Diagrama de Nyquist para a liga 7050 em soluções aeradas de NaCl 5%, NaCl 5% + NaNO₃ 0,1M ou NaCl 5% + NaNO₂ 0,1M, pH 7,0.

(E vs. Ag/AgCl, KCl_{sat.})

O semicírculo nas altas frequências, mais capacitivo, pode associar-se com as características físico-químicas do filme superficial, a existência de um filme poroso. O outro semicírculo pode estar relacionado com o mecanismo da reação catódica (BONNEL ET AL.; JUTTNER; JUTTNER, 1983, 1988a, 1990b). A impedância é significativamente menor quando as soluções contêm nitratos, onde o controle provavelmente deixa de ser puramente difusional para ser misto.

Os diagramas de Bode, Figuras 76, 77 e 78, confirmam a presença de duas constantes de tempo. No módulo resultam evidências de que as capacitâncias a $f = 0,158$ Hz são bem maiores em ambas as ligas em soluções contendo nitratos. Como o valor da capacitância é proporcional à área exposta da liga e a rugosidade que ela apresenta, a fração de área corroída será maior na presença de nitratos. A resistência de

polarização da liga 2024 em soluções de cloretos e de cloretos contendo nitritos é maior que a apresentada pela 7050.

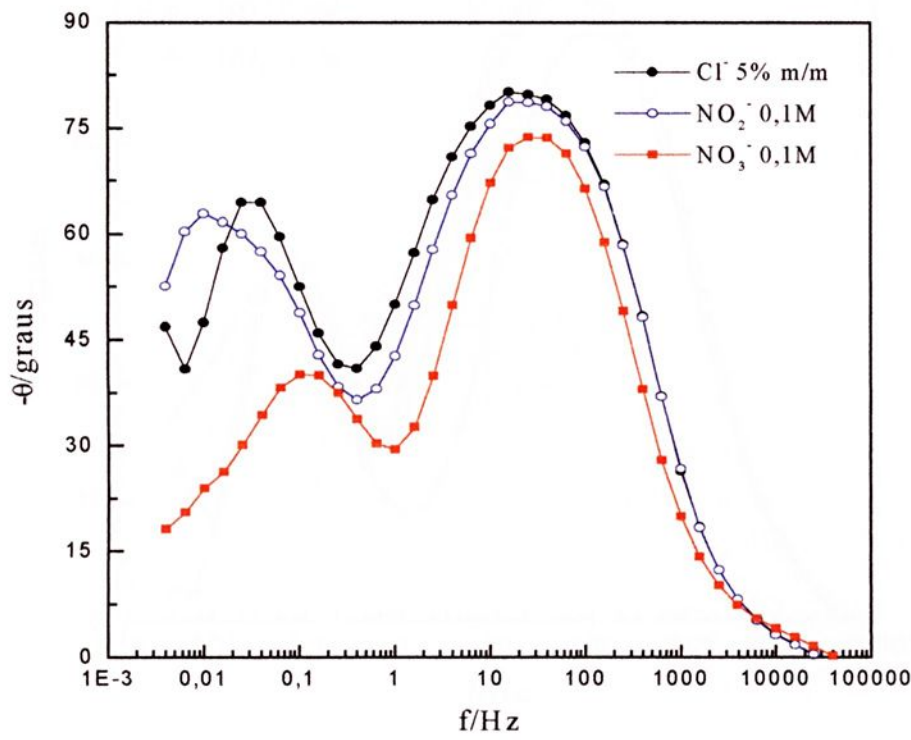


Figura 76- Diagrama de Bode (fase) da liga 2024 - T3 em solução aerada de NaCl 5%, com nitrato ou com nitrito 0,1 M, pH 7,0. (E vs. Ag/AgCl,KCl_{sat.})

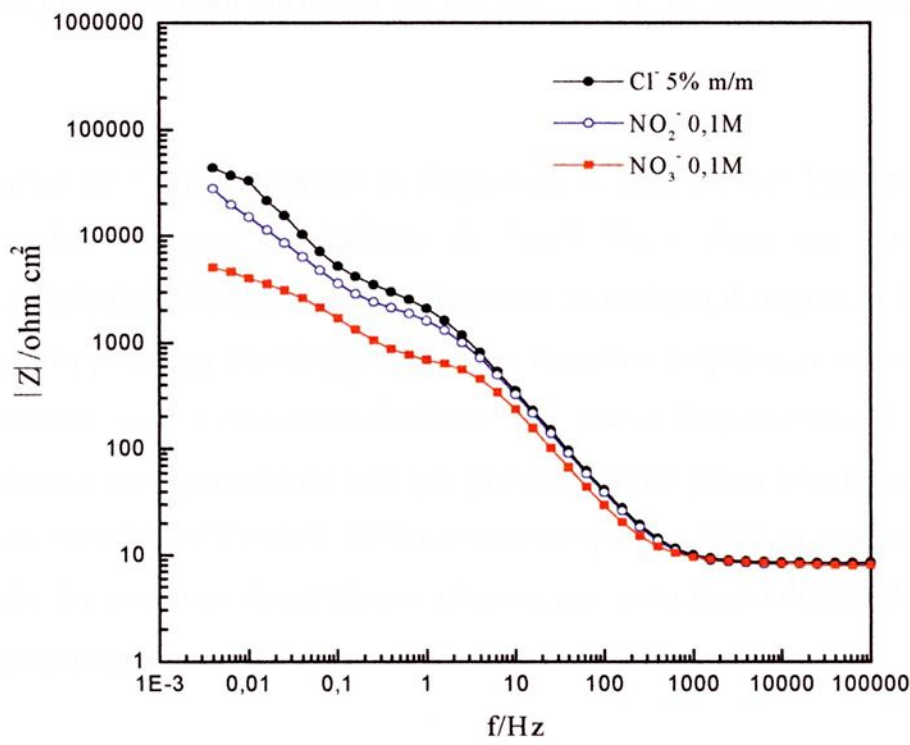


Figura 77- Diagrama de Bode (módulo) da liga 2024 - T3 em solução aerada de NaCl 5%, com nitrato ou com nitrito 0,1 M, pH 7,0. (E vs. Ag/AgCl,KCl_{sat.})

