

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ
FACULDADE DE ENGENHARIA**

***ESTUDO DA CORROSÃO EM LIGAS DE ALUMÍNIO
UTILIZADAS NA INDÚSTRIA AERONÁUTICA***

Tese de Livre-Docência

Prof. Dr. EDUARDO NORBERTO CODARO

**Trabalho apresentado à UNESP - Faculdade de Engenharia,
Campus de Guaratinguetá, como parte dos requisitos para
Concurso Público de Livre-Docência, nas disciplinas de
Fundamentos da Corrosão e Corrosão e Inibição do Curso
de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.**

Guaratinguetá

2006

DEDICATÓRIA

**Às minhas filhas Laura e Gabriela,
pela compreensão
pelo amor
pela existência**

AGRADECIMENTOS

Às autoridades da FEG, atuais e passadas, por acreditar na minha capacidade.

Aos meus colegas e funcionários, especialmente aqueles dos Departamentos de Física e Química e de Materiais e Tecnologia, por contribuir na elaboração e execução deste trabalho.

Aos alunos de iniciação científica, mestrado e doutorado por confiar na minha competência.

À FAPESP, CNPq, CAPES e FUNDUNESP pelo auxílio financeiro.

RESUMO

A resistência e o mecanismo de corrosão das ligas de alumínio 2024, 7010, 7050 e 7475 foram estudados em solução de NaCl. Os efeitos do tratamento térmico nas ligas, concentração de oxigênio, pH, adição de oxi-ânions e temperatura do meio constituem algumas das variáveis estudadas. Primeiramente, procedeu-se à caracterização físico-química dos materiais através de análise química e metalográfica, mediante microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva. As ligas 2024, 7010, 7050 e 7475 como recebidas, recozidas e envelhecidas, revelaram a existência de partículas ternárias e quaternárias, constituídas por Al:Cu:Fe e Mg ou Zn. Também foi observado um maior número de partículas pequenas de composição variável situando-se, preferencialmente, nos contornos dos grãos.

Nos estudos de corrosão foram empregadas técnicas, não-eletroquímicas e eletroquímicas. A técnica não-eletroquímica consistiu da avaliação temporal da perda de massa durante a imersão prolongada de cada liga em solução de NaCl 5% (m/m). O tipo de ataque foi estudado através de microscopia ótica e processamento digital de imagens. Os produtos de corrosão foram identificados por difratometria de raios X. As técnicas eletroquímicas empregadas foram medidas de potencial em circuito aberto, análise de curvas de polarização potenciodinâmica, voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica.

Nos ensaios de imersão, a perda de massa da liga 2024 foi ligeiramente menor que a 7050 como recebida. Conclui-se também que as perdas de massas nas ligas 7XXX tratadas termicamente foram menores nas condições como recebidas e envelhecidas. A maior perda de massa nas ligas recozidas pode atribuir-se ao fato de que estas ligas apresentam uma microestrutura mais heterogênea que propicia uma maior descontinuidade no filme superficial. Os produtos de corrosão identificados foram $\text{Al}(\text{OH})_3$, Cu_2O para a liga 7050 e os mesmos produtos incluindo o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ para a liga 2024.

O comportamento eletroquímico das ligas em NaCl 5% (m/m) foi semelhante no intervalo de pH 6,0 a 8,5 e de temperatura 5 a 50°C. Suas resistências à corrosão localizada

dependem da heterogeneidade microestrutural e da estabilidade do filme superficial no meio agressivo. Diferenças nos comportamentos das ligas em meios aerados e desaerados foram associadas com concentrações diferentes de partículas catódicas e mudanças nas porosidades e espessuras dos filmes. As velocidades de corrosão em meio aerado estão controladas pela difusão de oxigênio desde o eletrólito através dos poros do filme para os sítios catódicos, provavelmente, para as partículas intermetálicas que são melhores cátodos para a redução de oxigênio que os óxidos e/ou hidróxidos formados sobre as superfícies das ligas. Em soluções desaeradas, a etapa determinante da velocidade é o processo de dissolução do filme. Somente uma diminuição grande de pH ($\leq 3,0$) ou um aumento grande de temperatura ($\geq 50^{\circ}\text{C}$) levam a um aumento significativo da velocidade de corrosão, tornando o ataque generalizado.

A adição de íons nitrato e nitrito ao meio revelaram mudanças no mecanismo da corrosão em meio aerado. Tanto para a liga 2024 como para a 7050 esses oxi-ânions afetam a resposta eletroquímica do sistema, mas não são efetivos como inibidores. Os efeitos diferenciados desses oxi-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, somente nitrito favorece a passivação.

O efeito do cromato, molibdato e tungstato sobre a corrosão das ligas 2024 e 7050 em água de mar artificial foi mais complexo do que o apresentado pelos oxi-ânions do grupo VA. Os resultados dos ensaios de corrosão em meios aerados e desaerados indicam que o cromato é efetivo como inibidor da corrosão localizada em ambas ligas e que o molibdato somente na liga 7050. O efeito inibidor do tungstato se revela em meio desaerado e é comparativamente menor daquele observado com os outros oxi-ânions. As análises quantitativas de superfície das ligas após os ensaios de imersão indicam que ainda na presença de inibidor, se pites foram nucleados, eles crescem.

Palavras-chave: Ligas de alumínio, corrosão por pite, análise de imagens.

ABSTRACT

Corrosion resistance and mechanism of 2024, 7010, 7050 and 7475 aluminium alloys have been studied in NaCl solution. Heat treatment effect on the alloys, oxygen concentration, pH, oxy-anions addition and environment temperature constitutes some of the studied variables. First, it has been proceeded the materials physical chemistry characterization through chemical and metalography analysis, by means of scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy. The 2024, 7010, 7050 and 7475 alloys as-received, annealed and aged, have disclosed ternary and quaternary particle existence, consisting of Al:Cu:Fe and Mg or Zn. A major small particle number of variable composition preferentially localized in grain boundaries has also been observed.

In corrosion studies, non-electrochemical and electrochemical techniques have been used. Non-electrochemical technique has consisted of mass loss evaluation during long time immersion of each alloy in 5% NaCl solution. The attack type has been studied through optical microscopy and image digital processing. Corrosion products have been identified through X-rays diffraction. Electrochemical techniques have consisted of open circuit potential measurements, potentiodynamic polarization curves, cyclic voltammetry and electrochemical impedance.

In immersion tests, mass loss of 2024 has been slightly smaller than 7050 as received alloys. It also concluded that mass losses in heat treatable 7XXX alloys have been smaller in as-received and aged conditions. The greatest mass loss in annealed alloys can be attributed to the fact that these alloys present a more heterogeneous microstructure, which propitiates a greater discontinuity in superficial film. The identified corrosion products have been $\text{Al}(\text{OH})_3$, Cu_2O for 7050 alloy and the same products including $\text{Mg}(\text{OH})_2$ for 2024 alloy.

Electrochemical behaviour of alloys in 5% NaCl has been similar in interval of pH 6.0 to 8.5 and temperature from 5 to 50°C. Its localized corrosion resistances depend on microstructural heterogeneity and on superficial film stability in aggressive solution. Differences in alloys behaviours in aerated and deaerated media have been associated with different cathodic particle concentrations and changes in films porosities and thickness. Corrosion rates in aerated media are controlled for oxygen diffusion from electrolyte

through film pores to cathodic sites, probably, for intermetallic particles that are better cathodes for oxygen reduction than oxides and/or hydroxides formed on alloys surfaces. In deaerated media, the rate determining step is the film dissolution process. Only a great pH reduction (≤ 3.0) or a great temperature increase ($\geq 50^{\circ}\text{C}$) takes to a significant increase of corrosion rate, turning the attack generalized.

Nitrate and nitrite ions addition to the solution has disclosed changes in corrosion mechanism in aerated medium. Both 2024 and 7050 alloys, these oxy-anions affects the electrochemical system response, but they are not effective as inhibitors. Different effects these oxy-anions seem to be related with their reduction potentials. Nitrate is thermodynamically easier to reduce in cathode than nitrite, being able to act as cathodic depolariser and increase the corrosion rate. In deaerated medium, only nitrite favours passivation.

Chromate, molybdate and tungstate effect upon the corrosion of 2024 and 7050 alloys in artificial sea water has been more complex than that presented by oxy-anions from group VA. Corrosion tests results in aerated and deaerated media indicate that chromate are effective as localized corrosion inhibitor in both alloys whereas molybdate is only in 7050 alloy. Tungstate inhibiting effect is revealed in deaerated medium and is comparatively lesser than that observed with the other oxy-anions. Quantitative alloys surface analyses after immersion tests indicate that despite inhibitor presence, when pits have been nucleated, they grow.

Keywords: Aluminium alloys, pitting corrosion, image analysis.

SUMÁRIO

I) Introdução	1
II) Objetivo	34
III) Justificativa	34
IV) Experimental	35
V) Resultados e discussão sobre as ligas de alumínio	40
V.1) Ligas 7010, 7050 e 7475 termicamente tratadas	40
V.1.1) Caracterização e identificação de constituintes intermetálicos	40
V.1.2) Medições de perda de massa e identificação de produtos de corrosão	47
V.1.3) Medições de dureza	50
V.1.4) Medições eletroquímicas	52
V.1.4.1) Medições de potencial em circuito aberto	52
V.1.4.2) Curvas de polarização potenciodinâmica em soluções aeradas naturalmente	54
V.1.4.3) Curvas de polarização potenciodinâmica em soluções desaeradas	57
V.1.4.4) Voltametria cíclica	61
V.1.4.5) Medições de impedância eletroquímica	65
V.2) Ligas 7010, 7050 e 2024	74
V.2.1) Medições eletroquímicas a temperatura ambiente sob diferentes valores do pH	74
V.2.1.1) Medições de potencial em circuito aberto	74
V.2.1.2) Curvas de polarização potenciodinâmica em soluções aeradas e desaeradas	78
V.2.1.3) Voltamogramas cíclicos das ligas em soluções aeradas e desaeradas	84
V.2.1.4) Medições de impedância das ligas em soluções aeradas e desaeradas	91
V.2.2) Medições eletroquímicas a diferentes temperaturas	103
V.2.2.1) Curvas de polarização potenciodinâmica em soluções aeradas e desaeradas	103
V.3) Ligas 2024 e 7050	110
V.3.1) Efeito do nitrato e do nitrito na corrosão das ligas	110
V.3.1.1) Ensaio não-eletroquímicos	110
V.3.1.1.2) Ensaio de corrosão por imersão	110
V.3.1.1.2.1) Medições de dureza	112

V.3.1.1.2.2) Perda de massa	113
V.3.1.1.3) Caracterização e identificação das fases da superfície	113
V.3.1.1.3.1) Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e EDS	113
V.3.1.1.3.2) Microscopia ótica (MO)	124
V.3.1.1.3.3) Difractometria de raios X	127
V.3.1.1.3.4) Espectroscopia na região do infravermelho	131
V.3.1.2) Ensaio eletroquímico	133
V.3.1.2.1) Medições de potencial em circuito aberto	133
V.3.1.2.2) Curvas de polarização potenciodinâmica	137
V.3.1.2.3) Voltametria cíclica	148
V.3.1.2.4) Medições de impedância eletroquímica	153
V.4) Ligas 2024 e 7050	160
V.4.1) Efeito dos oxidânions do grupo VIB na corrosão das ligas	160
V.4.1.1) Ensaio preliminar	160
V.4.1.2) Difractometria de raios X	168
V.4.1.3) Ensaio eletroquímico	169
V.4.1.3.1) Medições de potencial em circuito aberto	169
V.4.1.3.2) Curvas de polarização potenciodinâmica	170
V.4.1.4.3) Voltametria cíclica	173
VI) Conclusões	181
VII) Futuros trabalhos	185
VIII) Referência	186
ANEXOS	199

I) Introdução

I.1) Aspectos gerais da corrosão em ligas de alumínio

Estudos sobre a corrosão das ligas de alumínio-cobre da série 2XXX e as de alumínio-zinco da série 7XXX são de considerável interesse devido à sua importância tecnológica, porque são empregadas como matérias-primas para a fabricação do casco e da fuselagem dos aviões civis e militares. Essas ligas de alumínio apresentam elevada relação resistência mecânica/massa e constituem mais do 80% da massa das aeronaves. Como é conhecida, a resistência mecânica do alumínio é comumente aumentada através de processos de endurecimento por precipitação obtido pela adição de vários elementos como cobre, zinco, magnésio, manganês, etc.. A solubilidade desses elementos à alta temperatura permite a formação de soluções sólidas supersaturadas. A decomposição dessas produzem precipitados finamente dispersos na matriz de alumínio e, dependendo da composição e tamanho deles, podem apresentar-se com coerência ou não em relação à matriz. Precipitados coerentes e precipitados finamente dispersos conduzem a um maior efeito de endurecimento sobre o alumínio. Em termos de resistência à corrosão, as propriedades do alumínio são excelentes em atmosferas industriais e marinhas, e em geral, quando em contato com soluções aquosas de pH entre 4 e 8. Isto é consequência da existência de um filme fino e aderente de óxidos (5 a 100 Å), formado espontaneamente, que protege o metal de um posterior ataque. Os filmes passivos assim formados são freqüentemente susceptíveis à ruptura localizada resultando em dissolução acelerada do metal. Dependendo de como inicia o ataque, o metal pode sofrer corrosão por pites ou por fresta: no primeiro caso ocorre iniciando-se em uma superfície aberta e o segundo, em um local fechado, ou seja, em uma célula oclusa. Nas ligas a base de alumínio, a composição também exerce uma considerável influência sobre a resistência à corrosão devido a dois fatores decisivos: (i) a própria composição da camada de óxidos; (ii) a presença de heterogeneidades nos grãos de alumínio que podem afetar a continuidade superficial da camada dos óxidos. Quando se considera o primeiro fator, a adição de cromo, tântalo, zircônio ou nióbio aumenta a resistência à corrosão. Isso parece ocorrer porque seus óxidos restringem o acesso dos ânions através do filme, deslocando o potencial de ruptura para valores mais positivos. Um exemplo para o segundo fator é a precipitação de fases intermetálicas decorrente do processo de fundição e dos tratamentos térmicos ou termomecânicos da liga. As fases intermetálicas endurecedoras

como $Al_2Cu_xMg_y$, $MgZn_2$ e $MgZn_{1,85}Cu_{0,15}$ são relativamente fáceis de dissolver em meios aquosos salinos, em particular, as que contêm maior concentração de Mg que dos outros elementos. Isto provoca o aparecimento de cavidades onde os pites podem ser nucleados e/ou trincas podem ser iniciadas (FOLEY, 1986; FRANKEL, 1998; SZLARSKA-SMIALOWSKA 1999).

Com relação aos elementos de liga, o potencial de corrosão é um parâmetro importante para determinar o caráter anódico ou catódico associado com a microestrutura das ligas de alumínio (KRIVIÁN, 1991). Segundo os autores (VARGEL, 1979; JONES, 1996; MAZZOLANI, 1994), o cromo e o manganês exercem um efeito enobrecedor, enquanto que o cobre, o ferro, o níquel, o chumbo e o cobalto exercem efeito contrário. Um efeito pouco acentuado é verificado para os elementos: silício, titânio, zinco, antimônio, cádmio e zircônio. Observe-se, na Tabela 1, que as ligas que contêm cobre são as menos resistentes à corrosão localizada dentre todas as ligas de alumínio.

Tabela 1 - Resistência à corrosão das ligas de alumínio frente ao alumínio (JONES, 1996)

Série	Tratamento * típico	Elementos de liga	Resistência à corrosão**			
			Geral	Pite	Esfoliação	CST***
1xxx	Todos	Impurezas naturais	E	E	E	I
2xxx	T3, T4, T8	Cu	F	P	P	MS
			F	P	F	R
3xxx	Todos	Mn, Mn+Mg	E	E	E	I
4xxx	Todos	Si	F	B	B	B
5xxx	A maioria	Mn, Mg, Cr	E	B	B	I-R
6xxx	Todos	Mg, Si	E	B	E	I
7xxx	T6, T73	Zn, Mg, Mn,	F	F	F-P	S-MS
		Cu	F	F	B	R

* T3, T4, T6: endurecido por envelhecimento; T8, T73: superenvelhecimento.

** E = excelente, B = bom, F = razoável, P = pobre, I = imune,

**R = resistente, S = susceptível, MS = muito susceptível,

***CST = corrosão sob tensão.

Segundo o sistema de designação de tratamentos da ABNT/NBR-6835 (1981), os produtos trabalhados e fundidos, endurecíveis por precipitação, são designados pelo número da liga seguido da letra T e de um ou mais dígitos: o primeiro indica a seqüência de tratamento térmico, o segundo indica a modificação do tratamento básico, e o terceiro, quando existir, a condição de alívio de tensões.

Com relação aos tratamentos termomecânicos, as ligas de alumínio produzidas industrialmente são sempre submetidas a ciclos controlados de aquecimento e resfriamento. Tal tratamento possibilita um aumento considerável de resistência mecânica, mas afeta de diversas formas a resistência à corrosão das ligas dependendo da quantidade, tamanho e composição das segundas fases ou das partículas intermetálicas.

A liga 2024, após a um processo de solubilização, encruamento e envelhecimento natural (T3), precipita a fase CuAl_2 junto aos contornos de grão. Essa precipitação nos contornos de grão ocasiona o efeito de empobrecimento em cobre na região adjacente, onde o teor de cobre da liga 2024-T3 era inicialmente ~4% (m/m). Essa zona mais empobrecida faz-se mais anódica em relação aos precipitados de CuAl_2 entre os contornos de grão. Justifica-se, assim, que a corrosão se propaga ao longo dos contornos de grão deteriorando seletivamente esta zona mais pobre em cobre. Os produtos em liga 2024 são resistentes à corrosão intergranular no tratamento T8, mas, a tenacidade à fratura e a resistência à propagação de uma fissura produzida por fadiga é inferior em relação à liga 2024-T3.

A resistência à esfoliação das ligas da série 7XXX pode ser melhorada com tratamentos de superenvelhecimento e de alívios tipos T76, T74 e T73, e assim podem ser amplamente empregadas. O tratamento tipo T77 proporciona resistência à esfoliação sem que haja uma perda de resistência, enquanto os tratamentos mencionados anteriormente, produzem uma perda de 5 a 20% de resistência mecânica.

Os produtos em liga de alumínio da 2024-T3 e 7050-T6 corroem preferencialmente na forma de pites quando, em seu processo de fabricação, são submetidas a um resfriamento acima de uma determinada velocidade. Esta velocidade é crítica e depende de cada liga. Com a diminuição da velocidade de resfriamento, observa-se certa susceptibilidade à corrosão intergranular e, sob menores velocidades de resfriamento, teremos uma forma de corrosão inteiramente intergranular. Portanto, o lento resfriamento é um procedimento não recomendável para impedir a corrosão intergranular. Na liga 2024-T3, quando a taxa de

resfriamento é diminuída a corrosão por pite se transforma em intergranular. Pelo contrário, para a liga 7075-T6 a profundidade devida à corrosão é constante com a diminuição da taxa de resfriamento, independentemente do tipo de corrosão. Embora as ligas 7050, 7150 no tratamento T7 sejam resistentes à corrosão por esfoliação, podem ser facilmente susceptíveis à corrosão intergranular num tratamento de solubilização seguido de envelhecimento natural (W). Segundo (STARKE, STALEY, 1996), as formas de corrosão por pites, intergranular e a esfoliação são os tipos menos prejudiciais de corrosão localizada, porque podem ser facilmente detectadas e minimizadas suas ocorrências através de tratamentos de superfícies e revestimentos metálicos.

Quando as ligas de alumínio são utilizadas em componentes de aeronaves estão sujeitas a esforços constantes que variam de intensidade e direção durante o vôo. A corrosão sob tensão (CST) é um modo de fratura comum das ligas 2XXX e 7XXX em certas condições microestruturais, originadas por tratamentos termomecânicos não apropriados, que tem contribuído em mais de 90% das falhas em serviço. O mecanismo responsável pela corrosão sob tensão (CST) das ligas de alumínio em um determinado meio é, ainda, questão aberta. No entanto, a susceptibilidade à CST geralmente aumenta com o teor de soluto, portanto, é importante controlar a composição química da matriz e dos precipitados como meio de prevenção.

De acordo com (VARGEL, 1979) as ligas de alumínio-cobre são mais nobres que as de alumínio-zinco. No entanto, os potenciais de corrosão dependem do acabamento superficial, pH e concentração de oxigênio do eletrólito, temperatura e tempo de imersão, etc. Por isso, que esses valores são pouco reproduzíveis, e é suficiente conhecer a faixa de valores que eles costumam aparecer para cada série sob determinado meio com o fim de caracterizar e comparar a estabilidade relativa das ligas numa determinada condição. Os valores desses potenciais medidos em circuito aberto vs eletrodo calomelano saturado (CS), para as ligas da série 1XXX, 2XXX e 7XXX são apresentadas nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 2 - Potencial de corrosão das ligas de alumínio em NaCl 57 g/L a 25°C

Série	Ligas	Potencial vs. ECS (mV)
7XXX	7072, 7005, 7039, 7079 e 7072	-960 a -870
1XXX	1000	~-830
2XXX	2014 e 2024	-800 a -700

Tabela 3 - Potencial de corrosão das ligas de alumínio em NaCl 3,5% a 25°C

Série	Ligas	Potencial vs. ECS (mV)
7XXX	7075	~-815
1XXX	1100	~-755
2XXX	2024	~-730

Os potenciais de corrosão das fases intermetálicas das ligas de alumínio também podem ser muito diferentes uns de outros, porque seus valores variam com a natureza e concentração de seus elementos constituintes, como mostra a Tabela 4 (VARGEL, 1979; BUCHEIT, 1995). Por esse motivo, quando as ligas são imersas em meios contendo cloretos apresentam freqüentemente corrosão localizada na forma de pites, intergranular ou esfoliação, sendo que essas últimas também podem iniciar-se através dos pites.

Tabela 4. Potencial de corrosão de fases intermetálicas imersas em NaCl 53g/L+H₂O₂ 3g/L

Fase	Potencial (V) vs. ECS
CuAl ₂	-0,73
CuMgAl ₂	-1,00
MgZn ₂	-1,05
Mg ₂ Al ₃	-1,24
Alumínio 1100	-0,85

A corrosão por pites em alumínio e suas ligas vem sendo estudada por vários pesquisadores que chegaram a um entendimento considerável sobre o fenômeno, mas, ainda, falta uma descrição profunda de suas etapas de nucleação e crescimento. Os estudos têm sido concentrados nos seguintes estágios: características do filme passivo, estágios iniciais de ruptura do filme passivo, formação de pites metaestáveis (pites que crescem em escala micrométrica e depois repassivam) e crescimento de pites ativos (FRANKEL, 1998; SZLARSKA-SMIALOWSKA 1999).

A Figura 1 representa a seção transversal do pite segundo SHREIR, 1978; FOLEY, 1986. Neste desenho considera-se que o processo é o resultado da interação do eletrólito com uma superfície coberta por um filme de óxidos e hidróxidos, com certa descontinuidade devido à célula oclusa e fase catódica.

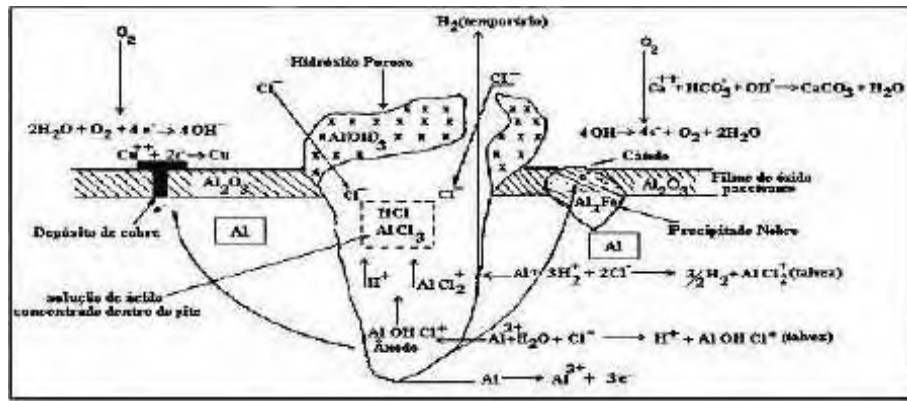
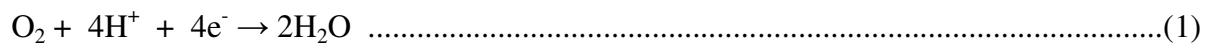


Figura 1 – Reações múltiplas ocorrendo no pite de uma liga de alumínio

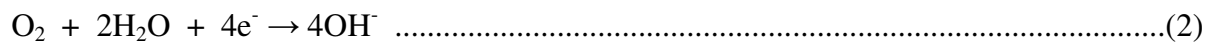
No seguinte mecanismo, o oxigênio se descarrega preferencialmente sobre partículas ou incrustações que atuam como cátodos. Os cloretos podem participar de diferentes maneiras no mecanismo de corrosão:

- 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 e,
- sobre as células oclusas, migra para o interior, forma íons complexos e favorece a dissolução, Equações químicas de (1) a (14).

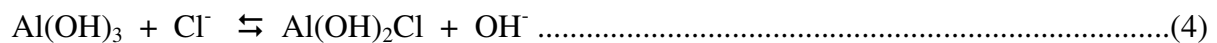
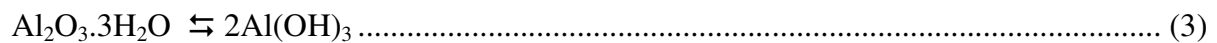
Nas áreas catódicas:



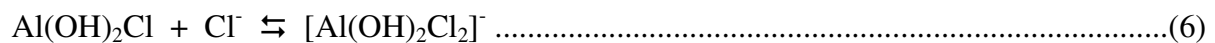
ou



Nas áreas cobertas:



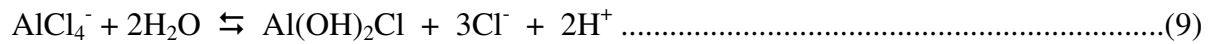
ou



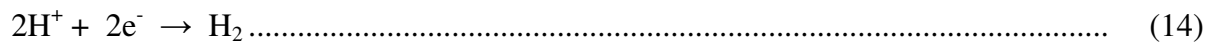
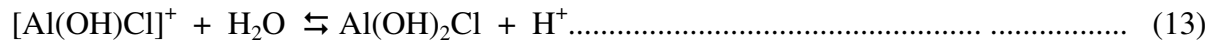
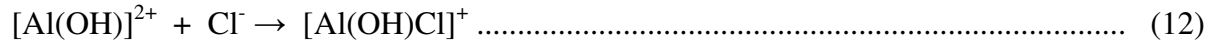
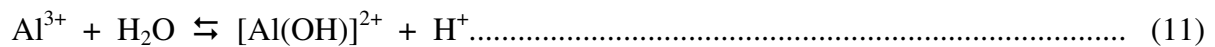
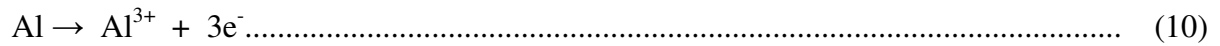
Nas áreas anódicas:

sobre o substrato:





dentro da célula oclusa:



Observe-se que o desprendimento de hidrogênio em células oclusas pode favorecer o processo de dissolução devido à consumação do próton que desloca os equilíbrios de hidrólise e pelo mesmo gás que remove os precipitados. Segundo GALVALE, 1970, um pite crescerá quando as condições dentro dele forem tais que ele esteja no estado ativo. Tanto a acidificação quanto os íons cloretos são necessários para o desenvolvimento do pite. Ele sugeriu que os pites cresceriam continuamente se o valor crítico de $x.i$ fosse excedido, onde x é a profundidade média dos pites e i é a densidade de corrente no potencial de pite. O pH e a concentração dos íons cloreto na solução do pite determinam esse valor crítico de modo tal que quando o pH diminui a concentração de cloretos aumenta provocando a precipitação de um sal. A formação desse filme salino está associada com uma alta taxa de dissolução dentro do pite como consequência da acidificação. Por esse mecanismo, o pite é considerado de natureza autocatalítica, pois uma vez que o pite se inicia, as condições desenvolvidas são tais que o seu crescimento é promovido.

I.1.1) Corrosão das ligas 7XXX em meios contendo cloretos

A literatura referente ao estudo da corrosão das ligas de alumínio 7XXX-T7 em soluções aquosas de NaCl é significativamente menos extensa que as 2XXX fabricadas cinquenta anos antes. Vários estudos mostraram que pequenas adições de outros elementos, particularmente Cu, Cr e Zr, melhoram as propriedades da liga Al-Zn-Mg. CORDIER, 1982, determinou uma razão ótima de Zn:Mg de 3:1 e um limite de 7% para a quantidade total de ambos elementos a fim de obter uma liga passível de solda com boa resistência a corrosão sob tensão. Também, teores de Zn e Mg na faixa de 4,9 a 5,2% e de 1,6 a 1,8%, respectivamente, foram sugeridos para garantir a resistência mínima necessária para um material de alta resistência de construção. A temperabilidade das ligas com tais composições

é devido à formação de precipitados tais como $MgZn_2$ no processo de envelhecimento. O acréscimo de 0,15 a 0,20% de Cu à liga Al-5%-Zn-1,7% Mg aumenta a sua resistência à CST.

TSAI et al. (1990) publicaram um trabalho sobre o efeito do pH numa trinca provocada pela 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 à CST e que a resistência à CST da liga 7050 nessa solução diminuiu com a presença de oxigênio dissolvido ou com o aumento da acidez da solução. Vários pesquisadores estudaram a influência do pH da solução no comportamento da CST em diferentes ligas de alumínio. Para alguns deles a susceptibilidade a CST em ligas de alumínio da série 7XXX parece insensível ao pH 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 $pH < 4$, 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 $pH > 10$, 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.

A influência do tratamento térmico na corrosão eletroquímica de liga de Al-5%Zn-1,7%Mg-0,2%Cu em meio de NaCl 0,1M foi investigada por SUMODJO et al. (1992). As ligas com diferentes microestruturas obtidas por diferentes tratamentos térmicos

apresentaram potenciais de pite mais negativos que o alumínio de alta pureza, 99,999%, indicando um aumento na susceptibilidade das mesmas à corrosão localizada em NaCl.

Nas ligas recozidas e laminadas, os potenciais de pite e de repassivação foram mais negativos que nas ligas envelhecidas com têmperas (resfriamento rápido durante o tratamento térmico de solubilização) diretas ou interrompidas. Nas primeiras, a nucleação e propagação do pite aconteceram nas zonas onde $MgZn_2$ estava acumulado, enquanto que nas outras um comportamento duplo de pite foi observado: o primeiro nas regiões enriquecidas de Mg e Zn e o segundo na matriz. A liga envelhecida com têmpera direta mostrou-se mais susceptível à corrosão sob tensão que a envelhecida com têmpera interrompida. As ligas recozidas e laminadas são mais susceptíveis ao ataque intergranular por causa da maior quantidade de precipitados $MgZn_2$ nos contornos de grão.

O tamanho médio do grão foi semelhante em todas as ligas, mas com diferenças na distribuição e na composição dos precipitados. Em amostras fraturadas de ligas corroídas a liga envelhecida com têmpera direta exibiu grãos não deformados juntos com outros deformados plasticamente, enquanto que a liga envelhecida com têmpera interrompida, somente grãos deformados plasticamente foram encontrados. Este fato foi explicado pelo “modelo de deslocamento de vacâncias”, porque quando o processo de resfriamento é interrompido (têmpera interrompida) à temperatura onde grande parte da vacância não está combinada com átomos de soluto, muitas de tais vacâncias podem ser absorvidas pelos contornos de grão sem arrastar átomos de soluto. Daí a quantidade de átomos arrastados pela liga envelhecida com têmpera interrompida ser menor que a envelhecida com têmpera direta, portanto, menor quantidade de precipitados de $MgZn_2$ e Mg livre nos contornos são encontrados (CABOT et al., 1992).

CABOT et al. (1994) correlacionaram a polarização eletroquímica com as diferentes microestruturas das ligas estruturais de Al-5%Zn-1,7%Mg-0,23Cu. As microestruturas foram obtidas por meio de composições totais diferentes, com adições combinadas de Cr e Nb, e de tratamentos térmicos diferenciais. As ligas foram denominadas de H (Zn-Mg-Cu); J (Zn-Mg-Cu-Nb); L (Zn-Mg-Cu-Cr) e O (Zn-Mg-Cu-Cr-Nb). Os tratamentos térmicos aplicados foram: ST (laminadas); A (recozidas); F (solubilizadas); B (envelhecidas com têmpera direta); e C (envelhecidas com têmpera interrompida).

Os diferentes potenciais em circuito aberto foram atribuídos às variações de composição das soluções sólidas da matriz, obtidas pela mudança de tratamento térmico e adição de pequenas quantidades de Cr e Nb. A adição de cromo às ligas produziu uma redução significativa no tamanho dos grãos. Para um dado tratamento térmico os potenciais aumentaram na seguinte ordem $H < J < L < O < Al$ e para uma dada composição total na seguinte ordem $F < A \sim ST < B < C$. O Cr produziu um deslocamento na direção positiva e este efeito pode ser atribuído a habilidade do Cr em nuclear os precipitados de $MgZn_2$, então diminuindo os conteúdos de Mg e Zn na solução sólida da matriz com respeito à liga que não contém Cr. Os potenciais obtidos das curvas de polarização: potenciais de pite e de repassivação, foram mais anódicos que para o alumínio de alta pureza. Os elementos Zn e Mg deslocam o valor do potencial de corrosão (E_{cor}) em direção negativa, enquanto Cu produz um deslocamento na direção positiva. Na presença de oxigênio dissolvido, os íons cloreto foram capazes de dissolver os precipitados de $MgZn_2$ e produzir corrosão por pite das ligas. As cavidades produzidas após dissolução de tais precipitados no caso das amostras A e ST atuaram como centros de nucleação para pites porque seu tamanho favorece a formação de meios locais agressivos.

GARRIDO et al. (1996) realizaram um estudo voltamétrico da corrosão localizada para as ligas H (Zn-Mg-Cu); J (Zn-Mg-Cu-Nb); L (Zn-Mg-Cu-Cr) e O (Zn-Mg-Cu-Cr-Nb) a diferentes velocidades de varreduras de potencial em soluções de NaCl, com concentração variando na faixa de 0,1 a 1 mol/dm³. Um potencial de ruptura foi encontrado para todas as amostras F, A e ST, apesar de existirem duas fases nas ligas recozidas (A) e laminadas (ST): a solução sólida da matriz e os precipitados de $MgZn_2$ com largura na faixa de 0,2 a 0,4 μm . Os potenciais de ruptura também foram obtidos para as ligas envelhecidas, que consistiram de uma matriz de solução sólida e precipitados pequenos de $MgZn_2$ com largura em torno de 0,2 μm . O potencial de ruptura após um máximo de corrente anódica foi relacionado à propagação de pites em pites nucleados aleatoriamente. Os potenciais de repassivação mostram caracterizar bem a resistência à corrosão por pite destas ligas que aumentaram pela adição de Cr e Nb. Os potenciais de repassivação aumentaram na seguinte ordem $H < J < L < O$ para um dado tratamento e nesta ordem $F < A \sim ST < B \sim C$ para uma dada composição.

Os voltamogramas obtidos para as ligas A, ST e F apresentaram forma similar ao do Al de alta pureza. Foi observada uma histerese para as ligas A e ST devido às cavidades,

formadas durante a evolução dos pites, permitirem o desenvolvimento de locais agressivos. Mas, nenhuma histerese foi observada no caso das amostras B e C, pois, apresentaram precipitados muito finos em relação às demais ligas. Neste caso, os pites foram desenvolvidos aleatoriamente e não nos contornos de grão. Assim, a nucleação e propagação puderam ser relacionadas ao tamanho do precipitado de $MgZn_2$, que atuaram como centros de nucleação somente nos casos das ligas A e ST (GARRIDO et al., 1996).

As técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) têm sido introduzidas para caracterizar corrosão por pite e têm mostrado ser efetivas em ferro, alumínio e algumas de suas ligas. Mediante esta técnica, CABOT et al. (1995) estudaram o efeito da microestrutura na passivação eletroquímica e na corrosão da liga Al-5%Zn-1,7%-Mg-0,25%Cu-0,05%Nb. A variação da microestrutura para esta liga foi conseguida por diferentes tratamentos térmicos: F (solubilização); A (recozimento); ST (laminação) e B (envelhecimento com têmpera direta), e C (envelhecimento com têmpera interrompida). Tanto os potenciais de corrosão obtidos em $NaCl\ 0,1\ mol/dm^3 + O_2\ 1\ atm$ como os potenciais de repassivação obtidos em $NaCl\ 0,1\ mol/dm^3$ aumentaram nesta seguinte ordem: $F < A \sim ST < B \sim C$ e foram correlacionados às diferentes composições da matriz conseguidas pelos diferentes tratamentos térmicos.

O espectro de impedância, para essas ligas, representado na forma de Nyquist foi semicircular, para todas as amostras analisadas dentro da região de potencial passivo. Semicírculos indutivos foram observados na região de potencial de pite e foram relacionados à relaxação das espécies adsorvidas e interpretados com base no diferente tamanho de precipitados de $MgZn_2$. A formação de filmes estacionários com diferentes características heterogêneas permitiu estabelecer circuitos equivalentes para simular os dados experimentais.

Outros trabalhos envolvendo o comportamento passivo das ligas Al-Zn-Mg do tipo (Al-4,7%Zn-1,37%Mg-0,23%Mn-0,14%Cr-0,1%Fe) em $NaCl\ 0,01M$ contendo várias concentrações de nitrato, molibdato, sulfato, cádmio (Cd^{2+}) e cério (Ce^{3+}), foram realizados usando medições de impedância e polarização eletroquímica. Os potenciais em circuito aberto e de pites deslocaram na direção positiva com o aumento da concentração de íons cádmio, molibdato e nitrato na solução de $NaCl\ 0,01M$. Uma ampla região passiva foi observada na presença de íons cério (Ce^{3+}) e molibdato, enquanto que na presença de íons

cádmio (Cd^{2+}) uma corrente de corrosão mais alta foi notada e atribuída à formação de pares galvânicos resultando na dissolução da liga.

Os espectros de impedância foram interpretados em termos de mudanças nas características do filme óxido já existente na superfície da liga. Os baixos valores de capacitância medidos na presença de íons sulfatos puderam ser relacionados com as mudanças morfológicas ocorridas no filme. O efeito dos íons na resistência do filme óxido existente da liga de alumínio foi aumentado na seguinte relação cádmio<sulfato<molibdato<nitrato<cério (SRINIVASAN; MITAL, 1994).

I.1.2) Corrosão das ligas 2XXX em meios contendo cloretos

BERRADA et al. 1992 efetuaram um estudo comparativo entre as ligas 2024 (de 3,90 a 4,90%Cu) e 7075 (de 5,10 a 6,10% Zn, de 1,20 a 2,00%Cu) em meio aquoso com 3 % NaCl, sob diferentes valores de pH (1, 6 e 12) e condições de tratamento térmico (T3 e T4 para a liga 2024 e T6 para a 7075). Foram realizadas medições de potencial em circuito aberto e curvas de polarização potenciodinâmica com velocidade de varredura de 0,17 mV/s para as três ligas, em meio ácido, neutro e alcalino e à temperatura ambiente. Analisaram a superfície dos corpos de prova após os ensaios eletroquímicos mediante a técnica da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a microanálise por espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDS). Concluíram: a) a corrosão uniforme é pouco importante para as ligas Al-Cu-Mg onde é possível à formação dos compostos Al_2CuMg ; b) as ligas 2024-T3 e 2024-T4 apresentam precipitados de forma esférica (Al_2CuMg) e alongada [$(\text{FeMnMgCu})\text{Al}_2$]; c) a liga 2024-T3 apresenta uma maior susceptibilidade à corrosão por pites devido à distribuição heterogênea desses dois tipos de precipitados; d) a liga 2024 na condição T3 apresenta uma maior prevalência de precipitados de forma esférica que na condição T4; e) a liga 2024 na condição T4 apresenta uma distribuição homogênea de precipitados onde a forma esférica predomina em relação à alongada; f) a liga 7075-T6 apresenta precipitados de forma mais arredondada e de maiores dimensões que o das ligas 2024-T3 e 2024-T4; g) após 1h de imersão, o potencial em circuito aberto para a liga 2024-T3 estabilizou a um valor próximo a -600 mV (ECS), enquanto a liga 2024-T4 obteve um valor de estabilização um pouco mais nobre, valor próximo a -580 mV (ECS), e a liga 7075-T6 obteve um valor de estabilização próximo a -730 mV; h) as curvas de polarização,

obtidas no meio desaerado com argônio e pH 6, indicam para a liga 2024-T3 uma corrente de passivação de $6 \mu\text{A cm}^{-2}$ e um E_{pite} igual a -625 mV (ECS) , enquanto para a liga 2024-T4 uma corrente de passivação de $5 \mu\text{A cm}^{-2}$ e um E_{pite} igual a -585 mV (ECS) ; e) para a liga 7075-T6 uma corrente de passivação de $20 \mu\text{A cm}^{-2}$ e um E_{pite} igual a -657 mV (ECS) ; i) as curvas referentes às ligas, para os três diferentes meios considerados, não mostraram comportamento ativo-passivo para o meio ácido (pH 1) e nem para o meio básico (pH 12); i) a liga 2024-T4 apresenta melhor resistência à corrosão que as outras duas ligas; j) o aumento da densidade de corrente anódica pode ser atribuída aos íons cloreto que se deslocam dos sítios anódicos e se adsorvem na superfície coberta pelo filme provocando instabilidade da camada passiva facilitando, portanto, o início da corrosão localizada.

CHEN et al. 1996, estudaram a liga 2024-T3 através de testes de imersão em solução NaCl 0,5M para avaliar a influência dos microconstituintes na corrosão por pite. Tiveram por objetivo avaliar a correlação entre as características das inúmeras partículas constituintes ($323000/\text{cm}^2$) e o comportamento da liga em termos de corrosão localizada, sob diferentes valores de pH (3,0; \approx 6,0 e 11,0). Os autores compararam a morfologia e a composição química das partículas, antes e após os testes de imersão, mediante técnicas de MEV e EDS. Eles destacam algumas observações:

(i) em termos de caracterização das partículas, há dois tipos principais de partículas: uma contendo Al, Cu e Mg, e o outro tipo contendo Al, Cu, Fe e Mn. Partículas do tipo Mg_2Si e $[\text{Fe},\text{Mn}_3 \text{SiAl}_{12}]$ que são geralmente encontradas em ligas 2024 não foram observadas;

(ii) em termos de ação das partículas constituintes, o pite ocorre junto às partículas, de modo mais evidente após um ensaio de imersão de 3 dias;

(iii) em solução de pH \approx 6, partículas contendo Al, Cu, Fe e Mn promoveram a dissolução da matriz de alumínio, deixando leves depressões na periferia delas; e ainda, a presença de partículas que se dissolveram com alto teor de cobre;

(iv) a deposição de cobre em partículas contendo Al-Cu-Mn-Fe, ou seja, cobre em forma de nódulos independentemente do tamanho das partículas e fenômeno similar àquele de corrosão por deposição. Tal comportamento, para os autores, sugere que as partículas contendo Al-Cu-Mn-Fe atuam como sítios catódicos no processo de corrosão, levando à redução de íons cúpricos dissolvidos na solução;

(v) as partículas Al-Cu-Mg atuaram como sítios anódicos, perdendo Mg e Al através da dissolução (no estágio inicial da corrosão) e assumiram um comportamento mais catódico, conforme o gradual aumento do cobre devido ao desligamento dos elementos Mg e Al;

(vi) em termos de influência do pH, para o meio ácido, pH 3, observaram ataque localizado junto às partículas anódicas (Al-Cu-Mg); enquanto, para o meio alcalino, pH 11, observaram uma severa corrosão sobre toda a superfície das amostras, em consequência da remoção da espessa camada de óxido e favorecendo o aparecimento de uma superfície áspera. Nesse meio alcalino, portanto, não puderam identificar os pites junto às partículas constituintes.

(vii) em solução de pH aproximadamente 7, as partículas contendo Al-Cu-Mn-Fe atuaram como catodo e promoveram a dissolução da matriz adjacente. Esse comportamento concorda com observações anteriores que partículas ricas em Fe geralmente apresentam-se como catódicas em relação à matriz de alumínio;

(viii) em solução de pH aproximadamente 7, no início do processo de corrosão, há a redução de oxigênio dissolvido, junto às partículas catódicas (Al-Cu-Mn-Fe) e, simultaneamente, ocorre a dissolução das adjacências da matriz da liga. Com o prosseguimento do processo de corrosão, íons (cátion) de cobre dissolvidos da matriz são reduzidos (de volta) para cobre e depositam-se sobre essas partículas na forma de nódulos;

(ix) independentemente da solução, as partículas contendo Al-Cu-Mg sempre se apresentaram como anódicas e sempre se dissolveram. Acreditam que essas partículas correspondem à fase intermetálica Al_2CuMg geralmente encontradas nas ligas dúteis 2024;

(x) em termos de pH, pode-se avaliar o efeito deste sobre a corrosão localizada da mesma forma que se avalia o efeito deste sobre a camada passiva; assim, em meio ácido (no caso, pH 3) há o fenômeno da corrosão generalizada e nenhum ataque significativo por pite foi observado sobre a superfície, exceto onde as partículas Al-Cu-Mg estavam localizadas (essas partículas em meio ácido se dissolveram rapidamente);

(xi) em solução alcalina (no caso, pH 11) o ataque foi muito mais severo que no meio ácido, porque os filmes de óxido hidratado de alumínio ($Al_2O_3 \cdot xH_2O$) são muito vulneráveis às soluções alcalinas.

Em termos gerais, os autores concluíram: a influência das partículas que induzem ao pite é atenuada na solução ácida (pH 3) e também na solução alcalina (pH 11), provavelmente como consequência da corrosão generalizada resultante da quebra da camada passiva nessas soluções agressivas contendo ânions cloreto.

CARBONINI et al. 1997, compararam o desempenho à temperatura ambiente, da liga 2024-T3 (4,20%Cu, 1,60%Mg, 0,50%Si), em relação à liga 6013-T6 (0,80%Cu, 0,95%Mg, 0,75%Si) e ao alumínio puro, em soluções aeradas e desaeradas de NaCl 0,6 M e Na₂SO₄ 0,3 M pH 7. Os resultados mostraram que a liga 2024-T3 apresenta um desempenho inferior, em termos de resistência a corrosão, quando comparada com a 6013-T6 em ambos os ambientes. Verificaram a taxa de dissolução dessas ligas e do alumínio puro mediante ensaios de perda de massa sob duas condições: uma, em relação ao tempo sob um valor constante de fluxo de ar igual a 200 cm³ min⁻¹; e, a outra, em relação a diferentes valores de fluxo de ar. Os dados obtidos permitiram observar a influência do nível de oxigênio na solução: a taxa de corrosão da liga 2024-T3 aumenta mais rapidamente com o aumento do fluxo de ar do que o alumínio puro e a liga 6013-T6, fenômeno típico de um processo de difusão, neste caso, do reagente catódico oxigênio do eletrólito para a interface metal/filme. Este resultado já foi previsto por BERRADA et al. 1992. Curvas de polarização obtidas sob velocidade de 0,5 mV/s permitiram observar que em meio desaerado de NaCl 0,6 M: a) o alumínio puro exibe comportamento passivo na faixa de potencial de -1100 a -780 mV (ECS), enquanto as ligas 6013-T6 e 2024-T3 exibem um comportamento parecido do ponto de vista qualitativo, porém, com potenciais na faixa de -1050 a -650 mV (ECS) para a 601-T6; e de -960 a -595 mV (ECS) para a 2024-T3; b) o potencial de pite do Al puro é igual a -783 mV (ECS) enquanto da 6013 - T6 é igual a -650 mV (ECS) e da 2024-T3 é de -590 mV (ECS); c) a densidade de corrente de apassivação é muito maior para a 2024-T3, é da ordem de 10 μA cm⁻², enquanto obtiveram valores de 0,9 μA cm⁻² para a 6013-T6 e 0,25 μA cm⁻² para o alumínio puro. Tais autores converteram os dados da equação de Tafel para mdd e, dessa forma, puderam comparar com sucesso os ensaios de perda de massa, confirmando assim, a classificação dos materiais em termos de taxa de corrosão. Curvas de polarização permitiram observar em meio areado: a) nenhum dos três materiais exibiu comportamento passivo. Valores de potencial de corrosão para a 2024-T3: -600 mV, para a 6013-T6: -652 e para o alumínio puro: -750 mV (ECS). Em cada um desses casos esses valores estão muito

próximos (apenas alguns mV) do potencial de pite ($E_{\text{pite}}_{2024-T3} = -590\text{mV}$; $E_{\text{pite}}_{6013-T6} = -650\text{mV}$ e $E_{\text{pite}}_{\text{Al puro}} = -738\text{mV}$) determinado na solução desaerada. Esses resultados dão suporte à afirmação de que a corrosão dessas ligas em meio aquoso aerado, contendo NaCl, avança por pites; b) o E_{corr} desses materiais alterou para um valor mais nobre em relação ao valor registrado no eletrólito desaerado e o ramo catódico da curva de polarização mostra controle por difusão, de acordo com BERRADA et al. 1992; c) o alto valor de densidade de corrosão para a 2024-T3 é explicado pela presença de cobre na superfície do metal, pois constitui um bom local para a reação catódica; d) o fato das duas ligas apresentarem comportamento catódico semelhante sugerem que a propriedade do transporte de oxigênio na solução é a taxa limitante do processo e não o teor de cobre na liga; e) um exame visual das ligas após o ensaio potenciodinâmico permite a seguinte classificação em ordem de diminuição de susceptibilidade a corrosão por pite: 2024-T3 > 6013-T6 > Al puro.

CARBONINI et al. 1997, embasados no estudo de LENDERINK et al. 1993, realizaram as medições de impedância em valores próximos ao potencial em circuito aberto para as ligas de alumínio. Para interpretar os fenômenos que ocorrem junto à interface óxido/eletrólito utilizaram o circuito elétrico equivalente proposto por BESSONE et al. 1992, (Figura 2).

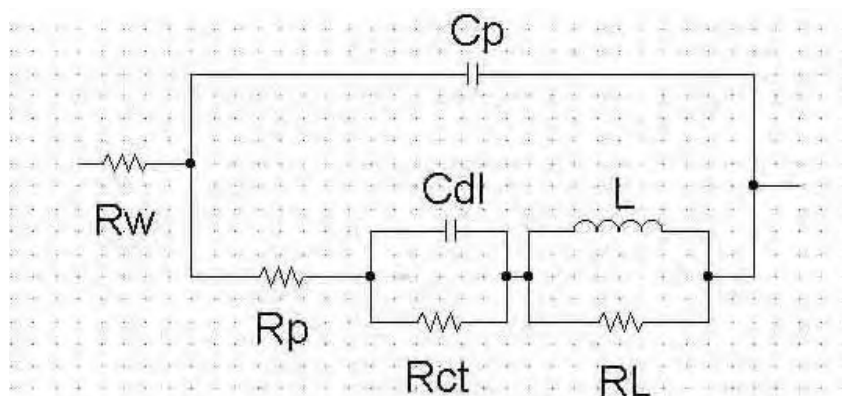


Figura 2 - Esquema do circuito equivalente para modelar o comportamento complexo dos fenômenos que ocorrem na interface óxido/eletrólito quando se observam *loops* indutivos

Os pesquisadores observaram, através do diagrama de Bode $|Z|$ vs. f e (Θ) vs. f , que em meio aquoso desaerado (representado por R_{Ω}), há um comportamento semelhante sobre a faixa de frequência (f) 10^0 a 10^4 Hz para os metais em comparação (alumínio, e ligas 6013-T6 e 2024-T3). Observaram, ainda, que a liga 2024-T3, apresenta: (i) menores valores de impedância $|Z|$ sugerindo, assim, que o filme de óxido desta liga (representado por $R_p C_p$) é

menos resistente que o filme de óxido formado pelos outros dois materiais; (ii) um valor máximo de ângulo da fase (Θ) da liga 2024 ($\approx 60^\circ$) inferior ao valor de fase máximo obtido para a liga 6063-T6 ($\approx 80^\circ$) e para o alumínio ($\approx 85^\circ$); (iii) valor de frequência no qual aparece a segunda constante de tempo da liga 2024 é superior ao do alumínio e da liga 6063-T6. Em termos conclusivos, para o meio desaerado, tais autores concordam com BESSONE et al. 1992, que as propriedades protetoras do filme formado sobre 2024, é inferior aos filmes formados sobre o alumínio e sobre 6013-T6.

Em relação ao meio aquoso aerado (representado por R_Ω), ao observarem valores negativos de impedância (ou *loops* indutivos representados por $R_L L$) os autores apresentaram duas hipóteses: a primeira, as três constantes de tempo do circuito equivalente estão presentes; a segunda, duas teorias justificam a presença desses valores negativos de impedância, a teoria sobre os fenômenos de adsorção (MANSFELD, et al. 1989) que ocorrem na camada de óxido de alumínio, e a teoria sobre o fenômeno do pite (MANSFELD, 1993), que ocorre quando valores E_{corr} e de E_{pite} são próximos.

BUCHHEIT et al. 1997, estudaram a liga 2024-T3 sob condição de imersão em solução aquosa de NaCl 0,1M, sob diferentes valores de pH (1,2; 4,2; 7,0; 10,1; 12,5) meios aerados naturalmente. O motivo foi tentar explicar a correlação entre a distribuição do cobre na superfície da liga e a corrosão por pite. A explicação para tal fenômeno consistiu em caracterizar as partículas de segunda-fase mediante as técnicas de MEV, difração R-X, EDS e WDS, antes e após os ensaios de corrosão. A caracterização dessas partículas foi estabelecida de acordo com o tamanho e a composição química das mesmas. Verificaram que 60% das partículas maiores de 0,5 μm foram identificadas como sendo a Al_2CuMg (fase S). Segundo os autores, como conclusões do estudo realizado: (i) a fase S é ativa em relação à matriz; (ii) a fase S está sujeita ao *dealloyng* (desligamento) após exposição em meio agressivo, e, conseqüentemente, a partícula remanescente fica enriquecida em cobre. Concluíram, também, que os pites associados com essas partículas remanescentes são de dois tipos morfológicos, a saber: (i) no primeiro, as partículas remanescentes ficam em sua maior parte intacta, porque ficaram enobrecidas pelo desligamento (*dealloyng*), então induzem os pites na matriz e em sua periferia; (ii) no segundo, as partículas remanescentes se decompõem em aglomerados de cobre, da ordem de 10 a 100 nm que se desprendem da superfície da liga e podem afastar-se da superfície sob ação mecânica devido ao crescimento

dos hidróxidos (produtos de corrosão) ou, ainda, devido ao movimento da solução. Verificaram, ainda, ao traçar os resultados obtidos mediante um gráfico de densidade vs. pH (Figura 3), um acentuado efeito do pH sobre a densidade de pites observados ao redor da partícula S. Observaram, conforme essa figura: (i) em pH 4,2 ocorre valor máximo de densidade associada com dissolução seletiva; (ii) valores de densidade de pite formados na periferia da fase S independem do pH da solução; (iii) há efeito do pH, sobretudo em meio ácido e alcalino, quando se comparam os valores de densidade de pite observados na periferia da fase S em relação à densidade de pite formados pela dissolução seletiva, isto é, nos meios ácido e alcalino é maior a densidade periférica, enquanto, em meio neutro os valores são próximos.

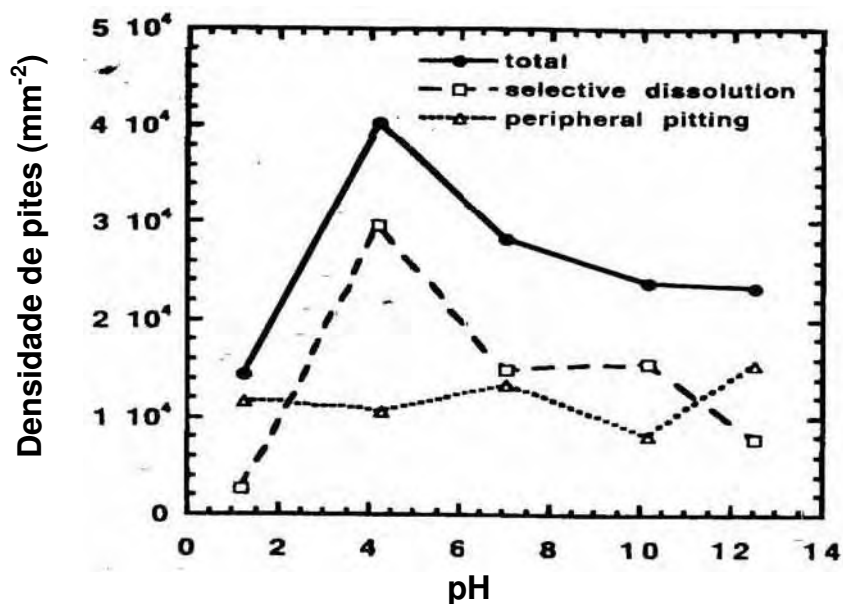


Figura 3 - Valores de densidades de pite obtidos para a liga 2024-T3 associados com as partículas da fase Al_2CuMg , em função do pH da solução aerada de NaCl 0,1M.

BUCHHEIT et al. 1999, estudaram a fase S (Al_2CuMg) em solução aquosa de NaCl 0,5 M. Um composto intermetálico (Al_2CuMg) foi sintetizado na forma de lingote para ser caracterizado mediante técnicas eletroquímicas convencionais. Em meio aerado e em desaerado, obtiveram medições de potencial em circuito aberto e curvas de polarização potenciodinâmica. Verificaram que o meio não influencia de modo significativo os valores de potencial em circuito aberto (variaram de $-0,920$ a $-0,930$ V, ECS). Em meio aerado, a fase S dissolveu-se de forma intensa sob leves condições de polarização anódica e não

observaram uma resposta passiva. A baixos sobrepotenciais de polarização catódica, mediram uma densidade de corrente limite da ordem de $1,0 \text{ mA/cm}^2$, segundo eles, devido à uma superfície porosa cataliticamente ativa. Concluíram: (i) na fase S podem acontecer reações catódicas e anódicas de alta velocidade, que contribuem à instabilidade da partícula intermetálica podendo liberar cobre; (ii) a presença da fase S é um contribuinte chave para justificar a pobre resistência à corrosão das ligas Al-Cu-Mg.

Em um estudo mais recente (BUCHHEIT, BOGER 2001) criticaram o modelo tradicional que considera sobretudo a fase θ (Al_2Cu), com 33at.%Cu, no mecanismo de corrosão localizada das ligas de alumínio com cobre. Segundo eles, a eletrodissolução das fases S (Al_2CuMg), com 25at.%Cu, e θ (Al_2Cu) é muito mais complexa do que se costuma apresentar na literatura. O comportamento protótipo de fases intermetálicas ricas em cobre (de 5 a 50at.%Cu) não é bem descrito mediante “atividade” ou “nobreza” com relação à fase matriz (até 5,7at.%Cu). Esse comportamento protótipo surgiu na década de quarenta e postulou que, durante a corrosão, as fases θ (Al_2Cu), atuariam apenas como pequenos cátodos locais que estimulariam pites em sua periferia. Porém, estudos recentes, segundo esses autores, em soluções 0,5 a 1,0 M NaCl mostraram que valores de potencial de corrosão das ligas Al-Cu indicaram que fases ricas em cobre podem ser tanto ativas quanto nobres em relação à fase matriz, dependendo da composição do composto intermetálico. Em vista desses dados, pode-se argumentar que a fase θ (Al_2Cu) não é necessariamente uma fase “protótipo”, e ainda, que a nobreza eletroquímica não é necessariamente o comportamento protótipo das fases intermetálicas ricas em cobre.

Os autores efetuaram uma série de ensaios com eletrodo rotativo para testar a liberação de íons cobre por meio da dissolução da fase S e da fase θ (Al_2Cu), em meio NaCl de 0,5M. Verificaram: (i) a dissolução dessas fases é capaz de produzir íons cobre sob valores de potencial muito mais negativo do que o potencial reversível para o cobre desde que o meio seja aerado; (ii) os íons cobre são gerados durante a polarização catódica, de acordo com a literatura que estabelece ocorrência de polarização catódica para as partículas θ em ligas Al-Cu quando se corroem sem aplicação de um potencial.

Esses autores também testaram três ligas binárias: Al-0,2Cu, Al-1,9Cu e Al-3,9Cu com o mesmo fim de testar a liberação de íons cobre. Verificaram que em meio aerado a liberação de íons cobre pode ocorrer via dissolução da fase solução sólida e de que a

liberação aumenta com o aumento da concentração do teor de cobre da liga. Mencionam, também, que em ligas Al-Cu a liberação de cobre pode ocorrer mesmo quando a liga é muito diluída em cobre (99,8% Al). Os íons cobre podem ser então liberados tanto da fase sólida quanto das fases θ e θ' . Os autores procuraram quantificar as relativas contribuições dessas fontes de enriquecimento de cobre na superfície da solução. Observaram: (i) a liga 2024-T3 libera menos cobre que as ligas binárias Al-4Cu, embora apresentem teores similares de cobre, o motivo seria que o teor de cobre na solução sólida da 2024 é menor; (ii) para longos tempos de imersão, a liberação de cobre está relacionada com a forte dissolução da fase correspondente à matriz da liga; para curtos tempos de imersão a liberação de cobre está relacionada com a dissolução das fases θ e θ' ; (iii) como essas duas fontes de cobre se combinam para determinar o curso da corrosão da liga é ainda desconhecido; (iv) a adição de Mg diminui a solubilidade do cobre em solução sólida e, conseqüentemente a liberação de cobre.

Assim como a fase Al_2Cu , não pode ser considerada simplesmente como a fase catódica, o comportamento das fases intermetálicas é mais bem caracterizado por uma capacidade de sustentar altas velocidades de reação de redução e, conseqüentemente de oxidação que conduzem ao desligamento ou dissolução (MOON, PYUN, 1997).

Os autores propõem um mecanismo para explicar a liberação e a distribuição do cobre das fase θ e θ' (Al_2Cu), como se descreve na Figura 4:

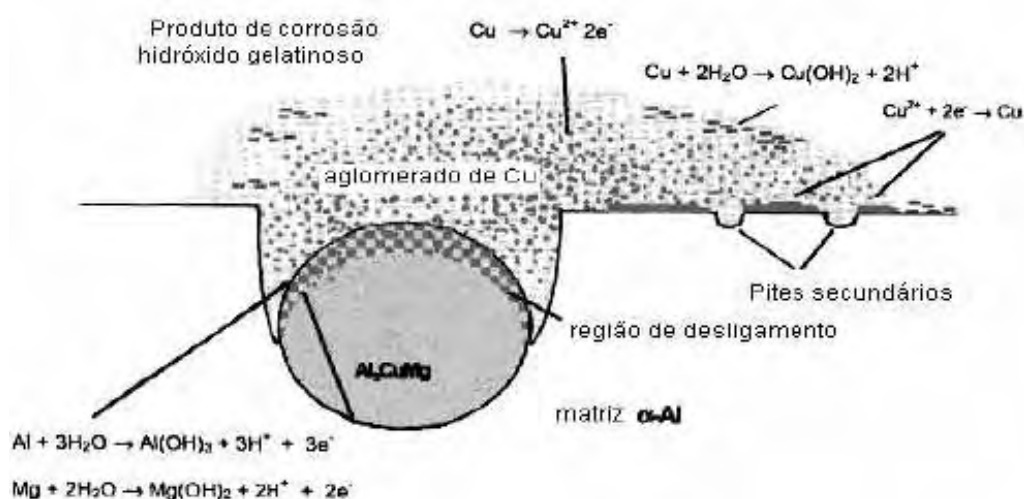


Figura 4 - Modelo de dissolução homogênea da fase Al_2CuMg , também válido para a fase Al_2Cu , e fases intermetálicas que provocam a liberação e redistribuição de cobre.

Assim, o processo de liberação envolveria os seguintes eventos:

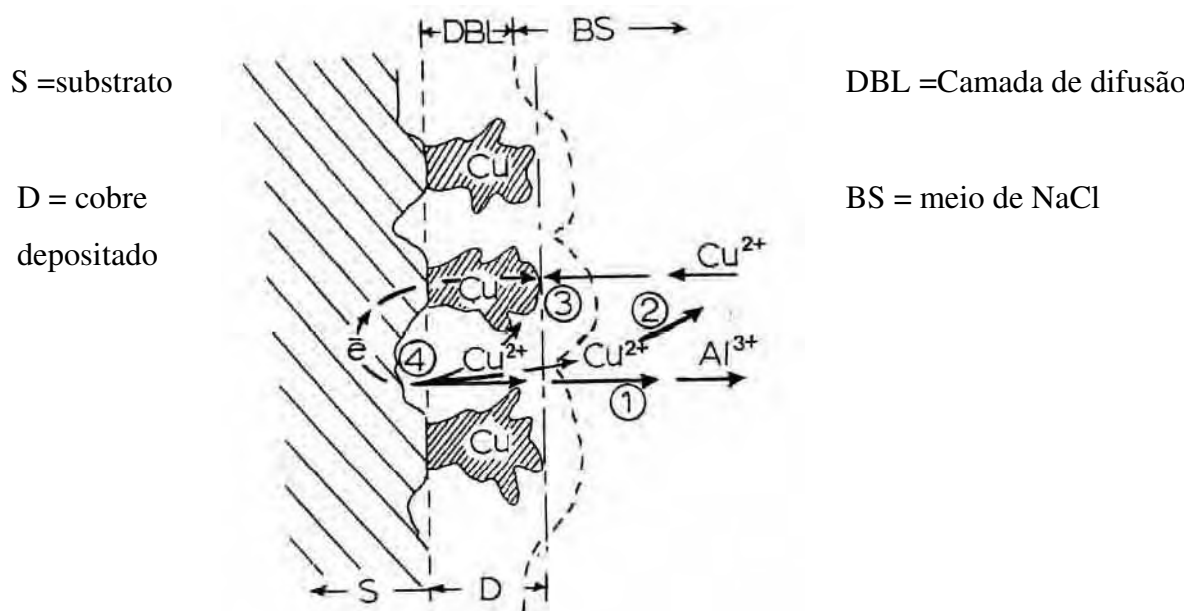
- 1) desligamento da partícula intermetálica via dissolução seletiva do Al e do Mg;
- 2) formação de partículas grosseiras a partir do remanescente enriquecido de cobre, provavelmente devido à redução de área superficial;
- 3) separação física de aglomerados de cobre metálico durante o a formação dessas partículas grosseiras;
- 4) oxidação dos aglomerados que são fisicamente separados e eletricamente isolados do remanescente e do substrato;
- 5) o cobre redepositado formando pites secundários.

Uma vez que esses aglomerados são mecanicamente afastados da partícula e do substrato da liga, eles deixam de exercer uma ação sobre o potencial de corrosão da liga. Em meios aerados são suficientemente oxidados para causar oxidação direta dos aglomerados de cobre. Os íons Cu^{+2} podem ser transportados através da solução onde podem precipitar-se como produtos de corrosão na forma de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, ou reduzidos para a forma de cobre metálico ocasionando o conhecido fenômeno de corrosão por deposição. Nesse mecanismo, não está claro se a formação do aglomerado de cobre isolado é um aspecto necessário da dissolução homogênea, ou se é único para a fase S. Contudo, a dissolução homogênea das fases intermetálicas Al-Cu e Al-Cu-Mg se diferenciam entre as reações de desligamento, pelo fato de que o cobre componente nobre da fase é liberado principalmente na solução como um íon.

OBISPO et al. 2000, estudaram o processo de corrosão das chapas 2024-T3, material de fabricação, correspondente à fuselagem de aviões antigos (modelo KC-135). Eles efetuaram testes de imersão durante cinco dias em meio ácido (pH 3), neutro (pH \approx 6), e básico (pH 11) de soluções 0,6 M NaCl. Na introdução do artigo, mencionam que na literatura constata as seguintes observações: (i) a fase S (Al_2CuMg) não é a única fase a exibir uma microestrutura característica de desligamento, porque também a matriz circuncidante sofre dissolução e libera íons Cu^{+2} para a solução de NaCl; (ii) as partículas Al-Cu-Mn-Fe atuam como sítios catódicos em relação à matriz, possibilitando assim uma redução de íons cobre que se encontram dissolvidos na solução de NaCl; (iii) as partículas Al-Cu-Mg atua como sítios anódicos, perdem Al e Mg através da dissolução que ocorre no

início da corrosão; e essas partículas exibem comportamento mais catódico à medida que o cobre vai saindo da partícula; (iv) o pite induzido pelas inclusões depende do pH do meio.

Mediante MEV-EDS e microscopia eletrônica de transmissão (MET), com o fim de estudar o efeito da deposição de Cu^{+2} durante a corrosão da liga. Os autores descrevem um mecanismo, já descrito por MURR et al. 1978, para explicar o fenômeno da autodeposição de Cu^{+2} da solução para a matriz de Al. Esse mecanismo é mostrado na Figura 5.



(1)	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$	(3)	$3 \text{Cu}^{2+} + 2 \text{Al} \rightleftharpoons 2 \text{Al}^{3+} + \text{Cu}$ (clusters)
(2)	$\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$ (sítios anódicos) $2 \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ (sítios catódicos)	(4)	$\text{Al} + 3 \text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^-$

Figura 5- Diagrama esquemático ilustrando o mecanismo de deposição do cobre. Nos sítios anódicos, Al^{3+} e Cu^{+2} são liberados da liga para a solução à medida que a liga vai corroendo (reações 1 e 2). Quando a concentração de íons cobre atinge um certo nível, ele começa a se eletrodepositar (reação 3) em sítios preferenciais sobre a superfície (sítios catódicos). Os elétrons (e^-) são conduzidos dos sítios de dissolução para sítios de deposição (reação 4), possibilitando o processo de deposição de cobre.

Nas reações de deslocamento eletroquímico, o cobre se deposita na superfície da liga tornando-a mais eletropositiva: $3\text{Cu}^{2+} + 2\text{Al} \rightleftharpoons 2\text{Al}^{3+} + 3\text{Cu}$ (*clusters*). Como resultado dessa reação, aglomerados de cobre nucleiam e crescem sobre a superfície que se corrói. O comportamento catódico do cobre metálico com mais baixa sobretensão para a reação de redução $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ promove um pite adicional, com liberação de Al^{3+} e Cu^{2+} . Os íons cloreto ajudam a manter a superfície exposta devido à formação de sais solúveis.

Em determinadas condições de pH e temperatura, a reação ($\text{Al} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^-$) pode ser mais complexa e resultar em $\text{AlO}(\text{OH})$ ou outro oxi-hidróxido como também $\text{Al}(\text{OH})_3$ contribuindo a outros produtos de corrosão. Variações no pH do meio podem alterar a integridade e a morfologia do cobre depositado e, assim, podem alterar a eficiência da corrosão por pite. Nos meios neutro e alcalino, o cobre se deposita como uma fina camada. No meio ácido, ele se aglomera de forma mais compacta e aderente que nos meios neutro e básico, em consequência, há uma maior frequência de pites na matriz.

GAO et al. 1998, obtiveram uma melhor compreensão das partículas constituintes da liga 2024-T3 no processo de corrosão por pite. Essas partículas podem ser: fases insolúveis, precipitados que se distribuem de forma heterogênea procedentes dos elementos de impureza ou dos elementos em excesso na liga, ou geradas por tratamento térmico pouco apropriado. Para a sua caracterização utilizaram-se da técnica MEV-EDS e difratometria de raios X. Identificaram três fases na liga 2024-T3, a saber: a Al_2CuMg , a Al_2Cu e a $(\text{Fe},\text{Mn})_x\text{Si}(\text{Al},\text{Cu})_y$:

a) a fase Al_2CuMg foi identificada como uma estrutura ortorrômbica (parâmetros de reticulado, $a = 0,431$, $b = 0,932$, e $c = 0,714$ nm).

b) a fase Al_2Cu foi identificada como uma estrutura tetragonal de corpo centrado (parâmetros de reticulado, $a = 0,634$ e $c = 0,508$ nm).

c) a fase $(\text{Fe},\text{Mn})_x\text{Si}(\text{Al},\text{Cu})_y$ foi identificada como uma estrutura romboédrica (parâmetros de reticulado, $a = b = c = 1,598$ e $\alpha = \beta = \gamma = 75^\circ$). Os autores sugerem que as partículas são uma forma modificada da $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (hexagonal) ou $\text{Al}_{10}\text{Mn}_3\text{Si}$ (hexagonal), cuja estrutura cristalina foi alterada pela incorporação de outros elementos (tais como Cu, Mn e Fe).