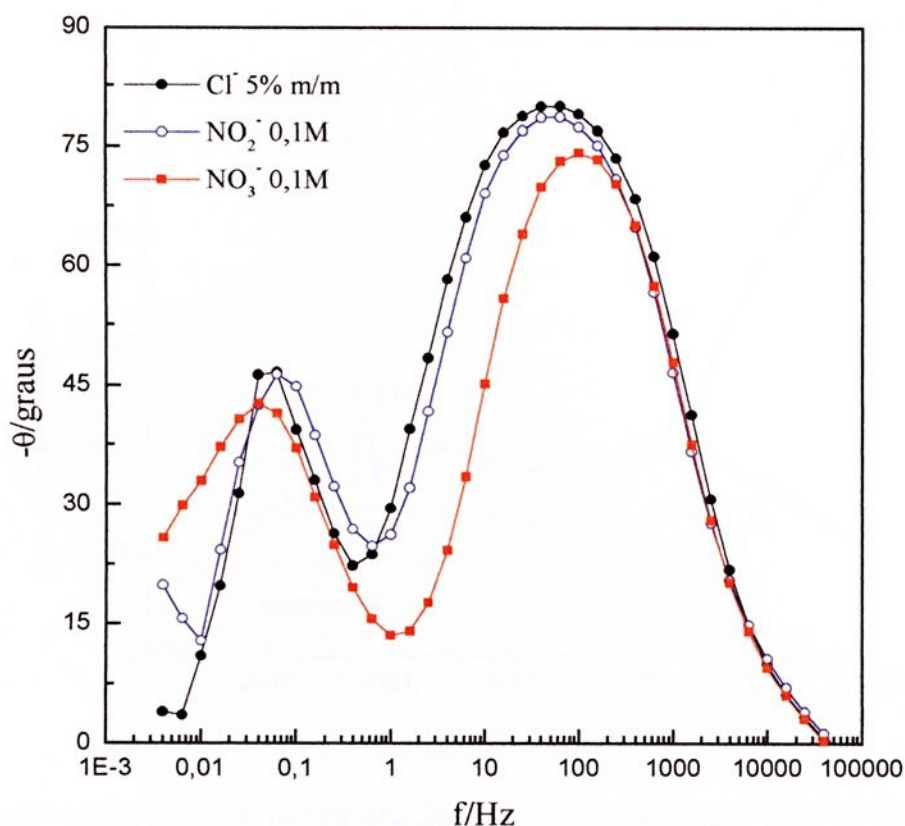


Figura 78- Diagrama de Bode (fase) da liga 7050 - T7 em solução aerada de NaCl 5%, com nitrato ou com nitrito 0,1 M, pH 7,0. (E vs. Ag/AgCl, $\text{KCl}_{\text{sat.}}$)

As Figuras 79 e 80 apresentam os diagramas de Nyquist das ligas em meios desaerados. Ambas as ligas em solução de NaCl 5% exibem um semicírculo capacitivo. A adição de cada ânion as soluções afeta de maneira diferente as respostas de impedância. Na presença de nitrito, observa-se nas altas frequências o semicírculo capacitivo associado com a existência de filme. Nas baixas frequências ($<0,1\text{ Hz}$), a liga 2024 apresenta um segmento de reta que provavelmente possa relacionar-se com um processo de difusão (JUTTNER, 1990), enquanto que em 7050, o processo ainda não foi definido. Na presença de nitratos se observa um semicírculo distorcido, o qual é significativamente menor na 2024.

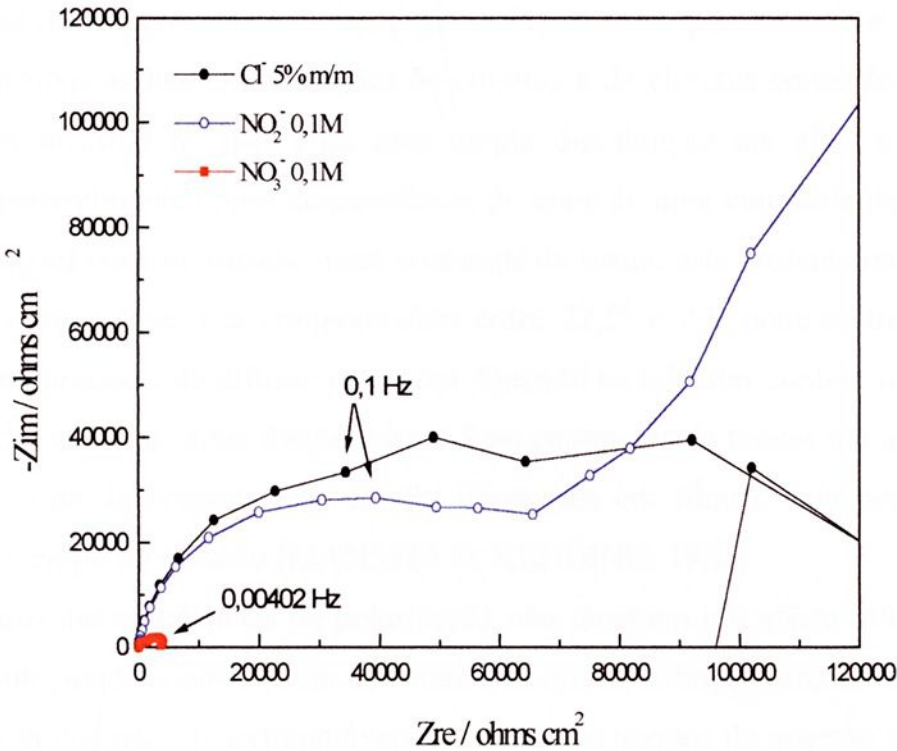


Figura 79- Diagrama de Nyquist para a liga 2024 em soluções desaeradas de NaCl 5%, com NaNO_2 0,1M ou NaNO_3 0,1M, pH 7,0. (E vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{KCl}_{\text{sat.}}$)

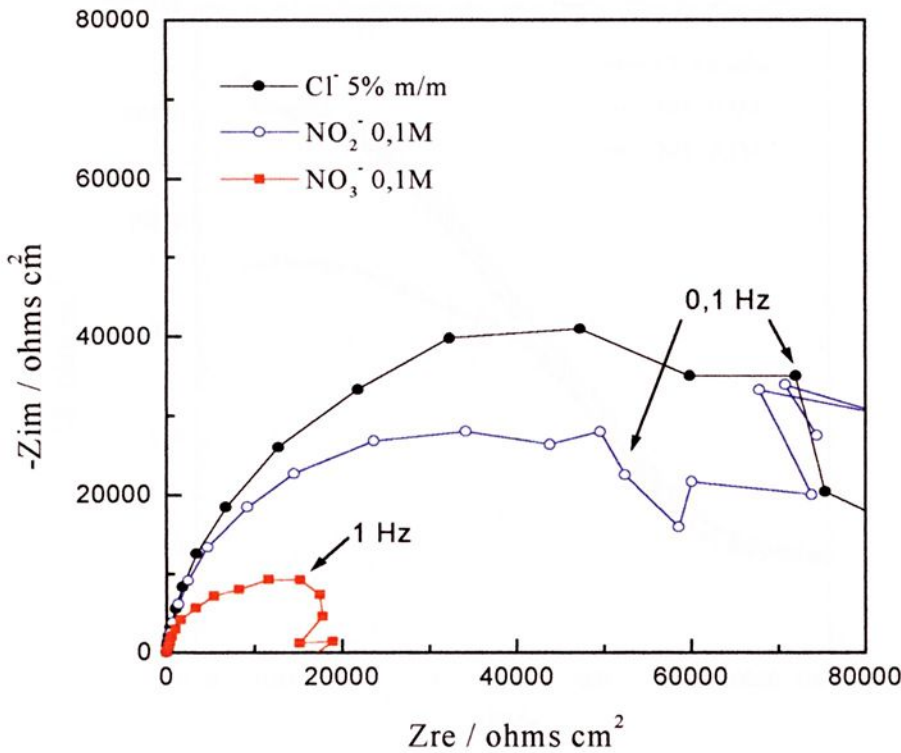


Figura 80- Diagrama de Nyquist para a liga 7050 em soluções desaeradas de NaCl 5%, com NaNO_2 0,1M ou NaNO_3 0,1M, pH 7,0. (E vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{KCl}_{\text{sat.}}$)

A análise dos diagramas de Bode, Figuras 81, 82 e 83, permitiu obter maiores informações. Ambas as ligas em soluções de cloretos e de cloretos contendo nitritos apresentam um máximo na fase com uma ampla distribuição em altas e médias frequências, provavelmente como consequência de mais de uma constante de tempo. Quando as soluções contêm nitritos, outra constante de tempo está presente nas baixas frequências. Como a fase está compreendida entre $22,5^\circ$ e 45° pode-se tratar, em princípio, de um processo de difusão em poros. Quando as soluções contêm nitratos a fase é deslocada para mais altas frequências e duas constantes de tempo são melhores definidas. Esse tipo de resposta também foi observado em filmes, cuja porosidade aumenta com o tempo de imersão (MANSFELD; KENDING, 1988).

Os valores das resistências de polarização não mostram um efeito inibidor do nitrito, no entanto, evidenciam o efeito acelerador do nitrato sobre a corrosão das ligas. Os resultados obtidos não são extrapoláveis para maiores tempos de imersão porque a ação de cada ânion depende da evolução temporal do filme. Mudanças na composição, estrutura e/ou morfologia do filme podem alterar a velocidade de corrosão.

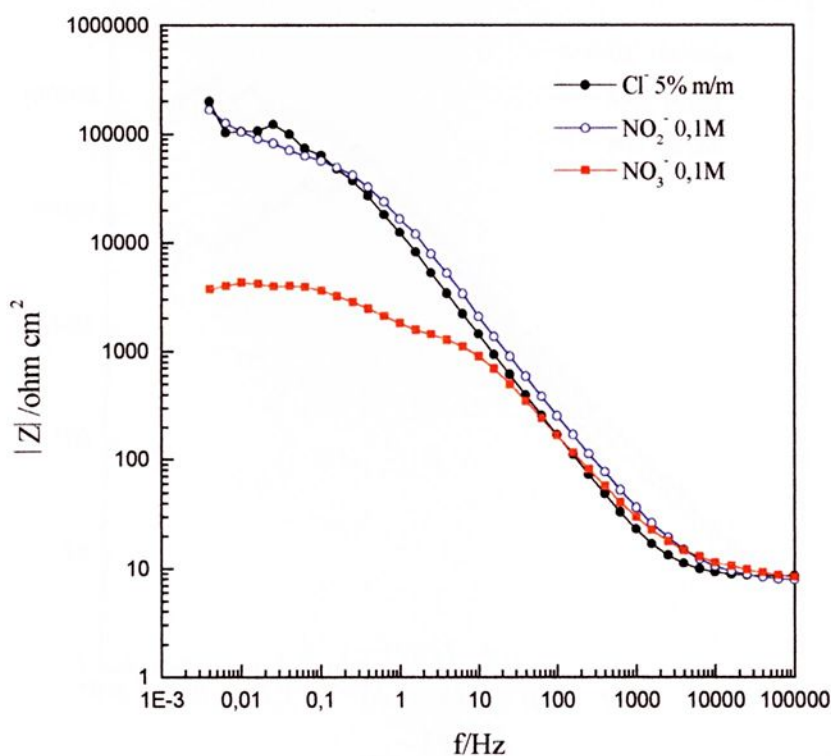


Figura 81- Diagrama de Bode (módulo) da liga 2024 - T3 em solução des aerada de NaCl 5%, com nitrato ou com nitrito 0,1 M, pH 7,0. (E vs. Ag/AgCl, KCl_{sat.})