WEI et al. 1998, estudaram mediante microscopia eletrônica de transmissão (MET), a natureza e a extensão das interações partícula matriz da liga 2024-T3 em um eletrólito

durante a corrosão. No presente caso o eletrólito foi a solução aerada de NaCl 0,5M, pH ~6,5, à temperatura ambiente. Os corpos de prova foram examinados antes e após o período de imersão de 180 min na solução, pela técnica de microscopia de transmissão (MET) para identificar as partículas constituintes e caracterizar as interações resultantes (ou corrosão). Tais autores verificaram: (1) em relação ao precipitado Al_2Cu , que ao seu redor houve dissolução da matriz; (2) em relação à partícula Al_2CuMg : a) esta apresenta caráter anódico em relação à matriz e uma dissolução preferencial de Al e Mg dessas partículas. A dissolução localizada da matriz segundo os autores: a) é consistente com a influência do cobre resultante do desligamento da partícula sobre a região isenta de precipitado ao redor da partícula; b) a quantidade de Al_2CuMg dissolvido em 15 minutos foi estimado ser $2,6 \times 10^{-11}$ g, que corresponde a uma densidade de corrente de $180 \mu A cm^{-2}$ sobre a superfície da partícula; (3) em relação à partícula Fe-Mn-Cu-Si-Al: a) esta apresenta uma composição e uma estrutura cristalina muito complexa; b) tendem a aparecer em aglomerados e estimaram uma densidade de corrente da ordem de $50 \mu A cm^{-2}$ sobre a superfície da partícula. Quanto à corrosão por pite dessa liga 2024-T3, esses pesquisadores, apoiados em observações anteriores de MEV e agora de TEM, concluíram: a) a corrosão por pite na superfície desta liga resultou do par galvânico entre as partículas constituintes e a matriz; b) a dissolução sobre a partícula ocorre a um valor constante de densidade corrente anódica (principalmente em Al_2CuMg).

GUILLAUMIN e MANKOWSKI, 1999, também mediante as técnicas MEV-EDS e MET, estudaram a evolução da composição da fase intermetálica S (Al_2CuMg) e dos precipitados na fase intergranular sob potenciais selecionados da curva de polarização potenciodinâmica. Observaram na superfície da liga 2024-T3 (tamanho do grão: de 50 a 700 μm) a presença de partículas intermetálicas grosseiras que podem alcançar até 30 μm de diâmetro. As análises por EDS das partículas de segunda fase permitiram distinguir dois tipos de precipitados: a) os mais ou menos esféricos de Al-Cu-Mg; b) os grandes e irregulares contendo partículas Al-Cu-Mn-Fe. Segundo eles, tais observações comprovam o já visto por outros autores como BERRADA et al. 1992 e BUCHHEIT et al. 1997. Mediante análise de curvas de polarização obtidas em meio aerado naturalmente (velocidade de 0,14 mV/s), eles determinaram dois potenciais (vide Figura 6), os quais são atribuídos à dissolução de fases metalúrgicas. Assim, as curvas de polarização de uma dada liga que

contém mais de uma fase podem indicar o potencial de ruptura de cada fase, no caso desses potenciais de ruptura serem muito diferentes. Observe-se que a curva de polarização de uma dada liga consiste de uma seqüência de rápidos aumentos na densidade de corrente, cada seqüência separada por uma região de estabilização da corrente cujo comprimento depende a diferença entre os valores de potencial de ruptura. Na curva de polarização da liga 2024-T351 a corrente de estabilização não é muito clara, apenas 100 mV separam os dois potenciais, de corrosão (E_{b1}) e de ruptura (E_{b2}).

Anteriormente GALVELLE e De MICHELI 1970, já haviam obtido dois potenciais de ruptura de uma liga Al-4%Cu em solução desaerada de NaCl 1M mediante curvas de polarização anódicas. O menor potencial foi atribuído à dissolução da região mais pobre em cobre ao longo do contorno de grão e o maior potencial à dissolução do interior dos grãos. Evidentemente, valores inferiores ao potencial de ruptura, a taxa de dissolução da correspondente fase é baixa. Quando o potencial de ruptura é alcançado, a velocidade de dissolução aumenta e a fase pode ser seriamente atacada.

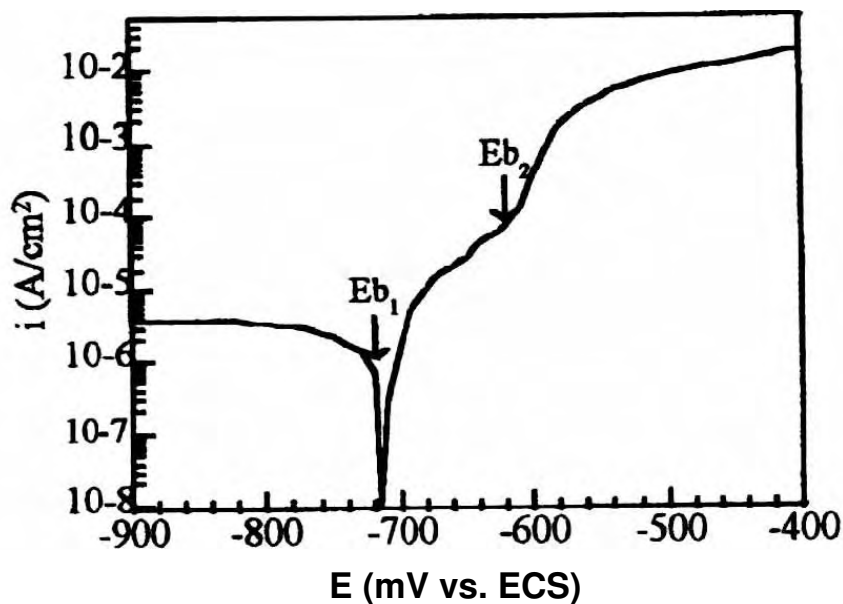


Figura 6 - Curva de polarização potenciodinâmica da liga 2024-T351 em solução aerada de NaCl 1M, pH 6. E_{b1} e E_{b2} são potenciais de ruptura.

No estudo de GUILLAUMIN e MANKOWSKI, 1999, o primeiro potencial de ruptura ocorre a um valor próximo a -720 mV (ECS) e está relacionado com a dissolução das

partículas S (Al_2CuMg). Esse potencial é consequência da dissolução seletiva das partículas S, devido a um intenso desligamento dessas partículas S que contém Mg e favorecem a formação de um remanescente rico em cobre. Verificaram que as partículas S são circundadas por uma região isenta de dispersóides e, conseqüentemente, dois pares galvânicos são formados. O primeiro par entre: região livre de dispersóide e reduzida em cobre/matriz restante. O segundo par entre: região livre de dispersóide e reduzida em cobre/partículas fase S. Esses pares galvânicos causam a dissolução da matriz que circunda as partículas. Essa dissolução preferencial da matriz que circunda a fase S não está, portanto, relacionada a um ataque da partícula, mas à existência de pares galvânicos.

As partículas da fase S são circundadas por uma região livre de dispersóides $\text{Al}_{20}\text{Mn}_3\text{Cu}_2$. A distribuição desses dispersóides é homogênea em toda a matriz. O fato de esses dispersóides apresentarem uma distribuição homogênea e dos dispersóides conterem cobre possibilita que a sua precipitação ocasione um empobrecimento de cobre da matriz, ou seja, um empobrecimento geral da matriz. O contrário ocorre com a fase S rica em cobre, pois com a precipitação da fase S conduz a um empobrecimento de cobre na matriz adjacente à partícula S, ou seja, trata-se de um empobrecimento da matriz particularizado, junto à partícula S, circundando-a. Os dispersóides apresentam 15 at.% Cu enquanto os precipitados da fase S contém 38 at.% Cu, assim o empobrecimento da matriz que circunda a fase S é mais forte do que no restante da matriz.

Quanto à influência da partícula Al-Cu-Mn-Fe sobre o primeiro potencial de ruptura, verificaram que também essas são circundadas por uma região isenta de dispersóide e, em consequência, que também pode ocorrer uma dissolução seletiva da matriz nas vizinhanças dessas partículas. Porém, a dissolução preferencial dessa partícula requer condições muito mais severas (maiores sobrepotenciais anódicos). Assim, supõem ser mais natural a prevalência da dissolução da fase S em relação à partícula Al-Cu-Mn-Fe. Análises EDS das partículas da fase S antes e após a polarização potenciodinâmica a -690 mV (ECS) para o meio sob pH 6 e pH 2, mostram um enriquecimento em cobre e simultaneamente um empobrecimento em magnésio, sobretudo com a diminuição do pH.

Nesse mesmo estudo, o segundo potencial de ruptura é mais nobre, ocorre a um valor próximo a -620 mV (ECS) e corresponde ao potencial de ruptura da matriz e da dissolução dos contornos de grão. Nesse potencial há a propagação da corrosão intergranular. Os

contornos de grão foram preferencialmente atacados porque eles são anódicos em comparação ao interior do grão, e as dissoluções anteriores dos precipitados do contorno (entre os grãos), ao redor de -720 mV (ECS) produziram fragilidade a esses contornos. O fato do segundo potencial estar relacionado tanto com o pite quanto com a corrosão intergranular pode ser justificado. Os autores que têm estudado os mecanismos de corrosão intergranular das ligas 2024 ou Al-4 %Cu estabelecem que a intergranular foi motivada pela dissolução da região mais empobrecida de cobre ao longo dos contornos de grão (essa região apresenta apenas 0,2 %Cu).

Observaram dois tipos de precipitados nos contornos de grão, quanto a dimensões: o Al_2CuMg (precipitados de endurecimento), e precipitados maiores com formato de agulha Al_2CuMg . Verificou-se também que se a dissolução das partículas Al_2CuMg começa a -720 mV (ECS), então, a dissolução dos precipitados dos contornos de grão (cuja fase é a mesma daquelas partículas intermetálicas), provavelmente ocorre nesse mesmo valor de potencial -720 mV (ECS). A liga não é susceptível à corrosão intergranular para valores inferiores a esse potencial de ruptura; nesse caso, embora ocorra a dissolução do precipitado intergranular não significa que, de modo imediato, haja a ocorrência de um ataque intergranular. Enfim, pode se supor que esse segundo potencial apenas corresponde ao potencial de ruptura do filme sobre matriz porque os pites podem ser observados sobre a superfície da amostra, mas nesse potencial é possível que a corrosão intergranular também se desenvolva.

Os contornos de grão podem ser sítios preferenciais de ataque, quando os valores de potencial são superiores a esse segundo potencial de ruptura. Isso se deve a dois motivos: à dissolução prévia dos precipitados intergranulares que tornou esses sítios intergranulares pontos frágeis; e também, aos contornos de grão que são mais anódicos em comparação ao resto da matriz (que só contém 3 at.% de cobre).

Os autores ressaltam que a fase S (partículas grosseiras Al_2CuMg) pode aparecer na matriz da liga antes do tratamento térmico, enquanto os precipitados de Al_2CuMg podem aparecer nos contornos de grão durante o tratamento térmico. O tamanho delas são muito diferentes (~ 20 μm para a partícula grosseira e ~ 1 μm para as outras), e a composição química pode não ser a mesma.

Segundo os autores a precipitação de Al_2CuMg ocorre a -720 mV(ECS). Eles compararam esse valor com o valor de -880 mV (ECS) obtido por outros pesquisadores, quando verificaram o fenômeno da corrosão sob tensão intergranular da liga 2024-T3 nesse mesmo meio 1M NaCl. Em ambos os casos, argumentam GUILLAUMIN e MANKOWSKI 1999, esses valores experimentais são inferiores ao valor do segundo potencial de ruptura, -620 mV (ECS), de modo que os precipitados intergranulares já se encontram dissolvidos quando alcançam o valor de -620 mV (ECS). Assim se explica a presença de pite e de corrosão intergranular para valores de potencial igual (ou superiores) ao segundo potencial de ruptura. Tal potencial corresponde tanto à dissolução dos grãos da matriz quanto dos seus contornos, onde os precipitados já foram dissolvidos.

CAMPESTRINI et al. 2000, estudaram a influência das partículas intermetálicas da liga 2024 na mudança do tipo de corrosão, de geral para localizada, em NaCl 3,5% pH 4,0. Os autores se detiveram naquelas partículas intermetálicas com forma de conchas para justificar a menor resistência ao pite. Esses autores induziram, mediante tratamento termomecânico, a formação de partículas com formato de concha, as quais apresentam diferenças de composição química entre o núcleo e a superfície. A seguir, com o auxílio de um Microscópio de Força Atômica (MFA) mediram uma diferença de potencial de 400 mV entre o núcleo e a parte periférica da partícula. Essa diferença, para esses pesquisadores, é superior aos valores de 100 mV correspondente ao par Al-Cu-Mg *vs.* matriz de Al e de 130 mV correspondente ao par Al-Cu-Mn-Fe-Si *vs.* matriz de Al.

Pode-se dizer que essas partículas intermetálicas: Al-Cu-Mg e Al-Cu-Mn-Fe-Si foram mencionadas por CAMPESTRINI et al. 2000 porque são os constituintes mais frequentes das ligas da série 2XXX em muitas condições de tratamentos térmicos industriais. No caso de um procedimento de fabricação não apropriado, pequenas diferenças de potencial provocam uma intensa ativação por par galvânico, enfraquecendo o filme natural de óxido da liga de alumínio e reduzindo a capacidade de regeneração (repassivação) desse filme quando atacado.

SUTER et al. 2001, estudaram a iniciação do processo de pite da liga 2024-T3 junto a individuais inclusões Al_2CuMg e AlCuFe em meio de NaCl 1M. Esses autores valeram-se de microeletrodos para estudar regiões de superfícies de área até $0,5$ μm de diâmetro, que representa oito ordens de grandeza menores que a técnica eletroquímica convencional. A

Figura 7 apresenta as curvas de polarização (velocidade de varredura 1 mV/s) em meio aerado de NaCl 1M (pH 5,8 a 6,2) para uma região com um parâmetro de área exposta igual a 50 μm contendo poucas inclusões. Os autores observaram, que os potenciais de pite das áreas com apenas inclusões AlCuMg e com ambos tipos de inclusões foram geralmente 200 a 300 mV inferiores ao potencial de pite de áreas com apenas partículas AlCuFeMn. O começo do pite numa região com ambos os tipos de inclusões ocorreu sempre junto às inclusões tipo AlCuMg. Isto indica que o local menos resistente foi junto à inclusão AlCuMg e de que antes que esta inclusão fosse dissolvida completamente, o pite iniciou na matriz. Os potenciais de pite nas regiões com apenas inclusões AlCuMg apresentaram-se na mesma faixa de potencial daquelas regiões contendo ambos tipos de inclusões.

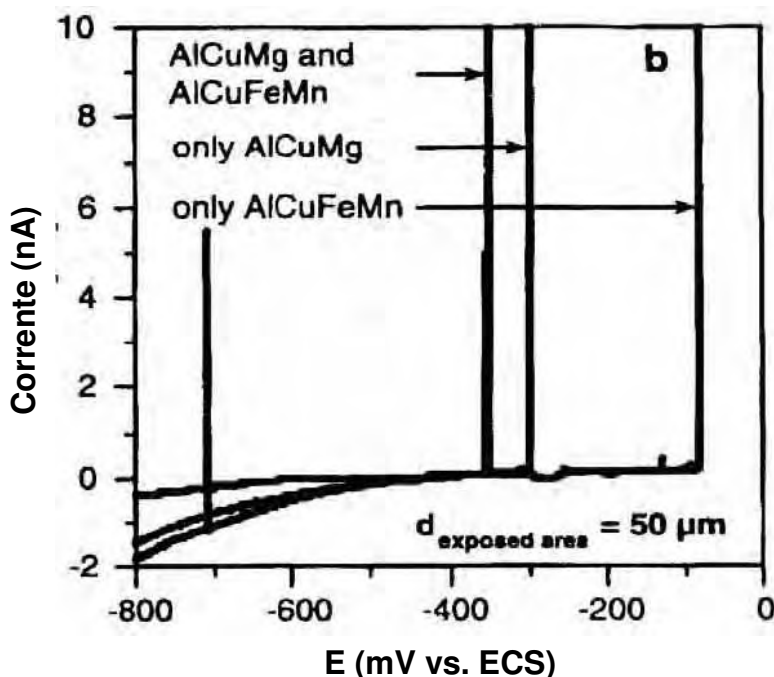


Figura 7 - Curva de polarização em locais com 4 ou 5 inclusões para 2024-T3 em NaCl 1M

Na Figura 8, para um parâmetro de área exposta igual a 20 μm , eles apresentam curvas de polarização obtidas nas mesmas condições, anteriormente referidas, para uma região com uma inclusão frente a uma área sem inclusão.

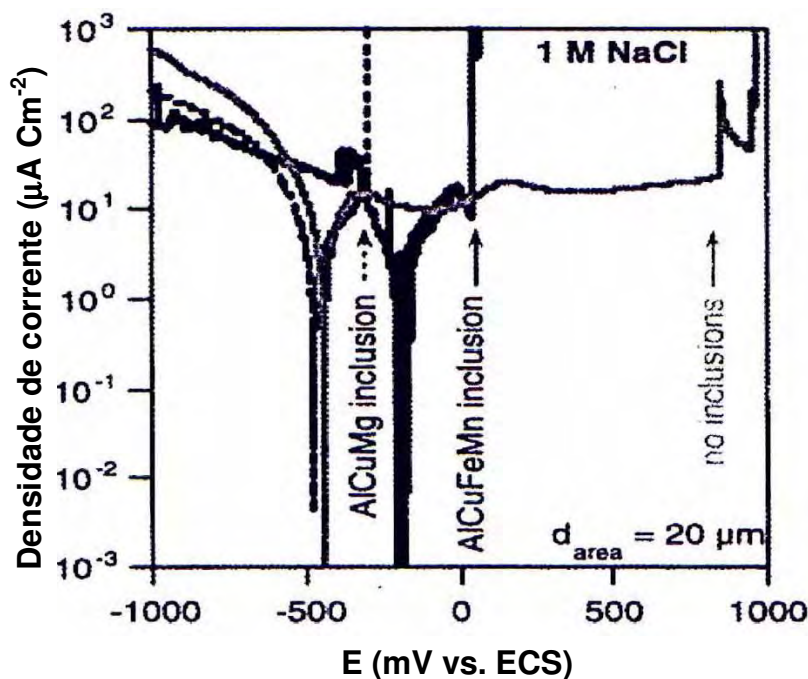


Figura 8 - Curva de polarização da inclusão AlCuMg (linha tracejada) e da inclusão AlCuFeMn (linha contínua) e linha de um sítio sem inclusão; liga 2024-T3 em NaCl 1M.

Os autores interpretam que nessa região de menor observação, o pite iniciou-se a 350 mV na região contendo inclusões AlCuMg. Mencionam também que dos quinze ensaios repetidos nessa mesma condição sobre cada tipo de inclusão, os potenciais de pite da única inclusão AlCuMg variaram entre -700 mV a -150 mV (ECS), enquanto os potenciais de pite da única inclusão AlCuFeMn de -200 mV a $+950$ mV (ECS). A curva potenciodinâmica para a região sem inclusão revelou que nenhum pite foi observado abaixo de $+600$ mV (ECS). Acrescentam os autores que, das seis medições nessa região, três apresentaram pite entre $+600$ mV e $+1000$ mV (ECS), enquanto as outras medições não apresentaram pite. Justificam esse fato, de maior resistência ao pite encontrada em áreas sem inclusões, à presença do cobre, desde que esse elemento se encontre dissolvido de forma homogênea na matriz. Dentre as observações dos autores nesse estudo também pode-se destacar a presença de cobre adsorvido junto à inclusão AlCuMg durante a propagação do pite, e não no início deste.

AMBAT e DWARAKADASA 1992 estudaram a influência do pH sobre a corrosão de duas ligas de alumínio contendo lítio: 8090 (2,2-2,7 %Li) e 2091 (1,7-2,3 %Li), sob tratamentos T6 e T8 para a primeira, e tratamentos T3 e T8 para segunda. Compararam essas

ligas em relação ao alumínio comercialmente puro (99,9 %) e em relação à liga de uso aeronáutico, sem lítio, a 2014-T6 (4,4 %Cu-0,5 %Mg). Tais pesquisadores efetuaram ensaios de perda de massa e obtiveram curvas de polarização potenciodinâmica, em soluções de NaCl 3,5% de diferentes pH: 1; 4,5; 8;10 e 12.

Nos ensaios de perda de massa, após sete dias de imersão, verificaram que as ligas estudadas exibiram altas taxas de dissolução nos meios fortemente ácidos e nos fortemente alcalinos, com valores mínimos de taxa de corrosão nos meios próximos ao pH neutro. Justificaram da seguinte forma os dados obtidos. O filme de óxido sobre a superfície do alumínio e de suas ligas é solúvel tanto em meio fortemente ácido quanto em meio fortemente alcalino. Sob valores de pH entre 4 e 8 o alumínio é passivo e a redução do oxigênio será a principal reação catódica (se o oxigênio estiver disponível). Uma vez que o filme de óxido é eliminado o ataque é imediato tanto na solução ácida quanto na alcalina. Na condição ácida, o equilíbrio de dissolução é dado por: $Al \rightleftharpoons Al^{3+} + 3e^{-}$.

As seguintes reações representam o equilíbrio da dissolução:



Com o aumento do pH a solubilidade do Al^{3+} diminui, ocorrendo com maior probabilidade a precipitação do $Al(OH)_3$. Para valores de pH acima de 8, o alumínio se dissolve como AlO_2^{-} .



Quanto à morfologia do ataque superficial experimentado pelas ligas, observaram: (i) a liga 2014 sofreu sob pH 1,0 um intenso ataque junto aos contornos de grão; (ii) todas as ligas sofreram pite após sete dias de exposição sob pH 6.

Mediante as curvas de polarização (velocidade de varredura 1 mV/s), verificaram: (i) o potencial de corrosão apresenta uma relação inversa com o pH do meio, ou seja, o aumento do pH desloca o potencial de corrosão para valores mais negativos. Essa relação inversa e negativa ocorreu para o alumínio puro e para a liga com cobre e demais ligas contendo cobre e lítio, independentemente do tipo de tratamento termo-mecânico, T3, T6 ou T8; (ii) o

potencial de corrosão independe do teor do elemento de liga, no caso o lítio, adicionado a um teor inferior a 3%; (iii) a densidade de corrente passiva aumenta com o pH do meio; (iv) em meio alcalino todas as ligas exibiram comportamento ativo-passivo; (v) a curva anódica não mostra passivação sob pH 1; (vi) o comportamento das ligas contendo lítio é função do pH e similares ao da liga 2014 e do Al puro; (vii) o potencial de pite para as ligas estudadas varia com o pH da solução, isto é, o aumento do pH, de 8 a 12, ocasiona um deslocamento de valores mais positivos de potencial de pite.

O estudo do efeito de oxi-ânions dos grupos VA e VIB no mecanismo de corrosão ou de inibição do alumínio e suas ligas é importante porque eles estão presentes nos processos de fosfatização e cromatização. Apesar da literatura sobre esses processos ser de difícil acesso, os revestimentos inorgânicos assim formados são mais eficientes para proteger alumínio que suas ligas.

As curvas de polarização potenciodinâmica da Figura 9 (SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1992) revelam o efeito inibidor dos cromatos. O controle da velocidade de corrosão passa de catódico para anódico, a densidade de corrente na região de passividade diminui e o potencial do pite aumenta com o aumento da concentração deste oxi-ânion. Esse comportamento é típico de inibidores anódicos.

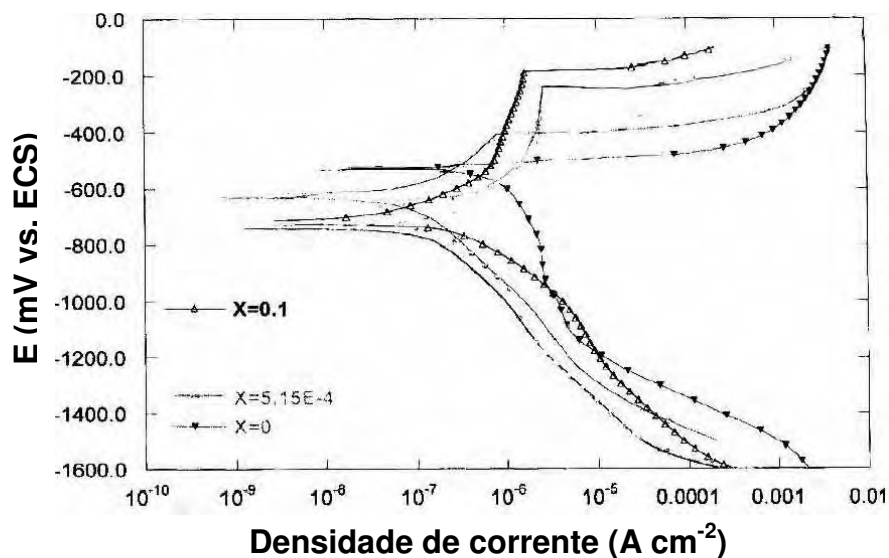


Figura 9 - Curvas de polarização para 2024-T3 em NaCl 0,1 M + K₂CrO₄ X M

A Figura 10 mostra a dependência linear do potencial de pite (E_p) e do potencial de corrosão (E_{corr}) a medida que a concentração de cromato aumenta. Maior diferença entre E_{corr} e E_p indica maior estabilidade do filme passivo no meio de reação.

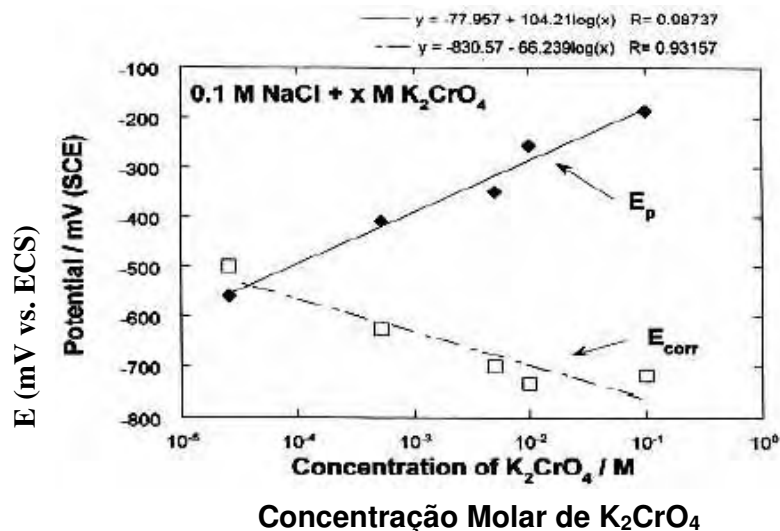


Figura 10 - Variação dos potenciais E_{corr} e E_p com a concentração de cromato para 2024

Na faixa de concentrações de cromato estudadas, os potenciais E_{corr} e E_p também mostram uma dependência linear com o pH quando a concentração de cromatos é aumentada (Figura 11). Estes resultados mostram claramente que o pH favorece o processo de passivação da liga e sugerem a existência um efeito sinérgico entre os íons cromatos e hidroxilas. Resumindo, o cromato protege a superfície da liga contra a corrosão induzida pelo cloreto, devido a sua capacidade de promover a formação filme ou a reparação dos defeitos no filme preexistente.

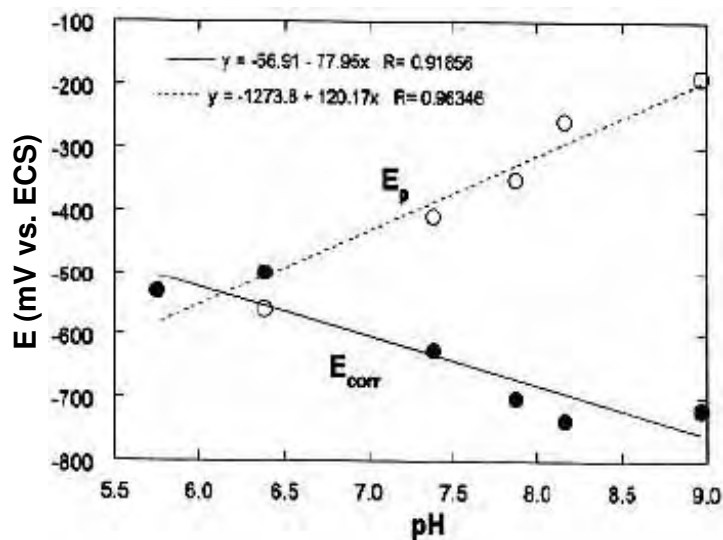


Figura 11 - Dependência do pH em potencial de corrosão e de pite em soluções de cromato.

Diferente do caso dos cromatos ou dicromatos, os nitratos e nitritos são ativadores dos substratos nos processos de fosfatização e cromatização, no entanto, em certas condições podem atuar como inibidores de corrosão em alumínio e suas ligas (HUNKELER; BOHNI, 1981; AL-KHARAFI; BADAWY, 1995; PYUN et al., 1997). Quando a proporção

de $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ é maior que 1, o nitrato se comporta geralmente como um inibidor (BOHNI; UHLIG, 1969; LYBERATOS; KOBOTIATIS, 1991; MCKISSICK JÚNIOR; ADAMS; FOLEY, 1970). No entanto, tem sido observado um efeito sinérgico da corrosão em proporções de $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ menores do que 1 (MCKISSICK JÚNIOR; ADAMS; FOLEY, 1970; MCINTYRE; DOW, 1992; SRINIVASAN; MITAL, 1994).

As pesquisas sobre a corrosão localizada das ligas aeronáuticas em soluções de cloretos não têm conseguido abranger todas as variáveis envolvidas nesse complexo mecanismo. Tanto a susceptibilidade à corrosão bem como sua cinética de propagação depende de vários fatores, tais como: tipo e quantidade das fases intermetálicas presentes nas ligas, defeitos e descontinuidades do filme superficial, concentração de cloretos, pH e temperatura. A adição de outros ânions ao meio pode acelerar ou inibir o processo de corrosão dependendo, não somente da combinação dos fatores acima mencionados, mas também dos potenciais de redução desses ânions e da proporção de cada um deles em relação ao cloreto. Neste trabalho pretende-se correlacionar esses fatores utilizando as ligas 2024-T3, 7010-T7, 7050-T7 e 7475-T7 em soluções aquosas contendo cloretos.

II) Objetivo

Estudar a corrosão das ligas de alumínio 2024-T3, 7010-T7, 7050-T7 e 7475-T7, utilizadas na indústria aeronáutica, em meios aquosos contendo cloretos. Este trabalho pretende estudar os mecanismos e as resistências à corrosão das ligas em condições e meios mais próximos daqueles aos que são submetidas antes e após a sua instalação nas aeronaves. As variáveis a serem consideradas são: o tratamento térmico nas ligas, a temperatura, o pH, a concentração de oxigênio, as adições de oxi-ânions nitrito, nitrato, cromato, molibdato e tungstato no meio.

III) Justificativa

Durante o transporte aéreo, as ligas aeronáuticas estão sujeitas a esforços constantes e são expostas às mais diversas e severas condições climáticas. Além das falhas humanas, as principais causas de acidentes aéreos são devidas a fenômenos de fadiga mecânica e a corrosão localizada. Como consequência, as pesquisas neste campo avançam no sentido de

analisar causas e avaliar efeitos, otimizar projetos de componentes, melhorar revestimentos e desenvolver novos materiais.

As ligas utilizadas no presente trabalho formam parte da fuselagem e do sistema de sustentação das aeronaves. Antes da montagem, alguns destes componentes são submetidos a banhos químicos de limpeza, condicionamento e conversão química. Com estes processos se modifica, de forma não controlada, a morfologia superficial além de formar produtos de reação de diversas naturezas, desconhecendo o seu efeito na resistência à corrosão do componente.

Este trabalho estuda o processo de corrosão simulando alguns dos meios e condições aos quais os componentes são expostos e tenta correlacionar a seleção de variáveis acima mencionadas com o intuito de contribuir ao esclarecimento do processo da corrosão localizada que ocorre nessas ligas de alumínio.

Deve-se considerar que a especificidade do trabalho e a falta de interesse em divulgar resultados de pesquisas nesta área fazem com que a literatura técnico-científica internacional indexada seja relativamente escassa ou de difícil acesso. Ainda, justifica-se seu desenvolvimento pela necessidade da indústria nacional dispor de conhecimento sobre materiais de tamanha importância estratégica.

IV) Experimental

As ligas 2XXX e 7XXX são geralmente utilizadas após ciclos controlados de aquecimento e resfriamento. Em particular, as primeiras são submetidas a um processo de solubilização, encruamento e envelhecimento natural (T3), enquanto que as outras são submetidas a um processo de solubilização, estabilização e superenvelhecimento (T7). Tais tratamentos térmicos aumentam a resistência mecânica, mas eles podem afetar de forma diferente a resistência à corrosão localizada em função do tipo e quantidade de precipitados formados. As ligas 7010-T7, 7050-T7, 7475-T7 e 2024-T3 foram fornecidas pela EMBRAER S.A., na forma de placas de uma polegada. As composições químicas foram determinadas através de análise quantitativa por absorção atômica por chama (FAAS). Os resultados encontrados para os principais elementos estão de acordo com as especificações das normas americanas SAE-AMS (Tabelas 5 e 6).

Os corpos-de-prova (c-d-p) para as análises metalográficas e ensaios de corrosão não-eletroquímicos foram obtidos cortando as placas na forma de paralelepípedos com as seguintes dimensões aproximadas 16 x 16 x 5 mm. Os corpos-de-prova para os ensaios eletroquímicos foram obtidos por usinagem em um torno, com dispositivo de refrigeração por jato intermitente de óleo solúvel, na forma de cilindros de seção transversal $\sim 1 \text{ cm}^2$.

Posteriormente, todos foram desengraxados com acetona. Parte dos corpos foi submetido a tratamento térmico de recozimento e a metade dos recozidos foi envelhecida. Para esse propósito utilizou-se um forno mufla EDG-7000-3P-N. O tratamento térmico no caso das ligas de alumínio foi realizado segundo boletim técnico da EMBRAER S.A., e no caso da liga de titânio, segundo ASM Handbook (p. 583 e 669, 1992)

Tabela 5 - Composições químicas das ligas 7XXX-T7, nominal e experimental.

Liga	Zn %	Mg %	Cu %	Zr %	Fe %	Mn %	Cr %	Si %
7010	Min	5,70	2,10	1,50	0,10	-	-	-
	Máx	6,70	2,50	2,00	0,16	0,15	0,10	0,12
Experimental	6,04	2,16	1,70	-	-	-	-	-
7050	Min	5,70	1,90	2,00	0,08	-	-	-
	Máx	6,70	2,60	2,60	0,15	0,15	0,10	0,12
Experimental	6,26	2,00	2,14	-	-	-	-	-
7475	Min	5,20	1,90	1,20	-	-	-	0,18
	Máx	6,20	2,60	1,90	0,05	0,01	0,06	0,25
Experimental	6,00	2,10	1,40	-	-	-	-	-

Tabela 6 - Composição química da liga 2024-T3, nominal e experimental.

Liga	% Zn	% Mg	% Cu	% Zr	% Fé	% Mn	% Cr	% Si
2024	Mín.	-	1,20	3,80	-	-	0,30	-
	Máx.	0,25	1,80	4,90	0,05	0,50	0,90	0,50
Experimental	-	1,30	4,59	-	-	-	-	-

As ligas de alumínio foram submetidas a dois tratamentos térmicos. O recozimento pleno da liga 2024-T3 foi realizado aquecendo os corpos-de-prova a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até 415°C , mantendo-os a essa temperatura durante 2 h e, posteriormente, resfriando-os no forno até 265°C e depois ao ar.

Para conseguir o recozimento pleno das ligas 7XXX-T7, os corpos foram aquecidos a velocidade de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até atingir as seguintes temperaturas: 453°C , 415°C e 493°C , para as ligas 7010, 7050 e 7475, respectivamente, com um tempo de encharque de 1 h. Após

resfriadas ao ar, foram reaquecidas até atingir 230°C (7010 e 7050) e 250°C (7475), mantidas nessa temperatura durante 6 h e, novamente, resfriadas ao ar. O objetivo foi obter o máximo de amolecimento. As ligas nesta condição são designadas por R.

Um segundo tratamento realizado para estas últimas ligas foi o envelhecimento, onde inicialmente, as amostras foram submetidas a processo de solubilização. Os corpos-de-prova foram mantidos durante 30 min à temperatura de 476°C±5°C criando uma solução sólida homogênea, em seguida, foram resfriadas bruscamente em banho de gelo, obtendo uma solução sólida supersaturada. A partir daí, as amostras passaram pelo processo de envelhecimento artificial, com o objetivo de elevar a dureza do material por segregação de cristais submicroscópicos que acontece no interior e no contorno de grãos. Para tal, foram aquecidas até alcançar a temperatura de 121°C±5°C, mantidas durante 3 h, em seguida, até a temperatura de 163°C±5°C por um período de 15 h, posteriormente, resfriadas ao ar. As ligas nesta condição são designadas por E.

Os ensaios não eletroquímicos de corrosão foram realizados com o auxílio das normas técnicas American Society For Testing and Materials. Estes ensaios foram realizados em condições estáticas de imersão, segundo a ASTM G 31 (1995). As amostras foram lixadas com lixas d'água de granulação de 80, 220, 600 e 1200 mesh e desengraxadas, com acetona, em um banho ultra-sônico, durante 5 min. Em seguida foram mergulhadas em uma solução alcalina, TURCO 4215-NC-LT, a 60°C, durante 15 min, e enxaguadas com água destilada; secas em um fluxo de ar e finalmente pesadas em uma balança analítica, SARTORIUS, com uma precisão de 0,1 mg. As amostras, depois de pesadas, foram amarradas e suspensas por um fio de náilon em um frasco com 250 mL de solução de NaCl 3,5% e 5%, com e sem a presença dos oxi-ânions dos grupos VIB e VA, respectivamente. Após a imersão à temperatura ambiente, as amostras foram retiradas das soluções e enxaguadas com água destilada em abundância. Logo após secagem em um fluxo de ar, os produtos de corrosão remanescentes sobre a superfície metálica, foram examinados através de um Estereoscópio Leica GZ-6 com um aumento de 80x.

Os produtos de corrosão foram removidos por decapagem das amostras com solução contendo H₃PO₄+CrO₃ (ASTM B 137, 1989) a 100°C durante 5 min sendo, em seguida, enxaguadas e secas em um fluxo de ar e então obtidas as massas dos substratos por pesagem em balança analítica. As mesmas amostras foram decapadas e pesadas por várias vezes. Esta

operação foi finalizada quando as três primeiras casas decimais se igualaram. A análise das superfícies corroídas, foi realizada mediante captura de imagens usando uma câmera Diagnostic Instruments Spot Insight Qe acoplada a um microscópio ótico Nikon Epiphot 200 e processamento digital dessas imagens com programas de acesso livre que classificam e contam objetos, como o Image Pro Plus, Image Tool e Image J.

Paralelamente, o acompanhamento da deterioração superficial foi feito através de medições de dureza Rockwell (ASTM E 18, 1997). Para tal fim, foi utilizado um durômetro OTTO WOLPERTWEKE GmbH RH com uma carga de 60 kgf. Este ensaio visa avaliar de uma maneira rápida os componentes aeronáuticos que estão unidos por meio de parafusos ou rebites e podem sofrer uma perda de dureza na superfície de contato devido à corrosão localizada, seja fresta ou pite, colocando em risco toda a estrutura metálica da aeronave.

Após os ensaios de corrosão também foi feito um estudo morfológico dos perfis através da análise e processamento digital de imagens. Para esta finalidade, o programa Image-Pro Plus teve que ser novamente adaptado para analisar superfícies com baixo ou alto relevo, como conseqüência da menor ou maior resistência à corrosão do material. As amostras foram seccionados verticalmente com um disco de corte diamantado em baixa carga e rotação, seguido de lixamento e polimento fino. Para assegurar baixa deformação dos perfis foi aplicada uma resina epóxi (Brascola Araldite 24h) nas superfícies corroídas antes do corte e do embutimento mecânico com resina fenólica. Foi capturado um número representativo de imagens digitais (30 por amostra), com uma ampliação de 100x. Para o processamento das imagens também foram usados os seguintes programas: UTHSCSA Image Tool 3.00, Media Cybernetics Image Pro Plus 4.5 e NIH Image J.

O comportamento eletroquímico das ligas foi estudado através das técnicas de potencial em circuito aberto, curvas de polarização potenciodinâmica, voltametria cíclica e espectroscopia de impedância. Os potenciostatos utilizados foram: i) MICROQUÍMICA MQPG-01 acoplado a um computador Pentium através de uma interface MQI12/8PCC e ii) EG&G PAR 283 acoplado a outro computador Pentium através de uma interface AT-GPIB IEEE 488. Os ensaios foram realizados em células eletroquímicas de vidro de paredes simples ou duplas quando foi necessário termostatar o meio, especificamente a temperaturas de trabalho entre 5°C e 50°C de acordo com o trabalho de pesquisa preestabelecido. Os eletrodos de trabalho foram montados a partir dos corpos-de-prova, o

eletrodo de referência foi $\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{KCl}_{\text{sat}}$ (salvo outra indicação) e o contra-eletrodo de platina. As soluções eletrolíticas foram preparadas com reagentes de grau analítico e água destilada. O pH das mesmas foi ajustado com solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (mantendo $[\text{Cl}^-]$ constante) ou com solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. As medições foram realizadas com aeração natural e com desaeramento por borbulhamento constante de N_2 99,999% no eletrólito, antes e durante as medições.

As medições de impedância foram realizadas no potencial de circuito aberto após sua aparente estabilização (1 h). O equipamento usado foi o potenciostato EG&G PAR 283 e um detector de resposta de frequência EG&G PAR 1025, interfaceados a um computador para o controle e processamento dos dados. A amplitude da perturbação foi $0,01 \text{ V}$ e a faixa de frequência estudada de 100 kHz a $4,02 \text{ mHz}$, registrando-se 5 pontos/década.

Cada medição foi repetida no mínimo quatro vezes. Antes de cada medição, as ligas foram submetidas a um polimento mecânico com lixas d'água de granulação de 220 até 1200 mesh, lavadas primeiramente com água destilada e depois por imersão em acetona num dispositivo de ultra-som.

Os ensaios de corrosão, eletroquímicos e não-eletroquímicos, também como a captura e o processamento digital de imagens logo após esses ensaios foram realizados na FEG-UNESP. As análises para a caracterização microestrutural e identificação dos produtos de corrosão foram realizados através de técnicas MEV-EDS, IR e difratometria de raios X. Essas análises foram terceirizadas: a primeira no CCDM-UFSCAR, AMR-CTA e no DEMAR-FAEQUIL, a segunda na UNICAMP e a última no IQ-UNESP e no AMR-CTA.

V) Resultados e discussão sobre as Ligas de Alumínio

V.I) Ligas 7010, 7050 e 7475 termicamente tratadas

V.I.I) Caracterização e identificação de constituintes intermetálicos

As ligas de alumínio após polimento foram examinadas através de um microscópio eletrônico de varredura, MEV, acoplado a um microanalisador por espectroscopia de energia dispersa (EDS). Conforme se observa na Figura 12, a micrografia representativa da superfície da liga 7050-T7 exhibe diferentes tipos de partículas e com uma distribuição randômica. Da análise semiquantitativa por EDS sobre as partículas circulares (A1), foram encontrados como elementos principais Al, Cu, Mg, Zn na proporção de 3Al:1Cu:2Mg:1Zn e pequenas quantidades de ferro e nas partículas alongadas (A2) foram identificados Al, Cu e Fe na razão de 7Al:2Cu:1Fe.

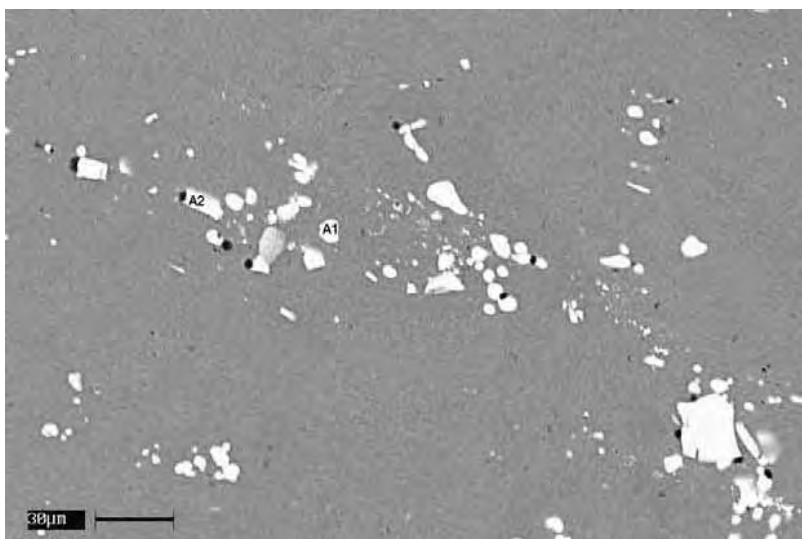


Figura 12 - MEV da liga 7050-T7 após polimento.

Partículas de $\text{Al}_3\text{CuMg}_2\text{Zn}$ (A1) e $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ (A2)

Como se nota na Figura 13, a liga 7050-R após ataque com reativo Keller 3B (0,5 mL HF + 1,5 mL HCl + 2,5 mL HNO_3 + 95,5 mL H_2O) exhibe dois tipos bem definidos de partículas: uma alongada (A3) constituída de $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ e outra circular (A4) constituída de $\text{Al}_{4,5}\text{Cu}$. Além disso, notam-se vários pites (A5) que estão situados tanto na matriz de alumínio como em uma posição anteriormente ocupada por uma fase ou composto intermetálico. Os pites foram provocados, provavelmente, pela dissolução de alumínio e/ou magnésio na presença do reagente revelador que é uma mistura ácida contendo cloreto.

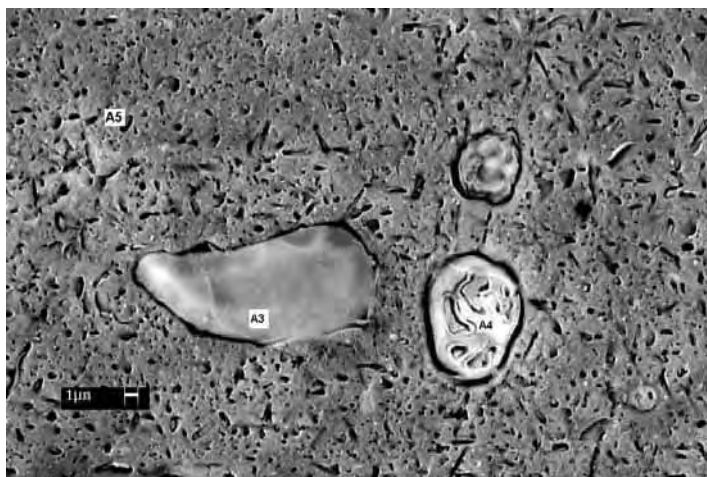


Figura 13 – MEV da liga 7050-R após o ataque com reativo de Keller 3B.

Partículas de $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ (A3), $\text{Al}_{4,5}\text{Cu}$ (A4) e vários pites (A5)

Partículas constituídas pelos elementos Al, Cu e Fe foram também encontradas nas ligas 7075-T6, por WEI et al., 1998, lembrando que esta liga também pertence à série 7XXX, mas os tratamentos não foram os mesmos. Eles observaram que partículas contendo ferro ou manganês tais como $\text{Al}_{23}\text{CuFe}_4$ e Al_2Cu tendem a ser catódicas e as partículas Al_2CuMg tendem a ser anódicas em relação à matriz, em solução aerada de NaCl 0,5 M. No entanto é importante ressaltar que não somente os elementos constituintes, mas também sua proporção na partícula influencia o comportamento eletroquímico frente à matriz.

Como se nota nos valores de potenciais encontrados em partículas intermetálicas Al_4Cu (-0,66V) e Al_2Cu (-0,64V) ambos em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl, KCl_{sat} , em solução de NaCl 5%, pH 6,0 (DUTRA et al., 2002), o potencial torna-se mais nobre conforme aumenta o teor de cobre no composto intermetálico.

As figuras 14 e 15 mostram respectivamente, a micrografia de MEV e o espectrograma realizado sobre a partícula B, obtidos para a liga envelhecida, 7050-E. A partícula (B) é constituída por 22Al:6Cu:2Fe:1Zn. Verifica-se, ainda, a presença de precipitados finos e dispersos na matriz.

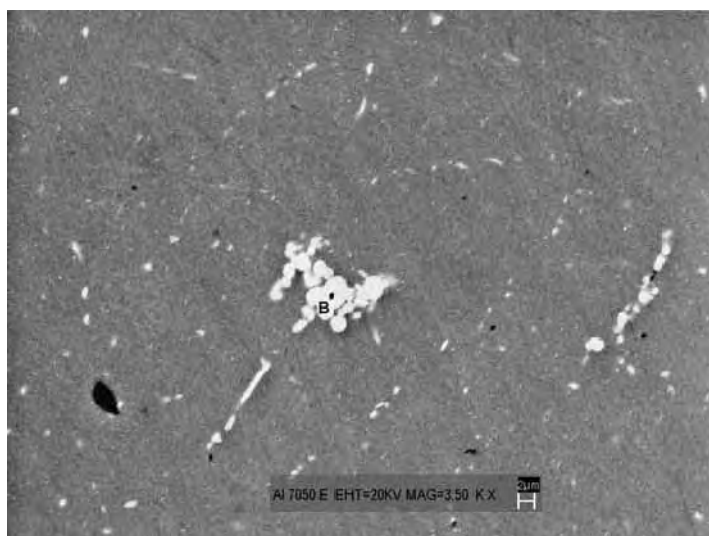


Figura 14 - MEV da liga 7050-E após polimento

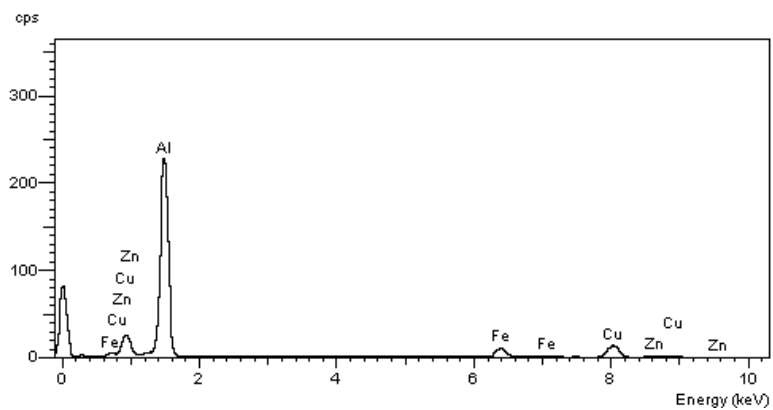


Figura 15 - EDS sobre a partícula (B) de $\text{Al}_{22}\text{Cu}_6\text{Fe}_2\text{Zn}$

A Figura 16 mostra a micrografia de MEV, representativa das superfícies das ligas. A análise de EDS sobre a partícula (C) indicou que sua composição é 12Al:2Cu:1Fe.

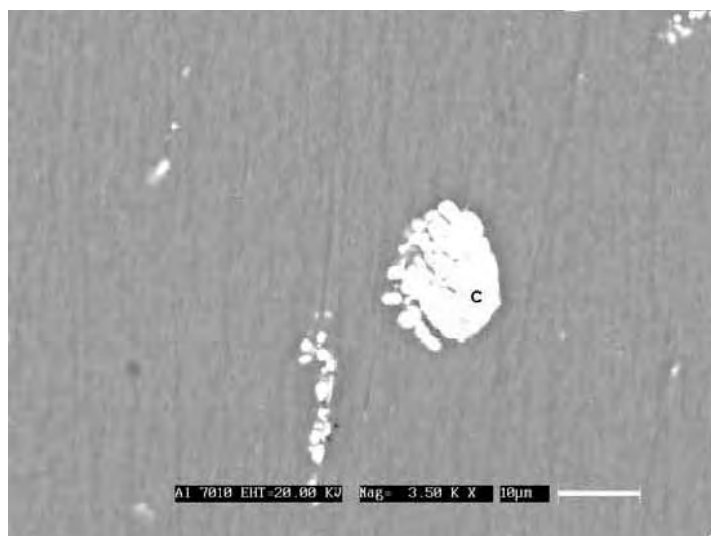


Figura 16 - MEV da liga 7010-T7, após polimento. Partícula de $Al_{12}Cu_2Fe$ (C)

Observa-se na Figura 17 que a liga 7010-R apresenta uma grande quantidade de partículas pequenas distribuídas na matriz da liga recozida, principalmente, nos contornos de grão. O mesmo fato foi observado na liga de alumínio 7050-R e segundo NAKAZATO et al., 2001, a precipitação sob tratamento térmico aumenta a densidade de partículas, sendo que as partículas na forma de placas ou não-convexas representaram uma maior fração de área.

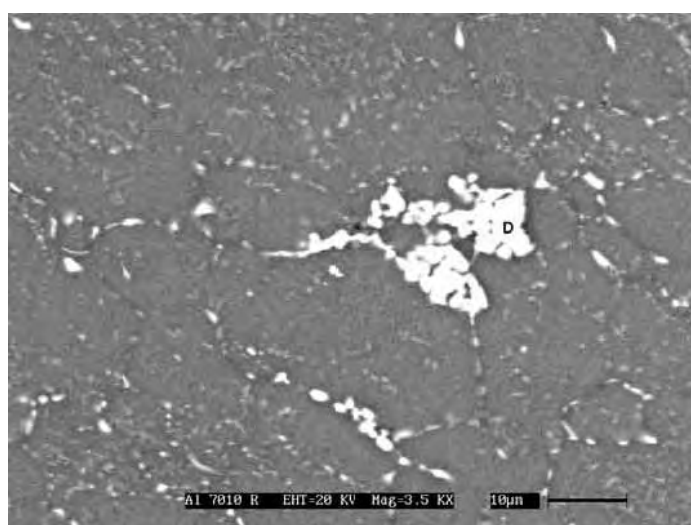


Figura 17 – MEV da liga 7010-R após polimento. Partícula de Al_9Cu_2Fe (D)

A micrografia de MEV obtida para a liga 7010-E encontra-se na Figura 18. Observa-se a presença de partículas grosseiras e buracos formados provavelmente por desprendimento de algumas partículas intermetálicas. A análise de EDS sobre esta partícula indicou que a mesma é constituída por 6Al:3Cu:1Fe, como mostra a Figura 19.

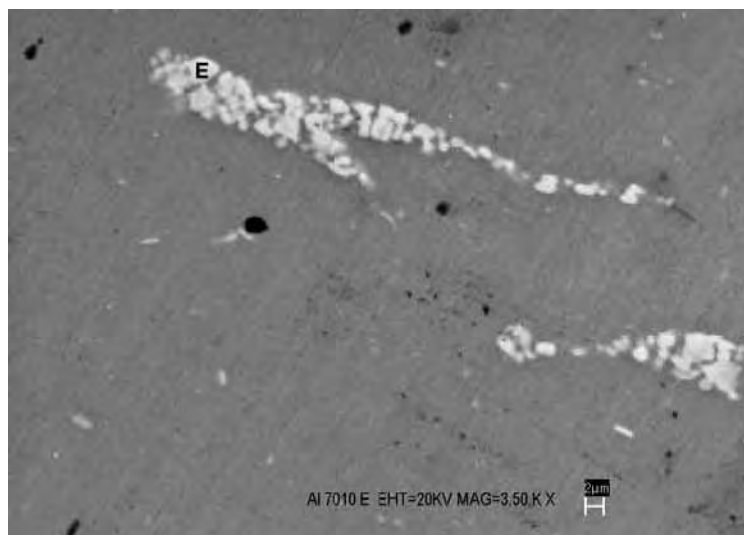


Figura 18 – MEV da liga 7010-E após polimento

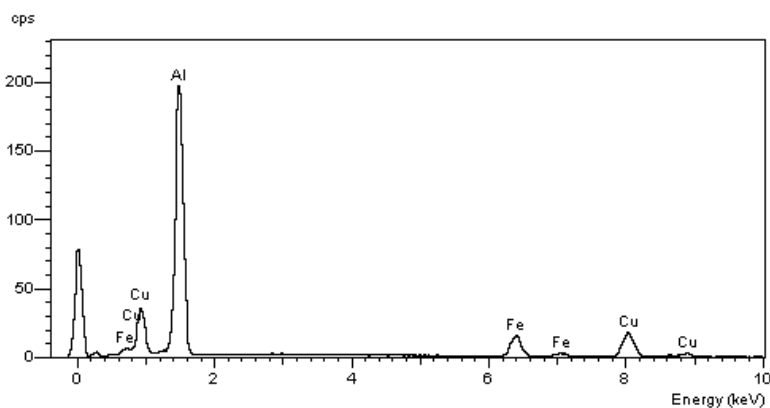


Figura 19 - EDS sobre a partícula (E) de $\text{Al}_6\text{Cu}_3\text{Fe}$

O espectrograma de EDS realizado sobre a partícula (F) da liga 7475-T7 (Figura 20) revelou que os elementos constituintes encontram-se na seguinte proporção 19Al:3Cu:1Fe. Pode ser observado um desprendimento de fases que deve ter ocorrido durante o polimento devido à diferença de durezas entre a matriz e a fase.

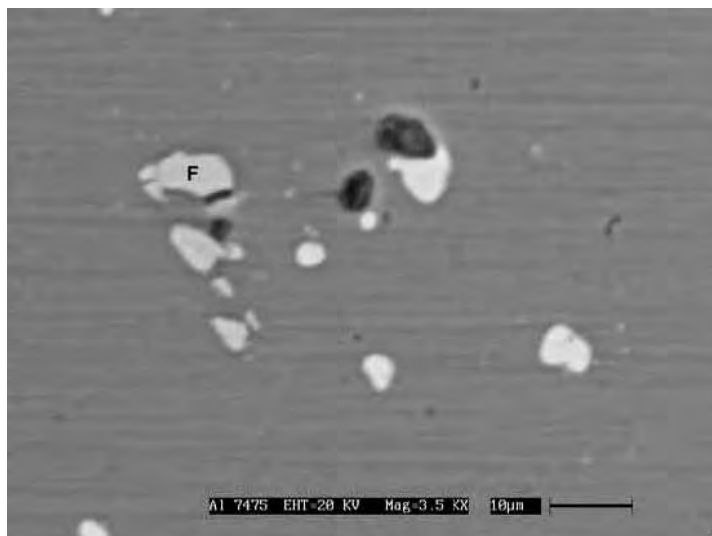


Figura 20 - MEV da liga 7475-T7 após polimento

A análise de EDS obtido sobre a partícula (G) na liga 7475-R, Figura 21, mostra que sua composição é 9Al:2Cu:1Fe. Precipitados finos encontram-se nos contornos de grão.

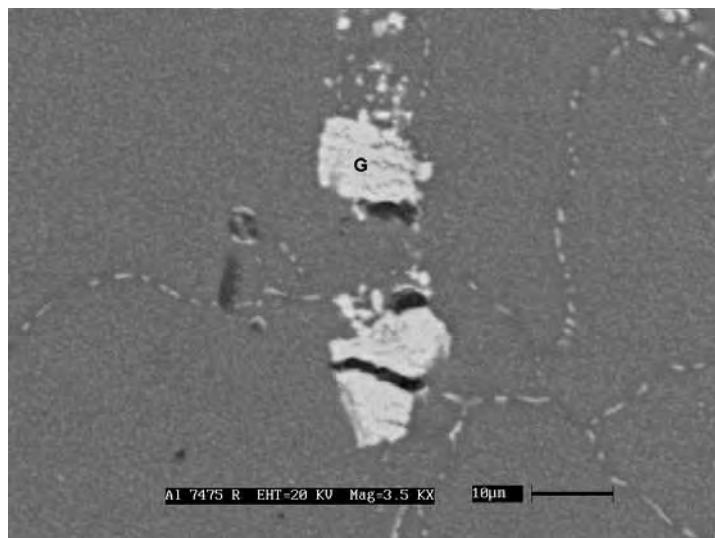


Figura 21 - MEV da liga 7475-R após polimento

O espectrograma de EDS foi obtido para a liga 7475-E, Figura 22, sendo encontrada na partícula (H) uma proporção atômica de 4Al:2Cu:1Fe e nas partículas menores e circulares a proporção foi de 22Al:3Cu:4Fe:1Cr:1Zn.

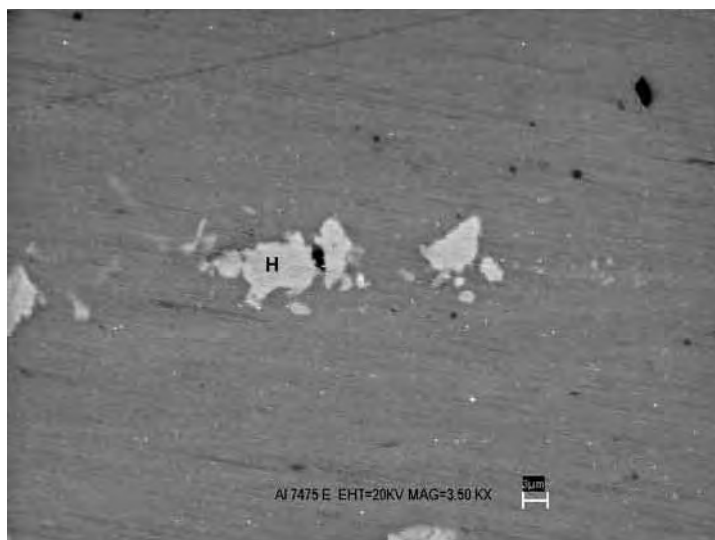


Figura 22 - MEV da liga 7475-E após polimento

As fases identificadas através da análise semiquantitativa de EDS estão sumarizadas na Tabela 7. Estas fases são consideradas catódicas para as ligas estudadas (WEI et al., 1998). O tratamento térmico de recozimento torna as ligas recozidas mais heterogêneas.

Tabela 7 – Principais fases identificadas nas ligas em estudo

LIGA	FASE	FORMA
7050-T7	$\text{Al}_3\text{CuMg}_2\text{Zn} / \text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$	Circular/Alongada
7050-R	$\text{Al}_{4,5}\text{Cu} / \text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$	Circular/Alongada
7050-E	$\text{Al}_{22}\text{Cu}_6\text{Fe}_2\text{Zn}$	Aglomerada
7010-T7	$\text{Al}_{12}\text{Cu}_2\text{Fe}$	Aglomerada
7010-R	$\text{Al}_9\text{Cu}_2\text{Fe}$	Aglomerada
7010-E	$\text{Al}_6\text{Cu}_3\text{Fe}$	Aglomerada
7475-T7	$\text{Al}_{19}\text{Cu}_3\text{Fe}$	Irregular
7475-R	$\text{Al}_9\text{Cu}_2\text{Fe}$	Irregular
7475-E	$\text{Al}_4\text{Cu}_2\text{Fe} / \text{Al}_{22}\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{CrZn}$	Irregular / Circular

V.I.2) Medições de perda de massa e identificação de produtos de corrosão

Após 5 meses de imersão em solução de NaCl 5% pH 6,0, as amostras foram examinadas através de um estereoscópio Leica GZ6, com aumento de 80x, e diferentes produtos de corrosão puderam ser observados na superfície metálica (Figuras 23 - 26).

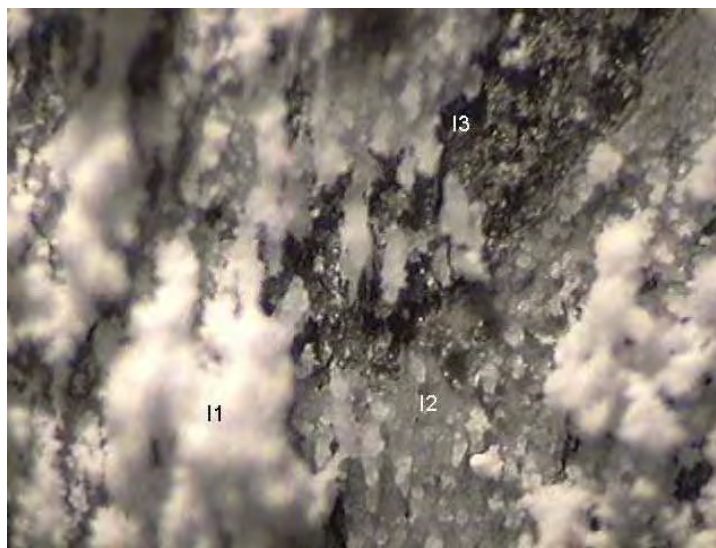


Figura 23 - MO da liga 7010-E mostrando a formação de um filme espesso (I1) e outro fino (I2) e mais aderente. A região mais escura (I3) exhibe a superfície corroída do substrato

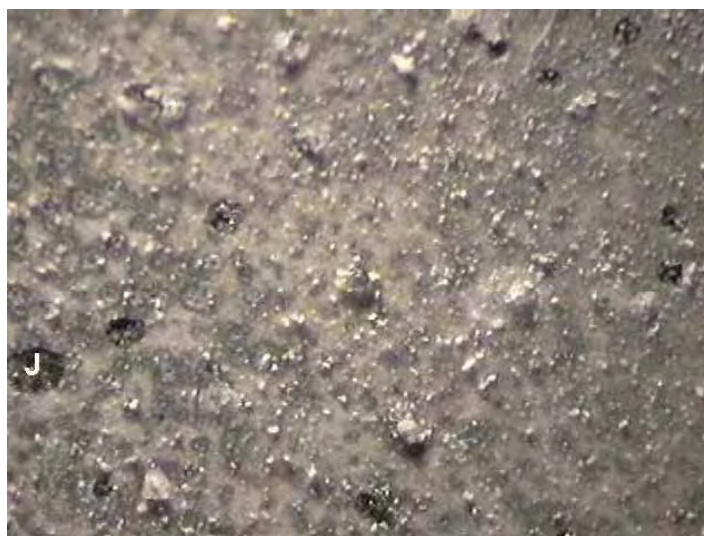


Figura 24 - MO da liga 7010-E mostrando regiões circulares corroídas (J)



Figura 25 - MO da liga 7010-R exhibe a fragilidade de filme (K) formado sobre a superfície da liga

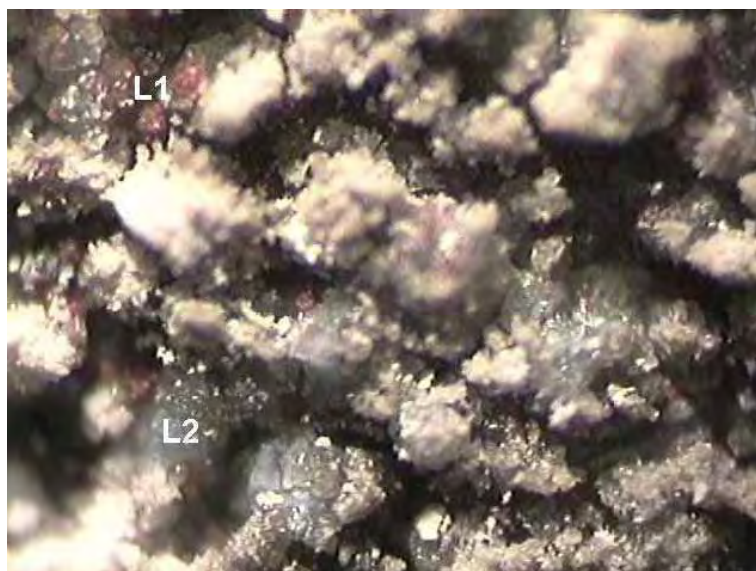


Figura 26 - MO da liga 7010-T7 exibindo diferentes tipos de produtos na superfície, sendo as regiões vermelhas (L1) e azuis (L2) constituídas por compostos provavelmente a base de cobre (por exemplo, Cu_2O , $\text{Cu}(\text{OH})_2$) (BUCHHEIT; BOGER, 2001)

Dentre as ligas 7050-T7 e 7050-R em condições estáticas de imersão em NaCl 5% (pH 6,0), a corrosão foi mais intensa na 7050-R. Os difratogramas de raios X dos produtos de corrosão sobre estas ligas indicaram os picos característicos do $\text{Al}(\text{OH})_3$ (33-0018), Cu_2O (5-0667) e $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (44-1482) e provavelmente $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (24-1444) o qual é isoestrutural com $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (DUTRA, et al., 2000). Encontram-se nos Anexos A, B, C e D as fichas técnicas do banco de dados (JDPDS data base, 1994) referentes a estes produtos.

Os ensaios de imersão foram particularmente úteis para estudar a morfologia superficial e identificar os produtos de corrosão. Devido à natureza do ataque, as medições de perda de massa não permitem prever a dependência da velocidade de corrosão para maiores períodos de imersão e neste caso tem um significado meramente comparativo. A Tabela 8 mostra a perda de massa das ligas após cinco meses de imersão.

Tabela 8 - Perda de massa das ligas após cinco meses de imersão em NaCl 5%

LIGA	Massa inicial M_i (g)	Massa final M_f (g)	Diferença de massa (g)	Perda de massa (%)	Área exposta (cm^2)	Perda de massa por unidade de área (%)
7050-E	3,7711	3,5967	0,1744	4,62	8,25	0,56
7050-R	2,3800	2,2189	0,1611	6,77	7,09	0,95
7050-T7	2,1567	2,0428	0,1139	5,28	6,98	0,76
7010-E	4,1902	4,1126	0,0776	1,85	6,19	0,29
7010-R	4,0356	3,8982	0,1374	3,40	8,90	0,38
7010-T7	3,7466	3,6261	0,1205	3,22	10,50	0,31
7475-E	2,4971	2,4218	0,0753	3,02	10,00	0,30
7475-R	2,3263	2,2595	0,0668	2,87	7,86	0,36
7475-T7	1,5638	1,5367	0,0271	1,73	5,91	0,29

Nas ligas T7 e R observa-se que a perda de massa aumenta na seguinte ordem 7475<7010<7050. Nas ligas envelhecidas a maior perda de massa ocorreu na liga 7050-E.

A literatura científica relata que o recozimento e o envelhecimento aumentam o número de precipitados nas ligas. Conseqüentemente, com o aumento de precipitados aumenta-se o número de sítios ativos que deverão provocar maior perda de massa. Entretanto, as perdas de massa nas ligas 7010-E e 7050-E foram menores, indicando que o

tipo e a distribuição destes precipitados na matriz também desempenham um papel importante na resistência à corrosão das ligas. A Figura 27 mostra a perda de massa percentual das ligas.