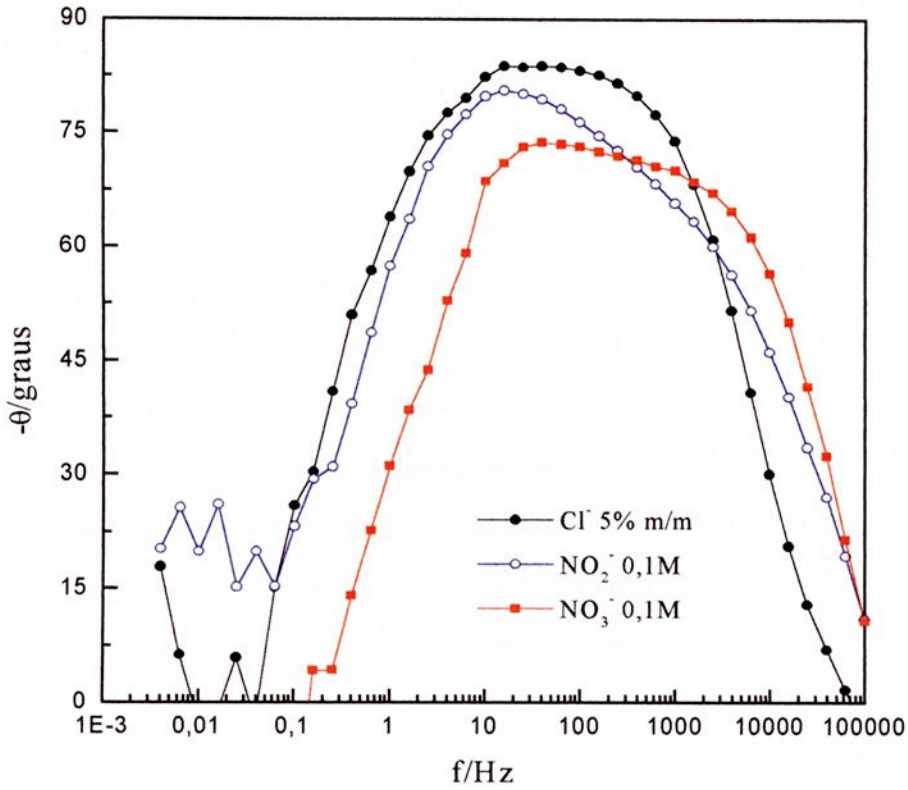


Figura 82- Diagramas de Bode (Fase) da liga 7050-T7 em solução desaerada de NaCl 5%, com nitrato ou com nitrito 0,1 M, pH 7,0. (E vs. Ag/AgCl,KCl_{sat.})

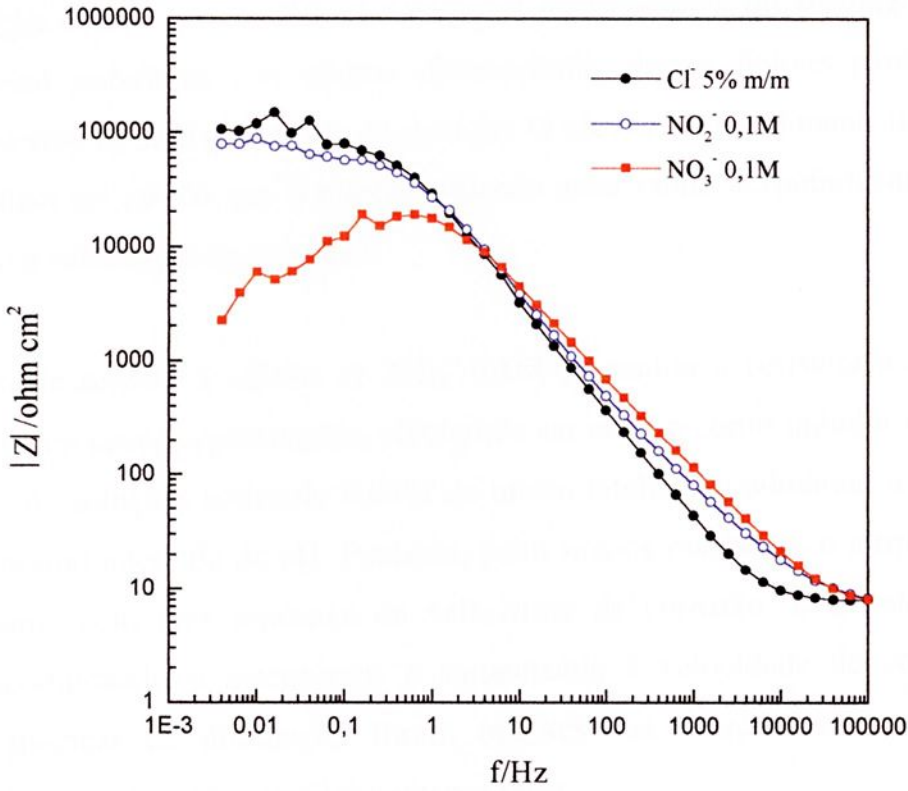


Figura 83- Diagrama de Bode (módulo) da liga 7050 - T7 em solução desaerada de NaCl 5%, com nitrato ou com nitrito 0,1 M, pH 7,0. (E vs. Ag/AgCl,KCl_{sat.})

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES

Os produtos de corrosão formados após os ensaios de imersão revelaram a formação de $\text{Al}(\text{OH})_3$, Cu_2O para a liga 7050 e para a liga 2024 os mesmos produtos incluindo o $\text{Mg}(\text{OH})_2$. A série 2XXX apresentou maior resistência que a 7XXX, mas ambas são susceptíveis à corrosão localizada principalmente do tipo pite, intergranular e esfoliação, provavelmente devido aos pares galvânicos que se formam dos elementos de liga com a matriz. As análises não permitiram detectar a presença de nitrato ou nitrito nos produtos de corrosão após os testes de imersão.

As análises das medidas *dc* e *ac* sobre os efeitos dos nitratos e nitritos na corrosão das ligas revelaram que em meio aerado, a adição de NO_3^- ou NO_2^- à solução de cloreto muda o mecanismo da corrosão. Tanto para as ligas Al 2024 como para Al 7050 a adição desses ânions afetam a resposta eletroquímica do sistema e não são efetivos como inibidores. Os efeitos diferenciados desses ânions parecem estar relacionados com os seus potenciais de redução. O nitrato é termodinamicamente mais fácil de reduzir no cátodo que o nitrito, podendo atuar como despolarizante catódico aumentando a velocidade de corrosão.

Em meio desaerado, a adição de NO_2^- 0,1M aumentou a resistência à corrosão localizada favorecendo a passivação, resultando ser efetivo como inibidor na faixa de pH 6,0-9,0. As soluções contendo 0,01M de nitrito também conduziram a passivação para esse mesmo intervalo de pH. Portanto, pelos nossos resultados o nitrito participa do mecanismo com leve mudança da velocidade de corrosão. O nitrato pode ser reduzido modificando o mecanismo e aumentando a velocidade de corrosão. As correntes anódicas de dissolução foram maiores nas soluções aeradas e nestas condições o processo corrosivo é iniciado por pites.

Toma-se por base a diferença entre os valores de $E_{\text{pite}} - E_{\text{corr}}$ para classificar o quanto a liga é mais ou menos resistente à corrosão localizada. Quanto maior essa diferença, maior a faixa de potencial em que a liga pode ser utilizada sem que se tenha a incidência de pites. Com isso, os resultados encontrados com a adição de NO_2^- , que mostrou ser bom inibidor em determinada faixa de pH, o ganho com a adição desse ânion foi justamente uma maior diferença entre o E_{pite} e E_{corr} . Em meio aerado, o potencial de corrosão das ligas de alumínio em NaCl 5% já estão acima do potencial de pite, portanto as curvas de polarização e os diagramas de impedância revelaram comportamento ativo do metal. Os resultados de impedância não mostraram um efeito inibidor do NO_2^- , no entanto, evidenciam o efeito acelerador do NO_3^- sobre a corrosão das ligas.

Os potenciais de corrosão exibem valores mais negativos com o aumento do pH da solução e as curvas não apresentam nenhuma passivação em pH 4,0 e 5,0. O aumento do pH da solução acima de 10 resulta em uma região aparentemente passiva, mas com valor de densidade de corrente maior, o qual pode ser atribuído à presença de um filme pouco protetor.

PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudar a evolução do filme em função do pH e do tempo e fazer simulações de circuitos equivalentes dos resultados experimentais obtidos, através de medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica.



REFERÊNCIAS

AL-BORNO, A.; ISLAM, M.; HALEEM, R. Synergistic effects observed in nitrite-inorganic phosphate inhibitor blends. **Corrosion Science**, Oxford, v. 45, n. 12, p. 990-995, 1989.

SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS. **SAE-AMS QQ-A-250/4E**: aluminium alloy sheet and plate. 1992.

SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS. **SAE-AMS 4050E**: aluminium alloy sheet and plate. 1992.

AL-KHARAFI, F.M.; BADAWY, W.A. Corrosion and passivation of Al and Al-Si alloys in nitric acid solutions II-effect of chloride ions. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 40, n. 12, p. 1811-1817, sept. 1995.

AMBAT, R.; DWARAKADASA, E.S. The influence of pH on the corrosion of medium strength aerospace alloys 8090, 2091 and 2014. **Corrosion Science**, Oxford, v. 33, n. 5, p. 681-690, may. 1992.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E 18**: test methods for rockwell hardness and rockwell superficial hardness of metallic materials. Philadelphia, 1997.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G 31**: standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals. Philadelphia, 1995.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM B 117**: standard practice for operating salt spray (fog) apparatus. Philadelphia, 1997.



AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM B 137**: standard test method for coating on anodically coated aluminium. Philadelphia, 1989.

ATKINS, P.W.; JONES, L. **Princípios de química**: questionando a vida moderna e o meio ambiente. Porto Alegre: Bookman, 2001, p. 336.

BABOIAN, R.(Ed.). **Electrochemical Techniques for Corrosion**. Houston: Nace, 1978, p. 1-73.

BERRADA, S.; ELBOUJDAINI, M.; GHALI, E. Electrochemical-behavior of the aluminium alloy-2024 and aluminium alloy-7075 in a saline solution. **Journal of Applied Electrochemistry**, London, v. 22, n. 11, p. 1065-1071, nov. 1992.

BOHNI, H.; UHLIG, H.H. Environmental factors affecting the critical pitting potential of aluminium. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 116, n. 7, p. 906, 1969.

BONNEL, A.; DABOSI, F.; DESLOUIS, C.; DUPRAT, M.; KEDDAM, M.; TRIBOLLET, B. Corrosion study of a carbon steel in neutral chloride solution by impedance techniques. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 130, n. 4, p. 753-761, 1983.

BRETT, C.M.A.; GOMES, I.A.R.; MARTINS, J.P.S. Inhibition of aluminium corrosion in chloride media-an impedance study. **Journal of Applied Electrochemistry**, London, v. 24, n. 11, p. 1158-1163, nov. 1994.

BUCHHEIT, R.G. A compilation of corrosion potentials reported for intermetallic phases in aluminium alloys. **Journal of the Electrochemical Society**. Pennington, v. 142, n. 11, p. 3994 – 3996, nov., 1995.



BUCHHEIT, R.G.; GRANT, R.P.; HLAVA, P.F.; MCKENZIE, B.; ZENDER, G.L. Local dissolution phenomeno associated with S phase ($A_{12}CuMg$) particles in aluminium alloy 2024-T3. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 144, n. 8, p. 2621-2628, aug. 1997.

CABOT, P.L.; GARRIDO, J.A.; PÉREZ, E.; MOREIRA, A.H.; SUMODJO, P.T.A.; BENEDETTI, A.V. Effect of the addition of Cr and Nb on the microstructure and electrochemical corrosion of heat-treatable Al-Zn-Mg Alloys. **Journal of Applied Electrochemistry**. London, v. 25, n. 8, p.781-791, aug. 1995.

COLTHUP, N.B.; LAWRENCE, H.D.; STEPHEN, E. W. **Introdution to infrared and raman spectroscopy**. London: Academic press, 1964.

DALLEK, S.; FOLEY, R.T. Propagation of pitting on aluminum-alloys. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 125, n. 5, p. 731-733, 1978.

DUTRA, C.A.M.; PEREIRA, M.C.; CODARO, E.N.; NAKAZATO, R.Z. Correlação entre microestrutura e corrosão da liga 2024-T351. **Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales**, Caracas-Venezuela, v. 22, n. 1, 2002a.

DUTRA, C.A.M.; BALDUCCI, I.; PEREIRA, M.C.; CODARO, E.N.; NAKAZATO, R.Z. Estudo da corrosão das ligas Al (2024) e Al (7050) em solução de NaCl contendo nitrato e nitrito a diferentes pH. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO-ABRACO, 21., CONFERÊNCIA SOBRE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS, 5., 2001, Rio de Janeiro. **Anais....** Rio de Janeiro: ABRACO, p. 6, 2001b.

DUTRA, C.A.M.; RODRIGUES, D.S.S.; PEREIRA, M.C.; CODARO, E.N.; NAKAZATO, R.Z. Efeito do nitrato e nitrito na corrosão das ligas de alumínio 2024 e 7050 em soluções de NaCl. In: SEMINÁRIO DE METAIS NÃO FERROSOS, 10., 2002, São Paulo. **Anais...São Paulo: ABM**, 2002c. p. 139.

EWING, G.W., **Instrumental methods of chemical analysis**. 5th. ed. Singapore: McGraw-Hill Book. 1985.

FANNING, J.C. The chemical reduction of nitrate in aqueous solution. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 199, p. 159-179, apr. 2000.

FINDLAY, S.J.; HARRISON, N.D. Why aircraft fail. **Materialstoday**, Kidlington, UK, p. 18-25, nov. 2002.