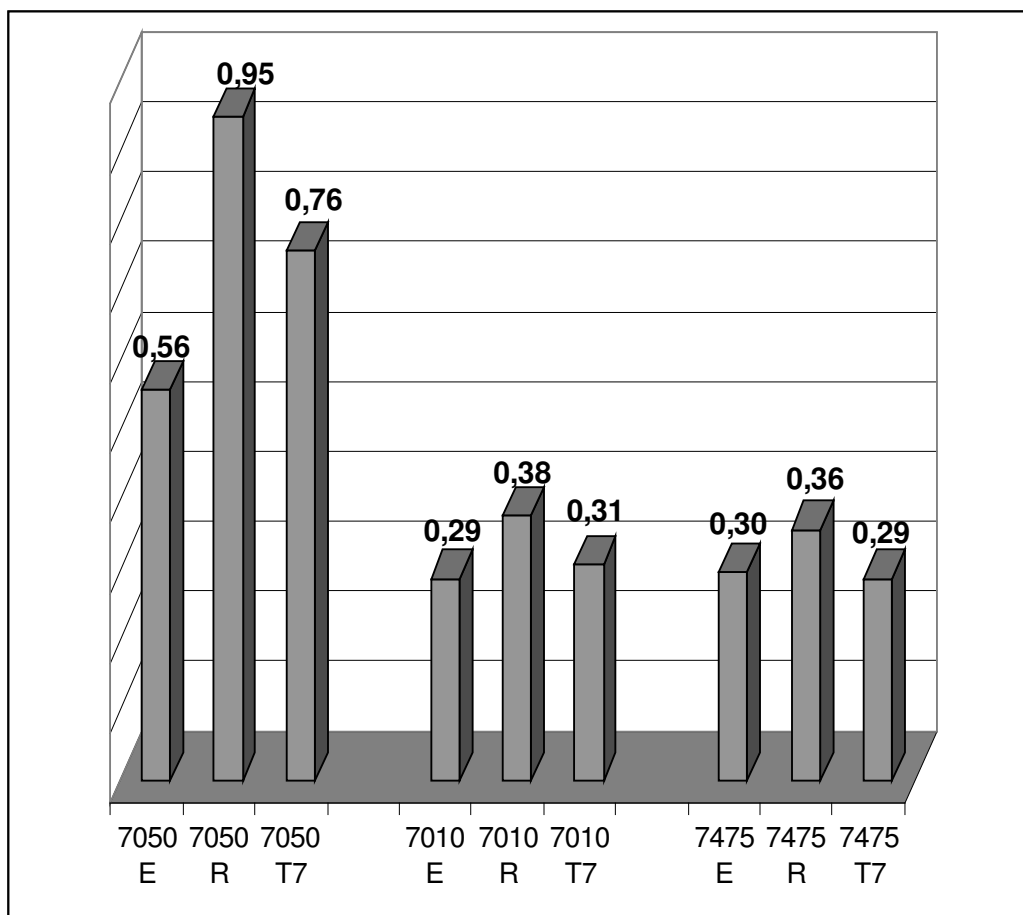


Figura 27 - Histograma da perda de massa percentual das ligas nas condições estudadas

V.I.3) Medições de dureza

Os produtos de corrosão foram removidos e a dureza Rockwell A foi determinada em várias regiões dos corpos-de-prova. Como mostrado na Tabela 9, as ligas nas condições E e T7 apresentam maiores valores de dureza do que as ligas R. O recozimento diminui a resistência mecânica das ligas devido ao aumento do tamanho dos grãos. Também se observa uma redução significativa na dureza em todos os corpos-de-prova estudados após o ensaio de imersão. Neste caso, a diminuição dessa dureza ocorreu devido à interação química entre o metal e o eletrólito. Como resultado deste processo, forma-se uma superfície corroída apresentando porosidade, descontinuidade e, em consequência, uma menor dureza.

Tabela 9 - Dureza Rockwell A

Liga	Dureza (HR _A) (antes da imersão)	Dureza (HR _A) (após imersão)	Redução da dureza (%)
7050-E	52,0 ± 1,7	46,6 ± 5,0	10,4
7050-R	28,0 ± 1,1	22,1 ± 1,7	21
7050-T7	52,3 ± 1,6	45,1 ± 3,7	13,8
7010-E	52,8 ± 1,6	48,3 ± 3,5	8,5
7010-R	23,7 ± 2,4	23,0 ± 1,9	3,0
7010-T7	50,8 ± 2,5	48,4 ± 2,3	4,7
7475-E	52,2 ± 1,0	47,6 ± 2,0	8,8
7475-R	20,7 ± 1,0	14,0 ± 3,6	32,4
7475-T7	51,2 ± 0,8	46,3 ± 2,1	9,6

Para uma mesma liga a redução de dureza pode ser representada pela seguinte relação: E<T7<R, mas a liga 7010 apresenta um comportamento diferente: R<T7<E.

Entre as ligas recozidas a 7475-R mostrou-se mais sensível a uma variação de dureza. As ligas 7050 nas diferentes condições de tratamento apresentam uma maior deterioração superficial. Com relação à mesma liga com diferentes tratamentos térmicos as ligas 7050-R, 7475-R e 7010-E, apresentaram uma maior deterioração superficial, respectivamente.

A perda percentual de dureza após a imersão encontra-se representada na Figura 28.

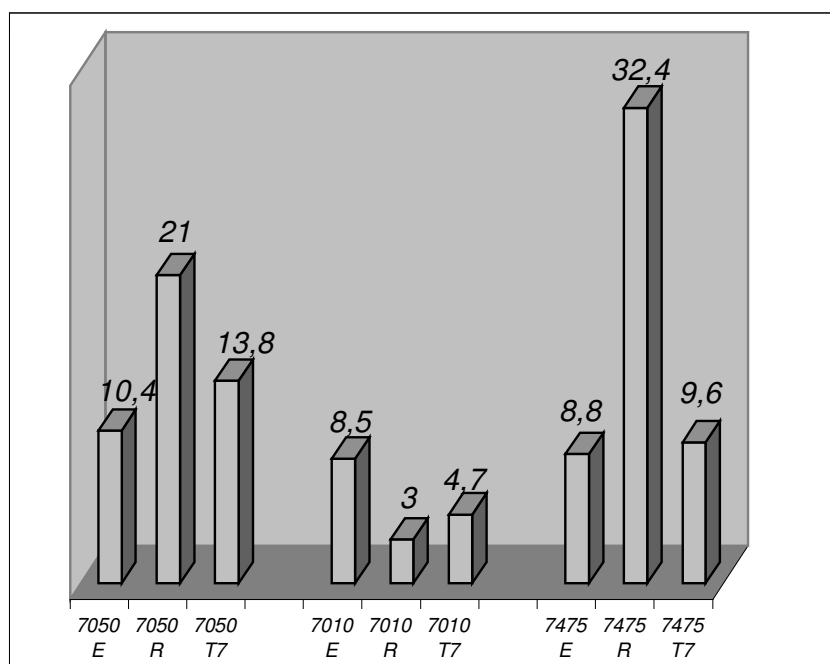


Figura 28 – Histograma da redução percentual da dureza das ligas nas condições estudadas

V.I.4) Medições eletroquímicas

V.I.4.1) Medições de potencial em circuito aberto

As curvas de variações de potencial em circuito aberto com o tempo permitem comparar a estabilidade das ligas de alumínio em solução de NaCl 5% aerada naturalmente. As Figuras 29, 30 e 31, indicam que as ligas se comportam de forma diferente nos primeiros minutos de imersão. As ligas T7 e E apresentam um enobrecimento do potencial que pode ser devido à redução da área ativa por formação de um filme superficial. Nas ligas R, há uma diminuição do potencial que pode estar associada com a dissolução do filme preexistente e/ou dissolução dos constituintes menos nobres das ligas. Posteriormente, para todas ligas, o potencial tende a adquirir um valor estacionário.

O ruído nas medições é frequentemente atribuído à formação de pites, que são provocados pelos íons cloretos sobre os sítios mais ativos da superfície contribuindo para a descontinuidade do filme (SMIALOWSKA, 1999).

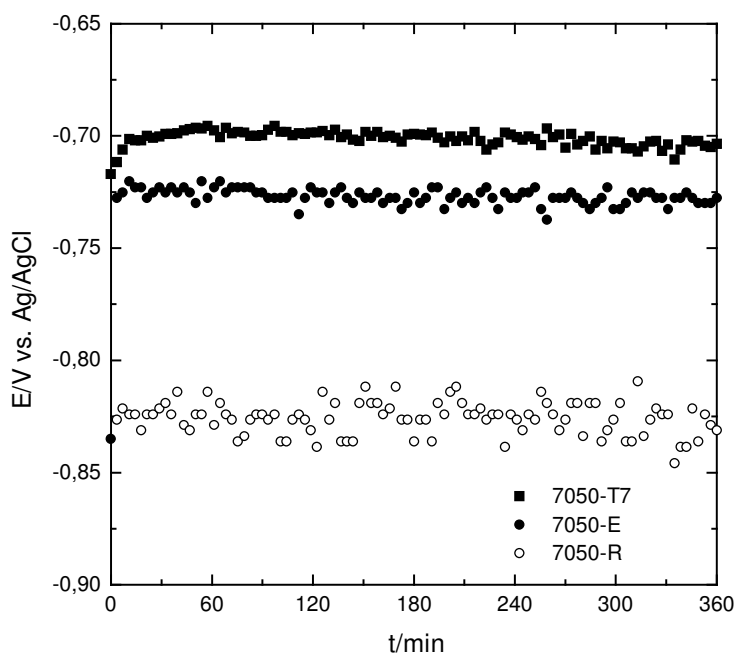


Figura 29 – Curva de potencial em circuito aberto como tempo para liga 7050.

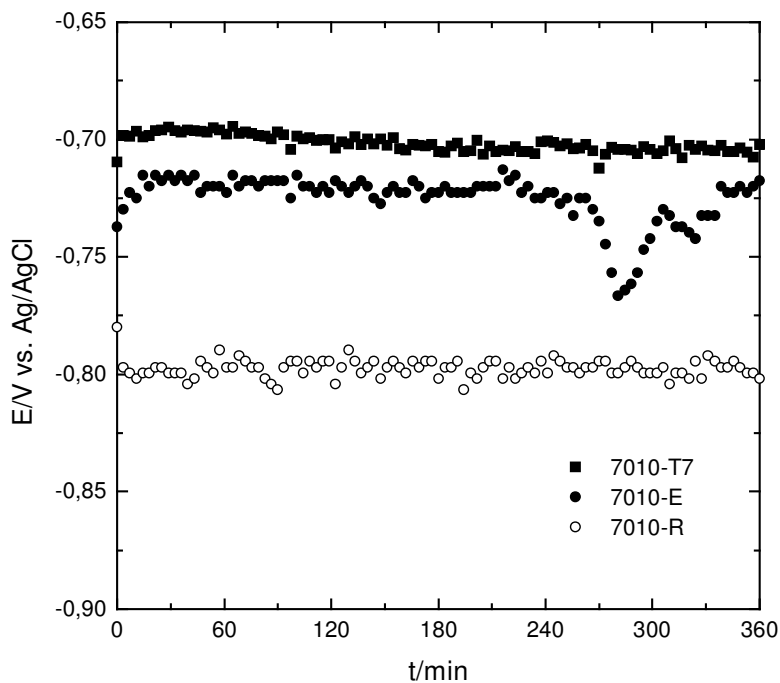


Figura 30 – Curva de potencial em circuito aberto como tempo para a liga 7010

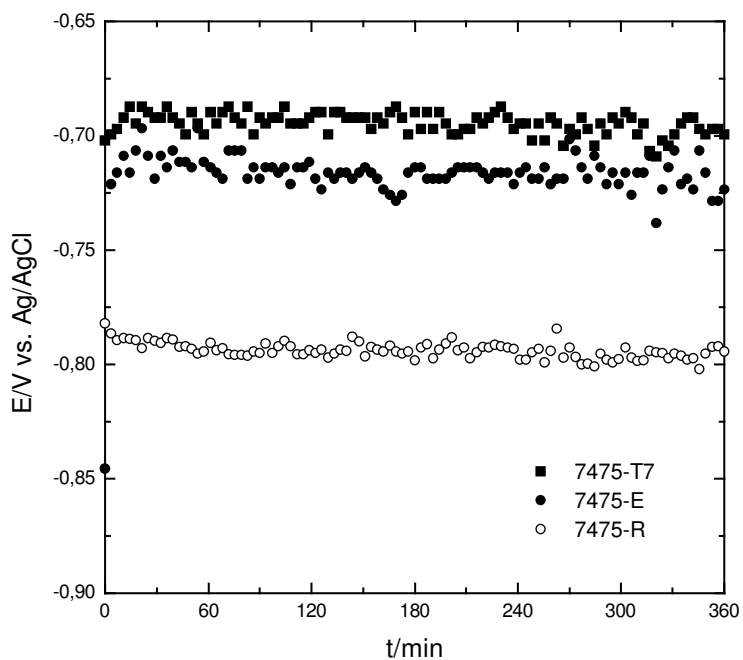


Figura 31 – Curva de potencial em circuito aberto como tempo para a liga 7475

Os valores dos potenciais de aparente estabilização apontam um comportamento ligeiramente mais nobre para as ligas T7 em relação às ligas E. Nas ligas recozidas os

potenciais são mais negativos, indicando uma condição menos nobres para estas ligas. Os valores médios de potenciais obtidos em circuito aberto para as ligas após seis horas de imersão estão sumarizados na Tabela 10.

Tabela 10 – Valores médios dos potenciais em circuito aberto em NaCl 5% aerada

Liga	Como recebidas T7	Envelhecidas E	Recozidas R
7050	-0,70 V	-0,73 V	-0, 82 V
7010	-0,70 V	-0,72 V	-0,80 V
7475	-0,69 V	-0,71 V	-0.79 V

Observações microscópicas das superfícies das ligas logo após 6 horas de imersão em NaCl 5% (pH 6,0) revelaram corrosão por pite em todas as amostras e para todas as condições de tratamento térmico, como mostra a Figura 32.

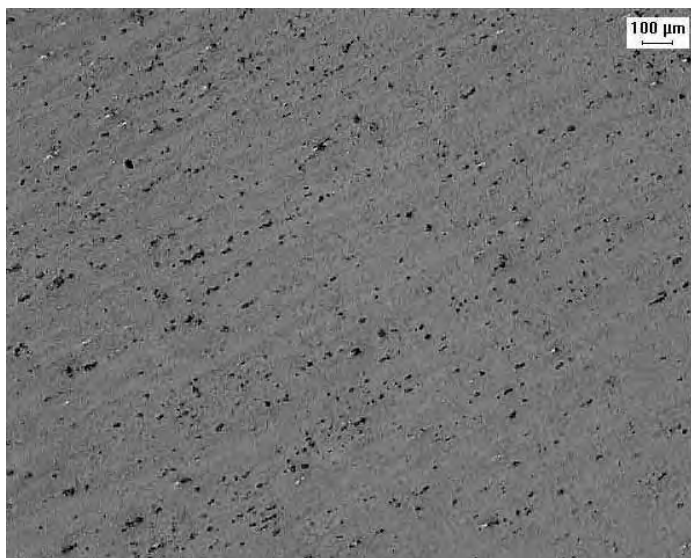


Figura 32 – MO da liga 7010-T7 mostrando os pites formados após 6 h de imersão

V.I.4.2 Curvas de polarização potenciodinâmica em solução aerada naturalmente

As curvas de polarização para as ligas em meio aerado registradas a $v = 0,02 \text{ V min}^{-1}$, Figuras 33, 34 e 35, revelaram um comportamento eletroquímico semelhante àquele apresentado por outras ligas de alumínio em soluções contendo cloretos (GUILLAUMIN, MANKOWSKI, 2000; CARBONINI, 1997). Essas curvas exibem uma região catódica com

corrente limite de redução de oxigênio e acima do potencial de corrosão, uma região anódica com corrente de dissolução provavelmente devido à oxidação dos componentes menos nobres das ligas. Neste meio a velocidade de corrosão está determinada pela difusão de oxigênio através da solução para os sítios catódicos. A redução do oxigênio pode ocorrer através da reação (18) ou (19).



Os tratamentos térmicos, envelhecimento e recozimento pleno, provocam um deslocamento do potencial de corrosão para valores menos nobres, conforme foi observado nas medições de potencial em circuito aberto.

Os potenciais mais negativos indicam uma maior tendência do material à corrosão, no entanto, os valores das densidades de corrente limite são os que determinam as velocidades de corrosão. Neste contexto, comparando as ligas T7 com as E, as ligas envelhecidas parecem corroer-se mais lentamente. Os valores das densidades de corrente no limite anódico de potencial (-0,60 V) também conduzem a mesma conclusão.

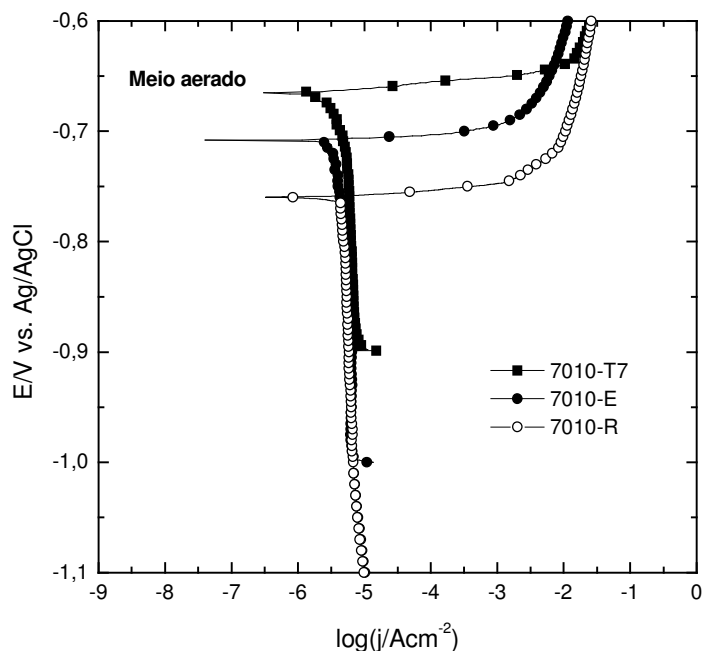


Figura 33 – Curvas de polarização potenciodinâmica da liga 7010 em diferentes condições de tratamento térmico, em solução aerada de NaCl 5%, pH6,0.

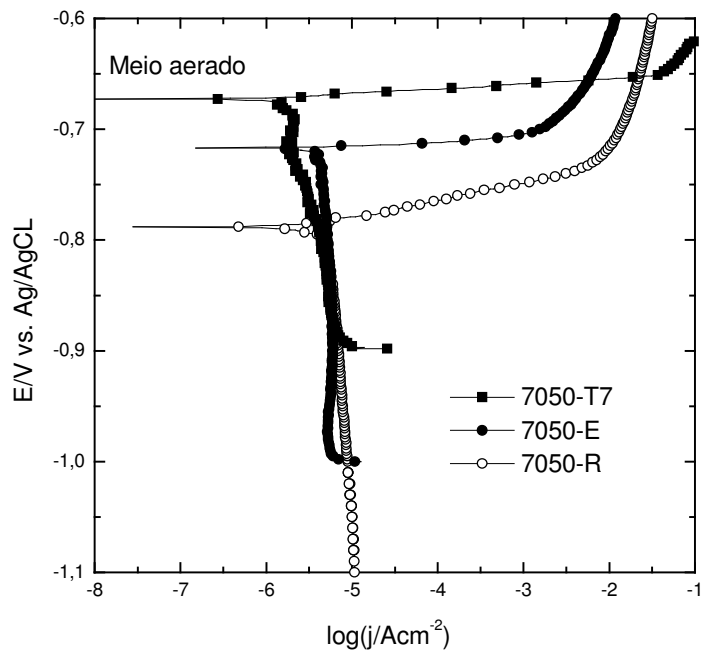


Figura 34 – Curvas de polarização potenciodinâmica da liga 7050 em diferentes condições de tratamento térmico, em solução aerada de NaCl 5%, pH6,0.

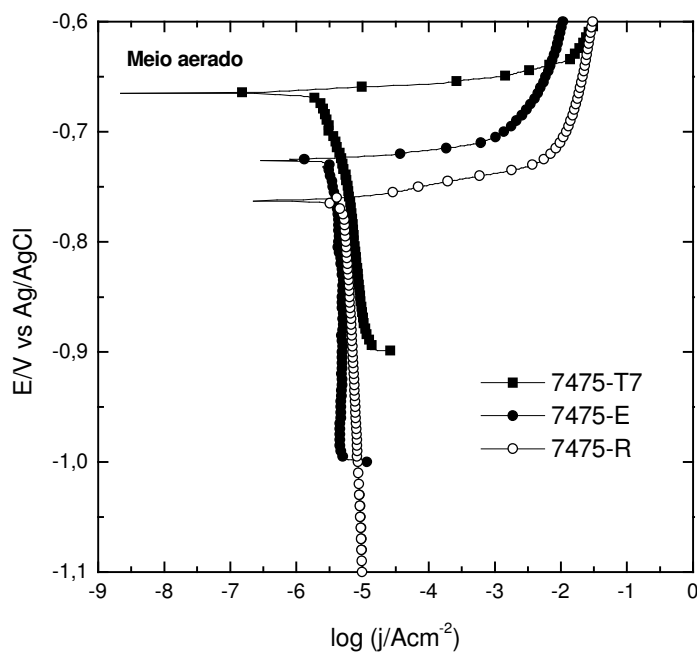


Figura 35 – Curvas de polarização potenciodinâmica da liga 7475 em diferentes condições de tratamento térmico, em solução aerada de NaCl 5%, pH6,0.

V.I.4.3 Curvas de polarização potenciodinâmica em solução desaerada

O comportamento das ligas em meio desaerado pode ser observado nas curvas apresentadas nas figuras 36, 37 e 38. Neste caso, as curvas apresentam regiões catódicas onde ocorre a redução de hidrogênio e revelam uma marcada tendência à passivação.

Os potenciais de pite para as ligas E e T7 são aproximadamente 80 mV maiores que os potenciais obtidos para as ligas recozidas. Os menores valores de densidade de corrente na região passiva foram registrados nas ligas envelhecidas, indicando um maior grau de proteção do filme formado nessa condição. As menores resistências à corrosão localizada foram apresentadas pelas ligas recozidas.

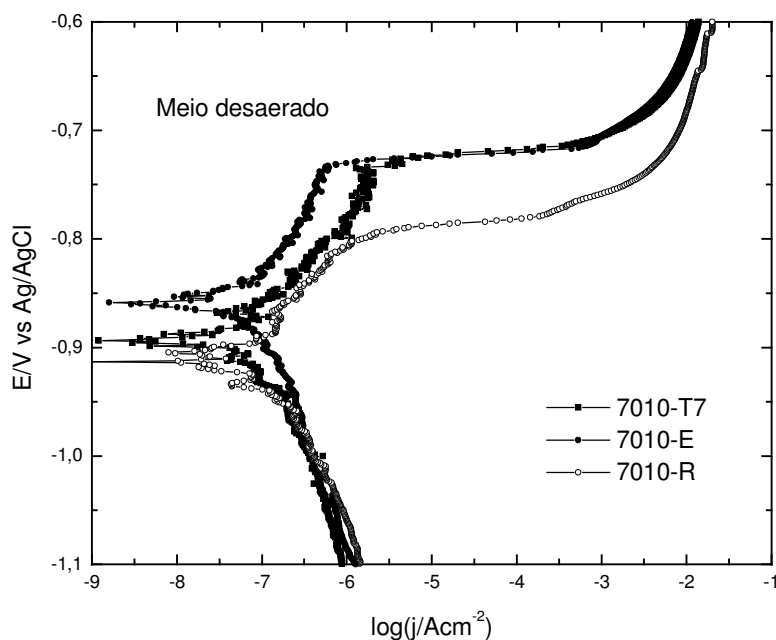


Figura 36 – Curvas de polarização potenciodinâmica para a liga 7010 em diferentes condições de tratamento térmico, em solução desaerada de NaCl 5%, pH 6,0.

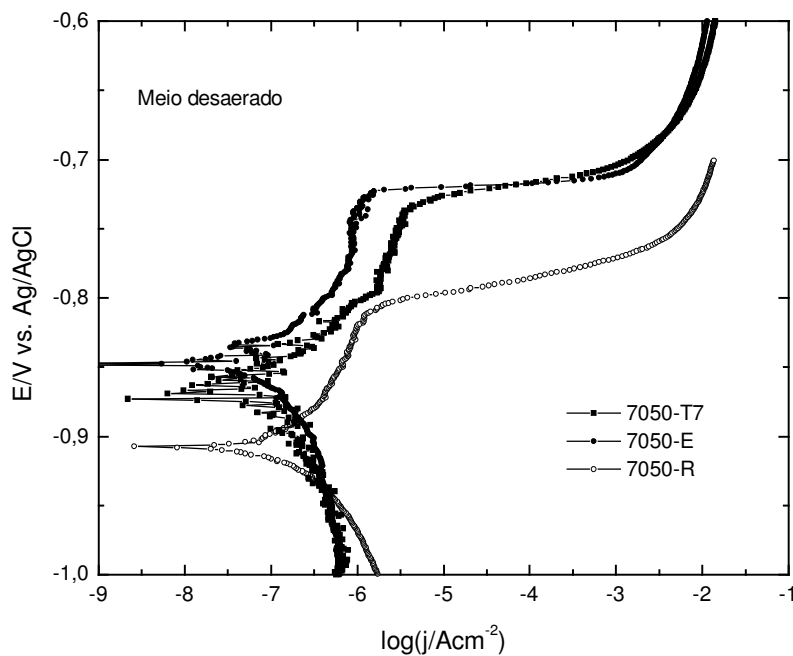


Figura 37 – Curvas de polarização potenciodinâmica para a liga 7050 em diferentes condições de tratamento térmico, em solução desaerada de NaCl 5%, pH 6,0.

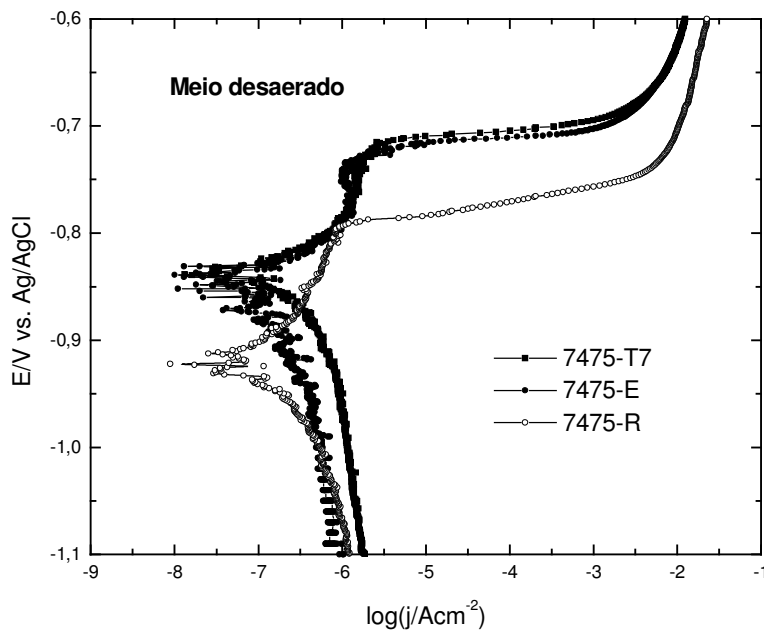


Figura 38 – Curvas de polarização potenciodinâmica para a liga 7475 em diferentes condições de tratamento térmico, em solução desaerada de NaCl 5%, pH 6,0.

A Figura 39 exibe as curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para as ligas 7475-T7 em meios desaerado e aerado de NaCl 5%. Verifica-se que no meio desaerado acima do potencial de corrosão ocorre a formação de uma camada passiva, onde a densidade de corrente de $1 \mu\text{Acm}^{-2}$ permanece aproximadamente constante. Ao atingir o potencial de (-0,72 V) ocorre a ruptura da camada passiva e em seguida nota-se um aumento abrupto da densidade de corrente anódica.

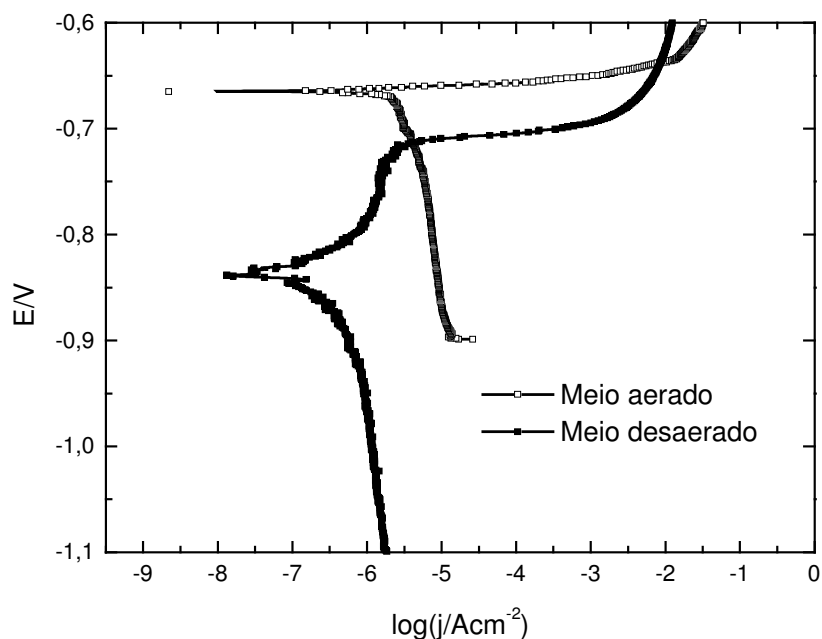
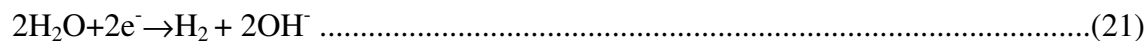


Figura 39 – Curvas de polarização potenciodinâmica para as ligas 7475-T7 em diferentes meios de NaCl 5%, pH 6,0.

O valor do potencial de pite em meio desaerado (-0,72 V) é inferior ao potencial de corrosão (-0,66 V) em meio aerado, ocorrendo em todas as ligas independentemente do tipo de tratamento. Este fato indica que a corrosão em meio aerado também inicia através de um mecanismo de pite, como foi confirmado pela análise metalográfica da superfície corroída mostrada na Figura 32, tornando-se a seguir generalizada. Observa-se ainda, que no meio desaerado a densidade de corrente de corrosão é cerca de $0,5 \mu\text{A cm}^{-2}$ e no meio aerado é

aproximadamente $4 \mu\text{A cm}^{-2}$. Portanto, a velocidade de corrosão neste último meio será também maior.

Em meio desaerado a reação catódica pode ser representada pela equação (20) ou (21).



Para fins comparativos, na Tabela 11 são mostrados os parâmetros de corrosão médios obtidos para as diferentes ligas em soluções aeradas e desaeradas. Nota-se que os parâmetros são mais sensíveis ao tratamento térmico que à composição da liga. Em meio aerado os valores de potenciais de corrosão (E_{cor}) mais negativos apontam um comportamento menos nobre para as ligas recozidas. Em meio desaerado a maior amplitude da região passiva determinada pela diferença ($E_{\text{pite}} - E_{\text{cor}}$) aponta uma menor tendência à corrosão localizada e neste contexto a maior amplitude foi obtida para as ligas 7475.

Tabela 11 – Valores médios dos parâmetros de corrosão para as ligas nos meios estudados

Liga	Meio aerado		Meio desaerado	
	j_{limite} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	$-E_{\text{corr}}$ V	j_{passiva} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	$E_{\text{pite}} - E_{\text{corr}}$ V
7475-E	4,0	0,717	0,6	0,147
7010-E	4,0	0,717	0,6	0,142
7050-E	4,1	0,717	0,7	0,130
7475-T7	4,2	0,661	0,6	0,152
7010-T7	4,1	0,709	0,7	0,139
7050-T7	4,5	0,678	0,8	0,132
7475-R	6,0	0,753	0,8	0,112
7010-R	6,0	0,761	0,8	0,112
7050-R	6,3	0,783	1,0	0,107

V.I.4.4) Voltametria cíclica

A voltametria cíclica é amplamente utilizada como critério de diagnóstico qualitativo dos processos que acontecem na interface eletrodo/solução, podendo identificar processos de oxidação, redução, adsorção / dessorção, determinar o número de etapas envolvidas e se o processo envolvido é reversível ou irreversível (TICIANELLI; GONZALEZ, 1988).

Neste trabalho, esta técnica foi aplicada para caracterizar o comportamento eletroquímico dos eletrodos, a diferentes intervalos de potenciais e velocidades de varredura. Durante a varredura em sentido crescente de potencial, o voltamograma da Figura 40a exibe uma região catódica onde ocorrem as reações de redução d'água e/ou oxigênio segundo o meio, e uma região anódica que começa com o crescimento de um filme e continua com sua estabilização. Após esta aparente passivação observa-se a transpassivação, Figura 40b, a qual geralmente está associada com a ruptura do filme.

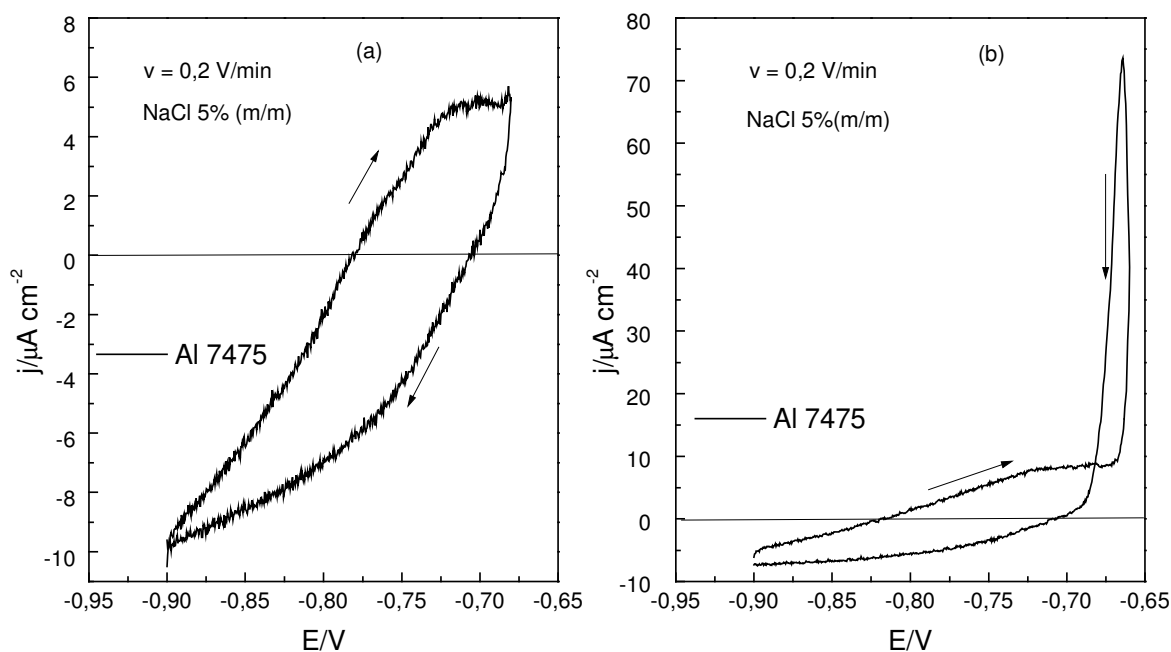


Figura 40 - Voltamogramas cíclicos exibindo as regiões (a) passiva e (b) passiva e transpassiva com histerese em meio aerado de NaCl, pH 6,0.

Como no meio aerado não há evidência da presença de um filme contínuo, então no potencial limite entre a região passiva e transpassiva deve iniciar a oxidação dos componentes menos nobres do substrato. Em soluções desaeradas, se o filme que cobre a superfície apresentar baixa condutividade como o formado sobre o alumínio, então o potencial pode ser associado à ruptura da camada passiva.

Durante a varredura em sentido oposto, ocorre uma diminuição da densidade de corrente anódica até alcançar um potencial em que a repassivação parece acontecer. Os voltamogramas obtidos para todas ligas estudadas apresentaram comportamentos similares ao do alumínio comercialmente puro (Al c.p), conforme mostrado na Figura 41.

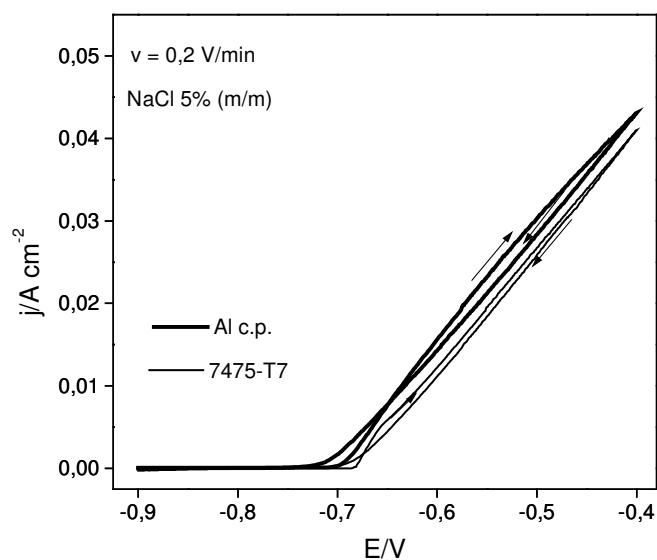


Figura 41 - Comportamento eletroquímico da liga 7475-T7 e do Al c.p. em solução de NaCl 5%, pH 6,0.

Nos voltamogramas obtidos a diferentes velocidades de varredura, Figura 42, observa-se um aumento da densidade de corrente bem como uma variação na histerese com a velocidade durante a varredura, ocorrendo em todas as ligas em estudo.

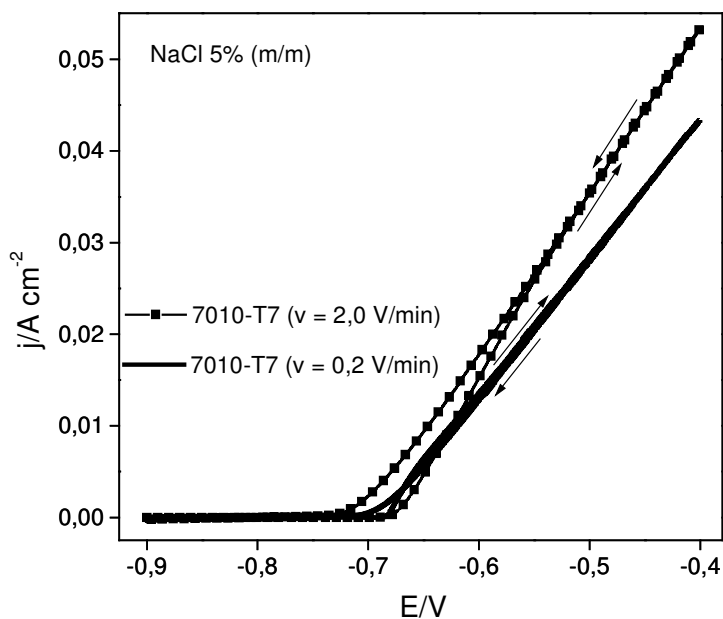


Figura 42 - Voltamogramas cíclicos mostrando o efeito da velocidade, em NaCl 5%, pH 6,0.

Os voltamogramas cíclicos obtidos para as ligas 7050-T7 (Figura 43) mostram que o desaeramento desloca o potencial de ruptura de -0,68 V para -0,65 V.

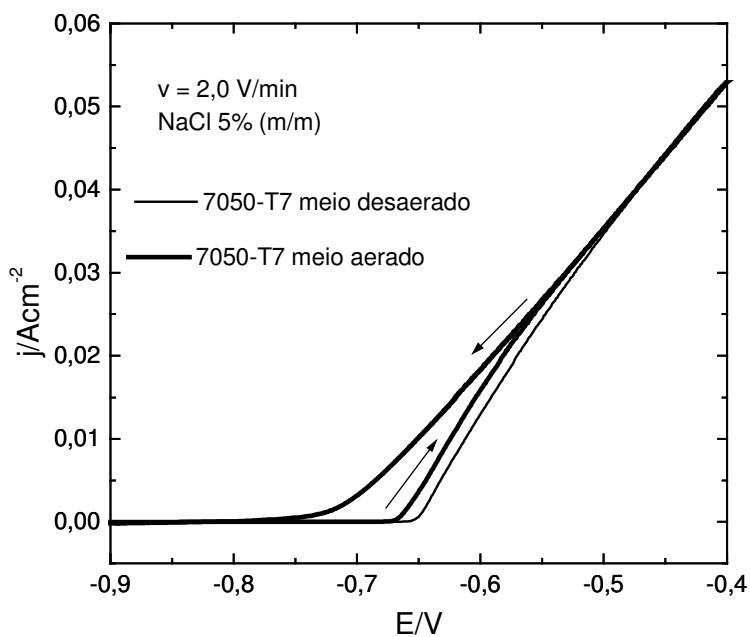


Figura 43 – Voltamogramas cíclicos mostrando o efeito do desaeramento em NaCl pH 6,0

Nos dois últimos casos, Figuras 44 e 45, fica evidente que em ligas recozidas o potencial de ruptura ocorre em potenciais mais negativos em relação às outras ligas. Com o aumento do potencial a densidade de corrente aumenta por oxidação dos constituintes das ligas nas áreas expostas do substrato e evolução gasosa. Deste modo, a densidade de corrente na região transpassiva será a combinação ao menos de duas componentes. Logo após a inversão da varredura, no potencial de $-0,4$ V, em sentido decrescente a densidade de corrente diminui, sendo maior do que aquela registrada durante o outro sentido para valores próximos ao potencial de ruptura onde a superfície está parcialmente coberta. Para valores de potenciais menores que os potenciais de ruptura a densidade de corrente permanece aproximadamente constante e a repassivação acontece. Os graus de histerese nas regiões transpassivas podem ser associados à dificuldade de reconstrução do filme.

Entre as ligas recozidas, a 7050-R apresenta uma maior dificuldade para reconstrução do filme indicando, portanto, uma maior sensibilidade ao meio contendo cloreto. Além disso, as menores regiões de repassivação são observadas nestas ligas, iniciando-se no potencial de aproximadamente $-0,85$ V para a liga 7050-R e em $-0,80$ V para a liga 7010-R.

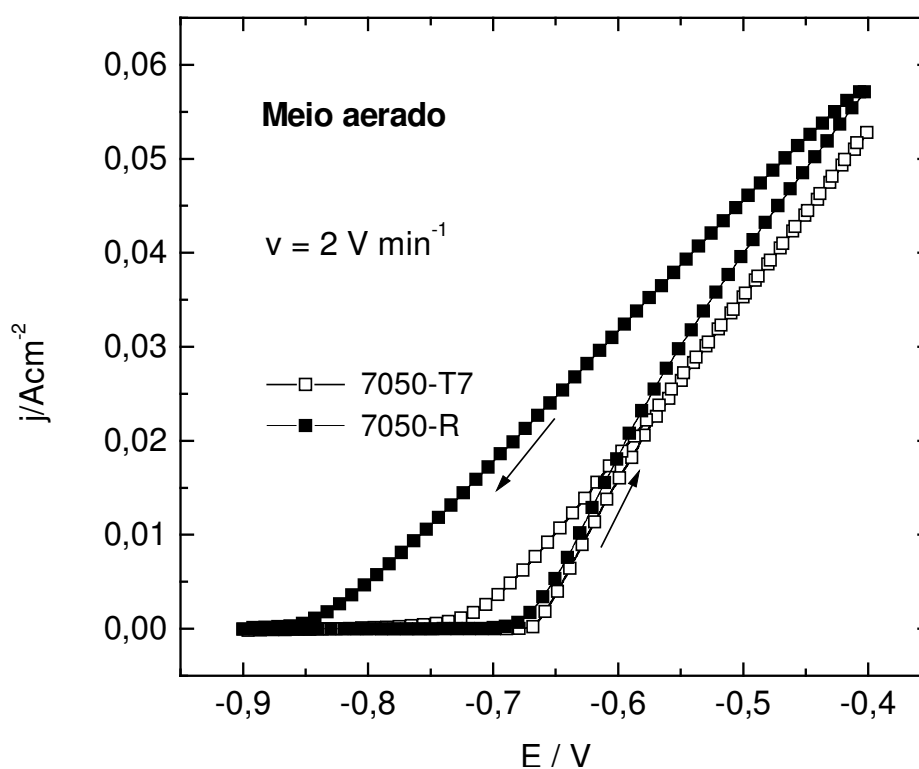


Figura 44-Voltamogramas cíclicos mostrando o efeito do recozimento, em NaCl 5%, pH 6,0.

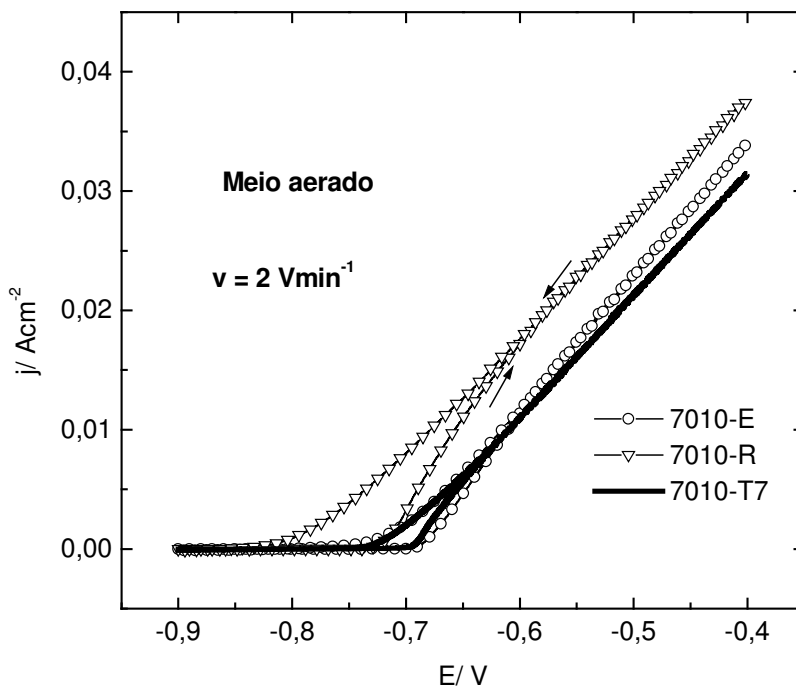


Figura 45 - Voltamogramas cíclicos mostrando o comportamento da liga 7010 em diferentes condições de tratamentos térmicos, em NaCl 5%, pH 6,0.

V.I.4.5) Medições de impedâncias eletroquímicas

A Figura 46 evidencia a problemática do estudo da corrosão localizada. A falta de repetição e a dispersão nas medições de impedância, principalmente nas baixas frequências, podem ser atribuídas à natureza evolutiva deste tipo de corrosão, seja em número e/ou tamanho dos pites.

Foram realizadas pelo menos sete medições para cada tipo de liga. Os resultados mais representativos foram obtidos após realizar um estudo estatístico das medições experimentais comparando-as entre mesma liga com diferentes tratamentos térmicos e entre diferentes ligas com o mesmo tratamento térmico.

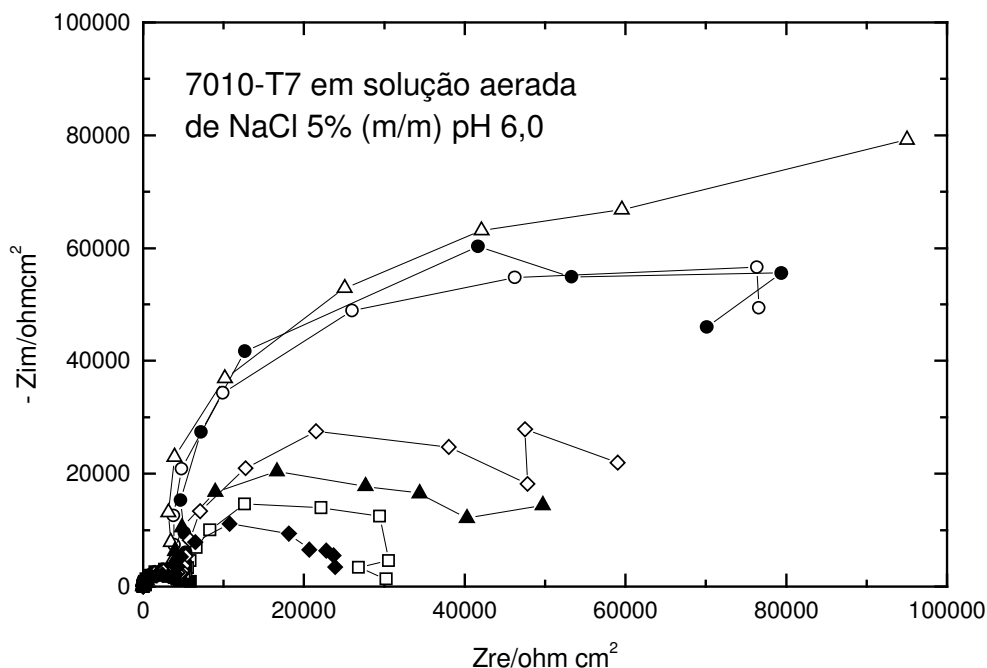


Figura 46 – Diagrama de Nyquist obtido para várias amostras da liga 7010-T7 em meio aerado de NaCl, pH 6,0. Cada curva corresponde a uma medida experimental.

Em meio aerado naturalmente, as ligas nas condições de tratamento térmico estudadas exibiram na representação de Nyquist dois semicírculos distorcidos na faixa de frequência 100 KHz a 4,02 mHz (Figura 47). A impedância no semicírculo nas altas frequências está associada com as características físico-químicas de um filme superficial (MANSFELD et al., 1990). A impedância em outro semicírculo foi relacionada com um mecanismo de difusão finita de oxigênio (BONNEL et al., 1983), que como se mencionou, este processo controla a velocidade de corrosão.

Considerando que para cada sistema de eletrodo as condições hidrodinâmicas do eletrólito são iguais, a magnitude deste semicírculo deve estar vinculada com a impedância devido ao transporte de oxigênio através do filme. Como esta impedância tende a aumentar com a área coberta pelo filme, supõe-se que isso ocorre nas ligas envelhecidas. Nesse caso os valores de R_p (Z_{re} para $\omega \rightarrow 0$) foram 30000 e 70000 ohm cm^2 para a liga 7010-T7 e 7010-E, respectivamente.

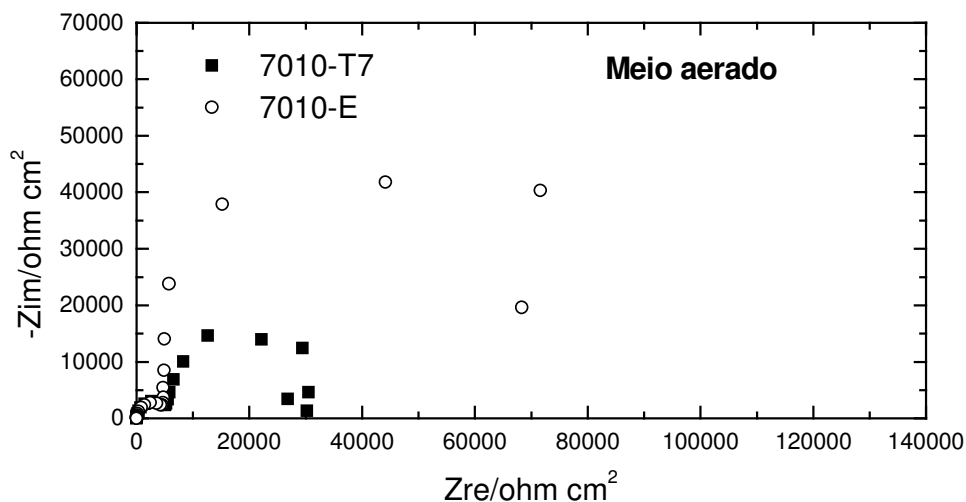


Figura 47 - Diagrama de Nyquist das ligas 7010-T7 e 7010-E em meio aerado de NaCl 5%, pH 6,0.

Um outro tipo de representação destes dados é através do diagrama de Bode, que organiza os dados como módulo da impedância $|Z|$ e a mudança de fase θ , ambos como ordenadas em função da frequência ω . A principal vantagem em relação ao gráfico de Nyquist é que no diagrama de Bode o uso do logaritmo da frequência permite uma ampla visualização dos efeitos resistivos e capacitivos.

Como mostrado na Figura 48, o diagrama de Bode em fase exibe duas constantes de tempo uma nas altas frequências, associada ao comportamento capacitivo do filme e outra nas baixas frequências, originada pelo processo de corrosão que acontece na área descoberta da superfície.

No diagrama de módulo de Bode, Figura 49, o módulo permite determinar a resistência do eletrólito ($\lim_{\omega \rightarrow \infty} |Z(\omega)|$), que no caso é aproximadamente 9 ohm cm², bem como as diferentes contribuições da resistência de polarização ($\lim_{\omega \rightarrow 0} |Z(\omega)|$). Nota-se que a baixas frequências a liga envelhecida apresenta maior módulo de impedância ($R_p = 70000$ ohm cm²) do que a liga 7010-T7 ($R_p = 30000$ ohm cm²). Neste caso a liga 7010-E apresenta maior resistência à corrosão em meio salino, fato que se pode deduzir também das curvas de polarização potenciodinâmica.

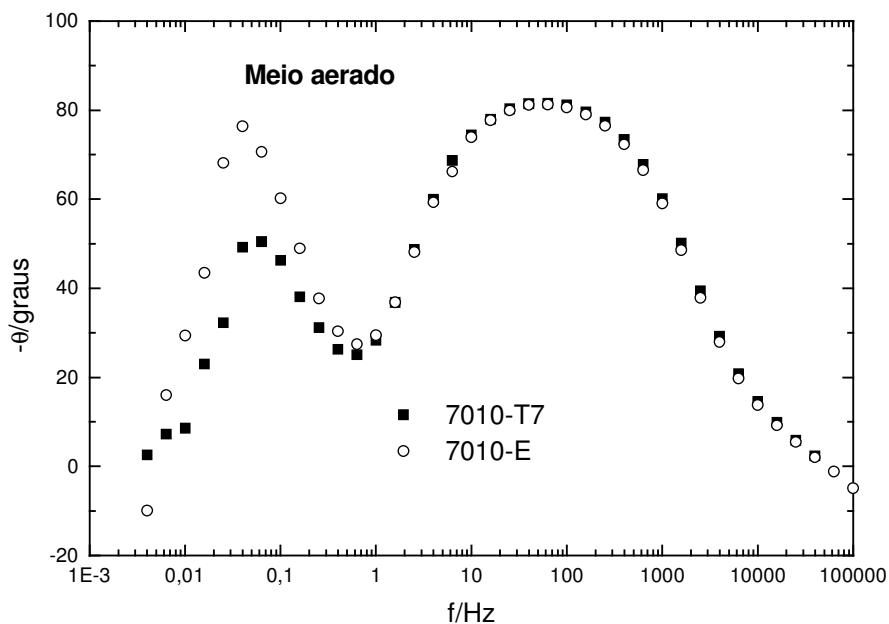


Figura 48 – Diagramas de Bode em fase para as ligas 7010-T7 e 7010-E, em meio aerado de NaCl 5%, pH 6,0.

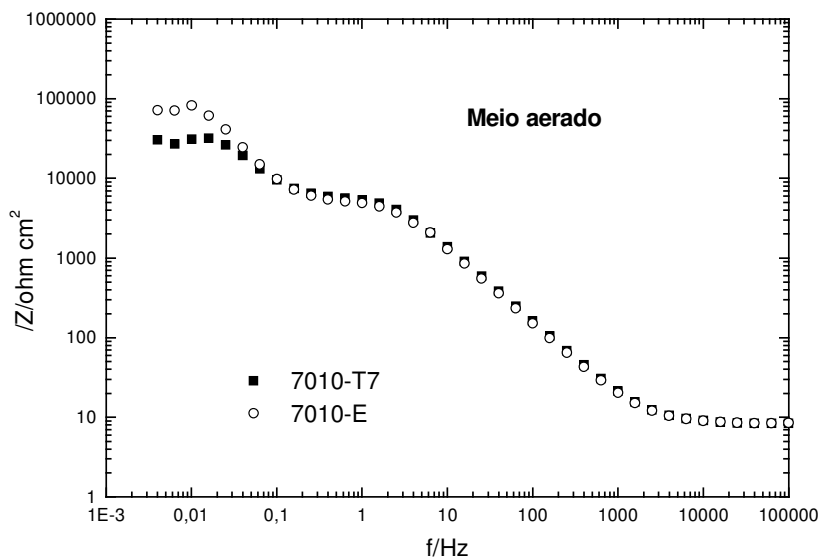


Figura 49 – Diagramas de Bode em módulo para as ligas 7010-T7 e 7010-E, em meio aerado de NaCl 5%, pH 6,0.

O desaeramento provoca uma mudança no mecanismo da corrosão e na resposta de impedância como mostra a Figura 50. Neste meio se nota somente um semicírculo

levemente distorcido, onde os valores de impedância são maiores que no meio aerado. Verifica-se que a resistência de polarização (R_p) aumenta e conseqüentemente a corrente de corrosão diminui, como se observa nas curvas de polarização potenciodinâmica.

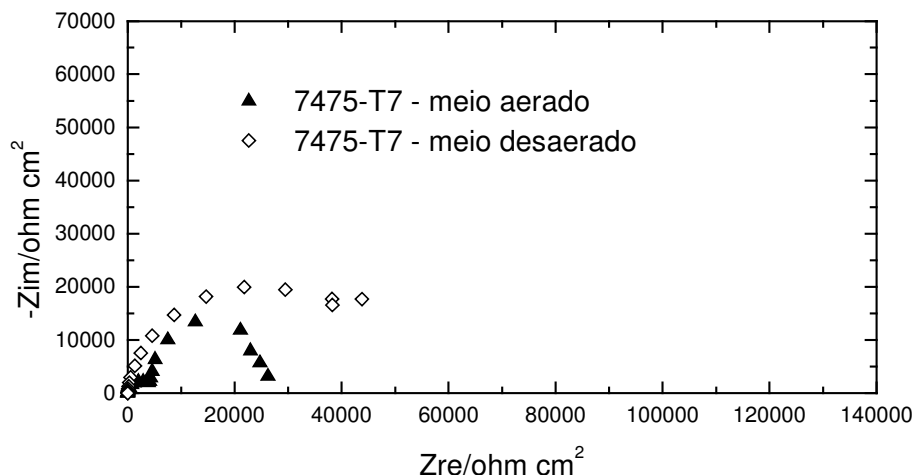


Figura 50 - Diagramas de Nyquist de ligas 7475-T7 em diferentes meios de NaCl, pH 6,0.

O diagrama de Bode permite visualizar melhor as diferenças nas respostas de impedância entre ambos meios, Figuras 51 e 52. Quando o meio é desaerado, a fase apresenta uma maior distribuição nas altas frequências e a ausência da segunda constante de tempo nas baixas frequências (< 1Hz).

No diagrama de módulo, fica evidente que a resistência de polarização neste meio é maior ($R_p = 60000 \text{ ohm cm}^2$) que no meio aerado ($R_p = 30000 \text{ ohm cm}^2$) e conseqüentemente a corrente de corrosão diminui, como já verificado nas curvas de polarização potenciodinâmica. Além disso, as capacitâncias deduzidas a partir da relação $|Z| = \frac{1}{C}$ na $f = 0,158 \text{ Hz}$ e por extrapolação da reta de inclinação -1 são bem maiores no meio aerado. Sendo obtidos os valores de 1×10^{-5} ($11 \mu\text{F cm}^{-2}$) e 2×10^{-5} ($20 \mu\text{F cm}^{-2}$), para os meios desaerado e aerado, respectivamente. O valor da capacitância é inversamente proporcional à espessura do filme e aumenta com a área exposta da liga e a rugosidade que ela apresenta.

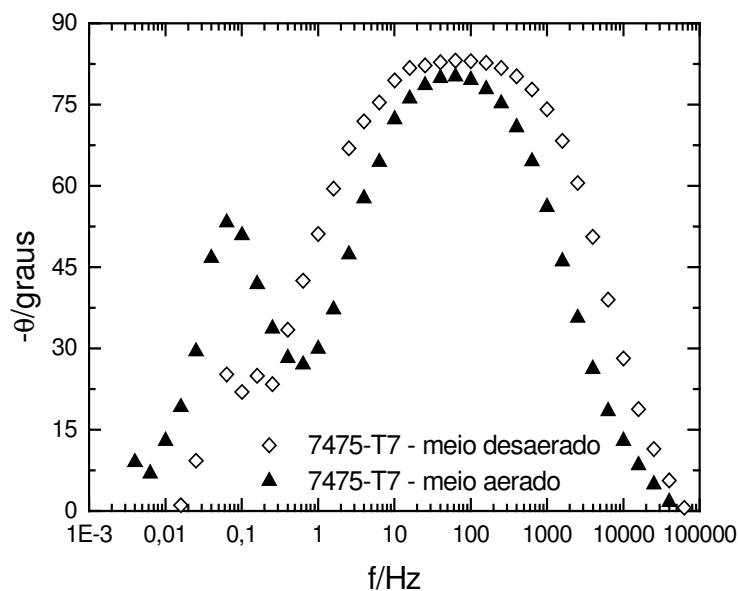


Figura 51 - Diagramas de Bode em fase de ligas 7475-T7 em diferentes meios de NaCl, pH 6,0.

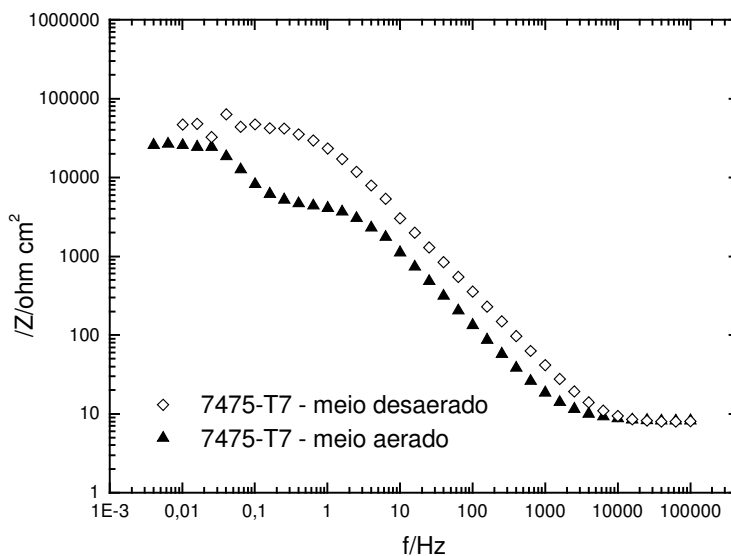


Figura 52 - Diagramas de Bode em módulo de ligas 7475-T7 em diferentes meios de NaCl, pH 6,0.

Nota-se nos diagramas de Nyquist, Figuras 53 e 54, a presença de um semicírculo capacitivo que pode ser associado com a existência de um filme comparativamente mais protetor que aquele formado no meio aerado. Este filme pode ser simples ou duplo, contínuo ou com pequena descontinuidade devido aos poros (JUTTNER, 1990; MANSFELD; HONG, 1988). Todas estas características ainda continuam sendo estudadas.

No meio desaerado para mesma liga em diferentes condições de tratamento observa-se que a resistência de polarização aumenta na seguinte ordem: $R < T7 < E$ (Figura 53).

Para uma mesma condição de tratamento térmico em diferentes ligas a resistência de polarização cresce nesta ordem: $7050 < 7010 < 7475$ (Figura 54).

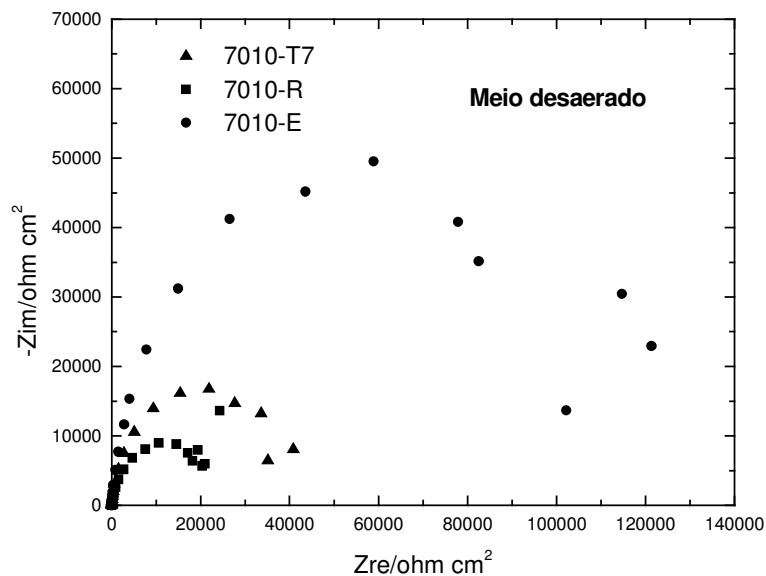


Figura 53. Diagramas de Nyquist para mesma em diferentes condições de tratamento térmico, em meio desaerado de NaCl 5%, pH 6,0.

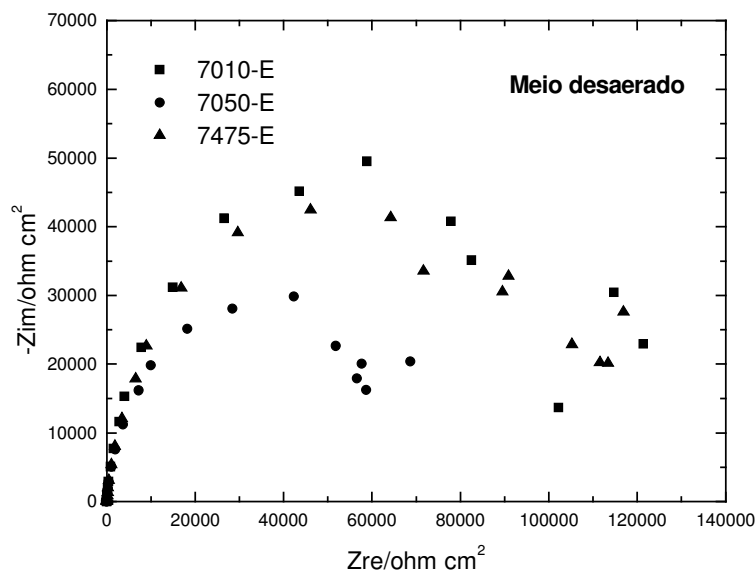


Figura 54. Diagramas de Nyquist de diferentes ligas na mesma condição de tratamento térmico, em meio desaerado de NaCl 5%, pH 6,0.

Nos diagramas de Bode, Figuras 55 e 56, observa-se que na liga recozida 7010-R ocorre uma diminuição na fase e na resistência de polarização a qual pode ser associada, principalmente, com a existência de um filme menos protetor (BURLEIG; SMITH, 1991) em relação às outras ligas. Além disso, como as composições das ligas estudadas são semelhantes, as constantes dielétricas dos filmes podem ser consideradas similares, portanto, a diminuição observada pode ser devida à diminuição de espessura do filme protetor.

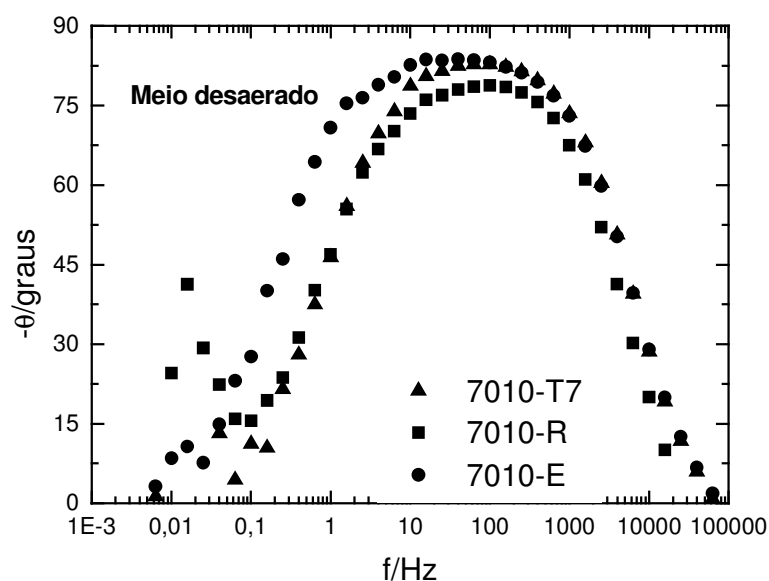


Figura 55 – Diagramas de Bode em fase da liga 7010 em diferentes condições de tratamento térmico, em meio desaerado de NaCl 5%, pH 6,0.

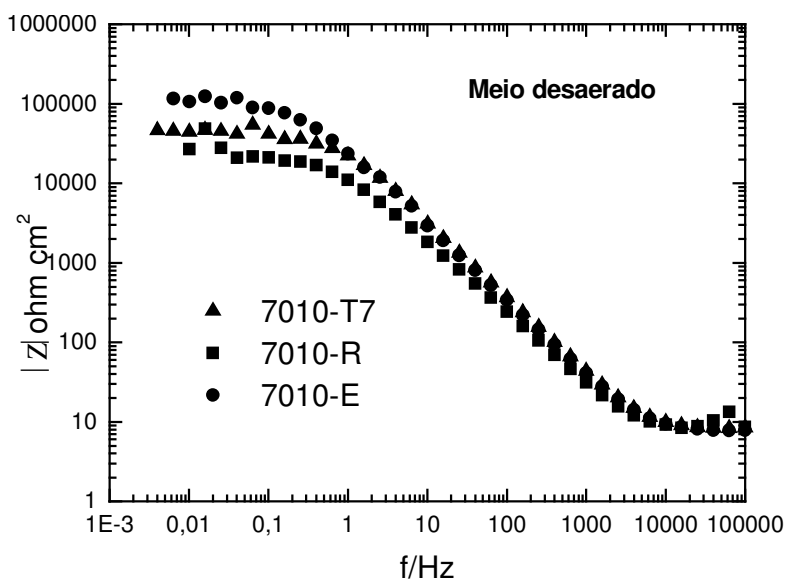


Figura 56 – Diagramas de Bode em módulo da liga 7010 em diferentes condições de tratamento térmico, em meio desaerado de NaCl 5%, pH 6,0.

Na Figura 57, os valores de resistência de polarização para as ligas 7010-R, 7010-T7 e 7010-E foram 20000, 40000 e 100000 ohm cm², respectivamente.

A resistência de polarização, principalmente, determinada pela resistência desse filme muda mais significativamente para uma mesma liga em diferentes condições de tratamento térmico do que para diferentes ligas numa mesma condição de tratamento térmico.

No meio desaerado, as ligas envelhecidas resultaram ser bem mais resistentes à corrosão, em particular 7010-E e 7475-E, como mostra o diagrama de Bode da Figura 56. Os valores de resistência de polarização foram 70000 ohm cm² para a liga 7050-E, aproximadamente 100000 ohm cm² para as ligas 7010-E e 7475-E.

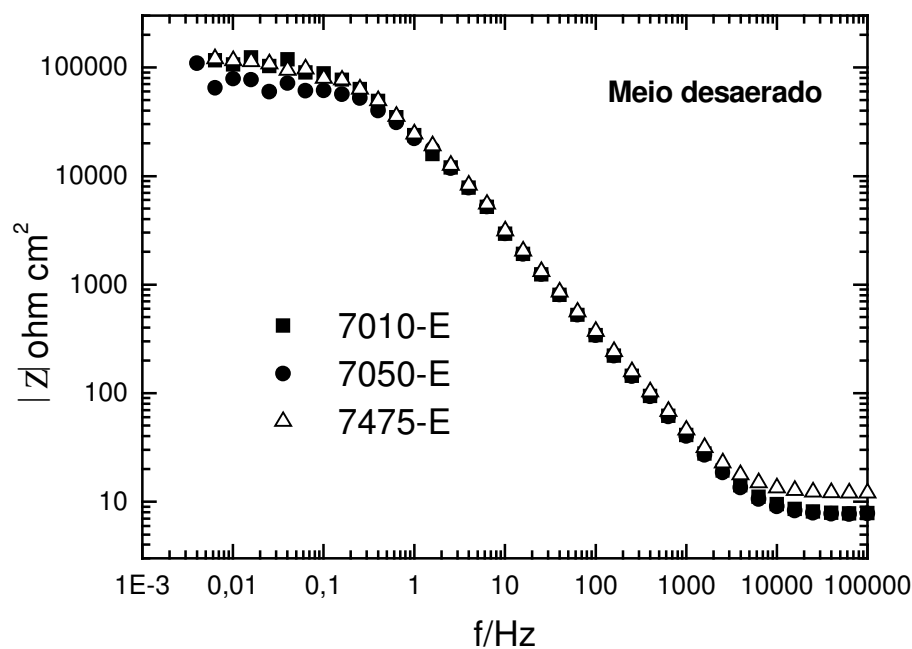


Figura 57 - Diagramas de Bode em módulo de diferentes ligas na mesma condição de tratamento térmico, em meio desaerado de NaCl 5%, pH 6,0.