FOLEY, R.T. Localized corrosion of aluminium alloys-A Review. **Corrosion**, Houston, v. 42, n. 5, p. 277-288, may 1986.

FRANKEL, G.S.; STOCKERT, L.; HUNKELER, F.; BOEHNI, H. Metastable pitting of stainless-steel. **Corrosion**, Houston, v. 47, n.7, p. 429-436, july. 1987.

FRANKEL, G.S. Pitting corrosion of metals - a review of the critical factors, **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 145, n. 6, p. 2186, 1998.

FUJIOKA, E.; NISHIHARA, H.; ARAMAKI, K. The inhibition of pit nucleation and growth on the passive surface of iron in a borate buffer solution containing Cl^- by oxidizing inhibitors. **Corrosion Science**, Oxford, v. 38, n. 11, p. 1915-1933, nov. 1996.

GEMELLI, E. **Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização**. Rio de Janeiro: LTC. 2001.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996.

HARRIS, D.C. **Análise química quantitativa**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999.



HITZIG, J.; JUTTNER, K.; LORENZ, W.J.; PAATSCH, W. AC-impedance measurements on porous aluminium – oxide films. **Corrosion Science**, Oxford, v. 24, n. 11-1, p. 945, 1984.

HOAR, T.P.; MEARS, D.C. Corrosion-resistant alloys in chloride solutions: materials for surgical implants. **Proceedings of the Royal Society of London series A-Mathematical and Physical Sciences**, London, v. 294, n. 1439, p. 486, 1966.

HOAR, T.P.; GALVELE, J.R. Anodic behaviour of mild steel during yielding in nitrate solutions. **Corrosion Science**, Oxford, v. 10, n. 4, p. 211, 1970.

HUNKELER, F.; BOHNI, H. Determination of pit growth rates on aluminium using a metal foil technique. **Corrosion**, Houston, v. 37, n. 11, p. 645, nov. 1981.

JCPDS-International Center for Diffraction Data, PDF-2 Sets 1-44 **database**. 1994.

JENKINS, H.D.B.; THAKUR, K.P. Título, J. Chem., ed., v. 56, p. 576, 1979.

JÜTTNER, K. Electrochemical impedance spectroscopy on 3-D inhomogeneous surfaces: corrosion in neutral aerated solutions. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 135, n. 2, p. 332-339, 1988a.

JÜTTNER, K. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of corrosion processes on inhomogeneous surfaces. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 35, n. 10, p. 1501-1508, oct. 1990b.

LAMPEAS, N.; KOUTSOUKOS, P.G. The importance of the solution pH in electrochemical studies of aluminium in aqueous media containing chloride. **Corrosion Science**, Oxford, v. 36, n. 6, p. 1011, may. 1994.



LEWIS, K.S.; YUAN J.; KELLY, R.G. Chemical conditions inside occluded regions on corroding aircraft aluminium alloys. **Journal of Chromatography A**, USA, 850, p. 375, 1999.

LYBERATOS, G.; KOBOTIATIS, L. Inhibition of aluminium 7075 alloy corrosion by the concerted action of nitrate and oxalate salts. **Corrosion Science**, Oxford, v. 47, n. 11, p. 820, 1991.

MANSFELD, F.; LIN, S.; KIN, S.; SHIH, H. Pitting and surface modification of SIC/Al. **Corrosion Science**, Oxford, v. 27, n. 9, p. 997, 1987.

MANSFELD, F.; KENDING, M.W. Evaluation of anodized aluminium surfaces with electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 135, n. 4, p. 828-833, apr. 1988.

MCINTYRE, J.F.; DOW, T.S. Intergranular corrosion behavior of aluminium alloys exposed to artificial seawater in the presence of nitrate anion. **Corrosion Science**, Oxford, v. 48, n. 4, p. 309, 1992.

MCKISSICK JÚNIOR, A.M.; ADAMS, A.A.; FOLEY, R.T. Synergistic effects of anions in the corrosion of aluminium alloys. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 117, n. 11, p. 1459, 1970.

NAKAZATO, R.Z.; CODARO, E.N.; RIBEIRO, L.M.F.; HEIN, L.R.O. Qualitative and quantitative characterization of aluminium alloys after corrosion testing, **Praktische Metallographie-Practical Metallography**, Munich, v. 38, n. 6, p. 245-257, june. 2001.

NGUYEN, T.H.; FOLEY, R.T. Mechanism of pitting of aluminum. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 126, n. 11, p. 1855-1860, 1979.



PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra a corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1993.

PEREIRA, M. C.; DUTRA, C.A.M.; CODARO, E.N.; NAKAZATO, R.Z. Efeito do tratamento térmico na corrosão das ligas de alumínio 2024 e 7050 em meio salino. **Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales**, Caracas-Venezuela, v. 20, n. 1, p. 63-66, 2000.

PYUN, S.-I.; MOON, S.-M.; AHN, S.-H.; KIM, S.-S. Effects of Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} ions on anodic dissolution of pure aluminium in alkaline solution. **Corrosion Science**, Oxford, v. 41, p. 653-667, 1997.

RAMANATHAN, L.V. **Corrosão e seu controle**. São Paulo: Hemus, 1988.

REFAEY, S.A.M.; ABD EL-REHIM, S.S.; TAHA, F.; SALEH, M.B.; AHMED, R.A. Inhibition of chloride localized corrosion of mild steel by PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} and NO_2^- anions. **Applied Surface Science**, v. 158, p. 190-196, 2000.

REINHARD, G.; RAMMELT, U.; RAMMELT, K. Analysis of impedance spectra on corroding metals. **Corrosion Science**, Oxford, v. 26, n. 2, p. 109, 1986.

ROSENCHVIST, T. **Principles of extractive metallurgy**, 2nd. ed. New York: McGraw-Hill. 1983.

SATO, N. Toward a more fundamental understanding of corrosion processes. **Corrosion**, Houston, v. 45, n. 5, p. 354-368, may. 1989.

SHREIR, L.L.; **Corrosion: Corrosion Control**. Newnes-Butterwords, 2rd. ed. London, UK, 1978.

SHEIR, L.L.; JARMAN, R.A.; BUSTEIN, G.T. **Corrosion-metal environment reactions**. 3rd. ed. London, 1994, v. 1.



SRINIVASAN, H.S.; MITAL, C.K. Studies on the passivation behaviour of Al-Zn-Mg alloy in chloride solutions containing some anions and cations using electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 39, n. 17, p. 2633-2637, dec. 1994.

STERN, M.; GEARY, A.L. Electrochemical polarization, 1.a. theoretical analysis of the shape of polarization curves. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 104, n. 1, p. 56-63, 1957.

TALBOT, D.; TALBOT, J. **Corrosion science and technology**. London: CRC, 1998.

THOMPSON, G.E.; HABAZAKI, H.; SHIMIZU, K.; SAKAIRI, M.; SKELDON, P.; ZHOU, X.; WOOD, G.C. Anodizing of aluminium alloys. **Aircraft Engineering and Aerospace Technology**, Bradford, v. 71, n.3, p. 228-238, 1999.

TSAI, W.T.; DUH, J.B.; YEH, J.J.; LEE, J.T.; CHANG, Y.C. Effect of pH on stress-corrosion cracking of 7050-T7451 aluminium-alloy in 3,5 wt-percent NaCl solution. **Corrosion**, Houston, v. 46, n. 6, p. 444-449, june. 1990.

TWITE, R.L.; BIERWAGEN, G.P. Review of alternative to chromate for corrosion protection of aluminium aerospace alloys. **Progress in Organic Coatings**, Lausanne, v. 33, n.2, p. 91-100, fev. 1998.

WEI, R.P.; LIAO, C.M.; GAO, M. A transmission electron microscopy study of constituent-particle-induced corrosion in 7075-T6 and 2024-T3 aluminium alloys. **Metall. Mater. Trans. A**, Warrendale, v. 29, n. 4, p. 1153 – 1160, apr., 1998.



ANEXO A – Ficha do banco de dados JCPDS para o Al(OH)₃

33-18

JCPDS-ICDD Copyright (c) 1994 PDF-2 Sets 1-44 database

Quality: i

	d Å	Int.	h k l
Al(OH) ₃			
Aluminum Hydroxide	4.8486	100	0 0 2
Gibbsite, syn	4.3711	70	1 1 0
	4.3187	50	2 0 0
	3.3590	17	2 0 -2
	3.3122	30	1 1 -2
Rad: CuKα	Lambda: 1.54060	Filter:	d-sp: Diff.
Cutoff:	Int: Diffractometer	I/Icor: 1.0	
Ref: Cisar, A., Poulsen, K., Dow Chemical Company, Freeport, Texas, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1979)	3.1829	25	1 1 2
	3.1054	13	1 0 -3
	2.4658	25	3 1 -1
	2.4522	40	0 2 1
	2.4224	15	0 0 4
Sys: Monoclinic	S.G.: P21/n (14)		
a: 8.6552	b: 5.0722	c: 9.7161	A: 8 C: mp:
A: 8.6552	B: 94.607	C:	
Ref: Ibid.			
Dx: 2.44	Dm: 2.40	SS/FOM: F30=10(.025,113)	
ea: 1.577	nwB: 1.577	ey: 1.595	Sign: 2V: 0 deg.
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I 663 (1944)			
Color: White			
Sample of reagent grade chemical from Matheson, Coleman, and Bell. Optical data on artificial material; measured density on crystals. C.D. Cell: a=9.716, b=5.072, c=8.655, beta=94.61, a/b=1.9156, c/b=1.7064. Si used as internal standard. PSC: mP56. To replace 1-263, 1-264, 1-265, 1-266, 7-324 and 12-460 and validated by calculated pattern 29-41. Mwt: 78.00. Volume[CD]: 425.17.	2.3851	55	3 1 1
	2.3471	4	1 2 1
	2.2899	15	3 1 -2
	2.2464	20	0 2 2
	2.1924	2	1 2 -2
	2.1647	27	3 1 2
	2.0845	4	1 1 4
	2.0489	40	3 1 -3
	2.0234	3	2 2 -2
	1.9944	28	0 2 3
	1.9637	6	1 2 -3, 2 2 2
	1.9200	15	1 2 3c
	1.8042	30	3 2 -2
	1.7517	30	0 2 4
	1.7365	4	1 2 -4

d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l
1.6974	4	1 2 4	1.4115	19	3 3 -2	1.2116	7	1 4 2
1.6845	30	3 1 4	1.4021	13	3 1 -6	1.1791	4	1 1 -8
1.6576	9	1 3 0, 2 2 -4	1.3808	6	3 3 2	1.1452	4	6 2 -4
1.5926	7	4 1 -4	1.3620	10	0 2 -6	1.0933	3	4 4 0
1.5865	7	3 1 -5	1.3311	7	1 2 6	1.0826	4	6 3 -2
1.5739	8	5 0 -3, 2 3 0	1.3247	4	2 2 -6			
1.5525	3	2 0 -6	1.2999	3	4 1 -6			
1.4846	4	2 1 -6, 2 3 2	1.2316	3	6 2 -2			
1.4577	30	3 2 4, 3 3 0	1.2267	2	3 3 4			
1.4405	18	4 1 -5	1.2160	6	4 2 5, 2 4 0			

Strong lines: 4.85/X 4.37/7 2.39/6 4.32/5 2.45/4 2.05/4 3.31/3 1.80/3



ANEXO B – Ficha do banco de dados JCPDS para o Cu₂O

5- 667JCPDS-ICDD Copyright (c) 1994PDF-2 Sets 1-44 databaseQuality: *

Cu ₂ O	d Å	Int.	h k l
2	3.02	9	1 1 0
Copper Oxide	2.465	100	1 1 1
	2.135	37	2 0 0
Cuprite, syn	1.743	1	2 1 1
	1.510	27	2 2 0
Rad: CuKα1	Lambda: 1.5405	Filter: Ni	d-sp:
Cutoff:	Int: Diffractometer	I/Icor:	[1.3502]
Ref: Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, II 23 (1953)			1
			17
			4
			2
			4
			3
Sys: Cubic	S.G.: Pn3m (224)		
a: 4.2696	b:	c:	A:
A:	B:	C:	Z: 2
Ref: Ibid.			mp:
			0.9548
			0.8715
			0.8216
Dx: 6.11	Dn:	SS/FOM: F13=56(.012,20)	
ea:	nwB:	ey:	Sign: 2V:
Ref:			
Color: Violet-red			
X-ray pattern at 26 C. Sample prepared at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA by sintering CuCl and Na2CO2 at -800 C, then leaching with water and drying.			
Spectroscopic analysis: <1% Ca, Si; <0.1% Al, Mg; <0.01% Ag, B, Ba, Fe, Ti; <0.001% Mn, Pb, Sn. Opaque mineral optical data on specimen from Liskeard, Cornwall, England, UK. Pattern reviewed by Martin, K., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional weak reflection [indicated by brackets] was observed. Ag2O type. PSC: cP6. Mwt: 143.09. Volume[CD]: 77.83.			