V.2) Ligas 7010, 7050 e 2024

V.2.1) Medições eletroquímicas à temperatura ambiente sob diferentes valores de pH

V.2.1.1) Medições de potencial em circuito aberto

Obteve-se a variação do potencial em circuito aberto durante 6 h de imersão em NaCl 5% (m/m) para as três ligas sob três diferentes valores de pH. Mediante esses gráficos pode-se comparar o comportamento das ligas a cada pH. A Figura 58, mostrada a seguir, refere-se às ligas em solução ácida aerada naturalmente.

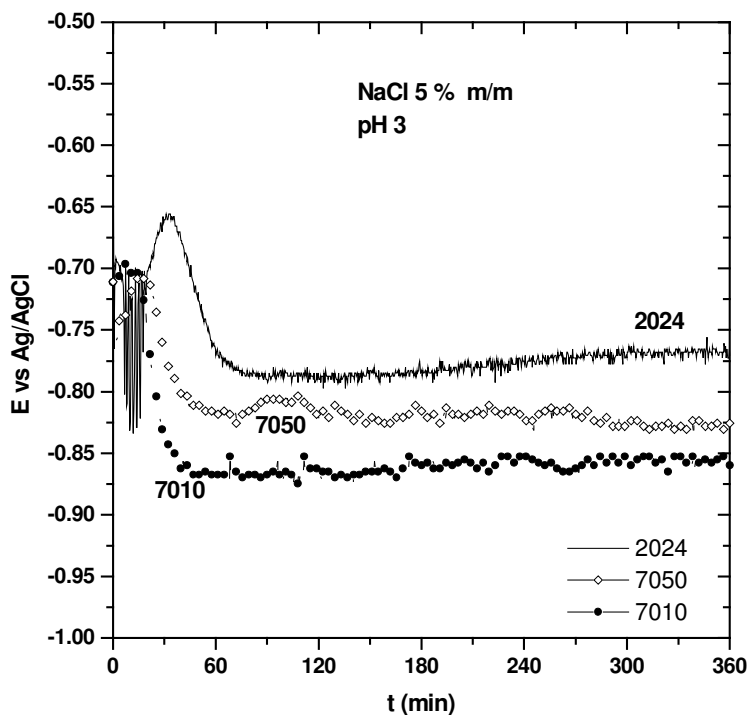


Figura 58 – Curvas de potencial em circuito aberto para as ligas em solução de pH 3,0

Verifica-se em meio ácido, que há um aumento inicial e uma posterior diminuição do potencial para todas as ligas. O aumento inicial e posterior diminuição do potencial podem estar associados com dois processos: a tendência à formação do filme e à sua dissolução, sendo esta última mais importante, aparentemente, após um certo tempo de indução. Assim, o potencial não consegue estabilizar-se e diminui lentamente com o tempo de imersão. As oscilações nas medições são comumente associadas a pites que acompanham a formação do filme provocando certa descontinuidade no mesmo (CABOT, et al., 1995). Em meio levemente ácido ou alcalino, Figuras 59 e 60, as curvas apresentam inicialmente um

aumento de potencial que pode ser devido à diminuição da área ativa do eletrodo por crescimento de um filme superficial.

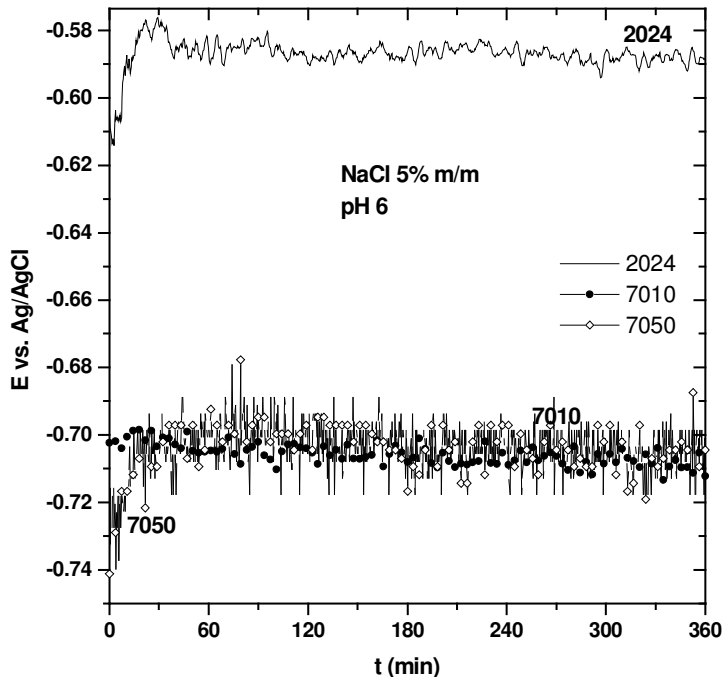


Figura 59 - Curvas de potencial em circuito aberto para as ligas em solução de pH 6,0.

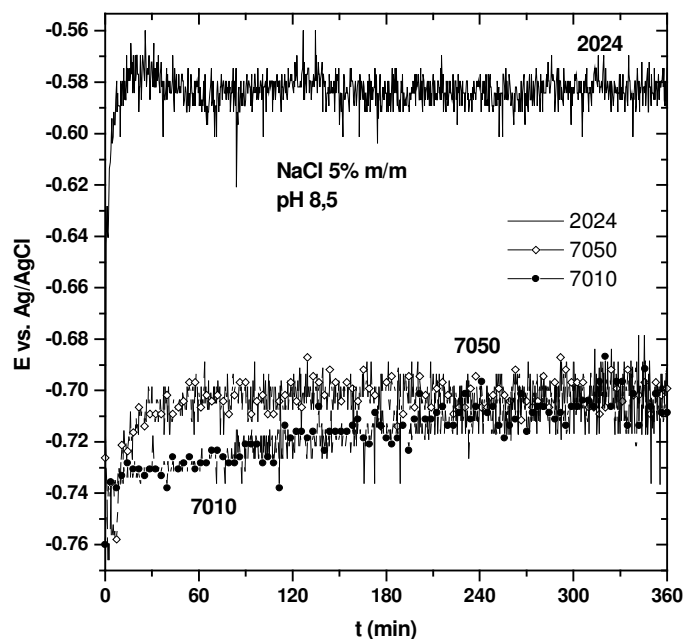


Figura 60 - Curvas de potencial em circuito aberto para as ligas em solução de pH 8,5.

Uma característica comum dessas três figuras é o comportamento sempre mais nobre da liga 2024 em relação às ligas da série 7XXX, fato esse já conhecido na literatura (VARGEL, C. 1979; BERRADA, et al., 1992).

Para uma melhor visualização são apresentadas separadamente, para cada liga as três curvas de medições de potencial de dissolução para os três diferentes meios (Figuras 61 a 63).

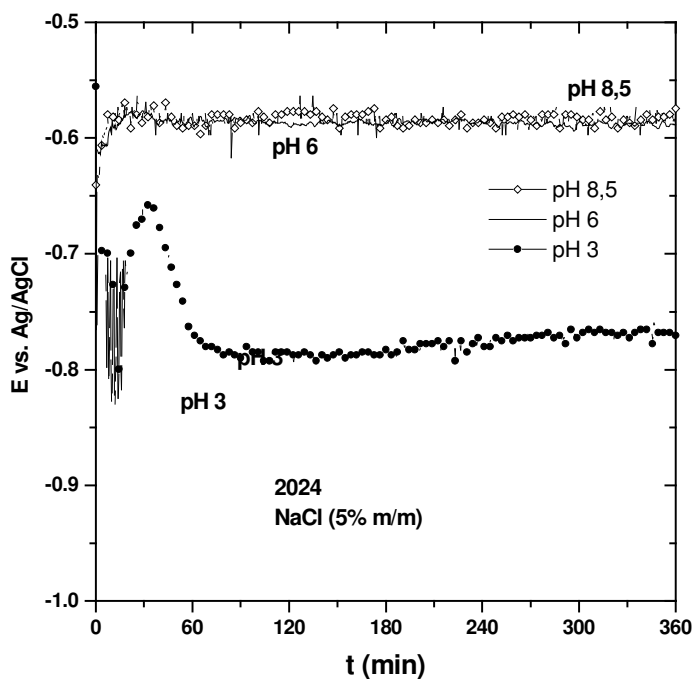


Figura 61 – Curvas de potencial em circuito aberto para a liga Al(2024-T3) em solução aerada de NaCl 5%, sob diferentes pH.

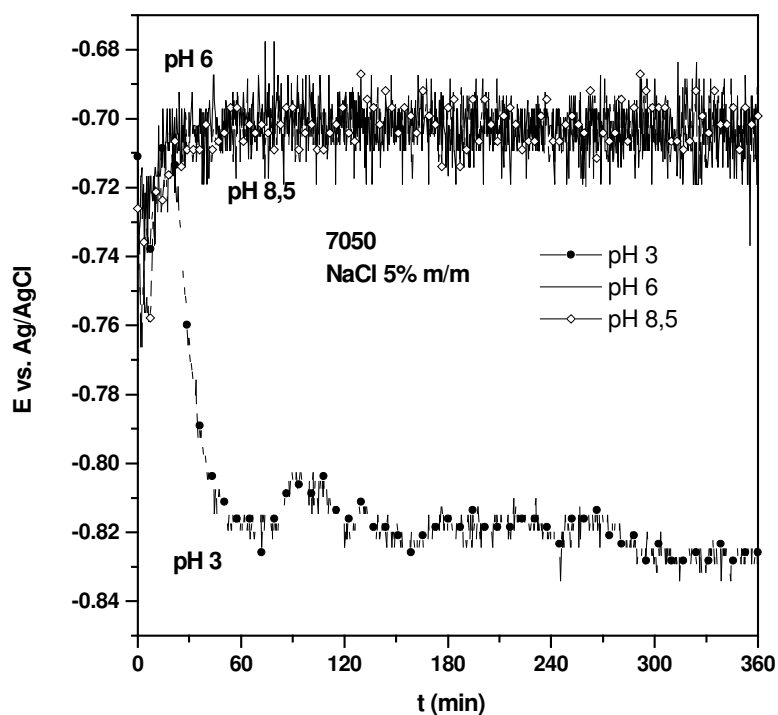


Figura 62 – Curvas de potencial em circuito aberto para a liga Al(7050-T7) em solução aerada de NaCl 5%, sob diferentes pH.

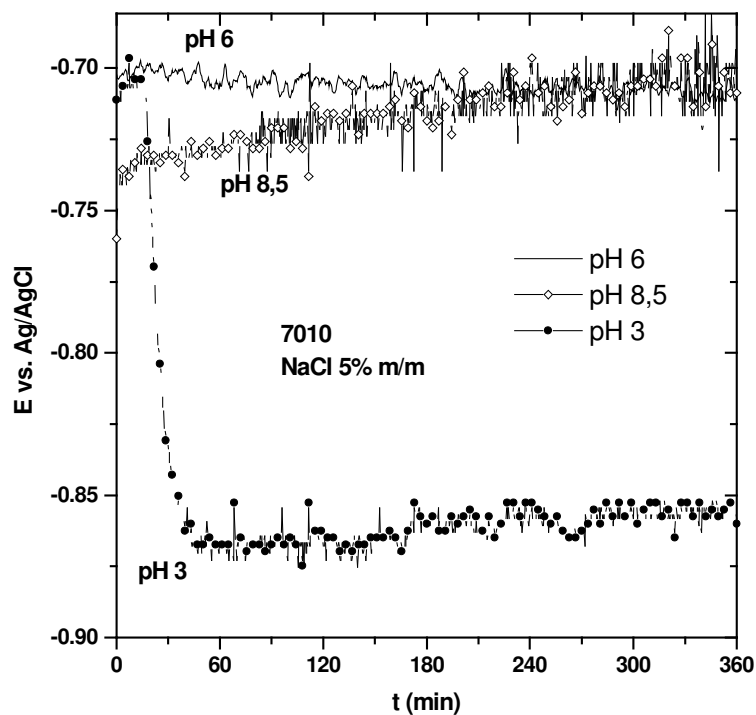


Figura 63 - Curvas de potencial em circuito aberto para a liga Al(7010-T7) em solução aerada de NaCl, sob diferentes pH.

Pode-se observar para as ligas que o aumento do pH leva a uma diminuição de valores de potencial em circuito aberto, ou seja, do meio ácido ao alcalino, o potencial passa a ser mais nobre independentemente do tipo de liga, conforme a Tabela 12.

Tabela 12 - Valores médios do potencial (V) em circuito aberto (Ag/AgCl, $KCl_{sat.}$) obtidos em meio aerado, para as ligas de alumínio de acordo com o pH do meio

pH	2024-T3	7010-T7	7050-T7
3,0	-0,75	-0,85	-0,82
6,0	-0,59	-0,72	-0,73
8,5	-0,58	-0,69	-0,70

Pode-se inferir com base em nossas medições que a variação do potencial em circuito aberto é função da composição química dessas ligas e do pH da solução, sendo a liga Al(2024-T3) aparentemente a mais afetada quanto menor é o pH.

V.2.1.2) Curvas de polarização potenciodinâmica em soluções aeradas e desaeradas

Nesta seção serão apresentadas as curvas de polarização obtidas para as ligas em soluções de NaCl 5%, aeradas (vide Figuras 64, 66 e 68) e desaeradas (vide Figuras 65, 67 e 69), sob diferentes valores de pH.

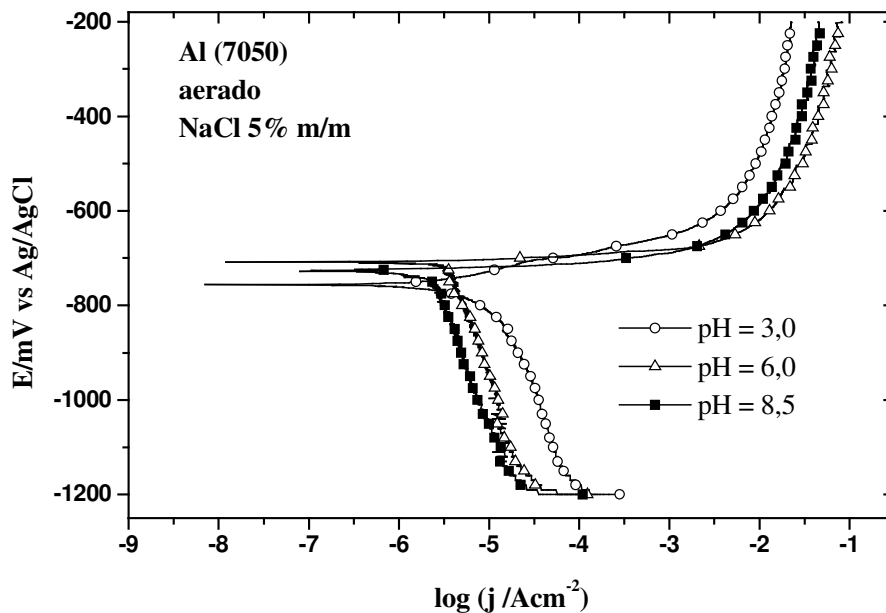


Figura 64 - Curvas de polarização para a liga Al(7050-T7) em solução aerada de NaCl 5%, sob diferentes pH.

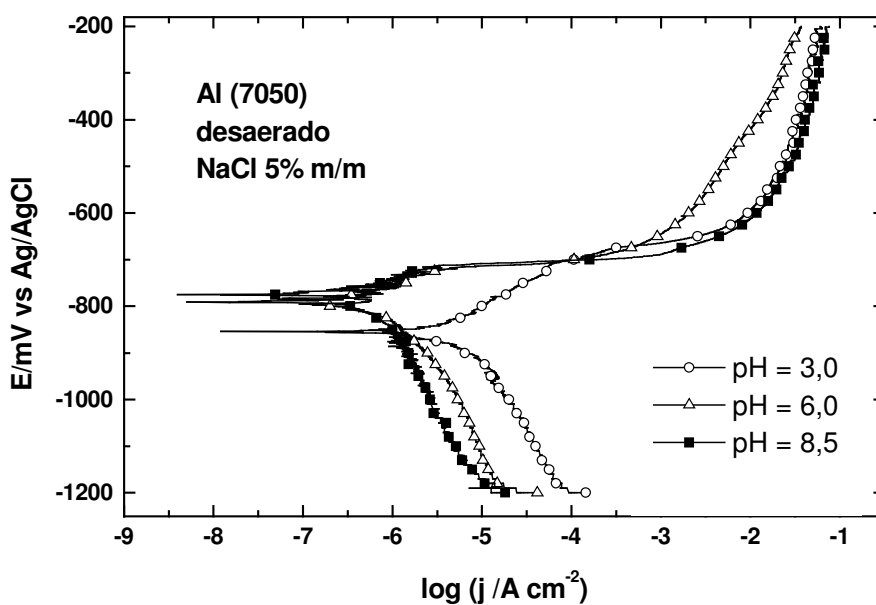


Figura 65 - Curvas de polarização para a liga Al(7050-T7) em solução desaerada de NaCl 5%, sob diferentes pH.

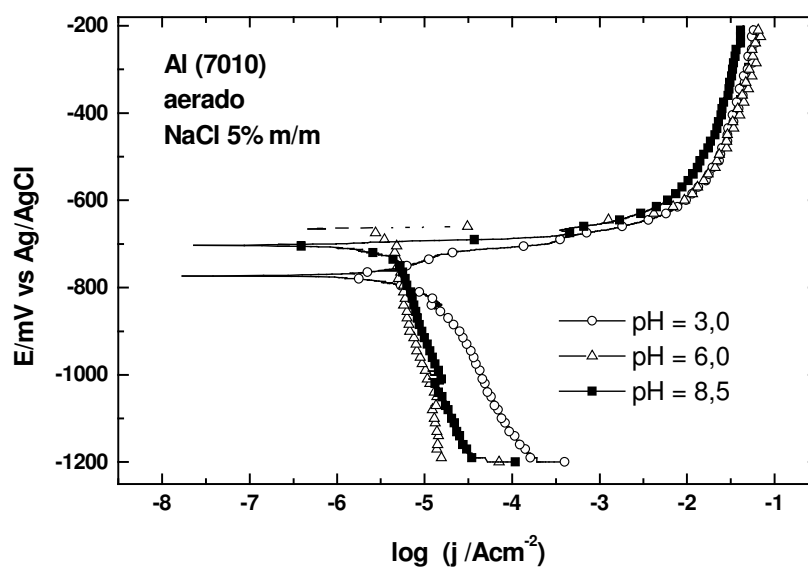


Figura 66 - Curvas de polarização para a liga Al(7010-T7) em solução aerada de NaCl 5%, sob diferentes pH.

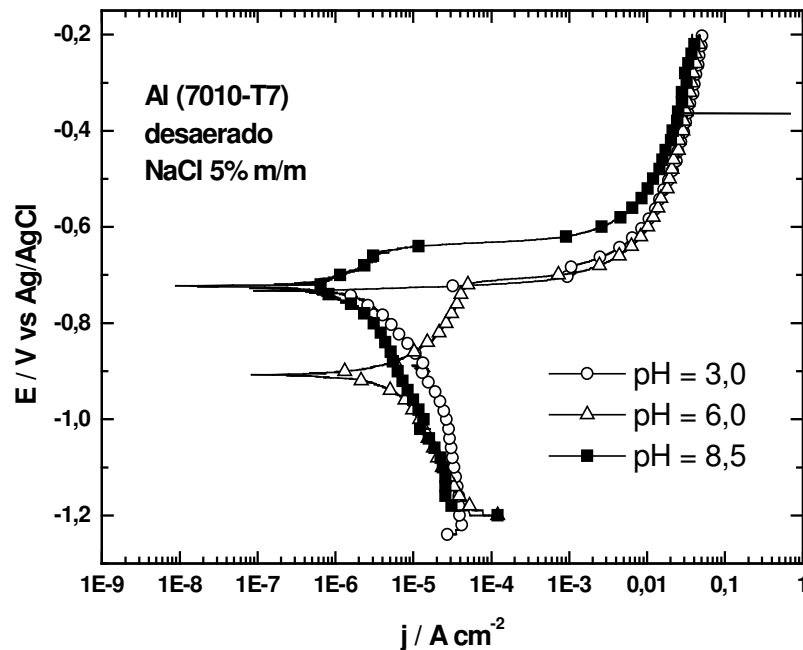


Figura 67 - Curvas de polarização para a liga Al(7010-T7) em solução desaerada de NaCl 5%, sob diferentes pH.

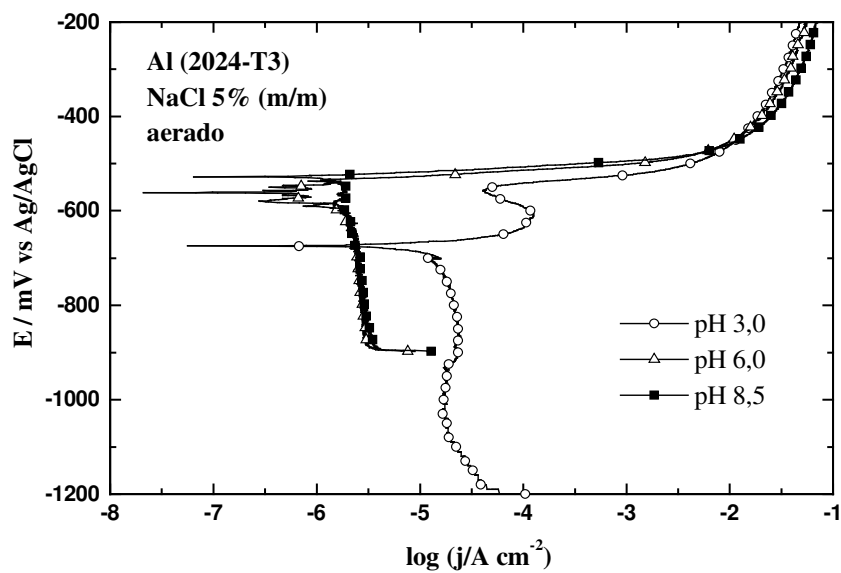


Figura 68 - Curvas de polarização para a liga Al(2024-T3) em solução aerada de NaCl 5%, sob diferentes pH.

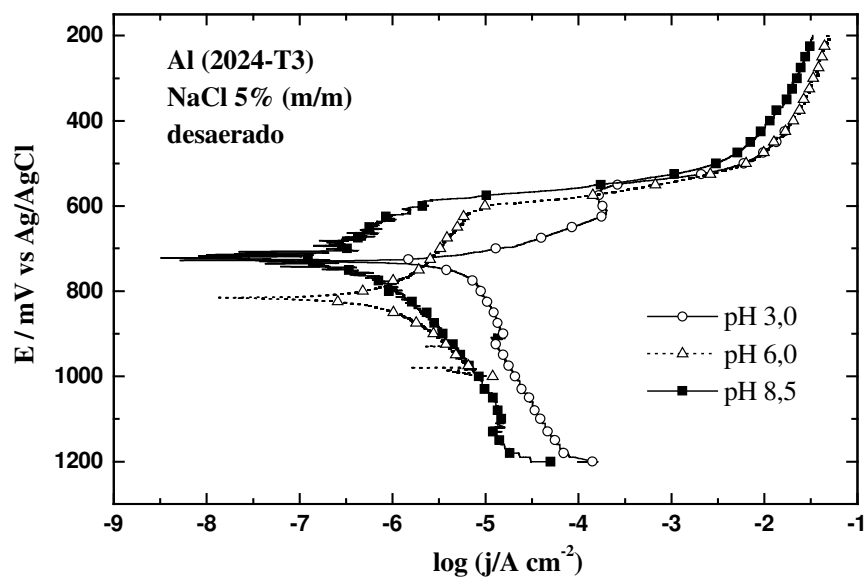


Figura 69 - Curvas de polarização para a liga Al (2024-T3) em solução desaerada de NaCl 5%, sob diferentes pH.

Uma análise dessas curvas de polarização (Figuras 64 a 69) possibilita apresentar as seguintes observações de acordo com o meio e a condição de aeramento:

(i) meio ácido, independentemente do tipo de liga

- região catódica, verifica-se uma maior contribuição de corrente limite de redução;

- região anódica, não se observa passivação.

- a corrosão é generalizada e mais intensa no meio aerado (NAKAZATO, et al., 2001)

(ii) meio levemente ácido ou alcalino

- solução aerada, presença de uma densidade de corrente limite de redução; não há passivação e se observa uma intensa dissolução ativa;

- solução desaerada, curva anódica, há uma marcada tendência à passivação;

- solução desaerada, o potencial de pite é próximo ao potencial de corrosão observado nas curvas obtidas em soluções aeradas.

(iii) independentemente da condição de aeramento

I. - Verifica-se um borbulhamento gasoso sobre o eletrodo de trabalho para valores de potenciais maiores que $-0,50V$ e uma corrente limite é alcançada ($\sim 0,10 A cm^{-2}$), provavelmente devido à polarização por concentração. Nessa faixa de potencial pode acontecer a redução do próton ou da água com a formação de H_2 sobre as áreas catódicas. As células oclusas (entendendo-se como tal, toda cavidade existente no substrato ou provocada pela ação do íon cloreto capaz de estagnar eletrólito) se mantêm ativas pela formação de micropilhas galvânicas causando a corrosão localizada. A ação conjunta de todas as micropilhas pode provocar o desprendimento gasoso e favorecer a dissolução ativa da liga (CHEN, et al., 1996; WEI, et al., 1998; DUTRA, et al., 2002).

(iv) independentemente do meio e da condição de aeramento, a liga 7010-T7 apresenta um comportamento semelhante, em relação à liga 7050-T7

(v) comparação entre as condições aerada e desaerada, sob pH 6,0 e pH 8,5

- há modificações das formas das curvas e dos parâmetros de corrosão. Em geral, no meio desaerado há a tendência da liga a passivar-se, enquanto no meio aerado, o potencial de corrosão sendo próximo ao potencial de pite indica que a corrosão inicia através de um

mecanismo de pite. A obtenção de diferentes curva de polarização revela mecanismos de corrosão diferentes

(vi) comparação entre as condições aerada e desaerada, sob pH 3,0

- não há mudanças significativas quanto a forma da curva e parâmetros de corrosão.

Por exemplo, o potencial de corrosão apresenta praticamente o mesmo valor ($\sim -0,70$ V).

Para uma melhor visualização, em termos comparativos entre as três ligas quanto a resistência à corrosão, foram selecionadas curvas de polarização no meio levemente ácido (Figura 70) e no meio alcalino (Figura 71).

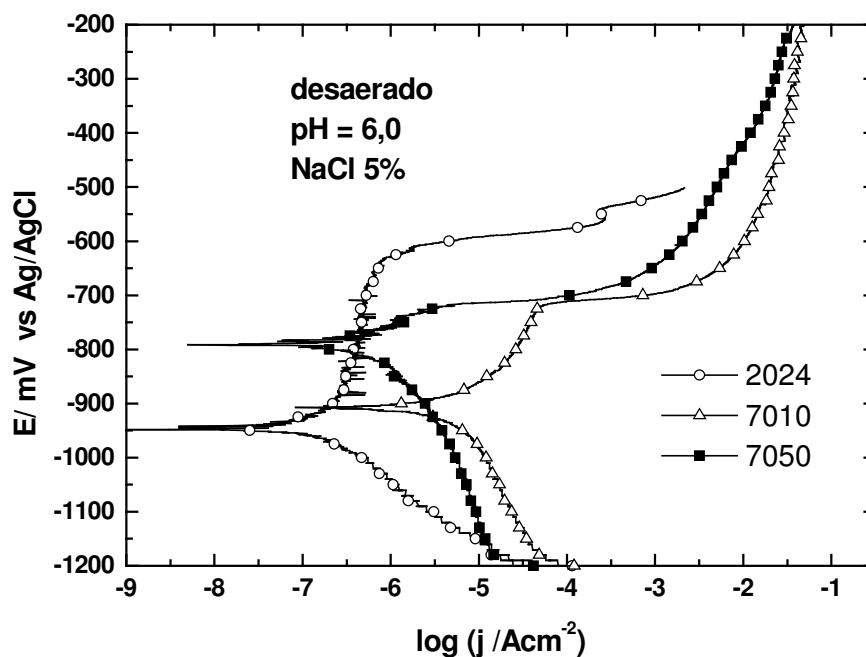


Figura 70- Curvas de polarização para as ligas em solução desaerada de NaCl 5%, pH 6,0.

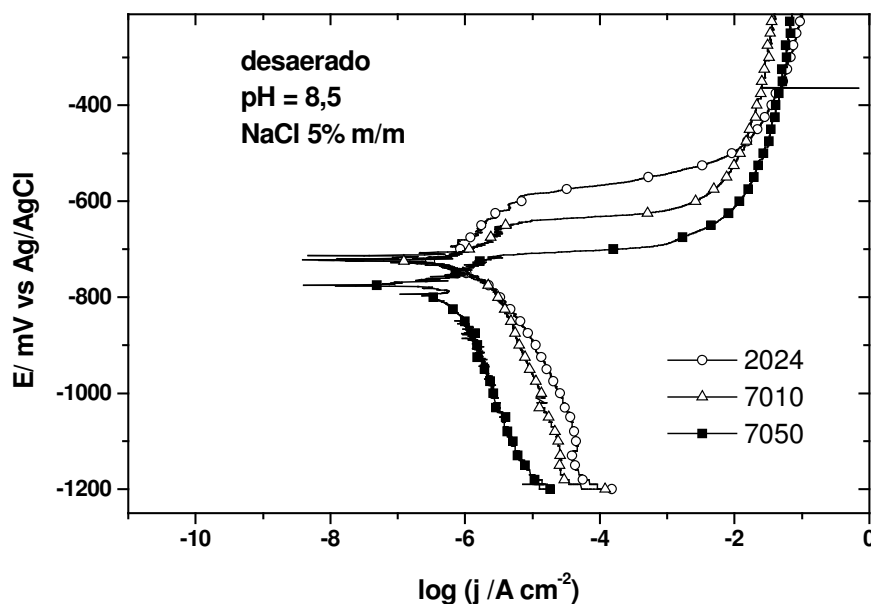


Figura 71- Curvas de polarização para as ligas em solução desaerada de NaCl 5%, pH 8,5.

A partir dessas curvas, obteve-se alguns parâmetros eletroquímicos para estimar a tendência à corrosão por pites ($E_{corr}-E_{pite}$), vide Tabela 13.

Tabela 13- Parâmetros de corrosão obtidos em soluções desaeradas de diferentes pH.

Parâmetros eletroquímicos**	pH 6,0			pH 8,5		
	2024-T3	7010-T7	7050-T7	2024-T3	7010-T7	7050-T7
j ($A\ cm^{-2}$)	$2,40 \cdot 10^{-7}$	$6,90 \cdot 10^{-6}$	$4,70 \cdot 10^{-7}$	$3,20 \cdot 10^{-6}$	$3,60 \cdot 10^{-6}$	$2,70 \cdot 10^{-6}$
	a	a	a	a	a	a
$-E_{corr}$, mV	$7,20 \cdot 10^{-7}$	$4,20 \cdot 10^{-5}$	$3,20 \cdot 10^{-6}$	$1,00 \cdot 10^{-6}$	$1,30 \cdot 10^{-6}$	$8,70 \cdot 10^{-6}$
$-E_{pite}$, mV	950	908	788	713	724	773
$(E_{corr}-E_{pite})$, mV	642	717	724	619	654	713
	308	191	64	94	70	60

* em relação ao Ag/AgCl, KCl_{sat} ** valores médios de no mínimo quatro medições

Através da informação contida na Tabela 13, pode-se classificar as ligas em mais ou menos resistentes à corrosão tomando-se por base a diferença entre os valores do potencial de pite e os de corrosão. Quanto maior seja essa diferença, maior a faixa de potencial em que a liga pode ser utilizada, sem que se tenha a incidência de pites. Para os meios alcalino e levemente ácido pode-se dizer, portanto, que a liga 2024-T3 é aquela com a maior faixa de potencial de utilização, enquanto a liga 7050-T7 a menor.

Além disso, em meio levemente ácido e alcalino, os potenciais de corrosão são menores e os potenciais de pite são próximos aos potenciais de corrosão obtidos em meio aerado. Tal fato indica que neste meio a corrosão começa através de um mecanismo de pite, como freqüentemente acontece com o alumínio na presença de cloretos e como foi confirmado pela análise metalográfica da superfície corroída (NAKAZATO, et al., 2001).

Em um estudo já publicado, sobre a corrosão dessas ligas 7010-T7 e 7050-T7 nesse mesmo meio, foram apresentadas as seguintes considerações (BALDUCCI, et al., 2001): (i) Em soluções aeradas e levemente ácidas ou neutras, a reação de redução de oxigênio é termodinâmica e cineticamente mais favorável que a redução do próton H^+ . Sobre o alumínio, o oxigênio é reduzido preferencialmente nos defeitos do filme onde a sobretensão para esta reação é menor. Devido à heterogeneidade superficial, as ligas não apresentam passivação, e essa heterogeneidade deve contribuir para uma maior área catódica ou mais eficiente para a redução de oxigênio. (ii) Em soluções desaeradas o aumento de pH produzido pela reação de redução do próton ou da água permite a restauração do filme nas regiões anódicas favorecendo a passivação. Assim, o tempo de indução para a dissolução do filme é comparativamente maior que em meio aerado, de maneira que uma menor corrente catódica é suficiente para manter a passividade.

V.2.I.3) Voltamogramas cíclicos das ligas em soluções aerada e desaerada

Nesse item são caracterizados os comportamentos eletroquímicos das ligas sob diferentes pH e condições de aeramento. Os voltamogramas foram registrados a $v = 2,0 \text{ V min}^{-1}$ (ou $33,3 \text{ mV s}^{-1}$) no intervalo de potencial $-0,90$ a $-0,40\text{V}$.

Para a liga Al(2024-T3) os voltamogramas registrados a pH 3,0 e pH 6,0 (ou 8,5) são similares, Figuras 72 a 74. Durante a varredura em sentido anódico observa-se uma pequena região de passividade seguida de uma de transpassividade. No limite anódico de potencial a densidade de corrente em soluções aeradas foi significativamente maior que nas desaeradas, provavelmente como consequência de uma maior área descoberta que facilita os processos de eletroxidação. Durante a varredura em sentido catódico a densidade de corrente sempre se mantém maior daquela registrada durante a varredura em sentido inverso até ultrapassar a reativação a qual acontece a todos os pHs estudados, fenômeno conhecido como histerese. O filme assim formado não sofre redução até o limite catódico estudado.

Observa-se ainda que, durante a varredura em sentido anódico, há uma região de passividade num intervalo de potencial que depende do pH, seguido de um aumento na densidade de corrente, cujo valor máximo depende da concentração de oxigênio dissolvido na solução, fato este já observado nas curvas de polarização. O potencial onde a densidade de corrente começa a aumentar, associado geralmente à ruptura do filme, desloca-se levemente para valores menos negativos com o aumento do pH. Para valores de pH 6,0 e 8,5, o máximo de densidade de corrente alcançado em soluções aeradas é aproximadamente o dobro que o exibido nas mesmas soluções desaeradas ($\sim 9 \text{ mA cm}^{-2}$).

Durante a varredura em sentido catódico, a densidade de corrente sempre se mantém maior daquela registrada durante a varredura em sentido anódico. Observa-se inicialmente um mínimo a $\sim -0,70\text{V}$ e depois um máximo a $\sim -0,80\text{V}$ para os meios sob pH 6,0 e 8,5; caracterizando, assim, a reativação do substrato.

A reativação do substrato é somente observada na liga 2024-T3. Esse processo parece estar vinculado com as características físico-químicas do filme; ou seja, a reativação pode ser interpretada como um processo de oxidação do substrato como consequência da ruptura do filme por tensões remanescentes na sua estrutura durante a diminuição do potencial.

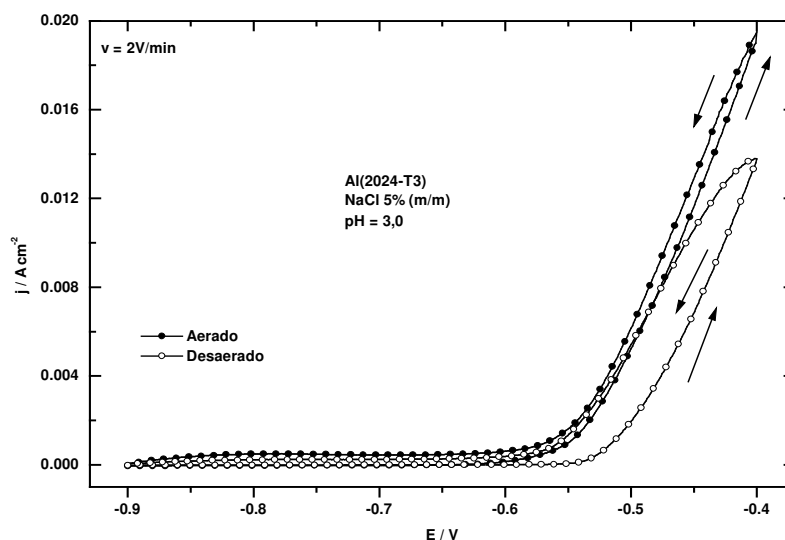


Figura 72 - Voltamogramas cíclicos para a liga Al(2024-T3) em solução NaCl 5%, pH 3,0.

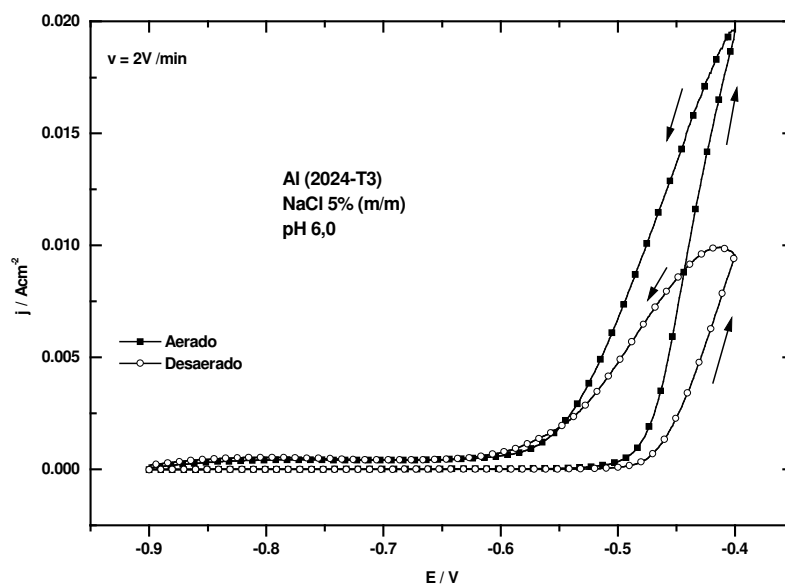


Figura 73 - Voltamogramas cíclicos para a liga Al(2024-T3) em solução NaCl 5%, pH 6,0.

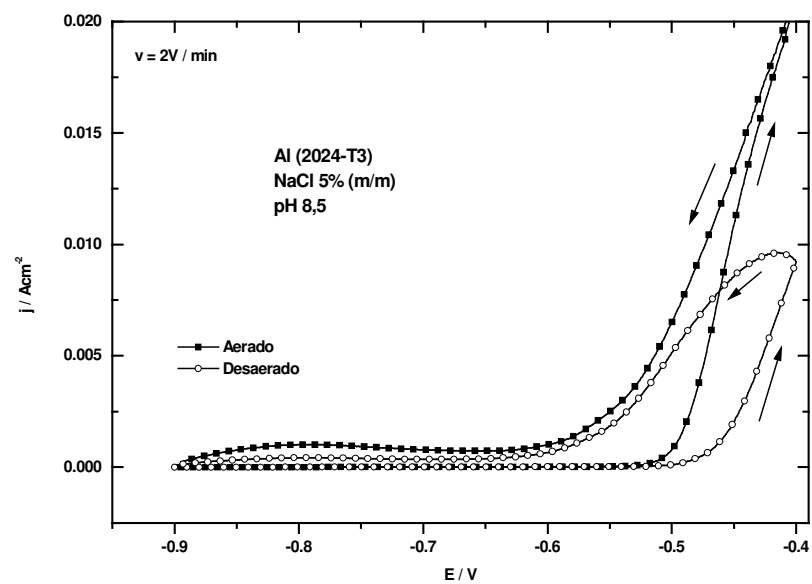


Figura 74 - Voltamogramas cíclicos para a liga Al(2024-T3) em solução NaCl 5%, pH 8,5.

As ligas Al(7010-T7) e Al(7050-T7) quando confrontadas, pode-se dizer, apresentam um comportamento semelhante, vide Figuras 75 a 80.

Durante a varredura, pode-se observar, no sentido anódico: a) há uma região catódica relacionada às reações de redução da água e/ou oxigênio, dependendo do meio; b) há uma região anódica que começa com o crescimento de um filme e continua com a sua estabilização, fenômeno que se revela por um patamar de corrente, o qual é significativo em soluções de pH 6,0 ou 8,5. Após esta aparente passivação, observa-se a transpassivação, a qual está associada com a ruptura de filme.

O potencial limite entre essas duas regiões pode definir os seguintes processos eletroquímicos: (i) em soluções aeradas ou desaeradas de pH 3,0, como não há evidência da presença de um filme contínuo, então nesse potencial devem começar as oxidações dos componentes menos nobres; (ii) em soluções desaeradas de pH 6,0 ou 8,5, se o filme que cobre a superfície tem baixa condutividade como o formado sobre o alumínio, então o potencial deve ser associado com a ruptura da camada passiva. Com o aumento do potencial, a densidade de corrente aumenta por oxidação dos constituintes das ligas nas áreas expostas do substrato. Em consequência, a densidade de corrente na região transpassiva será ao menos a combinação de duas componentes.

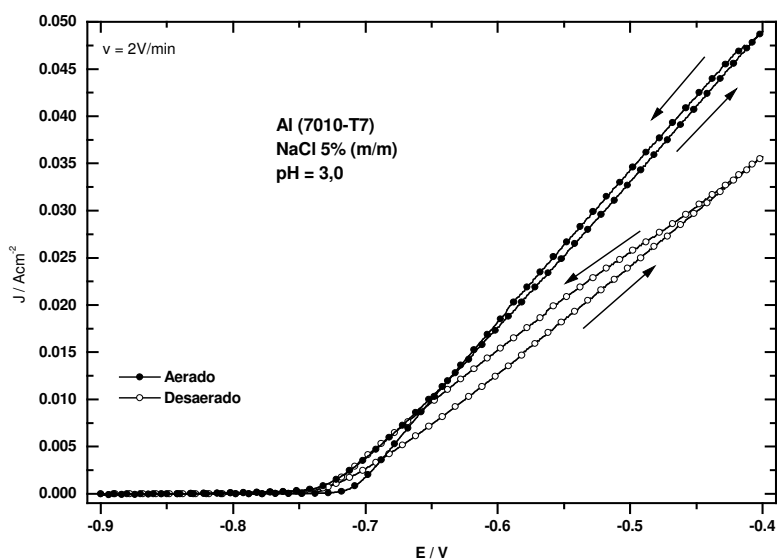


Figura 75 - Voltamogramas cíclicos para a liga Al(7010-T7) em solução NaCl 5%, pH 3,0.

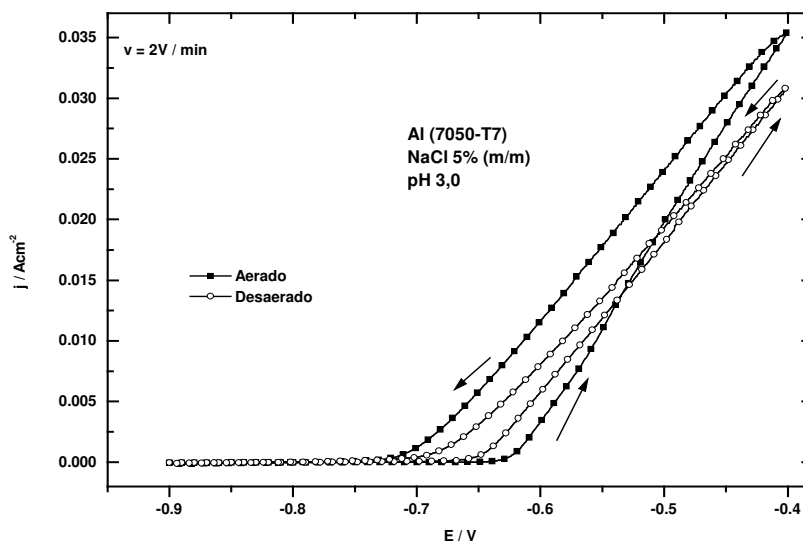


Figura 76 - Voltamogramas cíclicos para a liga Al(7050-T7) em solução NaCl 5%, pH 3,0.

Durante a varredura no sentido catódico pode-se observar: a) a densidade de corrente diminui linearmente, sendo maior do que aquela registrada durante o outro sentido para valores próximos ao potencial de ruptura onde a superfície está parcialmente coberta pelo filme. Para valores menores deste potencial, a densidade permanece aproximadamente constante e ocorre a repassivação. Posteriormente, segue a região catódica que apresenta comportamento similar à registrada no início da varredura, em cada caso.

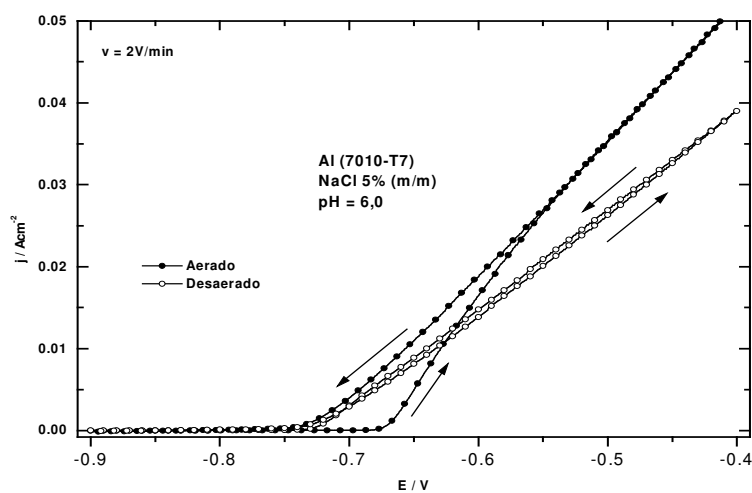


Figura 77 - Voltamogramas cíclicos para a liga Al(7010-T7) em solução NaCl 5%, pH 6,0.

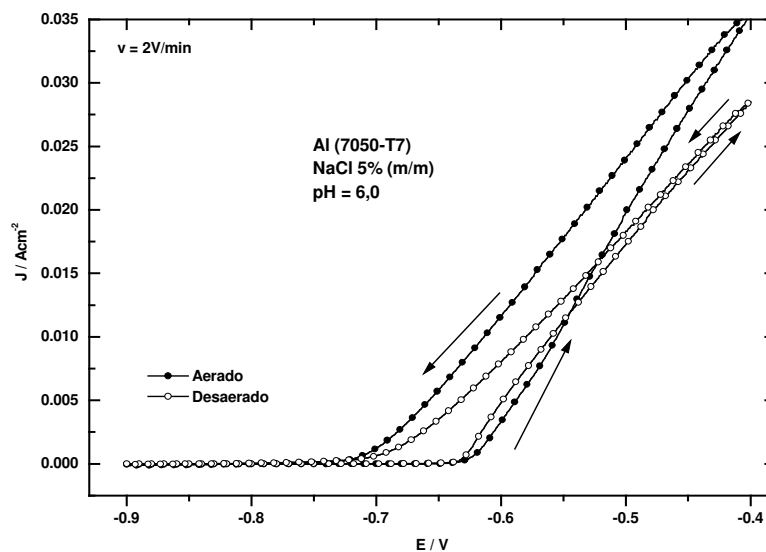


Figura 78 - Voltamogramas cíclicos para a liga Al(7050-T7) em solução NaCl 5%, pH 6,0.

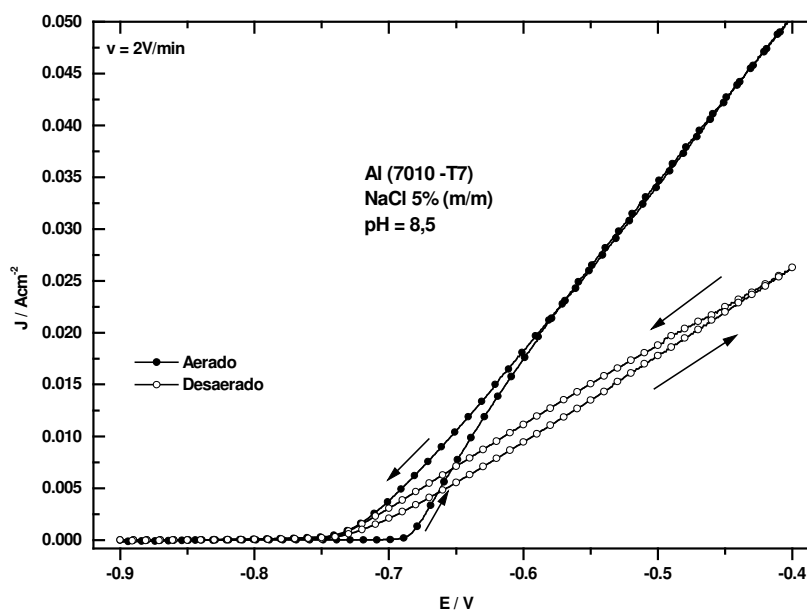


Figura 79 - Voltamogramas cíclicos para a liga Al(7010-T7) em solução NaCl 5%, pH 8,5.

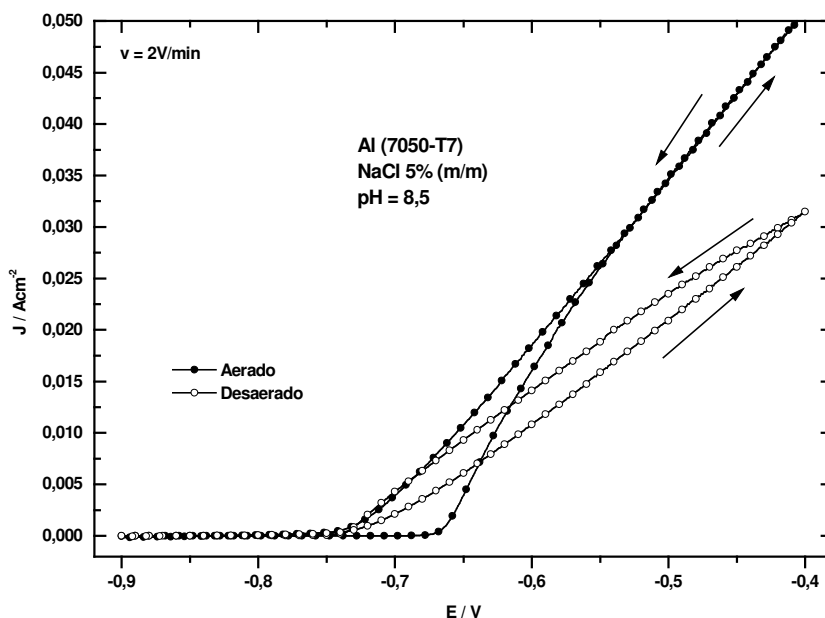


Figura 80 - Voltamogramas cíclicos para a liga Al(7050-T7) em solução NaCl 5%, pH 8,5.

Os voltamogramas da liga Al(2024-T3) apresentam três diferenças significativas com as ligas da série 7XXX em cada meio e condição, respectivamente:

- 1) maiores regiões de passividade e um maior potencial de ruptura da camada passiva;
- 2) menores densidades de corrente na região transpassiva, aproximadamente 60% menor no mesmo limite anódico de potencial;
- 3) existência de um processo de reativação do substrato na região de repassivação. O potencial, no máximo de densidade de corrente deste pico anódico, desloca-se para valores mais negativos com o aumento da velocidade de varredura.

Pode-se ainda acrescentar algumas observações gerais independentemente do tipo de liga e do pH: em meio aerado apresentou-se maiores densidades de corrente que no meio desaerado. Durante a varredura no sentido anódico, o óxido formado é destruído continuamente. No sentido catódico, a histerese indica que o processo de oxidação e dissolução ainda continua provocando o aumento da densidade de corrente.

V.2.I.4) Medições de impedância das ligas em soluções aerada e desaerada

Nesta seção foram consideradas as medições de impedância obtidas para as ligas em soluções aeradas e desaeradas (i) levemente ácida e (ii) ácida e alcalina. Tal abordagem visa uma comparação entre os valores de impedância (resistência de polarização) para as ligas nos diversos meios com os resultados obtidos a partir das técnicas *d.c.*

(i) medições de impedância em solução levemente ácida de NaCl 5%, pH 6,0.

Em meio aerado, as ligas Al(7010-T7) e Al(7050-T7) exibiram na representação de Nyquist dois semicírculos distorcidos na faixa de frequência 100 kHz - 4,02 mHz (vide Figuras 81 e 82). A impedância no semicírculo nas altas frequências está associada com as características físico-químicas de um filme superficial. A impedância em outro semicírculo foi relacionada com um mecanismo de difusão finita de oxigênio, ou seja, o processo que controla a velocidade de corrosão (BESSONE, et al., 1992, LENDERINK, et al., 1993; CARBONINI, et al., 1997). Sob consideração de serem iguais as condições hidrodinâmicas do eletrólito para cada sistema de eletrodo, a diferença de magnitude desse semicírculo deve estar vinculada com a impedância devido ao transporte de oxigênio através do filme.

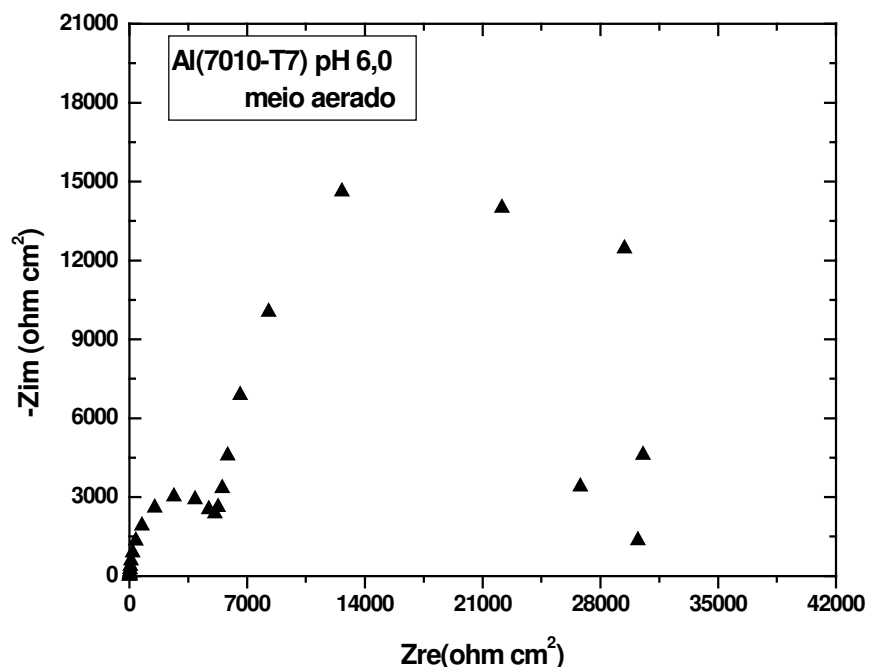


Figura 81 - Diagrama de Nyquist para a liga Al(7010-T7) em solução aerada de NaCl 5%, pH 6,0.

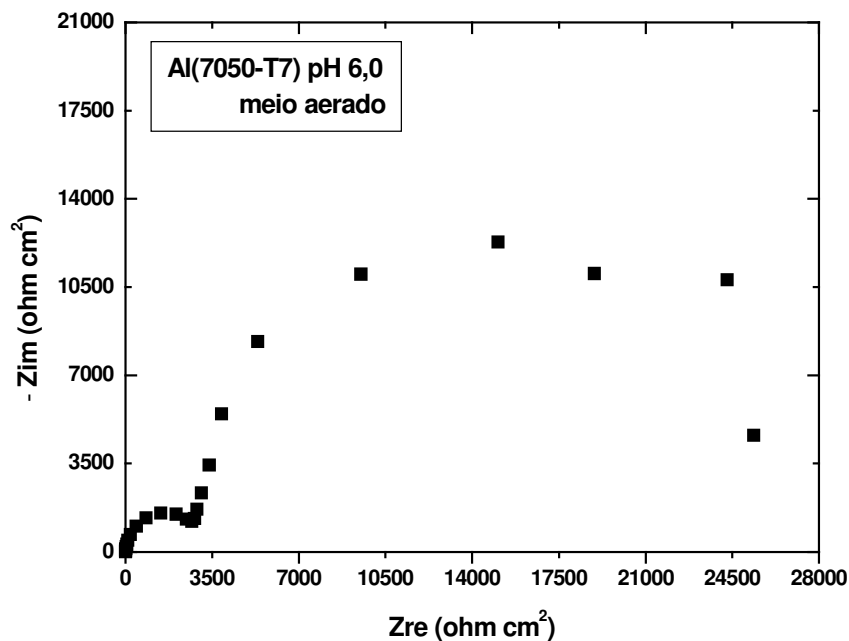


Figura 82 - Diagrama de Nyquist para a liga Al(7050-T7) em solução aerada de NaCl 5%, pH 6,0.

Os diagramas de Bode das Figuras 83 e 84 são típicos de materiais que apresentam corrosão localizada (MANSFELD, 1993). A fase exibe duas constantes de tempo: a primeira na alta frequência associada com o comportamento capacitivo do filme; a segunda, na baixa frequência originada pelo processo de corrosão que acontece na área descoberta da superfície. O módulo permite determinar a resistência do eletrólito ($\lim_{\omega \rightarrow \infty} |Z(\omega)|$), valor próximo a 9 ohm cm², e as diferentes contribuições da resistência de polarização ($\lim_{\omega \rightarrow 0} |Z(\omega)|$) como resistência de devido a difusão de oxigênio.

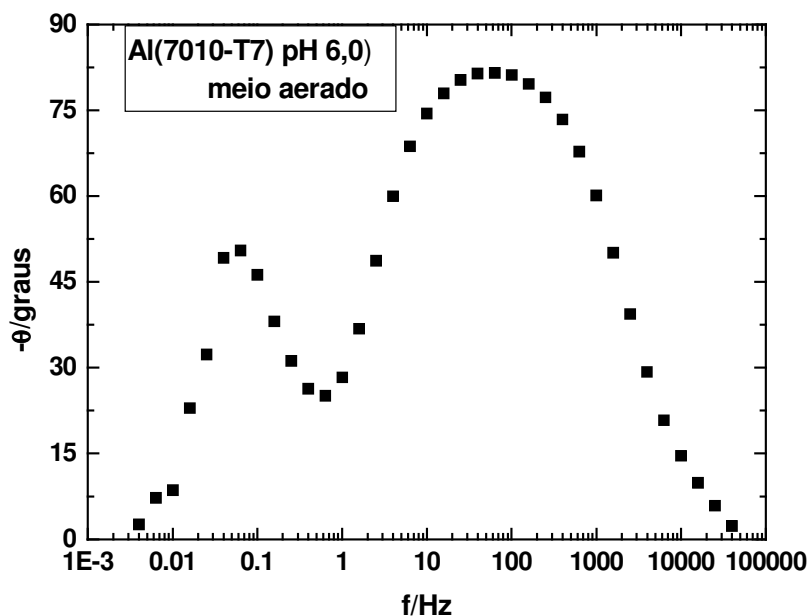


Figura 83 - Fase do diagrama de Bode para a liga Al(7010-T7) em solução aerada de NaCl 5%, pH 6,0.

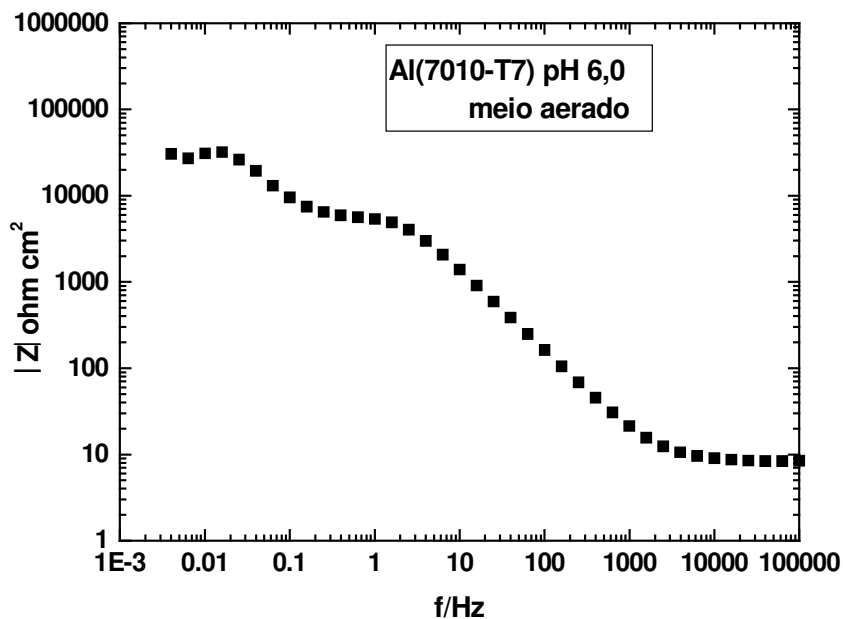


Figura 84 - Módulo do diagrama de Bode para a liga Al(7010-T7) em solução aerada de NaCl 5%, pH 6,0.

O desaeramento provoca uma mudança no mecanismo da corrosão e na resposta de impedância, isto é, o diagrama de Nyquist apresenta somente um semicírculo levemente distorcido, onde os valores de impedância são maiores que no meio aerado. Os diagramas de Nyquist das ligas Al(7010-T7) e Al(7050-T7) em meio desaerado são apresentados nas

Figuras 85 e 86. Os diagramas exibem aparentemente um semicírculo levemente distorcido, o qual pode ser associado com a existência de um filme comparativamente mais protetor que aquele formado no meio aerado.

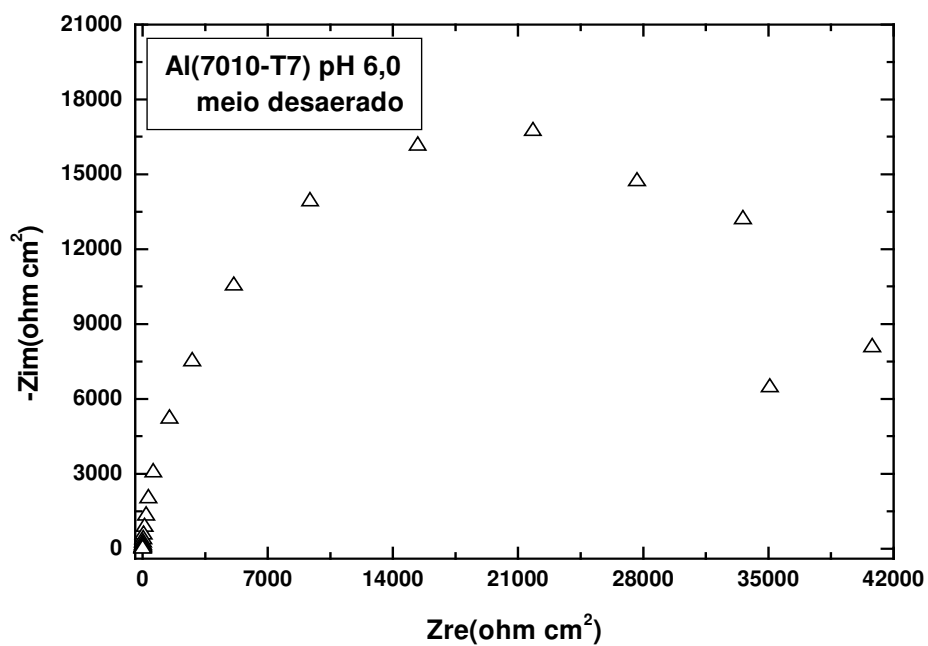


Figura 85 - Diagrama de Nyquist para a liga Al(7010-T7) em solução desaerada de NaCl 5%, pH 6,0.

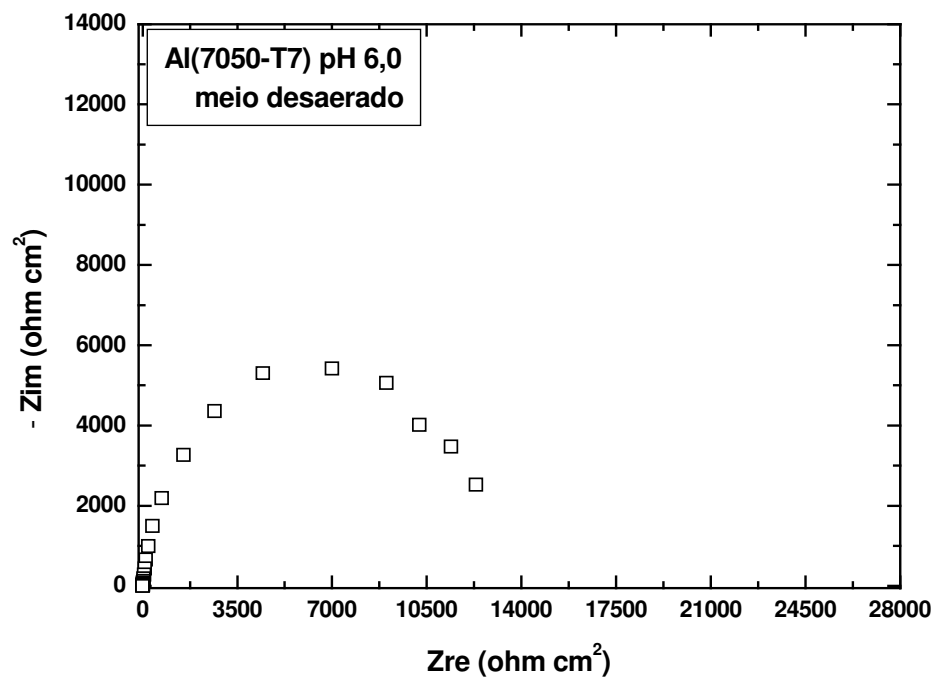


Figura 86 - Diagrama de Nyquist para a liga Al(7050-T7) em solução desaerada de NaCl 5%, pH 6,0.

Através dos diagramas de Bode, Figuras 87 e 88 mostradas adiante, verifica-se nas frequências intermediárias um máximo na fase. Esse valor máximo pode corresponder a uma ou duas constantes de tempo muito próximas.

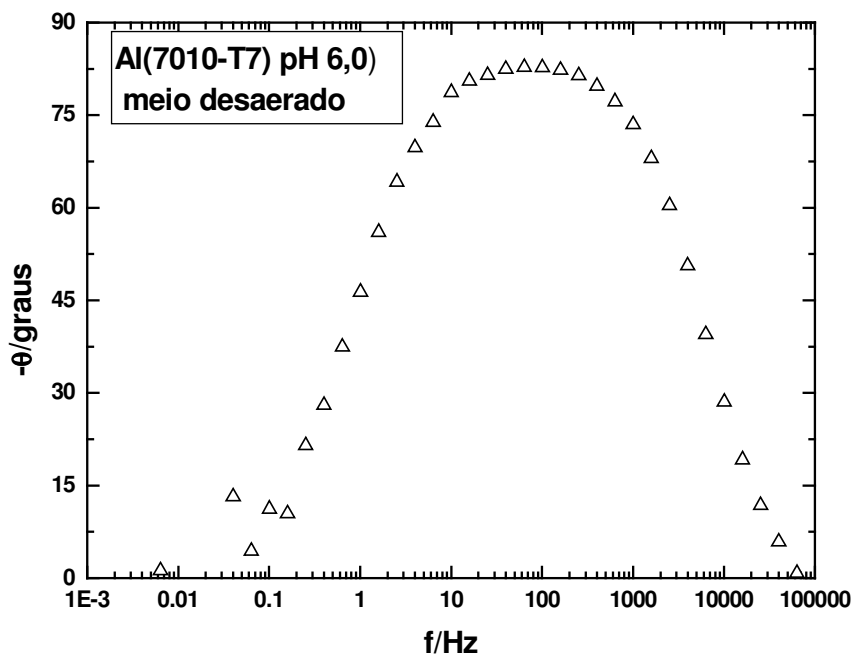


Figura 87 - Fase do diagrama de Bode para a liga Al(7010-T7) em solução desaerada de NaCl 5%, pH 6,0.

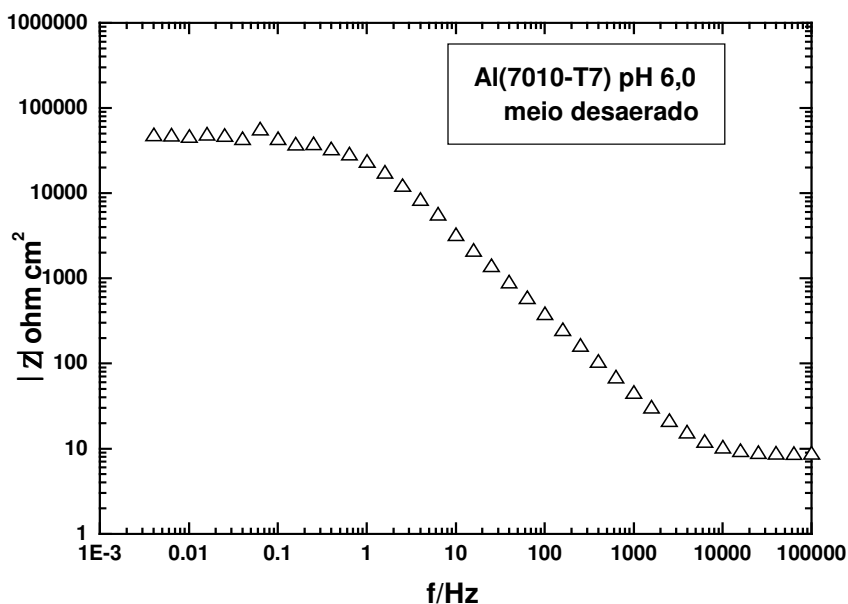


Figura 88 - Módulo do diagrama de Bode para a liga Al(7010-T7) em solução desaerada de NaCl 5%, pH 6,0.

Para a liga Al(2024-T3), sob condição de aeramento e desaeramento, tem-se na Figura 89 os diagramas de Nyquist. Pode-se observar que a resistência de polarização é maior quando o meio é desaerado.

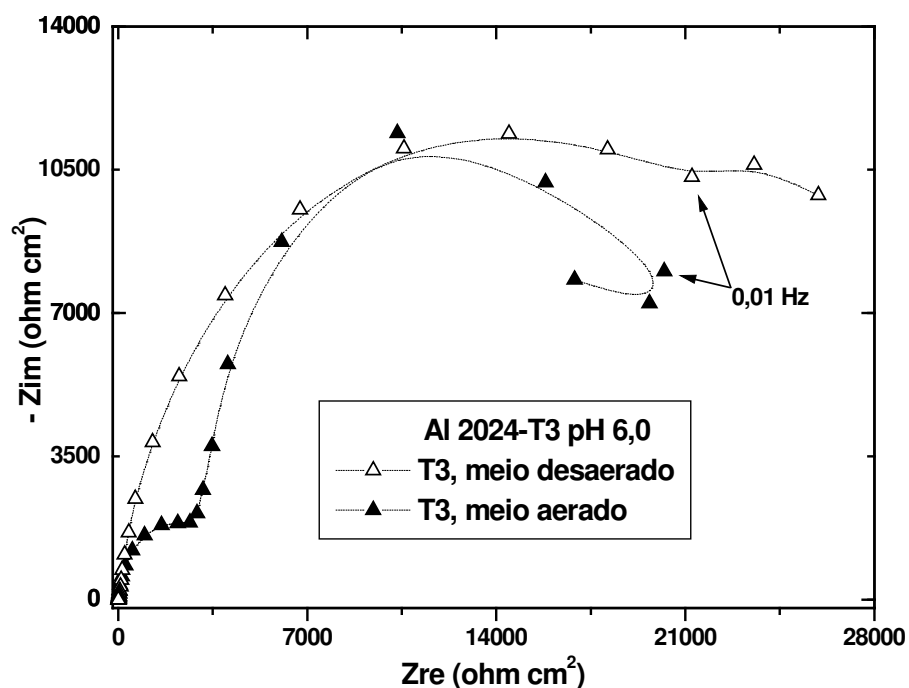


Figura 89 - Diagramas de Nyquist para a liga Al(2024-T3) em solução de NaCl 5%, pH 6,0.

(ii) medições eletroquímicas obtidas nas soluções ácida e alcalina

Os diagramas de Nyquist correspondentes às ligas Al(7050-T7) e Al(2024-T3) em soluções aeradas de igual pH foram semelhantes (vide Figuras 90 e 91). Em solução de pH 8,5, os espectros merecem a mesma interpretação que em soluções de pH 6,0 (vide Figuras 81 e 82), o qual é coerente porque a reação de redução de oxigênio é termodinâmica e cineticamente mais favorável que a redução do próton. Em solução de pH 3,0, onde a reação catódica é controlada principalmente por ativação, se observa um semicírculo levemente distorcido no intervalo de frequências estudado.

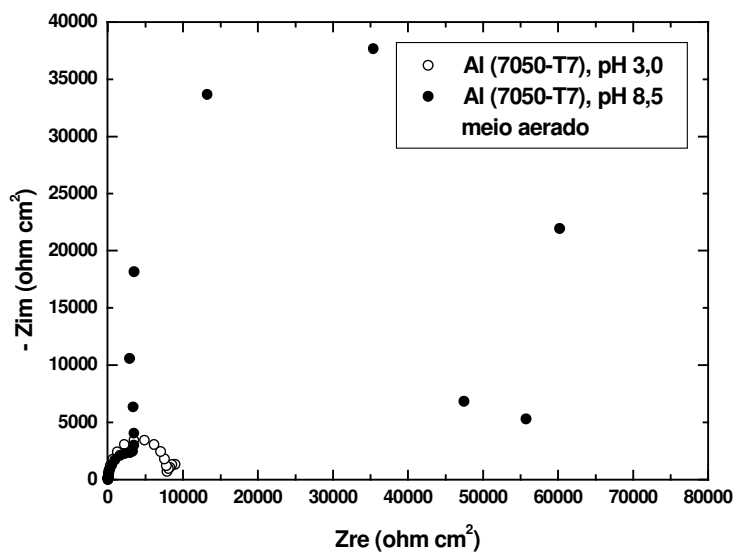


Figura 90 - Diagramas de Nyquist para a liga Al(7050-T7) em solução aerada de NaCl 5%, sob diferentes pH.

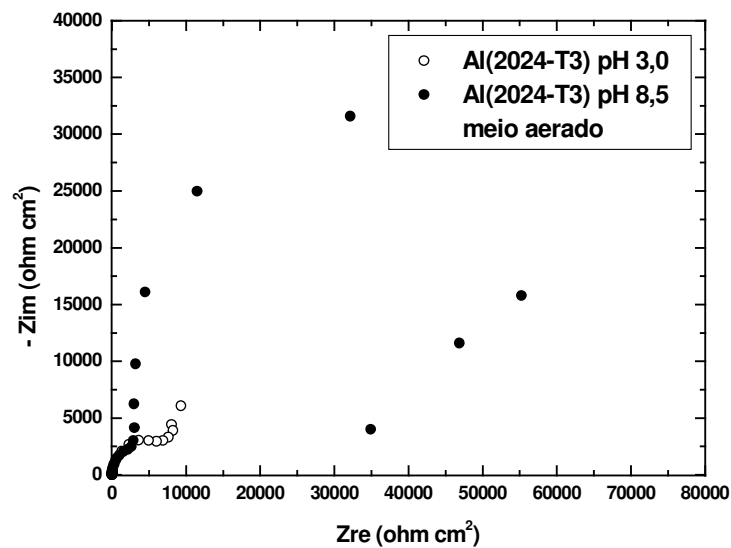


Figura 91 - Diagramas de Nyquist para a liga Al(2024-T3) em solução aerada de NaCl 5%, sob diferentes pH.

Os diagramas de Bode de ambas as ligas exibem uma diminuição na fase e na resistência de polarização à medida que o pH diminui (vide Figuras 92 a 95).

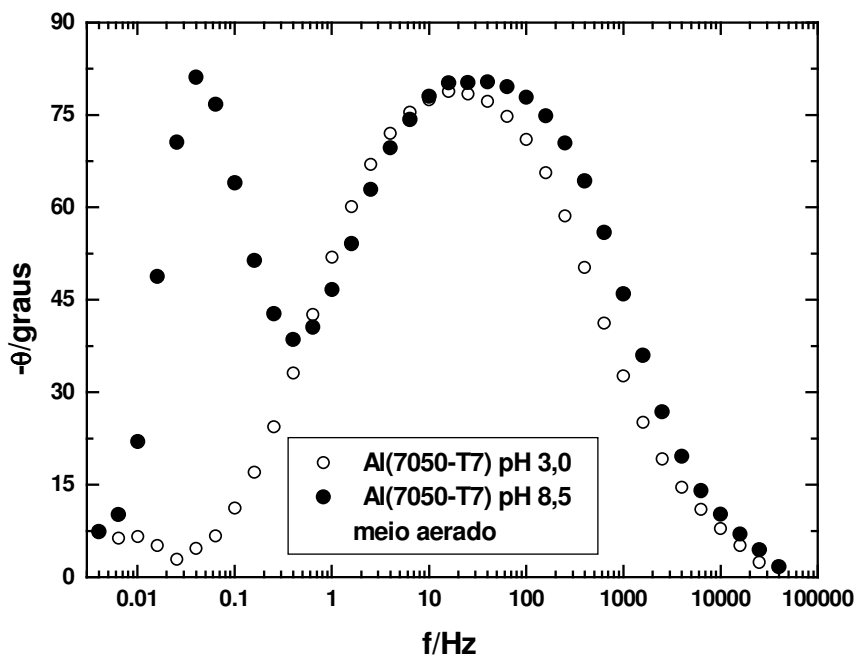


Figura 92 - Fases do diagrama de Bode para a liga Al(7050-T7) em solução aerada de NaCl 5%, sob diferentes pH.

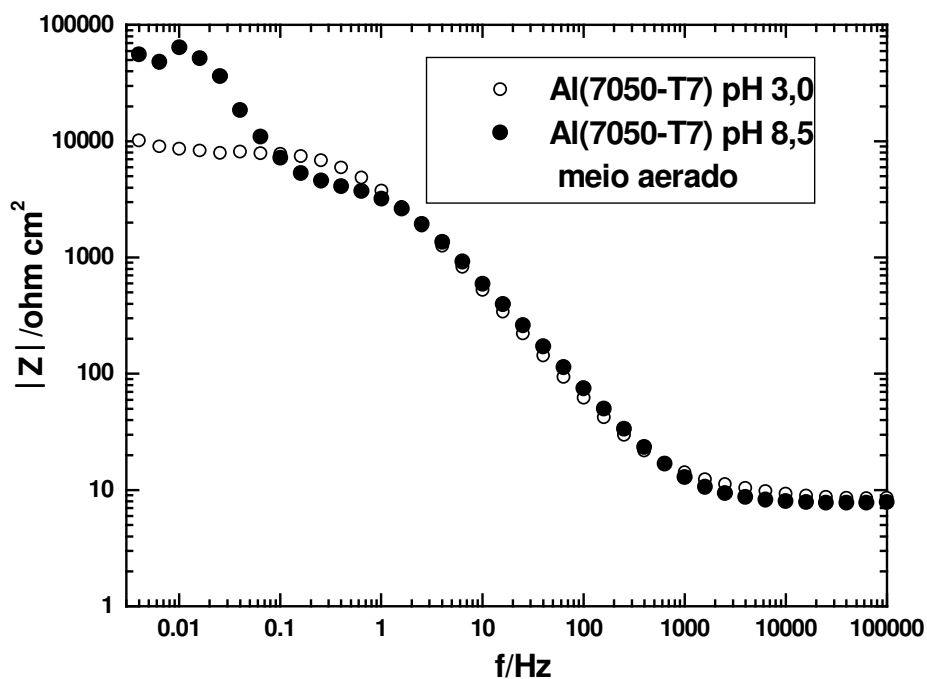


Figura 93 - Módulos do diagrama de Bode para a liga Al(7050-T7) em solução aerada de NaCl 5%, sob diferentes pH.

Considerando que em soluções ácidas de cloretos pode existir um filme fino com características ainda não bem definidas (AMBAT, et al., 1992; MOON, et al., 1997), essa

diminuição pode atribuir-se ao aumento na fração de área corroída. No caso extremo, quando a corrosão localizada se converte em generalizada, somente uma constante de tempo é esperada e um circuito simples RC pode interpretar o fenômeno.

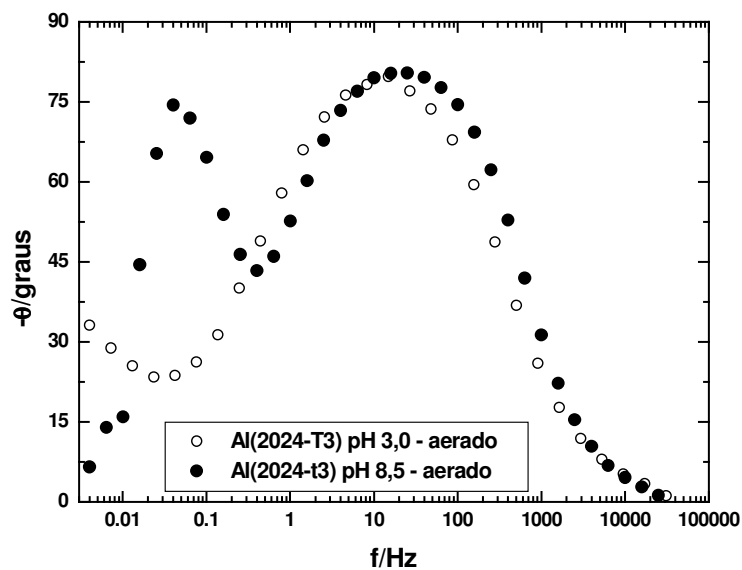


Figura 94 - Fases do diagrama de Bode para a liga Al(2024-T3) em solução aerada de NaCl 5%, sob diferentes pH.

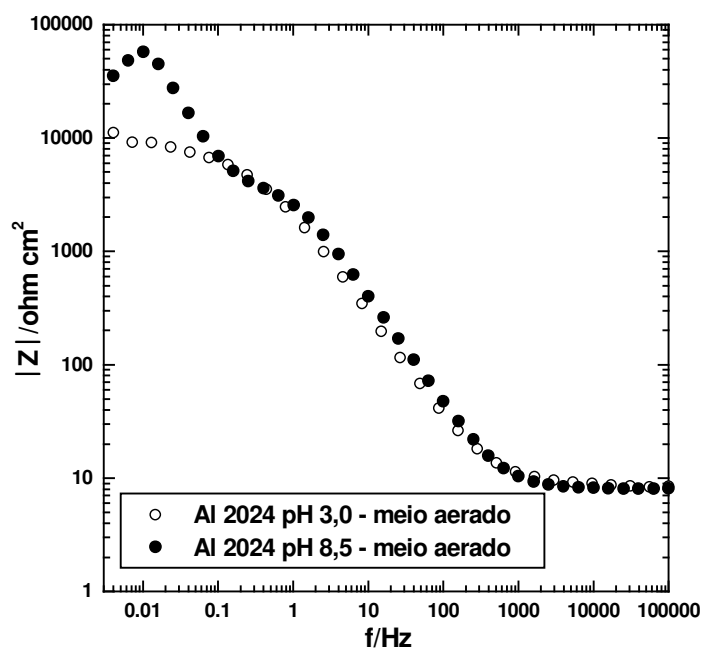


Figura 95 - Módulos do diagrama de Bode para a liga Al(2024-T3) em solução aerada de NaCl 5%, sob diferentes pH.

Em soluções desaeradas de pH 8,5, os diagramas de Nyquist (Figuras 96 e 97) parecem ser semelhantes aos obtidos a pH 6,0 (Figuras 86 e 89), no entanto, a impedância obtida para a liga Al(2024-T3) foi maior a pH 8,5. Em soluções de pH 3,0, os diagramas não exibiram diferenças significativas com os obtidos em meios aerados de igual pH (Figuras 90 e 91).

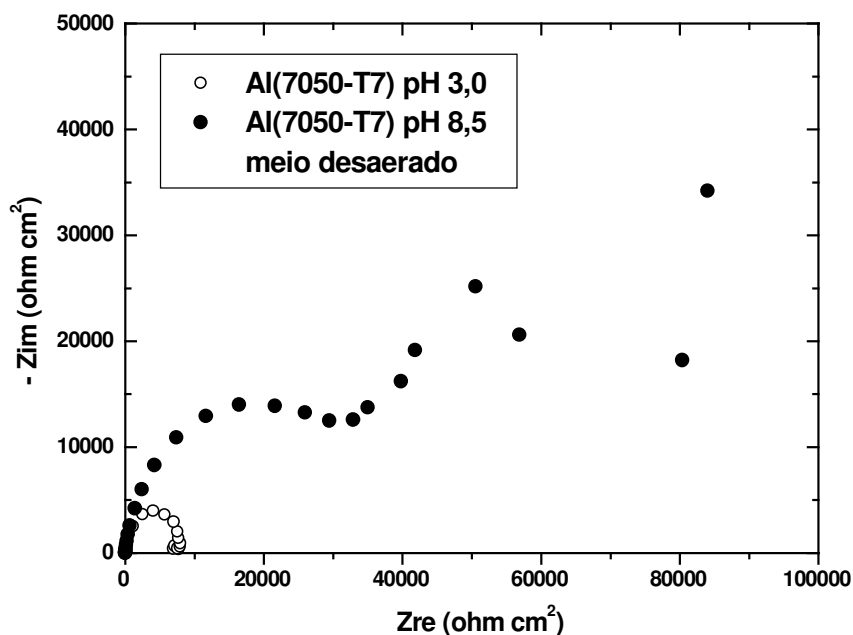


Figura 96 - Diagramas de Nyquist para a liga Al(7050-T7) em solução desaerada de NaCl 5%, sob diferentes pH.

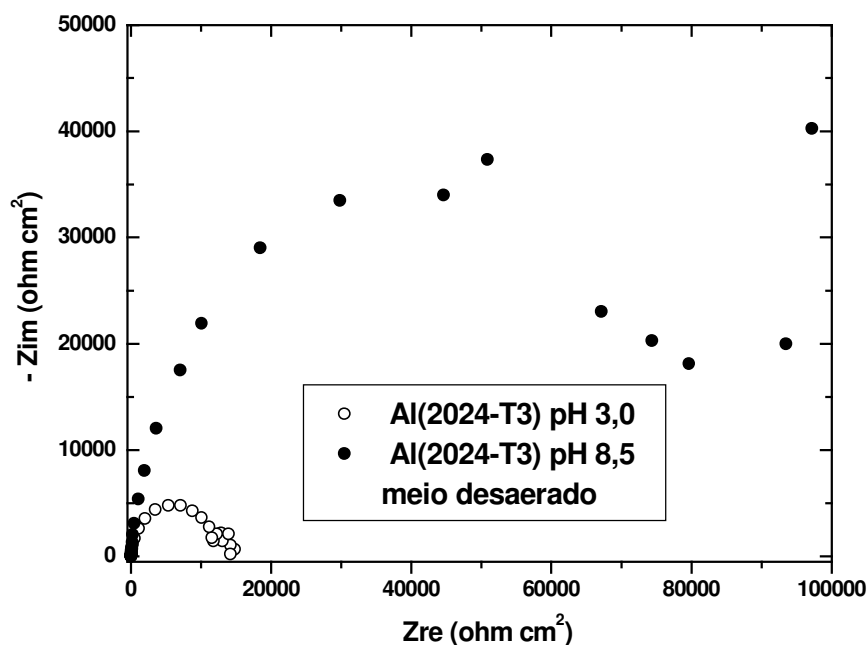


Figura 97- Diagramas de Nyquist para a liga Al(2024-T3) em solução de diferentes pH.

Os diagramas de Bode das ligas Al(2024-T3) e Al(7050-T7) em meio ácido e em meio alcalino (Figuras 98 e 99) resultam de difícil comparação, porque representam a resposta de interfaces diferentes. Apesar disso, pode-se observar que a constante de tempo nas altas frequências, associada com a existência de um filme em ambos os pHs, apresenta uma maior dispersão a pH 8,5. Esta maior distribuição da fase pode ser devido à presença de outra constante de tempo associada com uma estrutura dupla do filme (estrutura tipo Sandwich), pois os processos faradaicos que acontecem nas áreas descobertas são revelados as mais baixas frequências (MANSFELD, 1993).

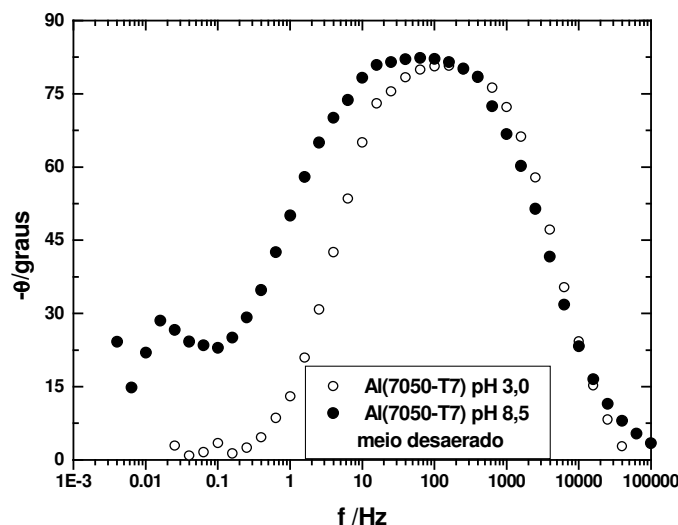


Figura 98 - Fases do diagrama de Bode para a liga Al(7050-T7) em solução desaerada de NaCl 5%, sob diferentes pH.

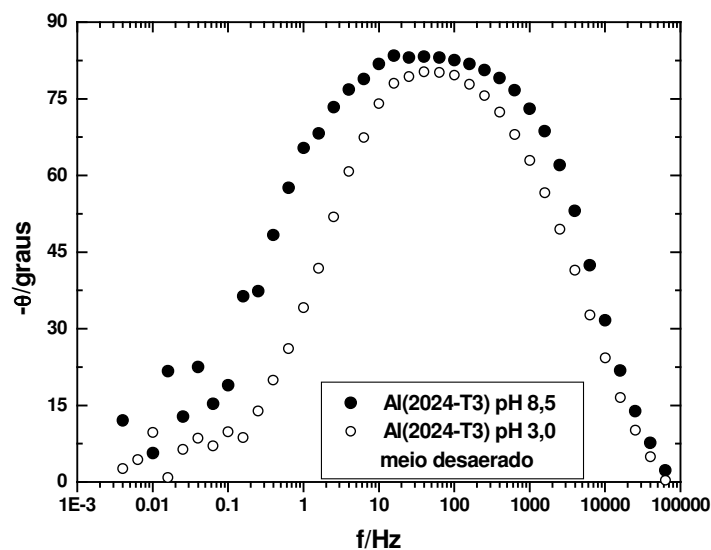


Figura 99 - Fases do diagrama de Bode para a liga Al(2024-T3) em solução desaerada de NaCl 5%, sob diferentes pH.

As resistências de polarização das ligas em soluções desaeradas de diferentes pH podem ser estimadas da Figura 100.

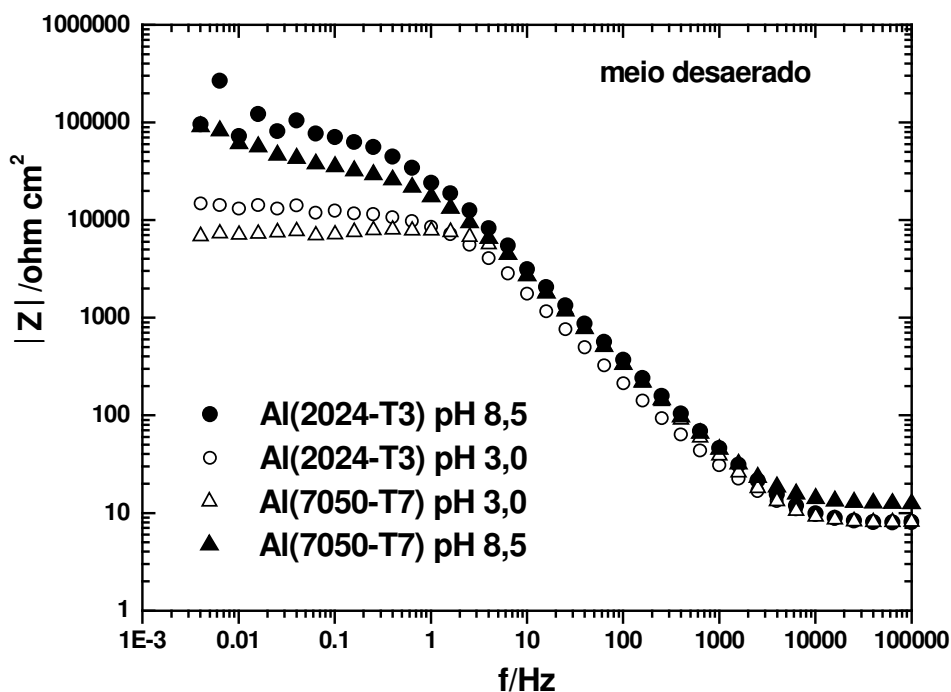


Figura 100 - Módulos do diagrama de Bode para as ligas Al(2024-T3) e Al(7050-T7) em solução desaerada de NaCl 5%, sob diferentes pH.

Observa-se que essa resistência varia mais com o pH que com o tipo de liga, fato vinculado com a estabilidade do filme. A liga Al(2024-T3) apresentou maior resistência à corrosão que a liga Al(7050-T7) em toda a faixa de pH estudado.

V.2.2) Medições eletroquímicas a diferentes temperaturas

V.2.2.1) Curvas de polarização potenciodinâmica em soluções aeradas e desaeradas

Nesta seção se estuda o efeito da temperatura na velocidade de corrosão das ligas através das curvas de polarização potenciodinâmica das ligas Al(2024-T3), Al(7010-T7), Al(7050-T7) e Al(7475-T7) em soluções de NaCl aeradas e desaeradas.

Em soluções aeradas (Figuras 101 a 103) pode-se observar em cada caso que o aumento da temperatura de 5°C a 50°C deslocou o potencial de corrosão para valores mais negativos e obteve-se um aumento da densidade de corrente limite de redução de oxigênio. Todas as ligas apresentaram a mesma dependência com a variação de temperatura (Figuras 107 e 108), no entanto, a liga Al(2024-T3) apresentou a menor velocidade de corrosão.

O aumento da temperatura modifica simultaneamente vários fatores (DEXTER, 1980; PARSHIN, et al., 1998): diminui a sobretensão para a descarga de oxigênio, diminui a concentração de oxigênio dissolvido, altera o pH, aumenta a agitação térmica das espécies e do fluxo convectivo da solução, aumenta a velocidade reação dos cloretos com os sítios ativos da superfície e aumenta a solubilidade do filme preexistente e dos produtos de corrosão. Neste caso particular pode-se dizer que os dois primeiros não são relevantes, ou seja, a diminuição da sobretensão para a descarga de oxigênio e a diminuição da concentração de oxigênio dissolvido (diminuição de quase 50% entre os dois limites de temperatura), porque o processo continua controlado por difusão (sem mudança aparente do mecanismo). A mudança de pH no eletrólito (~0,5) foi desprezível no intervalo de temperatura estudado.

O aumento na agitação térmica das moléculas de oxigênio e do fluxo convectivo da solução provoca uma diminuição na espessura da camada difusional que conduziria a um aumento na velocidade de corrosão. Esse fenômeno pode ser associado com o leve aumento na inclinação da região catódica observado na maior temperatura (50°C). O aumento da temperatura favorece a cinética de reação dos cloretos com os sítios ativos, diminuindo assim, o tempo de indução para a formação de pites. Um aumento na solubilidade de um filme existente (ou induzido) diminui a proteção da liga e, provavelmente, ficam expostos os sítios catódicos em maior número e em maior extensão para a redução de oxigênio. Neste contexto, os últimos dois fatores (aumento da velocidade reação dos cloretos com os sítios ativos da superfície e o aumento da solubilidade do filme preexistente e dos produtos de

corrosão) juntamente com a velocidade de difusão do oxigênio parecem ser os principais responsáveis do aumento da velocidade de corrosão com a temperatura.

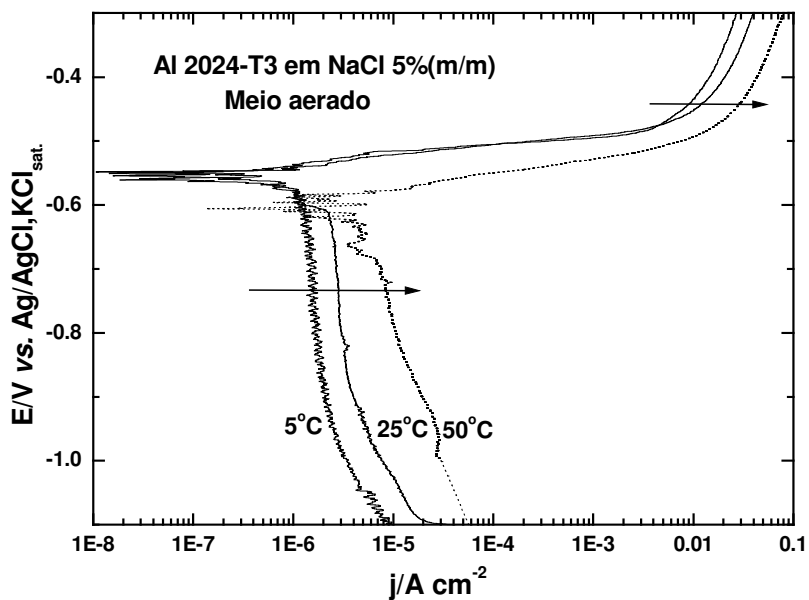


Figura 101 - Efeito da temperatura na resposta potenciodinâmica da liga Al(2024-T3) em solução aerada de NaCl 5%, pH 6,0.

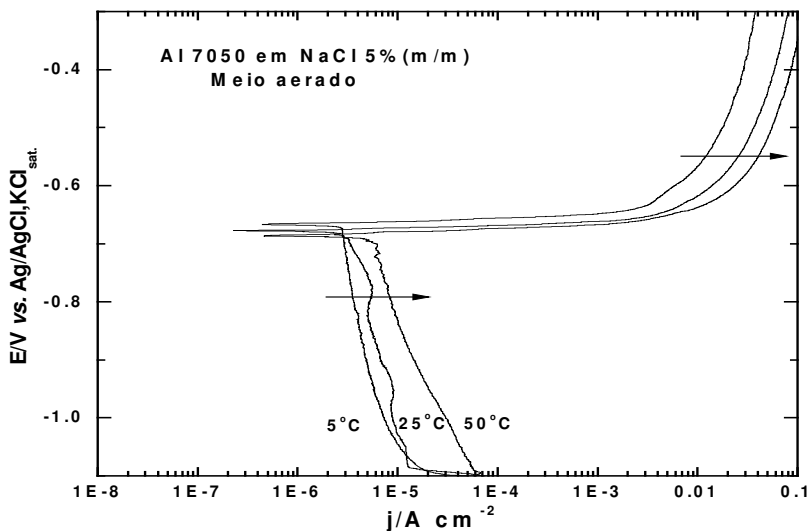


Figura 102 - Efeito da temperatura na resposta potenciodinâmica da liga Al(7050-T7) em solução aerada de NaCl 5%, pH 6,0.

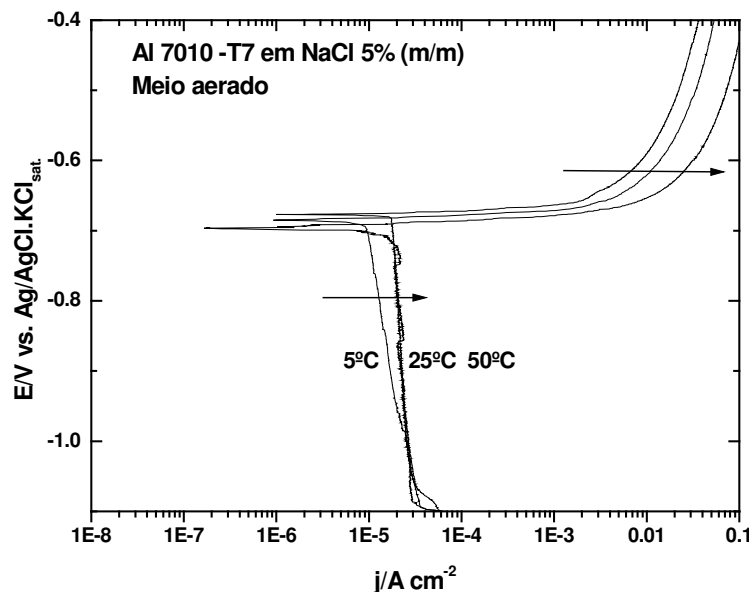


Figura 103 - Efeito da temperatura na resposta potenciodinâmica da liga Al(7010-T7) em solução aerada de NaCl 5%, pH 6,0.

As curvas de polarização registradas em soluções desaeradas (Figuras 104 a 106) apresentam a cada temperatura regiões de passividade, não observadas nos meios aerados (Figuras 101 a 103). Outros aspectos importantes em ambas as ligas são: i) a sobretensão da reação de redução diminui com o aumento da temperatura; ii) à temperatura mais baixa obteve-se maior potencial de pite (Figura 109) e menor densidade de corrente passiva (Figura 111), o qual indica maior grau de proteção e estabilidade do filme passivo; iii) as ligas Al(7010-T7) e Al(7475-T7) exibiram as maiores resistências à corrosão localizada à temperatura de 5°C (Figura 110); iv) a liga Al(2024-T3) exibiu um comportamento intermediário quando comparado com as ligas Al(7XXX-T7), resultando mais resistente à corrosão que a liga Al(7050-T7) (Figuras 110 e 111); v) a liga Al(2024-T3) apresentou um pico na região de transpassivação, o qual aumenta com o aumento da temperatura. Um pico de similares características foi observado em ligas Al-Zn-Mg e atribuído à dissolução seletiva das fases presentes nessas ligas (CABOT, et al., 1995; BUCHHEIT, et al., 1997).

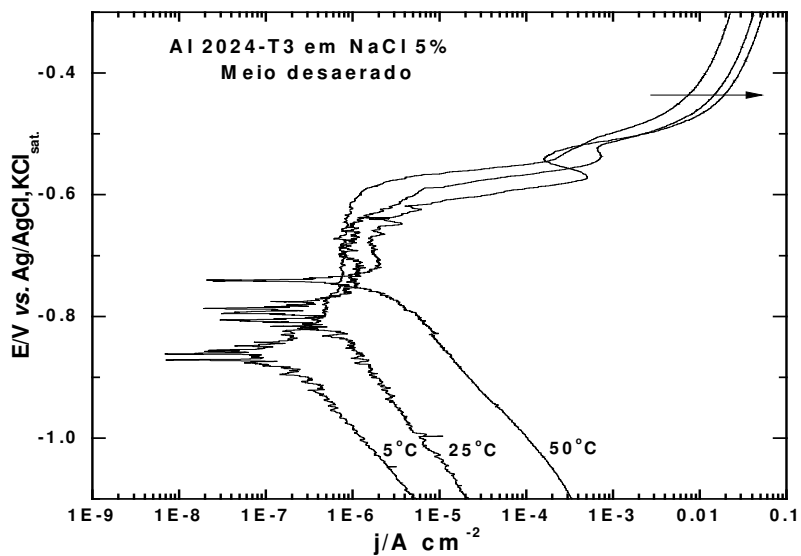


Figura 104 - Efeito da temperatura na resposta potenciodinâmica para a liga Al(2024-T3) em solução desaerada de NaCl 5%, pH 6,0.

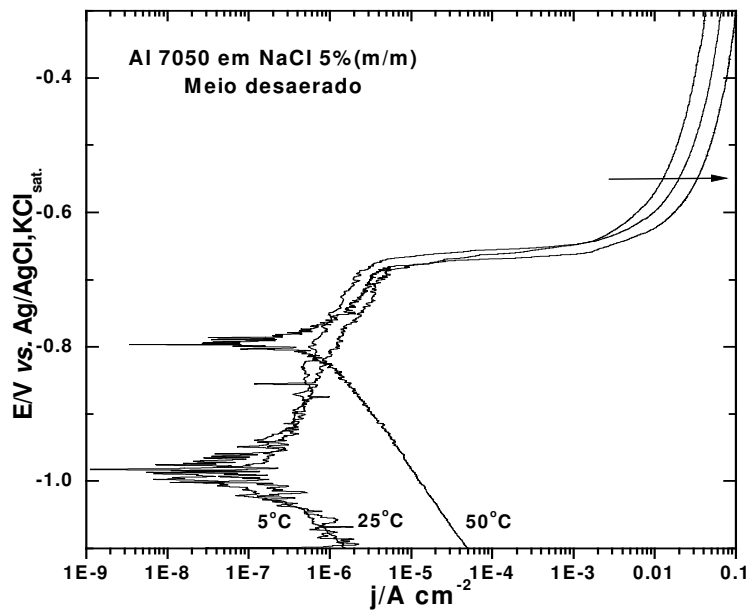


Figura 105 - Efeito da temperatura na resposta potenciodinâmica para a liga Al(7050-T7) em solução desaerada de NaCl 5%, pH 6

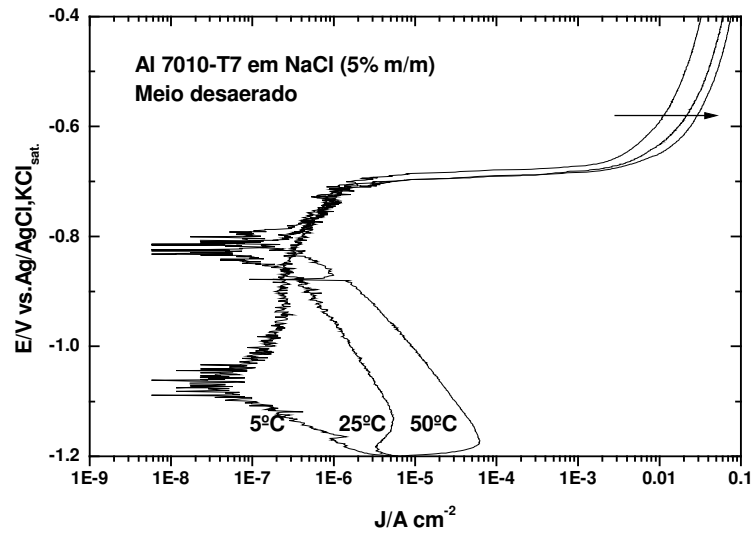


Figura 106 - Efeito da temperatura na resposta potenciodinâmica para a liga Al(7010-T7) em solução desaerada de NaCl 5%, pH 6,0.

Para uma melhor análise quantitativa, as Figuras 107 a 111 representam as dependências dos parâmetros de corrosão com a temperatura em meio aerado e desaerado, respectivamente.

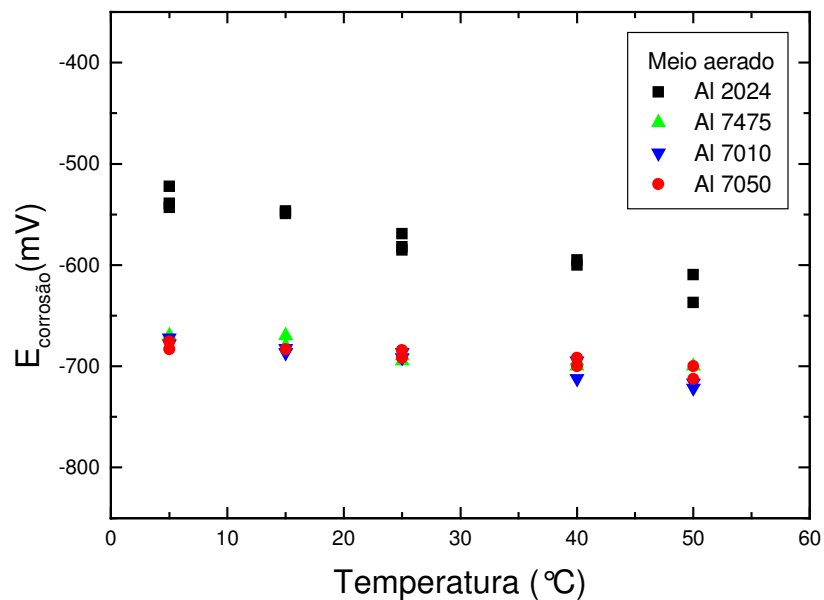


Figura 107 - Diminuição do potencial de corrosão com o aumento da temperatura em solução de NaCl 5%, pH 6,0.

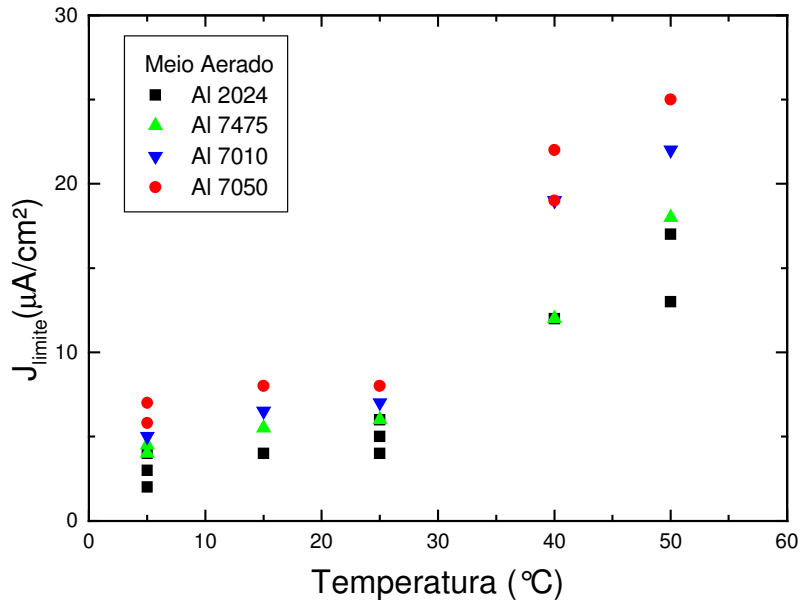


Figura 108 - Aumento da densidade de corrente limite de redução como o aumento da temperatura em solução de NaCl 5%, pH 6,0.

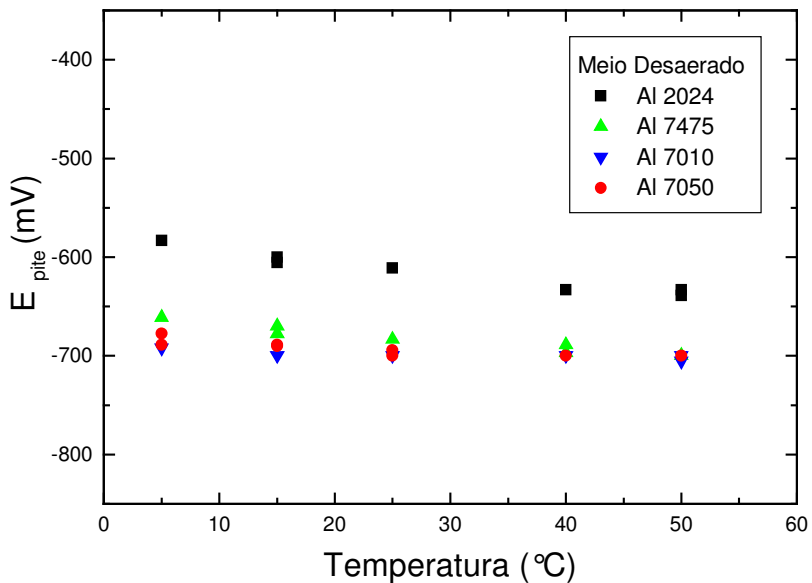


Figura 109 - Diminuição do potencial de pite com o aumento da temperatura em solução de NaCl 5%, pH 6,0.

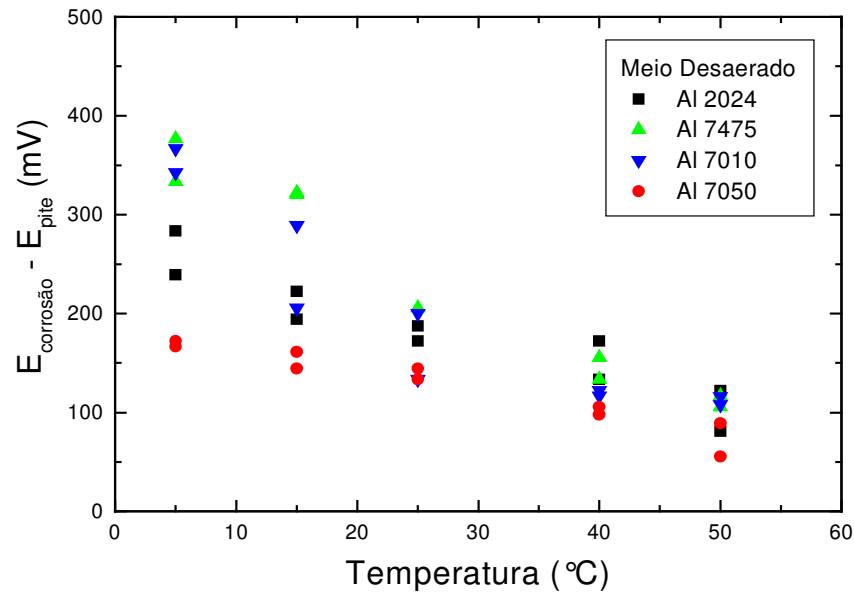


Figura 110 - Tendência à corrosão localizada com a variação de temperatura em solução de NaCl 5%, pH 6,0.

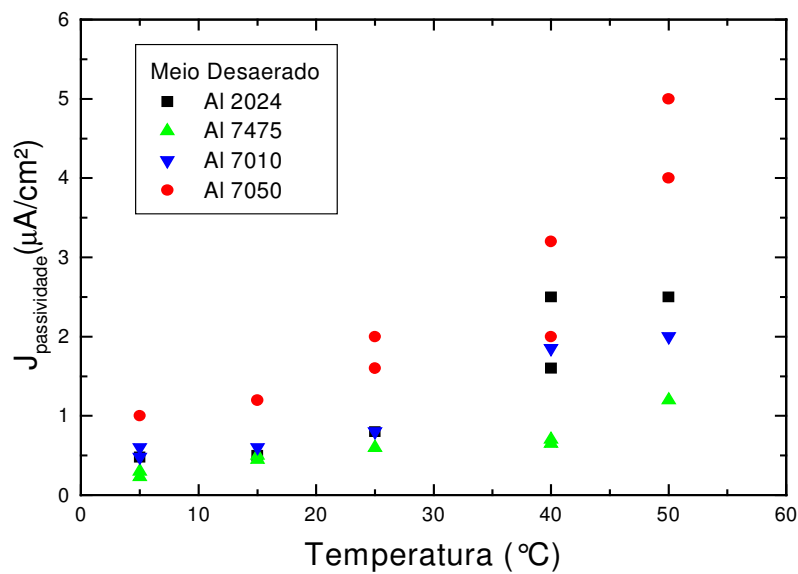


Figura 111 - Variação da densidade de corrente de passividade a temperatura em solução de NaCl 5%, pH 6,0.

Outra análise da variação dos parâmetros de corrosão, com o aumento da temperatura permite concluir: i) em meio aerado, a corrente limite somente é alterada significativamente a temperaturas maiores que 25°C, ii) em meio desaerado, os potenciais de corrosão e de pite se deslocam em sentidos contrários diminuindo assim a resistência à corrosão localizada, iii) as correntes de passividade se comportam como as correntes limite no meio aerado.

V.3) Ligas 2024 e 7050

V.3.1) Efeito do nitrato e do nitrito na corrosão das ligas

V.3.1.1) Ensaio não-eletroquímicos

V.3.1.1.2) Ensaio de corrosão por imersão

Nos ensaios de imersão, os corpos de prova como recebidos foram submetidos ao polimento mecânico e após o tratamento de limpeza, foram completamente imersos em solução aerada de NaCl 5% pH 6,0, segundo a ASTM G 31, 1972. Este ensaio teve uma certa importância devido aos resultados propiciarem condições para estudar a morfologia superficial e identificar os produtos de corrosão formados durante o tempo de imersão. Os experimentos foram realizados a temperatura ambiente em condições estáticas e a variação de massa foi estudada durante seis meses de imersão.

A Figura 112 indica que nos primeiros dias de imersão acontece a dissolução da liga, provavelmente favorecida pelo meio ácido inicialmente existente na solução (pH 6,0). Os produtos de corrosão, insolúveis no meio salino, formaram um filme aderente sobre a superfície metálica e o aumento de massa das ligas para cada período de imersão foi levemente maior na liga 2024. Os valores de pH das soluções aumentaram cerca de duas unidades devido, principalmente, à redução de oxigênio. A reação dos cátions formados neste processo com o meio aquoso pode produzir hidróxidos como $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ e $\text{Mg}(\text{OH})_2$. 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 contêm, 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 14) 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%.

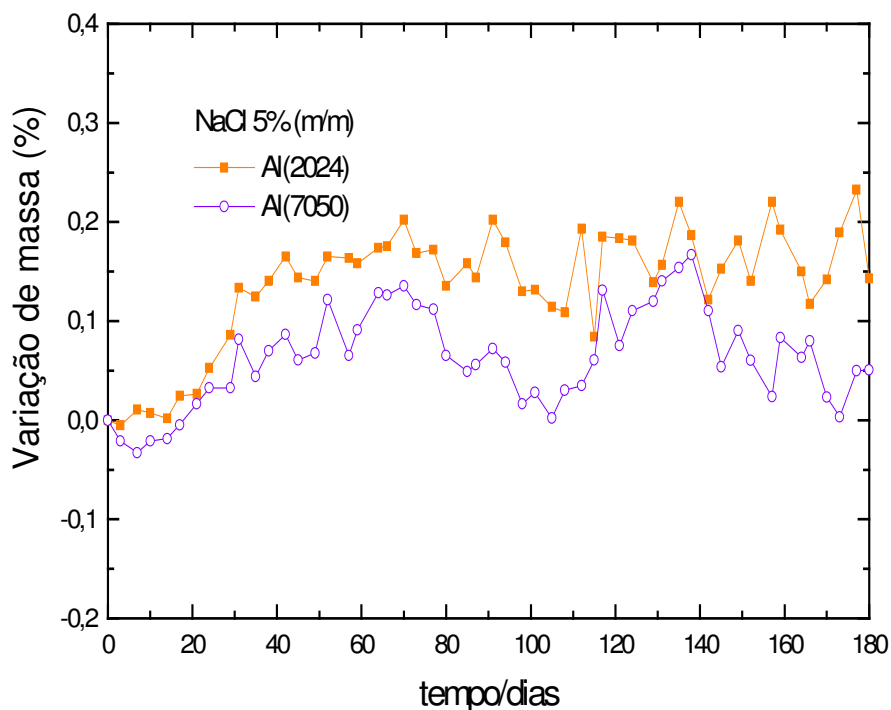


Figura 112 - Variação de massa das ligas de alumínio durante o tempo de imersão.

Tabela 14 - Determinação quantitativa de magnésio em solução de NaCl 5%.

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

* As quantidades 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 NaCl 5%, as ligas também foram imersas em soluções de NaCl contendo NaNO_3 e NaNO_2 0,1M. Os resultados obtidos para o período de imersão de seis meses encontram-se na Tabela 15. Não foi possível realizar a decapagem e a medição de dureza devido ao alto grau de deterioração dos c-d-p. Apesar disso, os resultados indicam que tanto o NO_2^- quanto o NO_3^- provocam uma variação de massa muito maior com relação ao cloreto sobre a liga 2024 que sobre a 7050. Essa variação está vinculada diretamente com a 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 c-d-p.

Tabela 15 - Variação de massa durante um período de seis meses de imersão.

<i>Amostra/solução</i>	<i>M_i/g (antes imersão)</i>	<i>M_f/g (após imersão)</i>	<i>Variação de massa (%)</i>
<i>Al 2024/ Cl⁻</i>	5,3595/pH 6,0	5,5071/pH 8,4	- 2,75
<i>Al 7050/ Cl⁻</i>	5,7756/pH 6,0	5,9200/pH 8,2	- 2,50
<i>Al 2024/(Cl⁻ + NO₃⁻)</i>	6,4723/pH 5,9	7,1013/pH 9,3	- 9,72
<i>Al 7050/(Cl⁻ + NO₃⁻)</i>	3,8429/pH 5,9	3,7795/pH 8,8	1,65
<i>Al 2024/(Cl⁻ + NO₂⁻)</i>	6,2108/pH 6,7	6,9993/pH 10,2	- 12,7
<i>Al 7050 (Cl⁻ + NO₂⁻)</i>	3,9452/pH 6,7	3,8513/pH 9,3	2,38

V.3.1.1.2.1) Medições de dureza

Após as ligas serem submetidas aos ensaios de imersão e às decapagens, o ensaio de dureza constituiu um bom critério para avaliar a deterioração superficial das ligas metálicas susceptíveis à corrosão. Foram feitas medições de dureza Rockwell A em várias regiões superficiais das ligas de alumínio 2024 e 7050 antes e após seis meses de imersão em solução de NaCl 5% (Tabela 16). 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, a dureza diminui tornando o material mais frágil e susceptível à fratura.

Os c-d-p imersos nas soluções que continham NO₃⁻ ou NO₂⁻ não puderam passar pelo ensaio de dureza, devido às mesmas estarem totalmente atacadas, com suas superfícies de forma irregular. Provavelmente esses oxi-ânions dissolvem lentamente os óxidos e hidróxidos formados sobre a superfície da liga deixando-a vulnerável ao ataque.

Tabela 16 - Variação da dureza Rockwell A nas ligas após a imersão em NaCl 5%, pH 6,0.

<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

V.3.1.1.2.2) Perda de massa

A decapagem foi realizada, segundo a norma ASTM B 137 (1989), com a finalidade de determinar a perda de massa das ligas 2024 e 7050 após a imersão em solução de NaCl 5%. Observa-se na Tabela 17 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 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 7050 exibiu 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%).

Tabela 17 - Perda de massa das ligas após a decapagem.

Liga de Al	Massa (g) antes imersão	Massa (g) antes decap	Massa (g) 1 ^a decap	Massa (g) 2 ^a decap	Massa (g) 3 ^a decap	Massa (g) 4 ^a decap	Massa (g) 5 ^a decap	Massa (g) 6 ^a decap	Massa (g) 7 ^a 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

V.3.1.1.3) Caracterização e identificação das fases da superfície

V.3.1.1.3.1) Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada com o objetivo de caracterizar a superfície das ligas e seus produtos de corrosão. A espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) permitiu a análise elementar localizada, qualitativa e semiquantitativa da superfície.

Mediante a análise micrográfico foi possível detectar a presença de partículas intermetálicas grosseiras, tanto da liga 2024 (Figura 113) como da 7050 (Figura 116). Sobre a matriz se observam algumas incrustações, que quando submetidas a tratamentos superficiais mecânicos podem deixar perfurações, como consequência do desprendimento

daquelas fases durante o polimento. Em geral as ligas apresentam partículas com forma esférica e cilíndrica e grande quantidade de partículas com geometria não definida.

Da análise semi-quantitativa por EDS, na liga 2024, sobre as partículas na forma de bastão a proporção obtida foi de 24Al: 5Cu: 2Fe: 1Mn (Figura 114), enquanto que na forma circular foi de 3Al: 1Cu: 1Mg (Figura 115). 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 das apresentadas anteriormente. As proporções atômicas obtidas para as partículas na forma de bastão das ligas como recebida foi de 8Al:2Cu:1Fe (Figura 116) e para as partículas na forma circular foram de 31Al:13Mg:12Cu:1Zn (Figura 117).

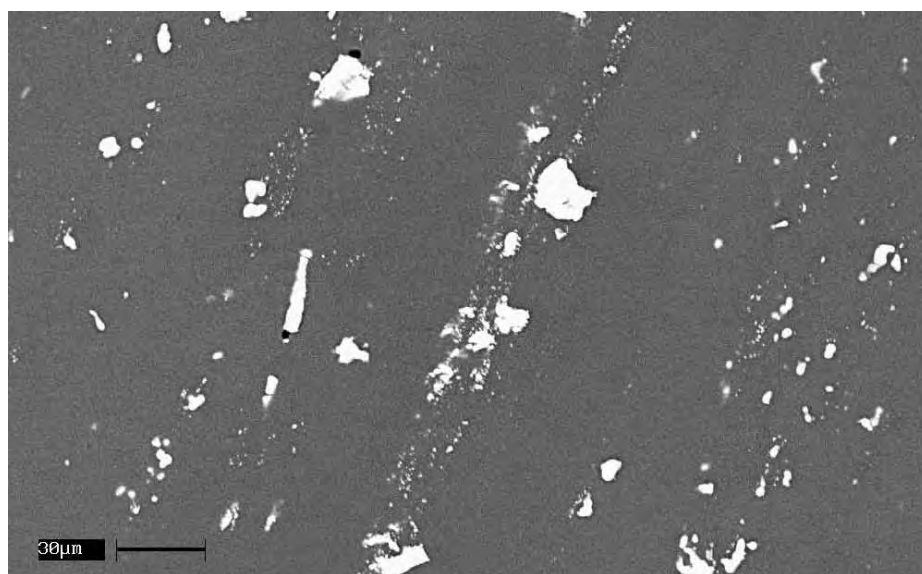


Figura 113 - Micrografia da superfície da liga 2024 mostrando a presença de incrustações e partículas intermetálicas grosseiras.

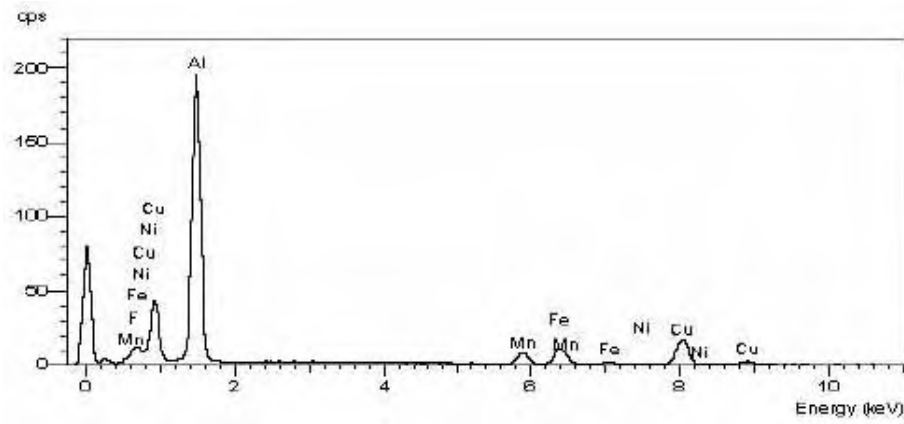


Figura 114 - Espectro de EDS das partículas em forma de bastão na liga 2024.

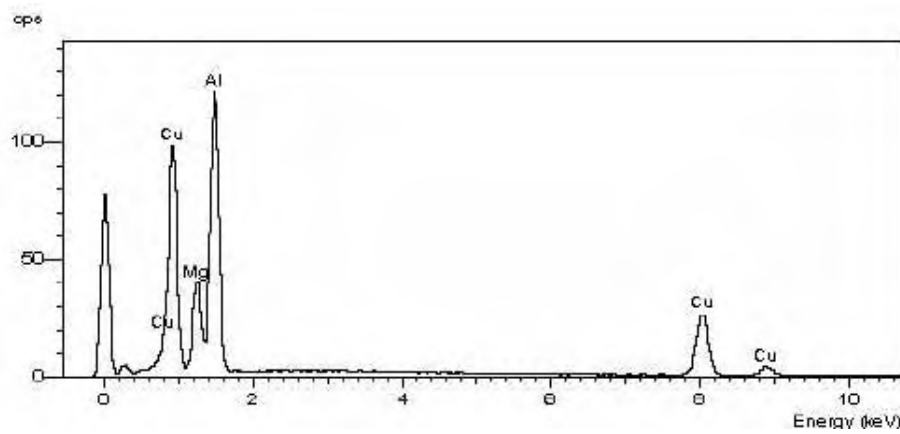


Figura 115 - Espectro de EDS das partículas em forma circular na liga 2024.

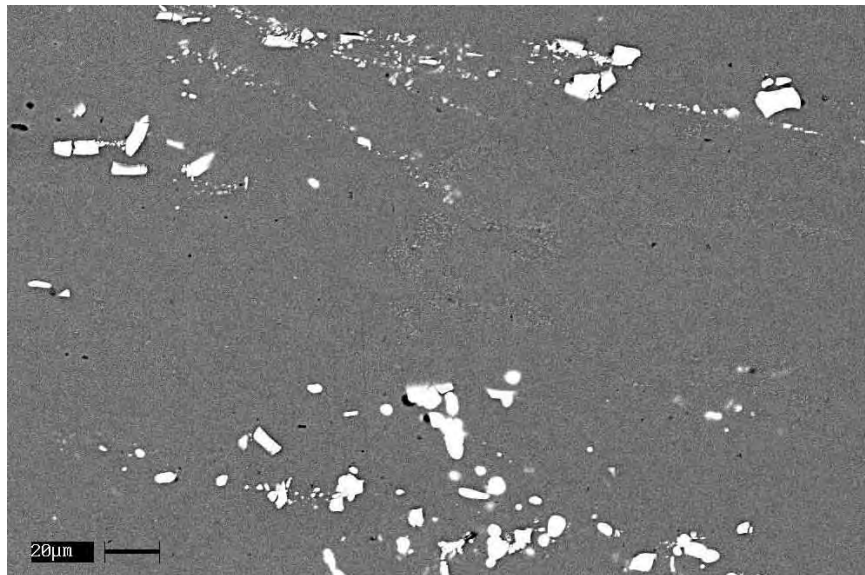


Figura 116 - Micrografia da superfície da liga 7050 mostrando a presença de incrustações e partículas intermetálicas grosseiras.

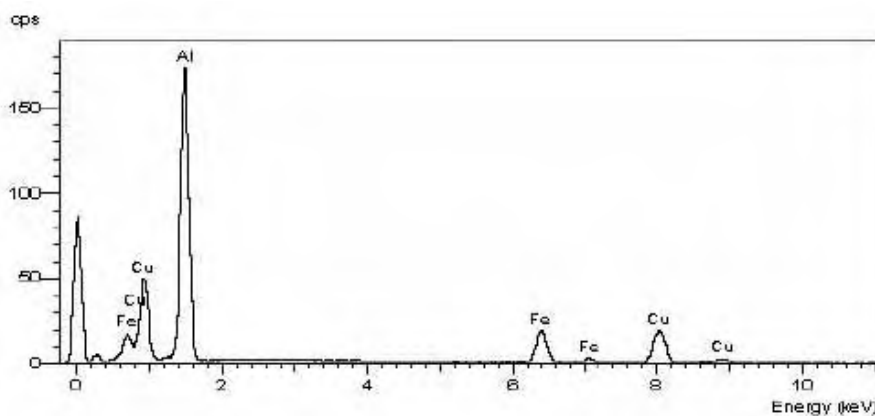


Figura 117 - Espectro de EDS das partículas em forma de bastão na liga 7050.

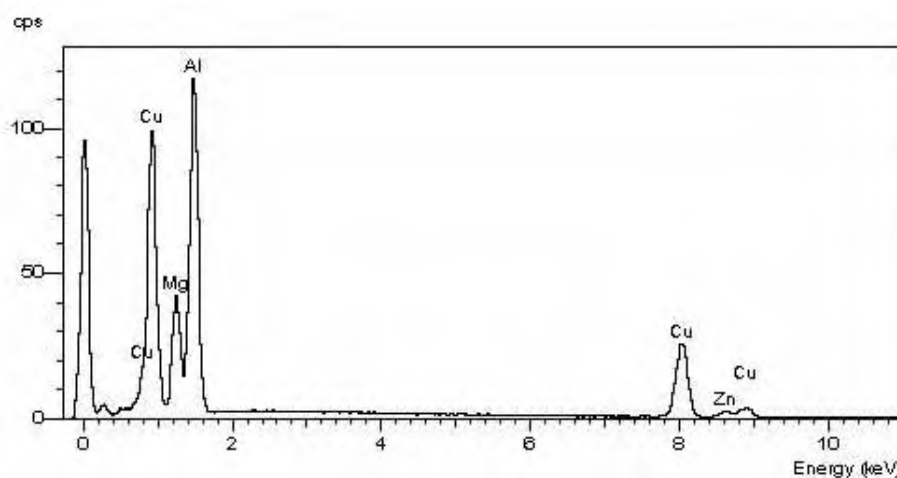


Figura 118 - Espectro de EDS das partículas em forma circular na liga 7050.

Procurou-se focar, 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 119 e 121 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 liga 2024, e de cobre e zinco no caso das liga 7050. Elementos como cloro e sódio, proveniente do eletrólito, também foram detectados.

O resultado da análise pontual foi diferente em cada caso. Na Figura 119 os pontos brancos e as regiões mais claras e profundas estão constituídos por compostos ricos em cobre, como mostra o espectro da Figura 120. A Figura 121 apresenta regiões brancas

sobre um filme aparentemente compacto. Essas regiões estão constituídas por compostos ricos em zinco (Figura 122).

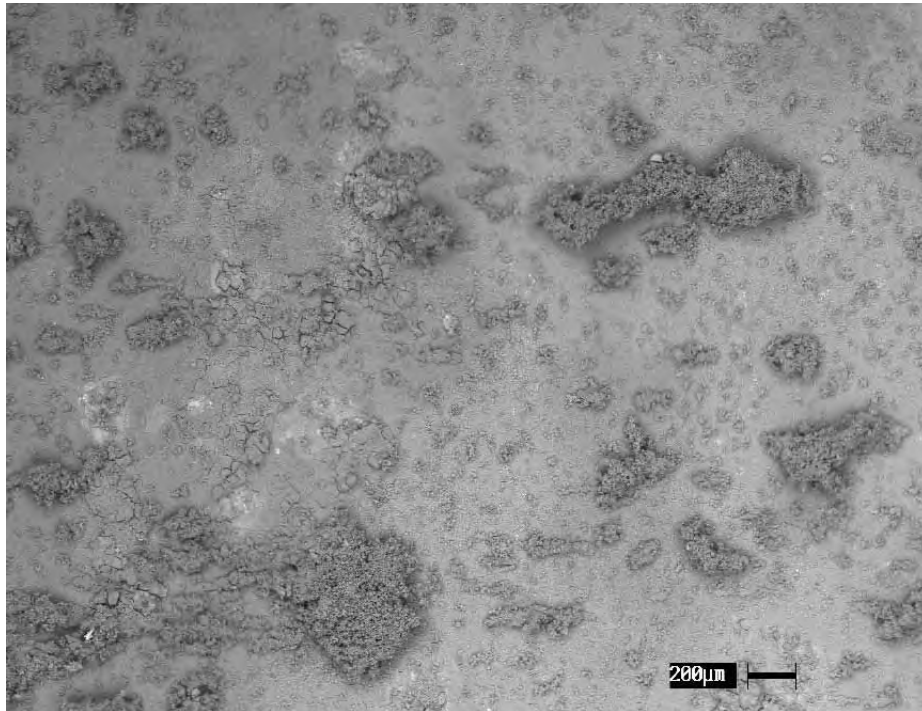


Figura 119 - Micrografia da superfície mostrando produtos de corrosão sobre a liga 2024 e as regiões claras constituídas por compostos ricos em cobre.

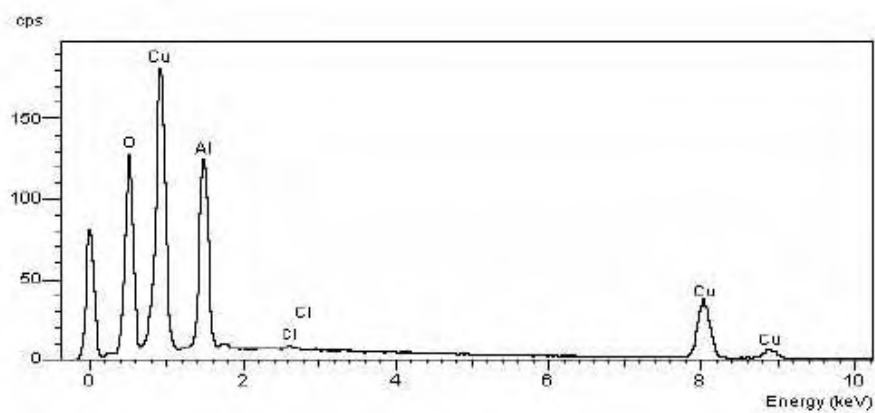


Figura 120 - Espectro de EDS pontual da região mais clara da superfície mostrada na Figura 119.

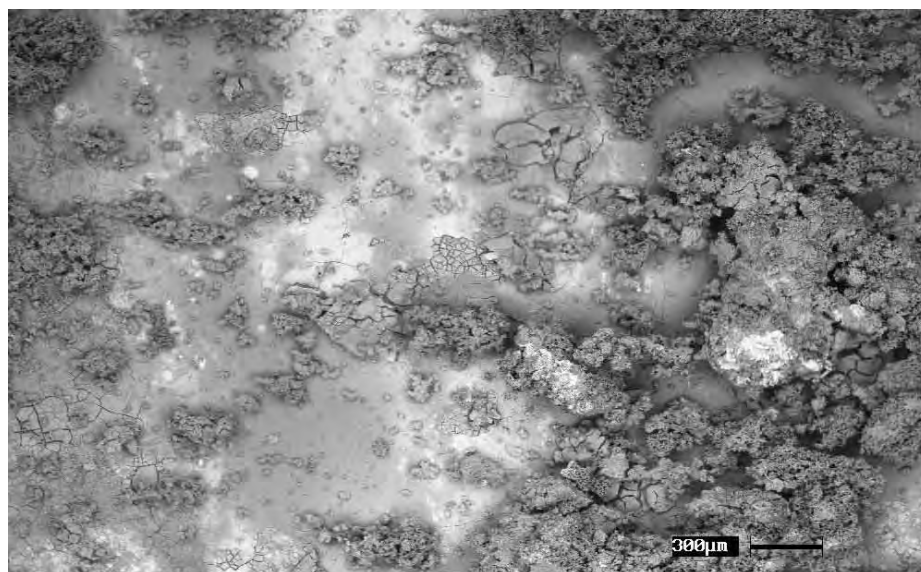


Figura 121 - Micrografia da superfície mostrando produtos de corrosão sobre a liga 7050 e as regiões claras constituídas por compostos ricos em zinco.

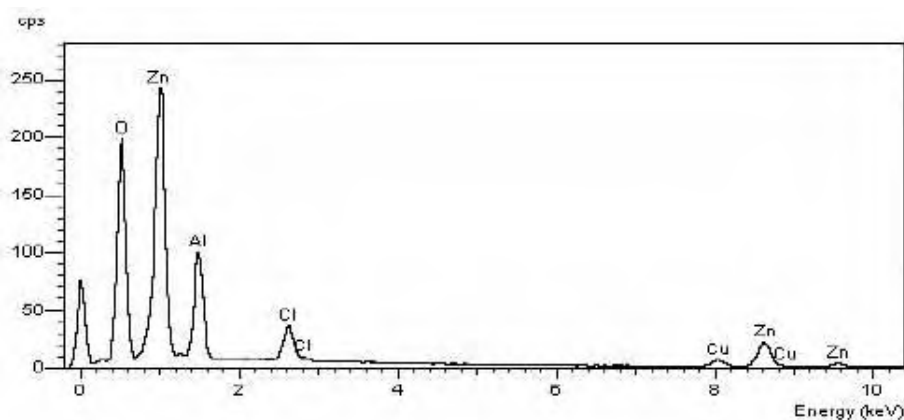


Figura 122 - Espectro de EDS pontual da região clara da superfície mostrada na Figura 121.

A severidade do ataque nas ligas 2024 (Figura 123) e 7050 (Figura 127) que foram imersas por um período de seis meses em NaCl 5% contendo NO_3^- 0,1M, é evidenciada pela formação de um depósito volumoso de produtos de corrosão em toda a superfície dos c-d-p. A análise por EDS da liga 2024 foi feita em três pontos distintos, as proporções atômicas obtidas para o ponto 1 (Figura 124) foi de 3O: 1Al com traços de Cl e Cu, para o ponto 2 (Figura 125) 10O: 3Al: 1Cl com traços de Cu e para o ponto 3 (Figura 126) 3O: 1Al com traços de Cl, Mn e Cu. O resultado da análise de EDS total feita na amostra 7050 (Figura

128) foi de 4O: 1Al com traços de Zn e da análise pontual (Figura 129) realizada na região lisa do produto de corrosão formado foi de 4O: 1Al com traços de Zn.

A liga 2024 (Figura 130) e a 7050 (Figura 132) também foram imersas em solução de NaCl 5% contendo NO_2^- 0,1M, durante o mesmo período de tempo. Os dois c-d-p apresentaram uma volumosa camada compacta e também regiões porosas, trincas e falhas por toda a superfície das ligas. O espectro de EDS pontual da 2024 feita na região lisa (Figura 131) registra a proporção atômica de 3O: 1Al com traços de Na e Cu. A análise por EDS realizada na região rugosa da 7050 (Figura 133) mostra os resultados de 14O: 1Mg: 2Al: 8Cu com traços de Cr e na região lisa (Figura 134) também aparece o mesmo resultado com traços de Zn.

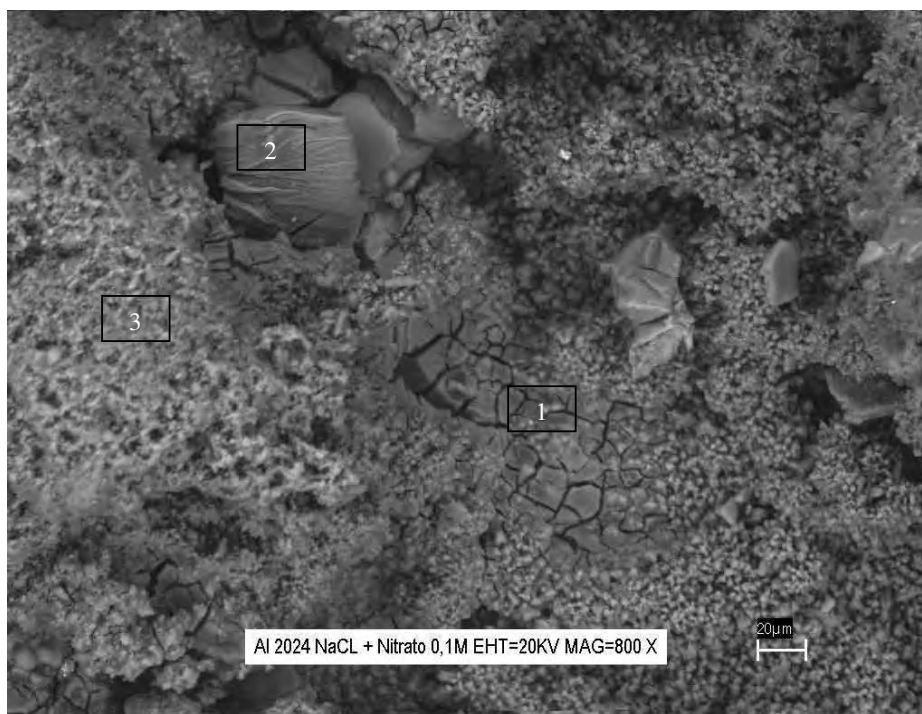


Figura 123 - Micrografia da superfície da liga Al 2024 após imersão em NaCl 5% + NaNO_3 0,1M mostrando um depósito volumoso de produtos de corrosão.