Strong lines: 2.47/1 2.14/4 1.51/3 1.29/2 3.02/1 1.23/1 0.98/1 0.95/1



ANEXO C – Ficha do banco de dados JCPDS para o Mg(OH)₂

7- 239	DELETED	JCPDS-ICDD Copyright (c) 1994	PDF-2 Sets 1-44 database	Quality: i
Mg(OH)₂ Magnesium Hydroxide Brucite, syn				
		d Å	Int.	h k l
		4.77	90	0 0 1
		2.725	6	1 0 0
		2.365	100	1 0 1
		1.794	55	1 0 2
		1.573	35	1 1 0
Rad: CuKα1		Filter: Ni		
Lambda: 1.54056		d-sp:		
Cutoff:		Int: Diffractometer	I/Icor: 1.60	
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 6 30 (1956)		1.494	18	1 1 1
		1.373	16	1 0 3
		1.363	2	2 0 0
		1.310	12	2 0 1
		1.192	2	0 0 4
Sys: Hexagonal		S.G.: P-3m1		
a: 3.147	b:	c: 4.769	A:	C:
A:	B:	C:	Z: 1	np:
Ref: Ibid.				
Dx: 2.37	Dm:	SS/FOM: F26=28(.029,32)		
ea: 1.561		nwB: 1.581	ey:	Sign: + 2V:
Ref: Ibid.				
		1.0067	8	2 1 1
		0.9543	2	0 0 5
		0.9503	6	1 1 4
		0.9455	8	2 1 2
		0.9085	4	3 0 0
Color: Colorless		0.9001	<1	1 0 5
Pattern taken at 26 C. Sample prepared at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA, from MgO and water held at 600 C and 20,000 psi for 3 days. Spectroscopic analysis shows (wt.%): Ca <0.1, Ag, Al, B, Fe, Si, Sr, Ti <0.01, Ba, Cr, Cu <0.001. CdI2 type. Brucite group, brucite subgroup. PSC: hP5. Deleted by 44-1482, improved d-values, higher FN, LB 3/93.		0.8974	2	2 0 4
		0.8923	2	3 0 1
		0.8643	6	2 1 3
		0.8156	4	1 1 5

d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l
0.7865	4	2 2 0						

ANEXO D – Ficha do banco de dados JCPDS para o $\text{Mg}(\text{OH})_2$

44-1482 DELETED JCPDS-ICDD Copyright (c) 1996 PDF-2 Sets 1-46 database Quality: *

		d Å	Int.	h k l
$\text{Mg}(\text{OH})_2$				
Magnesium Hydroxide		4.785	53	0 0 1
Brucite, syn		2.722	6	1 0 0
		2.367	100	1 0 1
		1.7963	29	1 0 2
		1.5723	33	1 1 0
Rad: CuK α Lambda: 1.54056 Filter: Mono. d-sp: Diff.				
Cutoff: 15.0 Int: Diffractometer I/ICor: 2.8(1)		1.4931	13	1 1 1
Ref: Sailer, R., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid, {1992}		1.3737	7	1 0 3
		1.3619	3	2 0 0
		1.3094	7	2 0 1
		1.1828	4	2 0 2
Sys: Hexagonal S.G.: P-3m1 (164)				
a: 3.1442(7) b: c: 4.777(2) A: C: 1.5193		1.1188	1	1 1 3
A: B: C: Z: 1 mp:		1.0936	1	1 0 4
Ref: Ibid.		1.0349	1	2 0 3
Dx: 2.37 Dm: SS/POM: F19=51(.014,26)		1.0061	3	2 1 1
		0.9554	<1	0 0 5
ea: nwB: f1.561 ey: 1.581 Sign: + 2V:				
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 6 30 (1956)		0.9509	1	1 1 4
		0.9453	3	2 1 2
		0.9077	2	3 0 0
		0.8918	<1	3 0 1
Color: White				
Peak height intensities. Sample was obtained from Johnson Matthey Company.				
Average relative standard deviation in intensity for the ten strongest				
reflections for three specimen mounts = 3.9%. A few minor reflections of MgO				
(4-829) were observed. Si used as internal standard. PSC: hP5. Deleted by				
7-239 which is satisfactory. Wwt: 58.32. Volume[CD]: 40.90.				

Strong lines: 2.37/X 4.79/5 1.57/3 1.80/3 1.49/1 1.37/1 1.31/1 2.72/1

ANEXO E – Ficha do banco de dados JCPDS para o $\text{Zn}(\text{OH})_2$

24-1444

JCPDS-ICDD Copyright (c) 1994 PDF-2 Sets 1-44 database

Quality:

					d Å	Int.	h k l
beta-Zn(OH) ₂					4.69	100	0 0 1
Zinc Hydroxide					2.73	25	1 0 0
					2.35	60	0 0 2
					2.31	14	
					1.77	50	1 0 2
Rad: CuKα	Lambda: 1.5418	Filter: Ni	d-sp: D.S. -114.6		1.59	14	1 1 0
Cutoff:	Int:	I/Icor:			1.50	16	1 1 1
Ref: Baneyeva, Popova, Geochem. Int., 6 807 (1969)					1.38	6	2 0 0
					1.32	8	1 1 2
					1.19	10	2 0 2
Sys: Hexagonal	S.G.: P-3m1 (164)				1.07	6	1 0 4
a: 3.192	b:	c: 4.65	A:	C: 1.4568	1.03	4	2 0 3
A:	B:	C:	Z: 1	mp:	1.01	8	
Ref: Ibid.					0.951	6	2 1 2
Dx: 3.960	Dm: 4.000	SS/FOM: F12=2(.269,20)					
ea:	nwB:	ey:	Sign:	2V:			
Ref:							
O assigned because of poor relation between cell and "d's". Pattern taken at 110-120 kbars, 400 C. High pressure and temperature polymorph of alpha-Zinc Hydroxide. Previous cell was a=3.194, c=4.714. CdI2 type. PSC: hP5. Volume[CD]: 41.03.							

Strong lines: 4.69/X 2.35/6 1.77/5 2.73/3 1.50/2 2.31/1 1.59/1 1.19/1