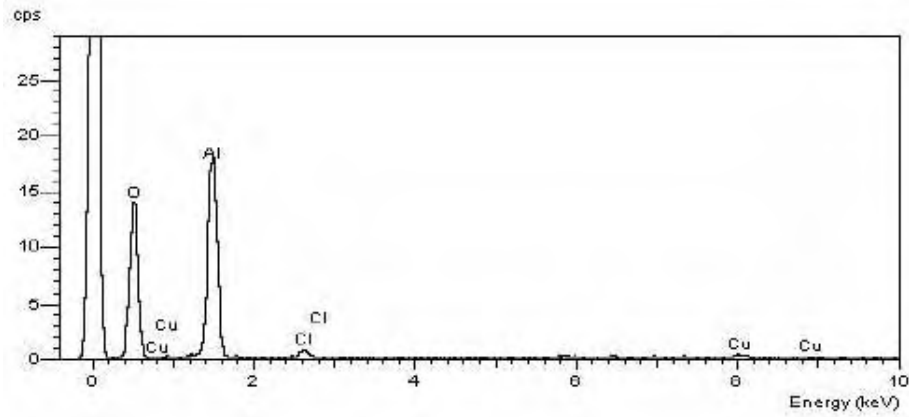


Figura 124 - Espectro de EDS pontual da região compacta lisa, nº 1, indicada na Figura 123.

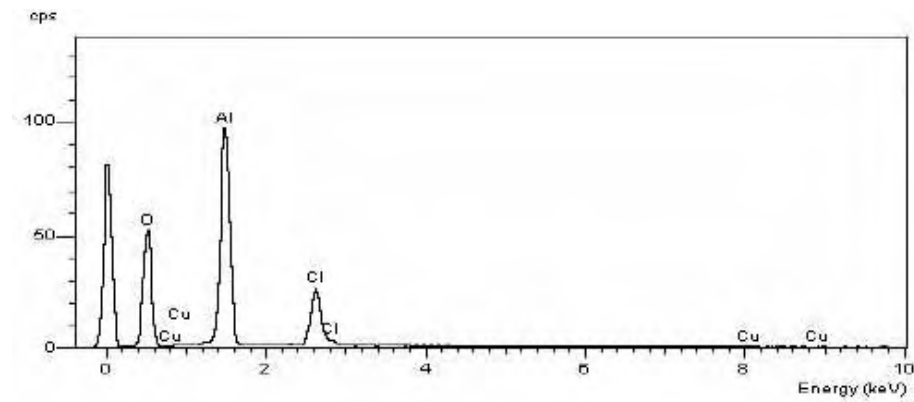


Figura 125 - Espectro de EDS pontual da região compacta lisa, nº 2, indicada na Figura 123.

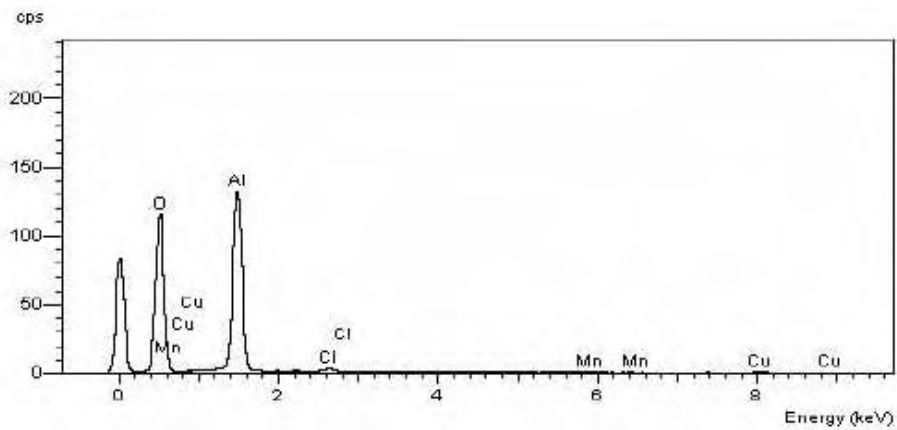


Figura 126 - Espectro de EDS pontual da região crespada, nº 3, indicada na Figura 123.

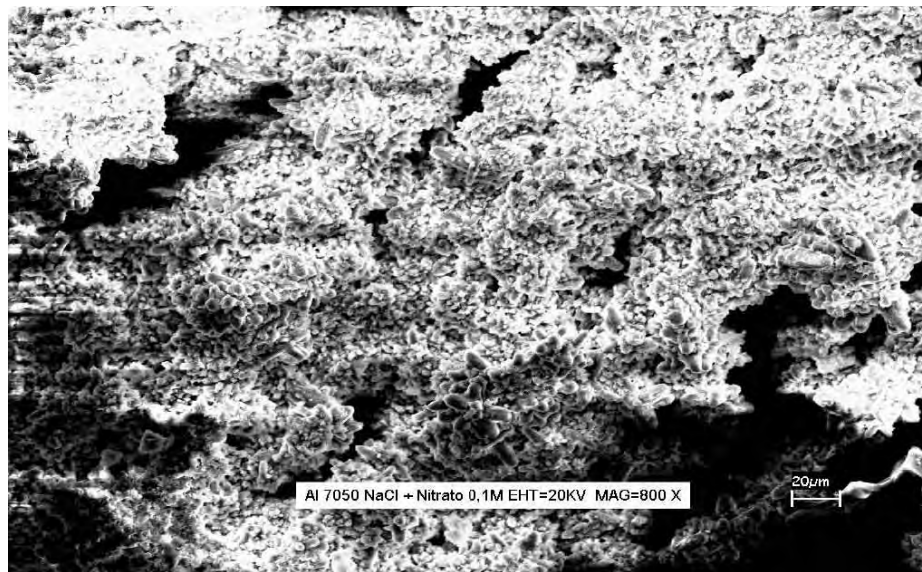


Figura 127 - Micrografia da superfície da liga Al 7050 após imersão em NaCl 5% + NaNO₃ 0,1M mostrando um depósito volumoso de produtos de corrosão.

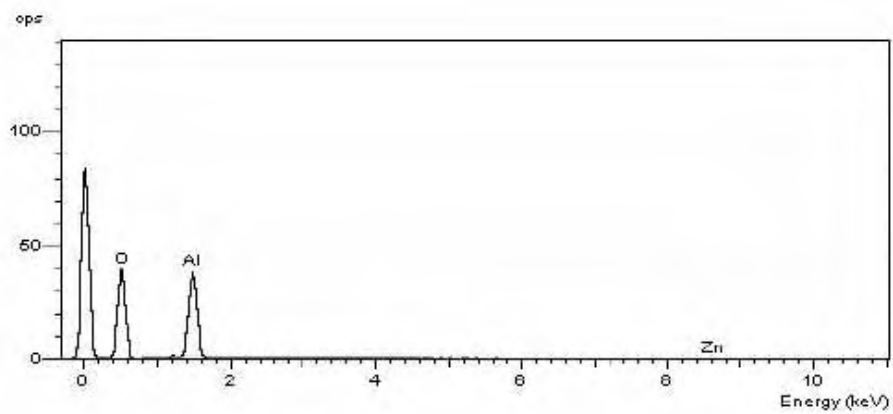


Figura 128 - Espectro de EDS total da superfície da liga 7050, observada na Figura 127.

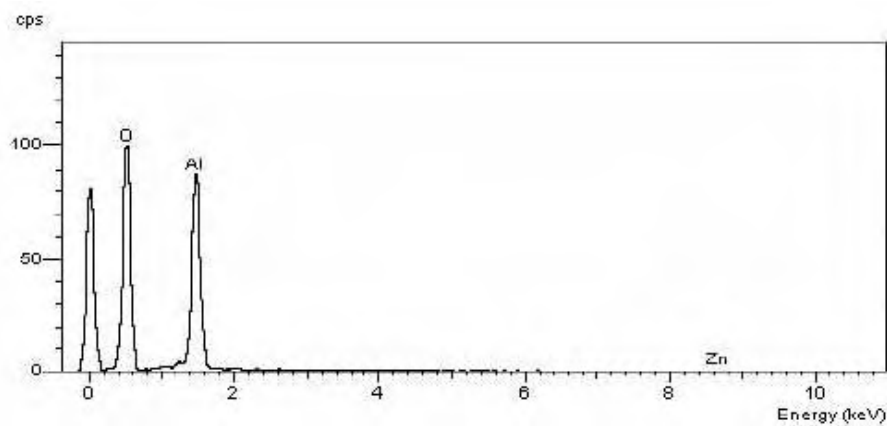


Figura 129 - Espectro de EDS pontual sobre a região lisa do produto de corrosão formado sobre a liga 7050, observado na Figura 127.

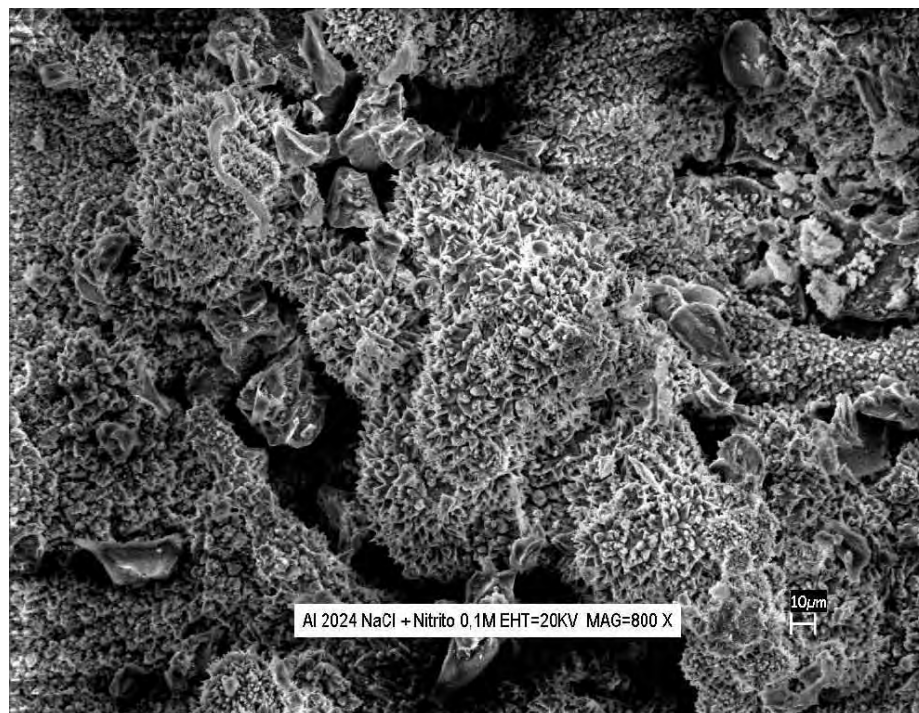


Figura 130 - Micrografia da superfície da liga 2024 após imersão em NaCl 5% + NaNO₂ 0,1M mostrando partes lisas, aspectos cristalinos e trincas no produto de corrosão.

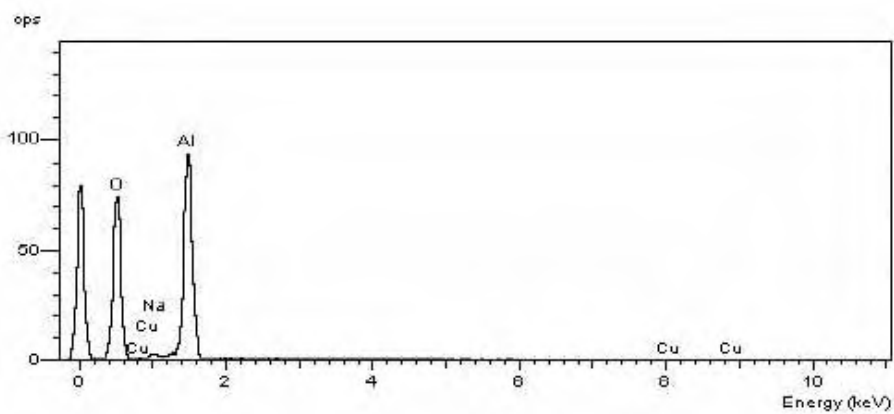


Figura 131 - Espectro de EDS pontual sobre a região lisa na liga 2024, observada na Figura 130.

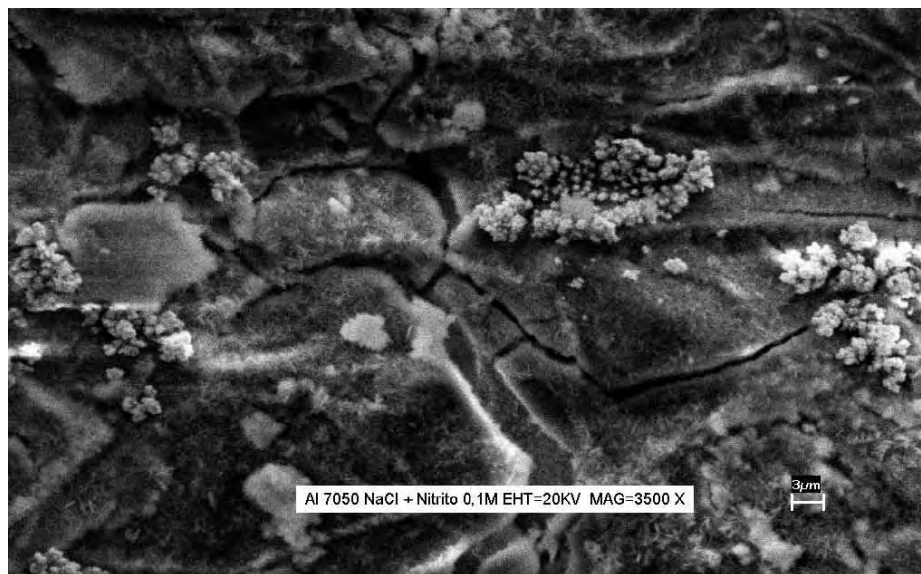


Figura 132 - Micrografia da superfície da liga 7050 após imersão em NaCl 5% + NaNO₂ 0,1M mostrando regiões compactas, lisas e rugosas.

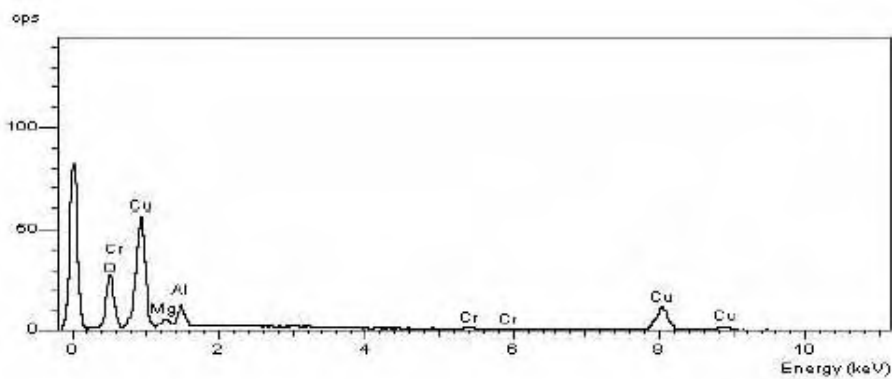


Figura 133 - Espectro de EDS pontual da região rugosa na liga 7050, observada na Figura 132.

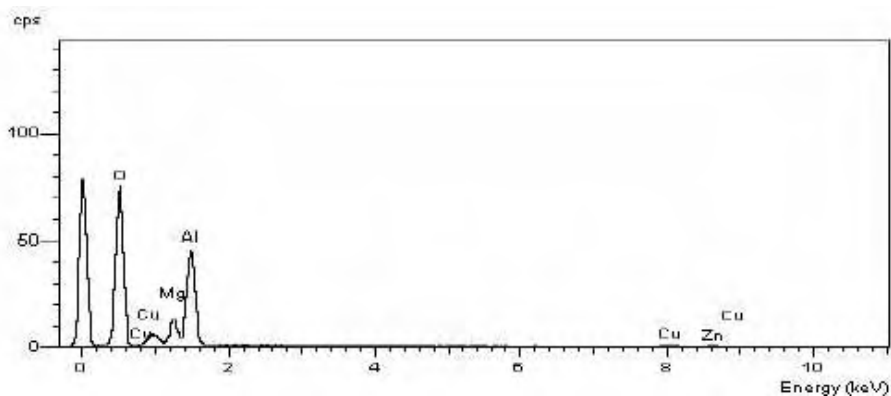


Figura 134 - Espectro de EDS pontual da região lisa sobre a liga 7050, observada na Figura 132.

V.3.1.1.3.2) Microscopia ótica

Mediante as técnicas de microscopia ótica (MO) foi possível obter uma descrição topográfica das superfícies corroídas das ligas 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 NaCl 5%, sobre a superfície da liga 2024 se observam, no mínimo, dois tipos de produtos de corrosão: um branco volumoso e outro vermelho mais próximo da matriz (Figura 135). Esses produtos foram identificados como óxidos e hidróxidos de cobre e alumínio, respectivamente.

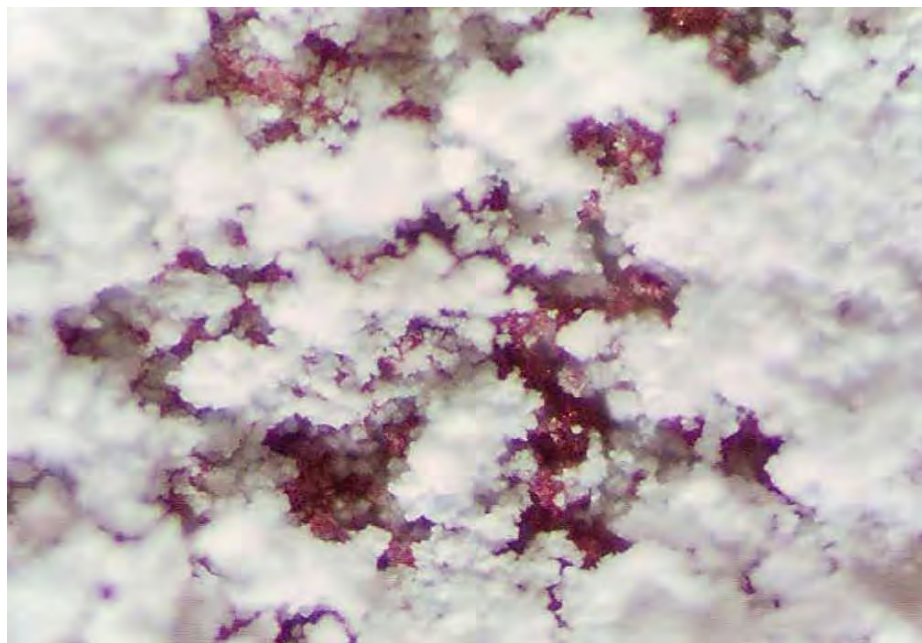


Figura 135 - Micrografia ótica da superfície mostrando os produtos de corrosão de Al e Cu sobre a liga 2024.

As análises de imagem baseadas nessa técnica mostram que os ataques das ligas 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 137) 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 136). 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 138) e 7050 (Figura 139) após seis meses de imersão em solução de NaCl 5% contendo NO_2^- 0,1M, foi observado que a liga 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, essa esfoliação se inicia no pite e se propaga pelo contorno de grão.

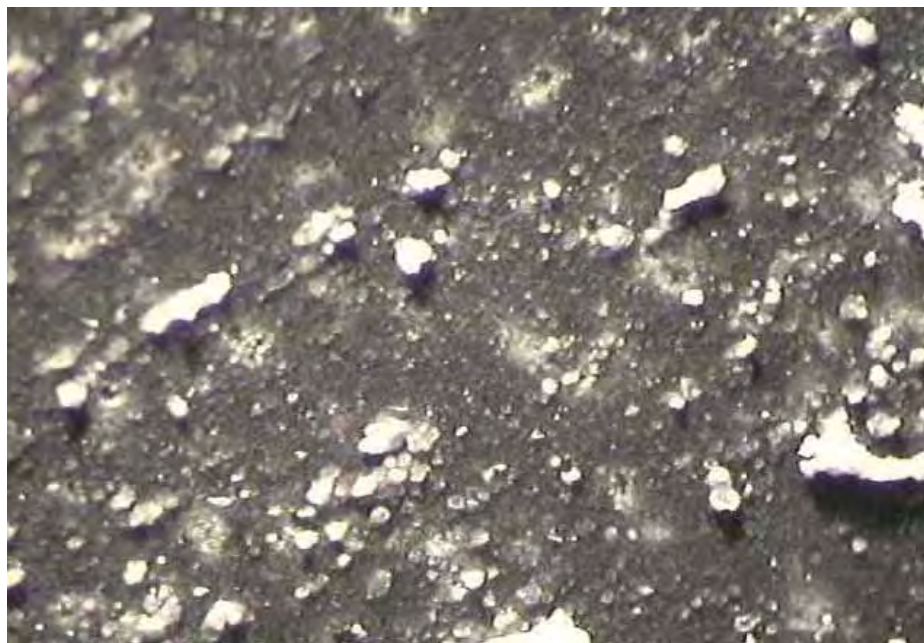


Figura 136 - Micrografia ótica da superfície da liga 2024 após imersão em NaCl 5% na presença de NaNO₃ 0,1M mostrando o aspecto poroso da superfície.



Figura 137 - Micrografia ótica da superfície da liga 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.

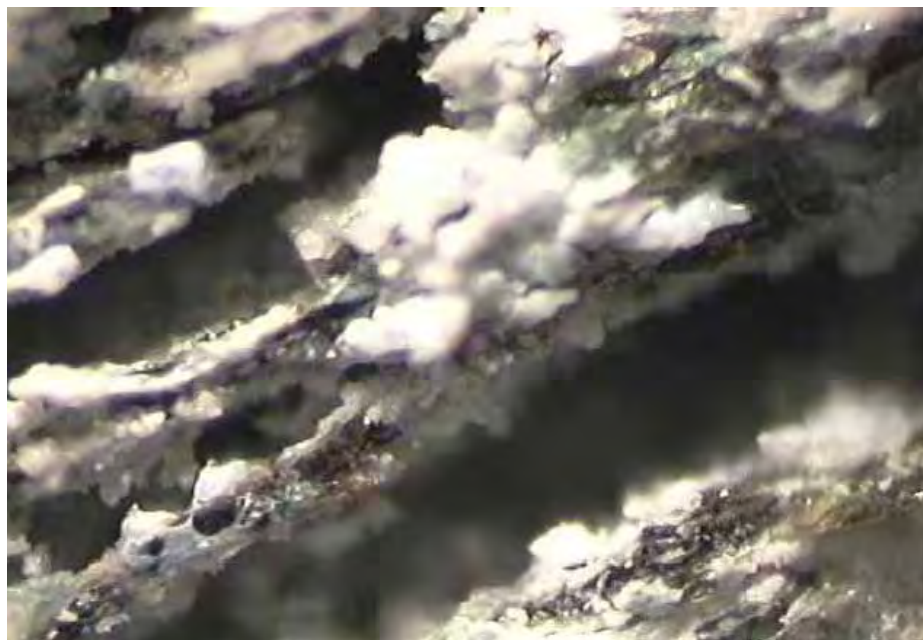


Figura 138 - Micrografia ótica da superfície da liga 2024 após imersão em NaCl 5% na presença de NaNO₂ 0,1M mostrando que a liga sofre corrosão por esfoliação.

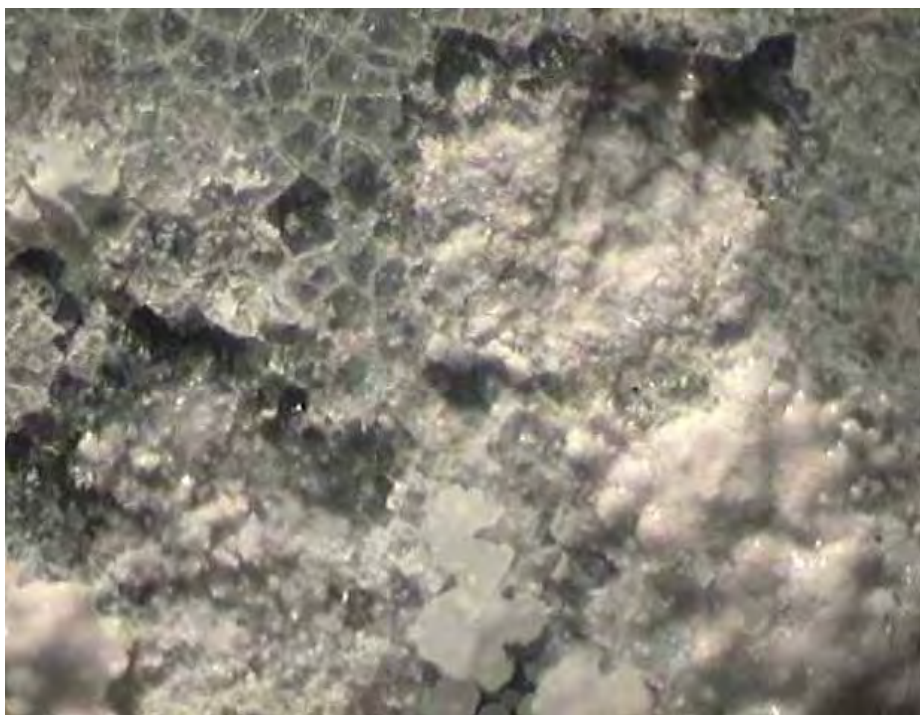


Figura 139 - Micrografia ótica da superfície da liga 7050 após imersão em NaCl 5% na presença de NaNO₂ 0,1M, embora totalmente coberta por produtos de corrosão, apresenta maior resistência à esfoliação.

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. Estudos eletroquímicos de algumas fases intermetálicas, encontradas em ligas das séries 2XXX e 7XXX em solução de NaCl, indicam que a partícula que contém mais cobre do que magnésio atua como cátodos e em caso contrário como ânodos com o conseqüente aparecimento de produtos de corrosão coloridos (WEI; LIAO; GAO, 1998; BUCHHEIT, 1995).

V.3.1.1.3.3) Difractometria de raios X

Os difratogramas de raios X realizados sobre as ligas 2024 e 7050 como recebidas apresentam características similares. Ambos os difratogramas exibem os típicos picos do alumínio com diferentes intensidades relativas (Figura 140). A análise não revelou a presença de Al_2O_3 sobre as ligas, provavelmente por apresentar-se como uma fina camada com certo caráter amorfo.

As ligas 2024 e 7050 foram imersas durante um período de seis meses, tanto em solução de NaCl 5% como em solução de NaCl 5% na presença de NO_3^- e NO_2^- 0,1M. Alguns dos produtos formados após o teste de corrosão por imersão foram identificados por meio da análise de difratogramas com o auxílio do banco de dados JCPDS data base (1994).

Sobre a liga 7050 foram obtidos os compostos $\text{Al}(\text{OH})_3$, e Cu_2O ; para a liga 2024, os mesmos produtos foram encontrados incluindo $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Figura 141). Das análises obtidas indicou-se principalmente a existência de $\text{Al}(\text{OH})_3$ monoclinico (ficha 33-0018), também apresentaram picos característicos de Cu_2O cúbico (ficha 5-0667) e $\text{Mg}(\text{OH})_2$ hexagonal (ficha 44-1482). O $\text{Zn}(\text{OH})_2$ hexagonal (ficha 24-1444) é isoestrutural com o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e não pode ser identificado por esta técnica.

Das análises realizadas nos produtos de corrosão da liga 2024 formados durante a imersão em $\text{Cl}^- + \text{NO}_3^-$ 0,1M (Figura 142) foi possível identificar hidróxido de alumínio, óxido de alumínio, mas, provavelmente também existam óxidos mistos de alumínio e cobre e de alumínio e magnésio. Quando esta mesma liga foi imersa em solução contendo NO_2^- 0,1M (Figura 143) os compostos resultantes foram hidróxido de alumínio, óxido de alumínio e provavelmente óxido de alumínio e magnésio.

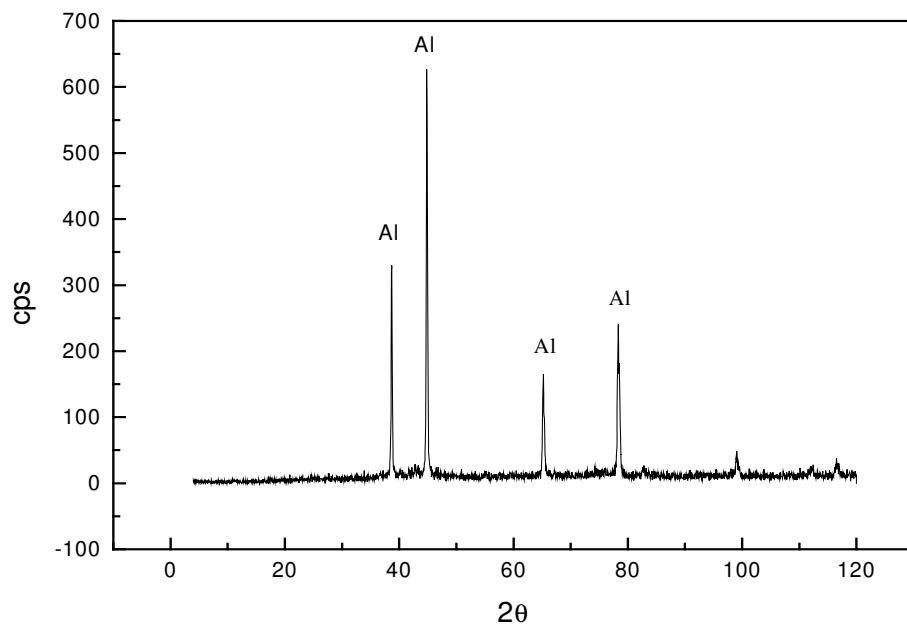


Figura 140 - Difratoograma de raios X sobre a liga 2024 como recebida.

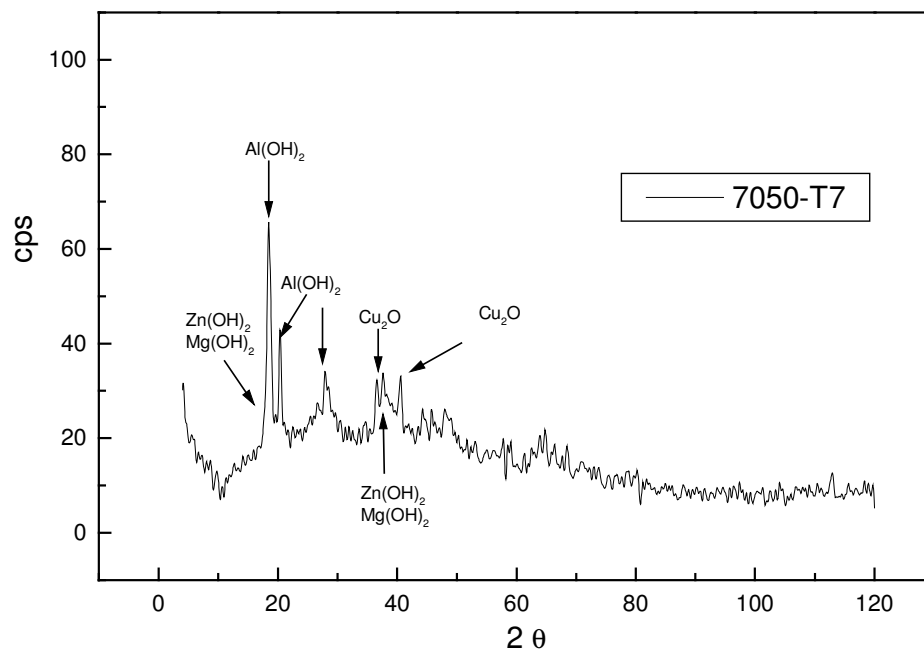


Figura 141 - Difratoograma de raios X sobre a liga 7050 corroída.

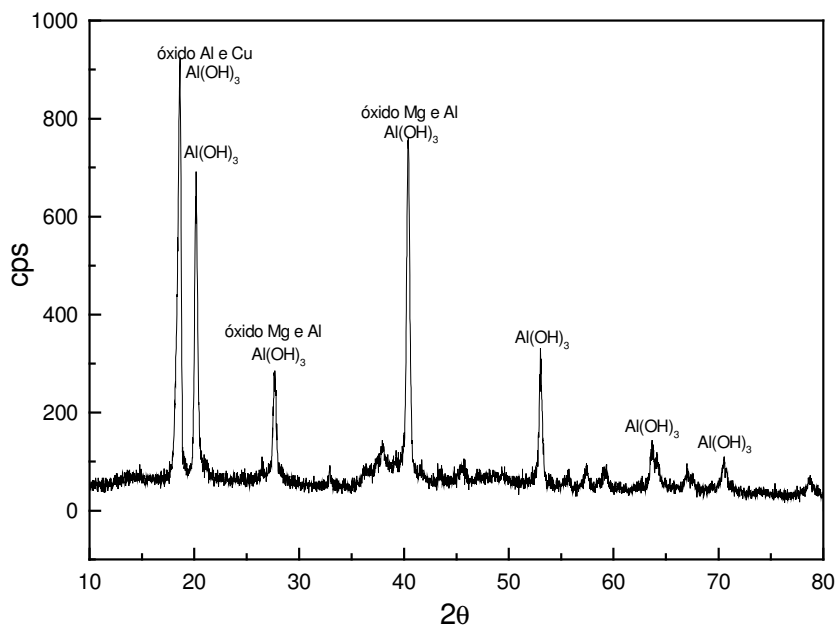


Figura 142 - Difratoograma de raios X dos produtos de corrosão da liga 2024 formados durante a imersão em $\text{Cl}^- + \text{NO}_3^-$ 0,1M.

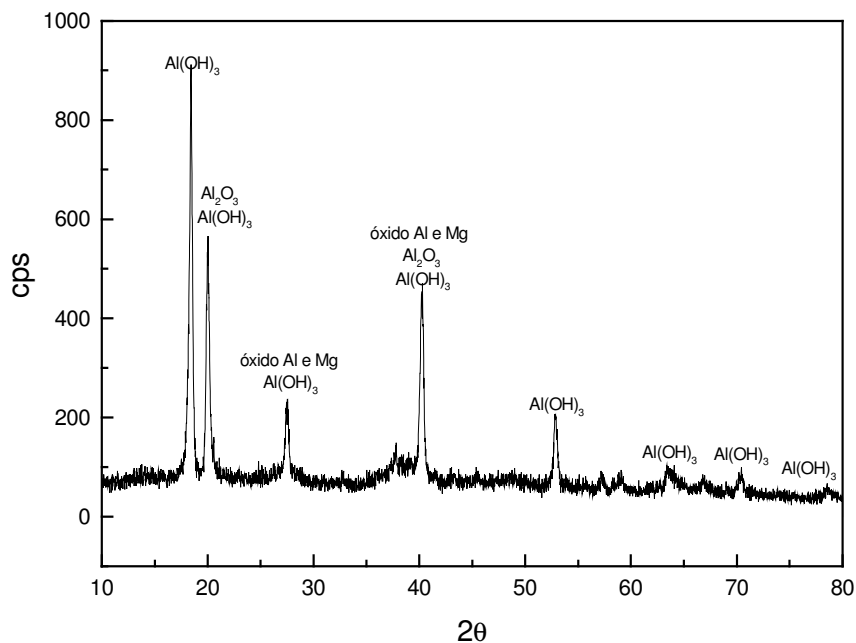


Figura 143 - Difratoograma de raios X dos produtos de corrosão da liga 2024 formados durante a imersão em $\text{Cl}^- + \text{NO}_2^-$ 0,1M.

Das análises realizadas nos produtos de corrosão da liga 7050 formados durante a imersão em $\text{Cl}^- + \text{NO}_3^-$ 0,1M (Figura 144) foi possível identificar hidróxido de alumínio óxido de alumínio, óxido de alumínio e zinco, mas, provavelmente também

existam óxidos mistos de alumínio e magnésio. Quando a análise foi realizada sobre a liga após a imersão em solução contendo NO_2^- 0,1M (Figura 145) foi detectado hidróxidos de alumínio, óxido de alumínio e de zinco e outros óxidos mistos desses metais com magnésio.

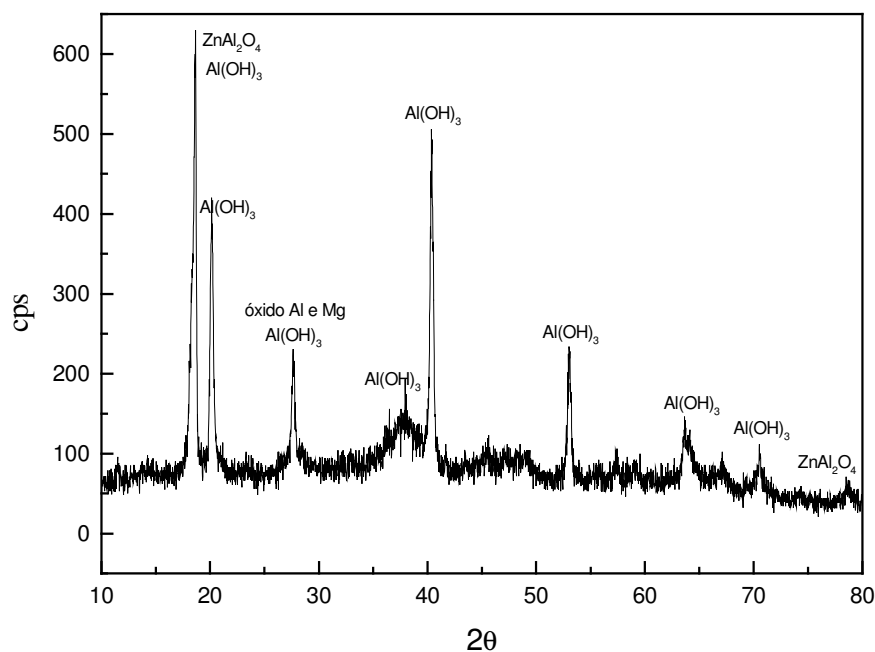


Figura 144 - Difratograma de raios X dos produtos de corrosão da liga 7050 formados durante a imersão em $\text{Cl}^- + \text{NO}_3^-$ 0,1M.

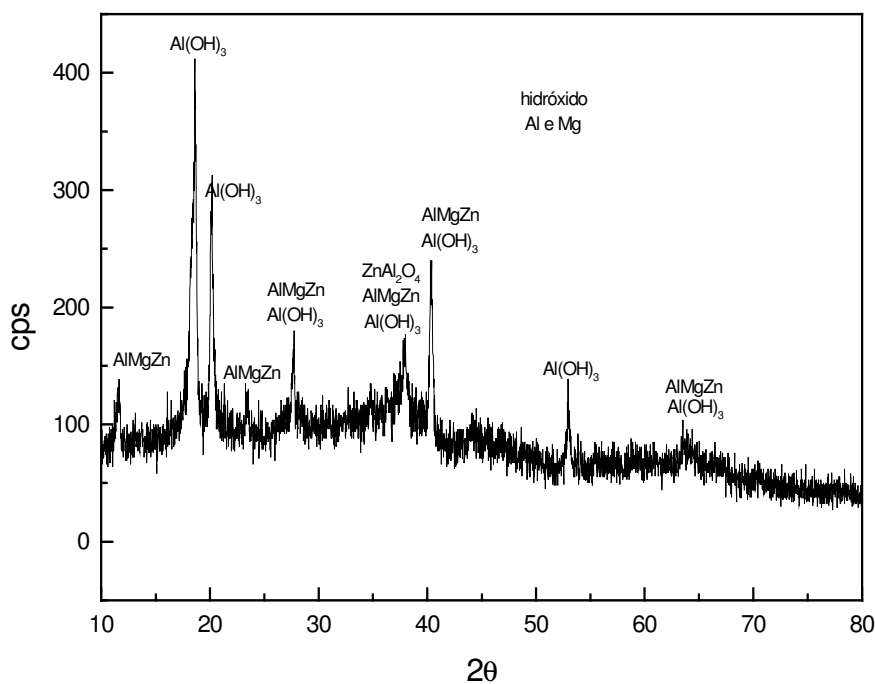


Figura 145 - Difratograma de raios X dos produtos de corrosão da liga 7050 formados durante a imersão em $\text{Cl}^- + \text{NO}_2^-$ 0,1M.

V.3.1.1.3.4) Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho dos produtos de corrosão sobre 2024 (Figura 146) e 7050 (Figura 147), foram estudados na região entre 4000 e 400 cm^{-1} . Essa técnica foi realizada com o intuito de identificar a presença de íons NO_3^- ou NO_2^- nos produtos de corrosão formados após seis meses de imersão. Os espectros desses produtos apresentaram aspectos semelhantes, tanto na localização como na intensidade das bandas.

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 nitritos 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).

Analisando os espectros das Figuras 146 e 147, não se observam bandas de absorção relacionadas aos ânions NO_3^- ou NO_2^- . 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 2024 e 7050 confirma a presença de hidróxidos, principalmente de alumínio, como identificado pela técnica de raios X (item 3.1.1.2.3), o que não descarta a possibilidade da existência de óxidos hidratados ou água nesses produtos.

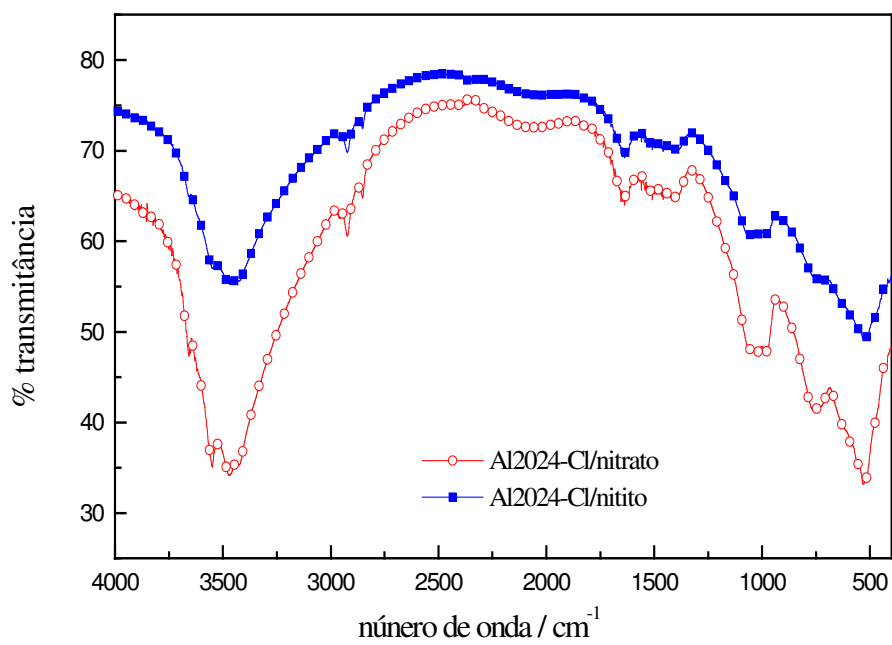


Figura 146 - Espectros de IR dos produtos de corrosão obtidos da imersão da liga 2024 em solução de NaCl 5% com diferentes ânions.

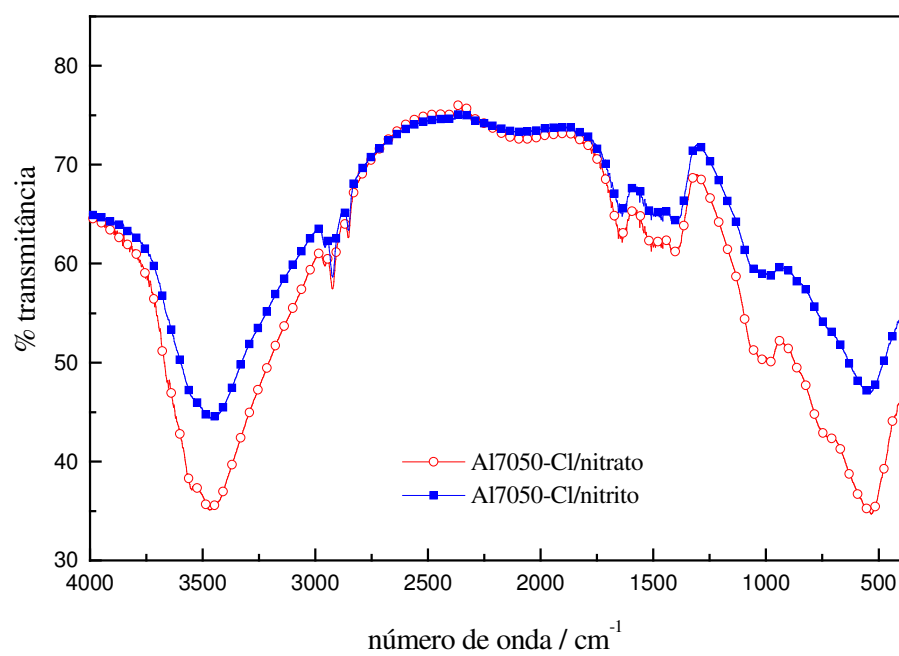


Figura 147 - Espectros de IR dos produtos de corrosão obtidos da imersão da liga 7050 em solução de NaCl 5% com diferentes ânions.

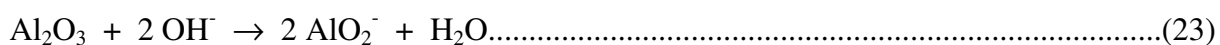
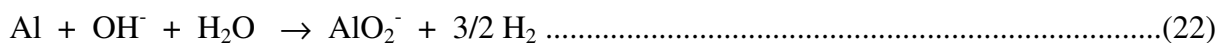
V.3.1.2) Ensaios eletroquímicos

V.3.1.2.1) Medições de potencial em circuito aberto

As medições de potencial em circuito aberto (E_{CA}) durante o tempo de imersão foram realizadas com o objetivo de comparar a estabilidade das ligas nos meios estudados, sem a passagem de corrente elétrica. Os comportamentos 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 148 a 153, para valores de pH na faixa de 4,0 a 12,0 em sistema aerado. Em todos os casos foi utilizado como eletrodo de referência Ag/AgCl, KCl_{sat} .

As Figuras 148, 149 e 150 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 151, 152 e 153, 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. Esse processo de oxidação e dissolução pode ser interpretado como mostram as reações (22) e (23) (POURBAIX, 1974).



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. Por outro lado, as curvas que apresentaram um processo inicial de diminuição e posterior aumento do potencial, foram relacionadas com a dissolução dos óxidos formados na superfície e dos constituintes menos nobres da matriz, até que ocorre a formação e crescimento de um filme de espessura suficiente para proteger a liga e estabilizar seu potencial. As oscilações nas medições são frequentemente associadas com pites que acompanham a formação do filme provocando certa descontinuidade no mesmo.

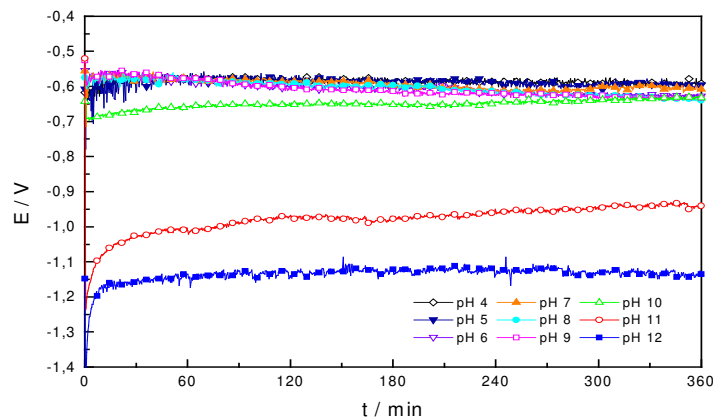


Figura 148 - Curvas de potencial em circuito aberto vs tempo para a liga Al 2024 em solução aerada de NaCl.

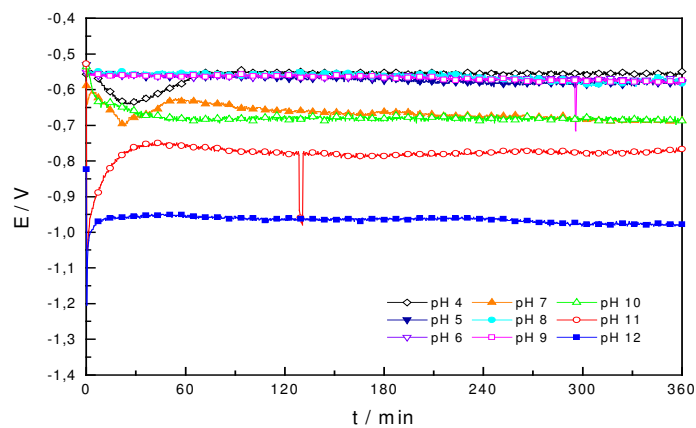


Figura 149 - Curvas de potencial em circuito aberto vs tempo para a liga Al 2024 em solução aerada de NaCl 5% + NaNO₂ 0,1M.

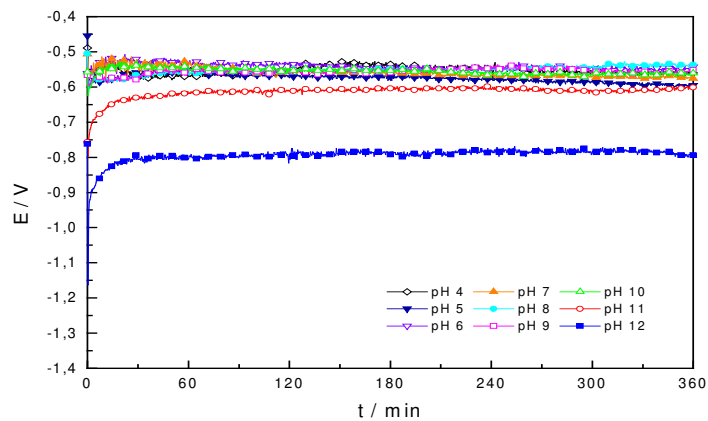


Figura 150 - Curvas de potencial em circuito aberto vs tempo para a liga Al 2024 em solução aerada de NaCl 5% + NaNO₃ 0,1M.

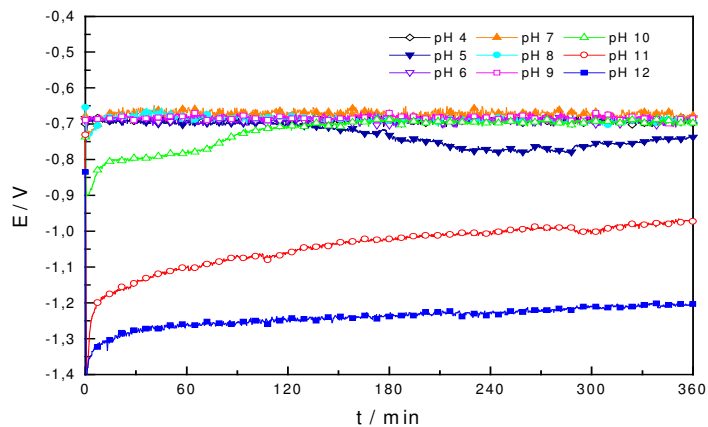


Figura 151 - Curvas de potencial em circuito aberto vs tempo para a liga Al 7050 em solução aerada de NaCl.

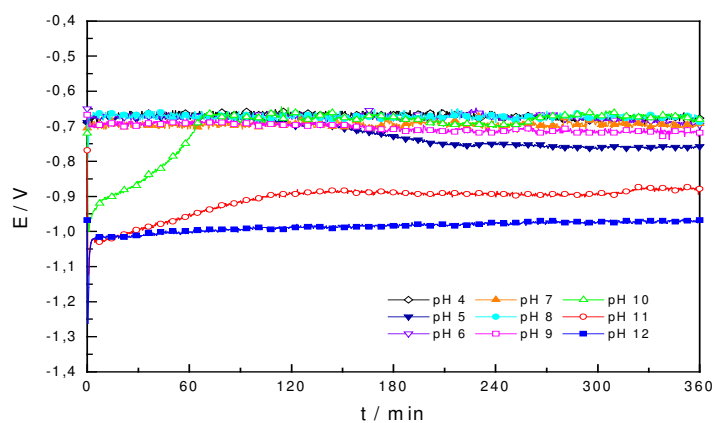


Figura 152 - Curvas de potencial em circuito aberto vs tempo para a liga Al 7050 em solução aerada de NaCl 5% + NaNO₂ 0,1M.

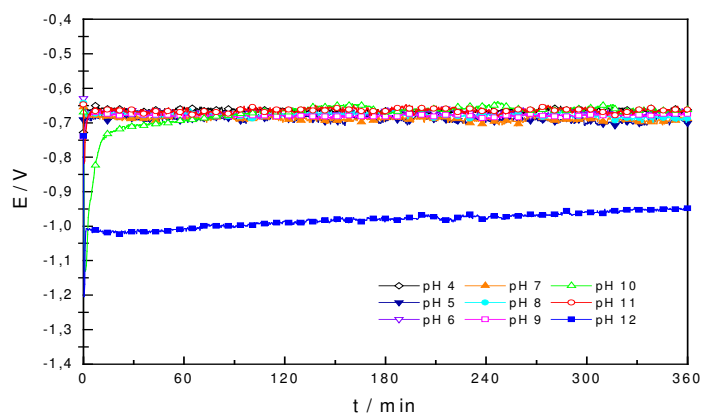


Figura 153 - Curvas de potencial em circuito aberto vs tempo para a liga Al 7050 em solução aerada de NaCl 5% + NaNO₃ 0,1M.

Uma comparação da estabilidade das ligas Al 2024 e Al 7050 podem ser observadas nas Figuras 154 e 155, respectivamente. A Figura 154 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 próximo de -600mV . O mesmo ocorre com a liga Al 7050, Figura 155, diferenciando nos potenciais de circuito aberto registrados com valores cerca de -700mV . No entanto, em cada liga o efeito do NO_2^- a um mesmo pH parece ser diferente. 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 facilmente.

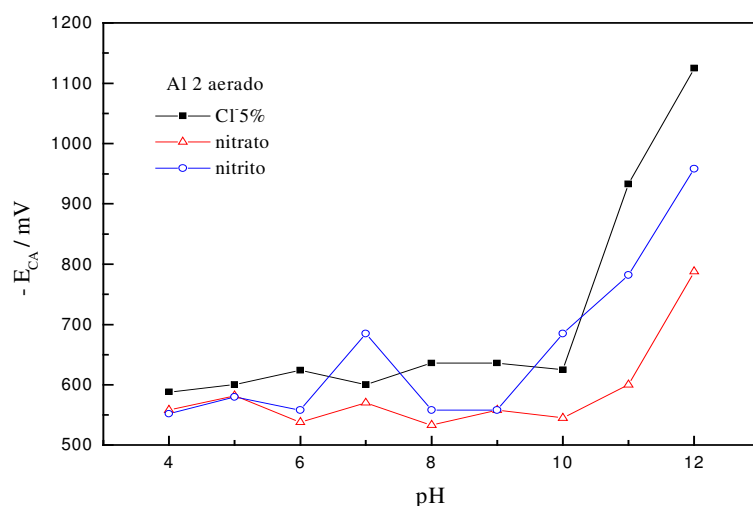


Figura 154 - Potenciais de circuito aberto para Al 2024 após 6h de imersão em meio aerado em função do pH da solução de NaCl 5%.

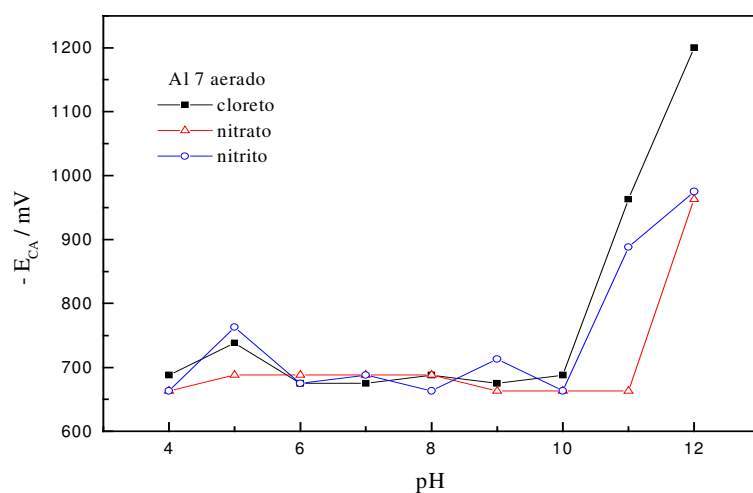


Figura 155 – Potenciais de circuito aberto para Al 7050 após 6h de imersão em meio aerada em função do pH da solução de NaCl 5%.

V.3.1.2.2) Curvas de polarização potenciodinâmica

Os efeitos do NO_3^- e NO_2^- na corrosão das ligas 2024-T3 e 7050-T7 foram estudados em cloreto de sódio 5% no intervalo de pH entre 4,0 e 12,0, variando a concentração dos oxi-ânions no eletrólito. A velocidade de varredura foi $0,02 \text{ V min}^{-1}$. As Tabelas 18 e 19 resumem o comportamento eletroquímico dessas ligas. Verifica-se que os efeitos mais significativos, atribuídos à presença desses ânions, foram observados na faixa de pH entre 6,0 – 9,0. O sombreamento existente nessas tabelas indica as condições apresentando os mesmos comportamentos.

Tabela 18 - Comportamento eletroquímico da liga 2024-T3 em 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			
	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 19 - Comportamento eletroquímico da liga 7050-T7 em 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			
	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 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 156 e 157. 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 (24) ou (25) 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 acontece por redução deste ânion (MCINTYRE; DOW, 1992; BRETT; GOMES; MARTINS, 1994; HOAR; GALVELE, 1970; FANNING, 2000), por exemplo, através da reação (26):



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.

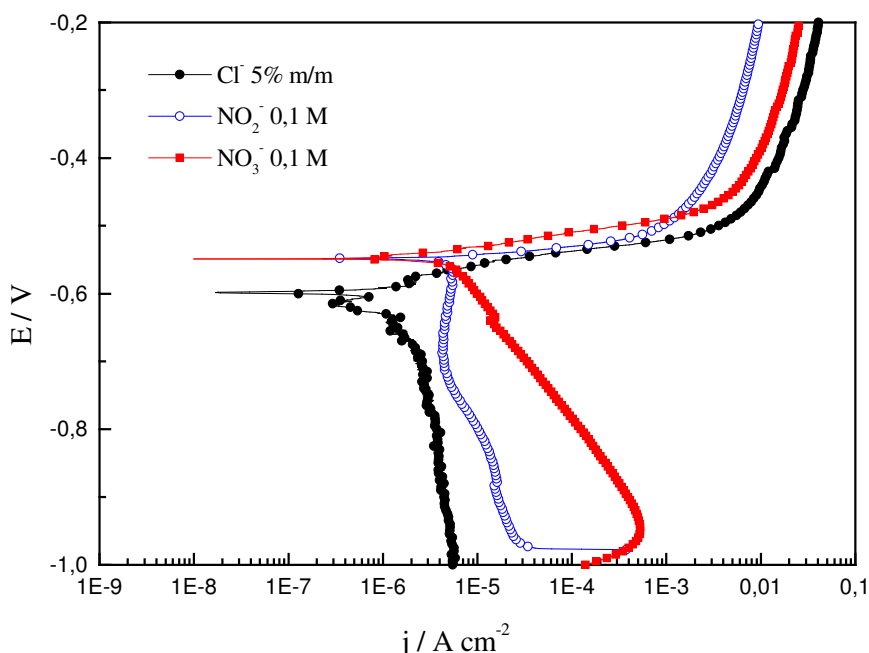


Figura 156- Curvas de polarização potenciodinâmica para a liga Al 2024 em soluções aeradas de NaCl 5%, NaCl 5% + NaNO₃ 0,10M e NaCl 5% + NaNO₂ 0,10M, pH 6,0.

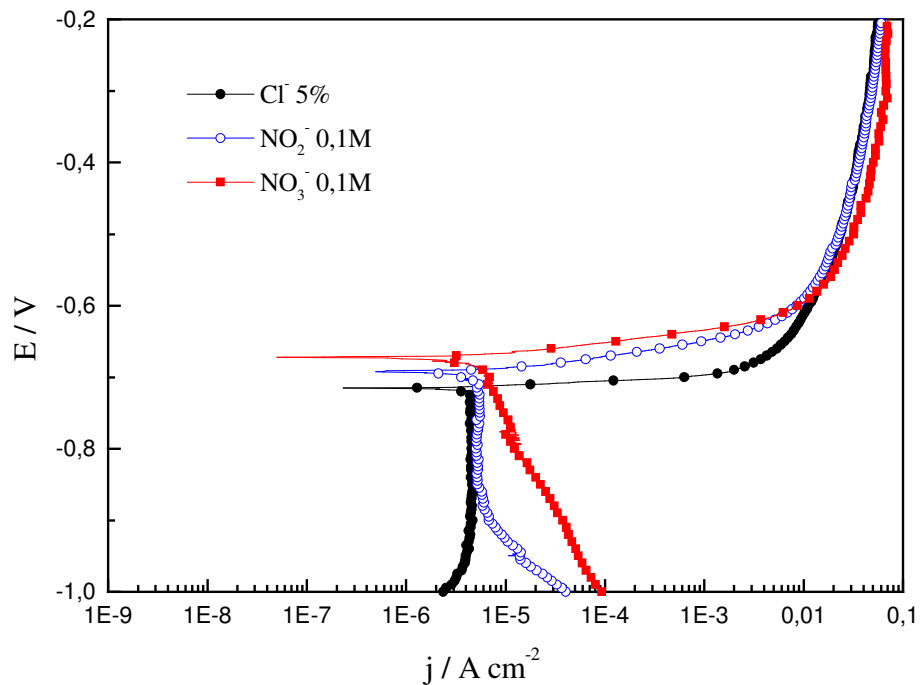
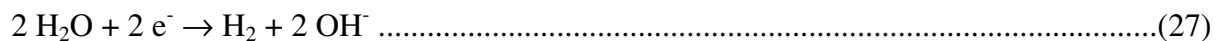


Figura 157- Curvas de polarização potenciodinâmica para a liga Al 7050 em soluções aeradas de NaCl 5%, NaCl 5% + NaNO₃ 0,10M e NaCl 5% + NaNO₂ 0,10M, pH 6,0.

Comparando as Figuras 158 e 159 fica claro que 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, foram observadas que acima de pH 10,0 as curvas apresentam uma região catódica de evolução de hidrogênio, p.ex. segundo a reação (27) (POURBAIX, 1974) 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. As densidades de corrente são maiores, as catódicas obtidas ao início da varredura ($\sim 10^{-2}$ A cm⁻²) e as anódicas na região de aparente passividade ($\sim 10^{-4}$ A cm⁻²) as quais podem 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 160, como para a 7050, Figura 161. A liga 7050, porém, apresentou um valor mais negativo de potencial de corrosão.

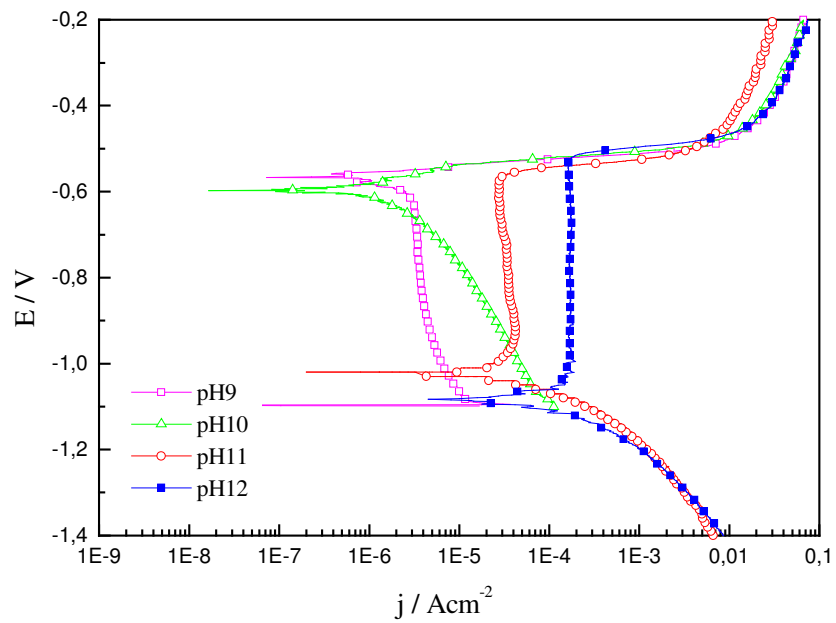


Figura 158 - Curvas de polarização potenciodinâmica para a liga Al 2024, em meio aerado de NaCl 5%, para diferentes valores de pH.

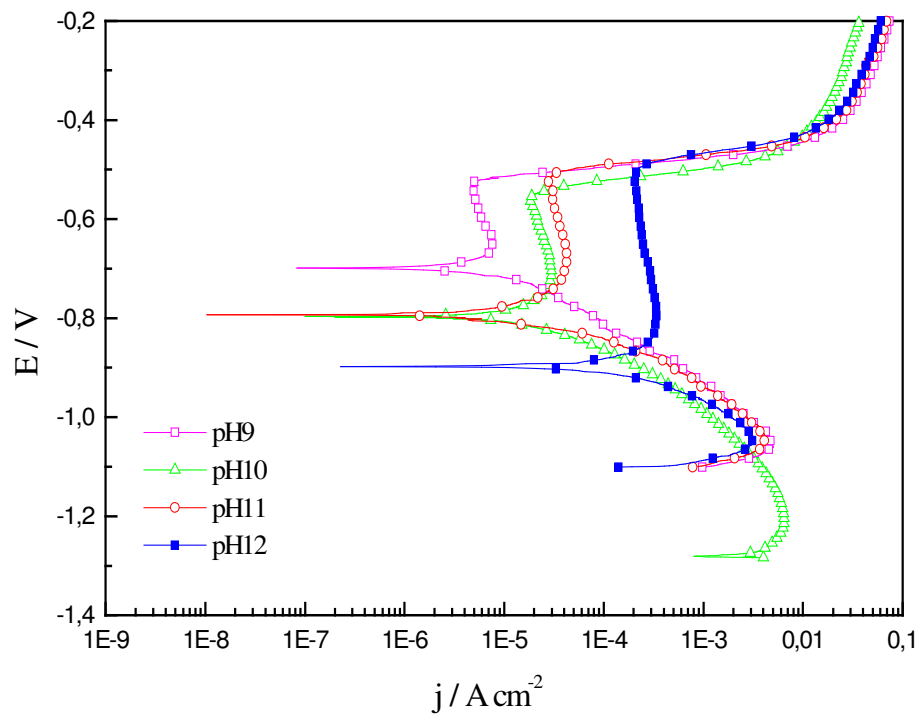


Figura 159 - Curvas de polarização potenciodinâmica para a liga Al 2024 em meio aerado de NaCl 5% + NaNO₂ 0,1M, para diferentes valores de pH.

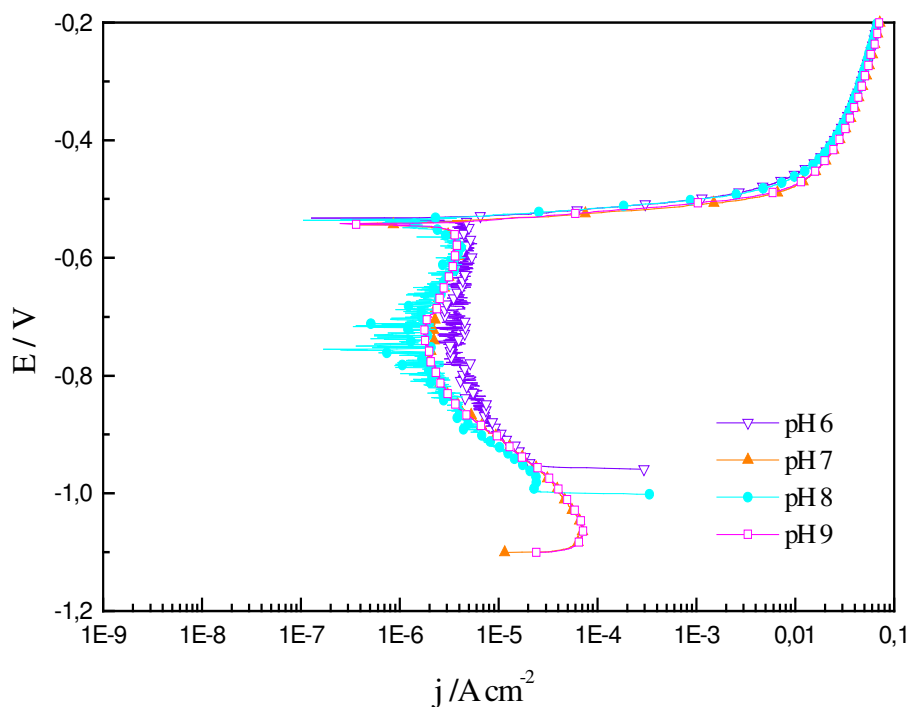


Figura 160 - Curvas de polarização potenciodinâmica para a liga Al 2024, em meio aerado de NaCl 5% + NaNO₂ 0,01M, para diferentes valores de pH.

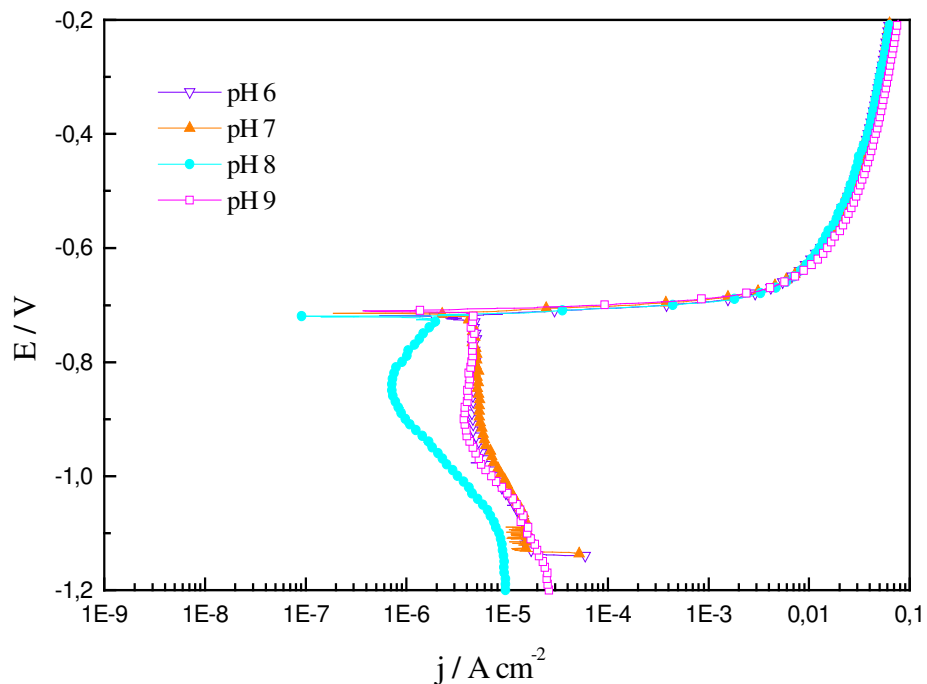


Figura 161 - Curvas de polarização potenciodinâmica para a liga Al 7050, em meio aerado de NaCl 5% + NaNO₂ 0,01M, para diferentes valores de pH.

Para as duas ligas, os experimentos feitos em solução de cloreto de sódio com nitrito de sódio mostraram, tanto para concentrações de 0,01M, Figuras 162 e 163, como 0,1M, Figuras 164 e 165, 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 (SATO, 1989).

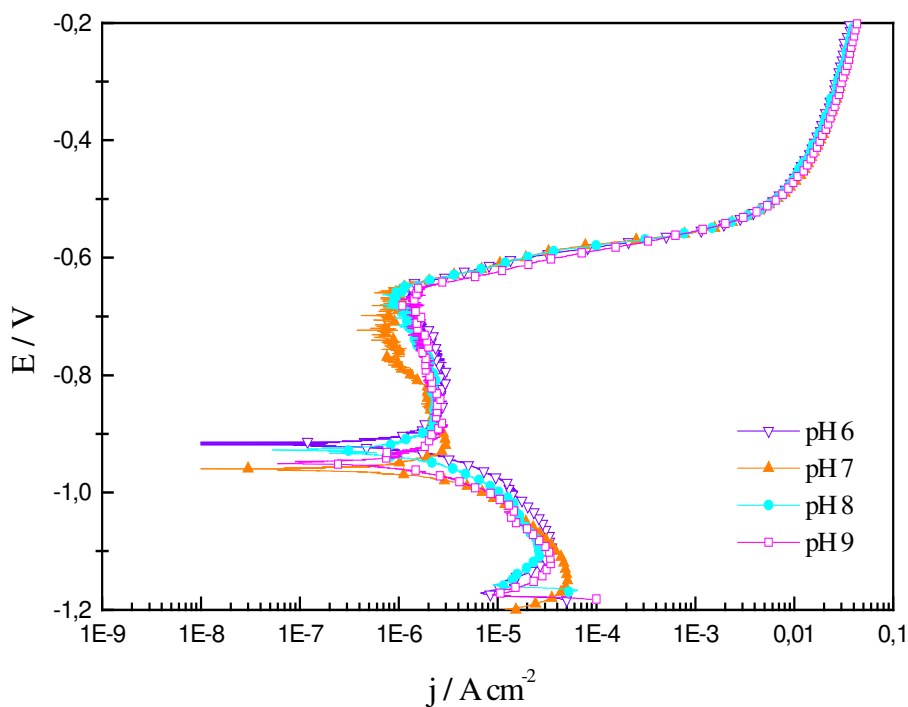


Figura 162 - Curvas de polarização potenciodinâmica para a liga 2024 em meio desaerado de NaCl 5% + NaNO₂ 0,01M, para diferentes valores de pH.

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

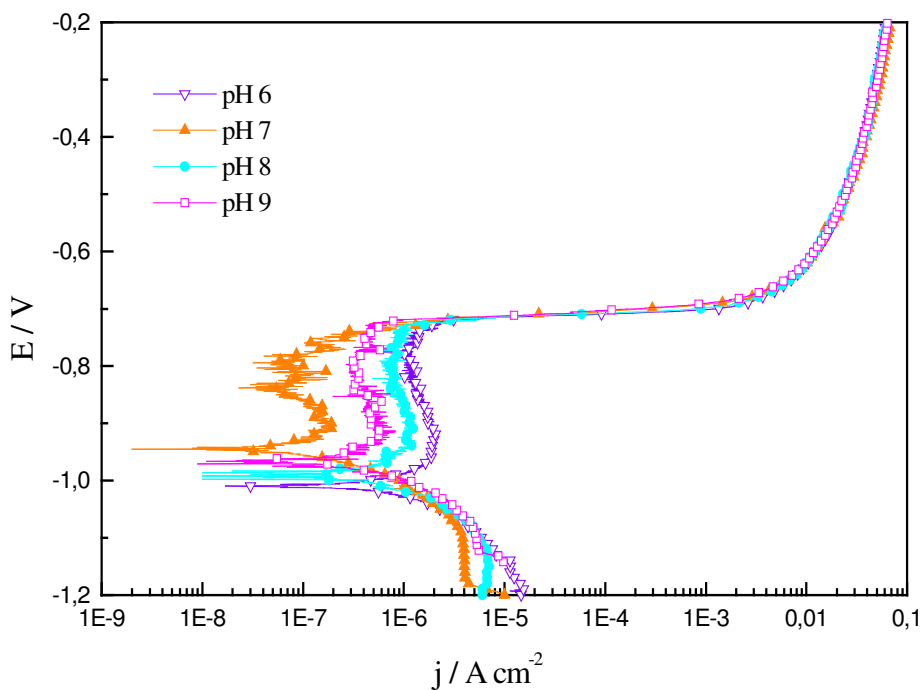


Figura 163 - Curvas de polarização potenciodinâmica para a liga 7050, em meio desauerado de NaCl 5% + NaNO₂ 0,01M, para diferentes pH. (E vs Ag/AgCl, KCl_{sat}).

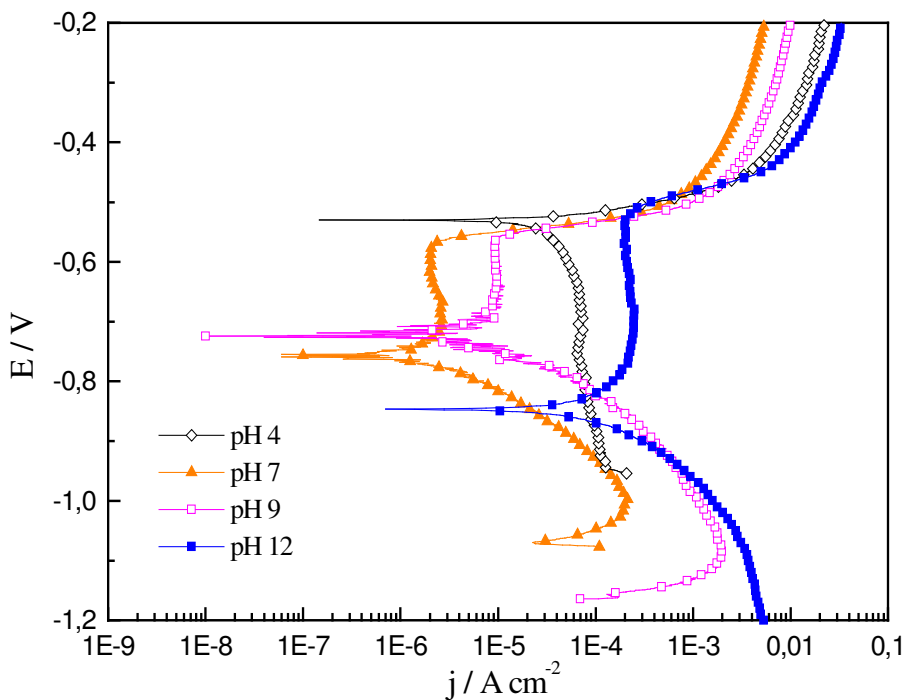


Figura 164 - Curvas de polarização potenciodinâmica para a liga 2024, em meio desauerado de NaCl 5% + NaNO₂ 0,1M, para diferentes valores de pH. (E vs Ag/AgCl, KCl_{sat}).

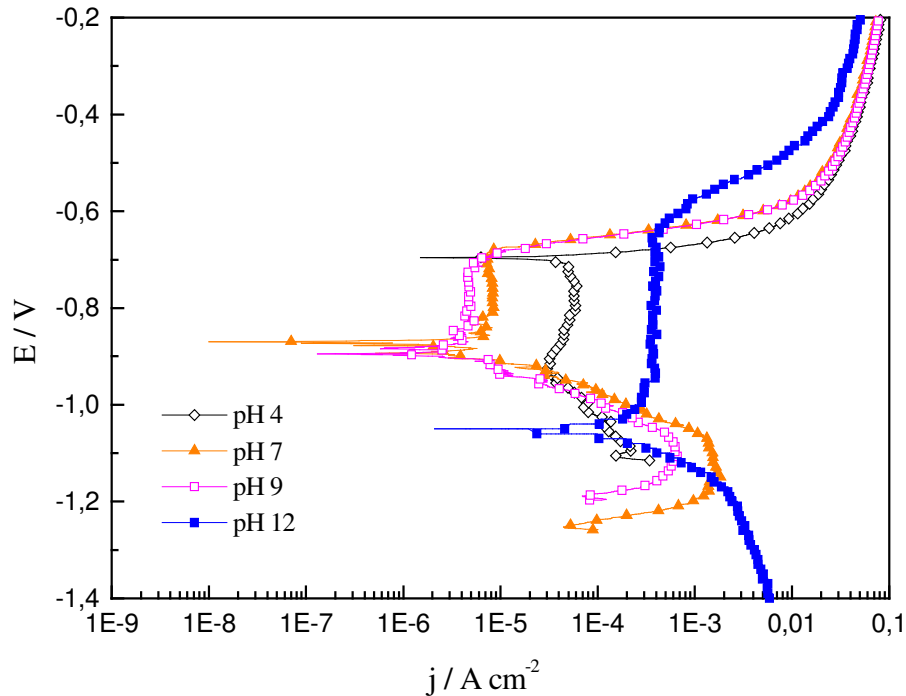
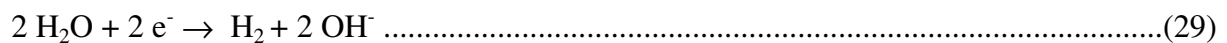
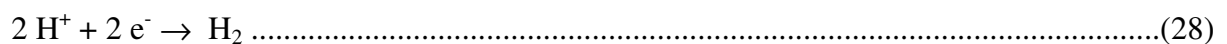


Figura 165 - Curvas de polarização potenciodinâmica para a liga 7050, em meio desaerado de NaCl 5% + NaNO₂ 0,1M. (E vs Ag/AgCl, KCl_{sat}).

Em soluções desaeradas contendo nitratos, a velocidade de corrosão da liga 2024 aumenta bruscamente com relação ao cloreto, Figura 166 e a liga 7050 também mostra um aumento da corrente, mas apresenta uma tendência a passivação, Figura 167. Similares resultados foram observados em uma liga de Al-Zn-Mg livre de cobre com soluções de NaCl 0,01M (SRINIVASAN; MITAL, 1994).

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 (28) ou (29):



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 pode ser 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 (30):

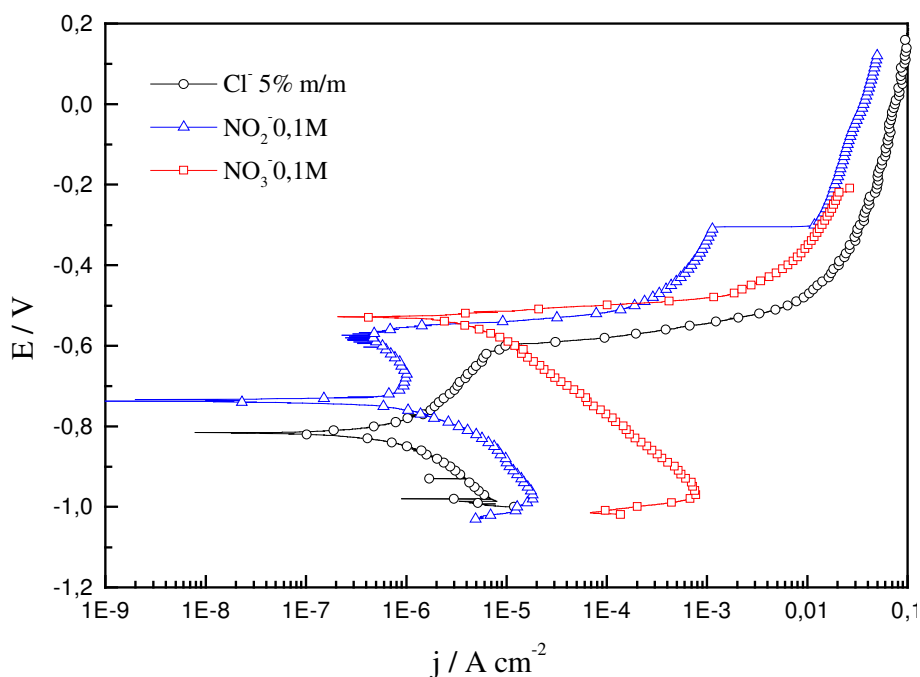


Figura 166 - Efeito do NO_2^- e NO_3^- no comportamento eletroquímico da liga 2024, em meio desaerado de NaCl 5% pH 6,0. (E vs Ag/AgCl, KCl_{sat}).

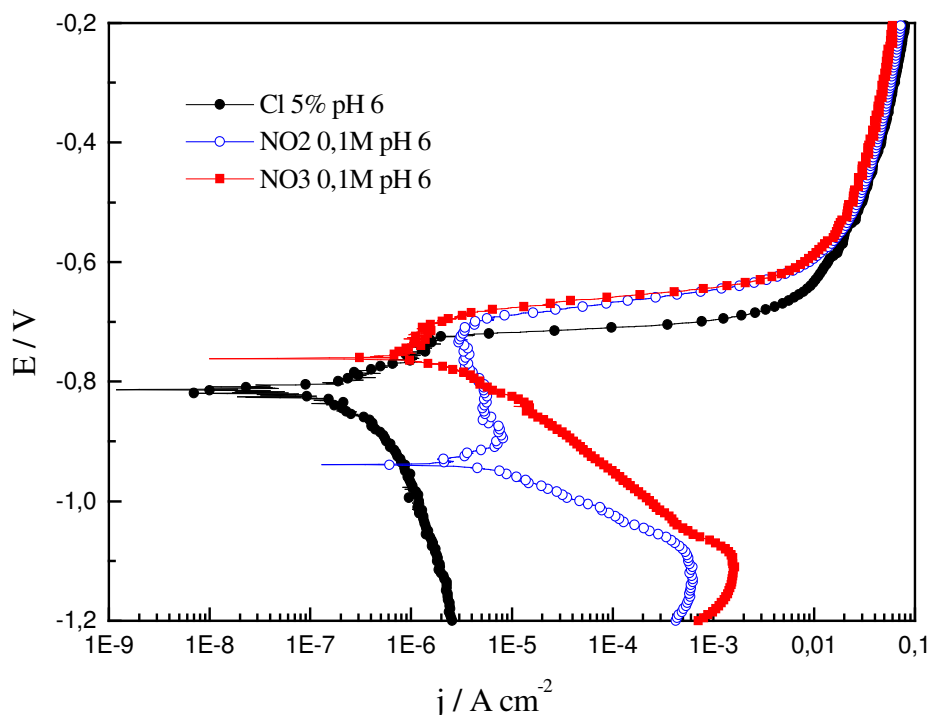
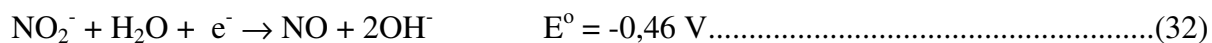
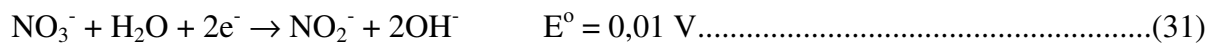


Figura 167 - Efeito do NO_2^- e NO_3^- no comportamento eletroquímico da liga 7050, em meio desaerado de NaCl 5% pH 6,0. (E vs Ag/AgCl, KCl_{sat}).

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 $E_{\text{pite}} - E_{\text{corr}}$ 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 (31) e (32):



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 pode provocar 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 foram consideradas como poros (FOLEY, 1986), provocando a passivação. Assim, 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. No entanto, 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).

V.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 é medida.

O comportamento potenciodinâmico das ligas 2024 e 7050 foi estudado em meio aerado naturalmente, empregando-se a técnica de voltametria cíclica com eletrodos estático ($\omega = 0$ rpm) e dinâmico ($\omega = 3000$ rpm). Foi utilizada solução neutra de NaCl sem e com a presença de nitrito e nitrato de sódio 0,1M. Os voltamogramas foram registrados a $v = 0,2$ e $2,0 \text{ V} \cdot \text{min}^{-1}$, no intervalo de potencial $-0,9$ a $-0,4 \text{ V}$. As medições foram realizadas no mínimo quatro vezes com o intuito de testar a reprodutibilidade do sistema, permitindo caracterizar o comportamento eletroquímico dos eletrodos.

As Figuras 168 e 169 mostram que a liga 2024 em solução aerada de NaCl 5% pH 7,0 apresenta voltamogramas com características similares quando se varia a velocidade de varredura ou a velocidade do eletrodo. Durante a varredura em sentido anódico observa-se uma região de passividade e outra de transpassividade. 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. 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, eliminando 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 anódico e em sentido decrescente de potencial a densidade de corrente diminui. O potencial de repassivação pode ser calculado da extrapolação linear da curva na região de transpassividade à densidade de corrente zero.

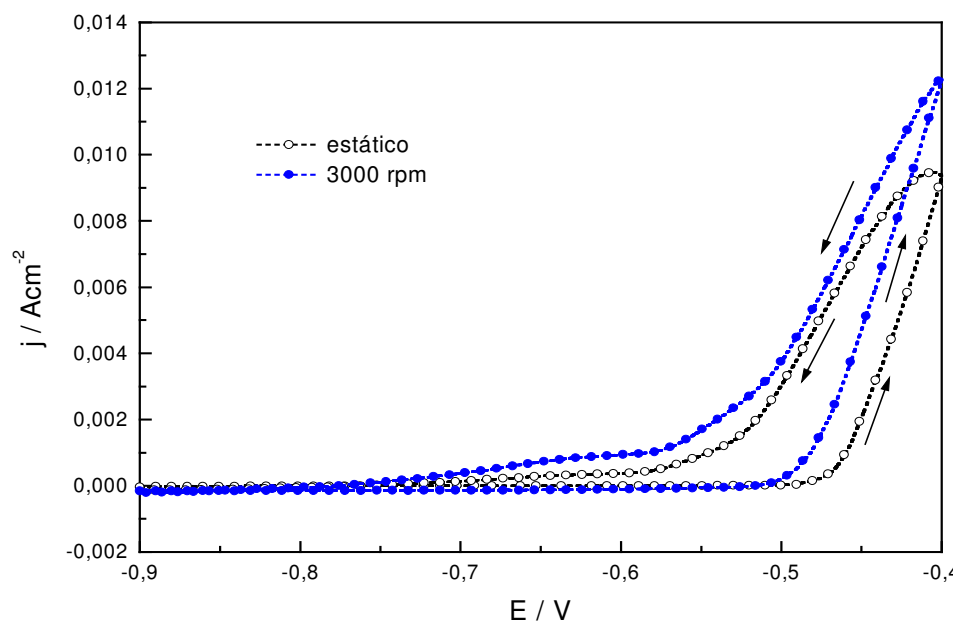


Figura 168- Voltamogramas cíclicos da liga 2024 em meio aerado de NaCl 5%.

(velocidade de varredura = $0,2 \text{ Vmin}^{-1}$)

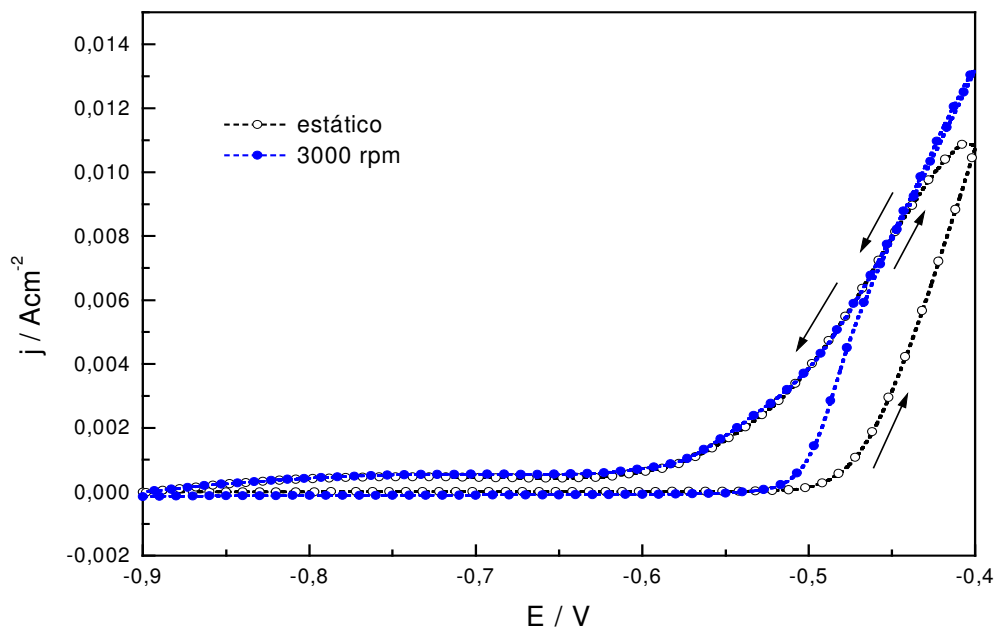


Figura 169- Voltamogramas cíclicos da liga 2024 em meio aerado de NaCl 5%.
(velocidade de varredura = $2,0 \text{ Vmin}^{-1}$)

Nos ensaios realizados com a liga 7050 (Figura 170) em solução aerada de NaCl 5% a $v = 0,2 \text{ Vmin}^{-1}$, as curvas obtidas com eletrodos estáticos e rotativos também mostram comportamentos similares. 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 esta associada com o rompimento do filme existente e oxidação dos componentes de liga.

O voltamograma da liga 2024 realizado nas mesmas condições mostra diferenças significativas com relação à liga 7050, como por exemplo, apresenta maior potencial de ruptura, menor densidade de corrente na região transpassiva e a ocorrência de um processo de reativação nessa região.

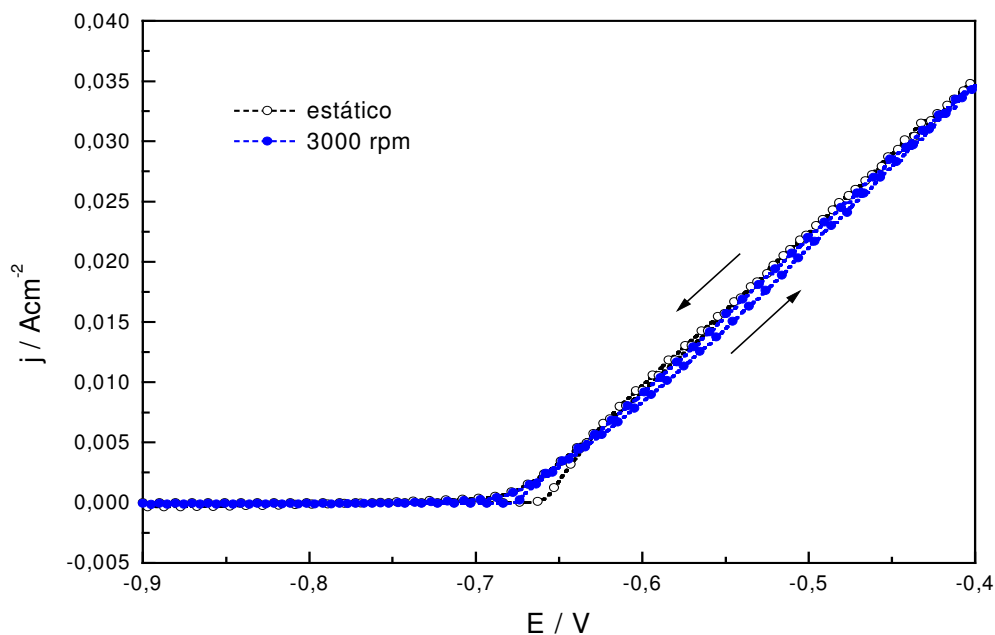


Figura 170 - Voltamogramas cíclicos da 7050 em solução de NaCl 5% em sistema aerado. (velocidade de varredura = $0,2 \text{ Vmin}^{-1}$)

A Figura 171 mostra o efeito da rotação do eletrodo na liga 2024 em meio aerado de NaCl 5% na presença de NO_2^- 0,1M. A curva obtida a 3000 rpm apresentou uma densidade de corrente maior com relação à curva obtida com eletrodo 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 e aderente a rotação não influencia. Como a corrosão se inicia por pites, 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, o deslocamento do potencial para valores mais positivos favorece a oxidação e formação de pite. Durante o retorno a densidade de corrente deveria diminuir, mas, uma vez que ocorre a nucleação o efeito autocatalítico do pite (FOLEY, 1986) induz seu crescimento, portanto o aumento de área ativa provoca um máximo de corrente.

Outras características são: i) o potencial de ruptura usando eletrodo estático é maior (Figura 171); ii) a densidade de corrente usando eletrodo rotativo é menor comparada com aquela registrada em solução livre de nitritos (Figura 169).

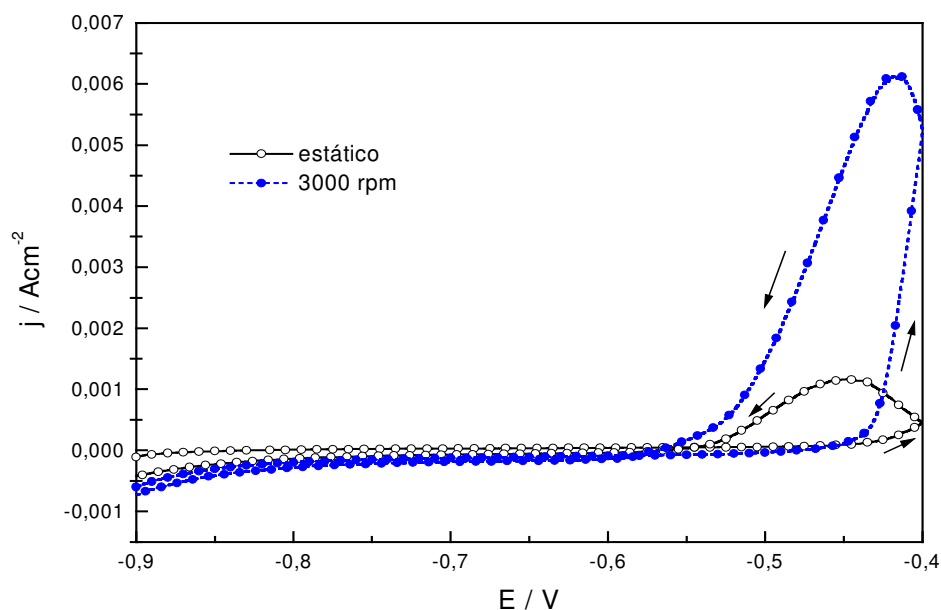


Figura 171 - Voltamogramas cíclicos da liga 2024 em meio aerado de NaCl 5% na presença de NO_2^- 0,1M. (velocidade de varredura = $2,0 \text{ Vmin}^{-1}$)

Mediante a análise das curvas obtidas para a liga 7050 (Figura 172), a adição de NO_3^- ou NO_2^- 0,1M à solução desaerada de NaCl 5% 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 oxi-ânions.

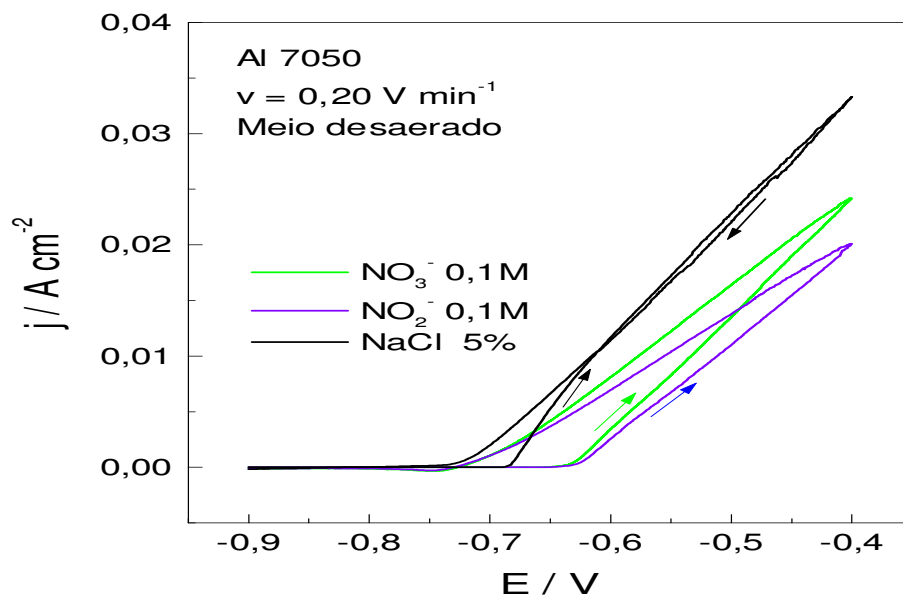


Figura 172 – Voltamogramas cíclicos da liga 7050 em diferentes soluções desaeradas.

V.3.1.2.4) Medições de impedância eletroquímica

Mediante a utilização da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas medições no potencial de circuito aberto, após sua aparente estabilização (1 hora). A medida de impedância foi realizada com uma amplitude de perturbação de 0,01V e a faixa de frequência estudada foi de 100 kHz a 4,02 mHz, registrando-se cinco pontos por década (DUTRA et al., 2002c). Os diagramas de Nyquist das ligas 2024, (Figura 173) e 7050 (Figura 174), nas diferentes soluções naturalmente aeradas exibem em todos os casos dois semicírculos levemente distorcidos.

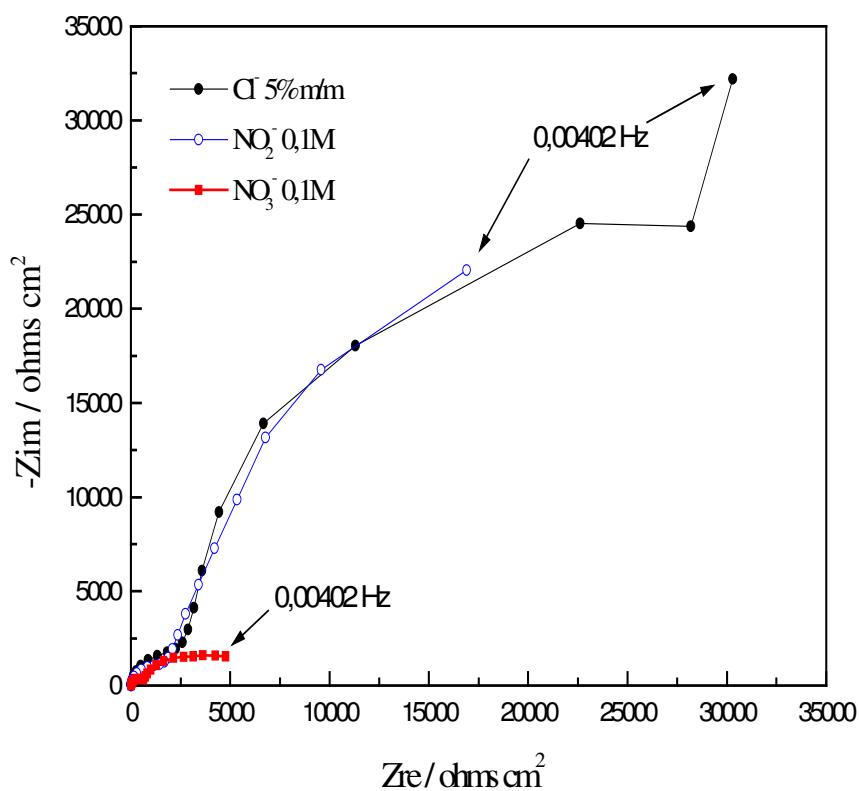


Figura 173 - Diagrama de Nyquist para a liga 2024 em soluções aeradas de NaCl 5%, NaCl 5% + NaNO₃ 0,1M e NaCl 5% + NaNO₂ 0,1M, pH 7,0.

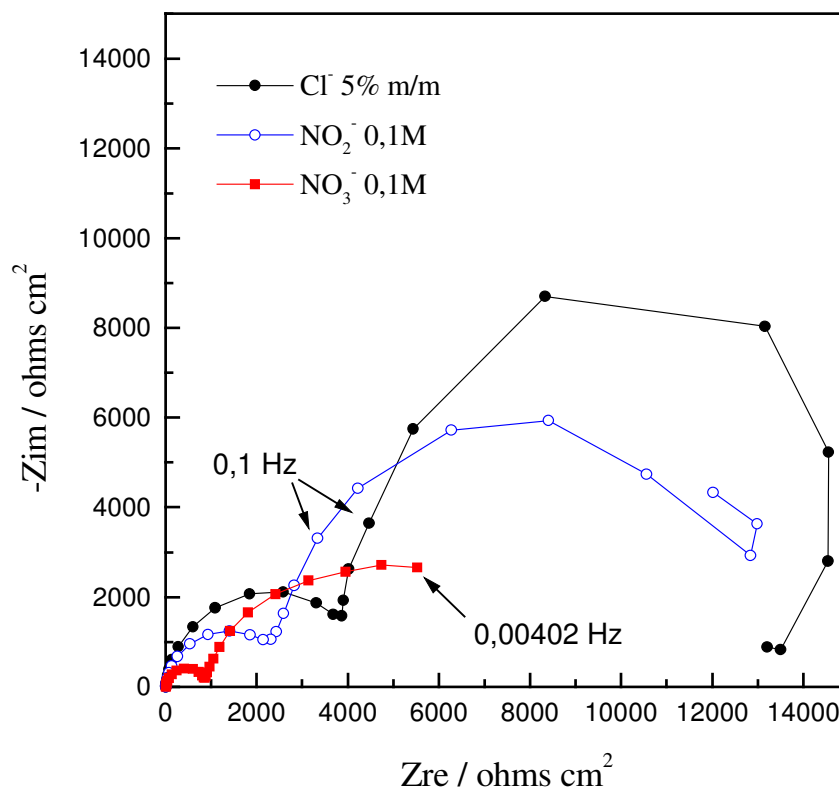


Figura 174 - Diagrama de Nyquist para a liga 7050 em soluções aeradas de NaCl 5%, NaCl 5% + NaNO₃ 0,1M e NaCl 5% + NaNO₂ 0,1M, pH 7,0.

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 175 a 177, confirmam a presença de duas constantes de tempo. No módulo resulta evidente que as capacitâncias a $f = 0,158$ Hz são 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.

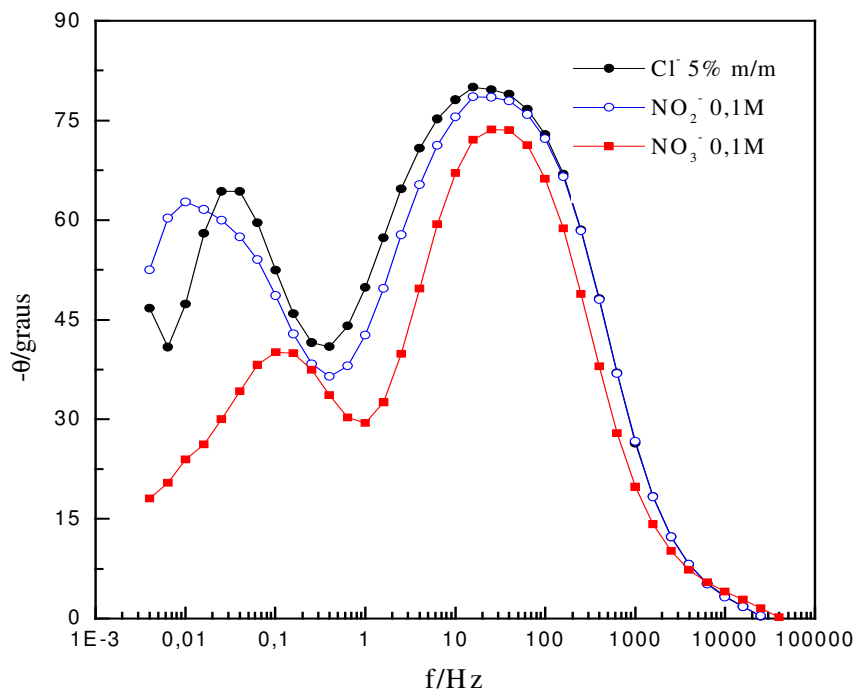


Figura 175 - Diagrama de Bode (fase) da liga 2024 em soluções aeradas de NaCl 5% com nitrato e com nitrito 0,1 M, pH 7,0.

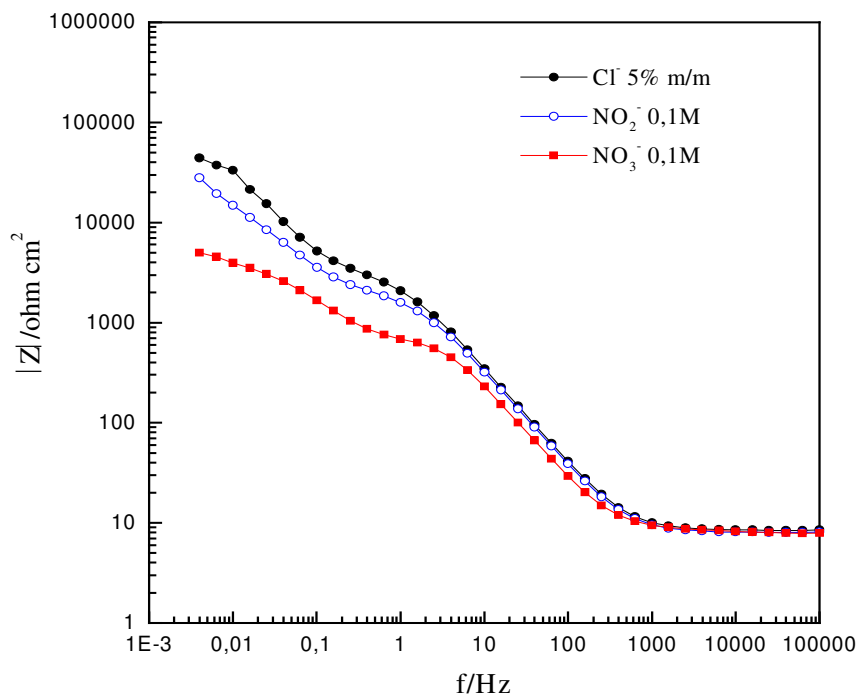


Figura 176 - Diagrama de Bode (módulo) da liga 2024 em soluções aeradas de NaCl 5% com nitrato e com nitrito 0,1 M, pH 7,0.

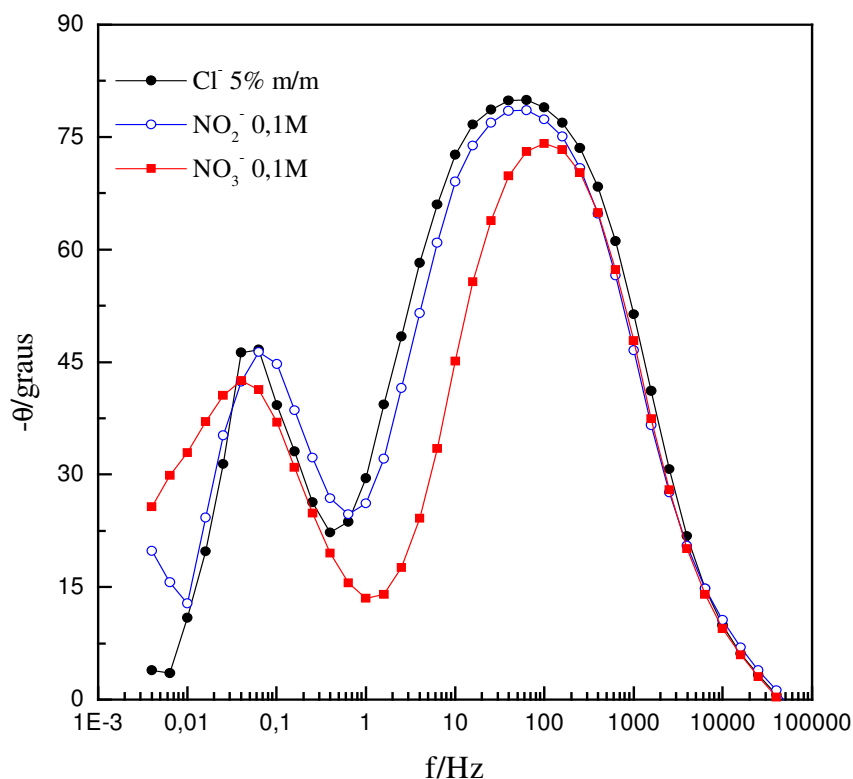


Figura 177 - Diagrama de Bode (fase) da liga 7050 em soluções aeradas de NaCl 5% com nitrato e com nitrito 0,1 M, pH 7,0.

As Figuras 178 e 179 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 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.

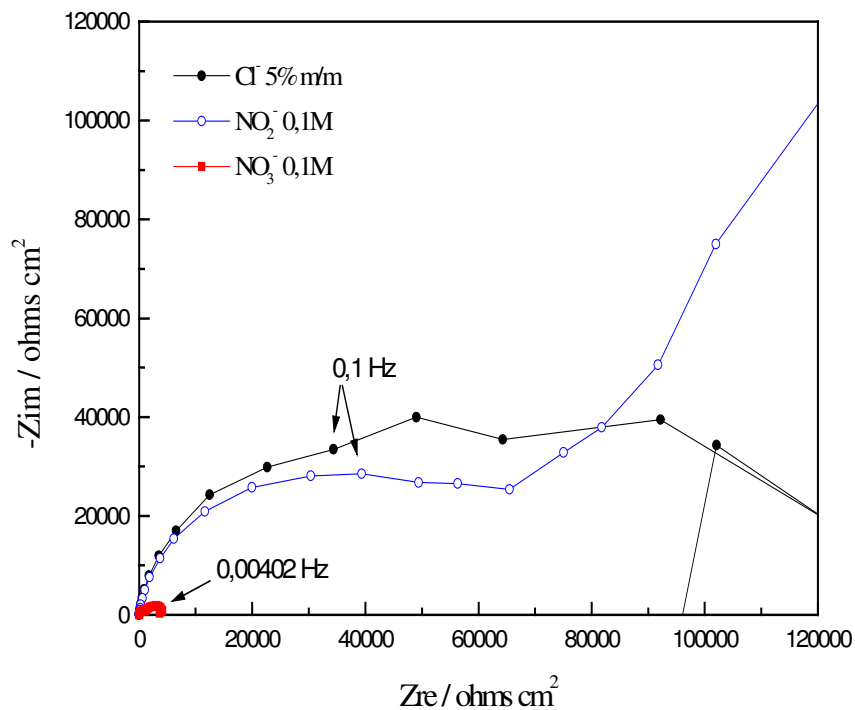


Figura 178 - Diagrama de Nyquist para a liga 2024 em soluções desaeradas de NaCl 5% com NaNO₂ 0,1M e com NaNO₃ 0,1M, pH 7,0.

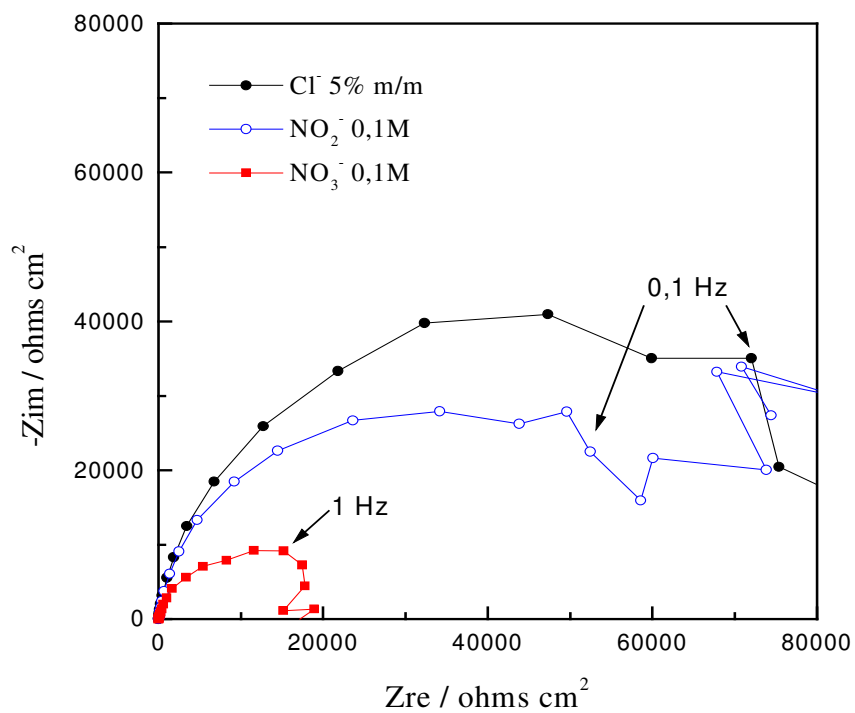


Figura 179 - Diagrama de Nyquist para a liga 7050 em soluções desaeradas de NaCl 5% com NaNO₂ 0,1M e com NaNO₃ 0,1M, pH 7,0.

A análise dos diagramas de Bode, Figuras 180, 181 e 182, 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 contem 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 contem 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 ($\lim_{f \rightarrow 0} |Z|$) não mostram um efeito inibidor do nitrito, no entanto, evidenciam o efeito acelerador do nitrato sobre a corrosão das ligas (Figuras 180 e 182). 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.

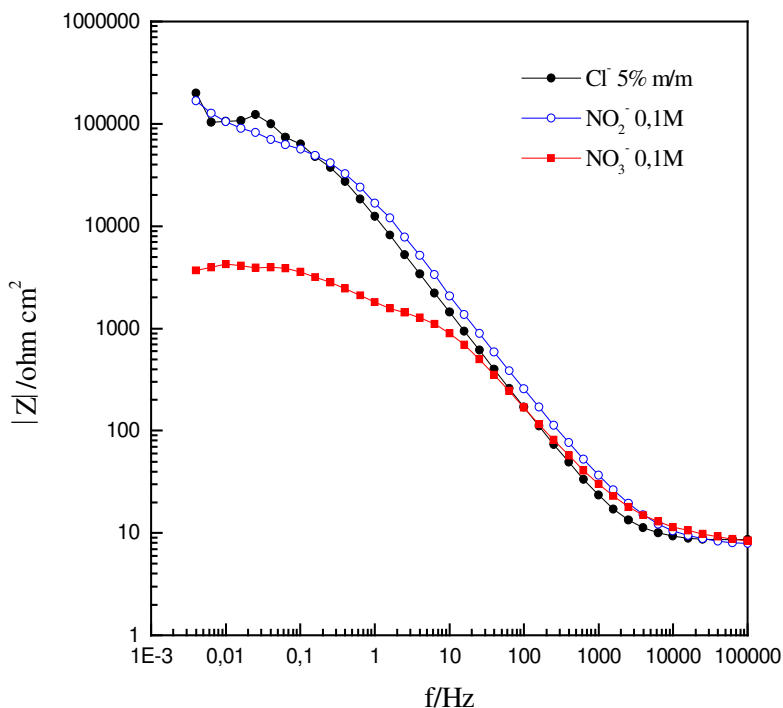


Figura 180 - Diagrama de Bode (módulo) da liga 2024 em soluções desaeeradas de NaCl 5%, com nitrato e com nitrito 0,1 M, pH 7,0.

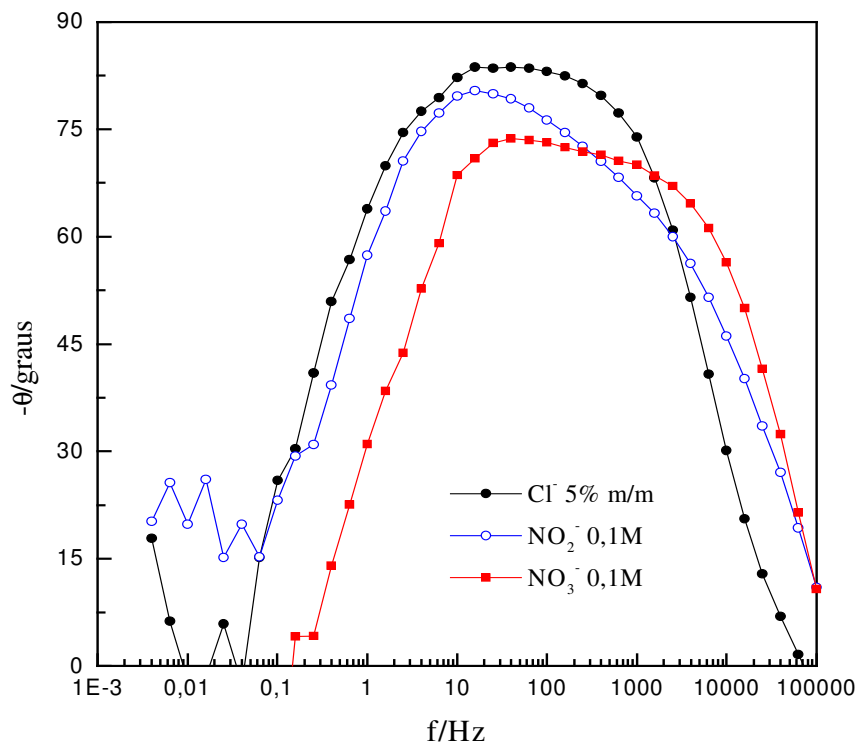


Figura 181 - Diagramas de Bode (Fase) da liga 7050 em soluções desaeradas de NaCl 5% com nitrato e com nitrito 0,1 M, pH 7,0.

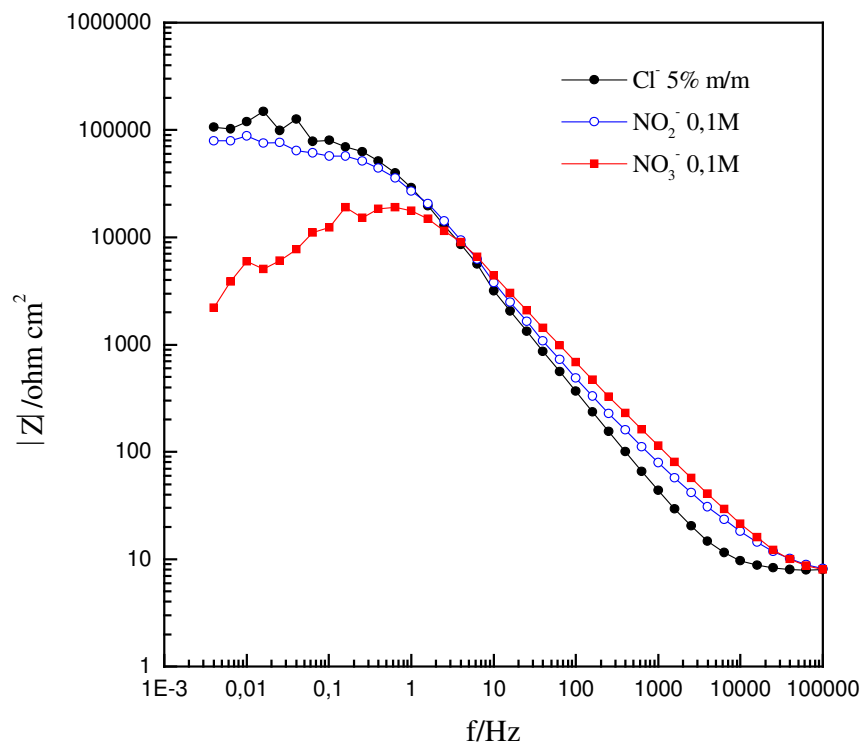


Figura 182 - Diagrama de Bode (módulo) da liga 7050 em soluções desaeradas de NaCl 5% com nitrato e com nitrito 0,1 M, pH 7,0.

V.4) Ligas 2024 e 7050

V.4.1) Efeito dos oxi-ânions do grupo VI B na corrosão das ligas

Os cromatos CrO_4^{2-} e os dicromatos $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ são muito usados em processos de cromatização de alumínio e suas ligas, no entanto, são efetivos somente para algumas delas. Os outros oxi-ânions do grupo VIB, MoO_4^{2-} e WO_4^{2-} , são adicionados aos banhos para acelerar a precipitação e diminuir o tempo de imersão (KOUDELKOVA; AUGUSTYNSKI; BERTHOU, 1977; SUZUKI, 1989). As concentrações de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ nos banhos variam entre 2 e 15% e as desses aditivos variam entre 0,5 e 1%. Os MoO_4^{2-} e WO_4^{2-} em concentrações de 0,01 a 0,1 M também foram testados nos processos de anodização, as camadas formadas na presença de MoO_4^{2-} resultaram ser mais espessas e mecanicamente resistentes (SUZUKI, 1989; MORLIDGE et al., 1999; SHARMA et al., 1999). O efeito inibidor da corrosão dos $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e MoO_4^{2-} foi estudado (SESHADHRI SRINIVASAN; MITAL, 1994; BADAWY; AL-KHARAFI; EL-AZAB, 1999), o primeiro é reconhecido atuar como inibidor anódico, inclusive na presença de concentrações comparativamente maiores de Cl^- , o último parece também se incorporar no filme e exercer um efeito similar em determinadas condições de concentração e de pH. A química dos MoO_4^{2-} e WO_4^{2-} em soluções aquosas é mais complexa do que a dos CrO_4^{2-} e seus comportamentos eletroquímicos foram menos estudados, desconhecendo-se os efeitos na corrosão das ligas 2XXX e 7XXX.

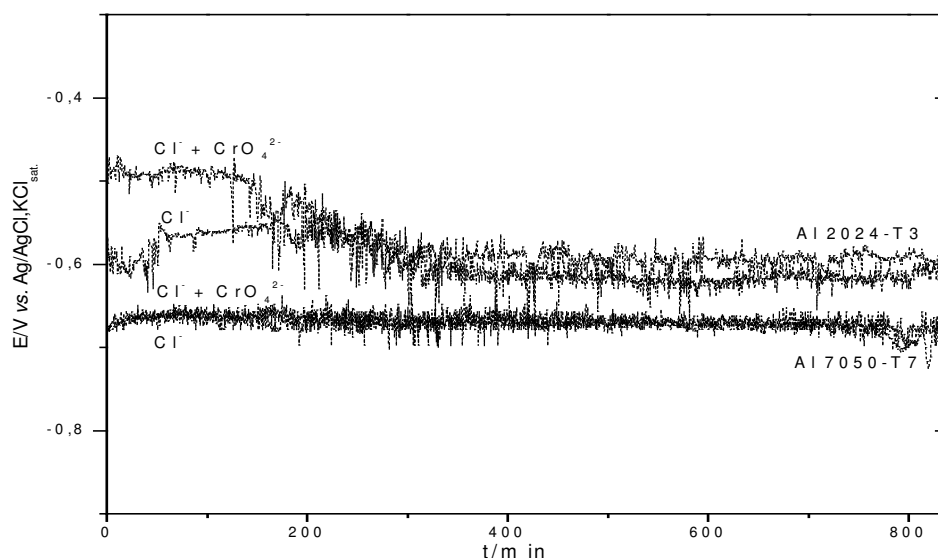
V.4.1.1) Ensaios preliminares

Os primeiros estudos da variação do potencial em circuito aberto com o tempo de imersão foram realizados com dois objetivos: i) comparar a estabilidade das ligas 2024-T3 e 7050-T7 em soluções aeradas de NaCl 3,5% (m/m), pH 8,2, contendo Na_2CrO_4 , Na_2MoO_4 e Na_2WO_4 0,05 M e ii) analisar quantitativamente, a corrosão das superfícies após a imersão através de microscopia óptica e técnicas de processamento digital de imagens. Para esta finalidade, as superfícies das ligas tiveram que ser polidas até acabamento espelhado, livres de riscos quando observadas no microscópio com aumento de 400x.

As curvas nas Figuras 183 a e b apresentam, durante os primeiros minutos de imersão, um enobrecimento do potencial que pode ser devido ao crescimento de um filme superficial. Posteriormente, observa-se uma lenta diminuição do potencial acompanhada de contínua oscilação. Esse comportamento pode associar-se ao aumento da área ativa da

superfície devido ao próprio processo de corrosão por pite. Neste contexto, é possível supor que cada valor de potencial está associado a uma razão de áreas coberta/ativa da superfície. Dois aspectos a serem destacados são: i) as oscilações nas medidas são de maior amplitude em 2024, principalmente quando MoO_4^{2-} ou WO_4^{2-} estão presentes; ii) após 14 h de imersão, os valores dos potenciais apontaram um comportamento levemente mais nobre da liga 2024 em relação à liga 7050 no mesmo eletrólito, no entanto, a diminuição de potencial parece ser maior na primeira liga que na segunda.

a



b)

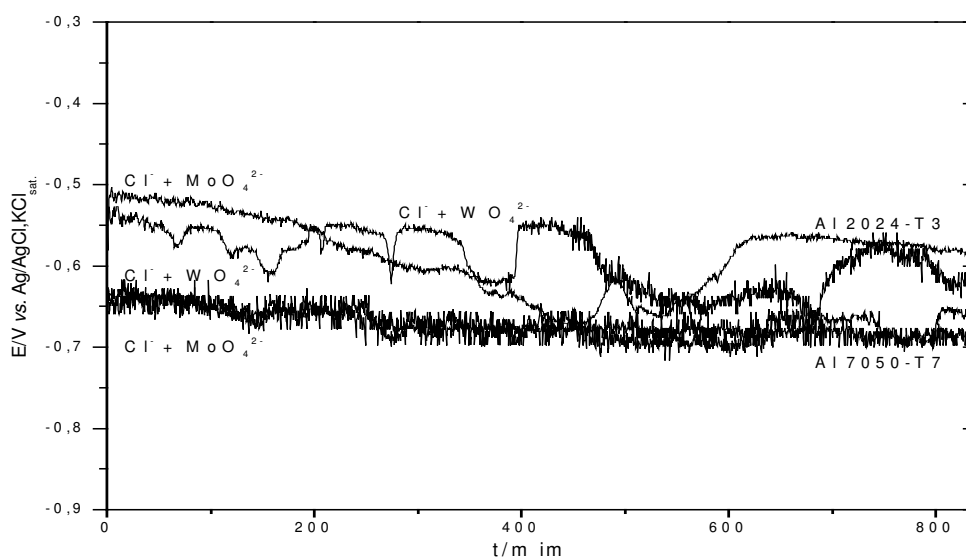


Figura 183 - Efeito dos ânions nas curvas de potencial em circuito aberto:

a) Cl^- e CrO_4^{2-} e b) MoO_4^{2-} e WO_4^{2-}

Após a imersão, as análises das superfícies foram realizadas mediante microscopia óptica e processamento digital de imagens. O programa Image-Pro foi adaptado para o estudo dimensional das superfícies corroídas. A Tabela 20 resume os parâmetros estatísticos das superfícies de cada liga após 14 h de imersão nos diferentes eletrólitos.

Tabela 20 - Parâmetros estatísticos das superfícies corroídas

	2024				7050			
	Cl ⁻	+ CrO ₄ ⁻²	+MoO ₄ ⁻²	+WO ₄ ⁻²	Cl ⁻	+ CrO ₄ ⁻²	+MoO ₄ ⁻²	+WO ₄ ⁻²
Área média (μm ²)	40,2	30,4	40,9	36,7	44,1	42,5	20,8	12,0
Desvio padrão	84	73	143	147	106	83	63	25
Densidade (mm ⁻²)	16,9	4,8	47,7	40,8	14,9	1,7	43,1	57,9
Área corroída (%)	2,0	0,4	5,1	4,9	1,9	0,3	2,6	2,3

As análises das superfícies conduzem às seguintes conclusões: i) a presença de CrO₄²⁻ afeta de forma similar ambas as ligas, aumenta a resistência à corrosão localizada. No entanto, a 2024 apresentou maior quantidade de pites pequenos; ii) na presença de MoO₄²⁻ ou WO₄²⁻, 7050 apresentou os menores pites com uma distribuição estreita de tamanhos. A fração de área corroída nesta liga foi ~50% menor que a calculada para a 2024.

A Tabela 21 mostra outra análise comparativa que tenta separar o efeito do Cl⁻ dos efeitos dos diferentes oxi-ânions e que confirma as conclusões acima mencionadas. Resulta importante destacar que somente o cromato tem efeito inibidor na corrosão, enquanto que o molibdato e o tungstato parecem favorecer o processo de corrosão localizada.

Tabela 21 - Parâmetros relativos das superfícies corroídas

	2024			7050		
	Cl ⁻ +CrO ₄ ²⁻ /Cl ⁻	Cl ⁻ +MoO ₄ ²⁻ /Cl ⁻	Cl ⁻ +WO ₄ ²⁻ /Cl ⁻	Cl ⁻ +CrO ₄ ²⁻ /Cl ⁻	Cl ⁻ +MoO ₄ ²⁻ /Cl ⁻	Cl ⁻ +WO ₄ ²⁻ /Cl ⁻
Densidade (mm ⁻²)	0,28	2,82	2,41	0,11	2,89	3,88
Área Corroída	0,20%	2,55%	2,45%	0,16%	1,36%	1,21%

Essas conclusões são parciais porque a resistência à corrosão deve ser avaliada considerando a perda de massa do material, que é proporcional a $\Sigma(n_i v_i)$, onde n_i é o número de pites com volume v_i , ou mediante do estudo da variação temporal do parâmetro de crescimento de cada classe de pite associado com v_i .

Com esse propósito, após os ensaios de corrosão foi feito o estudo morfológico dos perfis através da análise e processamento digital de imagens. Foram capturadas 30 imagens digitais por amostra, usando uma câmera Diagnostic Instruments Spot Insight Qe e um microscópio ótico Nikon Epiphot 200 com uma ampliação de 100x. Para o processamento das imagens foram usados os seguintes programas: UTHSCSA Image Tool 3.00, Media Cybernetics Image Pro Plus 4.5 e NIH Image J.

O diagrama da Figura 184 tem como objetivo classificar a morfologia dos pites de uma liga num determinado meio corrosivo. Para os pites fechados e esféricos, se define a razão de aspecto (Largura/Profundidade) como menor ou igual que 2 e a retangularidade (Área-Box) ao redor de $\pi/4$, os pites cilíndricos apresentam valores (AB) próximos de 1 e os cônicos próximos de 0,5. Os pites hemisféricos possuem a razão de aspecto maiores que 2, ora, a retangularidade ao redor de $\pi/4$, os pites na geométrica irregular ou não definida apresentam valores menores que 0,5 (CODARO, et al. 2002). As regiões de transição A (pites quase-cônicos e/ou quase-hemisféricos) e B (pites quase-hemisféricos e/ou quase-cilíndricos) é representado por pites no estado evolutivo que tendem para geometrias mais definidas. As diferentes morfologias dependem da forma original dos defeitos da superfície, por exemplo: trincas, poros e fases. Os pites podem modificar essas morfologias durante seu desenvolvimento de acordo com o mecanismo de crescimento, microestrutura local e a natureza do ambiente corrosivo. A Figura 184 apresenta os resultados da análise transversal da superfície corroída de 2024 após a imersão em $\text{Cl}^- + \text{MoO}_4^{2-}$.

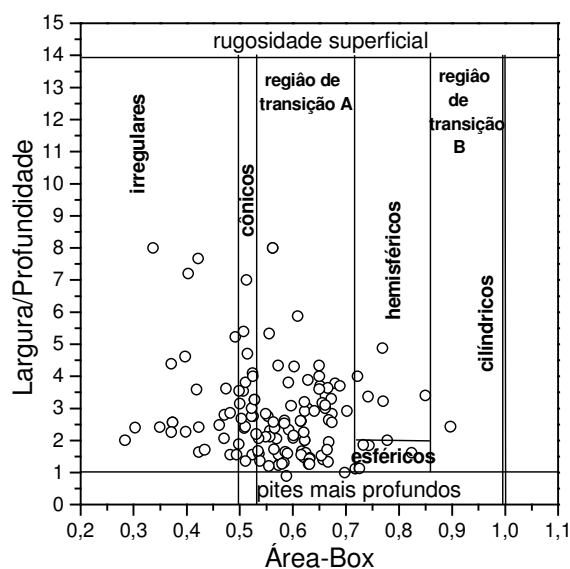


Figura 184 - Classificação e distribuição dos pites na 2024 após a imersão em $\text{Cl}^- + \text{MoO}_4^{2-}$.

A Figura 185 apresenta os resultados da análise transversal da superfície de 2024 após a imersão em Cl^- e em $\text{Cl}^- + \text{MoO}_4^{2-}$. As figuras (a) e (b) são os diagramas de classificação geométrica dos pites, onde a Área-Box é a mínima caixa que contem ao pite e as regiões de transição A e B correspondem a pites de geometria intermédia. As figuras (c) e (d) mostram a distribuição por tamanho de pites. A análise desses diagramas revela que os pites formados pelos eletrólitos na superfície da liga são predominantemente cônicos ou quase-cônicos e irregulares. Apesar de que a dispersão na largura é muito maior que na profundidade, os pites são mais largos que profundos, em particular os acima mencionados. Com cloreto foram obtidos os pites mais profundos.

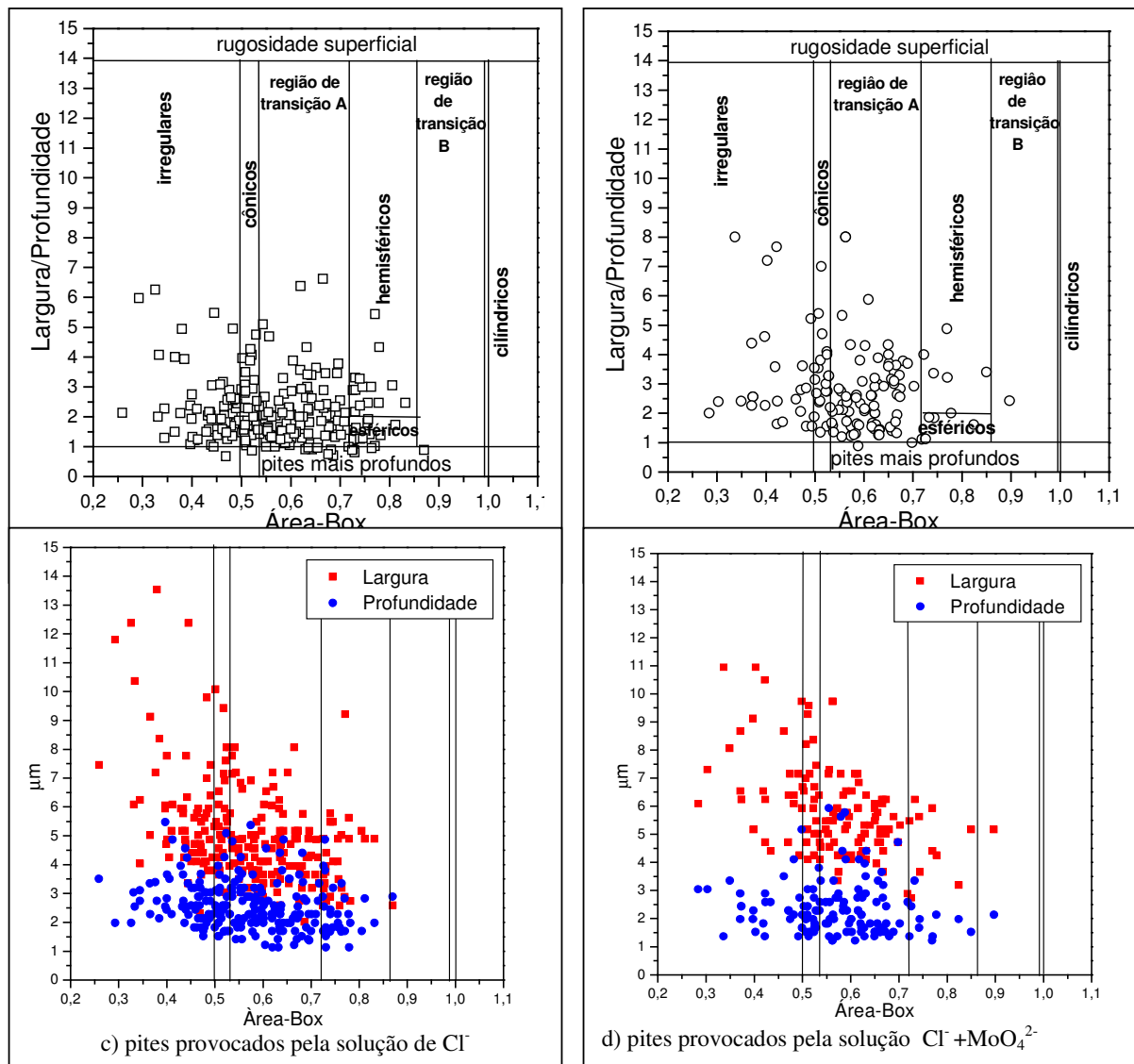


Figura 185- Classificação (a) (b) e tamanho (c) (d) dos pites formados na superfície da 2024

A Tabela 22 apresenta a classificação e distribuição numérica de pites de duas amostras de cada liga nos diferentes eletrólitos.

Tabela 22 - Classificação e distribuição das porcentagens de pites

Eletrólito	Liga	Pites Irreg	Pites Cônicos	Região Trans A	Pites Hemisf	Região Trans B	Pites Cilíndricos
Cl ⁻	2024	45,1	7,84	41,18	5,88	0	0
		28,02	12,50	46,98	12,07	0,43	0
Val. Médio		36,56	10,17	44,08	8,97	0,21	0
Cl ⁻	7050	32,05	14,10	47,44	6,41	0	0
		32,75	9,94	51,46	5,26	0,58	0
Val. Médio		32,40	12,02	49,45	5,83	0,29	0
Cl ⁻ + CrO ₄ ²⁻	2024	15,38	7,69	63,46	13,46	0	0
		31,82	22,73	36,36	9,09	0	0
Val. Médio		23,60	15,21	49,91	11,27	0	0
Cl ⁻ + CrO ₄ ²⁻	7050	41,09	9,59	42,47	6,85	0	0
		22,67	10,67	54,67	10,67	0	0
Val. Médio		31,88	10,13	48,57	8,76	0	0
Cl ⁻ + MoO ₄ ²⁻	2024	40,43	6,38	44,68	6,38	0	0
		20,74	12,59	58,52	7,41	0	0
Val. Médio		38,58	9,48	51,60	6,89	0	0
Cl ⁻ + MoO ₄ ²⁻	7050	40,70	5,81	44,19	9,30	0	0
		28,57	10,71	46,43	12,50	0	0
Val. Médio		34,63	8,26	45,16	10,90	0	0
Cl ⁻ + WO ₄ ²⁻	2024	18,95	7,19	64,05	9,15	0	0
		20,59	8,33	58,82	11,76	0,49	0
Val. Médio		19,77	7,76	61,43	10,45	0,24	0
Cl ⁻ + WO ₄ ²⁻	7050	36,27	8,33	46,08	8,33	0,98	0
		40,00	6,98	45,58	6,51	0,93	
Val Médio		38,13	7,65	45,83	7,42	0,95	0

Uma análise minuciosa da tabela permite chegar às seguintes conclusões: a distribuição dos pites parece ser a mesma para todos os sistemas (região de transição A >

irregulares > cônicos > hemisféricos > região de transição B) com uma dispersão de valores aparentemente maior para a liga 2024. Os pites irregulares e da região de transição A estão presentes em maior quantidade, em particular estes últimos. Pites cilíndricos não foram observados.

A Tabela 23 mostra a distribuição nos tamanhos dos pites em 2024 e 7050. Essa tabela revela que: (i) o valor médio da área dos pites (Tabela 20) e o valor médio da largura (Tabela 23) estão em boa concordância; (ii) em termos gerais, os pites são mais largos que profundos e os mais largos são também os mais profundos; (iii) os pites mais largos foram observados na 2024 em $\text{Cl}^- + \text{MoO}_4^{2-}$ e os menores na 7050 em $\text{Cl}^- + \text{WO}_4^{2-}$; (iv) apesar do efeito inibidor do cromato, se o pite foi nucleado, ele cresce, provavelmente, mediante um mecanismo autocatalítico (CODARO, et al. 2005).

Tabela 23 - Largura e profundidade média dos pites (μm) de acordo com sua morfologia

Eletrólito e Liga	Parâmetro	Pites Irregulares	Pites Cônicos	Região Trans A	Pites Hemisf	Região Trans B	Pites Cilíndricos
Cl ⁻ 2024	Largura	2,44	1,51	1,51	1,19	0	0
	Profundidade	1,69	1,67	1,57	1,45	0	0
Cl ⁻ 7050	Largura	5,94		4,61	4,26	2,58	0
	Profundidade	2,76	2,61	2,58	2,04	2,89	0
Cl ⁻ + CrO ₄ ²⁻ 2024	Largura	5,69	3,83	3,34	2,74	0	0
	Profundidade	1,83	2,01	1,69	1,60	0	0
Cl ⁻ + CrO ₄ ²⁻ 7050	Largura	5,25	4,99	4,08	4,32	0	0
	Profundidade	1,63	1,41	1,54	1,27	0	0
Cl ⁻ + MoO ₄ ²⁻ 2024	Largura	7,49	6,26	5,85	5,17	2,58	0
	Profundidade	2,37	2,27	2,77	2,44	1,06	0
Cl ⁻ + MoO ₄ ²⁻ 7050	Largura	7,03	5,12	4,98	4,01	0	0
	Profundidade	2,64	2,85	2,49	2,07	0	0
Cl ⁻ + WO ₄ ²⁻ 2024	Largura	7,36	6,91	5,50	4,33	1,60	0
	Profundidade	2,63	3,43	2,39	2,11	0,61	0
Cl ⁻ + WO ₄ ²⁻ 7050	Largura	0,67	0,51	0,49	0,15	0,14	0
	Profundidade	0,21	0,23	0,22	0,06	0,05	0

Os valores de perda de massa das ligas após períodos prolongados de imersão em soluções aeradas naturalmente são mostrados na Tabela 24.

Tabela 24 - Perda de massa após 8 meses de imersão, segundo ASTM G31 (% cm⁻²)

Liga / Meio	Cl ⁻ 3,5%(m/m)	Cl ⁻ +CrO ₄ ²⁻ 0,05M	Cl ⁻ +MoO ₄ ²⁻ 0,05M	Cl ⁻ +WO ₄ ²⁻ 0,05M
2024	0,695	0,025	1,012	1,006
	0,524	0,143	0,633	1,165
Valor Médio	0,609	0,085	0,822	1,085
7050	1,429	0,013	0,229	2,620
	0,688	0,011	0,402	2,223
Valor Médio	1,058	0,012	0,315	2,421

Analisando a Figura 186 pode-se observar certa concordância com as conclusões extraídas da tabela 20:

Cromato e molibdato são efetivos como inibidores inorgânicos da corrosão da liga 7050.

Cromato é o único efetivo como inibidor inorgânico da corrosão da liga 2024.

Tungstato acelera a corrosão de ambas as ligas.

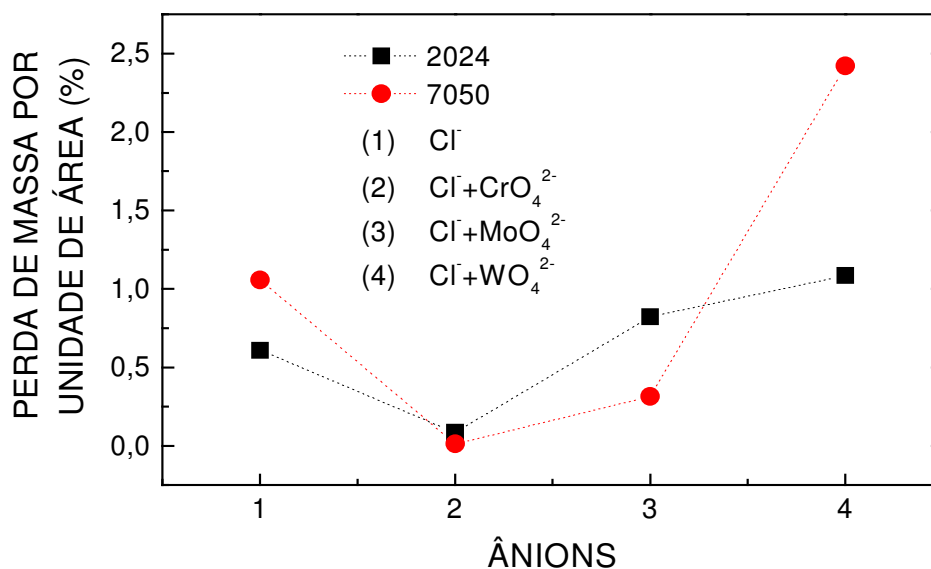


Figura 186 - Perda de massa das ligas após 8 meses de imersão nos diferentes eletrólitos

As conclusões sobre os efeitos do cromato e molibdato também estão de acordo com os resultados obtidos das medições eletroquímicas, os quais serão mostrados na seção V.4.1.3.

V.4.1.2) Difratometria de raios X

Alguns dos produtos formados após o teste de corrosão por imersão foram identificados pela análise de difração de raios X mediante o auxílio das fichas do banco de dados JCPDS. Os difratogramas de raios X realizados nos precipitados formados nas ligas 2024 e 7050 em soluções de Cl^- , $\text{Cl}^- + \text{MoO}_4^{2-}$ e $\text{Cl}^- + \text{WO}_4^{2-}$ detectou-se $\text{Al}(\text{OH})_3$ (ficha 33-0018), provavelmente formado por envelhecimento natural de óxidos durante o período de imersão (Figura 187 a).

Os ensaios de imersão realizados com as ligas em soluções de $\text{Cl}^- + \text{CrO}_4^{2-}$ não apresentaram precipitados, portanto as análises com raios X foram realizadas no próprio c-d-p. Os difratogramas revelaram somente a presença de alumínio (ficha 4-0787), provavelmente, por ser a camada de conversão química muito fina (Figura 187 b).

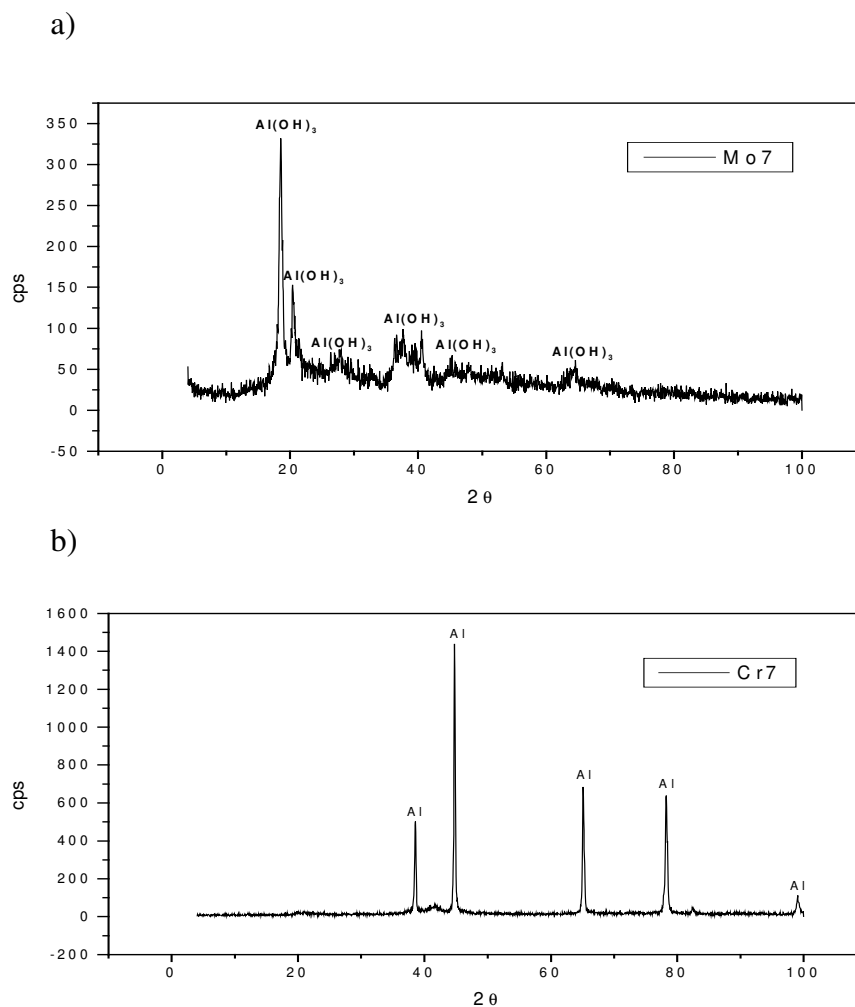


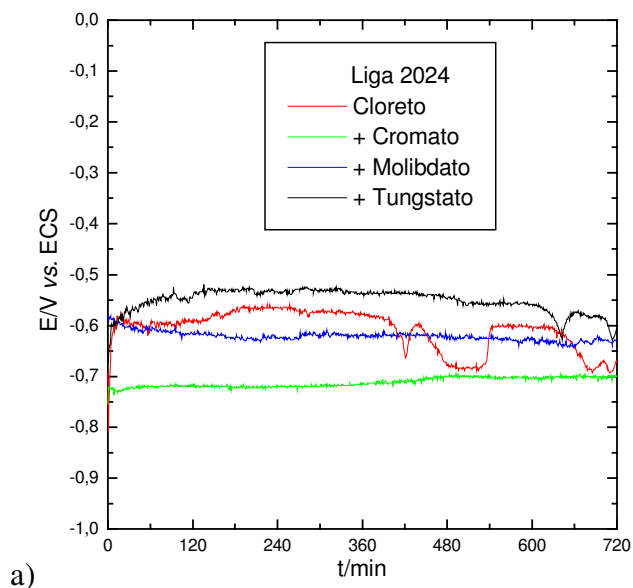
Figura 187 - Difrátograma de raios X da liga 7050 e dos produtos formados sobre sua superfície em presença de a) CrO_4^{2-} 0,05 M e b) MoO_4^{2-} 0,05 M na solução de NaCl 3,5%.

V.4.1.3) Ensaios eletroquímicos

Os comportamentos eletroquímicos das ligas 2024 e 7050 em soluções de Cl^- contendo CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} e WO_4^{2-} foram caracterizados. Alguns aspectos referentes aos mecanismos de corrosão em meios aerados e desaerados também foram determinados. Para este tipo de ensaios as superfícies das ligas foram preparadas seguindo o procedimento tradicional por obter-se melhor repetibilidade, ou seja, polimento mecânico com lixas d'água de granulação 220 até 1200 mesh, lavagem primeiro com jato de água bidestilada e depois com acetona no ultra-som. Os eletrólitos foram soluções de NaCl 3,5%(m/m) contendo Na_2CrO_4 , Na_2MoO_4 e Na_2WO_4 0,05 M, todas ajustadas a pH 8,2. A concentração dos oxinions foi escolhida de acordo com as usadas em banhos de cromatização e em processos de inibição com inibidores inorgânicos de comprovada eficiência.

V.4.1.3.1) Medições de potencial em circuito aberto

As curvas de variação do potencial em circuito aberto dos eletrodos com o tempo se apresentam nas Figuras 188a e b. Na presença de CrO_4^{2-} , o potencial tende a aumentar com pouca oscilação em ambas as ligas, fenômeno que pode ser atribuído a um lento crescimento de filme superficial. Na presença de MoO_4^{2-} ou WO_4^{2-} , se observa durante os primeiros minutos de imersão, existe um enobrecimento do potencial seguido de uma lenta diminuição do potencial acompanhada, neste caso, de oscilações de menor amplitude que as registradas na Figura 188b. Assim como foi indicado na seção V.4.1.1, esse comportamento foi associado ao aumento da área ativa da superfície devido ao processo de corrosão por pite.



a)

b)

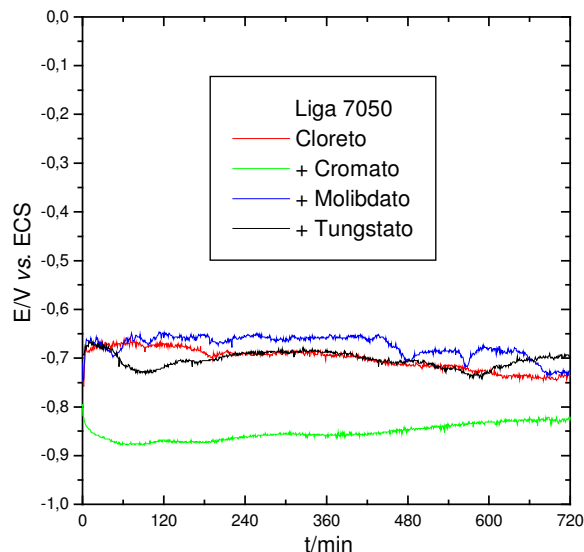


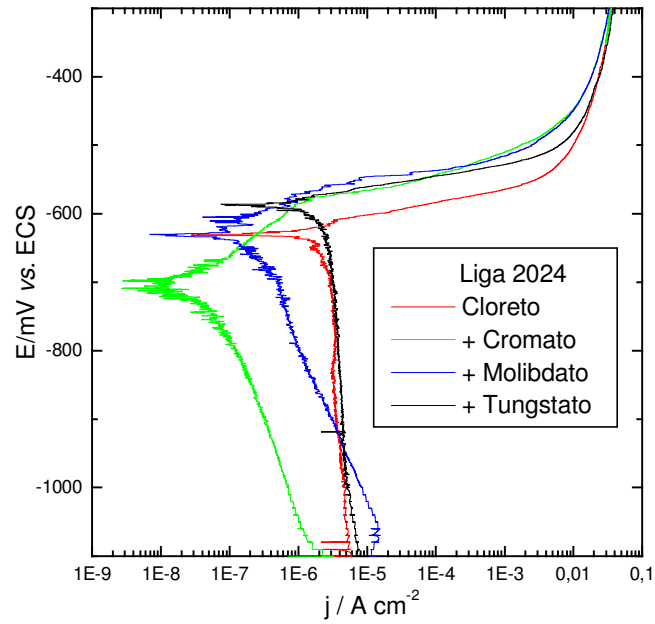
Figura 188 – Curvas de potencial em circuito aberto da liga a) 2024 e b) 7050 com o tempo de imersão em solução aerada naturalmente, pH 8,2.

V.4.1.3.2) Curvas de polarização potenciodinâmica

A análise das curvas de polarização potenciodinâmica permitiu distinguir diferentes comportamentos das ligas nos meios aerado e desaerado e os efeitos dos oxi-ânions para uma relação de concentração cloreto/oxi-ânion ≈ 12 (Figuras 189a e b). No primeiro meio, ambas as ligas em soluções de Cl^- e $\text{Cl}^- + \text{WO}_4^{2-}$, apresentaram uma região catódica com corrente limite de redução de oxigênio e acima do potencial de corrosão, uma região anódica com corrente de dissolução dos componentes menos nobres da liga. A velocidade de corrosão, determinada pela difusão de oxigênio através da solução para os sítios catódicos, foi similar em ambas as ligas ($\sim 7 \mu\text{A cm}^{-2}$). Nas soluções contendo CrO_4^{2-} , as ligas revelaram um comportamento passivo, com densidades de corrente de passividade menores que $1 \mu\text{A cm}^{-2}$. Na presença de MoO_4^{2-} , as ligas se comportam de forma diferente: 7050 exibiu densidades de corrente de passividade cerca de cinco vezes maior do que aquelas obtidas com CrO_4^{2-} , já com 2024, o controle da velocidade de corrosão parece ser misto (Figura 189a). Cabe destacar que nesse meio (MoO_4^{2-}), a resposta potenciodinâmica também resultou ser dependente do limite catódico no qual se inicia a varredura. No final da

varredura as superfícies das ligas ficaram levemente azuladas. Isto sugere a formação de compostos de Mo resistentes à dissolução.

a)



b)

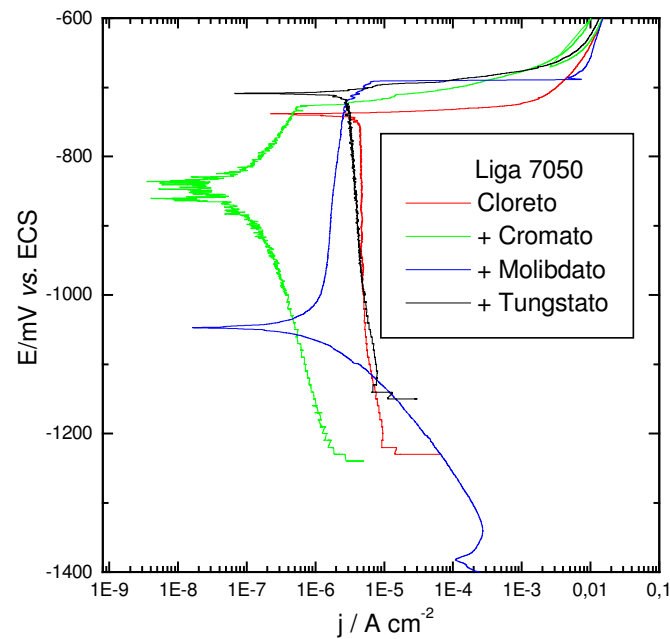
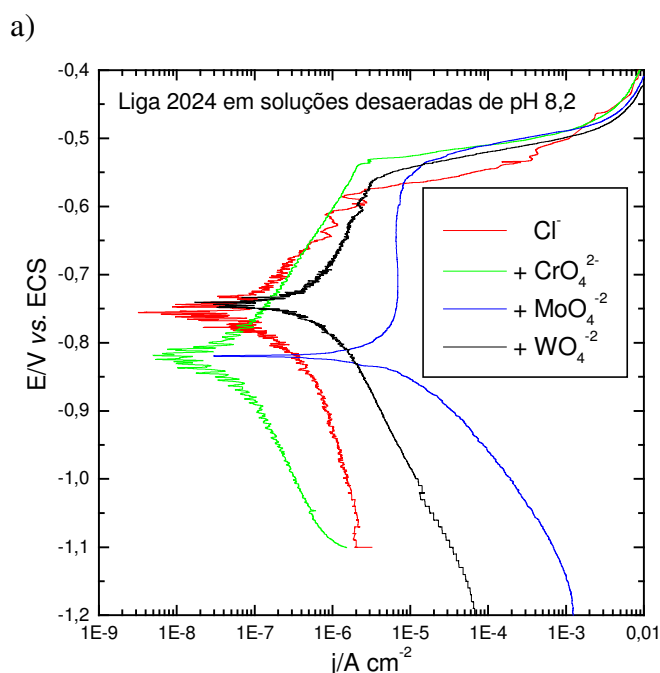


Figura 189 - Curvas de polarização potenciodinâmica das ligas a) 2024 e b) 7050 em meio aerado naturalmente

Em meio desaerado, as ligas apresentaram passivação e as densidades de correntes de passividade no mesmo eletrólito foram similares, menores na presença de CrO_4^{2-} ($<1 \mu\text{A cm}^{-2}$) e maiores na presença de MoO_4^{2-} ($>3 \mu\text{A cm}^{-2}$). A adição dos oxi-ânions não modificou significativamente o potencial de pite para a liga 7050, enquanto que para a 2024 este foi deslocado levemente para valores mais positivos (Figuras 190a e b). Os intervalos de passivação foram maiores na 2024 indicando uma maior resistência à corrosão localizada

Cabe mencionar que na presença MoO_4^{2-} , o estado passivo somente é alcançado quando a varredura começa a potenciais bem catódicos ($\leq -1,2 \text{ V}$), supostamente quando a superfície fica mais ativa “livre de óxidos”. A maiores potenciais (menos negativos), as medições foram difíceis de serem repetidas.



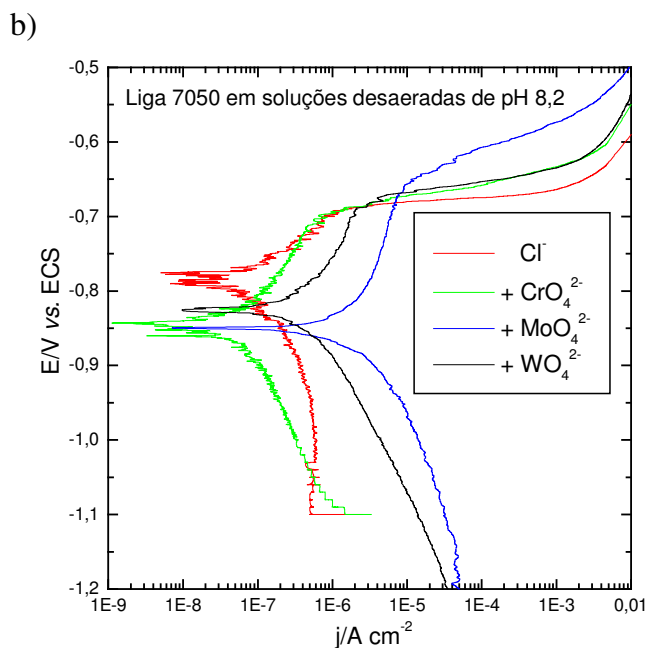


Figura 190 - Curvas de polarização potenciodinâmica das ligas a) 2024 e b) 7050 em meio desaerado

Comparando o comportamento das ligas em ambos os meios é possível concluir: i) na presença de CrO_4^{2-} ambas apresentam passividade, no entanto, o intervalo de passividade é maior no meio desaerado; ii) o efeito do WO_4^{2-} é comparativamente menor daquele observado com os outros oxi-ânions; iii) por enquanto, não foi possível generalizar o efeito do MoO_4^{2-} , parece ser diferente dos demais oxi-ânions, dependendo da liga e do meio.

V.4.1.3.3) Voltametria cíclica

Voltamogramas cíclicos foram realizados com as ligas em soluções aeradas de Cl^- e na presença de CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} e WO_4^{2-} 0,05 M a pH 8,2 (Figuras 191 e 192). Nas soluções livres desses oxi-ânions (seção V.2.1.3), os voltamogramas exibem uma região catódica onde ocorrem as reações de redução d'água e/ou oxigênio e uma região anódica onde começa o crescimento de um filme e continua com sua estabilização. Após esta aparente passivação observa-se a transpassivação, a qual foi associada com a ruptura do filme, dissolução metálica. O retorno mostra a histerese, típica dos processos químicos de dissolução. A influência desses oxi-ânions na resposta potenciodinâmica se observa no deslocamento do potencial de ruptura para valores mais positivos ($\sim 0,025 \text{ V}$) e numa acentuada diminuição das densidades de corrente anódicas na região de dissolução.

Novamente, o efeito do MoO_4^{2-} difere do demais oxi-ânions (ver seção V.4.1.2), quando se inicia a varredura desde o potencial de corrente zero até o limite anódico de potencial, os perfis parecem semelhantes (Figuras 191 e 192). No entanto, durante a varredura no sentido catódico, detecta-se uma ampla corrente catódica, a qual sugere a redução eletroquímica do MoO_4^{2-} sobre a superfície das ligas. Retornando ao potencial inicial, na liga 7050 aparece um largo pico anódico (Figura 191), provavelmente como consequência da oxidação da(s) nova(s) espécie(s) depositada(s) sobre essa liga.

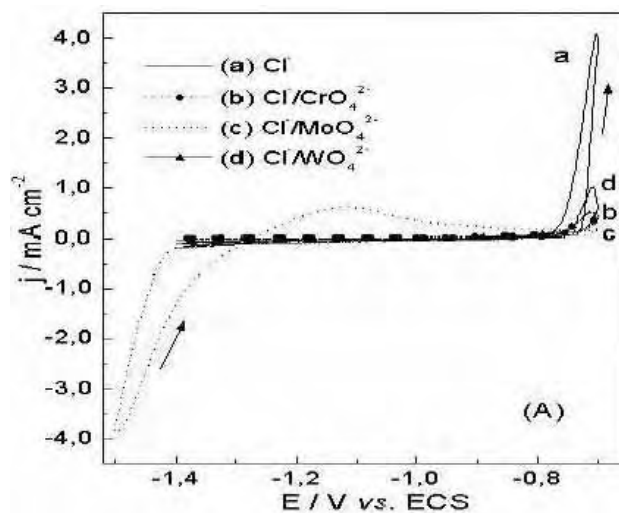


Figura 191-Efeito dos oxi-ânions nos voltamogramas cíclicos da liga 7050($v = 2,0 \text{ V min}^{-1}$).

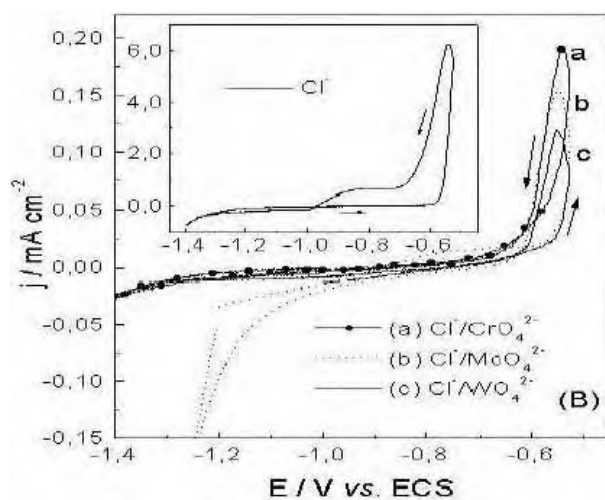


Figura 192-Efeito dos oxi-ânions nos voltamogramas cíclicos da liga 2024 ($v = 2,0 \text{ V min}^{-1}$).

Outros programas potenciodinâmicos foram testados para detectar a possível redução dos oxi-ânions. As curvas potenciodinâmicas de eletroredução foram registradas a $v = 2,0 \text{ V min}^{-1}$ a partir de um potencial catódico variável na região de redução d'água até um potencial anódico fixo próximo do potencial de dissolução. Antes do início da varredura, os eletrodos foram catodizados durante 5 min com o intuito de reduzir óxidos e obter uma superfície eletroquimicamente mais reprodutível.

Os efeitos dos oxi-ânions sobre cada liga foram semelhantes, Figuras 193, 194 e 196, à exceção do molibdato que parece reagir de forma diferente sobre cada liga, Figura 195. Na região catódica não se observam picos de redução quando cromatos ou tungstatos estão presentes e as superfícies das ligas ficam menos eletroativas para as reações de redução com o primeiro desses oxi-ânions. Na região anódica, com exceção aparentemente dos cromatos, um largo pico anódico se observa em todos os sistemas de eletrodos, o qual aumenta quando o potencial inicial se desloca para valores mais negativos. Como este pico também é detectado na presença de cloretos, este pode ser relacionado com oxidação de espécies adsorvidas em áreas descobertas da superfície, as quais são mais eletroativas que os óxidos ou hidróxidos formados sobre as ligas. Quando o molibdato está presente, uma grande corrente catódica ou um grande pico de redução é observado com as ligas 2024 e 7050, respectivamente (Figura 197). Esse fenômeno pode ser atribuído à redução parcial deste oxi-ânion, a qual parece ser mais eficiente sobre 2024, provavelmente por fornecer melhores sítios catódicos sobre sua superfície (SHAW et al., 1990).

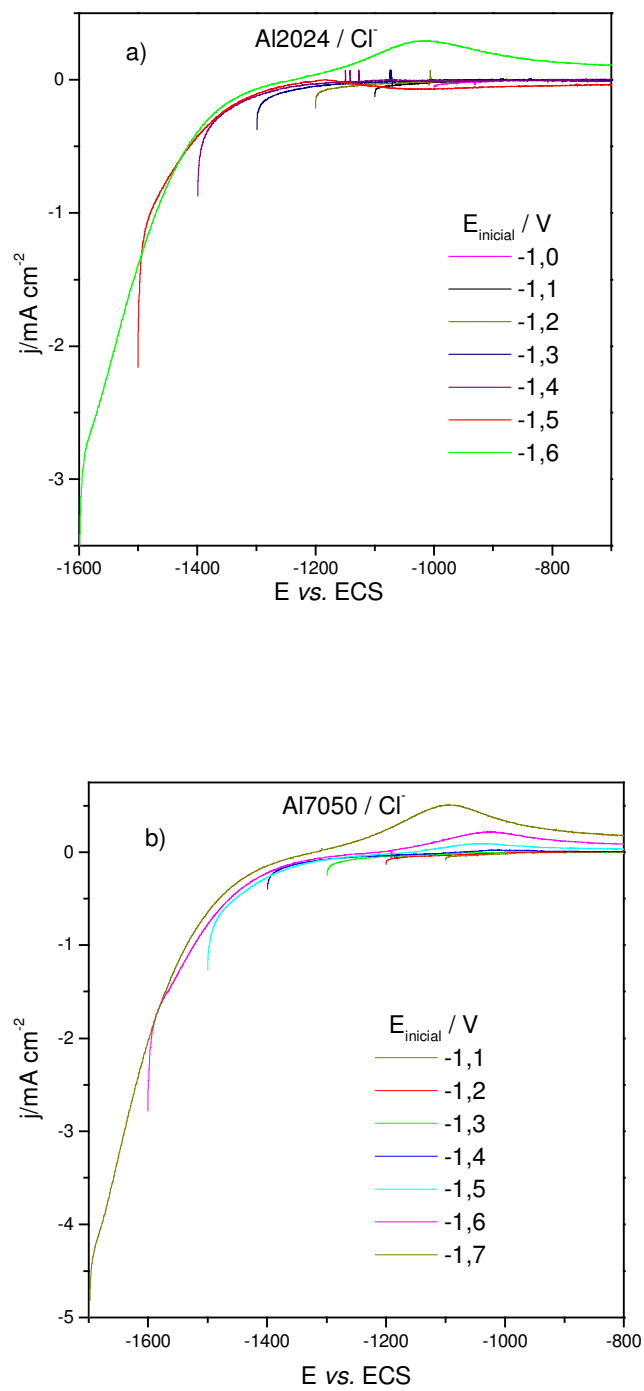


Figura 193 - Curvas potenciodinâmica de eletroredução: a) Al 2024 e b) Al 7050 em meio de NaCl 3,5%

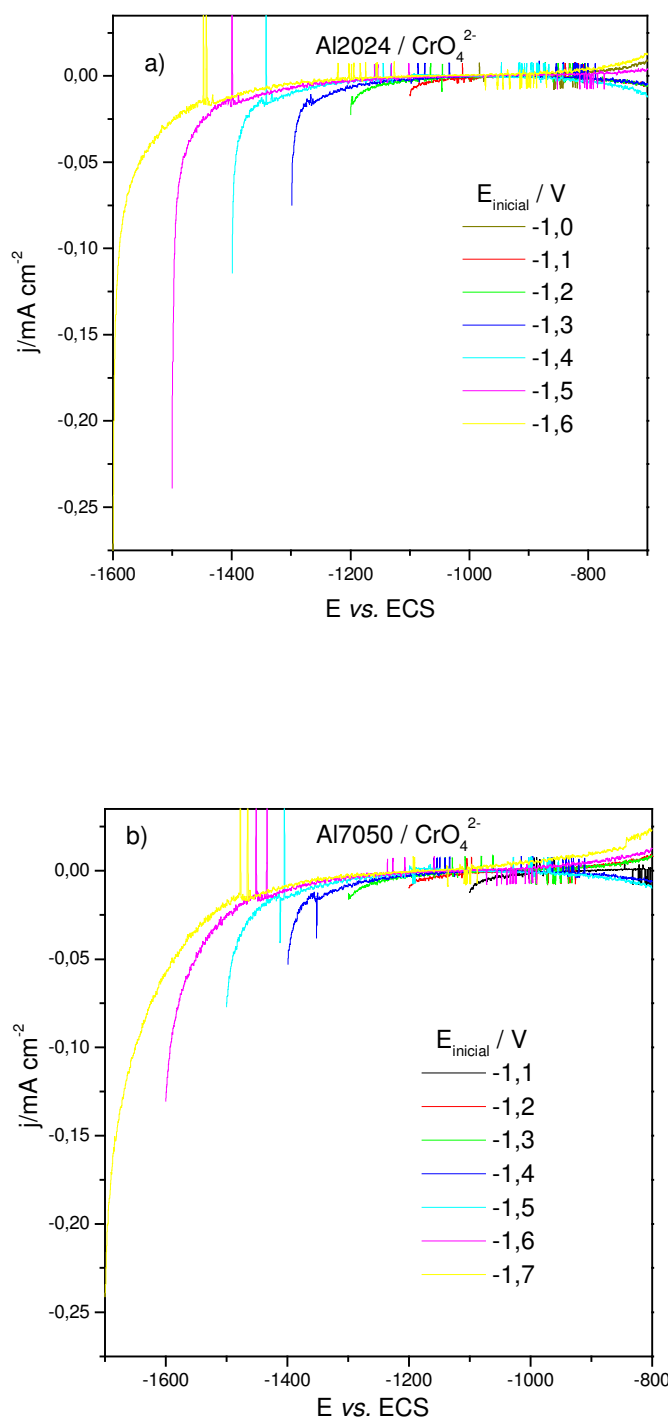


Figura 194 - Curvas potenciodinâmica de eletroredução: a) Al 2024 e b) Al 7050 em meio de $\text{NaCl } 3,5\% + \text{CrO}_4^{2-} 0,05 \text{ M}$.

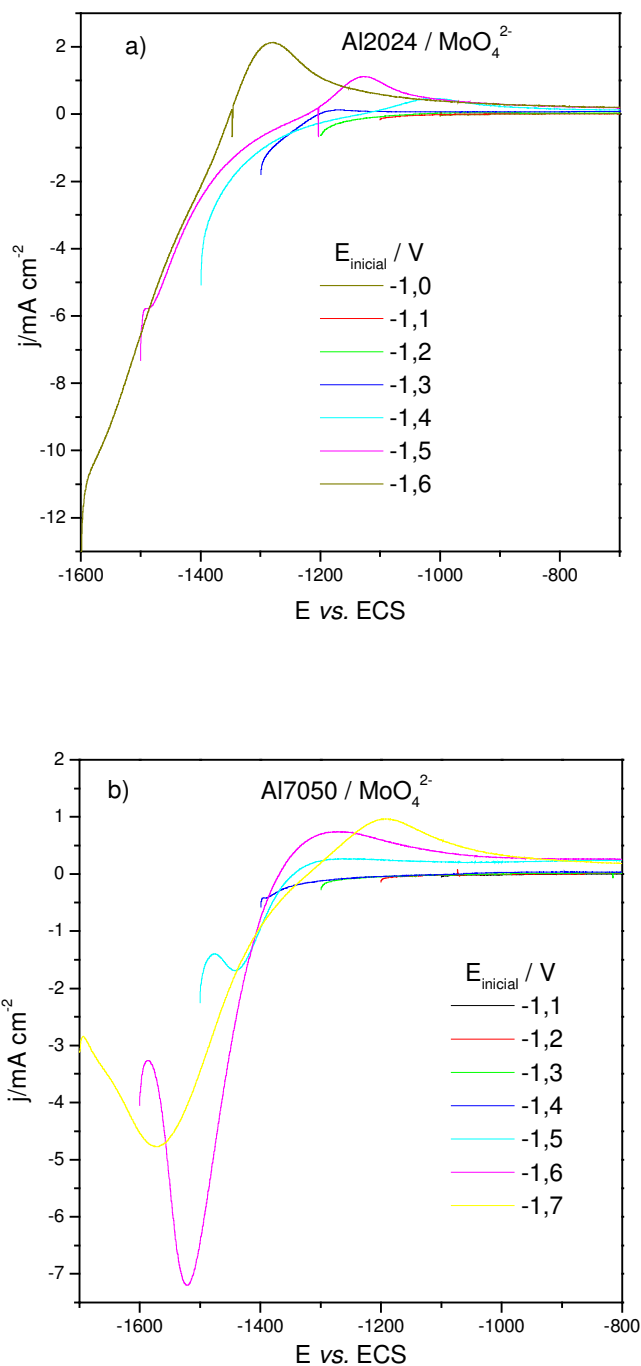


Figura 195 - Curvas potenciodinâmica de eletroredução a) Al 2024 e b) Al 7050 em meio de NaCl 3,5% + MoO_4^{2-} 0,05 M.

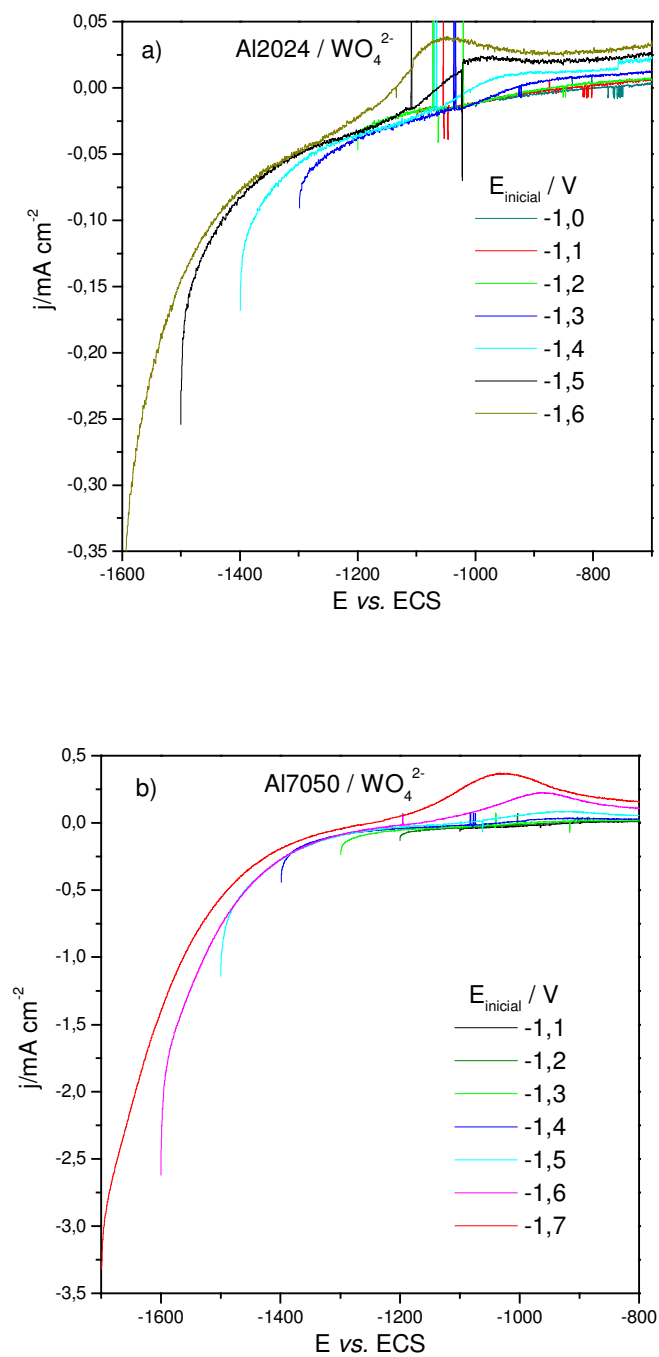


Figura 196 - Curvas potenciodinâmica de eletroredução a) Al 2024 e b) Al 7050 em meio de NaCl 3,5% + WO_4^{2-} 0,05 M.

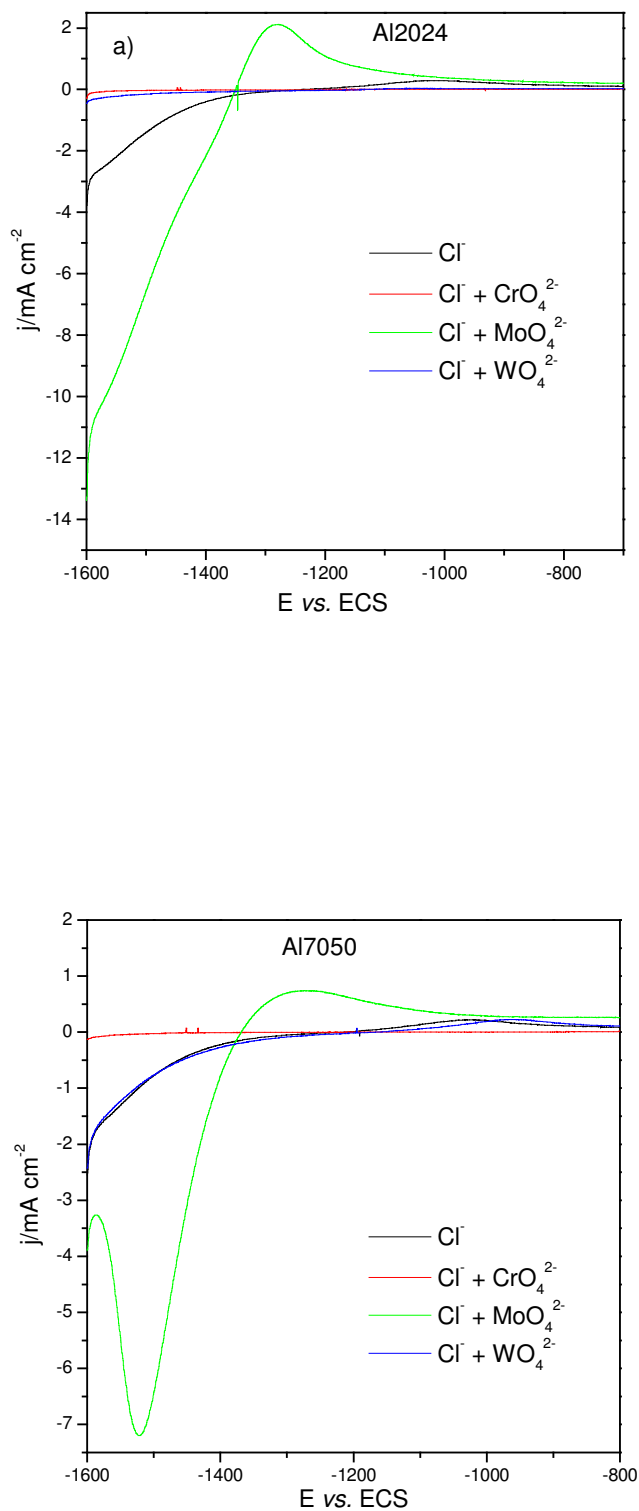


Figura 197 - Curvas potenciodinâmica de eletroredução a) Al 2024 e b) Al 7050 em NaCl 3,5% e em presença de diferentes oxi-ânions.

VII) Conclusões

Corrosão das ligas 7010, 7050 e 7475 termicamente tratadas

As análises metalográficas MO, MEV e EDS realizados em ligas 7010, 7050 e 7475 como recebidas (T7), recozidas e envelhecidas, revelaram partículas grosseiras constituídas por Al:Cu:Fe e um maior número de partículas pequenas distribuídas na matriz das ligas recozidas situando-se, preferencialmente, nos contornos de grão.

Dos ensaios de imersão prolongada em NaCl 5%(m/m) conclui-se que a perda de massa foi maior nas três condições de tratamento térmico da liga 7050. A menor perda de massa foi observada nas ligas 7050 e 7010 envelhecidas. Entre as ligas 7475 a menor perda ocorreu na liga 7475-T7. A maior perda de massa nas ligas recozidas pode atribuir-se ao fato de que estas ligas apresentam uma microestrutura mais heterogênea, propiciando uma maior descontinuidade no filme superficial.

De acordo com os valores de potenciais em circuito aberto em sua aparente estabilização em soluções aeradas de NaCl 5% (m/m) pH 6,0, as ligas como recebidas apresentam um comportamento mais nobre que as ligas envelhecidas e as recozidas, nessa ordem.

As curvas de polarização potenciodinâmica em meio aerado revelam que a velocidade de corrosão está determinada pela difusão de oxigênio através do eletrólito, provavelmente, para as partículas intermetálicas que são melhores cátodos para a redução de oxigênio que os óxidos e/ou hidróxidos formados sobre a superfície da liga. As ligas envelhecidas apresentaram densidade de corrente limite de redução de oxigênio ligeiramente menor do que as demais ligas, portanto, a velocidade de corrosão é menor nestas ligas.

Em soluções desaeradas, um filme menos poroso está presente e a velocidade de corrosão está determinada pela velocidade de dissolução deste filme. As ligas envelhecidas apresentaram as menores densidades de corrente de passividade, portanto, as maiores resistência ao meio contendo cloreto.

Nos voltamogramas cíclicos, os valores de potenciais de ruptura foram mais negativos para as ligas recozidas, as quais apresentaram uma maior histerese, fenômeno associado com um processo químico de dissolução que dificulta a repassivação.

Nas medições de impedância realizadas em ambos os meios, os maiores valores de resistência de polarização foram obtidos nas ligas envelhecidas e os menores nas recozidas. No meio aerado, a maior contribuição da resistência de polarização é a resistência do transporte de oxigênio através do eletrólito e do filme e, no meio desaerado é a resistividade do filme. As maiores resistências de polarização foram obtidas em meio desaerado.

Corrosão das ligas 7010, 7050 e 2024 em diferentes pH e temperaturas

Em soluções aeradas de NaCl 5% (m/m) pH 6,0 - 8,5, a velocidade de corrosão é determinada pela difusão do oxigênio através da solução. Em soluções desaeradas, a etapa determinante da velocidade é o processo de dissolução do filme.

Em soluções aeradas ou desaeradas de pH 3,0, a velocidade de corrosão é comparativamente maior e o ataque torna-se generalizado. Nesses meios, a liga 2024-T3 apresentou maior resistência à corrosão que as ligas 7010-T7 e 7050-T7. Os potenciais de corrosão das ligas encontram-se acima do potencial de pite, assim as ligas estão sofrendo um ataque tão intenso por pites que a manifestação do comportamento eletroquímico é semelhante ao do metal ativo.

O meio e as características físico-químicas do filme (espessura, porosidade) determinaram a resposta de impedância. No intervalo de pH 3,0 - 8,5, os meios alcalinos desaerados e os ácidos aerados são os de menor e maior agressividade, respectivamente. Em meio aerado levemente ácido ou alcalino, a maior contribuição para a resistência de polarização é a difusão de oxigênio, enquanto sob condição desaerada é a resistividade do filme. As resistências de polarização das ligas em solução aerada ou desaerada são mais dependentes do pH do que o tipo de liga, fato vinculado com a estabilidade do filme. A liga 2024-T3 apresentou maior resistência à corrosão que a 7010-T7 e 7050-T7 neste intervalo de pH.

O efeito da temperatura (entre 5°C e 50°C) sobre a corrosão dessas ligas em soluções de NaCl 5% pH 6,0 se pode resumir em: (i) nos meios aerado e desaerado, um aumento de temperatura leva a um aumento da velocidade de corrosão; (ii) em cada meio, os mecanismos de corrosão não mudam no intervalo de temperatura de trabalho; (iii) no meio desaerado, devido à presença de um filme protetor, o aumento da temperatura sobre a velocidade de corrosão é menos acentuado quando comparado com o meio aerado; (iv) em ambos os meios, o comportamento da liga 2024-T3 é mais sensível às mudanças de temperatura que as ligas 7010-T7 e 7050-T7.

Uma análise mais detalhada da variação dos parâmetros de corrosão, com o aumento da temperatura permite concluir: i) em meio aerado, a densidade de corrente limite somente é alterada significativamente a temperaturas maiores que 25°C, ii) em meio desaerado, a diferença entre os potenciais de corrosão e de pite diminui, diminuindo assim a resistência à corrosão localizada.

Corrosão das ligas 2024 e 7050 na presença de nitrato e nitrito

Os ensaios de imersão indicaram que a liga 2024 é mais resistente que a 7050, mas ambas são susceptíveis à corrosão localizada principalmente do tipo pite, intergranular e esfoliação. A identificação dos produtos de corrosão revelou a formação de $\text{Al}(\text{OH})_3$, Cu_2O para a liga 7050 e os mesmos produtos incluindo o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ para a liga 2024.

As análises das medições *dc* e *ac* sobre os efeitos dos nitratos e nitritos na corrosão das ligas revelaram mudanças no mecanismo da corrosão em meio aerado. Tanto para 2024 como para 7050, esses oxi-ânions não são efetivos como inibidores. Os efeitos diferenciados desses oxi-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. Os diagramas de impedância revelaram espectros semelhantes a um metal ativo.

Em meio desaerado, a adição de 0,1 M de nitrito favorece a passivação aumentando a diferença entre os valores de potencial de pite e de corrosão, resultando ser efetivo como inibidor da corrosão na faixa de pH 6,0 - 9,0. As soluções contendo 0,01 M de nitrito também conduziram a passivação para esse mesmo intervalo de pH. Portanto, o nitrito participa do mecanismo com leve mudança da velocidade de corrosão. O nitrato parece ser reduzido nas regiões catódicas modificando o mecanismo e aumentando a velocidade de corrosão. Os resultados de impedância não mostraram um efeito inibidor do nitrito, no entanto, evidenciam o efeito acelerador do nitrato sobre a corrosão das ligas.

Corrosão das ligas 2024 e 7050 na presença de oxi-ânions do grupo VI B

As análises quantitativas de superfície frontal das ligas após a imersão em NaCl 3,5% (m/m) pH 8,2, sem e com a adição dos oxi-ânions indicam que: i) a presença de cromato afeta de forma similar ambas as ligas, aumenta a resistência à corrosão localizada, no entanto, a superfície da 2024 apresentou maior quantidade de pites menores; ii) na presença de molibdato ou tungstato, 7050 apresentou pites menores com uma distribuição estreita de tamanhos. A fração de área corroída nesta liga foi ~50% menor do que a calculada para a 2024; iii) os pites formados pelo cloreto e cloreto+molibdato na superfície da 2024 são mais largos que profundos e de geometria predominantemente cônica ou quase-cônica e irregular.

As análises quantitativas de superfície transversal das ligas após os ensaios de imersão indicam que ainda na presença de inibidor, se o pite nucleia, este cresce.

Os resultados dos ensaios de corrosão por imersão prolongada, conduzem as seguintes conclusões: i) cromato e molibdato são efetivos como inibidores da corrosão da liga 7050; ii) cromato é o único efetivo como inibidor da corrosão da liga 2024; iii) tungstato acelera a corrosão de ambas as ligas.

O comportamento eletroquímico das ligas se pode resumir em: i) em ambos os meios, com cromato apresentaram passividade; ii) com molibdato, a liga 7050 apresenta passividade em

ambos os meios; iii) com tungstato, as ligas 2024 e 7050 apresentaram passividade somente em meio desaeado.

PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudar a evolução temporal dos filmes em soluções de cloretos, sem e com a adição de oxi-ânions.

Realizar a simulação dos dados experimentais de impedância eletroquímica por circuitos elétricos equivalentes.

Procurar novos tratamentos térmicos que melhorem a resistência à corrosão desses materiais ou novos materiais que eventualmente possam substituir os anteriores.

Estudar a cinética de propagação e crescimento da corrosão por pites.

Referência

AMBAT, R.; DWARAKADASA, E.S. The influence of pH on the corrosion of medium strength aerospace alloys 8090, 2091 and 2014. **Corrosion Science**, v.33, n.5, p.68-690, 1992.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM B 117**: standard practice for operating salt spray (Fog) Apparatus. Philadelphia, 1995.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM B 137**: method for measurement of weight of coating on anodically coated aluminum. Philadelphia, 1989.

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.

BADAWY, W.A.; AL-KHARAFI, F.M.; EL-AZAB, A.S. Electrochemical behaviour and corrosion inhibition of Al, Al-6061 and Al-Cu in neutral aqueous solutions. **Corrosion Science**, Oxford, v. 41, n. 4, p. 709 – 727, Abr. 1999.

BAILEY, G.H. **Engineering**, v.95, p.374-379, 1912. Apud: FOLEY, R.T. Localized corrosion of aluminium alloys - A review. **Corrosion**, v.42, n.5, p.277-288, 1986.

BALDUCCI, I., PEREIRA, M.C., DUTRA, C. A . M., CODARO, E.N., NAKAZATO, R.Z. Estudo da corrosão de ligas 7XXX em meio salino. **Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales**, v.21, n.1, p.25-29,2001.

BERRADA, S.; ELBOUJDANI, 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.

BERRADA, S.; ELBOUJDANI, M.; GHALI, E. Comportement électrochimique des alliages d'aluminium 2024 et 7075 dans un milieu salin. **Journal of the Applied Electrochemistry**, v.22, n.11, p.1065-1071, 1992.

BESSONE, J.B.; SALINAS, D.R.; MAYER, C.E.; EBERT, M.; LORENZ, W.J. An EIS study of aluminium barrier-type oxide films formed in different media. **Electrochimica Acta**, v.37, n.12, p.2283-2290, 1992.

BOHNI, H.; UHLIG, H.H. Environment factors affecting critical pitting potential of aluminum. **Journal of the Electrochemical Society**, v.116, n.7, p.906-912, 1969.

BOND. A. P. Pitting Corrosion – A review of recent advances in testing methods and interpretation. **Localized Corrosion – Cause of Metal Failure**, ASTM STP 516, A.S.T.M., p.250-261, 1972.

BONNEL, A. et al. 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.

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

BRESCIANI FILHO, E. **Seleção de ligas não ferrosas**. 1ª Ed. Campinas: Unicamp, 1997. 161p.

BRET, C.M.A. On the electrochemical-behaviour of aluminum in acidic chloride solution. **Corrosion Science**, v.33, n.2 , p.203-210, 1992.

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.; BOGER, R.K. Cu redistribution and surface enrichment due to dissolution of Al-Cu alloys. NACE Topical research symposium proceedings, NACE, p .265, ed. J. R. Scully and G S. Frankel, March 2001. Disponível em: <<http://mse.eng.ohio-state.edu/~frankel/rg03.pdf>>. Acesso em: 11 jan. 2002.

BUCHHEIT, R.G.; GRANT, P.; HLAVA, P.F.; MCKENZIE, B.; ZENDER, G.L. Local dissolution phenomena associated with S phase (Al₂CuMg) particles in aluminum alloy 2024-T3. **Journal of the Electrochemical Society**, v.144, n.8, p.2621-2628, 1997.

BUCHHEIT, R.G.; MONTES, L.P.; MARTINEZ, M.A.; MICHAEL, J.; HLAVA, P.F. The electrochemical characteristics of bulk-synthesized Al₂CuMg. **Journal of the Electrochemical Society**, v.146, n.12, p.4424-4428, 1999.

BURLEIG, T. D.; SMITH, A T. J. A simple impedance spectra method to measure the thickness of nonporous anodic oxides on aluminum. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v.138, n.8, p. L34- L35, aug. 1991.

CABOT, P.L.; GARRIDO, J.A.; PEREZ, E.; MOREIRA, A.H.; SUMODJO, P. T .A .; BENEDETI, 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**, v.25, n.8, p. 781-791, 1995.

CALLEDEDER, L.H. **Engineering**, v.120 (1925), p.340. Apud: FOLEY, R.T. Localized corrosion of aluminium alloys - A review. **Corrosion**, v.42, n.5, p.277-288, 1986.

CAMPESTRINI, P.; VAN WESTING, E.P.M., VAN ROOIJEN, H.W.; DE WIT, J.H.W. Relation between microstructural aspects of AA 2024 and its corrosion behaviour investigated using AFM scanning potential technique. **Corrosion Science**, v.42, n.11, p.1853-1861, 2000.

CARBONINI, P.; MONETTA, T.; BELLUCCI, F.; MASTRONARDI, P.; SCATTEIA, B.. Degradation behaviour of 6013-T6, 2024-T3 alloys and pure aluminium in different aqueous media. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.27, n.10, p. 1135-1142,1997.

CARBONNI, P. et al. Degradation behavior of 6013-T6, 2024-T3 alloys and pure aluminum in different aqueous media. **Journal of Applied Electrochemistry**, London, v.27, p.1135-1142. 1997.

CHEN, G.S.; GAO, M.; WEI, R.P. Microconstituent-induced pitting corrosion in aluminum alloy 2024-T3. **Corrosion**, v.52, n.1, p.8-15, 1996.

CHEN, L.; MYUNG, N.; SUMODJO, P.T.A.; NOBE, K. A comparative electrodisolution and localized corrosion study of 2024Al in halide media. **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 16, p.2751-2764, 1999.

CODARO, E.N.; NAKAZATO, R.Z.; HOROVISTIZ A.L.; RIBEIRO, L.M.F.; RIBEIRO R.B.; HEIN, L.R.O. An image analysis study of pit formation on Ti-6Al-4V, **Material Science and Engineering**, Switzerland, v. 341, n. 1-2 p. 202-210, Jan. 2003.

CODARO, E.N.; NAKAZATO, R.Z.; HOROVISTIZ, A.L.; RIBEIRO, L.M.F.; RIBEIRO R.B.; HEIN, L.R.O. An image processing method for morphology characterization and pitting corrosion evaluation. **Material Science and Engineering**, Switzerland, v. 334, n. 1-2, p. 298- 306, Set. 2002.

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

CORDIER, H.; DUMONT, C.; GRUHL, W.; GRZEMBA, B. **Metall**. v.34, p.33, 1982.

DAVIS, J.R. **Corrosion of aluminium and aluminum alloys**. Ind. Ohio: American Society for Metals, 1999. 313p.

DEXTER, S.C. Effect of variation in sea water upon the corrosion of aluminum. **Corrosion**, v.36, n.8, p.423- 432,1980.

DUTRA, C. A M.; CODARO, E. N.; NAKAZATO, R. Z. Análise metalográfica de ligas de alumínio antes e após ensaios de corrosão por imersão em meio salino. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO, 20º., SEMINÁRIO DE DEGRADAÇÃO DE MATERIAIS, 2º, 2000, Fortaleza. **Anais...** Fortaleza: ABRACO, 2000. p. R025.

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, 2001.

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, p. 42-46, 2002.

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, 2002. p. 139.

EVANS, U.R. The differential-aeration principle of corrosion, **Engineering**, v.26, n.7, p.86 (1935). Apud: SHREIR, L.L., JARMAN, R. A.; BURSTEIN, G.T. **Corrosion**. v.I. 3rd. ed. Metal Environment reactions, 1994. 650p.

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

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

GALVELLE, J.R.; De MICHELI, S.M. Mechanism of intergranular corrosion of Al-Cu alloys. **Corrosion Science**, v.10, n.11, p.795-802, 1970.

GAO, M.; FENG, C.R.; WEI, R.P. An analytical electron microscopy study of constituent particles in commercial 7075-T6 and 2024-T3 alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.29, n.4, p.1145-1151, 1998.

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

GUILLAUMIN, V.; MANKOWSKI, G. Localized corrosion of 6056 T6 aluminium alloy in chloride media. **Corrosion Science**, Oxford, v. 42, p 105-125, 2000.

GUILLAUMIN, V.; MANKOWSKI, G. Localized corrosion of 2024-T351 aluminium alloy in chloride media. **Corrosion Science**, v.41, n.3, p.421-438, 1999.

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.

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

JENKINS, H.D.B.; THAKUR, K.P. **Reappraisal of thermochemical radii for complexes**, J. Chem. Ed., v. 56 (9), p. 576, 1979.

JONES, D.A. . **Principles and prevention of corrosion**. 2nd. Ed. New Jersey: Prentice-Hall, 1996. 572p.

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

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.

KAESCHE, H. **Z. Phys. Chem.**, v.26, p.138, 1960. Apud: PRYOR, M.J. The influence of the defect structure of aluminum oxide films on the pitting of aluminum in chloride solutions. In: **Localized Corrosion**. Houston: NACE, 1974. p.2-11.

KOUDELKOVA, M.; AUGUSTYNSKI, J.; BERTHOU, H. Composition of the Passivating Films Formed on Al in Chromate Solutions, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 124, n. 8, p. 1165-1168, Ago. 1977.

KRIVIÁN, L. Meaning and measurement of corrosion potential. **British Corrosion Journal**, v.26,n.3, p.191-194, 1991.

LENDERINK, H.J.; Van DER LINDEN, M.; De Wit, J.H.W. Corrosion of aluminium in acidic and neutral solutions. **Electrochimica Acta**, v.38, n.14, p.1989-1992, 1993.

LEWIS, K.S.; YAN, J.; KELLY, R.G. Chemical conditions inside occluded regions on corroding aircraft aluminum alloys. **Journal of Chromatography A**, v.850. n. 1-2, p.375-380, 1999.

MANSFELD, F. et al. Pitting and passivation of Al-alloys and Al-based metal matrix composites. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v.137. n.1, p.78-82, jan. 1990.

MANSFELD, F. Models for the impedance behavior of protective coatings and cases of localized corrosion. **Electrochimica Acta**, v.38, n..14, p. 1891-1897, 1993 .

MANSFELD, F.; HONG, H. Detection of pitting with electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v.135, n.5, p.1171-1172, may. 1988.

MANSFELD, F.; KENDIG, M.W.; TSAI, S. Recording and analysis of AC impedance data for corrosion studies. II. Experimental approach and results. **Corrosion**, v.38, n.11, p.570-579, 1982.

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.

MANSFELD, F.; LIN, S.; KIM, S.; SHIH, H. Surface modification of Al alloys and Al-based metal matrix composites by chemical passivation. **Electrochimica Acta**, v.34, n.8, p. 1123-1132, 1989.

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.

MAZZOLANI, F. M. **Aluminium alloy structures**. 2nd.Ed. London: E&FN SPON, Chapman & Hall, 1994. 720p.

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.

MERICA, P.D.; WALTENBERG, R.G.; FREEMAN, J.R. **Scientific papers of the U.S. bureau of standards**, 337, v.15, p.105, 1919. Apud: GAYLE, F.W.; GOODWAY, M. Precipitation hardening in the first aerospace aluminium alloy: The Wright flyer crankcase. **Science**, v.266, n.11, p.1015-1017, 1994.

MOON, S. -M; PYUN, S.-I. The corrosion of pure aluminium during cathodic polarization in aqueous solutions. **Corrosion Science**, v.39,n.2, p.399-408, 1997.

MORLIDGE, J.R.; SKELDON, P.; THOMPSON, G.E.; HABAZAKI, H.; SHIMIZU, K. E.; WOOD, G.C. Gel formation and efficiency of anodic film growth on aluminum, **Electrochimica Acta**, n. 44, p. 2423, 1999.

MURR, L.E.; ANNAMALAI, V. Electron-microscopic study of nucleation and growth in electrochemical displacement-reactions-comparison of the Cu-Fe and Cu-Al cementation systems. **Metallurgical Transaction B**, v.9, n.14, p.515-525, 1978.

MURRAY, J.N.; MORAN, P.J.; GILEADI, E. Utilization of the specific pseudocapacitance for determination of the area of corroding steel surfaces. **Corrosion**, v.44, n. 8, p.533-538, 1988.

NAKAZATO, R. Z. et al. A metallurgical study of aluminium alloys used as Aircraft components. **Practical Metallography**. Munchen, v. 38 n. 2, p 74-87, feb. 2001.

NAKAZATO, R. Z., CODARO, E.N., RIBEIRO, L.M.F., HEIN, L.R.O. Qualitative and quantitative characterization of aluminium alloys after corrosion testing. **Prakt. Metallogr.**, v.38, n.6, p.301-313, 2001.

NAKAZATO, R.Z.; CODARO, E.N.; HOROVISTIZ, A.L.; HEIN, L.R.O. A Metallurgical study of aluminium alloys used as aircraft components. **Prakt. Metallogr.**, v.38, n.2, p.74-87, 2001.

NISANCIOGLU, K.; HOLTAN, H. Measurement of critical pitting potential of aluminum. **Corrosion Science**, v.19, n.9, p.835-849, 1978.

OBISPO, H.M.; MURR, L.E.; ARROWOOD, R.M.; TRILLO, E. A . Copper deposition during the corrosion of aluminum alloy 2024 in sodium chloride solutions. **Journal of Materials Science**, v.35, n.14, p.3479-3495, 2000.

PAGNANO, C. A .G. Materiais metálicos para a indústria aeroespacial. **Metalurgia-ABM**, v. 46,n.386, p.46-51, 1990.

PARSHIN, A.G.; PAKHOMOV, V.S.; MESHCHERYAKOV, A.V. Pitting corrosion in neutral chloride solutions under heat-transfer conditions. **Protection of Metals**, v.34, n.4, p.336-341, 1998.

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.

POURBAIX, M. **Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions**, NACE, Houston, 1974.

POURBAIX, M. The electrochemical basis for localized corrosion. In: **Localized Corrosion**. Houston: NACE, 1974. p.12-18.

PRYOR, M.J. The influence of the defect structure of aluminum oxide films on the pitting of aluminum in chloride solutions. In: **Localized Corrosion**. Houston: NACE, 1974. p.2-11.

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

REIPRICH, J.; VON ZWEHL, W. **ALUMINIUM-TASCHENBUCH**, 1ª ed. Dusseldorf: Aluminium-Verlag GMBH,. Versão castelhana de MAGAROLA, C.S.; BELTRÁN, J. **Manual do alumínio**. 11ª Ed. Barcelona: Ed. Reverté, S.A ., 1959. 800 p.

ROSENFELD, I.L. Crevice corrosion of metals and alloys. In: **Localized Corrosion**. Houston: NACE, 1974. p.373-378.

SATO, L.F.I. **Potenciais de pite do alumínio puro em meios aquosos cloretados, na presença e na ausência de oxidantes**. 1982. 135f.. Dissertação (Mestrado em Ciências). Instituto Tecnológico da Aeronáutica – ITA, São José dos Campos.

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

SELIGMAN, R.; WILLIAMS, P. **J. Soc. Chem. Ind.**, v.35, p.88, 1916. Apud: FOLEY, R.T. Localized corrosion of aluminium alloys - A review. **Corrosion**, v.42, n.5, p.277-288, 1986.

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

SHAW, B. A.; DAVIS, G. D.; FRITZ, T. L.; OLVER, K. A. Molybdate Treatment for Enhancing the Passivity of Aluminum in Chloride-Containing Environments. **Journal of the Electrochemical Society**, Maryland, v. 137, n. 1, p. 359-360. 1990.

SHERIF, K. P., NARAYAN, R. Electrochemical behaviour of aluminium in 1M NaCl solution. Part 1: Open circuit potential measurements. **British Corrosion Journal**, v.23, n.3, p.199-203,1989.

SHREIR, L.L.; JARMAN, R. A.; BURSTEIN, G.T. **Corrosion**. v .I. 3nd. Ed. Metal Environment Reactions, 1994. 650p.

SMIALOWSKA, Z. S. Pitting corrosion of aluminum. **Corrosion science**, Oxford, v.41, p.1743-1767.1999.

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. **Electrochemica Acta**, Oxford, v. 39, n. 17, p. 2633-2637, dec. 1994.

STALEY, J.T.; HUNT, W.H. Needs of the aircraft industry for aluminum products. Disponível em: <<http://techcon.ncms.org/98con/presentations/Staley-Aluminum.pdf>. > Acesso em: 15 mar. 2002.

STARKE JUNIOR., E.A.; STALEY, J.T. Application of modern aluminium alloys to aircraft. **Progress Aerospace Science**, v.32, n. 2-3, p.131-172, 1996.

SUMODJO, P.T.A.; CABOT, P.L.; CENTELLAS, J.A .F.; GARRIDO, J.A.; RODRIGUEZ, M.; BRILLAS, E.; PEREZ, E.; BENEDETTI, A .V. Influence of the heat treatment in the electrochemical corrosion of Al-Zn-Mg alloys. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.22, n.6, p. 541-552, 1992.

SUTER, T.; AKIRE, R.C. Microelectrochemical studies of pit initiation at single inclusions in Al 2024-T3. **Journal of The Electrochemical Society**, v.148, n.1, p.36-42, 2001.

SUZUKI, I. **Corrosion - resistant coatings technology**, New York: Marcel Dekker, Inc., p. 266, 1989.

SZKALARSKA-SMIALOWSKA, Z. Insight into the pitting corrosion behaviour of aluminum alloys. **Corrosion Science**, v.33,n.8,p.1193-1202, 1992.

SZLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Pitting corrosion of aluminium. **Corrosion Science**, v.41,n.9 , p.1743-1767, 1999.

TETELMAN, A .S.; McEVELY JUNIOR, A. J. **Fracture of structural materials**. 1nd. Ed. New York:: J.W. & Sons, 1967. 697p.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: princípios e aplicações**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1988. 245p.

VARGEL, C. **Le comportement de l'aluminium et de ses alliages**. 1^a Ed. Paris: Dunod Technique, 1979. 267p.

WEI, R. P.; LIAO, C. M.; GAO, M. A transmission electron microscopy study of constituent-particle-induced corrosion in 7075-T6 and 2024-T3 aluminum alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**. Wassendale, v. 29, n.4, p. 1153-1160, apr. 1988.

ANEXO A – Ficha do banco de dados (JCPDS-ICDD) para o Mg(OH)₂

44-1482 DELETED JCPDS-ICDD Copyright (c) 1996 PDF-2 Sets 1-46 database Quality: *				
		d Å	Int.	h k l
Mg(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: CuKα1 Lambda: 1.54056 Filter: Mono. d-sp: Diff.				
Cutoff: 15.0 Int: Diffractometer I/Icor: 2.8(1)				
Ref: Sailer, R., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1992)				
1.4931 13 1 1 1				
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				
A: B: C: Z: 1 mp:				
1.1188 1 1 1 3				
1.0936 1 1 0 4				
1.0349 1 2 0 3				
1.0061 3 2 1 1				
0.9554 <1 0 0 5				
Dx: 2.37 Dm: SS/FCM: F19=51(.014,26)				
1.0061 3 2 1 1				
0.9509 1 1 1 4				
0.9453 3 2 1 2				
0.9077 2 3 0 0				
0.8918 <1 3 0 1				
ea: nwB: fl.561 ey: 1.581 Sign: + 2V:				
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 6 30 (1956)				
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: 2.37/1 4.79/5 1.57/3 1.80/3 1.49/1 1.37/1 1.31/1 2.72/1				

ANEXO B – Ficha do banco de dados (JCPDS-ICDD) para o Cu₂O

5- 667 JCPDS-ICDD Copyright (c) 1994 PDF-2 Sets 1-44 database Quality: *				
		d Å	Int.	h k l
Cu ₂ O				
Copper Oxide		3.02	9	1 1 0
Cuprite, syn		2.465	100	1 1 1
		2.135	37	2 0 0
		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:				
Ref: Swanson, Puyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, II 23 (1953)				
1.3502] 1 3 1 0				
1.2870 17 3 1 1				
1.2330 4 2 2 2				
1.0674 2 4 0 0				
0.9795 4 3 3 1				
Sys: Cubic S.G.: Pm3m (224)				
a: 4.2696 b: c: A: C:				
A: B: C: Z: 2 mp:				
0.9548 3 4 2 0				
0.8715 3 4 2 2				
0.8216 3 5 1 1				
Dx: 6.11 Dm: SS/FCM: F13=56(.012,20)				
ea: nwB: ey: Sign: 2V:				
Ref:				
Color: Violet-red				
X-ray pattern at 25 C. Sample prepared at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA by				
sintering CuCl and Na ₂ CO ₃ 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. Ag20 type. PSC: cP6.				
Wwt: 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-ICDD) para o $\text{Al}(\text{OH})_3$

33-18		JCPDS-ICDD Copyright (c) 1994		PDF-2 Sets 1-44 database		Quality: 1		
		d Å	Int.	h k l				
Al(OH) ₃		4.8486	100	0 0 2				
Aluminum Hydroxide		4.3711	70	1 1 0				
Gibbsite, syn		4.2187	50	2 0 0				
		3.3550	17	2 0 -2				
		3.3122	30	1 1 -2				
Rad: CuKα		Lambda: 1.54050	Filter: d-sp: Diff.					
Cutoff:		Int: Diffractometer	I/Corr: 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 0 2				
		2.4224	15	0 0 4				
Sys: Monoclinic		S.G.: P21/n (14)	A:	C:				
a: 8.6552		b: 5.0722	c: 9.7161	Z: 8	mp:			
A:		B: 94.607	C:					
Ref: Ibid.		2.3851	55	3 1 1				
		2.3471	4	1 2 1				
		2.2899	15	3 1 -2				
Dx: 2.44		Dm: 2.40	SS/FCM: F30=10(.025,113)					
		2.2454	20	0 0 2				
		2.1924	2	1 2 -2				
ea: 1.577		nwB: 1.577	ey: 1.595	Sign: 2V: 0 deg.				
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I 663 (1944)		2.1647	27	3 1 2				
		2.0845	4	1 1 4				
		2.0489	40	3 1 -3				
Color: White		2.0234	3	2 2 -2				
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.		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 -5	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	1.2257	2	3 3 4			
1.4405	18	4 1 -5	1.2160	6	4 2 5, 2 4 0			

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				
Cutoff:		Int:	I/Corr:					
Ref: Baneyeva, Popova, Geochem. Int., 6 807 (1969)		1.59	14	1 1 0				
		1.50	16	1 1 1				
		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)	A:	C:				
a: 3.192		b:	c: 4.65	Z: 1	mp:			
A:		B:	C:					
Ref: Ibid.		1.07	6	1 0 4				
		1.03	4	2 0 3				
		1.01	8					
Dx: 3.960		Dm: 4.000	SS/FCM: F12=2(.269,20)					
		0.951	6	2 1 2				
ea:		nwB:	ey:	Sign:	2V:			
Ref:								
<p>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. Cd12 type. PSC: mp5. Volume[CD]: 41.03.</p>								

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

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